



Lukas Briendl, BSc

Optimierung der Frühfestigkeit von dauerhaftem und ressourceneffizientem Nassspritzbeton

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Bauingenieurwissenschaften – Konstruktiver Ingenieurbau

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Dipl.-Ing. Dr.techn. Juhart Joachim
Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Mittermayr Florian

Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie mit angeschlossener TVFA für
Festigkeits- und Materialprüfung

Dr. Galan Isabel
Institut für Angewandte Geowissenschaften

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Graz, am

Datum

.....

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources. The text document uploaded in TUGRAZonline is identical to the present master thesis.

Graz,

date

.....

(signature)

Anmerkung

In der vorliegenden Masterarbeit wird auf eine Aufzählung beider Geschlechter oder die Verbindung beider Geschlechter in einem Wort zugunsten einer leichteren Lesbarkeit des Textes verzichtet. Es soll an dieser Stelle jedoch ausdrücklich festgehalten werden, dass allgemeine Personenbezeichnungen für beide Geschlechter gleichermaßen zu verstehen sind.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mir während meiner Diplomarbeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Für die Betreuung von universitärer Seite bedanke ich mich bei Frau Isabel Galan, bei Herrn Joachim Juhart und bei Herrn Florian Mittermayr.

Vielen Dank, dass Sie mir die Gelegenheit gegeben haben, bei Ihnen zu forschen und zu arbeiten. Durch Ihre herausragende Expertise konnten Sie mich immer bei meiner Recherche und Fragen unterstützen. Ihre konstruktive Kritik verhalf mir zu einer durchdachten These und Fragestellung.

Diese Arbeit entstand in enger Zusammenarbeit mit den wissenschaftlichen Mitarbeitern und zahlreichen Industriepartnern des FFG Collective Research Forschungsprojekts „ASSpC“. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern, Johanna und Gerhard, die mich meine gesamte Ausbildungszeit hindurch unterstützten. Meiner Mutter möchte ich zusätzlich für die zahlreichen Stunden danken, die sie diese Arbeit Korrektur gelesen hat. Sie konnte als Fachfremde immer wieder zeigen, wo noch Erklärungsbedarf bestand.

Graz, am Freitag, 22. Dezember 2017

(Unterschrift des Studenten)

Kurzfassung

Spritzbeton wird heute hauptsächlich zur Sicherung der Tunnellaubung und der Ortsbrust in Verbindung mit der NÖT (Neue Österreichische Tunnelbaumethode) eingesetzt. Durch den aufgetragenen Spritzbeton soll das Gebirge stabilisiert und dessen Eigentragfähigkeit weitgehend erhalten werden. Der Beton muss daher bereits nach kurzer Zeit hohe Festigkeiten erreichen um den Anforderungen gerecht zu werden. Daher wird die Aushärtung mit Hilfe sogenannter Erstarrungsbeschleuniger forciert. Die in der Praxis üblicherweise verwendeten Spritzbetonrezepturen weisen einen hohen Gehalt an Portlandzement (PZ) auf. Dieser gilt ob seines hohen Treibhauspotentials und Primärenergiebedarfs (PE) als hauptverantwortlich für maßgebliche Umweltauswirkungen von (Spritz)-Beton. Durch Substituierung des Anteils an PZ durch puzzolanische und/oder inerte Füllerstoffe kann diese entscheidend verbessert werden, meist sinkt dadurch jedoch die Frühfestigkeit mit steigendem Substitutionsgrad stark ab. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von besonders feinen Füllstoffen, sogenannten Mikrofüllern, in richtiger Art und Dosierung, eine ausreichend hohe Frühfestigkeit, selbst bei geringem Anteil an PZ im Bindemittel, erreicht werden kann. Mischungen mit einer hohen Dosierung von Feinstpartikeln benötigen i.A. jedoch viel Wasser, um eine weiche, pumpfähige Konsistenz zu erhalten. Der Wasserbedarf dieser Mischungen konnte durch Optimierung der Packungsdichte des Bindemittelleims soweit reduziert werden, sodass sie trotz hohem Feinstoffanteil und zunehmender spezifischer Oberfläche des Partikelgemisches ausreichend fließfähig wurden. Da der Hohlraumgehalt einer Mischung jedoch nicht deren gesamten Wasserbedarf abbildet, wurde im Zuge dieser Arbeit, durch Kombination mehrerer bekannter Modelle, ein Konzept entwickelt um den Gesamtwasserbedarf eines Bindemittelleims aus mehreren pulverförmigen Stoffen und Wasser, nur durch Charakterisierung der Ausgangsstoffe, zu kalkulieren. So könnte in Zukunft eine Mischung auf ihren Gesamtwasserbedarf hin optimiert werden. Nicht zuletzt ist Spritzbeton im Tunnelbau oft „unüblichen“ Schädigungsmechanismen, bzw. Angriffen ausgesetzt, die Dauerhaftigkeit und Nutzung des Tunnelbauwerks beeinträchtigen können. Als Beispiele sind die Versinterung von Tunneldrainagen durch Reaktion des Bergwassers mit im Zementstein gebundenem Calciumhydroxid zu Kalksintern oder die Zersetzung des Betons durch die Bildung von Thaumasit bei Sulfatangriff zu nennen. Überlegungen diesen möglichen Schädigungen aus betontechnologischer Sicht, durch geeignete Zusatzstoffkombinationen und reduziertem Wasserbedarf der Feinstoffgemische, entgegenzuwirken, wurden ebenfalls in den neu entwickelten Spritzbetonrezepturen eingebracht.

Schlagworte: Spritzbeton, Frühfestigkeit, Mikrofüller, Betontechnologie, Packungsdichte, Wasserfilmdicke, Wasserbedarf, Ressourceneffizienz, Dauerhaftigkeit

Abstract

Sprayed concrete is nowadays mainly used to secure tunnels during their construction by means of the NATM (New Austrian Tunnelling Method). The sprayed concrete mixes are designed to stabilize the mountain and to help maintaining its own loading capacity. To meet these requirements the concrete must reach high strength in a very short time. To achieve this purpose, setting accelerators are used. Sprayed concrete formulations commonly used in practice have a high content of Portland Cement (PC) and consequently high greenhouse potential and primary energy requirement (PE), which contribute to the adverse environmental footprint of (sprayed) concrete. The substitution of PC by pozzolanic and/or inert filler materials can significantly improve this, but it usually involves a decrease of the early strength. In the present work it could be shown that mixes with microfillers can achieve sufficiently high early strength, even with a small proportion of PC in the binder. Mixes with a high dosage of fine fillers, however, require a lot of water to maintain a soft, pump-compatible consistency. The water requirements of these mixtures could be reduced by optimizing the packing density of the binder. Since the void content of a mixture does not represent its entire water requirement, during this work, a concept was developed to calculate the total water requirement of a paste composed of several powdered materials and water. This was done by combining several known models, and the calculation could be made just by using characterisation data of the raw materials. In the future, this method could be used to optimise mixtures with minimum water requirements. Last but not least, shotcrete in tunnelling is exposed to "unusual" damage mechanisms. Examples are the sintering in tunnel drainage systems caused by the reaction of the calcium hydroxide from the concrete with the mountain water or the thaumasite sulfate attack. Considerations to counteract these possible damages from the point of view of concrete technology with appropriate combination of additives and reduced water demand of fine powder mixes were also introduced in the newly developed shotcrete formulations.

Keywords: shotcrete, early strength, microfiller, concrete technology, packing density, water film thickness, water requirement, resource efficiency, durability

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Ausbreitfließmaß
AHWZ	aufbereitete, hydraulisch wirksame Zusatzstoffe
Al _d	Aktivitätsindex nach Tagen
AM	Ausbreitmaß
BM	Bindemittel
CIPM	Compaction-interaction Packing Model
C-S-H	Calcium-Silikat-Hydrate
CCNS	Cement Chemical Nomenclature System
DF 6h	Druckfestigkeit 6h nach Nullzeit
DF 1d	Druckfestigkeit 24h (1d) nach Nullzeit
DP	Dichte Packung (BM- Gemisch mit hoher PD)
EB	Erstarrungsbeschleuniger
(E)SEM	(Environmental) Scanning Electron Microscope (dt. Rasterelektronenmikroskop)
FA	Flugasche
FM	Fließmittel
FT	Flow Test (dt. Ausbreitfließmaßversuch)
GB	Großbritannien
GSV	Großspritzversuch
GWP	Global Warming Potential (dt. Treibhauspotential)
Glg.	Gleichung
HÜS	Hüttensand
KGV	Korngrößenverteilung
l.o.	links oben
LOI	Loss On Ignition (dt. Glühverlust)
MM- Verfahren	Modifiziertes Marquardt- Verfahren
MIF	Mikrofüller
MK	Metakaolin
ÖVBB	Österreichischer Verein für Beton- und Bautechnik
PCE	Polycarboxylatether
PD	Packungsdichte
PZ	Portlandzement
SP	Sättigungspunkt
U/min	Umdrehungen pro Minute
u. a.	und anderen, u. a.
ρ_k	Kornrohddichte
$\rho_{k,m}$	mittlere Kornrohddichte des Bindemittelgemischs
n_w	Wasseranspruch, Hohlraumvolumen
d_w	Wasserfilmdicke
ϕ_{mix}	PD eines Gemisches aus mehreren pulverförmigen Stoffen
ϕ_i	PD eines pulverförmigen Stoffes
$\beta_{p,i}$	V_w/V_F am Fließbeginn eines Gemisches aus einem pulverförmigen Stoff und Wasser
$\beta_{p,mix}$	V_w/V_F am Fließbeginn eines Gemisches aus mehreren pulverförmigen Stoffen und Wasser

V_w/V_p	Volumenverhältnis von Wasser zu Pulver in einem Gemisch aus Wasser und pulverförmigen Stoffen
$V_{w,\phi,mix}$	Mit Wasser gefülltes Hohlraumvolumen einer Kornmischung
$a_{tot,i}$	viskositätsrelevante Oberfläche eines pulverförmigen Einzelstoffs
$a_{tot,mix}$	viskositätsrelevante Oberfläche eines Gemisches aus mehreren pulverförmigen Einzelstoffen
ΔH_R^{298}	Reaktionsenthalpie bei 25°C in kJ/mol
Γ_{tar}	Relatives Zielausbreitmaß

Griechische Buchstaben

β	Beta
δ	Delta
ζ	Zeta
ϕ	Phi
κ	Kappa

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung und Problemstellung	1
1	Grundlagen und Begriffserklärung	3
1.1	Zementnomenklatur.....	3
1.2	Nassspritzbeton.....	3
1.3	Wasseranspruch (n_w), Feststoffpackungsdichte.....	4
1.4	Wasser zu Bindemittel Wert	5
1.5	Wasserfilmdicke des Frischbetons	5
1.6	Spezifische Oberfläche von pulverförmigen Stoffen.....	6
1.7	Modifiziertes Marquardt (MM)- Verfahren	9
1.8	Compaction -interaction Packing Model (CIPM).....	10
1.9	Primary Energy Input (PE)	13
1.10	Global Warming Potential (GWP).....	13
1.11	Erstarrungsbeschleuniger.....	14
1.12	Zeta- Potential	15
2	Anforderungen an die Festigkeitsentwicklung in der Praxis	17
3	Frühe Hydratation des Portlandzements ohne EB	18
4	Frühe Hydratation des Portlandzements mit EB.....	22
5	Dauerhaftigkeit von Spritzbeton	26
5.1	Versinterung von Tunnel drainagen.....	26
5.2	Thaumasitangriff	28
6	Ausgangsstoffe	32
6.1	Pulverförmige Ausgangsstoffe	32
6.1.1	Zemente.....	32
6.1.2	Hüttensande (HÜS)/FA/AHWZ	33
6.1.3	Microsilica.....	34
6.1.4	Metakaolin.....	35
6.1.5	Kalksteinmehle	36
6.1.6	Quarzmehle	37
6.1.7	Gesteinskörnungen für Mörtel und Beton	37
6.2	Fließmittel.....	40
6.3	Erstarrungsbeschleuniger.....	41
7	Versuchsaufbauten.....	42
7.1	Experimentelle Bestimmung der Packungsdichte.....	42
7.2	Herstellung und Prüfung der Probekörper für die Druckfestigkeitsprüfungen	42
7.3	Messung der Verarbeitbarkeit von Mörtelmischungen.....	44

7.4	Ermittlung der volumenspezifischen Oberfläche	44
8	Optimierung der Feststoffpackungsdichte des Bindemittelleims	46
8.1	Ergebnisse.....	52
8.2	Schlussfolgerungen und Diskussion zur Optimierung der Packungsdichte.....	53
8.3	Großspritzenversuche Zams 2017	54
9	Einfluss der Mikrofüller auf die (Früh-) Festigkeit.....	57
9.1	Ergebnisse.....	57
9.2	Schlussfolgerungen und Diskussion zur Mikrofüllerwirkung	61
10	Optimierung des Gesamtwasserbedarfs des Bindemittelleims	63
10.1	Ermittlung der volumenspezifischen Oberfläche	63
10.2	Berechnung der Wasserfilmdicke von Bindemittelleimen.....	64
10.3	Modellbildung für die Berechnung des Ausbreitfließmaßes.....	67
10.4	Einfluss des Kompaktierungsindex auf den berechneten β_p -Wert	70
10.5	Einfluss der elektrochemischen Eigenschaften des wässrigen Teils der Suspension auf das Fließverhalten.....	71
10.6	Schlussfolgerungen und Diskussion zur Optimierung des Gesamtwasserbedarfs des Bindemittelleims	76
11	Zusammenfassung und Ausblick	78
12	Tabellenverzeichnis	79
13	Abbildungsverzeichnis	80
14	Literaturverzeichnis.....	82

Spritzbeton wird heutzutage vorwiegend zur Vortriebssicherung im zyklischen Tunnelvortrieb sowie zur Hangsicherung verwendet. Weitere Einsatzgebiete sind die Sanierung beschädigter (Stahl-) Betonkonstruktionen oder die Abdichtung von Wasserbauten (Vgl. Xu, 2005, S. 17).

Besonders im Tunnelbau muss der Spritzbeton besondere Eignung besitzen, um den Anforderungen gerecht zu werden. Neben der obligatorischen hohen Frühfestigkeit, bedingt durch den zyklischen Vortrieb, muss der Spritzbeton auch hohen Widerstand gegen auftretende Angriffe, sowie ein möglichst geringes Versinterungspotential aufweisen.

Die heute verwendeten Standard- Spritzbetonrezepturen weisen einen hohen Gehalt an Bindemittel (BM) auf, das wiederum zum Großteil durch Portlandzement abgedeckt wird. Dieser gilt ob seines hohen Treibhauspotentials als hauptverantwortlich für die nachteilige Umweltbilanz von herkömmlichen (Spritz-) Betonen. Deshalb gilt es, äquivalent zu den ressourceneffizienten Normalbetonen, den Zementgehalt des Spritzbetons zum Beispiel durch Substituierung von latent hydraulischen und/oder inerten pulverförmigen Stoffen zu reduzieren. Die größte Herausforderung hierbei ist es, diese Stoffe so einzusetzen, dass die erzielbare Frühfestigkeit die von herkömmlichen Spritzbeton mit hohem Zementgehalt erreicht, beziehungsweise übertrifft und zudem sehr gute Eigenschaften hinsichtlich der Dauerhaftigkeit aufweist.

Eine hohe Packungsdichte, bzw. ein hoher Feststoffanteil am Gesamtvolumen des Frischbetons, bewirkt, bei geeigneter Auswahl der Füllstoffe, einen niedrigen Wasseranspruch, eine höhere Druckfestigkeit, sowie einen besseren Widerstand gegen auftretende Angriffe, am erhärteten Normalbeton (Vgl. Breit, 2002; Vgl. Schmidt, 2007; Vgl. Teichmann, 2007; Vgl. Neumann, Lichtmann und König, 2009; Vgl. Fennis, 2010; Vgl. Abd Elrahman und Hillemeier, 2014) .

Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es herauszufinden, wie weit die Frühfestigkeit von Nassspritzbetonen mit stark reduziertem Klinkergehalt durch eine Optimierung der Packungsdichte erhöht werden kann und dabei eine ausreichend gute Verarbeitbarkeit der Mischung gegeben ist. Der Leitgedanke dabei ist, den Wasserbedarf einer Mischung möglichst weit zu senken, um dadurch ein niedrigeres Wasser zu Bindemittel Verhältnis bei gleichbleibend guter Verarbeitbarkeit zu erhalten. Betone mit hoher Packungsdichte weisen oft einen hohen Gehalt an Fein- und Feinststoffen auf, um viele Lücken im Korngerüst füllen zu können. Eine Steigerung der Packungsdichte geht deshalb mit einer Erhöhung der volumenspezifischen Oberfläche der Kornmischung einher. Mit steigender Oberfläche wird jedoch im Allgemeinen mehr Wasser benötigt um einen, alle Partikel umhüllenden, Wasserfilm zu erzeugen. Dieser ist erforderlich um die Partikel gegenseitig verschiebbar zu machen und eine fließfähige Konsistenz des Frischbetons zu erhalten. Es gilt eine optimierte Mischungszusammensetzung zu finden, bei der eine hohe Packungsdichte und hohe volumenspezifische Oberfläche mit ausreichend guter Verarbeitbarkeit einhergehen.

Im Rahmen der Arbeit wurden:

- a.) grundlegende Untersuchungen zur Bestimmung und Berechnung der Packungsdichte von Stoffen und Stoffgemischen durchgeführt.
- b.) Untersuchungen zum Fließvermögen von Stoffen und Stoffgemischen durchgeführt und
- c.) ein Modell entwickelt um den Gesamtwasserbedarf eines Bindemittelleims, durch Charakterisierung der Einzelstoffe und Berechnung wesentlicher Parameter des Gemisches (Packungsdichte, spez. Oberfläche, Wasserfilmdicke), zu berechnen und zu optimieren.

Einleitung und Problemstellung

Im Zuge der Forschung wurde festgestellt, dass durch die Zugabe von speziellen Feinstfüllern die Frühfestigkeit von beschleunigten Proben signifikant gesteigert werden konnte. In den Untersuchungen wurde deshalb auch die Wirkung von unterschiedlichen Arten und Dosierungen von Mikrofüllern auf die Frühfestigkeit verglichen und mögliche Wirkungsmechanismen aufgezeigt.

1 Grundlagen und Begriffserklärung

Da es sich bei dieser Arbeit um ein fachspezifisches Thema aus dem Bereich Bauingenieurwissenschaften handelt, und der Text allgemein verständlich sein soll, ist es zielführend in der Folge einige Grundbegriffe näher zu definieren.

1.1 Zementnomenklatur

Die in der Zementchemie häufig verwendete Nomenklatur gemäß dem CCNS, wird auch in dieser Arbeit übernommen:

Tabelle 1: Zementnomenklatur nach CCNS

C=CaO	S=SiO ₂	A=Al ₂ O ₃	F=Fe ₂ O ₃
M=MgO	K=K ₂ O	\bar{S} =SO ₃	N=Na ₂ O
T=TiO ₂	P=P ₂ O ₅	H=H ₂ O	\bar{C} =CO ₂

1.2 Nassspritzbeton

Als Nassspritzbeton wird Spritzbeton bezeichnet, bei dem pumpfähiger Frischbeton als Ausgangsgemisch vorliegt und an der Spritzdüse nur Erstarrungsbeschleuniger (EB) und Zerstäuberluft zugegeben werden. Neben dem Nassspritzverfahren existiert auch noch das Trockenspritzverfahren, bei dem ein schnell reaktionsfähiges Trockengemisch mittels Druckluft zur Spritzdüse gefördert, und das Anmachwasser erst an dieser zugegeben wird. Beim Nassspritzverfahren liegt die Betonmischung, bis auf den EB, schon vor dem Auftreffen auf die Einbaustelle vor. Beim Trockenspritzbeton entsteht sie erst durch die Zugabe des Anmachwassers an der Spritzdüse, das vom Düsenführer, abhängig von den örtlichen Gegebenheiten, gesteuert werden muss (Vgl. Ruffert, 1991, S. 24 ff; Vgl. ÖVBB, 2009, S. 4).



Abbildung 1: Auftrag von Nassspritzbeton mit einer Spritzmaschine auf der Tunnellaibung

Aufgrund der zahlreichen Vorteile von Nass- gegenüber Trockenspritzbeton, wie einem geringeren möglichen W/B Wert, weniger Rückprall, geringerer Staubbelastung, höherer Spritzleistung und gleichmäßigerer Betonqualität, sowie der stark gesunkenen Kosten für flüssige alkalifreie Erstarrungsbeschleuniger wird heute in der Praxis fast ausschließlich Nassspritzbeton verwendet. (Vgl. Ruffert, 1991, S. 24; Vgl. Pichler, 2002, S. 21; Vgl. Kusterle u. a., 2014)

1.3 Wasseranspruch (n_w), Feststoffpackungsdichte

Der wassergefüllte Porenanteil eines luftfreien Korngemisches wird nach *Puntke* (2002, S. 242 ff) als Wasseranspruch (n_w) bezeichnet. Der Wasseranspruch wird anhand der Wassermenge, die zur Füllung der Hohlräume erforderlich ist und dem Feststoffvolumen nach Glg. 1 berechnet.

$$n_w = \frac{V_w}{V_F + V_w} = \frac{\frac{m_w}{\rho_w}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{m_{F,i}}{\rho_{F,i}}\right) + \frac{m_w}{\rho_w}} * 100 [V\%] \quad \text{Glg. 1}$$

mit:

n_w = Wassergefüllter Porenanteil

V_w = Volumen des Wasserbedarfs bei Sättigung in dichtester Lagerung [cm^3]

V_F = Volumen des eingewogenen Kornfeststoffes [cm^3]

m_w = Masse des Wasserbedarfs bei Sättigung in dichtester Lagerung [g]

m_k = Masse des eingewogenen Kornfeststoffs [g]

ρ_K = Kornrohddichte [g/cm^3]

ρ_w = Dichte des Wassers [g/cm^3]

Subtrahiert man den wassergefüllten Porenanteil von 1, so erhält man die Feststoffpackungsdichte (Vgl. Teichmann, 2008, S. 47).

$$\phi = 1 - n_w [1 - V\%] \quad \text{Glg. 2}$$

Zur experimentellen Bestimmung des Wasseranspruchs eines Gemischs aus pulverförmigen Stoffen existieren eine Reihe von Verfahren. Zu nennen wäre hier das Verfahren nach *Puntke* (2002), nach *Kwan* (2008), das modifizierte Marquardt- Verfahren (früher Mischenergieverfahren) oder das RIGDEN Verfahren an trocken verdichtetem Füller nach EN 1097- 4:2008. Als praktikables Verfahren für (Zement)- Leime, mit guter Wiederholpräzision, auch bei wechselnden Personen, hat sich das modifizierte Marquardt- Verfahren (Siehe Abschnitt 1.7 auf Seite 9) erwiesen (Vgl. David, 2014, S. 94).

1.4 Wasser zu Bindemittel Wert

W/B beschreibt das dimensionslose Verhältnis von Wasser zu Bindemittel in einem Gemisch aus Wasser und Bindemittel.

$$\frac{W}{B} = \frac{m_w}{m_b} [-] \quad \text{Glg. 3}$$

mit:

m_w = Masse Wasser [kg]

m_b = Masse Bindemittel [kg]

Wie im Spritzbetonbau üblich wird unter Bindemittel das gesamte Gemisch der Feinstoffe (Zement, puzzolanische, latent hydraulische und inert wirksame pulverförmige Stoffe) mit einem Korndurchmesser < 125 µm verstanden. Im Gegensatz dazu werden bei Normalbeton nach ÖN B4710-1 (2017) nur Zement und hydraulisch aktive Stoffe als Bindemittel angerechnet.

1.5 Wasserfilmdicke des Frischbetons

Nach Schmidt (2007) ist die Zusammensetzung der Feinkornmatrix für den sogenannten „Grundwasserbedarf“ zur Füllung der Hohlräume zwischen den einzelnen Feststoffpartikeln verantwortlich (Abbildung 2). Dieser „Grundwasserbedarf“ entspricht dem in Absatz 1.3 beschriebenen Wasseranspruch eines Korngemisches. Sind alle Hohlräume mit Wasser gefüllt, so wird weiteres Wasser benötigt, um die Partikel zu umhüllen, sie voneinander zu trennen und gegenseitig verschiebbar zu machen (Teichmann, 2007, S. 51).

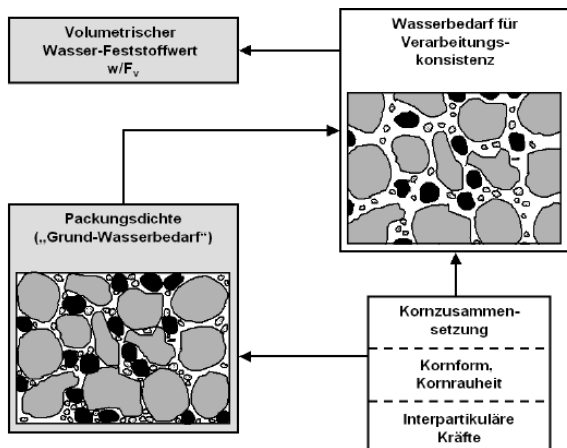


Abbildung 2: Einflüsse auf die rheologischen Eigenschaften des Feinmörtels (Schmidt, 2007)

Die Lage der Partikel zueinander kann in einem dispergierten Korngemisch aus Feststoffen und Wasser nach Krell (1985) wie folgt angegeben werden (Glg. 4):

$$d_w = \frac{V_w - \left(\frac{\epsilon_f}{100 - \epsilon_f} * \frac{m_f}{\rho_f} \right)}{S_{mf} * m_f} * 10000 [\mu m] \quad \text{Glg. 4}$$

mit:

d_w	Wasserfilmdicke [μm]
V_w	Wasservolumen [cm^3]
m_f	Feinstoffmenge [g]
S_{mf}	Spezifische Oberfläche [cm^2/g]
ρ_f	Feinstoffdichte [g/cm^3]
ε_f	Hohlraumgehalt der Feinstoffschüttung [V%]

Voraussetzung zur Anwendung dieses Modells ist, dass alle Stoffe die gleiche Wasserfilmdicke aufweisen und alle Hohlräume mit Wasser gefüllt sind.

da (unter Vernachlässigung des Luftporenanteils):

$$\varepsilon_f = n_w * 100$$

$$\frac{m_f}{\rho_f} = V_F$$

$$S_{vf} = S_{mf} * \rho_f$$

mit:

n_w	Wassergefüllter Porenanteil [V%]
S_{vf}	Volumenspezifische Oberfläche des Korngemisches [cm^2/cm^3]

kann Glg. 4 wie folgt umgeformt werden:

$$d_w = \frac{V_w - \left(\frac{n_w}{1 - n_w} * \frac{m_f}{\rho_f} \right)}{S_{mf} * m_f} = \frac{\frac{V_w}{V_F} * \frac{m_f}{\rho_f} - \left(\frac{n_w}{1 - n_w} * \frac{m_f}{\rho_f} \right)}{S_{mf} * m_f} =$$

$$= \frac{\frac{V_w}{V_F} - \left(\frac{n_w}{1 - n_w} \right)}{S_{vf}} * 10^7 [\text{nm}]$$

Glg. 5

1.6 Spezifische Oberfläche von pulverförmigen Stoffen

Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines Korngemisches stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die gängigsten Bestimmungsmethoden für pulverförmige Stoffe wie z.B.: Zement sind das *Blaine* und das BET (Braunauer-Emmet-Teller) Verfahren. Beim Verfahren nach *Blaine* wird die massenspezifische Oberfläche nach dem Prinzip der Carman-Kozeny Glg. über die Strömungsgeschwindigkeit von Luft durch das Pulver gemessen. Ein Nachteil der *Blaine* Methode ist der unzureichend bekannte Einfluss der Kornform auf das Messergebnis. Das Verfahren wurde für Zemente, die i.d.R. eine ähnliche Kornform aufweisen, optimiert. Diese kann aber erheblich von der der Füllerstoffe abweichen. Bei der BET Messung wird die ebenfalls massenspezifische Oberfläche mittels Gasadsorption

(meist Stickstoff) bestimmt. Dabei werden jedoch auch Bereiche mitgemessen, die zwar die Stickstoffmoleküle unter Vakuum und bei niedrigen Temperaturen belegen können, nicht jedoch die Wassermoleküle im Wasser-Korngemisch (Vgl. Geseinhanlüke, 2009, S. 129). Daher wird die berechnete Wasserfilmdicke bei Bezugnahme auf die BET-Oberfläche, insbesondere bei porösen Stoffen, oft unterschätzt.

Hunger u. a. (2009) beschreiben einen weiteren Ansatz zur Modellierung der spezifischen Oberfläche eines Feinkorngemisches. Ausgangspunkt ist die aus der KGV berechnete Oberfläche kugelförmiger Partikel (Glg. 6):

$$a_{sph} = 6 * \sum_{i=1}^n \frac{\omega_i * m_{sample}}{\bar{d}_{i,arith} * \rho_s} \quad \text{Glg. 6}$$

mit:

a_{sph}	Oberfläche kugelförmiger Partikel einer Probe mit der Masse m_{sample} [cm ²]
m_{sample}	Masse der Probe [g]
ω_i	Siebdurchgang in der Kornfraktion i [%]
$\bar{d}_{i,arith}$	mittlerer Siebdurchmesser der Kornfraktion i = $\frac{d_i + d_{i+1}}{2}$ [cm]
ρ_s	Feinstoffdichte [g/cm ³]

Unter der Annahme, dass:

$$\frac{m_{sample}}{\rho_s} = 1[\text{cm}^3]$$

lässt sich aus einer KGV die kugelförmige volumenspezifische Oberfläche (a_{sph}) in [cm²/cm³] eines Einzelstoffs berechnen. Die Oberfläche eines Korngemischs lässt sich anschließend je nach Volumenanteil der Einzelstoffe zusammensetzen.

Da aber die Stoffe keine ideal kugelförmige Oberfläche besitzen, wird ein Formfaktor eingeführt, der das Verhältnis von der realen Oberfläche zur kugelförmigen Oberfläche eines Stoffes angibt:

$$\xi = \frac{a_{tot}}{a_{sph}} [-]$$

Zur Findung dieses Formfaktors wird von Hunger u. a. (2009) davon ausgegangen, dass der Steigungsparameter des Ausbreitmaßes, E_p , mit zunehmender volumenspezifischer Oberfläche, stoffunabhängig mit einer Konstante ansteigt.

$$E_p = \delta * a_{tot} [-] \quad \text{Glg. 7}$$

Unter Zuhilfenahme von mehreren Ausbreitmaßversuchen nach Okamura (1995, S. 107ff) je Stoff kann der relative Steigungsparameter E_p durch Berechnung einer Regressionsgeraden in der Form:

$$\frac{V_W}{V_p} = E_p * \Gamma_p + \beta_p$$

berechnet werden.

mit:

δ	Parameter für die Wasserfilmdicke [cm]
$\frac{V_w}{V_p}$	Volumetrisches Wasser/Feststoff Verhältnis [-]
E_p	Steigungsmaß der Regressionsgeraden [-]
Γ_p	Relatives Ausbreitmaß $= \left(\frac{d_1+d_2}{d_0} \right)^2 - 1$ [-]
β_p	Wasseranspruch nach Okamura (V_w/V_p bei einem theoretischen AM von 100mm)
d_0	Referenzausbreitmaß (100 mm bei Verwendung des Hägermann-Konus)

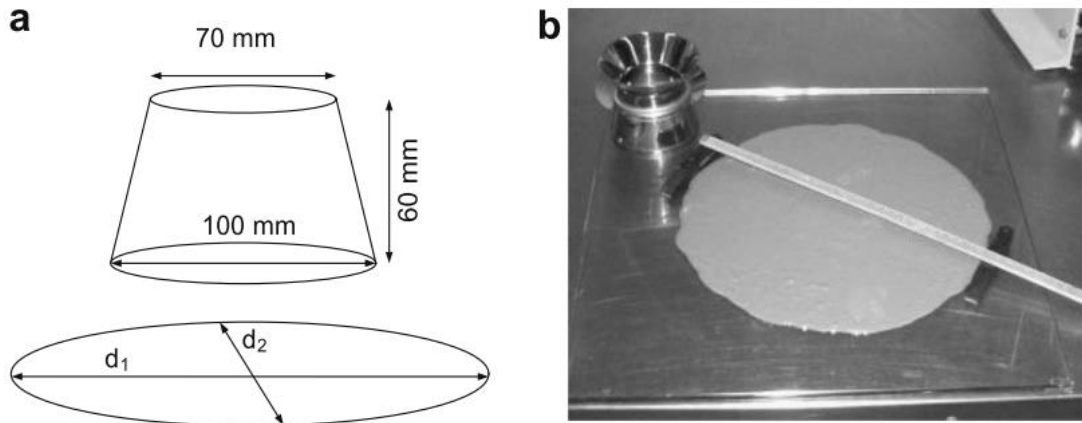


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Ausbreitfließmaßversuchs mit dem Hägermann-Konus für ein Marmor-Pulver (Hunger und Brouwers, 2009, S. 49)

Dabei ist anzumerken, dass der Wasseranspruch nach Okamura, auf das Gesamtvolumen umgerechnet, stets größer ist, als der mittels ME-Verfahren gemessene. Dies erklärt sich mit dem Umstand, dass bei einem theoretischen AFM von 100 mm, also $\Gamma_p = 0$, bereits neben der Füllung der Hohlräume des Korngemisches mit Wasser, ein die Partikel umhüllender Wasserfilm vorliegen muss („on set of flow“).

Da Flugasche (FA) eine nahezu ideal kugelförmige Oberfläche besitzt, kann sie nach Hunger u.a. (2009) zur Kalibration dieses Modells verwendet werden (Abbildung 5). Dazu wird die kugelförmige, spezifische Oberfläche, gegen den Steigungsparameter E_p aufgetragen. Unter der Bedingung: $V_w/V_p > \beta_p$, muss eine gedachte Regressionsgerade durch den Punkt $E_p=0$ gehen. Aus Glg. 7 kann nun $\delta = 24,9 \cdot 10^{-7}$ cm für FA berechnet werden. Da diese auch in der Realität kugelförmig ist, kann nun mit ihrem δ ein Formfaktor für alle anderen Stoffe berechnet werden (Glg. 8):

$$\xi_i = \frac{\delta_i}{\delta} = \frac{\delta_i}{24,9 \cdot 10^{-7}} \quad [-] \quad \text{Glg. 8}$$

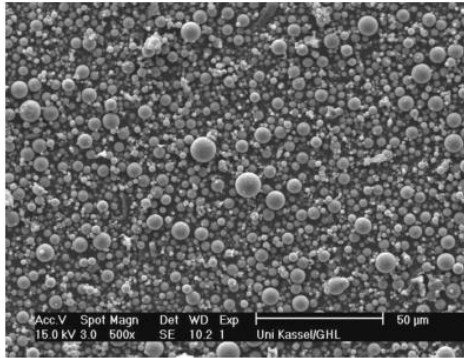


Abbildung 4: Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) zur Darstellung der Kornform von FA (Geseinhanlüke, 2009, S. 92)

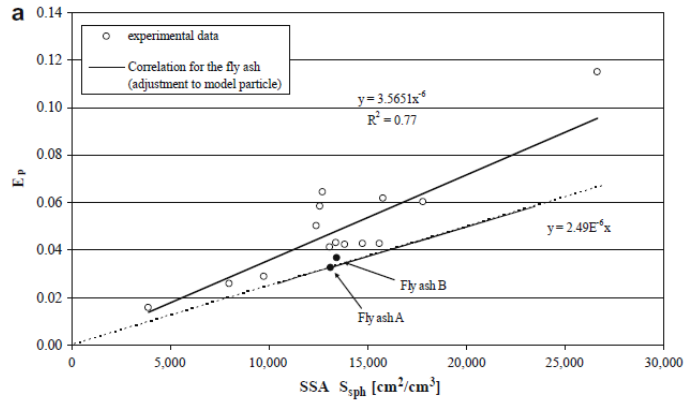


Abbildung 5: Steigungsparameter nach Okamura in Relation zur ideal kugelförmigen Oberfläche von pulverförmigen Stoffen (Hunger und Brouwers, 2009, S. 55)

Mit dem errechneten Formfaktor (ξ) und der kugelförmigen spezifischen Oberfläche (a_{sph}) kann so eine, für weitere Überlegungen zur Wasserfilmdicke, realistischere Oberfläche generiert werden.

Teichmann (2007) konnte in seinen Untersuchungen unter anderem einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit nach 28 Tagen und der Kapillarporosität bei einer abnehmender Wasserfilmdicke, berechnet mit der Blaine- Oberfläche feststellen.

1.7 Modifiziertes Marquardt (MM)- Verfahren

Wird einem trockenen, pulverförmigen Stoff unter konstantem Rühren Wasser hinzugefügt, so erfolgt zuerst eine Benetzung der Oberflächen und anschließend werden die Hohlräume mit Wasser gefüllt. Die Wasserzugabe bewirkt aufgrund Adhäsions- und Kohäsionskräften einen Anstieg des Scherwiderstandes beim Rühren. Sobald alle Hohlräume mit Wasser gefüllt sind, geht das Gemisch in eine Suspension über. Dieser Übergang ist durch einen starken Abfall des Scherwiderstands zu erkennen (Vgl. Marquardt, Vala und Diederichs, 2002) (Siehe Abbildung 6). Dieser Punkt (3) wird auch als Sättigungspunkt (SP) bezeichnet.

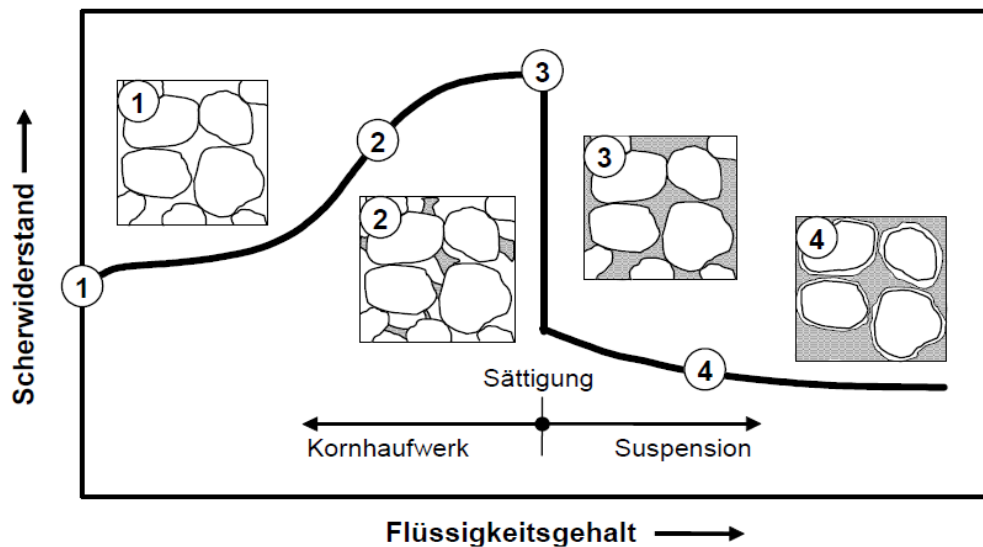


Abbildung 6: Wassergehalt von Kornhaufwerken und Zusammenhang mit dem Scherwiderstand nach (Schubert, 1973) zit.n. (Höveling, 2006, S. 17)

Mittels geeignetem Versuchsaufbau (Siehe Abschnitt 7.1 auf Seite 42) kann dadurch im Labor der Wasseranspruch bzw. die Feststoffpackungsdichte eines pulverförmigen Einzelstoffs oder von Stoffgemischen bestimmt werden (Vgl. Marquardt, Vala und Diederichs, 2002).

1.8 Compaction -interaction Packing Model (CIPM)

Fennis (2010) entwickelte auf der Basis des Compressing Packing Model (CPM) nach De Larrard (1999) das Compaction –interaction Packing Model (CIPM). Grundlage der Berechnungen sind die, z.B.: mittels ME-Verfahren ermittelten Packungsdichten (PD) der Ausgangsstoffe. Bei der Ermittlung dieser ist zu beachten, dass die PD eines Stoffes oder Korngemischs von der eingesetzten Verdichtungsenergie abhängig ist. Für die weiteren Überlegungen wird deshalb die PD einer Korngruppe, mit dem mittleren Durchmesser d_i , herangezogen, die sich bei dem Einbringen einer unendlich hohen Verdichtungsenergie einstellen würde (β_i). Diese Größe kann unter Abschätzung der ins Experiment eingebrachten Verdichtungsenergie berechnet werden (Glg. 9):

$$\beta_i = \left(1 + \frac{1}{K_i}\right) * \alpha_i = \left(1 + \frac{1}{K_i}\right) * \alpha_{i,exp} \tag{Glg. 9}$$

Der Kompaktierungsindex K, kann mittels folgender Tabelle abgeschätzt werden:

Tabelle 2: Kompaktierungsindizes für verschiedene Verdichtungsverfahren (Fennis, 2010, S. 60)

Verdichtungsmethode		Kompaktierungsindex (K)
trocken	lose schütten	4,1
	stochern mit einer Stange	4,5
	vibrieren	4,75
	vibrieren und 10 kPa Auflast	9
nass	glatte dicke Paste (Sedran und Larrard, 2000)	6,7
	Proctor Versuch	12
virtuell	-	∞

Eine Steigerung der PD der Korngruppe i, über den Wert β_i ist nicht möglich. Durch das Einfügen einer weiteren Korngruppe, mit deutlich geringerem mittleren Partikeldurchmesser d_{i+1} können jedoch die Hohlräume im Korngerüst weiter verringert, und so die Packungsdichte des Gemisches aus mehreren Korngruppen (β_{ti}) gesteigert werden (virtuelle PD). Der Index i gibt an, welche Korngruppe dominierend für die PD des Korngemisches ist (Grundkörnung). Wird jedoch der Partikeldurchmesser die Zwischenkörnung d_{i+1} soweit gesteigert, dass sie die Größe der Hohlräume im Korngerüst der dominanten Korngruppe d_i übersteigt, so bewirkt die Zwischenkörnung eine Auflockerung und somit eine Reduzierung der PD des Korngemisches. Gleiches geschieht, wenn das Volumen der Zwischenkörnung, das der Hohlräume im Korngerüst der Grundkörnung übersteigt.

Nach De Larrard (1999, S. 12) wird die virtuelle PD eines Korngemisches, bestehend aus zwei oder mehreren Korngruppen, unter der Berücksichtigung geometrischer Wechselwirkungen (Abbildung 7), wie folgt definiert:

$$\beta_{ti} = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} \left[1 - \beta_i + b_{ij}\beta_i \left(1 - \frac{1}{\beta_j}\right)\right] r_j - \sum_{j=i+1}^n \left[1 - a_{ij} \frac{\beta_i}{\beta_j}\right] r_j} \tag{Glg. 10}$$

mit:

- β_i virtuelle PD der Korngruppe i
- β_j virtuelle PD der Korngruppe j
- a_{ij} Faktor zur Berücksichtigung des Aufweitungseffekts
- b_{ij} Faktor zur Berücksichtigung des Wandeffekts
- r_i, r_j Volumen der Korngruppe i bzw. j bezogen auf das Gesamtvolumen

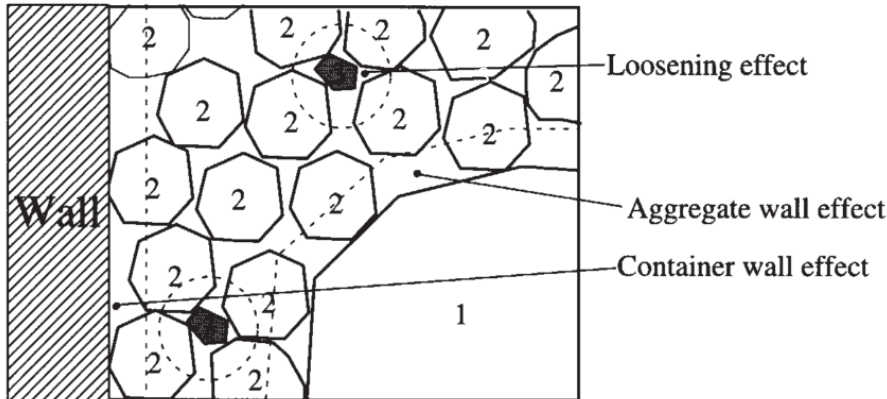


Abbildung 7: Darstellung des Wand- und Aufweitungseffekts am Beispiel einer Mischung aus 3 Kornklassen (De Larrard, 1999, S. 41)

Neben der eingebrachten Verdichtungsenergie und den Packungsdichten der einzelnen Körnungen einer Mischung aus mehreren pulverförmigen Stoffen wird die PD auch von geometrischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln sowie von interpartikulären Kräften beeinflusst.

Zu einem Aufweitungseffekt (engl.: loosening effect) kommt es immer dann, wenn die Körner einer kleineren Korngruppe (3) in den Hohlraum einer größeren (2) gelangen, dort aber nicht hineinpassen und so die Körner der größeren Korngruppe auseinanderdrängen, bzw. aufweiten. Der Wandeffekt (engl.: wall effect) beschreibt einen lokalen Verlust an Feinstoffvolumen, beim Kontakt von großen Körnern (1) mit kleineren (2). Ein ähnliches Verhalten tritt auch bei Kontakt von Körnern mit einer Gefäßwand (z.B.: des Betonmischers) auf (Vgl. De Larrard, 1999, S. 12; Vgl. Schulze, 2006, S. 36).

Fennis (2010) definiert die Interaktionskoeffizienten (a_{ij} , b_{ij}) in Glg. 10 auf Basis des Packungsdichte-Modells nach Schwanda (1959). Für die Interaktionen spielt das Größenverhältnis von Kleinst- zu Größtkorn der Feinkornmischung eine Rolle. Bei kleinem Größenverhältnis, also $\frac{d_{\text{klein}}}{d_{\text{gross}}}$, tritt keine Wechselwirkung zwischen den Partikeln auf (a_{ij} , $b_{ij}=0$). Bei einem Größenverhältnis von $\frac{d_{\text{klein}}}{d_{\text{gross}}} = 1$, tritt die größtmögliche Wechselwirkung zwischen den Partikeln auf (a_{ij} , $b_{ij}=1$) (Vgl. Fennis, 2010, S. 92).

$$a_{ij} = \begin{cases} 1 - \frac{\log\left(\frac{d_i}{d_j}\right)}{w_{0,a}} & \log\left(\frac{d_i}{d_j}\right) < w_{0,a} \\ 0 & \log\left(\frac{d_i}{d_j}\right) \geq w_{0,a} \end{cases} \quad \text{Glg. 11}$$

Grundlagen und Begriffserklärung

$$b_{ij} = \begin{cases} 1 - \frac{\log\left(\frac{d_i}{d_j}\right)}{w_{0,b}} & \log\left(\frac{d_j}{d_i}\right) < w_{0,b} \\ 0 & \log\left(\frac{d_j}{d_i}\right) \geq w_{0,b} \end{cases} \quad \text{Glg. 12}$$

$$w_{0,a} = f_{int,a}(d_j) = \begin{cases} w_a * L_a & d_j < 25\mu\text{m} \\ w_a & d_j \geq 25\mu\text{m} \end{cases} \quad \text{Glg. 13}$$

$$w_{0,b} = f_{int,a}(d_i) = \begin{cases} w_a * L_b & d_j < 25\mu\text{m} \\ w_b & d_j \geq 25\mu\text{m} \end{cases} \quad \text{Glg. 14}$$

Durch die oben angeführten Gleichungen (Glg. 11 -Glg. 14) beschreibt *Fennis* (2010) in ihrem Modell die geometrischen Wechselwirkungen und interpartikulären Kräfte. Die Agglomerationsneigung kleiner Partikel (Abbildung 8) wird in den Interaktionskoeffizienten berücksichtigt, indem sich die Werte der Koeffizienten für kleinere Partikel tendenziell zu größeren Werten hin verschieben. Die Konstanten w_a , w_b , L_a , L_b in oben angeführten Glg.en werden unter Einsatz eines bestimmten Fließmittels von *Fennis* mit:

$$w_a = w_b = 1,0$$

$$L_a = 1,5$$

$$L_b = 0,2$$

angegeben.

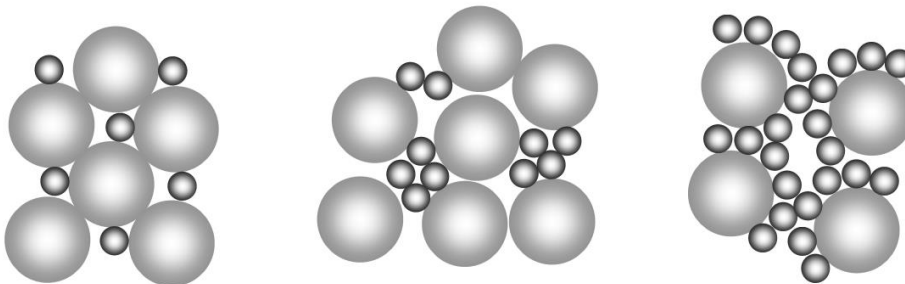


Abbildung 8: Mögliche Agglomerationen, die den Aufweitungseffekt vergrößern. Links: ohne Agglomeration, Mitte: kleine Partikel agglomerieren, Rechts: kleine Partikel haften auf größeren Partikeln und erzeugen Agglomerationen (Fennis, 2010, S. 101)

Durch Berücksichtigung des Kompaktierungsindex K , zur Abschätzung der ins Experiment eingebrachten Verdichtungsenergie kann die tatsächliche PD einer Mischung, bestehend aus mehreren Körnungen, berechnet werden. In an der TU Graz (Vgl. Nazmi, 2015) bereits durchgeführten und eigenen Experimenten zeigte sich eine sehr gute Korrelation zwischen den im MM- Verfahren experimentell bestimmten und mittels CIPM- Programm errechneten Packungsdichten ohne den Einsatz von Fließmitteln mit:

$$K = 12,2$$

$$w_a = w_b = 1,0$$

$$L_a = 1,5$$

$$L_b = 1,0$$

1.9 Primary Energy Input (PE)

„Unter Primärenergiebedarf fallen sämtliche zur Herstellung eines Produktes, sowie zur Durchführung einer Dienstleistung, notwendigen Aufwendungen von energetischen Ressourcen. [...] Unter diesen sogenannten Primärenergiebedarf oder Primärenergieinhalt (Primary Energy Input PE[...]) fallen sowohl energetisch genutzte als auch stofflich genutzte Ressourcen. Eine Darstellung des Primärenergieinhalts erfolgt unter Angabe in MJ des unteren Heizwertes der verwendeten Ressourcen.“ (ÖN EN 15804, 2014 zit.n. Juhart u. a., 2015, S. 15)

Wie in Abbildung 9 dargestellt, tragen Zement und Fließmittel am meisten zum PE von Beton bei. Dabei haben PCE-FM einen fast 6 Mal so hohen PE als reiner Portlandzement. Auch wenn diese, bezogen auf die Zementmenge, nur in geringen Mengen (ca. 1 M% der Bindemittelmenge) zur Anwendung kommen, ist zur Herstellung von ressourceneffizienten Betonen der sparsame Einsatz von Fließmitteln ebenso notwendig, wie die Reduktion der verwendeten Zementmenge. Wobei die Reduktion der Zementmenge durch den Einsatz von Füllerstoffen zur Erhöhung der Packungsdichte und/oder durch die Zugabe von latent hydraulisch wirksamen Stoffen erfolgen kann.

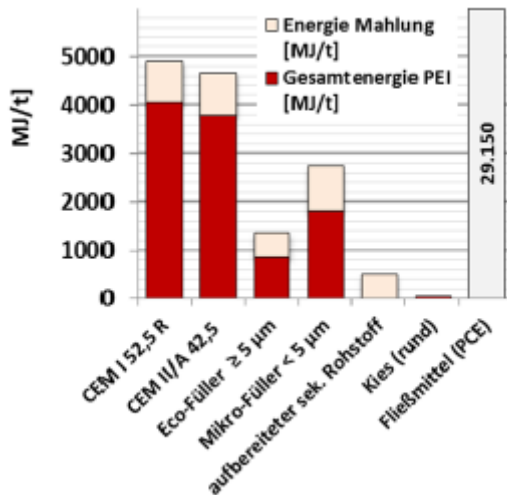


Abbildung 9: Primärenergiebedarf von Ausgangsstoffen für ressourceneffizienten Beton im Vergleich (Juhart, Baldermann, u. a., 2015, S. 15)

1.10 Global Warming Potential (GWP)

Das Treibhauspotential (engl.: Global Warming Potential (GWP)) beschreibt den Beitrag von verschiedenen Gasen zur Erderwärmung und wird in Relation zum Treibhausgas Kohlendioxid (CO₂) angegeben. Die Einheit des GWP ist demnach [CO₂, äquiv.] (IPCC, 2007).

Das hohe GWP ist neben der Energiezufuhr, die für das Brennen der Ausgangsstoffe benötigt wird vor allem darin begründet, dass bei der Umwandlung von Kalziumcarbonat, ugs. Kalkstein, (CaCO₃) in gebrannten Kalk (CaO) nicht unerhebliche Mengen an CO₂ frei werden. Bei einer Produktion von 1000 kg Zementklinker, werden alleine durch diese Reaktion ca. 500 kg CO₂ freigesetzt (Vgl. Gebauer, 1995, S. 40; Vgl. Mahasanen, Smith und Humphreys, 2003, S. 995; Vgl. Worrell, 2009, S. 303–329).

Die gesamten Emissionen inklusive den Emissionen, die bei den Teilvorgängen Brennen und Mahlen ausgestoßen werden, betragen in Österreich pro Tonne Zement ca. 830 kg CO₂ (Vgl. Juhart, Baldermann, u. a., 2015, S. 15).

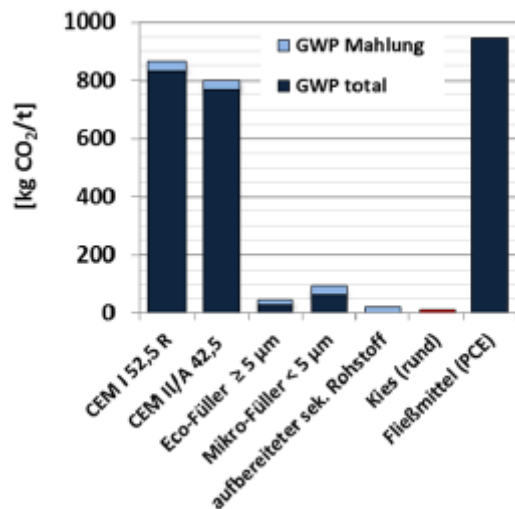


Abbildung 10: Treibhauspotential von Ausgangsstoffen für ressourceneffizienten Beton im Vergleich (Juhart, Baldermann, u. a., 2015, S. 15)

1.11 Erstarrungsbeschleuniger

Im Bauwesen unterscheidet man zwischen Erstarrungsbeschleuniger (EB) und Erhärtungsbeschleuniger (HBE). EB beschleunigen den Erstarrungsvorgang, also den Übergang von einem plastischen in den festen Zustand. HBE vergrößern die Anfangsfestigkeit. Dabei können sie auch Einfluss auf die Erstarrungszeit nehmen (Vgl. Xu, 2005, S. 15).

Die Anwendung von Erstarrungsbeschleunigern hat im Bauwesen eine lange Tradition. Als erster EB wurde 1873 Calciumchlorid (CaCl_2) eingesetzt (Vgl. Mielenz, 1984, S. 40 ff). *Brown* u. a. (1986), *Kondo* u. a. (1977) und *Traetteberg* u. a. (1974) führten die Wirkung von CaCl_2 auf die beschleunigte C_3S Hydratation zurück. CaCl_2 wurde bis in die 1960-er Jahre vielfach als Beschleuniger für Stahlbeton eingesetzt. Kommt Calciumchlorid mit dem Anmachwasser im Beton in Berührung, so geht es in Lösung und zerfällt in Cl^- Ionen. Überschreitet die Chloridionenkonzentration einen gewissen Grenzwert, so kommt es zur Bewehrungskorrosion. Die dadurch auftretenden Schäden führte in Deutschland 1963 zu einem Verbot chloridhaltiger Zusatzmittel (Vgl. Stark und Wicht, 2013, S. 263,275). Die Suche nach Alternativen führte auch zu organischen Beschleunigern. Beispielsweise fördert Oxalsäure die C_3S Hydratation, hat aber keinen Effekt auf die Länge der Induktionsperiode oder die darauffolgende Hauptperiode (Vgl. Odler und Dörr, 1979; zit.n. Taylor, 1990, S. 328). *Ramachandran* (1976) fand heraus, dass ein Triethanolamin-Beschleuniger in der Lage war, die Hydratation des Tricalciumaluminats zu beschleunigen. Gleichzeitig sorgte die organische Verbindung aber für eine Reduktion der Hydratationsrate von C_3S . Als weiterer organischer Beschleuniger wäre hier der von *Taylor* (Taylor, 1997, S. 328ff) untersuchte Calciumformiat-Beschleuniger zu nennen.

Im Spritzbetonbau begann man ca. 1980 mit dem Einsatz alkalihaltiger, flüssiger EB im Trockenspritzverfahren. Eine der ersten Baustellen wo diese EB zum Einsatz kamen war bei der Errichtung des Bosrucktunnels (Österreich) 1981. Bis dahin wurden die EB im Trockenspritzverfahren meist pulverförmig mit dem Trockenmischgut verarbeitet. Im Nassspritzverfahren setzten sich von Beginn an flüssige EB durch, da hier die Zugabe des EB rational nur an der Düse sinnvoll ist. Der wirtschaftliche Durchbruch des Nassspritzverfahrens gelang erst mit der Einführung von leistungsfähigen „Aluminat“-Beschleunigern (Natriumaluminat, Kaliumaluminat) Ende der 1990-er Jahre, nachdem zuvor Versuche mit Beschleunigern aus Wasserglas gescheitert waren. Beispielsweise zeigte sich bei der Neubaustrecke Hannover-Würzburg ein hoher Festigkeitsabfall, nicht ausreichende Wasserundurchlässigkeit und Versin-

terungen im Drainagesystem (Vgl. Kusterle u. a., 2014, S. 314). Der pH- Wert der alkalihaltigen Beschleuniger liegt meist höher als 13 und führte deshalb oft zu schwersten Verletzungen, insbesondere der Augen, bei den Mineuren (Vgl. Kusterle u. a., 2014, S. 329). Dieser Umstand führte zur Entwicklung der neuesten Beschleunigergeneration der alkalifreien EB auf Basis von Aluminiumverbindungen.

EB werden anhand des Alkali- Gehalts und des pH- Werts in alkalihaltige und alkalifreie, bzw. nicht alkalihaltige EB eingeteilt. Die europäische Norm (2006) grenzt für alkalifreie EB den PH- Wert zwischen 3,0 und 8,0 und den Alkaligehalt (angegeben als Na₂O- Äquivalent) bis maximal 1,0 M% ein.

Tabelle 3: Wirkstoffe von alkalihaltigen und alkalifreien EB (Xu, 2005, S. 15)

Wirkstoffe alkalihaltige EB	Wirkstoffe Alkalifreie EB
Natriumwasserglas Na ₂ SiO ₃	Amorphes Aluminiumhydroxyd Al(OH) ₃
Kaliumwasserglas K ₂ SiO ₃	Aluminiumsulfat Al ₂ (SO ₄) ₃
Natriumaluminat Na[Al(OH) ₄]	Aluminiumchlorid AlCl ₃
Kaliumaluminat K[Al(OH) ₄]	

1.12 Zeta- Potential

In einer Suspension, bestehend aus einem pulverförmigen Feststoff und Wasser, wirken zwischen den Feststoffpartikeln Oberflächenkräfte, die Einfluss auf das rheologische Verhalten der Suspension nehmen. Man unterscheidet zwischen anziehenden, sogenannten Van-der-Waals Kräften und abstoßenden, die aus der elektrochemischen Doppelschichtbindung (Coulomb'sche Atomwechselwirkung) resultieren. Beide sind vom Abstand der Partikeloberfläche abhängig und nehmen nach außen hin unterschiedlich stark ab (Abbildung 11) (Vgl. Haist, 2010, S. 10).

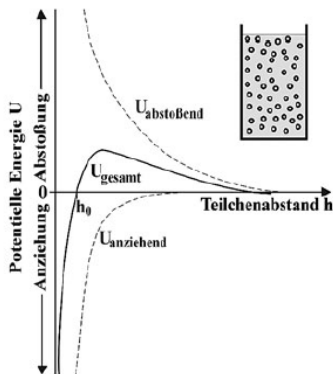


Abbildung 11: Potentielle Energie von Teilchen in wässriger Suspension in Abhängigkeit des Abstandes zwischen zwei Partikeln (Salmang und Scholze, 2007, S. 576)

Die unterschiedlichen Energiezustände vom inneren eines Partikels und dessen Randzone bewirken in der Randzone die Ausbildung einer Grenzflächenspannung sowie eine Adsorption von Flüssigkeitsmolekülen. Die Randzone und das Innere des Partikels besitzen unterschiedliche elektrische Potentiale. Durch diese kommt es im Bereich der Phasengrenzschicht zu einer Ladungstrennung. An der Partikeloberfläche kommt es zu einer Anlagerung von negativ geladenen Ionen (Anionen). Aufgrund des Strebens nach elektrophysikalischer Neutralität des Partikels und der Phasengrenzschicht lagern sich nahe der Partikeloberfläche positiv geladene Ionen (Kationen) an. Da der Elektrolyt, welcher das Partikel umgibt, ebenfalls elektrochemische Neutralität verlangt, kommt es mit größer werdendem Abstand (z) zur Partikeloberfläche, zu einer abnehmenden Ionenkonzentration, die ein Abfallen des elektrischen Potentials (ψ_0) zur Folge hat (Abbildung 12).

Das Stern'sche Doppelschichtmodell beschreibt die Ladungstrennung infolge unterschiedlicher elektrischer Potentiale.

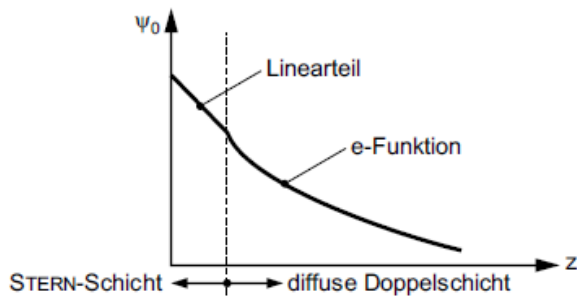


Abbildung 12: Potentialverlauf in der Stern- Schicht bzw. in der diffusen Doppelschicht (Stöcker, 2013, S. o.S.)

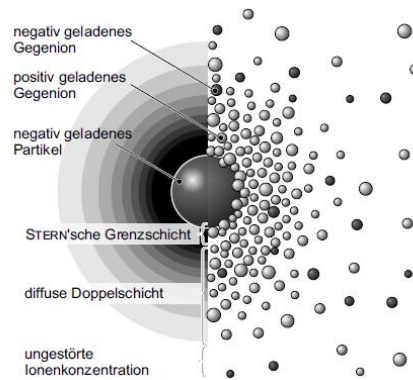


Abbildung 13: Stern'sches Doppelschichtmodell (DELAHAY, 1965, S. o.S.; zit.n. Haist, 2010, S. 11)

Das Doppelschichtmodell nach *Stern* besteht aus einer *Stern'schen* Grenzschicht (*Stern*- Schicht) mit starren Ionen, die direkt an die Partikeloberfläche adsorbiert werden und einer diffusen Doppelschicht mit frei beweglichen Ionen. Die *Stern'sche* Grenzschicht hat eine ungefähre Dicke vom Durchmesser der an das Partikel angelagerten Ionen. Das elektrische Potential fällt mit zunehmendem Abstand linear ab (Abbildung 12). Da aufgrund von Packungsproblemen jedoch nicht alle Ionenbindungsplätze am Partikel besetzt werden können, fällt das elektrische Potential nicht innerhalb der *Stern*- Schicht auf null. Dadurch folgt eine weitere Anlagerung von Ionenschichten, die der im Modell beschriebenen diffusen Doppelschicht entspricht. Vereinfachend lässt sich ausdrücken, dass das elektrische Potential der diffusen Doppelschicht mit zunehmendem Abstand mit einer Exponentialfunktion gegen null fällt (Vgl. Haist, 2010, S. 12).

Praktische Bedeutung für diese Arbeit hat die Wechselwirkung der Doppelschichten zweier benachbarter Partikel. Eine Annäherung dieser bewirkt eine Überlappung ihrer Doppelschichten, welche wiederum eine gegenseitige Abstoßung zur Folge hat. Da ein direkter Kontakt der Partikeloberflächen wegen der dicht besetzten Ionen auf der *Stern*- Schicht nicht möglich ist, muss die Ladungs-Abscherung in einer Scherebene erfolgen. Diese wird als Zeta- Grenzschicht bezeichnet. Ihr elektrisches Potential ist das Zeta- Potential (ζ). Das ζ - Potential gibt eine Aussage über die wirkenden Oberflächenkräfte in der Kontaktregion zweier benachbarter Partikel und nimmt demnach Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Suspension (Vgl. Haist, 2010, S. 14).

Zur experimentellen Bestimmung des ζ - Potential von Suspensionen stehen mehrere elektrokinetische Messmethoden zur Verfügung. Die heutzutage gebräuchlichsten sind die elektrophoretischen und die elektroakustischen Verfahren (Vgl. Hinze, Ripperger und Stintz, 1999, S. 340). Aufgrund einer deutlich höheren möglichen Feststoffkonzentration, wird zur Messung von Zementsuspensionen aber fast ausschließlich das elektroakustische Messverfahren eingesetzt (Vgl. Plank und Hirsch, 2007; Vgl. Haist, 2010, S. 15).

2 Anforderungen an die Festigkeitsentwicklung in der Praxis

Die RL Spritzbeton von der ÖVBB legt i.d.R. die Anforderungen an die Frühfestigkeitsentwicklung des jungen SPB (bis 24h) fest. Es erfolgt, je nach Festigkeitsentwicklung eine Einteilung in 3 verschiedene Frühfestigkeitsklassen (J1, J2 und J3- Siehe Abbildung 14). Im Tunnelbau ist, bedingt durch den zyklischen Vortrieb ohne Unterbrechung, meist die 6h Druckfestigkeit von besonderer Bedeutung.

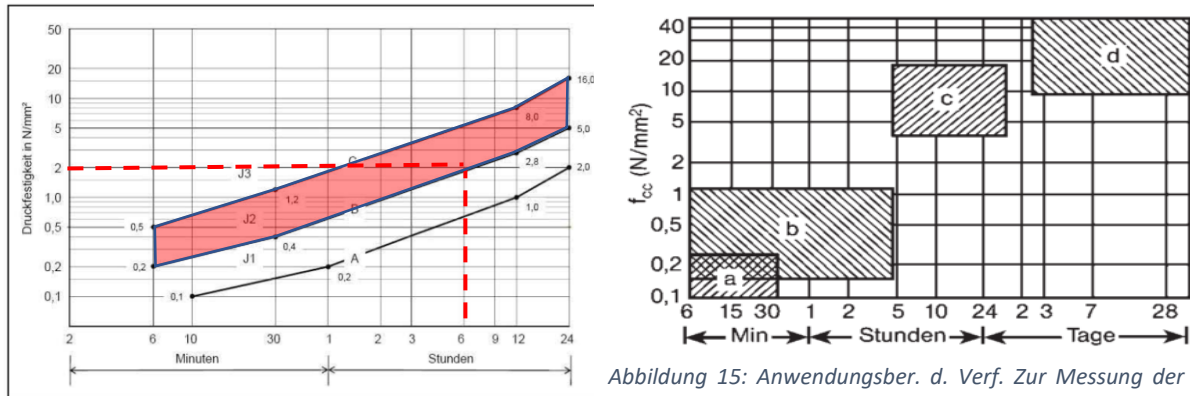


Abbildung 14: Frühfestigkeitsklassen des jungen Spritzbetons (ÖVBB, 2009, S. 27)

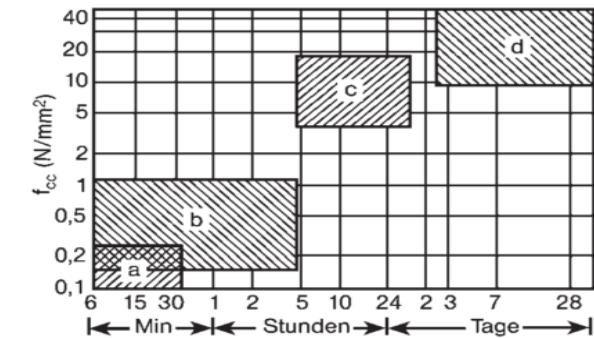


Abbildung 15: Anwendungsber. d. Verf. Zur Messung der Spritzbetondruckf. a...Penetrationsnadel Ø9mm; b... Penetrationsnadel Ø3mm; c...Setzbolzenverfahren; d... BK-Druckfestigkeit (Kusterle, 1984; zit. n. Bergmeister, K.; Fingerloos, F.; Wörner, 2009, S. 46)

In der Praxis ist in den meisten Fällen die Frühfestigkeitskl. J2 erforderlich (Vgl. Kusterle u. a., 2014, S. 320). Dies erfordert eine Mindestdruckfestigkeit von $\approx 2 \text{ N/mm}^2$ nach 6h (Siehe Abbildung 14). Auf der Baustelle erfolgt die Prüfung der Frühfestigkeit des jungen Spritzbetons von einer Festigkeit ab 0,2 bis zu 1 N/mm^2 mittels einer Penetrationsnadel (Abbildung 16). Der gemessene Eindringwiderstand dieser kann über eine Kalibrationsfunktion in eine theoretische Würfeldruckfestigkeit umgerechnet werden. Ab einer Festigkeit von 2 N/mm^2 , also 6 h nach Auftrag, bei der Frühfestigkeitskl. J2, wird die Frühfestigkeit mittels Setzbolzenverfahrens geprüft (Abbildung 17). Dabei wird ein Gewindebolzen in den jungen Beton eingetrieben und anschließend mit einem Ausziehgerät wieder herausgezogen. Maßgebend ist dabei das Verhältnis von Ausziehkraft zur Eindringtiefe. Der Anwendungsbereich dieses Verfahrens ist gemäß RL Spritzbeton bis zu einer theoretischen Würfeldruckfestigkeit von 16 N/mm^2 zulässig (Siehe Abbildung 15). Die Umrechnung erfolgt wiederum mittels einer Eichgeraden. Auch eine modifizierte Version der im Bauwesen gängigen Festigkeitsprüfung mittels Rückprallhammer, sowie die Prüfung mittels Ultraschall zur Bestimmung der Festigkeit des jungen Spritzbetons wurde untersucht (Vgl. Paulini, 2012), ist aber in der aktuellen RL Spritzbeton noch nicht vorgesehen. Bei höheren Festigkeiten (ab 10 N/mm^2), erfolgt die Festigkeitsprüfung, nach Entnahme von BK, durch eine Zylinderdruckprüfung (Vgl. ÖVBB, 2009, S. 64 ff).



Abbildung 16: Penetrationsnadel zur Festigkeitsprüfung. Von jungem SPB (THB, 2017)



Abbildung 17: Prüfung der Festigkeit von jungem SPB mittels Setzbolzengerät an einer Spritzkiste (Schwenk Zement KG, 2015)

Der Ablauf der Portlandzementhydratation ohne den Einsatz von EB ist in der Vergangenheit bereits sehr detailliert erforscht worden. Die vielen Publikationen behandeln den Hydratationsverlauf, sowie die Struktur, Morphologie und Stabilität der Hydrate.

Die Zementhydratation läuft als Summe exothermer Prozesse ab. Zur Darstellung des Verlaufs dienen deshalb meist thermische Analysen wie die Differentialkalorimeteranalyse oder die Differenzthermoanalyse (Vgl. Xu, 2005, S. 2; Vgl. Benedix, 2011, S. 325). Die beim Hydratationsprozess entstehende Wärme wird zur Charakterisierung des jeweils ablaufenden Hydratationsprozesses herangezogen (Vgl. Benedix, 2011, S. 325).

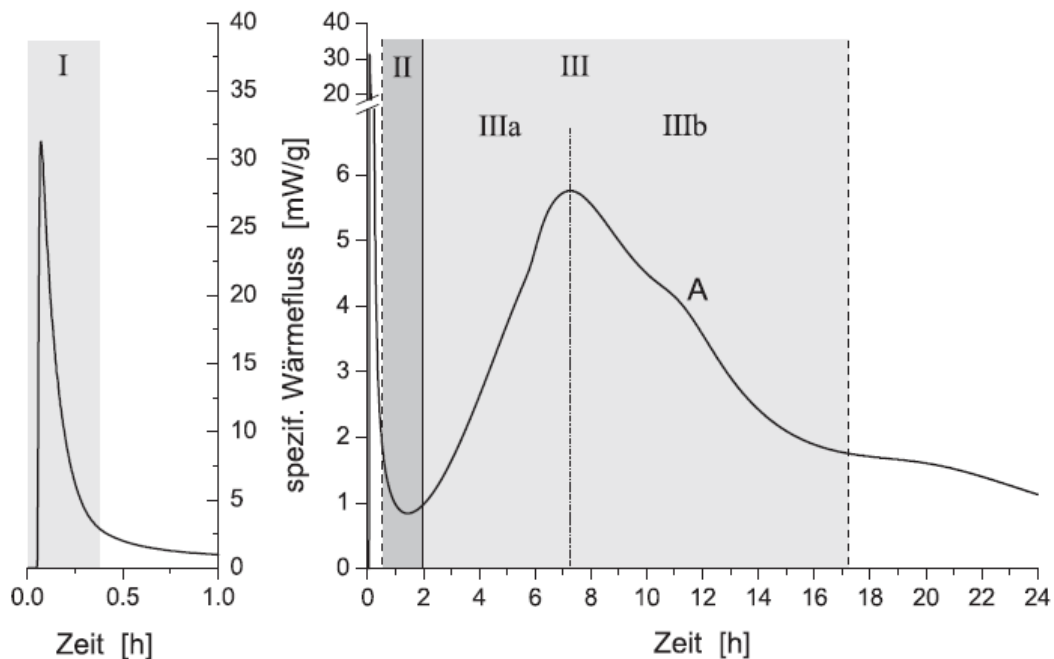


Abbildung 18: Beispielhafter Zeitlicher Verlauf der Portlandzementhydratation anhand der entstehenden Wärme nach Taylor (1997, S. 212ff) und Locher (2000, S. 203ff). (Hesse, 2009, S. 15)

Wie von Taylor (1997), Locher (2000) und Pratt und Ghose (1983) beschrieben, unterteilt sich der frühe Hydratationsablauf in vier Phasen (Siehe Abbildung 18). In der Initialperiode (I), die nach dem Kontakt mit Wasser beginnt und etwa 30 Minuten andauert, findet eine kurze Reaktion mit hohem Wärmefluss statt. Der Grund dafür ist das Auflösen eines Teils der Sulfate und des Tricalciumaluminats (C_3A). Zeitgleich kommt es zur Erstbildung von Ettringit und die Hydratation der Silikate beginnt (Vgl. Hesse, 2009, S. 15).

Nach dieser lebhaften Anfangsreaktion wird die zweite Phase (II), die dormante Periode, eingeleitet, die mehrere Stunden dauert und in der keine chemische Reaktion zu beobachten ist. Über die Ursache und Ende der dormanten Periode wurden bisher einige Untersuchungen angestellt. Die meisten Autoren gehen davon aus, dass sich nach der Anfangsreaktion um die C_3S Partikel eine blockierende Schicht bildet, die die Hydratation stoppt. Die Hydratation kann demnach erst dann wiederbeginnen, wenn sich diese blockierende Schicht aufgelöst hat. Brown u. a. (1984), Jennings (1986), und andere Autoren ((Grutzeck und Ramachandran, 1987), (Regourd u. a., 1980)) beschreiben, dass Hydratationsprodukte im Anfangsstadium auf der Oberfläche des C_3S ausfallen und sich so die hemmende Schicht bildet. Diese bremst den Transport von Wasser Richtung unhydratisierter Partikeloberfläche und /oder der Ca^{2+} -, OH^- - und Silikat Ionen in die Lösung. SKALNY (1975) schilderte, dass sich auf der C_3S Oberfläche eine dünne kieselsäurereiche Schicht bildet, die die Hydratation vorübergehend blockiert (Vgl. Xu, 2005, S. 8).

Nach Ende der dormanten Periode startet die Hauptperiode (III). Diese wird in eine Beschleunigungsphase (IIIa) und in eine Abklingphase (IIIb) unterteilt. In der Hauptperiode werden vorrangig C_3S und C_3A abgebaut, deren Lösungsgeschwindigkeit erst zunimmt und danach langsam wieder abklingt. Nach der Abklingphase sinkt der Wärmefluss nicht auf Null ab, sondern bleibt auf einem (sehr) niedrigem Niveau, bedingt durch eine von Diffusionsprozessen gesteuertes fortschreiten der Hydratation (Vgl. Locher, 2000, S. 209).

Die bei der Hydratation des Portlandzements entstehenden Produkte wurden bereits im Jahr 1953 von Powers u. a. (1953, S. 285) erforscht und als kugelförmig beschrieben. Später veröffentlichte Richartz (1969) eine Darstellung der Hydratationsprodukte von PZ (Abbildung 19), die 1976 von Locher u. a. (1976, S. 435–442) durch weitere Untersuchungen modifiziert wurde und im Prinzip bis heute Gültigkeit besitzt.

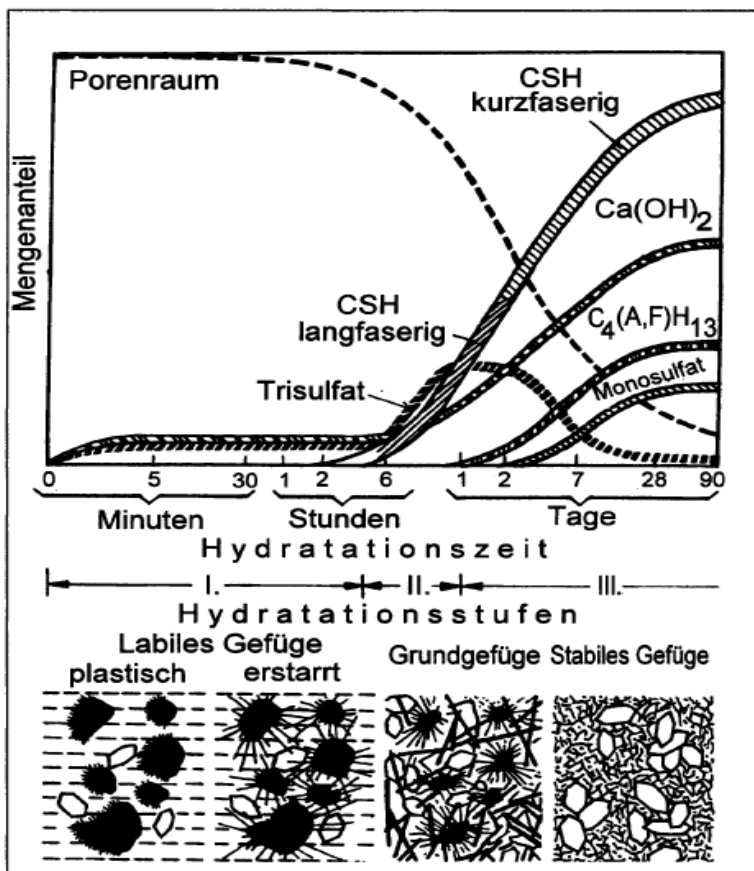


Abbildung 19: Bildung der Hydratphasen und Gefügeentwicklung des Zements nach Locher u. a. (1976) zit. n. (Benedix, 2011, S. 333)

Die o.A. Autoren stellten fest, dass in der ersten Hydrationsstufe unmittelbar nach der Wasserzugabe vor allem Ettringit (Trisulfat) und Calciumhydroxyd [$Ca(OH)_2$] gebildet werden. Im 2. Abschnitt, der nach etwa 60 Minuten einsetzt, beginnt die Bildung von langfasrigen C-S-H-Phasen (Calciumsilikathydraten) aus Tricalciumsilikat (C_3S , Alit) und Dicalciumsilikat (C_2S , Belit). Diese überbrücken zusammen mit dem Ettringit größere Mikroporen und sorgen bereits für eine gewisse Festigkeit. Im dritten Abschnitt der Hydratation, nach 24 Stunden, beginnt das Wachstum der kurzfasrigen C-S-H-Phasen. Diese sorgen für eine weitere Gefügeverdichtung im Zementstein und sorgen für eine weitere Festigkeitszunahme (Vgl. Richartz, 1969, S. 82,83).

Mit dem Aufkommen neuerer Generationen von Elektronenmikroskopen, mit deutlich besserer Auflösung und einfacherer Probenpräparation, zu Mitte der 1990er Jahre, wurden weitere Untersuchungen über die entstehenden Hydratationsprodukte bei der Erhärtung des PZ durchgeführt.

Stark u. a. (Stark u. a., 2001) untersuchten beispielsweise den Hydratationsprozess von synthetischen Klinkerphasen (C_3S , β - C_2S , C_3A und $C_2(AF)$) und stellten fest, dass die C-S-H Phasen im zweiten Abschnitt der Hydratation nicht langfaserig, wie bis dahin angenommen, sondern kurzfasrig sind und sie erst mit dem weiteren Hydratationsverlauf wachsen (Siehe Abbildung 20 & Abbildung 21).

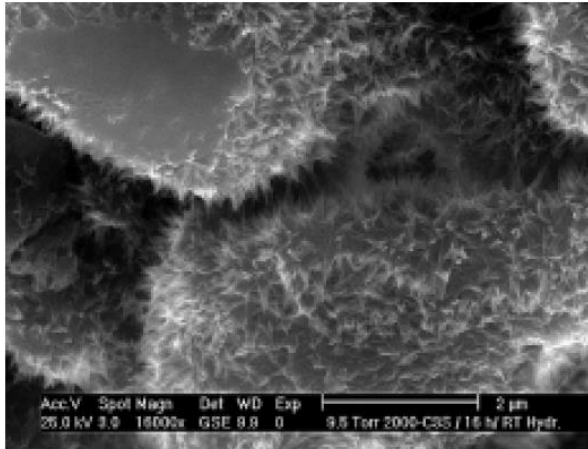


Abbildung 20: 16h hydratisiertes C_3S , spitznadelförmige C-S-H-Phasen mit einer Länge bis 400nm (Stark u. a., 2001, p. 57)

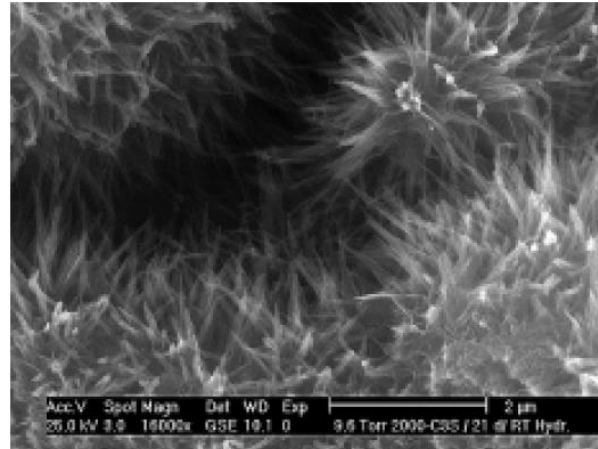
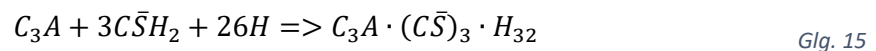


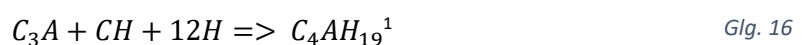
Abbildung 21: 21d hydratisiertes C_3S , spitznadelförmige C-S-H-Phasen mit einer Länge bis 900nm (Stark u. a., 2001, S. 57)

Die Hydratation von β - C_2S , der Beta Phase von Dicalciumsilikat verläuft ähnlich wie die von Tricalciumsilikat, jedoch um einiges langsamer. Weiters wurde beobachtet, dass die C-S-H Phasen von β - C_2S nach 3 Jahren extrem lang (bis 2500nm) wurden. Dies könnte der Grund für den hohen Beitrag zur Nacherhärtung von β - C_2S sein (Vgl. Stark u. a., 2001, S. 57ff).

Das Hydratationsverhalten von C_3A spielt wegen seiner raschen Reaktionsgeschwindigkeit eine große Bedeutung, da es selbst in den ersten Minuten nach Wasserzugabe Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung (Erstarrungsverhalten) nimmt. C_3A hydratisiert in Abhängigkeit vom vorhandenen Sulfatangebot sehr unterschiedlich. Im Portlandzement kann $CaSO_4$ entweder als Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), als Anhydrit ($CaSO_4$) oder als Bassanit ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) vorkommen. Bei Anwesenheit von $CaSO_4$ reagiert C_3A sofort unter der Bildung von Ettringit (Glg. 15). Der Ettringit (Trisulfat) besteht aus kurzen, prismenförmigen Kristallen und bildet sich direkt auf der Oberfläche des Zementkorns aus. Da die Ettringitkristalle jedoch zu klein sind, um die Zwischenräume zwischen den Zementpartikeln zu überbrücken, bewirkt Ettringitbildung kein sofortiges Erstarren.



Je nach Sulfat/ C_3A Verhältnis können sich auch aber andere Hydratationsprodukte bilden (Siehe Tabelle 4). Fehlt das $CaSO_4$ im System vollkommen, so erstarrt C_3A schon kurz nach Wasserzugabe zu plättchenförmigen C-A-H (Calciumaluminathydraten)-Phasen (Glg. 16). Es entsteht ein kartenhausähnliches Gefüge, welches die Räume zwischen den Zementpartikeln überbrückt und das Material verfestigt sich sofort (Löffelbinder). Diese Reaktion ist für eine baupraktische Anwendung, mit Ausnahme des Trockenspritzbetons, jedoch nicht erwünscht, deshalb kommt $CaSO_4$ beim Portlandzement als Erstarrungsregler eine besondere Bedeutung zu.



¹ in der Röntgendiffraktometrie (XRD) wird C_4AH_{13} gefunden, da während der Probenvorbereitung Wasser abgegeben wird (Vgl. Xu, 2005, S. 7).

Tabelle 4: Hydratationsprodukte von C_3A in Abhängigkeit vom Sulfatangebot (Vgl. Stark u. a., 2001, S. 58)

$\bar{C}\bar{S} \cdot H_2 / C_3A$	Stabile Hydratationsprodukte
>3	Ettringit (Trisulfat) und Gips - führt zu Sulfattreiben
3	Ettringit (Trisulfat)
1 bis 3	Ettringit (Trisulfat) und Monosulfat
1	Monosulfat
<1	Monosulfat und C_4AH_{13} , C_2AH_8 bzw. $C_3A (\bar{C}\bar{S}, CH)H_{12}$
0	C_4AH_{19}

Die Wirkungsweise der alkalihaltigen Beschleuniger der ersten Generation wie Natrium, bzw. Kaliumwasserglas beruht vor allem auf der Erhöhung des pH- Werts und die dadurch veränderten Bedingungen für die Hydratation.

Der Einfluss der Alkalien auf die Hydratation, entweder durch Zusatzmittel, wie alkalihaltige EB, ins System eingeführt, oder bereits im Klinker enthalten, wurde bisher in der Literatur unterschiedlich diskutiert. *Spierings* u. a. (1976a, 1976b) untersuchten den Einfluss von NaOH auf die frühe Hydratationsgeschwindigkeit von synthetisch hergestelltem C₃A in einer Suspension (w/s=100)² und in einer Paste (w/s=1)¹. In der Suspension konnte bei allen Konzentrationen (0,1-4 mol/l) eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen mittels Kalorimetrie, beobachtet werden. In der Paste zeigte sich, dass unterschiedliche NaOH Konzentrationen neben einer Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit auch eine Verschiebung des zweiten Gipfels der Hydratationswärmeentwicklung mit sich brachten. *Ghorab* u. a. (1985; zit.n. Xu, 2005, S. 5) beschreiben im Gegensatz dazu einen beschleunigten Effekt einer 0,1 molaren (≈ pH 13) und einer 1 molaren (≈ pH 14) NaOH- Lösung auf die Hydratationsgeschwindigkeit von C₃A in der Anwesenheit von Gips bei Kalküberschuss. Es scheint daher, dass die Auswirkung von Alkalien auf die C₃A Hydratation auch vom Sulfatangebot abhängig sind. Auch der Einfluss von Alkalien auf die C₃S Hydratation mit und ohne Sulfat wurde von *Odler* u. a. (1983a, 1983b) untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass durch Alkalien in Form von Na₂O und Na₂SO₄ bzw. K₂O und K₂SO₄ die Geschwindigkeit der C₃S Hydratation nicht sonderlich beeinflusst wird. Es wurde aber eine Verkürzung der Abbindezeit durch Zugabe von K₂O und K₂SO₄ beobachtet. Im Falle von K₂SO₄ ist dies auf die Bildung von Syngenit (CaSO₄·K₂SO₄·H₂O) zurückzuführen. Neben der Hydratationsgeschwindigkeit der Klinkerphasen wurde auch untersucht, in wie fern Alkalien die entstehenden Hydratationsprodukte beeinflussen. *Brown* (1993; Brown und Bothe, 1993) stellte fest, dass sich KOH und höhere NaOH- Konzentrationen verzögernd auf die Ettringitbildung auswirken. Auch *Ghorab* (1985 zit.n. Xu, 2005, S. 6) konnte zeigen, dass mit steigendem Alkaligehalt und pH- Wert die Ettringitbildung vermindert und die Bildung von Monosulfat angeregt wird. *Knöfel* u. a. (1971 zit.n. Xu, 2005, S. 6) schrieb deshalb schon 1971 den Alkalien im Zement eine Hydratationsbeschleunigende Wirkung zu. Nach Sichtung der vorhandenen Literatur kann davon ausgegangen werden, dass unter Anwesenheit von Sulfat, Alkalien die Hydratation des C₃A beschleunigen und zudem die Abbindezeit verkürzen. Das erklärt sowohl die Wirkungsweise der alkalihaltigen EB als auch den Umstand, dass im Spritzbetonbau vor allem alkalireiche Zementsorten bevorzugt Einsatz finden.

Die alkalihaltigen EB auf Basis von Aluminaten (Natriumaluminat, Kaliumaluminat) bewirken vor allem die zusätzliche Bildung von Hydratationsprodukten. *Paglia* u. a. (2003) stellten unter Verwendung von alkalihaltigem EB auf Basis von KAl(OH)₄ fest, dass dieser die Hydratation der Klinkerphasen C₃A und C₃S beschleunigt und die Bildung von Portlandit (Ca(OH)₂) und anderen amorphen Hydraten (KCASSH) fördert. *Qi Xu* (2005, S. 71ff) untersuchte PZ- Systeme in Verbindung mit Natriumaluminat (NaAl(OH)₄) Beschleunigern. Sie stellte fest, dass das [Al(OH)₄]⁻ im Beschleuniger sehr schnell (90% innerhalb der ersten 10 Minuten) zur Bildung von Calciumaluminiumhydrat (C-A-H)- Phasen verbraucht wird. Das für die Bildung der C-A-H Phasen nötige Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) entsteht aus der Reaktion C₃S mit dem Natriumhydroxid (NaOH) im Beschleuniger. Diese Reaktion wird schnell gedämpft, wenn sich die C-A-H Phasen um die Zementpartikel ausbilden. Eine Beschleunigung der frühen Reaktion des C₃A im Klinker konnte in den Versuchen mit dem Natriumaluminat- Beschleuniger nicht festgestellt werden.

Qi Xu (2005, S. 93 ff) sowie *Salvador* u.a. (2016) und *Paglia* u.a. (2003) beschreiben in ihren Arbeiten die Wirkung der neuesten Beschleunigergeneration, der alkalifreien EB. Hauptwirkstoff dieser EB ist meist Aluminiumsulfat (Al₂(SO₄)₃). Das Aluminat tritt im EB als Al³⁺ auf. Die Beschleunigerlösung hat im

² w/s...water to solid ratio (dt.: Wasser zu Feststoff Verhältnis)

Frühe Hydratation des Portlandzements mit EB

Gegensatz zum basischen Zementleim ($\approx \text{pH } 13$) einen stark sauren pH- Wert ($\approx \text{pH } 3$). Das basische Milieu des Zements nimmt direkten Einfluss auf die Form des Aluminats. Mit zunehmendem pH- Wert wandelt sich Al^{3+} in $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ um. Die chemische Reaktion des alkalifreien Aluminiumsulfat- Beschleunigers ist in Glg. 17 dargestellt.



Neben Aluminium bringt der Aluminiumsulfat- Beschleuniger auch Sulfat (SO_4^{2-}) ins System ein. Diese zusätzliche Sulfatquelle, neben dem im Zement schon vorhandenen Sulfatträger (z.B.: Gips, Anhydrit, Bassanit), führt sofort bei EB- Zugabe zur verstärkten Ettringitbildung. Das dafür notwendige Aluminat wird entweder über das C_3A in der Klinkerphase bezogen oder stammt direkt aus dem Beschleuniger.

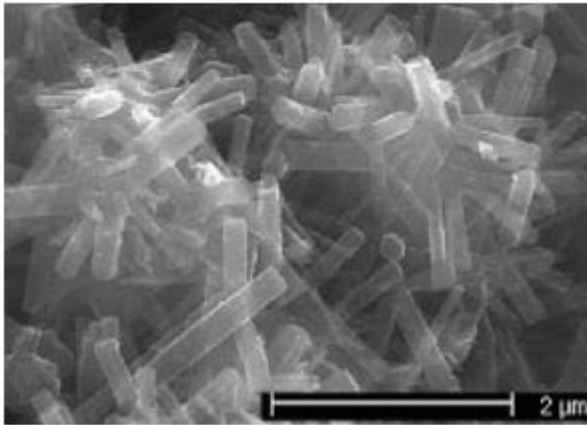


Abbildung 22: Kurzprismatischer Ettringit im PZ- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – Beschleuniger System nach 10 Minuten Hydratationszeit (8 M% EB) (Xu, 2005, S. 83)

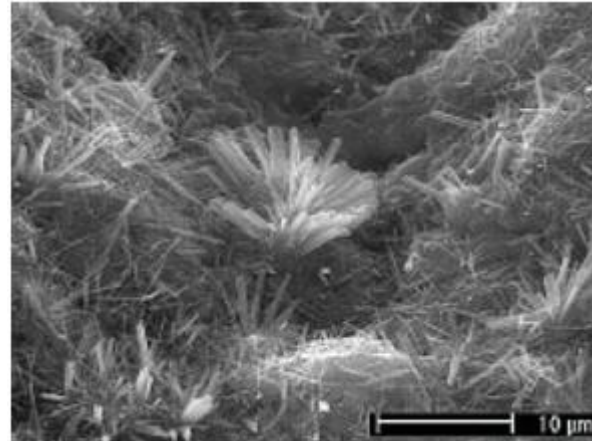


Abbildung 23: Starke Ettringitbildung im PZ- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – Beschleuniger System nach 24 Minuten Hydratationszeit (8 M% EB) (Xu, 2005, S. 83)

Durch Zugabe des sauren Aluminiumsulfat- Beschleunigers und Ettringitbildung (Verbrauch von OH^- Ionen) wird der pH- Wert in der flüssigen Phase des Zementleims verringert. Diese Absenkung bewirkt eine Steigerung der Ca^{2+} - Ionenkonzentration. Durch die zunehmende Ca^{2+} - Ionenkonzentration wird die in Lösung gehende Menge an CaSO_4 erhöht und die Ettringitbildung weiter verstärkt.

Die starke Ettringitbildung im beschleunigten System (Abbildung 24) führt zu einer starken Wärmeentwicklung in der Initialperiode (I) der Hydratation (Abbildung 25).

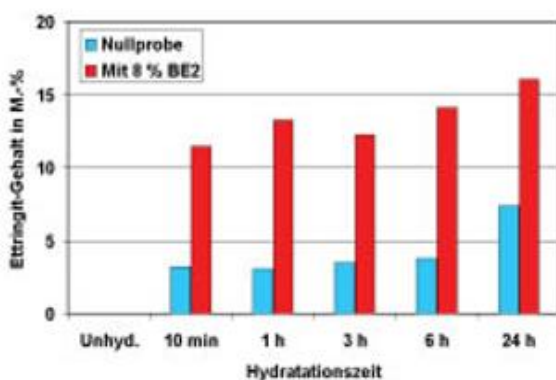


Abbildung 24: Rietfeldanalyse des Ettringitgehalts eines PZ ohne (Nullprobe) und mit 8 M% alkalifreien $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – Beschleunigers (Xu, 2005, S. 87)

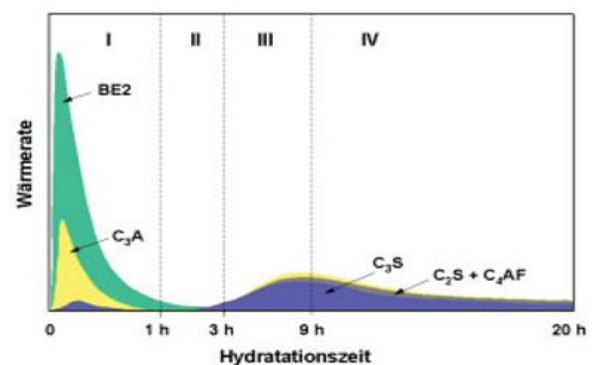


Abbildung 25: Beiträge einzelner Phasen zur Gesamtwärmeentwicklung in einem PZ und alkalifreien $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – Beschleuniger (Xu, 2005, S. 95)

Ein signifikanter Einfluss des alkalifreien Aluminiumsulfat Beschleunigers auf die Hydratationsrate des C_3A , C_3S und C_2S wurde in den Untersuchungen von Qi Xu (2005, S. 94) nicht beobachtet.

Juilland (Vgl. Juilland, 2009; zit. n. Salvador, u. a., 2016) berichtet auch von einer verstärkten Auflösung (Reaktivität) von Alit durch den verminderten pH- Wert der Porenlösung bei Zugabe des sauren Aluminiumsulfat- Erstarrungsbeschleunigers. Generell wird für das schnelle Erstarren und die verstärkte Festigkeitsentwicklung am Beginn der Hydratationszeit vor allem die zusätzliche Ettringitbildung verantwortlich gemacht. (Vgl. Paglia, Wombacher und Böhni, 2001).

Tabelle 5: Hydratation von PZ mit $Al_2(SO_4)_3$ - Beschleunigers im Anfangsstadium der Hydratation (Xu, 2005, S. 95)

Reaktionsgl.	$\Delta H_R^{298} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$
$C_3A + 3SO_4^{2-} + 3Ca^{2+} + 32H \Rightarrow C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32}$	-452 (Taylor, 1997, S. 186)
$2Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 6Ca^{2+} + 40H^- + 26H \Rightarrow C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32}$	-262 (Babushkin, Mateev und Mchedlopetrosjan, 1986; zit. n. Xu, 2005, S. 95)

Im weiteren Verlauf der Hydratation folgt, wie beim unbeschleunigten System, die Ruheperiode (II) in der keine zusätzlichen Reaktionen stattfinden. Anschließend folgt die Hauptperiode, unterteilt in eine Beschleunigungs (III)- und eine Abklingphase (IV). In der Hauptperiode findet Großteils die Hydratation des Alit (C_3S) statt und es werden C-S-H Phasen ausgebildet (Siehe Abbildung 25 & Abbildung 26).

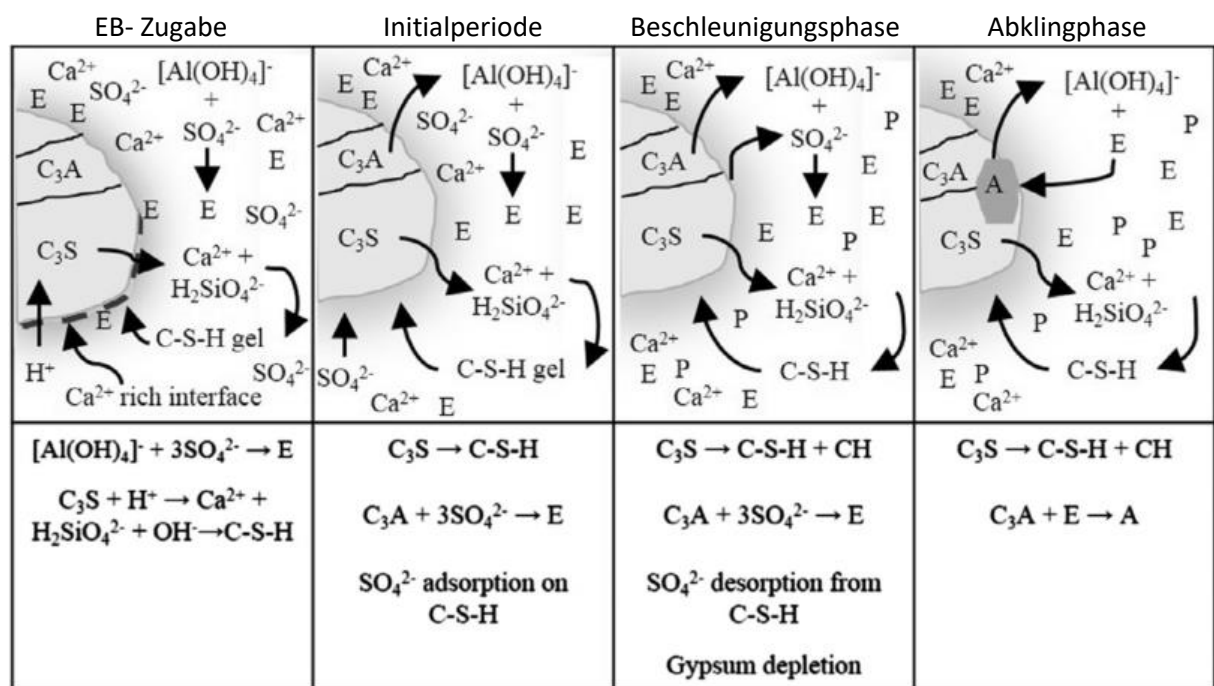


Abbildung 26: Konzept des Hydrationsablaufs von PZ mit alkalifreiem Aluminiumsulfat- Beschleuniger (G: Gips; P: Portlandit; E: Ettringit; A: Hemicarboaluminathydrat, Monosulfaluminathydrat) (Salvador, u. a., 2016)

Insgesamt werden im Vergleich zum nicht beschleunigten System am Beginn der Hydratation weniger C-S-H Phasen gebildet und der Ettringit dominiert das Gefüge. Dadurch wird im Vergleich zum unbeschleunigten System die Festigkeit zu Beginn der Hydratation erhöht und die Erstarrungszeit stark verkürzt. Beides ist für die Verwendung als Spritzbeton sehr erwünscht. 24h nach Beginn der Hydratation sind die Festigkeiten bei der Verwendung von EB aber geringer, als bei Systemen ohne EB. Hauptverantwortlich ist, dass beim beschleunigten System weniger C-S-H Phasen ausgebildet werden, die hauptverantwortlich für die festigkeitsgebenden Eigenschaften des Betons sind.

Frühe Hydratation des Portlandzements mit EB

Durch die starke Ettringitbildung wird auch das Keimen von Portlanditkristallen erschwert (Verringerung um ca. 50% im Vergleich zum unbeschleunigten System). (Vgl. Xu, 2005, S. 92).

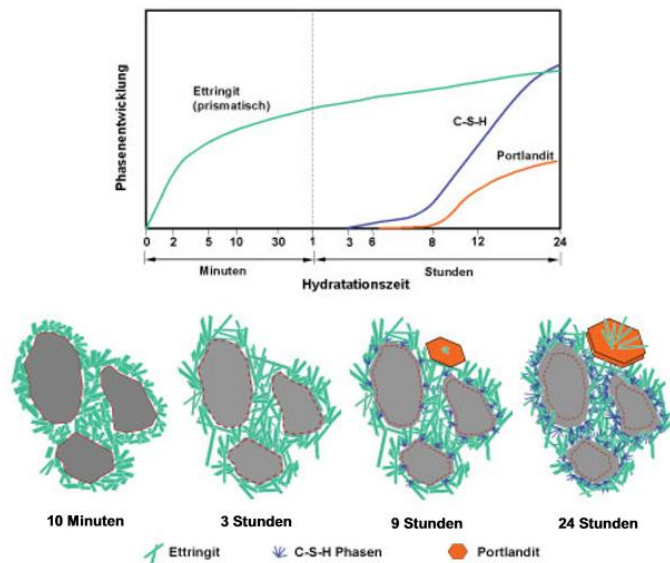


Abbildung 27: Schema zur Hydratation von PZ mit einem alkalifreien $Al_2(SO_4)_3$ -Beschleuniger (Xu, 2005, S. 97)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Wirkung der alkalifreien Erstarrungsbeschleuniger auf Basis von Aluminiumsulfat weitgehend auf der raschen Bildung von Ettringit beruht. Dadurch wird das rasche Erstarren und die gute Frühfestigkeitsentwicklung hervorgerufen. Die Ettringitkristalle verlangsamen aber die weitere Hydratation der C-S-H Phasen. Dies und die erhöhte Porosität des Ettringits gegenüber C-S-H Phasen führt zu einem Festigkeitsabfall gegenüber dem unbeschleunigten System zu späteren Zeitpunkten.

5 Dauerhaftigkeit von Spritzbeton

Obwohl nicht Titel der vorliegenden Arbeit, so ist es erforderlich das Thema der Dauerhaftigkeit hier in der notwendigen Kürze zu betrachten, da Überlegungen zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit einen entscheidenden Einfluss auf die Rezepturenentwicklung des Spritzbetons nehmen. Spritzbeton ist neben den obligatorischen Anforderungen, welche auch an konventionellen Stahlbeton gestellt werden, einer Vielzahl von zusätzlichen Angriffen ausgesetzt. Der Betontechnologe ist gefordert, eine Rezeptur zu entwickeln, die diesen Angriffen möglichst lange widersteht und eine reibungslose Nutzung des Bauwerks ermöglicht. Die bei Spritzbeton besonders zu beachtenden Schädigungsmechanismen und Möglichkeiten diesen mittels der Rezepturenentwicklung entgegenzuwirken sind in den nachfolgenden Kapiteln aufgeführt.

5.1 Versinterung von Tunneldrainagen

„Versinterungen treten weltweit in einer Vielzahl von Tunneldrainagen auf. Als Folge werden gravierende Mängel an Drainageleitungen sowie Kontaminationen des Vorfluters beobachtet, die insbesondere für den Betreiber der Tunnel erhebliche Kosten verursachen. Diese Kosten beziehen sich zum einen auf die konventionelle Reinigung der Drainageröhre mit mechanischen und hydraulischen Wartungsverfahren, zum anderen auf sekundäre Wartungsverfahren durch Härtestabilisation.“ (Gamisch and Girmscheid, 2007; zit. n. Dietzel u. a., 2008, S. 369)

Die Ablagerungen (Abbildung 29) bestehen meist aus Kalziumcarbonat (CaCO_3). Das Kalzium wird entweder durch das Bergwasser selbst oder durch Reaktion desselben mit dem in den Zementphasen der Spritzbetonschale vorhandenem Kalziumhydroxyd (Ca(OH)_2) geliefert. Das in den Kalksintern vorhandene Karbonat kann wiederum aus dem Bergwasser oder aus der Adsorption von atmosphärisch gebundenem Kohlendioxid (CO_2) stammen (Vgl. Dietzel u. a., 2008, S. 370).

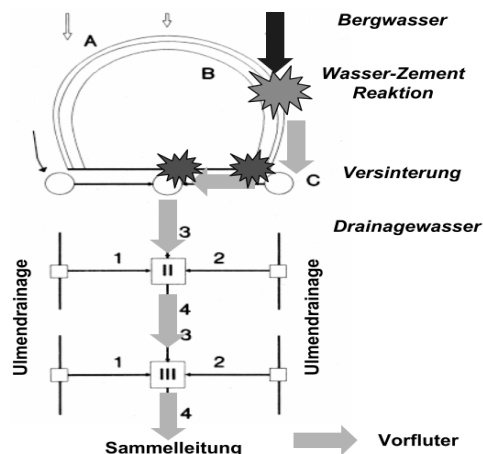


Abb. 1: Schematischer Querschnitt und Grundriss des Drainagesystems von Tunnelbauten.
 A: Spritzbetonauskleidung, Kalzium-Silikat-Hydratphasen, Kalzium-Aluminat-Hydratphasen, Kalzium-Hydroxid, Kalzium-Aluminat-Ferritphasen, Kalzium-Sulfatphasen, Additive und Zuschlagstoffe; A/B: Folienabdichtung;
 B: Betonkonstruktion; C: Drainagesystem

Abbildung 28: Schädigungsprinzip der Versinterung von Tunneldrainagen (Dietzel u. a., 2008)



Abbildung 29: Aufnahme einer Kamerabefahrung der Ulmendrainage in der Markwardstiege (Bauverlag BV GmbH, 2012)

Dauerhaftigkeit von Spritzbeton

Lt. ÖVBB Richtlinie Spritzbeton (2009) kann das Versinterungspotential des Spritzbetons über das Kürzel RV und nachfolgendem Zahlenwert, als Grenzwert (z.B.: RV 0,7), angegeben werden. Der Grenzwert gibt die maximal zulässige Auslaugung von Calcium in kg/t Spritzbeton, in einem definierten Versuchsvorgehen an. Zusätzlich wird dabei die Einhaltung einer Gefügedichtigkeit, gegeben durch eine maximale Wassereindringtiefe von 35 mm, gefordert (Vgl. Kusterle, Pichler und Saxer, 2011, S. 848).

Eine wirkungsvolle Verringerung der Versinterungen kann neben oben beschriebenen Verfahrenstechnischen Möglichkeiten, wie der Beimischung von Härtestabilisatoren, auch durch die Anpassung der Rezeptur des Spritzbetons erfolgen (Vgl. Thumann, Hartmaier und Kusterle, 2015, S. o.S.). Letztere Möglichkeit hat vor allem den Vorteil, dass im laufenden Betrieb keine weiteren Kosten verursacht werden.

Eine Reduktion des Versinterungspotentials in der Spritzbetonentwicklung wird durch Reduktion des Klinkeranteils im Bindemittel (z.B. durch HÜS, FA und inerte Füller) erzielt.

Dadurch wird einerseits unabhängig vom verwendeten Stoff ein sogenannter „Verdünnungseffekt“ erzielt, da dann im Beton grundsätzlich weniger Portlandit für die Bildung von Calciumcarbonat zur Verfügung steht. Dieser Effekt ist in untenstehender Abbildung 30 durch die strichlierte Linie (theoretische Reduktion) dargestellt. Zum anderen kann durch Hydratationsreaktionen der verwendeten Zusatzstoffe eine chemisch-reaktive Erniedrigung des Kalkhydratgehalts und somit eine zusätzliche Verringerung der Calciumauslaugung erfolgen (Vgl. Kusterle, Pichler und Saxer, 2011, S. 851).

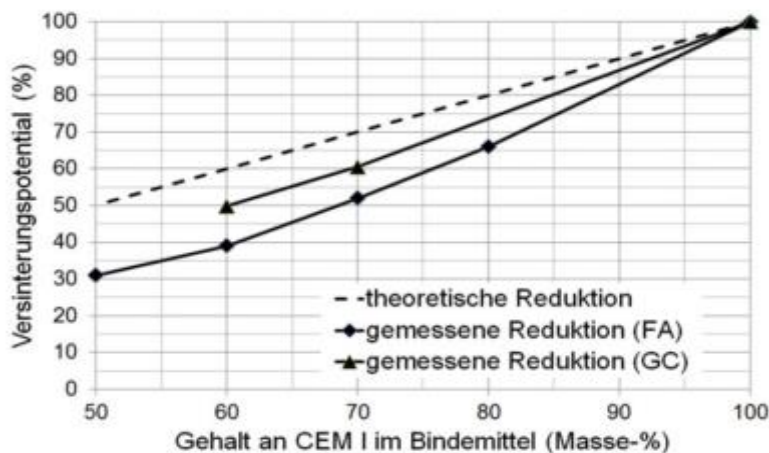


Abbildung 30: Reduktion des Versinterungspotenzials von Zementstein bei Verringerung des Klinkeranteils durch Zusatzstoffe (FA...AHWZ auf Basis Flugasche, GC...AHWZ auf Basis Hüttensand und Flugasche) (Kusterle, Pichler und Saxer, 2011, S. 851)

Solch eine chemische Reaktion, welche Portlandit verbraucht, findet mit FA und, wenngleich auch in einem viel geringeren Ausmaß, mit HÜS statt (Tabelle 6, Abbildung 30). Bei der Betrachtung der puzzolanischen Reaktivität einiger Zusatzstoffe für (Spritz-) Beton fällt der hohe Umsatz von Portlandit bei der Hydratation von Metakaolin auf. Dieses ist in der Lage ca. 30 Mal so viel Portlandit zu binden, als HÜS. Im Hinblick auf eine versinterungsarme Rezepturentwicklung könnte Metakaolin deshalb sehr effektiv zur Anwendung kommen.

Dauerhaftigkeit von Spritzbeton

Table 6: *puzzolanische Reaktionsfähigkeit verschiedener Materialien* (Vgl. Jones, T.R., Walters, G.V., Kostuch, 1992; Vgl. Asbridge, A.H., Walters, G.V., Jones, 1994; Vgl. Kostuch, Walters and Jones, 2000; zit.n. Kustermann, 2005)

Material	Puzzolanische Reaktivität (mg CaOH ₂ /g)
Kalzinierte Bauxite	534
Microsilica	427
Hüttensand	40
Flugasche	875
Metakaolin	950-1260

5.2 Thaumasingriff

Unter Beteiligung von Carbonat und Sulfat können sich C-S-H Phasen in das Mineral Thaumasil ($CaO \cdot SiO_2 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O$) umwandeln (Vgl. Stark und Wicht, 2000, S. 205). Dies geschieht bevorzugt bei tiefen Temperaturen (<5°C) und hoher Luftfeuchtigkeit. Aufgrund seiner Kristalleigenschaften wird Thaumasil der Gruppe der Ettringite zugeordnet. Es besteht auch die Möglichkeit einer Mischkristallbildung aus Ettringit und Thaumasil. Diese Mischkristalle werden Woodfordit genannt (Vgl. Lukas, 1975; Vgl. Stark und Wicht, 2013, S. 174).

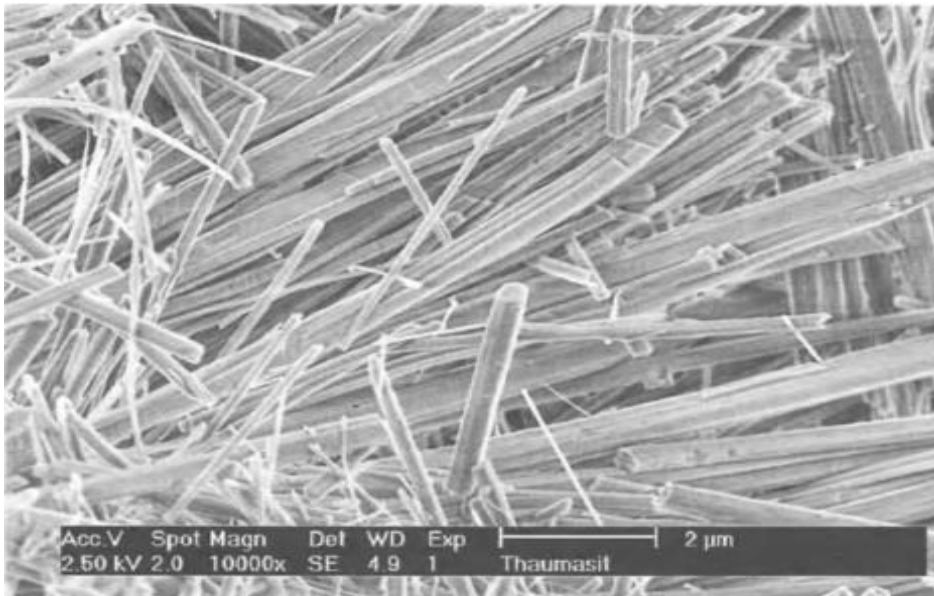


Abbildung 31: Thaumasil, strengelige Kristalle mit hexagonalem Querschnitt, ESEM Aufnahme (Stark und Wicht, 2000, S. 205)

Dauerhaftigkeit von Spritzbeton

Die Umwandlung der festigkeitsgebenden C-S-H-Phasen in das Mineral Thaumasit verursacht zunächst ein Abblättern und Risserscheinungen (Abbildung 32). Im fortgeschrittenen Stadium erfolgt ein Zersetzen des festen Betons zu einer weichen, gallertartigen Masse, ohne Festigkeit und führt somit zu massiven Schäden am Betonbauwerk (Vgl. Lukas, 1975).



Abbildung 32: Abgefallener Spritzbeton in einer Tunnelnische des Bosrucktunnell, Österreich

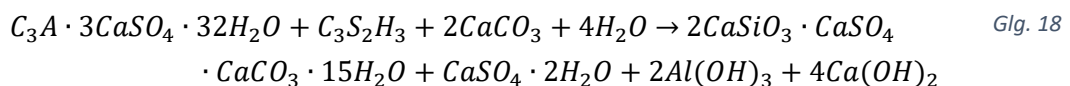
(Tritthart u. a., 2014, S. 26)



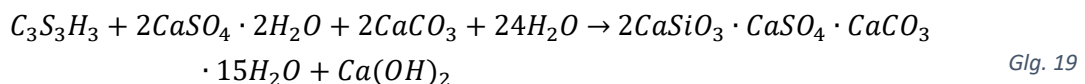
Abbildung 33: Schaden durch Thaumasitbildung am Fundament eines 29 Jahre alten Brückenpfeilers, der Feuchtigkeit ausgesetzt, Gloucestershire, GB

(Longworth, 2003)

In der Literatur (Vgl. Bensted, 2000; Vgl. Stark und Wicht, 2013, S. 174 ff) werden für die Entstehung von Thaumasit zwei grundlegende Reaktionsmechanismen verantwortlich gemacht (Glg. 18 & Glg. 19). Im ersten, „inneren“ Reaktionsweg werden vorhandene Ionen im Ettringit substituiert, sodass durch langsame Umkristallisation ein Mischkristall zwischen Ettringit und Thaumasit gebildet wird (Woodfordit). Im Ettringit wird das Silicium aus den umgebenden C-S-H-Phasen auf den Plätzen des Aluminiums eingebaut und gleichzeitig ein Teil des Sulfats durch Carbonat ersetzt. Theoretisch kann das dadurch freigewordene Aluminium mit neuem, äußeren Sulfat und Portlandit wiederum Ettringit bilden, sodass zusätzlich zur Thaumasitbildung eine Treibreaktion ablaufen kann.



Im zweiten, „äußeren“ Reaktionsweg reagieren die C-S-H-Phasen unter dem Vorhandensein von Carbonat und Sulfat direkt zu Thaumasit.



Im Gegensatz zum ersten Reaktionsweg findet hier keine Substitution in der Kristallstruktur statt, sondern es kommt zur Ausfällung von Thaumasit in einer übersättigten Lösung (Vgl. Stark und Wicht, 2013, S. 175).

Beide Reaktionsmechanismen setzen voraus, dass der Thaumasit durch einen äußeren Sulfatangriff gebildet wird und ausreichend Wasser zur Verfügung steht. Das Sulfat muss für die Entstehung von Thaumasit durch außen zugeführt werden (z.B.: durch sulfathaltige Bergwässer oder Sulfide im anstehenden Gestein), da das innere Sulfat aus dem Abbinderegler bzw. aus dem Eratarrungsbeschleuniger

im Ettringit gebunden ist. Das Wasser wird sowohl für den Transport des Sulfats, als auch für den Aufbau der Kristallwasserreichen Thaumasitkristalle selbst benötigt. Der Thaumasit wird vorwiegend bei niedrigen Temperaturen gebildet, es wurde aber auch schon Thaumasitbildung bei Raumtemperatur und darüber nachgewiesen (Vgl. Collepari, 1999; Vgl. Breitenbücher *R u. a.*, 2008; Vgl. Stark and Wicht, 2013).

„Nach wie vor ist der Keimbildungsmechanismus der Thaumasitkristalle unklar, d. h. auf welchem Weg die tetraedrische SiO_4 -Struktur der C-S-H-Phasen in die oktaedrische SiO_6 -Struktur des Thaumasits umgewandelt wird. Eine Hypothese ist, dass die durch einen Sulfatangriff gebildeten Ettringitkeime in Gegenwart von Carbonationen bei einer Verarmung der Lösung an Al-Ionen zunehmend Si-Ionen auf den oktaedrischen Al-Gitterplätzen einbauen können, während die Carbonationen wiederum einen Teil der Sulfatplätze des Ettringits besetzen und so die SiO_6 -Struktur (besonders bei niedrigen Temperaturen) stabilisieren.“ (Stark und Wicht, 2013, S. 179)

Zur Bildung von Thaumasit ist eine Karbonatquelle erforderlich. In der Literatur wird immer wieder auf Kalksteinfüller, als Zusatzstoff im BM, als potentielle Carbonatquelle hingewiesen (Vgl. Justness, 2003, S. 955–959; Vgl. Irassar *u. a.*, 2005, S. 77–84; Vgl. Tsvilis, Sotiriadis und Skaropoulou, 2007, S. 1711–1714). Viele Laboruntersuchungen zeigen eine vermehrte Thaumasitbildung bei der Verwendung von Kalksteinfüllern. Zusätzlich zu Kalksteinmehlen kommen als Carbonatquellen aber auch kalzitische oder dolomitische Zuschläge und Carbonatreiche Bergwässer in Frage. Letztere sind zusätzlich für die Versinterungsproblematik mitverantwortlich. Karbonatisierte Teilbereiche, durch Einwirkung von atmosphärischem CO_2 , des Betons kommen als Carbonatquelle ebenfalls in Frage, solange keine vollständige Karbonatisierung (inklusive C-S-H-Phasen) eingetreten ist. Eine vollständig carbonatisierte Randzone hingegen würde sogar einen Schutz vor Sulfatangriff darstellen (Lea, 1956; zit.n. Stark und Wicht, 2013).

Das bei der Hydratation von PZ entstehende Portlandit [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] begünstigt die Entstehung von Thaumasit. Portlandit bildet sich vornehmlich im Grenzbereich zwischen dem Zementleim und der Gesteinskörnung aus (Vgl. Scrivener, Crumie und Laugesen, 2004). Diese Bereiche charakterisieren sich u.a. durch erhöhte Porosität, was das Eindringen gelösten Sulfats begünstigt. Des Weiteren reagiert Portlandit mit SO_4^{2-} -Ionen unter Bildung von Gips, was durch einen Treibeffekt zu Schäden im Mikrogefüge führen kann. Diese Schäden begünstigen wiederum weiteren Sulfateintritt und können so die Thaumasitschädigung beschleunigen.

Der häufig bei Sulfatangriff empfohlene niedrige C_3A -Gehalt (SR0) im Portlandzement, kann die Thaumasitbildung nicht ausschließen. Ein hoher Anteil an Tricalciumaluminat kann sogar die Thaumasitbildung etwas verzögern, da unhydratisiertes C_3A bei Sulfatangriff zu Ettringit reagieren kann (Vgl. Juel *u. a.*, 2003; Vgl. Mittermayr *u. a.*, 2017).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Thaumasitschädigung des (Spritz-) Betons aus chemischer Sicht, aufgrund von zahlreichen möglichen Karbonatquellen (Gesteinskörnung, Bindemittel, Atmosphäre, Bergwasser), nicht ausgeschlossen werden kann.

Daher muss durch betontechnologische Maßnahmen der Thaumasitbildung entgegengewirkt werden. Puzzolanische Zusatzstoffe können die Bildung von Portlandit vermindern und so den Sulfateintritt ins Betongefüge erschweren. Durch die Zugabe von Hüttensand (HÜS) wird zwar relativ wenig Portlandit gebunden, die sich bei der Hydratation von HÜS ausbildenden C-S-H-Phasen charakterisieren sich aber

Dauerhaftigkeit von Spritzbeton

durch ein niedrigeres Ca/Si Verhältnis, sowie kleinerer Porenradien, als die bei der reinen Portlandzementhydratation entstehenden C-S-H- Phasen (Vgl. Lothenbach *u. a.*, 2012; Vgl. Mittermayr *u. a.*, 2017).

In Untersuchungen von Mittermayr *u. a.* (2017) konnte mit einer Spritzbetonrezeptur mit C₃A freiem Zement, Hüttensand, sowie geringen Mengen an Silikastaub im Bindemittel eine deutliche Reduktion der Längenänderung bei Sulfatangriff (Lagerung in 5% Na₂SO₄ und gesättigter Ca(OH)₂ Lösung) gegenüber einem gut Sulfat beständigem Referenzbeton (IXAT ÖVBB-Richtlinie Innschalenbeton, W/B 0,53 C₃A-freiem Zement + 22 % AHWZ) erzielt werden. Die Bildung von Thaumasit wurde durch Lagerung in einer 2% Na₂SO₄ + Gips+ Kalzit Lösung bei ca. 5°C forciert. Nach 2,5 Jahren Einlagerungszeit waren in der entwickelten Rezeptur keine Anzeichen einer Thaumasitbildung zu erkennen, während die Referenzprobe (sulfatbeständiger Spritzbeton nach (ÖVBB, 2009), massive Auflösungserscheinungen zeigte (Siehe Abbildung 34 & Abbildung 35).



Abbildung 34: Auflösungserscheinungen nach 30-monatiger Einlagerungszeit in einer 2% Na₂SO₄ + Gips+ Kalzit Lösung bei ca. 5°C der Referenzprobe (sulfatbeständiger Spritzbeton nach RL-Spritzbeton) (Mittermayr *u. a.*, 2017)



Abbildung 35: Schadensfreie Probe der entwickelten Rezeptur nach 30-monatiger Einlagerungszeit in einer 2% Na₂SO₄ + Gips+ Kalzit Lösung bei ca. 5°C (Mittermayr *u. a.*, 2017)

6 Ausgangsstoffe

Im folgenden Kapitel erfolgt eine Beschreibung der verwendeten Ausgangsstoffe für die eigenen Laborversuche. Vor Beginn der Untersuchungen wurden die verwendeten Einsatzstoffe charakterisiert und ihre Eigenschaften bestimmt.

6.1 Pulverförmige Ausgangsstoffe

Eine Gesamtübersicht der verwendeten pulverförmigen Einsatzstoffe ist in Tabelle 10 auf Seite 38 angeführt. Die Mineralogische Zusammensetzung wurde mittels Quantitativer Röntgendiffraktometrie (QXRD), die chemische Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF), bestimmt.

6.1.1 Zemente

Für die Untersuchungen wurden zwei Zemente ausgewählt. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung der verwendeten Zemente wurden am Institut für Angewandte Geowissenschaften an der Technischen Universität Graz bestimmt und sind in Tabelle 7 & Tabelle 8 angegeben.

CEM-HOCH ist ein Portlandzement nach ÖNorm EN 197-1 (2011). Hauptbestandteil ist Portlandzementklinker ($\geq 95\%$). Die Nebenbestandteile betragen maximal 5%.

Tabelle 7: Chemische und mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Zements CEM-HOCH (Angaben in M%)

LOI	1,3	Calcit	-
Na ₂ O	0,5	Dolomit	-
MgO	4,0	Anhydrit	3,8
Al ₂ O ₃	5,4	Bassanit	1,8
SiO ₂	20,0	Alit (C ₃ S)	59,4
P ₂ O ₅	0,1	Belit (β-C ₂ S)	10,1
SO ₃	3,0	C ₃ A c (kubisch)	2,5
K ₂ O	1,0	C ₃ A o (orthorombisch)	9,3
CaO	61,6	Ferrit	7,9
TiO ₂	0,2	Aphtitalit	-
MnO	< 0.1	Portlandit	-
Fe ₂ O ₃	2,8	Periklas	4,1
Summe	99,9		100

Ausgangsstoffe

CEM-SR0 ist ebenfalls ein Portlandzement nach ÖNorm EN 197-1 (2011). Hauptbestandteil ist Portlandzementklinker ($\geq 95\%$). Die Nebenbestandteile betragen maximal 5%. Als CEM-I SR0 muss er Anforderungen an den Gehalt an Tricalciumaluminat erfüllen (0% C_3A). Da der C_3A Gehalt aber nicht mittels quantitativer Röntgendiffraktometrie bestimmt wird, sondern über folgende Glg. (Glg. 20) nach BOGUE (1929, S. 192–197) aus der chemischen Zusammensetzung errechnet wird, kann trotzdem Tricalciumaluminat im Klinker enthalten sein.

$$C_3A [M\%] = 2,65 * Al_2O_3 [M\%] - 1,69 * Fe_2O_3 [M\%] \quad \text{Glg. 20}$$

Für den Zement CEM-SR0 ergibt sich daraus ein C_3A - Gehalt von 0,42 [M%]

Tabelle 8: Chemische und mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Zements CEM-SR0 (Angaben in M%)

LOI	4,0	Calcit	9,4
Na ₂ O	0,4	Dolomit	-
MgO	1,2	Anhydrit	3,3
Al ₂ O ₃	2,9	Bassanit	1,3
SiO ₂	20,2	Alit (C ₃ S)	56,1
P ₂ O ₅	< 0.1	Belit (β -C ₂ S)	13,4
SO ₃	2,3	C ₃ A c (kubisch)	0,7
K ₂ O	0,4	C ₃ A o (orthorombisch)	1,3
CaO	64,0	Ferrit	12,8
TiO ₂	0,2	Aphtitalit	0,9
MnO	< 0.1	Portlandit	0,7
Fe ₂ O ₃	4,3	Periklas	-
Summe	99,8		99,9

6.1.2 Hüttensande (HÜS)/FA/AHWZ

Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke) ist ein latent (lat. latens = verborgen) hydraulischer Zuschlagstoff, deren hydraulische Eigenschaften bereits 1862 von Emil Langen entdeckt wurden. Zur Herstellung wird die Schlackenschmelze rasch auf unter 800 °C abgekühlt. Dies erfolgt meist durch Aufspritzen von Wasser auf die flüssige Schlacke. Durch alkalische Anregung, die vom PZ geliefert wird, kann der HÜS im technisch nutzbaren Zeitraum erhärten. Die dabei entstehenden Hydrate sind denen von PZ sehr ähnlich, es bestehen aber Unterschiede im Calcium/Silicium (C/S) Verhältnis der C-S-H Phasen. Bei reinem PZ entstehen deutlich kalkreichere Hydrate mit C/S >1,5. Hydrate von Zementen mit hohem Hüttensandanteil (Hochofenzemente) weisen dagegen ein C/S Verhältnis von deutlich unter 1,5 auf (Vgl. Stark und Wicht, 2000, S. 62–65).

Flugasche (FA) zählt zur Gruppe der künstlichen Puzzolane und fällt bei der Stromproduktion bei der Verbrennung von Braun- oder Steinkohle an. Steinkohleflugaschen (SFA) bestehen i.A. aus kugelförmigen, glasig erstarrten Partikeln mit Korngrößen bis ca. 400 µm. Der Großteil der Partikel ist jedoch kleiner als die von Zement, weshalb diese auch kleine Zwischenräume zwischen den Zementpartikeln ausfüllen und so die Endfestigkeit erhöhen können. Hauptbestandteile von SFA sind Kieselsäure und Aluminiumoxid. Puzzolanische Stoffe, wie FA reagieren bei Anwesenheit von PZ, mit Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) in wässriger Lösung durch Bildung von C-S-H Phasen. Voraussetzung für die Erhärtung von puzzolanischen Stoffen ist das Vorhandensein reaktionsfähiger Kieselsäure. Als Maß für die puzzolanische Reaktivität wird der Glasgehalt herangezogen. Dieser kann je nach Feuerungsart der Kohle variieren. Je höher die Temperatur bei der Feuerung, umso höher kann der Glasgehalt eingeschätzt werden (Vgl. Stark und Wicht, 2013, S. 39 ff).

Für die Bewertung der Umwelteinwirkung von HÜS und FA existieren unterschiedliche Ansätze. Die Einteilung als Sekundärrohstoff erlaubt es diese, bis auf die Prozesse Granulation, Mahlung und Transport, als emissionsfrei anzusehen, da dieser unvermeidlich bei der Stahl- bzw. Stromproduktion aus Kohle anfällt und nicht differenziert als Zementzusatzstoff produziert wird. Wäre dies der Fall, so wäre der PE von HÜS und FA um ein vielfaches höher als von reinem PZ. (Vgl. Chen *u. a.*, 2010; Vgl. *Beton Kalender 2016*, 2016, S. 143,144) In Österreich wird für HÜS und FA nach EN 15804 eine ökonomische Allokation durchgeführt. Dabei wird der Beitrag aus dem Verkauf von HÜS bzw. FA zur Gesamten Wertschöpfungskette des Stahlwerks, bzw. der Stromproduktion berücksichtigt. Da dieser sehr klein ist, wird er meist vernachlässigt (Vgl. Vereinigung der Österreichischen Zementwerke (VÖZ), 2014, S. 5). Trotz der so erzielbaren vorteilhafteren Umweltbilanz von Betonen mit Anteilen aus HÜS und FA sollte unbedingt deren eingeschränkte Verfügbarkeit beachtet werden (Vgl. Juhart, Baldermann, *u. a.*, 2015, S. 15).

Neben den ökologischen Aspekten der teilweisen Substituierung von PZ durch HÜS bietet dessen Verwendung auch Möglichkeiten Schädigungsmechanismen in Bezug auf die Dauerhaftigkeit des (Spritz-) Betons entgegenzuwirken (Siehe Kapitel 5 auf Seite 26).

Der in den vorliegenden Untersuchungen verwendete HÜS (HÜS-4500) ist sehr fein und hat einen ähnlichen mittleren Korndurchmesser und spezifische Oberfläche wie die verwendeten Zemente.

Beim Stoff MEF-AHWZ-KO handelt es sich um ein bereits werksseitig gemischtes Kombiprodukt aus HÜS, FA & Kalksteinmehl, welches in ähnlicher Zusammensetzung bereits in der Praxis zur Herstellung von Spritzbeton mit reduziertem Versinterungspotential genutzt wurde (Vgl. Thumann, Hartmaier und Kusterle, 2015).

6.1.3 Microsilica

Microsilica sind Anfallsprodukte der Abgasreinigung bei Gewinnung von Silicium und Siliciumlegierungen im elektrischen Lichtbogenofen. Hauptbestandteil von Microsilica ist sehr feinkörnige, amorphe Kieselsäure. Die extrem hohe Feinheit und große spezifische Oberfläche trägt zu einer hohen puzzolanischen Reaktivität bei. Im Laufe des Hydratationsprozesses mit PZ bildet sich Microsilica mit Calciumhydroxyd zu C-S-H Phasen um. Diese sind, ähnlich wie bei FA, deutlich calciumärmer als bei reinem PZ (Vgl. Stark und Wicht, 2013, S. 46; zit.n. Locher, 1988).

Bei sehr hohem Anteil an Microsilica wird bei der Hydratation sehr viel Calciumhydroxyd gebunden, was den Beton in der Folge anfälliger gegenüber Korrosion, z.B.: durch Chloride, macht (Abbildung 36). In vielen Regelwerken wurde deshalb der maximale Anteil von Microsilica begrenzt. Die Österreichische Richtlinie Spritzbeton (2009) beschränkt die Zugabe von Silicastaub bei 11 M% des BM.

Das in den Untersuchungen verwendete Microsilica MIF-MS-Q1 ist ein extrem feines Microsilica mit einem sehr kleinen mittleren Korndurchmesser von 0,15 µm. Bei diesem Stoff führte eine Messung der

Ausgangsstoffe

KGV mittels Laserdiffraktometer bei trockener Dispergierung zu unbefriedigenden Ergebnissen. Es ist anzunehmen, dass die Partikel bereits durch Luftfeuchtigkeit verklumpen und eine trockene Dispergierung für die Messung der KGV ungeeignet ist. Daher wurden für die KGV des Stoffs MIF-MS-Q1 externe Analysedaten herangezogen, für die keine exakte Verfahrensbeschreibung angegeben werden kann.

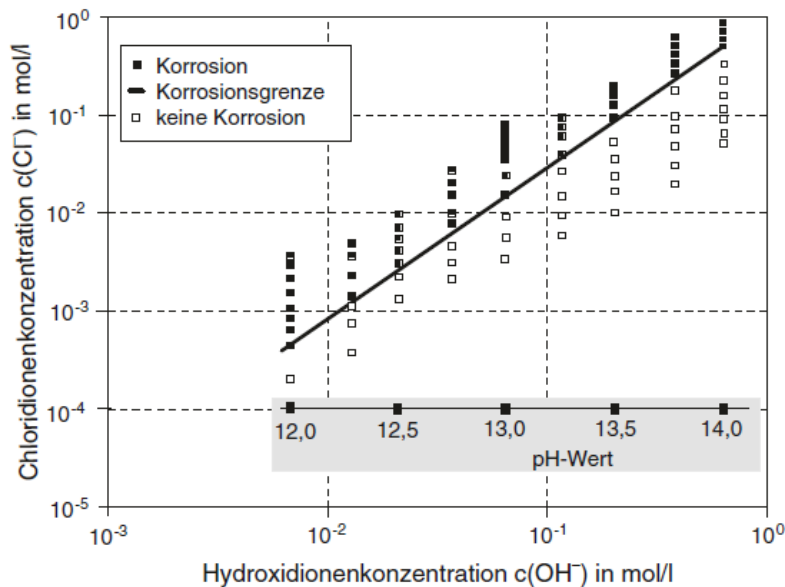


Abbildung 36: Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem Grenzwert der Chloridionenkonzentration zur Verhinderung von Bewehrungskorrosion (Vgl. Breit, 2003, S. 430ff; Stark und Wicht, 2013, S. 277)

6.1.4 Metakaolin

Metakaolin (MK) $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2]$ ist ein pulverförmiger Stoff aus der Gruppe der Puzzolane. Ausgangsstoff für Metakaolin ist Kaolin, welches hauptsächlich (40-70%) aus Kaolinit $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ besteht. Die Nebenbestandteile von Kaolin sind unter anderem Quarz, Muskovit $[\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ und Rutil $[\text{TiO}_2]$. Die Herstellung von MK erfolgt durch einen Brennvorgang, bei dem das Kaolin auf 650-900°C erhitzt wird (Vgl. Rashad, 2013, S. 305).

„Beim Erhitzen von Kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht zunächst unter H_2O -Abgabe ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, das als Metakaolinit bezeichnet wird.“ (Salmang und Scholze, 2007, S. 267)

Durch die Hitzebehandlung (Kalzinierung) wird die Struktur des Kaolins aufgebrochen und die Aluminium- und Siliziumoxidschichten verlieren ihre bisherige Ordnung. Durch die beschriebene Dehydroxylierung und Störung resultieren die puzzolanischen bzw. latent hydraulischen Eigenschaften von MK (Vgl. Barnes und Bensted, 2002, S. 565).

In der Industrie erfolgt die beschriebene Hitzebehandlung nach (Nass-) Vermahlen des Ausgangsstoffes in Drehrohröfen, ähnlich der Zementherstellung oder mithilfe der sogenannten „Flash Kalzinierung“ (engl.: flash calcination). Dabei wird das nass vermahlene Kaolin für wenige Sekunden einer heißen Gasflamme ausgesetzt. Der Kalzinierungsprozess erfolgt dadurch innerhalb sehr kurzer Zeit und es entstehen amorphe Partikel mit sehr kleinen (wenige Nanometer (nm) großen), internen Luftporen (Vgl. Gysau, 2006, S. 52).

Ausgangsstoffe

Die Mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Metakaolins (MIF-MET-SF) wurde mittels Quantitativer Röntgendiffraktometrie (QXRD) an der Technischen Universität Graz bestimmt und ist in untenstehender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 9: Mineralogische Zusammensetzung des verwendeten MK (Angaben in M%)

Amorph	94,7
Kaolinit	2,8
Serizit	1,0
Anatas	0,9
Quarz	0,3
Plagioklas	0,3

Dabei zeigt sich die amorphe Struktur des verwendeten Metakaolins, die herstellungsbedingt durch das Aufbrechen der kristallinen Struktur entstanden ist.

6.1.5 Kalksteinmehle

Kalksteinmehle sind inerte (lat. inertia= Untätigkeit, Trägheit) Füllerstoffe die nicht oder nur im geringen Maße mit den Zementbestandteilen reagieren. Hauptaufgabe der Füllerstoffe ist es, die Zwischenräume zwischen den Zementpartikeln auszufüllen und so den Wasseranspruch zu senken, bzw. die Packungsdichte zu erhöhen. Grundsätzlich kommen als Füllerstoffe viele Gesteinsmehle in Betracht, aufgrund der leichten Mahlbarkeit kommen heute aber fast ausschließlich Kreide-, oder Kalksteinmehle zur Anwendung. Das Calciumcarbonat im Kalkstein beteiligt sich jedoch auch an den Hydratationsreaktionen des PZ. Unter Anwesenheit von Wasser bildet es gemeinsam mit Tricalciumaluminat (C_3A) Monoaluminatcarbonathydrat ($3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$) oder Hemicarboaluminathydrat (Vgl. Matschei, Lothenbach und Glasser, 2007; Vgl. Stark und Wicht, 2013, S. 46).

In dieser Untersuchung wurden vier Kalksteinfüller unterschiedlicher Feinheit verwendet.

MEF-CAL-100 hat einen mittleren Partikeldurchmesser von ca. 5 μm und kann somit „größere“ Zwischenräume zwischen den Zementpartikeln ausfüllen. Die spezifische Oberfläche nach BET ist nur etwas größer als die von den verwendeten Zementen. Im Gegensatz dazu hat das zweite Kalksteinmehl MIF-CAL-EGU einen viel kleineren mittleren Durchmesser und eine fast doppelt so hohe BET-Oberfläche als die verwendeten PZ. So kann es als Mikrofüller noch kleinere, verbleibende Zwischenräume ausfüllen.

MIF-CAL-BET ist von der KGV her, zwischen den beiden erstgenannten Kalksteinmehlen anzusiedeln. Besonderheit dieses Kalksteinmehls ist jedoch die spezielle Oberfläche, welche es unmittelbar nach Wasserzugabe sehr fließfähig macht. Dadurch ist eine Reduktion des W/B Verhältnisses bei gleicher Verarbeitbarkeit möglich. In eigenen durchgeführten Laborversuchen wurde dies ebenso, wie ein starker Rückgang dieses Effekts nach relativ kurzer Zeit, beobachtet. Da jedoch bei Spritzbeton, aufgrund langer Anfahrtszeiten, häufig eine lange Konsistenzhaltung erforderlich ist, muss die Eignung dieses Stoffes für Spritzbeton gesondert bewertet werden.

MIF-CAL-7600 ist ein weißer pulverförmiger Stoff, der von einem Industriepartner des ASSpC Forschungsprojekts zur Verfügung gestellt wurde. Hauptbestandteil ist nach eigener XRD- Untersuchung

Ausgangsstoffe

das Mineral Calcit [$\text{Ca}(\text{CO}_3)$]. Eine Untersuchung der BET- Oberfläche ergab einen sehr hohen Wert von $48 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Wasseranspruch dieses Stoffes konnte aufgrund einer kleinen Probenmenge zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit noch nicht untersucht werden.

6.1.6 Quarzmehle

Quarzmehle gehören, wie Kalksteinmehle, in die Gruppe der inerten Füllerstoffe. Sie werden durch Nass- oder Trockenvermahlung von Quarzsanden hergestellt. Hauptanwendung von Quarzmehlen ist wärmebehandelter UHPC. Die bei RT inerten Quarzkörner beteiligen sich bei sehr hohen Temperaturen an der Hydratation und bilden C-S-H Phasen. Als Maß für die Reaktivität von Quarzmehlen gilt der Amorphisierungsgrad. Dieser kann mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. Je höher dieser ist, desto schneller und bei niedrigeren Temperaturen reagieren die Quarzpartikel. (Vgl. Salmang und Scholze, 2007, S. 490; Vgl. Bergmeister, Fingerloos und Wörner, 2009, S. 130).

Da im Tunnelvortrieb eine Wärmebehandlung nicht in Frage kommt, können Quarzmehle in Spritzbetonrezepturen „nur“ als Füllerstoffe zur Anwendung kommen. Zudem sind bei deren Einsatz wegen der potentiellen Gesundheitsgefahr (Silikose) für den Menschen beim Einatmen von kristallinem Siliziumdioxid (Vgl. Kern, List und Hörhammer, 1977, S. 232) besondere Schutzvorkehrungen (Schutzausrüstungen für Arbeiter, spezielle Absaugeinrichtungen), zu treffen (Vgl. Kusterle *u. a.*, 2014, S. 325).

Das in den Untersuchungen verwendete Quarzmehl (QZ-16900) hat einen etwa doppelt so großen mittleren Korndurchmesser wie die verwendeten Zemente. Demnach ist es geeignet um Zementpartikel zu substituieren, nicht aber um kleine Hohlräume zwischen den Zementpartikeln auszufüllen und so die PD des Korngemisches zu erhöhen. Laut Herstellerangaben ist das Quarzmehl durch Trockenvermahlung hergestellt und chemisch inert. Der SiO_2 - Anteil liegt bei $>98 \text{ M}\%$.

6.1.7 Gesteinskörnungen für Mörtel und Beton

Für die Herstellung von Mörtelprismen im Labor wurde als Zuschlag ein quarzreicher Sand der Kornfraktion 0-4 mm verwendet. Für Nassspritzbeton im Tunnelbau kommt meist Zuschlag der Kornfraktion 0-8 mm zum Einsatz. (Vgl. Höfler, Schlumpf und Jahn, 2012; Vgl. Kusterle *u. a.*, 2014, S. 335).

Ausgangsstoffe

Tabelle 10: Verwendete pulverförmige Ausgangsstoffe und ihre Eigenschaften

Bez.	Stoffart	ρ_k [g/cm ³]	BET [m ² /g]	Blaine [cm ² /g]	n _w (nach ME-Verfahren) [V%]	DF (28d) f _{ck,28} [N/mm ²] Al _{28d}	d ₅₀ [μm]	Stoffgruppe
CEM-HOCH	CEM I 52,5R	3,16	1,32	5300	49,7	≥52,5	7,1	Zemente (CEM)
CEM-SRO	CEM I 52,5N C ₃ A frei	3,26	0,96	4193	44,4	≥52,5	8,0	
MEF-HÜS-4500	Hüttensand	2,91	0,91	3919	46,0	-	8,6	Hüttensand (HÜS) /AHWZ
MEF-AHWZ-KO	Hüttensand+Flugasche+Kalkstein	2,81	1,29	3394	38,1	≈0,95 ³	14,9	
MEF-CAL-100	Kalksteilmehl	2,76	1,68	4785	36,2	-	5,0	Mesofüller (MEF)
MEF-QZ-16900	Quarzmehl	2,67	2,62	3944	45,1	-	13,6	
MEF-FA-EFA	Flugasche	2,35	1,46	2824	32,2	-	11,9	
MIF-MS-Q1	Microsilica	2,2	18,0 ⁴	6740	43,2	-	0,2	Microfüller (MIF)
MIF-MET-SF	Metakaolin	2,47	8,59	28273	68,0	-	2,1	
MIF-CAL-EGU	Kalksteilmehl	2,72	5,65	8186	43,2	-	1,2	
MIF-CAL-7600	Kalksteilmehl	≈2,7	48,0	-	-	-	-	
MIF-CAL-BET	Kalksteilmehl	2,70	2,2	-	38,5	-	2,2	

³ lt. Datenblatt Hersteller

⁴ Mittelwert lt. Datenblatt Hersteller

Ausgangsstoffe

Die massenbezogene, spezifische Oberfläche wurde mittels BET- und *Blaine* Analyse am Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie an der Technischen Universität Graz bestimmt.

Die Korngrößenverteilungen (KGV) wurden, mit Ausnahme des Microsilicas MIF-MS-Q1 mittels Trockendispergierer und Laserbeugungssensor (System HELOS/RODOS der Fa. Sympatec GmbH) in einem Messbereich von 0,45-875 μm am Institut für Prozess- und Partikeltechnik (IPPT) an der Technischen Universität Graz gemessen und sind in nachfolgenden Abbildungen (Diagramm 1-Diagramm 3) dargestellt.

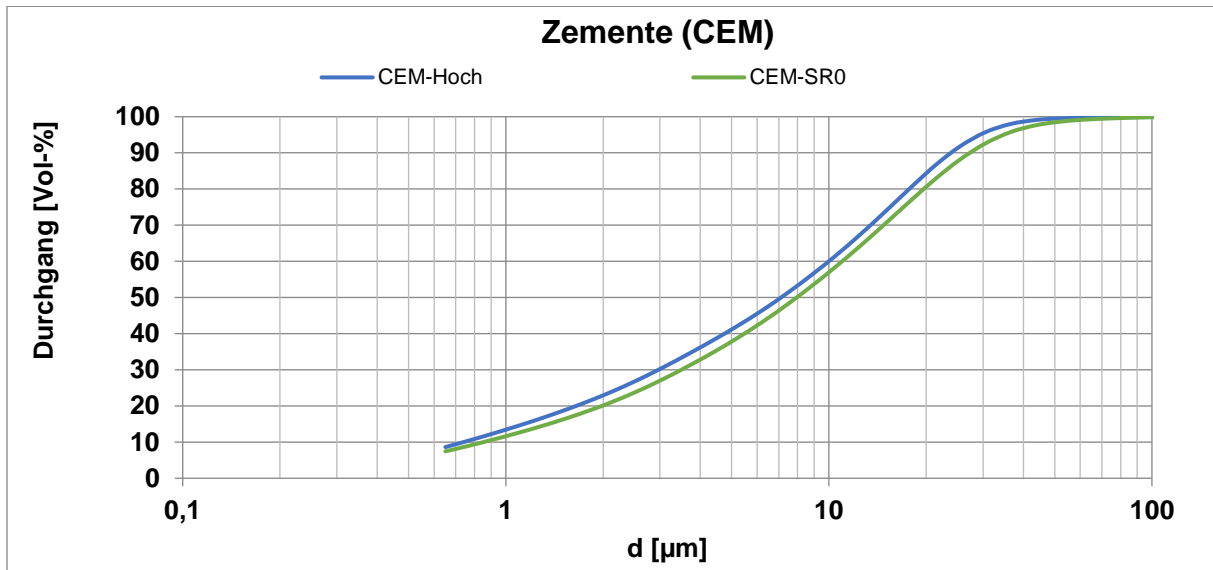


Diagramm 1: KGV Stoffgruppe CEM

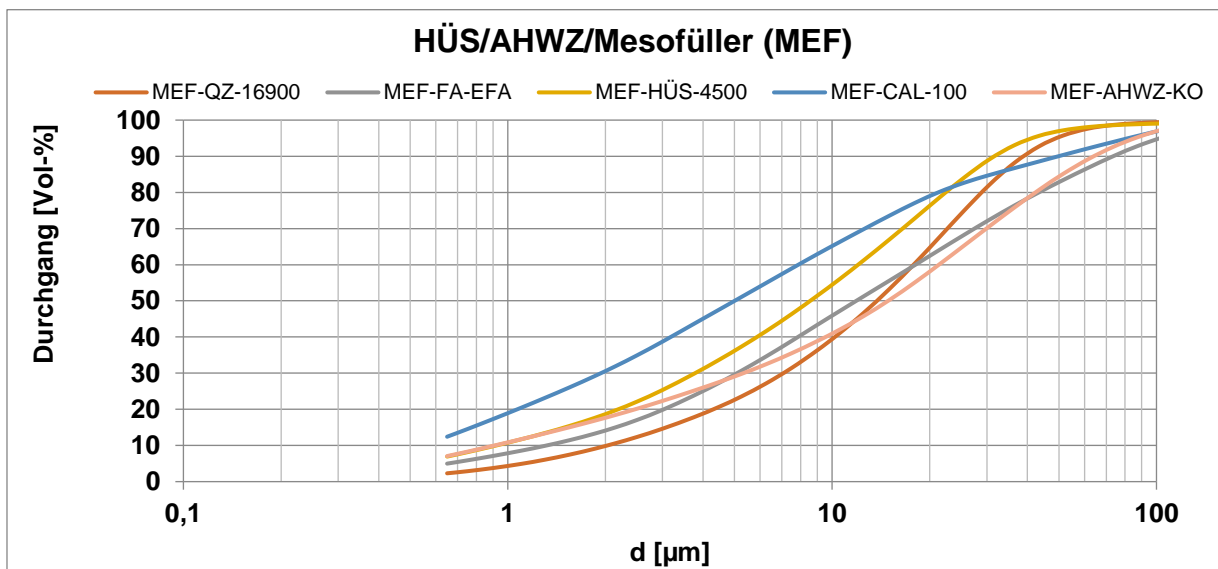


Diagramm 2: KGV Stoffgruppe HÜS/AHWZ/MEF

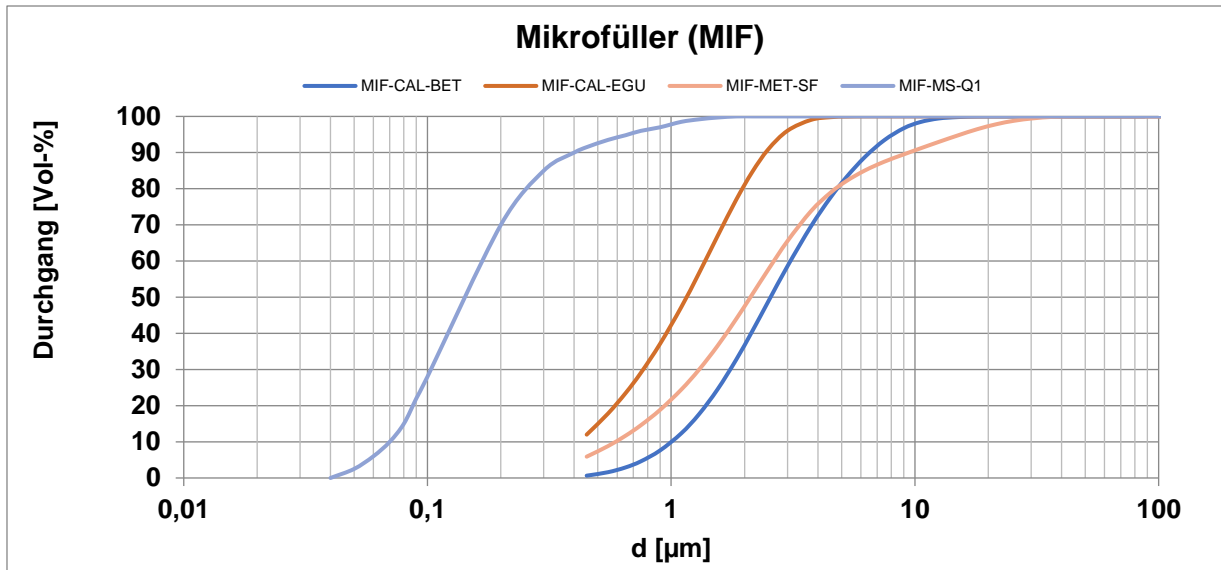


Diagramm 3: KGV Stoffgruppe MIF

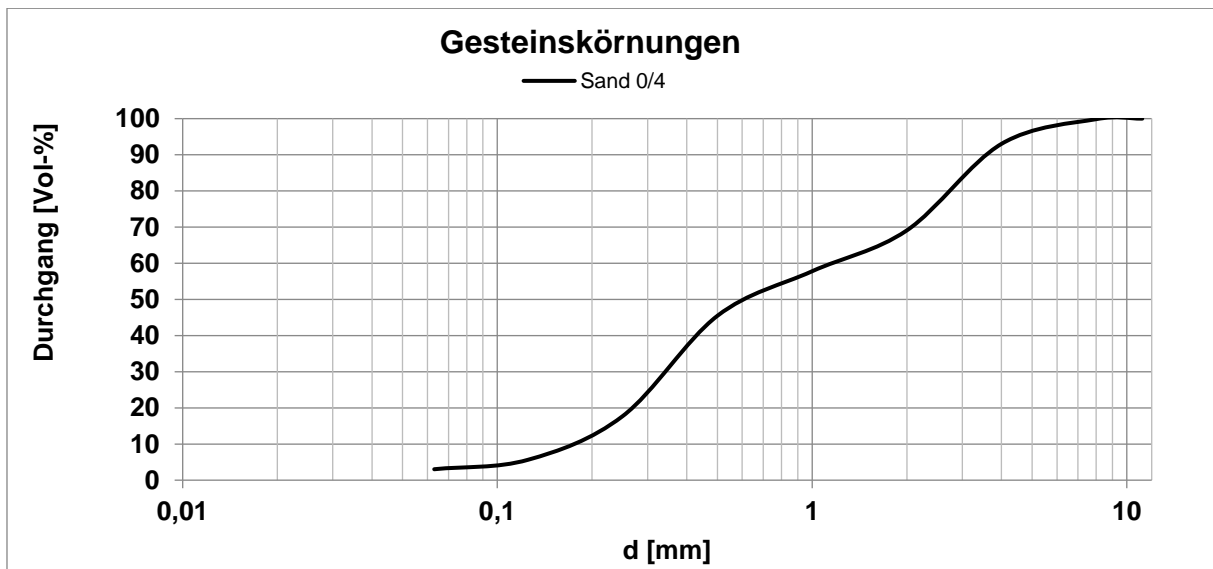


Diagramm 4: Stoffgruppe Gesteinskörnungen

6.2 Fließmittel

Für die Durchführung einiger Laborversuche wurde ein hochwirksames Fließmittel (engl. superplastizier) auf Basis von Polycarboxylathether verwendet. Die Herstellerangaben sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Kenngrößen und Eigenschaften des verwendeten FM⁵

Dichte	ρ	1,05 +/-0,02	[g/cm ³] bei+20 °C
pH - Wert		5,50 +/-1,00	
Form		flüssig	
Farbe		braun	

6.3 Erstarrungsbeschleuniger

Als Erstarrungsbeschleuniger kam für die beschriebenen Untersuchungen ein alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger der neuesten Beschleunigergeneration auf Basis von Aluminiumsulfat zur Anwendung. Die Herstellerangaben sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Kenngrößen und Eigenschaften des verwendeten EB ⁵

chemische Basis	wässrige Suspension von Aluminiumsalzen	
Gleichmäßigkeit	homogene, thixotrope Suspension	
Farbe	weiß bis hellbraun	
Dichte	1,47 +/-0,03	[kg/dm ³] bei +20 °C
Feststoffgehalt	58,5 +/-3,0	[%]
pH- Wert	3,0 +/-1,0	
Alkaligehalt (Na ₂ O- Äquivalent)	≤ 1,0	[M%]
wasserlöslicher Chloridgehalt	< 0,1	[M%]

⁵ lt. Datenblatt Hersteller

7.1 Experimentelle Bestimmung der Packungsdichte

Zur Messung des Wasseranspruchs bzw. der Feststoffpackungsdichte der pulverförmigen Stoffe wurde das modifizierte Marquardt-Verfahren (Siehe Abschnitt 1.7 auf Seite 9) angewandt. Die untenstehende Abbildung 37 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau.

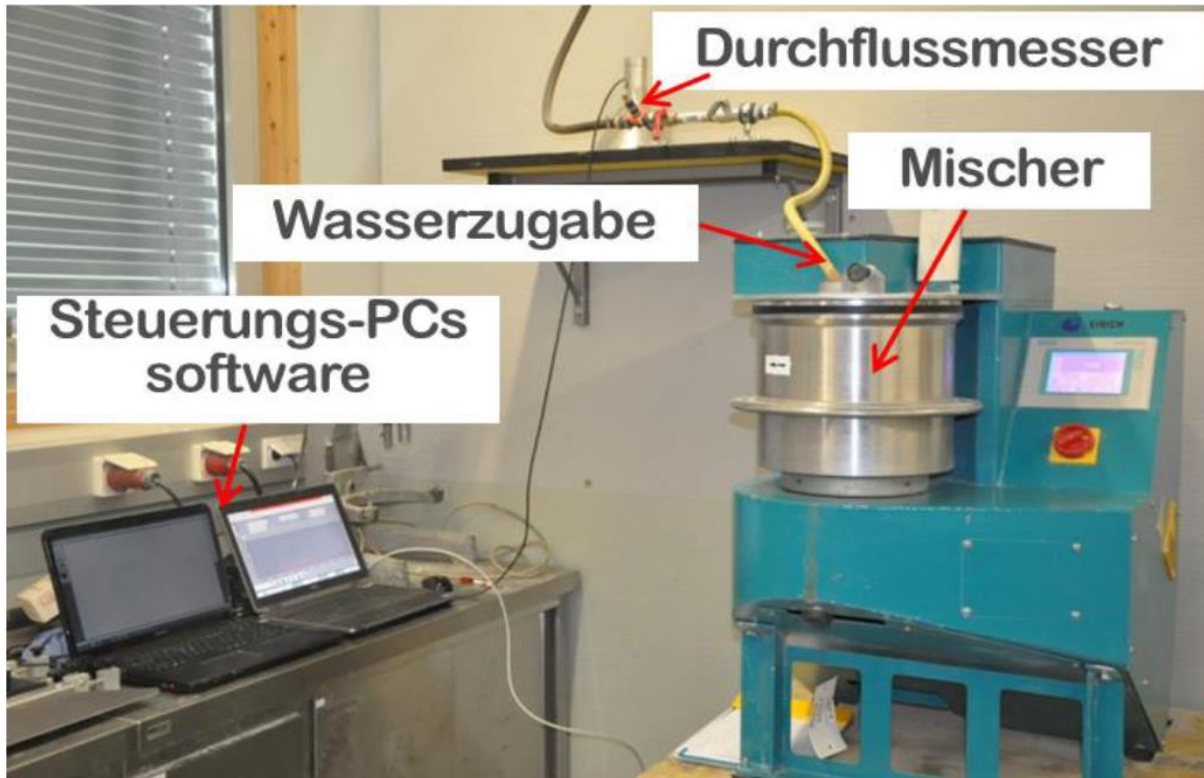


Abbildung 37: Versuchsaufbau zur Messung der Leistungsaufnahme des Mixers bei gesteuerter Wasserzugabe (David, 2014, S. 55)

Zur Bestimmung des Sättigungspunkts (SP) wurde ein Mischer (Eirich Mischer R01) verwendet, der in der Lage ist, die Leistungsaufnahme des Mixers während des Durchmischens der Paste, bestehend aus Zement und/oder anderen pulverförmigen Stoffe und Wasser in Echtzeit zu protokollieren. Wie in Abschnitt 1.7 auf Seite 9 erläutert, tritt die weitgehende Dispergierung aller Feststoffpartikel dann ein, wenn der Mischer die höchste im Versuch gemessene Leistungsaufnahme benötigt. Die Wasserzugabe erfolgte während des Mischvorgangs bis zum Erreichen des SP kontinuierlich mithilfe eines Schlauchs über die obere Einfüllöffnung des Mixers. Die dabei zugeführte Wassermenge wurde mittels einer Messuhr, sowie eines Computerprogramms aufgezeichnet.

Diese Methodik kann zur Bestimmung des Wasseranspruchs von Einzelstoffen und zur Ermittlung von Stoffkombinationen mit hoher Packungsdichte, in Versuchsreihen, verwendet werden.

7.2 Herstellung und Prüfung der Probekörper für die Druckfestigkeitsprüfungen

Für die Herstellung von Probekörpern im Labor zur Messung der Druckfestigkeit zu unterschiedlichen Zeitpunkten musste ein geeigneter Versuchsablauf festgelegt werden, da aufgrund des Einsatzes von EB eine herkömmliche Herstellung nicht möglich ist.

Versuchsaufbauten

Als Probekörper dienen Prismen im Format 40x40x160 mm. In Tabelle 13 ist die Vorgehensweise bei der Herstellung der Prismen angeführt.

Für die Herstellung von 3 Prismen wurden insgesamt 600 g BM, 1200 g quarzreicher Sand der Körnung 0-4mm und herkömmliches Leitungswasser als Anmachwasser verwendet. Als Zusatzmittel wurde ein Fließmittel auf Basis von Polycarboxylatether in konstanter Dosierung von 1 M% des Bindemittels verwendet. Als EB kam ein alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger auf Basis von Aluminiumsulfat in einer Dosierung von 6 M% des BM zum Einsatz.

Tabelle 13: Mischregime zur Herstellung beschleunigter Mörtelprismen

1	Vorlegen der Wassermenge (herkömmliches Leitungswasser mit einer Temp. 20°C) inkl. FM in das Mischgefäß
2	Zugabe des gesamten Feststoffs (Bindemittel + Zuschlag)
3	60 Sek. Mischen bei Stufe I (≈ 150 U/min)
4	30 Sek. Abkratzen der Rückstände an den Wandungen des Mischgefäßes und des Rührers
5	30 Sek. Mischen bei Stufe I (≈ 150 U/min)
6	AFM (ohne Verdichtungsstöße) bzw. AM (mit 15 Verdichtungsstößen) mit Hägermann Konus, auf trockener Glasplatte messen
7	10 Min. Wartezeit
8	15 Sek. EB Zugabe bei gleichzeitigem Mischen auf Stufe II (≈ 300 U/min)
9	Händisches Einbringen in die Prismenschalung (40x40x160 mm) - 30 Sek. Verdichtung auf Rütteltisch
10	Abziehen des überschüssigen Materials und Abdecken mit einer Glasplatte
11	Feuchtlagerung bis zur Prüfung (6h, 1d, 28d, 56d) bei 20°C und 90-100% Rel. LF



Abbildung 38: Verwendeter Mörtelmischer (Hobart Mischer)

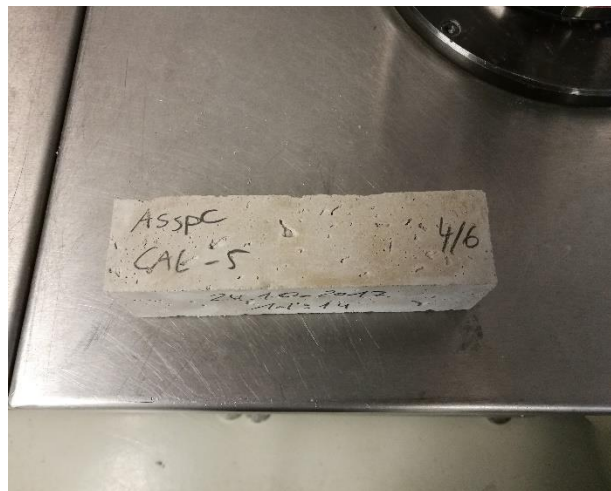


Abbildung 39: Ausgeschaltetes Mörtelprisma im Format 40x40x160mm vor der DF- Prüfung

Die Prüfung der Druckfestigkeit erfolgte mit einer elektronisch gesteuerten Prüfmaschine. Die Prüfgeschwindigkeit bei der Prüfung der DF im Alter von 6h betrug ca. 0,30 MPa/Sek. Die Werte der 1d, 28d und 56d DF wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1,5 MPa/Sek ermittelt.

7.3 Messung der Verarbeitbarkeit von Mörtelmischungen

Im Zuge der Herstellung der Mörtelprismen (Siehe Abschnitt 7.2, Tabelle 13) wurde das Ausbreitfließmaß (AFM) und das Ausbreitmaß (AM) als Kenngröße für die Verarbeitbarkeit gemessen.

Das Ausbreitfließmaß wurde in Anlehnung an ÖNorm EN 196-1 mittels Hägermann Konus auf trockener Glasplatte, aber ohne Verdichtungsstöße gemessen. Der Konus wurde auf die Glasplatte gesetzt, zur Hälfte mit Mörtel gefüllt und mittels geeignetem Stößel verdichtet. Anschließend wurde der Konus vollständig gefüllt, wieder verdichtet und überschüssiges Material mit Hilfe einer Kelle abgezogen. Der gefüllte Konus wurde danach händisch von der Glasplatte nach oben weggezogen. Nach dem das Gemisch zum Stillstand gekommen war, wurde der Durchmesser des Fließkuchens an zwei normal zueinanderstehenden Stellen gemessen und der Mittelwert daraus gebildet.

Das Ausbreitmaß wurde im Anschluss an das Ausbreitfließmaß nach 15 Verdichtungsschlägen am Ausbreitmaßtisch bestimmt.

7.4 Ermittlung der volumenspezifischen Oberfläche

Wie in Kapitel 10.1 auf Seite 63 beschrieben, wurde die kugelförmige, volumenspezifische Oberfläche aus den KGV berechnet. Die Parameter β_p und E_p der einzelnen Stoffe wurden nach *Okamura* in der Konfiguration wie in *Hunger* u. a. (2009) ermittelt (Siehe Absatz 1.5 auf Seite 5).

Für jede Fließgerade wurden 4 Einzelversuche durchgeführt. Mit jedem Versuch wurde das V_w/V_p Verhältnis variiert. Das Wasser, herkömmliches Leitungswasser bei 20°C, wurde in die befeuchtete Rührschüssel des Mixers (kleiner Hobart Mischer) vorgelegt. Anschließend wurde der zu bestimmende pulverförmige Stoff (ca. 1200g) mithilfe einer Handschaufel in den Mischer gegeben und 30 Sekunden bei geringer Geschwindigkeit (ca. 150 U/min) gemischt. Danach wurde für 30 Sek., mithilfe eines Löffels, eventuell verklumpte Rückstände der Paste vom Mischgefäß und dem Rührer abgekratzt. Nach einer kurzen Pause (30 Sek.) wurde der Leim, wiederum bei ca. 150U/min weitere 180 Sek. gemischt. Mit dem so hergestellten Leim wurde das Ausbreitfließmaß (AFM) auf trockener Glasplatte mit dem Hägermann Konus nach ÖN EN 196-1, aber ohne Verdichtungsstöße, bestimmt und das benötigte Gemisch entsorgt. Nach Reinigen und Trocknen der Glasplatte und des Hägermann Konus erfolgte rasch eine erneute Bestimmung des AFM mit der zweiten Hälfte des vorhin gemischten Leims. Aus den gewonnenen Werten der AFM wurde je V_w/V_p Verhältnis ein Mittelwert $\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)$ gebildet (Vgl. Hunger und Brouwers, 2009). Durch die so gewonnenen 4 Punkte wurde eine Regressionsgerade im Format $y=k*x+d$ gelegt und daraus die Parameter E_p und β_p abgelesen.

Versuchsaufbauten

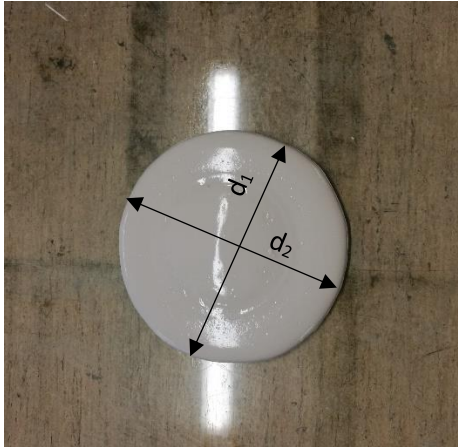


Abbildung 40: Versuch zur Bestimmung des Ausbreitfließmaßes eines Leims aus einem pulverförmigen Stoff und Wasser

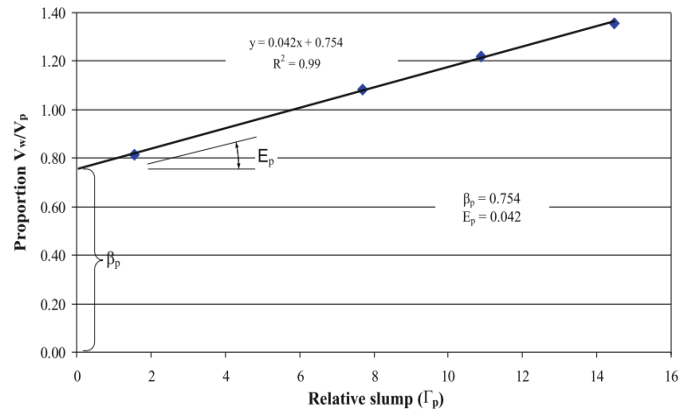


Abbildung 41: Prinzip des Experiments zur Bestimmung der Parameter β_p und E_p durch Variation des Wasser/Pulver- Gesamtvolumen Verhältnis (Hunger und Brouwers, 2009, S. 49)

Anschließend kann unter der Annahme eines konstanten Parameters für die Wasserfilmdicke von $\delta = 2,49 \cdot 10^{-6}$ [cm], für alle Stoffe, der Formfaktor (ξ) für den Einzelstoff bestimmt werden. Die errechnete volumenspezifische Oberfläche, genannt a_{tot} , je Kubikzentimeter, kann durch Multiplikation des Formfaktors mit der kugelförmigen Oberfläche, aus der KGV, ermittelt werden. Diese Oberfläche stellt die Grundlage für die weiteren Überlegungen zur Wasserfilmdicke und dem Ausbreitfließmaß von Mischungen, bestehend aus mehreren pulverförmigen Stoffen und Wasser dar.

8 Optimierung der Feststoffpackungsdichte des Bindemittelleims

Ziele der Optimierung der Packungsdichte des (Spritz-) Betons sind:

- Dichtes Gefüge: Daraus resultieren ein kleiner Hohlraumgehalt, niedriger Wasseranspruch und positive Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit
- Substituierung von Zementanteilen durch Stoffe mit niedrigem GWP bzw. PE

Um dies zu erreichen wird speziell die Zusammensetzung des Feinstoffbereichs, optimiert. Einerseits werden sehr feine Stoffe mit kleinem mittleren Korndurchmesser (d_{50}) eingesetzt, um bestehende Hohlräume zwischen den Zementpartikeln auszufüllen. Andererseits wird durch Substitution von Zement durch Stoffe, welche eine Feinheit in der Größenordnung von Zement aufweisen, der Anteil an Zement verringert (Abbildung 42). Diese sogenannten Meso- oder Eco- Füller sollen in der Herstellung wenig Ressourcen verbrauchen und einen niedrigen Wasseranspruch aufweisen. Durch den zusätzlichen Einsatz von Fließmitteln, z.B.: auf Basis von Polycarboxylatether, kann der Wasserbedarf der Mischung weiter gesenkt werden und auch die Konsistenzhaltung beeinflusst werden (Vgl. Juhart, Baldermann, u. a., 2015, S. 20). Im Hinblick auf eine möglichst ressourcenschonende Rezeptur ist dabei jedoch der hohe PEI von (PCE-) Fließmitteln zu beachten.

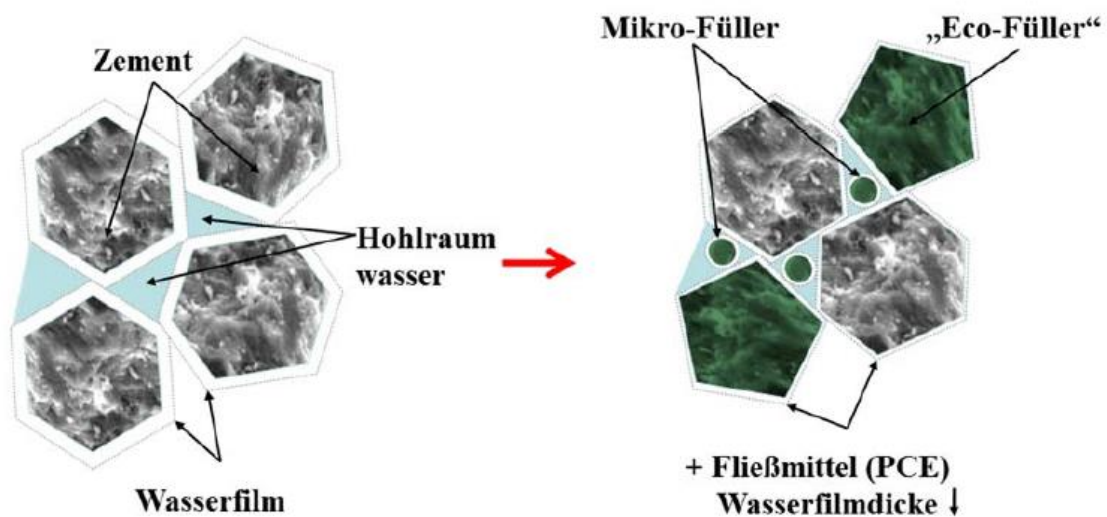


Abbildung 42: Prinzipdarstellung der PD Optimierung sowie der daraus möglichen Portlandzementsubstitution (Juhart, David, u. a., 2015, S. 1025)

Neben der Charakterisierung der Ausgangsstoffe auf ihren Wasseranspruch erfolgte eine Versuchsreihe mit Gemischen aus Zement und anderen pulverförmigen Stoffen um eine Veränderung des Wasseranspruchs, durch die Zugabe von puzzolanischen, latent hydraulischen oder inerten Meso- und Mikrofüllern, zu vermessen. Anschließend erfolgte eine Berechnung der PD mittels eines von Fennis (2010) erstellten und an der Technischen Universität Graz weiterentwickelten CIPM Programms (Nazmi, 2015). Beim Vergleich der Ergebnisse fällt auf, dass bei der Verwendung des Mikrofüllers MIF-MS-Q1, die mittels CIPM berechneten Werte um ca. 3% über den gemessenen lagen (Mischung 3&5). Wurde zusätzlich zu MIF-MS-Q1 auch MIF-CAL-BET verwendet, so gleicht sich die Differenz nahezu aus (Mischung 7). Die Mischung welche MIF-CAL-BET und MIF-MET-SF anstatt MIF-MS-Q1 beinhaltet (Mischung 6) weist rechnerisch einen höheren Wasseranspruch auf, als mittels MM- Verfahren gemessen wurde.

Optimierung der Feststoffpackungsdichte des Bindemittelleims

Daraus lässt sich schließen, dass die CIPM Berechnung MIF-MS-Q1 und MIF-CAL-BET nicht optimal berücksichtigt. Da bei der Berechnung des Wasseranspruchs der eine Stoff etwas höher und der andere etwas niedriger veranschlagt wird, heben sich die beiden Differenzen in Mischung 7 nahezu auf. Beim Stoff MIF-MS-Q1 handelt es sich um ein extrem feines Mikrosilika, bei welchem die gemessene KGV scheinbar nicht mit der tatsächlich in der Mischung dispergierten Partikelverteilung übereinstimmt (Siehe Kapitel 10.1 auf Seite 63). MIF-CAL-BET ist ein sehr feines Kalksteinmehl, dessen Oberfläche speziell behandelt wurde, um es bei Wasserzugabe fließfähiger zu machen. Die Wirkung ist ähnlich wie bei der Zugabe von Fließmittel einzuschätzen. *Fennis* (2010, S. 151) gibt in ihrer Arbeit die den Interaktionskoeffizienten für Mischungen mit FM mit $C_b = 0,2$ an. Dies wurde bei den Mischungen mit MIF-CAL-BET berücksichtigt. Die Abweichung zu den gemessenen Werten zeigen für diesen Stoff aber noch weiteres Optimierungspotenzial. Für alle anderen Mischungen zeigten sich mit einer maximalen Abweichung von maximal 3,37% eine sehr gute Korrelation zwischen den beiden Verfahren. Somit ist eine realitätsgetreue Optimierung der Mischungszusammensetzung des (Zement-) Leims mittels des verwendeten CIPM Programms gut realisierbar.

Optimierung der Feststoffpackungsdichte des Bindemittelleims

Tabelle 14: Mit MM- Verfahren und CIPM bestimmter Wasseranspruch von Mischungen, bestehend aus mehreren pulverförmigen Stoffen

Mischungsnummer		M%	V%	n _w [V%] ME-Ver- fahren	n _w [V%] CIPM	ρ _{k,mittel} [g/cm ³]	BET [m ² /g]	Δ [%]
1	CEM-HOCH	67	64,35	46,72	45,44	3,04	1,31	+2,74
	MEF-AHWZ-KO	33	35,67					
2	CEM-HOCH	67	64,03	49,38	49,15	3,02	2,01	+0,47
	MEF-HÜS-4500	20	20,75					
	MIF-CAL-EGU	6	6,66					
	MIF-MET-SF	7	8,56					
3	CEM-HOCH	67	63,36	44,47	43,00	2,99	2,67	+3,31
	MEF-HÜS-4500	20	20,54					
	MIF-CAL-EGU	6	6,59					
	MIF-MS-Q1	7	9,51					
4	CEM-HOCH	60	56,80	47,91	47,90	2,99	1,94	-0,02
	MEF-HÜS-4500	18	18,51					
	MEF-CAL-100	11	11,92					
	MIF-CAL-EGU	5	5,50					
	MIF-MET-SF	6	7,27					
5	CEM-HOCH	60	56,30	43,97	42,49	2,97	2,5	+3,37
	MEF-HÜS-4500	18	18,34					
	MEF-CAL-100	11	11,82					
	MIF-CAL-EGU	5	5,45					
	MIF-MS-Q1	6	8,09					
6	CEM-HOCH	50	46,39	44,76	46,78	2,93	1,89	-4,51
	MEF-HÜS-4500	15	15,11					
	MIF-CAL-BET	30	32,57					
	MIF-MET-SF	5	5,93					
7	CEM-HOCH	50	46,05	42,46	42,15	2,91	2,36	+0,73
	MEF-HÜS-4500	15	15,00					
	MIF-CAL-BET	30	32,34					
	MIF-MET-Q1	5	6,61					
8	CEM-HOCH	55	50,78	44,56	46,66	2,92	2,1	-4,71
	MIF-CAL-BET	39	42,14					
	MIF-MET-SF	6	7,09					

Optimierung der Feststoffpackungsdichte des Bindemittelleims

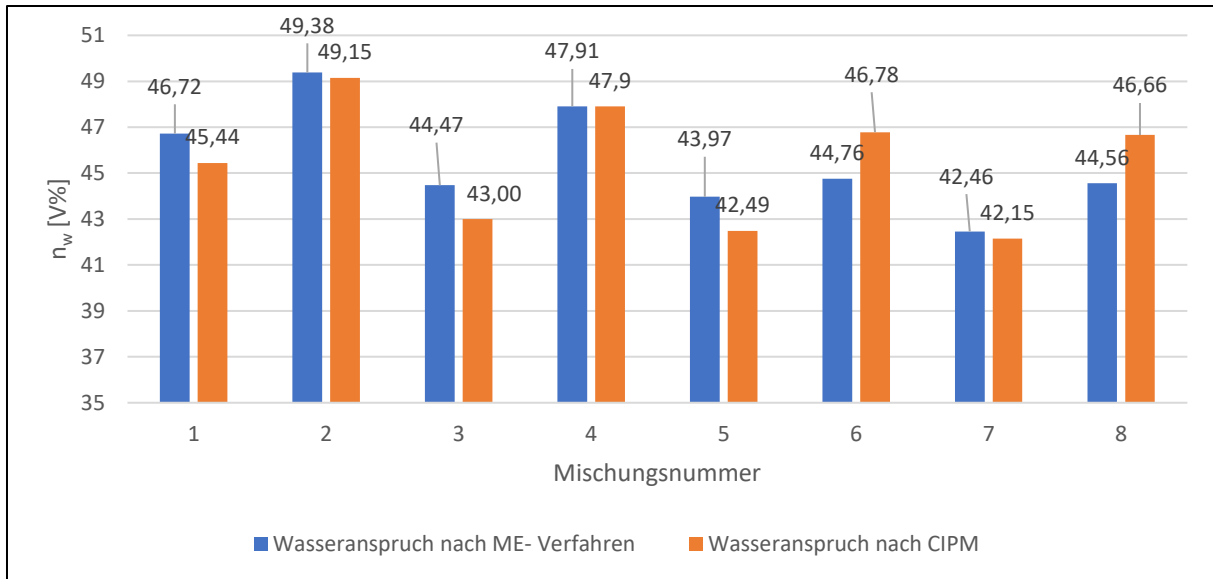


Diagramm 5: Graphische Gegenüberstellung des Wasseranspruchs von Gemischen, bestehend aus mehreren pulverförmigen Stoffen, bestimmt mittels MM- Verfahren und CIPM Berechnung

Das verwendete CIPM Programm ist in der Lage, zeitnah Stoffkombinationen mit bis zu 8 Einzelstoffen systematisch auf ihre Feststoffpackungsdichte zu untersuchen. Für die Berechnungen wurde je ein Zement (CEM-HOCH bzw. CEM-SRO), Hüttsand (MEF-HÜS-4500), ein Mesofüller (MEF-CAL-100) und je 2 Mikrofüller (MIF-CAL EGU und MIF-MS-Q1 bzw. MIF-MET-SF) ausgewählt. In Diagramm 6 bis Diagramm 8 ist das Ergebnis der Berechnungen für ein 5- Stoff System nach absteigender PD dargestellt. Viele Stoffkombinationen mit hoher Packungsdichte enthalten aber entweder gar keinen, oder nur eine unrealistisch kleine Menge an Zement. Diese Mischungen hätten zwar einen sehr geringen Hohlraumgehalt, würden den Anforderungen an die Frühfestigkeit aber nicht genügen, da im Anfangsstadium des beschleunigten Systems hauptsächlich der Zement hydratisiert. Daher wurde ein Mindestzementgehalt von 45 V% festgelegt. Im Hinblick auf eine hohe Dauerhaftigkeit der entwickelten Mischungen, wurden Kombinationen mit wenig Anteil (<15 V%) an HÜS ausgeschlossen, da Mischungen mit HÜS in der Literatur und in vorangehenden Untersuchungen großes Dauerhaftigkeitspotential gezeigt haben (Siehe Kapitel 5 auf Seite 26 . Des Weiteren wurde der maximale Anteil an Feinstfüllern im Bindemittel mit 25 V% begrenzt, um die Verarbeitbarkeit der Mischungen nicht stark zu beeinträchtigen.

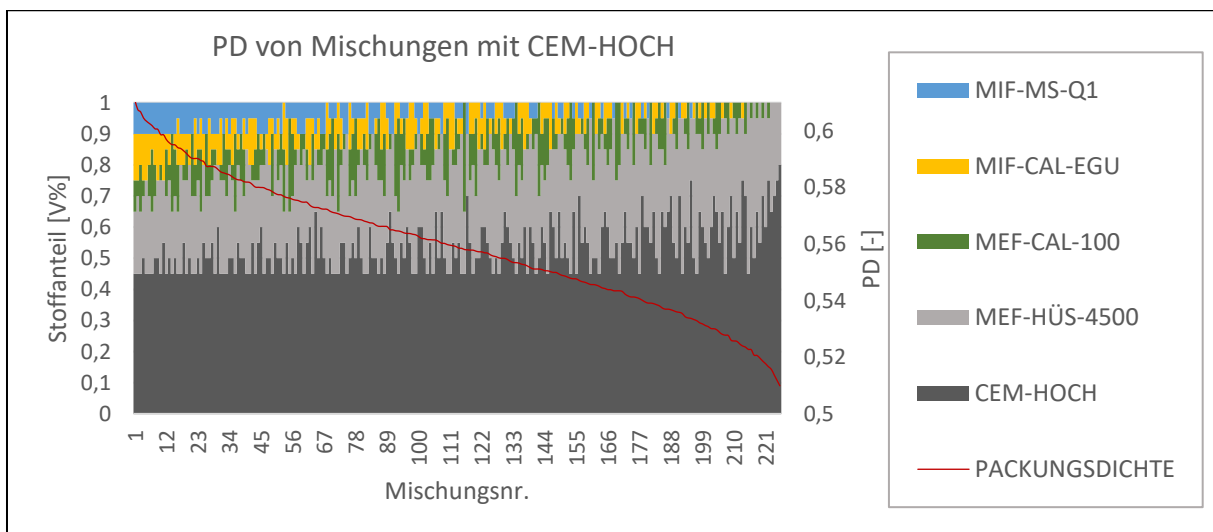


Diagramm 6: Berechnete Stoffkombinationen und ihre Feststoffpackungsdichte von Mischungen mit CEM-HOCH (MIF2: MIF-MS-Q1)

Optimierung der Feststoffpackungsdichte des Bindemittelleims

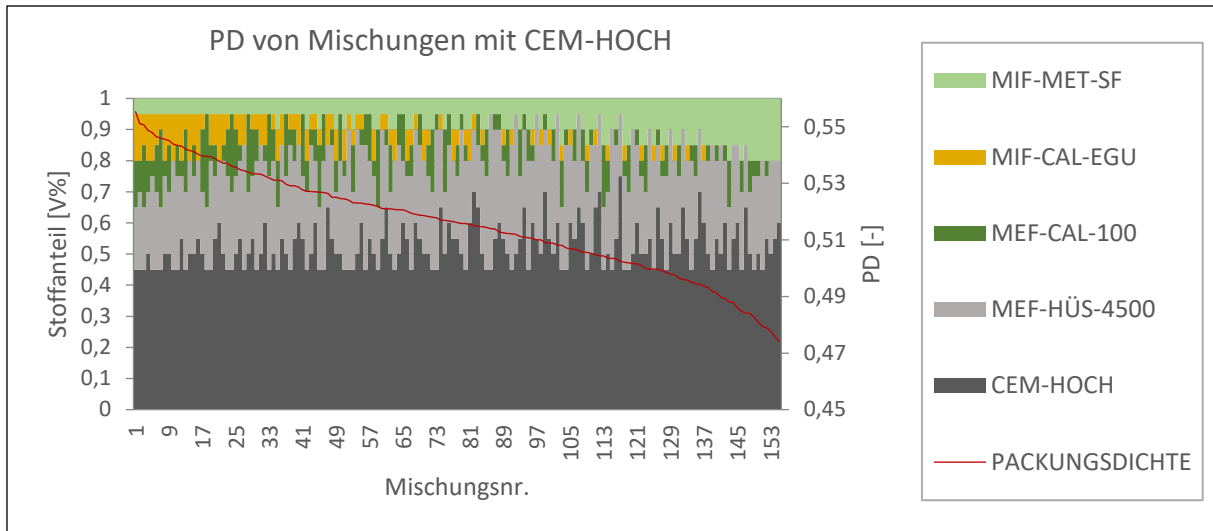


Diagramm 7: Berechnete Stoffkombinationen und ihre Feststoffpackungsdichte von Mischungen mit CEM-HOCH (MIF2: MIF-MET-SF)

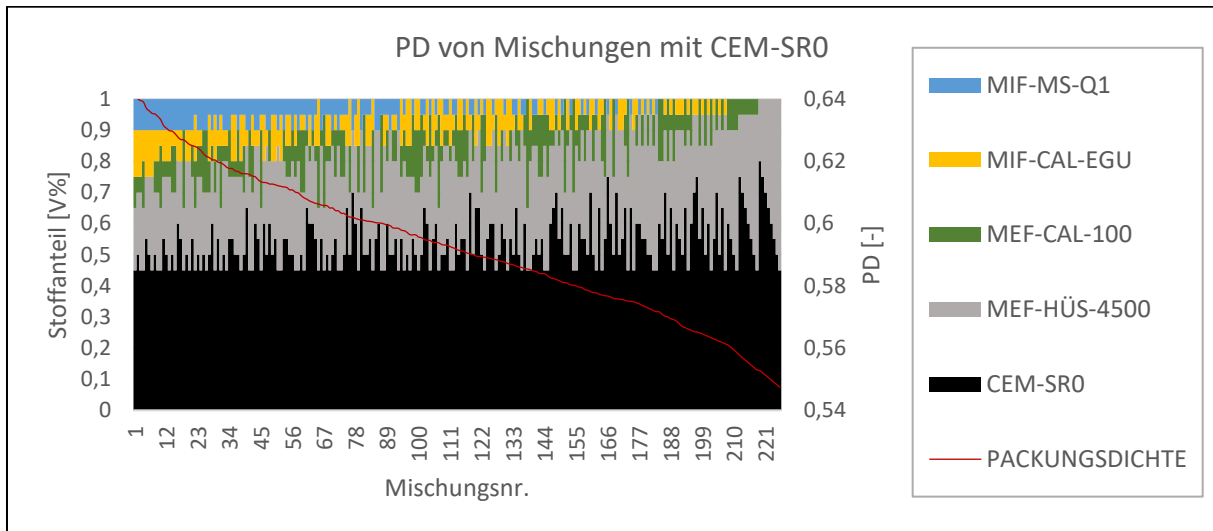


Diagramm 8: Berechnete Stoffkombinationen und ihre Feststoffpackungsdichte von Mischungen mit CEM-SRO

Aus den Berechnungen geht hervor, dass die PD, relativ unabhängig vom verwendeten Zement, mit steigendem MIF- Anteil zunimmt. Eine Ausnahme bildet hier der Stoff MIF-MET-SF. Das Metakaolin zeigt keinen erhöhenden Effekt auf die PD. Die Kombinationen mit CEM-SRO weisen generell höhere Packungsdichten auf.

Aus den berechneten Rezepturen mit hoher PD, in weiterer Folge dichte Packungen genannt, wurden mehrere praktikable Varianten ausgewählt und im Hinblick auf ihre (Früh-) Festigkeitsentwicklung und Fließmaße untersucht. Als Referenzmischungen wurden eine Rezeptur ohne Zusatzstoffe im BM und eine Rezeptur mit 67% Zement und 33% MEF-AHWZ-KO Anteil im BM ausgewählt.

Optimierung der Feststoffpackungsdichte des Bindemittelleims

Tabelle 15: Aus CIPM Berechnungen ausgewählte Stoffkombinationen mit hoher Packungsdichte (dichte Packungen)

Bez.	CEM		HÜS/AHWZ KO		MEF		MIF1		MIF2		PD [-] ⁶	BET [m ² /g] ⁷
	M%	V%	M%	V%	M%	V%	M%	V%	M%	V%		
Ref. CEM- HOCH	100,0	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,503	1,32
Ref. CEM HOCH AHWZ	67,0	64,4	33,0	35,6	-	-	-	-	-	-	0,517	1,31
Dichte Pa- ckung (DP) 1	50,0	46,3	15,0	15,1	15,0	15,9	15,0	16,1	5,0	6,7	0,595	2,80
Dichte Pa- ckung (DP) 2	54,0	50	16,0	16,1	10,0	10,6	13,0	14,0	7,0	9,3	0,593	3,02
Dichte Pa- ckung (DP) 3	54,0	50,5	16,0	16,3	10,0	10,7	13,0	14,1	7,0	8,4	0,532	2,36
Dichte Pa- ckung (DP) 4	60,0	55,3	18,0	18,6	-	-	15,0	16,57	7,0	9,56	0,623	2,85
Le- gende:		CEM- HOCH		CEM- SRO		MEF- AHWZ- KO		MEF- HÜS- 4500		MEF- CAL- 100		
		MIF- CAL- EGU		MIF- MS- Q1		MIF- MET-SF						

Die Ausgewählten Mischungen (Zusammensetzung des BM lt. Tabelle 15) wurden im Labor nach einem definierten Mischregime (Siehe Kapitel 7.2 auf Seite 42) hergestellt und auf ihre Druckfestigkeit im Alter von 6 h, 1 d und 28 d geprüft.

Für jede Mischung wurden insgesamt 2x3 Prismen mit den Abmessungen 40x40x160 mm in 2 Versuchen hergestellt.

Bei den Mischungen DP3 wurde das FM nicht mit dem Anmachwasser, sondern separat erst nach der Mischpause zuzugeben. Dadurch konnte ein größeres Ausbreitfließmaß bzw. Ausbreitmaß erreicht werden. Hintergrund dieser Maßnahme ist, dass durch die „Ruhepause“ vor der FM-Dosierung erste Reaktionen des BM (vor allem des Zements) ablaufen und so das Zeta- Potential der Partikel erhöht wird (Nägele, 1989). Dies führt wiederum zu einer erhöhten Bindungsfreudigkeit der negativ geladenen Carboxylgruppen des FM und somit insgesamt zu einer verbesserten Verflüssigungsleistung (Vgl. Plank und Hirsch, 2007).

⁶ Berechnet mit CIPM (K=12,2)

⁷ Spezifische Oberfläche nach BET des BM

8.1 Ergebnisse

In untenstehender Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Versuchsserie zur PD-Optimierung tabellarisch dargestellt. Aubreitmae am Aubreitmatisch, nach 15 Verdichtungsschlgen, konnten aufgrund dessen Abmessungen, nur bis maximal 300mm aufgenommen werden. Größere Ausbreitmaße werden in Tabelle 16 mit >300 mm angegeben.

Die Mischung REF-CEM-SR0 mit einem W/B Verhältnis von 0,5 wies praktisch keine Frühfestigkeiten nach 6h auf. Die Prismen zerbrachen bereits beim Ausschalen und ließen sich händisch verformen.

Die Mischung DP4 ließ sich bei einem W/B Wert von 0,35 nach der Beschleunigerzugabe nur noch schlecht in die Prismenschalungen einbringen. Nach dem Ausschalen war eine deutliche Lunkerbildung zu erkennen. Dies erklärt die verminderten Druckfestigkeitswerte gegenüber der Mischung mit W/B 0,4. Bei der gleichen Mischung mit W/B 0,5 war eine Entmischung (Absetzen der Feststoffe) zu erkennen.

Tabelle 16: Ergebnisse der Versuchsserie zur PD-Optimierung (n=2)

	W/B [-]	W/Z [-]	DF 6h [MPa]	DF 1d [MPa]	DF 28d [MPa]	AFM [mm]	AM [mm]
REF-CEM-HOCH	0,5	0,50	4,59	28,40	50,70	141	215
REF-CEM-HOCH+AHWZ	0,5	0,75	2,20	17,62	45,45	250	>300
REF-CEM-SR0	0,50	0,50	0	17,68	50,90	313	>300
	0,4	0,4	2,0	32,65	53,90	220	274
DP1	0,5	1,0	2,61	12,59	46,70	223	271
	0,45	0,90	3,51	13,22	54,25	172	227
	0,40	0,80	4,43	13,36	61,40	116	189
DP2	0,50	0,93	3,17	13,75	52,25	189	253
	0,45	0,83	3,79	14,79	59,10	160	211
	0,40	0,74	5,07	20,35	65,10	111	171
DP3 ⁸	0,50	0,93	2,52	13,63	52,90	286	>300
	0,45	0,83	3,01	18,58	51,95	210	250
	0,4	0,74	4,15	19,70	58,8	113	178
DP4	0,50	0,83	1,78	10,15	62,05	323	>300
	0,40	0,67	4,07	18,57	76,40	240	>300
	0,35	0,58	4,62	11,27	51,60	164	215

⁸ FM- Dosierung nach „Mischpause“: Die angegebenen Parameter der Verarbeitbarkeit (AM, AFM) können daher nicht direkt mit den anderen Mischungen verglichen werden.

8.2 Schlussfolgerungen und Diskussion zur Optimierung der Packungsdichte

Die Dichten Packungen weisen trotz erhöhtem Feinststoffanteil ein, im Vergleich zu den Referenzen CEM-HOCH und CEM-SR0, erhöhtes Ausbreitfließmaß und Ausbreitmaß auf. Grund dafür könnte der geringere Wasseranspruch sein, da dann mehr Wasser für die Bildung einer Wasserfilmdicke zur Verfügung steht. Die Mischungen mit CEM-SR0 hatten bei gleichem W/B Verhältnis deutlich größere Fließmaße als Mischungen mit CEM-HOCH. Dies ist vor allem auf dessen höhere PD und auf den geringeren Steigungsparameter (E_p) nach *Okamura* (1995) zurückzuführen.

Die Frühfestigkeiten nach 6h der PD- optimierten Mischungen sind trotz stark reduziertem Klinkeranteil für die Festigkeitsklasse J2 ($>2,0$ MPa) nach der österreichischen Richtlinie Spritzbeton (Siehe Kapitel 2 auf Seite 17) als ausreichend anzusehen. DP-Rezepturen mit CEM-SR0 wiesen eine deutlich höhere Frühfestigkeit als die Referenzmischung mit 100% CEM-SR0 auf.

Die beschleunigende Wirkung der Füllerstoffe, im speziellen der Fein- und Feinstfüller auf die Hydrations- und Festigkeitsentwicklung muss noch weiter untersucht werden (Siehe Kapitel 9 auf Seite 57).

8.3 Großspritzversuche Zams 2017

Einige der in der vorliegenden Arbeit untersuchten „dichten Packungen“ wurden im Rahmen des FFG Collective Research Forschungsprojekts „ASSpC“ im Großspritzversuch (GSV) „Zams 2017“ gespritzt.



Abbildung 43: Spritzvorgang im Versuchsstollen (Röck u. a., 2017)

Die Bindemittelzusammensetzung der gespritzten Mischungen entsprach der in der oben beschriebenen Versuchsserie. Das FM wurde in den GSV ebenfalls dasselbe Produkt, wie in den Vorversuchen verwendet. Die vor Ort verwendeten Bindemittel (Zemente, pulverförmige Stoffe) entstammten jedoch teilweise einer anderen Produktionscharge, als die im Labor verwendeten Stoffe. Daher ist eine geringfügig andere KGV bzw. mineralogische Zusammensetzung nicht ausgeschlossen.

Im Unterschied zu den Vorversuchen wurde ein vor Ort verfügbarer Zuschlag der Korngruppe 0-8mm und ein anderer EB, aber ebenfalls auf Basis von Aluminiumsulfat, verwendet. Der Anteil am Leimvolumen am gesamten Frischbeton lag bei 33-35 V%. Die gemessenen Außentemperaturen variierten während den Spritzversuchen zwischen 20°C und 28°C (Vgl. Röck u. a., 2017).

Aufgrund der unterschiedlichen Viskosität der Mischungen schwankte die Anzahl der Pumpenhübe der Förderpumpe. Die EB- Dosierung konnte beim verwendeten Spritzgerät nur auf eine konstante Anzahl von Pumpenhüben eingestellt werden. Dies hatte eine etwas unterschiedliche Dosierung des EB zur Folge.

Durch Rückwiegen des Beschleuniger- Tanks wurde die gesamte Menge an verbrauchtem EB je Mischung ermittelt. Der Rückprall wurde nach jedem Versuch vom sauberen Betonboden des Versuchsstollens zusammengekehrt, in eine Radladerschaufel übergeführt und anschließend abgewogen.

In Tabelle 17 und Abbildung 44 sind die Frühfestigkeiten der gespritzten Mischungen, gemessen mit Penetrationsnadel und Setzbolzenverfahren, sowie relevante Parameter der Verarbeitbarkeit (Ausbreitmaß, Rückprall) gegenübergestellt.

Optimierung der Feststoffpackungsdichte des Bindemittelleims

Tabelle 17: Gegenüberstellung der Frühfestigkeiten der gespritzten Mischungen im Rahmen des GSV „Zams 2017“ (Vgl. Röck u. a., 2017)

	REF-CEM-SR0	DP2	DP3	DP4
W/B [-]	0,478	0,462	0,506	0,451
EB [M%] vom BM	8,03	6,88	8,08	10,56
Pumpenhöhe der Förderpumpe [1/min]	14	14	13	9
Ausbreitmaß [cm] ⁹	72,0	53,5	53,0	49,5
Rückprall [M%]	12,3	9,9	11,0	16,3
Zeit [h]	DF [MPa]			
0,5	0	0,45	0,6	0,7
1	0	0,70	1,0	1,1
3	0,75	1,80	3,85	3,65
6	7,22	4,66	6,31	7,4
8	11,69	6,67	8,80	8,99
24	16,58	14,73	13,28	11,82

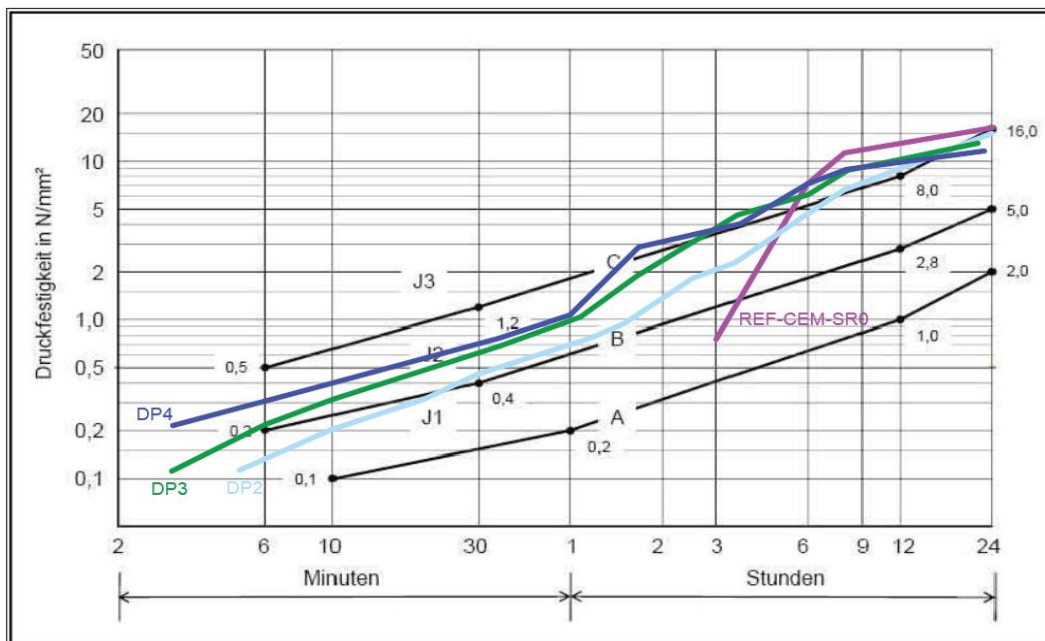


Abbildung 44: Frühfestigkeitsentwicklung der "dichten Packungen" (Vgl. Röck u. a., 2017)

Im den durchgeführten GSV konnte gezeigt werden, dass die entwickelten Rezepturen mit optimierter Feinstoffzusammensetzung, zur Erhöhung der Packungsdichte, gespritzt werden konnten. Bei der Mischung „DP4“ war das FM, mit einer Dosierung von 1 M% des Bindemittels, jedoch wahrscheinlich überdosiert, was sich in einer „klebrigen“ Konsistenz und Neigung zur Entmischung äußerte. Die hohe Viskosität des Frischbetons hatte zur Folge, dass die Förderpumpe mit erheblich weniger Kolbenhüben arbeitete. Dadurch war die Pumpleistung geringer und der EB überdosiert. Dies könnte den relativ hohen Rückprall dieser Mischung im Vergleich mit den anderen Mischungen erklären.

⁹ Ausbreitmaß nach ÖN EN 12350-5 (2009)

Die Frühfestigkeiten der dichten Packungen entsprachen trotz stark reduziertem Klinkergehalts (54 M%) der Frühfestigkeitsklasse J2 lt. Richtlinie Spritzbeton. Eine Ausnahme bildete nur die Mischung DP2 in den ersten 30 Minuten. Die Referenzmischung mit CEM-SR0 wies in den ersten 3 Stunden keine messbaren Festigkeiten auf und wäre daher nicht für den Auftrag über Kopf geeignet (Vgl. ÖVBB, 2009, S. 27).

Beim direkten Vergleich der Frühfestigkeiten der Labormischungen und der tatsächlich gespritzten Mischungen (Tabelle 14) ist auffallend, dass die DF nach 6h der im Labor hergestellten Mischungen immer wesentlich niedriger sind, als die mit der Spritzmaschine aufgetragenen. Bemerkenswert ist die hohe Druckfestigkeit nach 6h Hydratation der Mischung REF-CEM-SR0 im GSV, die im Labor praktisch keine Festigkeit aufwies. Nach 24 h lassen sich die Festigkeiten der Mischungen mit CEM-HOCH (DP2, DP3) sehr gut abschätzen, während die Mischungen mit CEM-SR-0, etwas unter den aus den Laborversuchen prognostizierten Werten liegen. Möglicherweise wurde bei diesen Mischungen aufgrund einer beschleunigten Hydratation im Anfangsstadium die weitere Hydratation verlangsamt.

Tabelle 18: Gegenüberstellung der DF im Labor und im Großspritzversuch

Bez.	DF „Labor“ [MPa] ¹⁰		DF „GSV“ [MPa]	
	6h	1d	6h	1d
REF-CEM-SR0	0,44	20,97	7,22	16,58
DP2	3,64	14,54	4,66	14,73
DP3	2,46	13,04	6,31	13,28
DP4	2,90	14,28	7,40	11,82

Die Unterschiede in der Festigkeitsentwicklung lassen sich neben der etwas unterschiedlichen Mischungszusammensetzung (Zuschlagsstoff, EB, Leimgehalt) und der höheren Außentemperatur auch auf die „Auftragsart“ (Mischen bzw. Spritzen) zurückführen. Beim Spritzversuch wird der Frischbeton mit hohem Druck zur Düse befördert, dort erfolgt die Zugabe des EB. Anschließend trifft er mit hoher Geschwindigkeit an der Tunnelwand auf. Beim Laborversuch hingegen wird der EB unter schnellem Rühren eingemischt und anschließend unter Rütteln verdichtet. Nach JUILLAND u. a. (2012) beschleunigt eine höhere Mischgeschwindigkeit die Hydratation von Zementpasten ohne Erstarrungsbeschleuniger. Salvador u. a. (2016) stellten an Untersuchungen an handgemischten und gespritzten Proben (CEM I, EB auf Basis Aluminiumsulfat) fest, dass die unterschiedliche Verarbeitung einen Einfluss auf die Hydratation des Spritzbetons nimmt. So wurde durch den Spritzvorgang unter anderem die Hydratation von C₃A beschleunigt und in gleicher Zeit mehr EB umgesetzt. Dadurch wurde die Reaktionsgeschwindigkeit des C₃S verlangsamt, da die rasch entstehenden Ettringitkristalle freien Raum in der Bindemittelmatrix einnahmen und so Hydratation von Alit (C₃S) behinderten. Zusätzlich wurde beobachtet, dass der Spritzprozess, aufgrund der hohen einwirkenden Scherkräfte, die Verteilung und Ausrichtung der Ettringitkristalle beeinflusste.

¹⁰ Werte der DF „Labor“ gemäß den tats. gespritzten W/B Verhältnissen linear interpoliert

Eine Versuchsserie zur Überprüfung einer möglichen Relation zwischen der Art und Menge des eingesetzten Mikrofüllers und der Druckfestigkeit wurde an beschleunigten Mörtelprismen im Format: 40x40x160 mm durchgeführt. Als Mikrofüller kamen feine Kalksteinmehle (MIF-CAL-EGU bzw. MIF-CAL-7600) und sehr feines Microsilica (MIF-MS-Q1) zur Anwendung. Der W/B Wert wurde dabei für alle Mischungen konstant bei W/B = 0,50 gehalten. Als Zusatzmittel wurde ein hochwirksames Fließmittel auf Basis von Polycarboxylatether in konstanter Dosierung von 1 M% der Bindemittelmasse zugegeben. Der Wassergehalt des FM (ca. 80%) wurde bei der Angabe des W/B Verhältnisses nicht berücksichtigt. Als EB kam ein flüssiger, alkalifreier Beschleuniger auf Basis von Aluminiumsulfat zum Einsatz. Die Dosierung des Beschleunigers betrug beständig 6 M% vom Bindemittel. Als Zuschlag wurde ein quarzreicher Sand in der Kornfraktion 0-4 mm verwendet.

Um die Wirkung aller Mikrofüller getrennt voneinander zu untersuchen, wurde eine Referenzmischung (REF-QZ) mit einem Anteil von 50% Zement (CEM-HOCH) und 50% inertem Quarzmehl (MEF-QZ-16900) hergestellt. Anschließend wurden progressiv Teile des Quarzmehls durch die Mikrofüller ersetzt und die Druckfestigkeit an den Prismen nach 6h, 1d, 28d und 56d geprüft. Die Prismen wurden bis zur Prüfung bei einer Temperatur von 20°C und > 90% rel. LF feuchtgelagert.

	MIF	W/B [-]	W/Z [-]	$\rho_{k,m}$ (BM) [g/cm ³]	V _{LEIM} [V%]	MIF [M%]	MIF [V%]	PD [1-V%]	BET [m ² /g]
REF-QZ-50	-	0,5	1,0	2,89	53	0	0	0,533	1,93
CAL-EGU-2	MIF-CAL-EGU			2,90		2	2	0,539	2,03
CAL-EGU-13	MIF-CAL-EGU			2,90		13	14	0,569	2,36
CAL-EGU-37	MIF-CAL-EGU			2,92		37	40	0,597	3,09
MS-Q1-2	MIF-MS-Q1			2,88		2	2	0,542	2,22
MS-Q1-11	MIF-MS-Q1			2,82		11	14	0,584	3,63
MS-Q1-32	MIF-MS-Q1			2,69		32	40	0,649	6,94
CAL-7600-2	MIF-CAL-7600			2,89		2	≈ 2 ¹¹	- ¹²	2,90
CAL-7600-5	MIF-CAL-7600			2,90		5	≈ 5 ¹¹	- ¹²	4,24
CAL-7600-13	MIF-CAL-7600			2,90		13	≈ 14 ¹¹	- ¹²	7,87

Tabelle 19: Mischungen der Versuchsserie zur Mikrofüllerwirkung

Für jede Mischung wurden 6 Prismen in 2 Versuchen hergestellt. Nach 6h wurden und 1d wurden je 2 Prismen (4 Prismenhälften) geprüft. Nach 28d und 56d je 1 Prisma (2 Prismenhälften).

9.1 Ergebnisse

Nachfolgend sind die Ergebnisse (Mittelwerte der DF, AFM) der Versuchsserie zur Mikrofüllerwirkung von beschleunigten Mörtelprismen dargestellt.

¹¹ Dichte CAL-7600 mit $\rho_k=2,7\text{g/cm}^3$ angenommen

¹² Für die Serie „CAL-7600“ kann keine PD angegeben werden, da für den Stoff MIF-CAL-7600 aufgrund einer nur sehr kleinen zur Verfügung stehenden Probenmenge kein Wasseranspruch ermittelt werden konnte.

Einfluss der Mikrofüller auf die (Früh-) Festigkeit

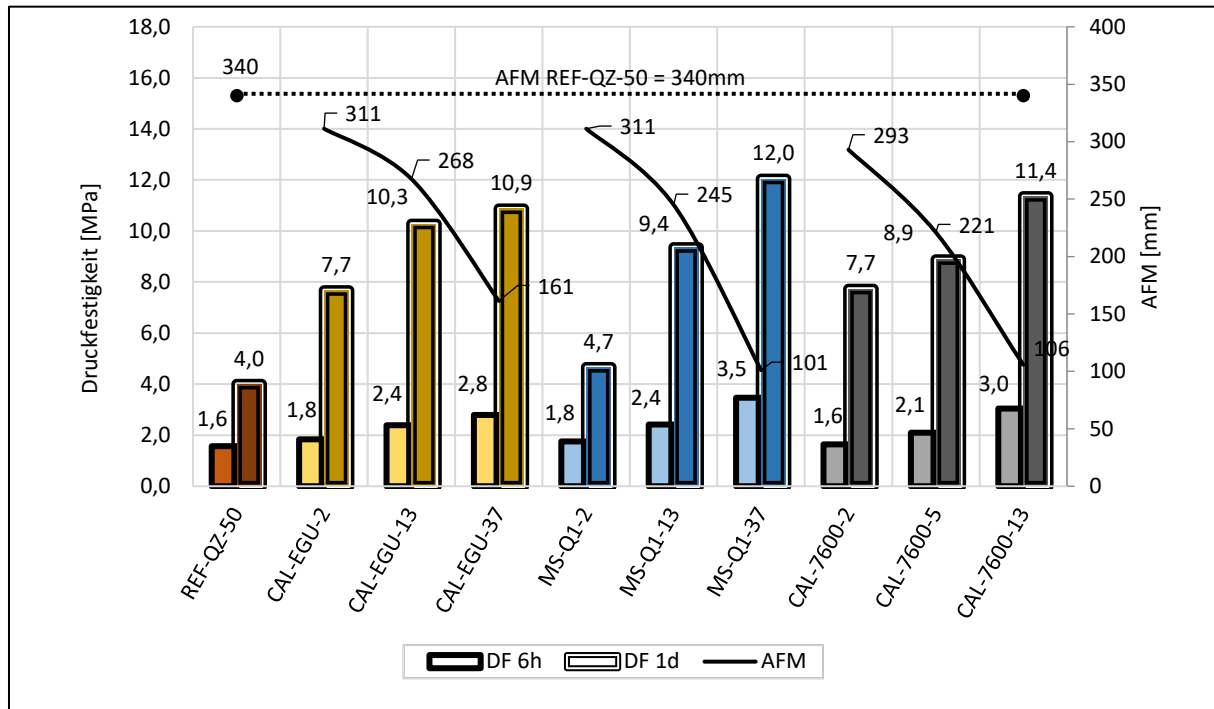


Diagramm 9: Wirkung unterschiedlicher Mikrofüller bei konstantem $W/B=0,5$ und konstantem $W/Z=1,0$ auf die Frühfestigkeit von beschleunigten Mörtelprismen ($n=4$)

Es ist zu sehen, dass durch die Zugabe von Mikrofüller sowohl die Frühfestigkeit nach 6h als auch nach 24h (1d) gegenüber der Referenzmischung (REF-QZ-50) mit 50% Anteil an inertem Quarzmehl im BM deutlich gesteigert werden konnte. Ein steigender Substitutionsgrad von Quarzmehl durch die Mikrofüller bewirkte eine höhere Frühfestigkeit.

Die unterschiedliche Wirkung der Mikrofüller ist dabei deutlich erkennbar (Diagramm 9, Diagramm 10). Eine geringe Menge an Kalksteinfüller (2 M% des BM) bewirkte eine deutlich höhere DF nach 24h als die gleiche Menge an Silikastaub. Beim Vergleich der beiden Kalksteinfüller, mit unterschiedlicher BET-Oberfläche, zeigt nach 24h Hydratation, bei gleicher Dosierung wenig Unterschied.

Einfluss der Mikrofüller auf die (Früh-) Festigkeit

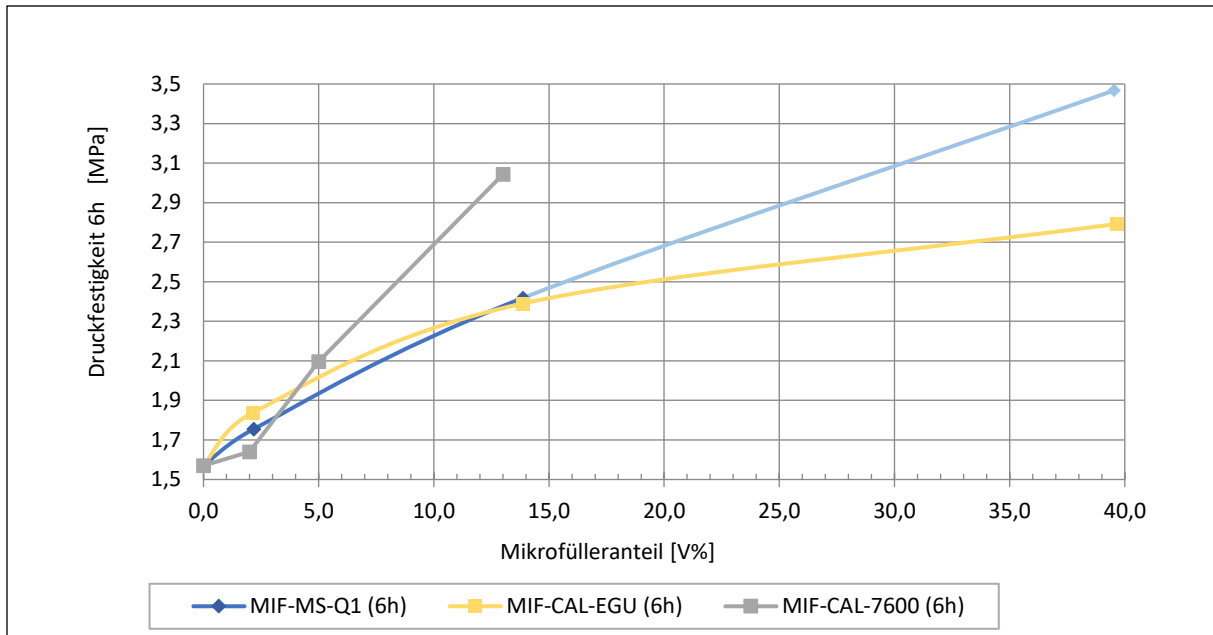


Diagramm 10: 6h DF in Relation zum Anteil unterschiedlicher Mikrofüller bei beschleunigten Mörtelprismen ($W/B = 0,5$ und $W/Z = 1,0$; $n=4$)

Im höheren Prüfalter, zwischen 28 und 56 Tagen, nimmt die Festigkeit bei der Verwendung von Silika- staub weiter stark zu, während sie bei den vergleichbaren Gemischen mit Quarz- oder Kalksteinmehl in diesem Zeitraum nahezu stagniert (Diagramm 11).

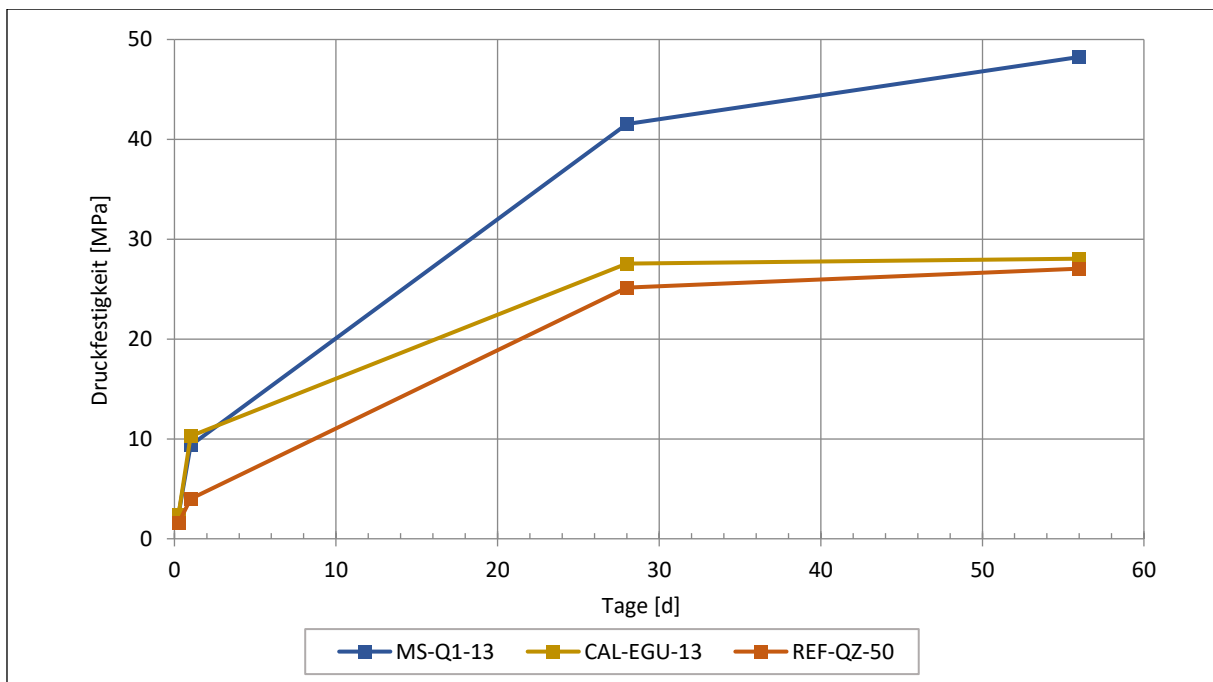


Diagramm 11: Festigkeitsentwicklung mit unterschiedlichen MIF in einer Dosierung von 13 M% des BM [$n=4$ (6h, 1d) $n=2$ (28d, 56d)]

Ausgehend von einem hohen AFM der Mischung REF-QZ-50 von 340 mm nimmt das AFM bei allen Mikrofüllern mit steigender Dosierung ab. Vergleicht man das gemessene AFM der Mörtelmischungen mit der jeweiligen BET- Oberfläche des BM- Leims, so lässt sich mit steigender Oberfläche eine sinkende Verarbeitbarkeit, gemessen am AFM, erkennen (Diagramm 12). Beim Kalksteinmehl CAL-7600, welches eine extrem hohe BET- Oberfläche von $48 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, sank das Ausbreitfließmaß bereits

Einfluss der Mikrofüller auf die (Früh-) Festigkeit

bei einer Dosierung von 13 M% auf 106 mm. Zusätzlich zu den dargestellten Daten wurde eine Mischung mit 37 M% CAL-7600 im BM getestet. Diese Mischung zeigte aber bereits beim Mischen eine sehr „bröselige“ Konsistenz und wäre nach der EB- Zugabe nicht mehr zu verdichten gewesen. Dies deutet auf einen sehr hohen Wasserbedarf des Stoffs MIF-CAL-7600 hin.

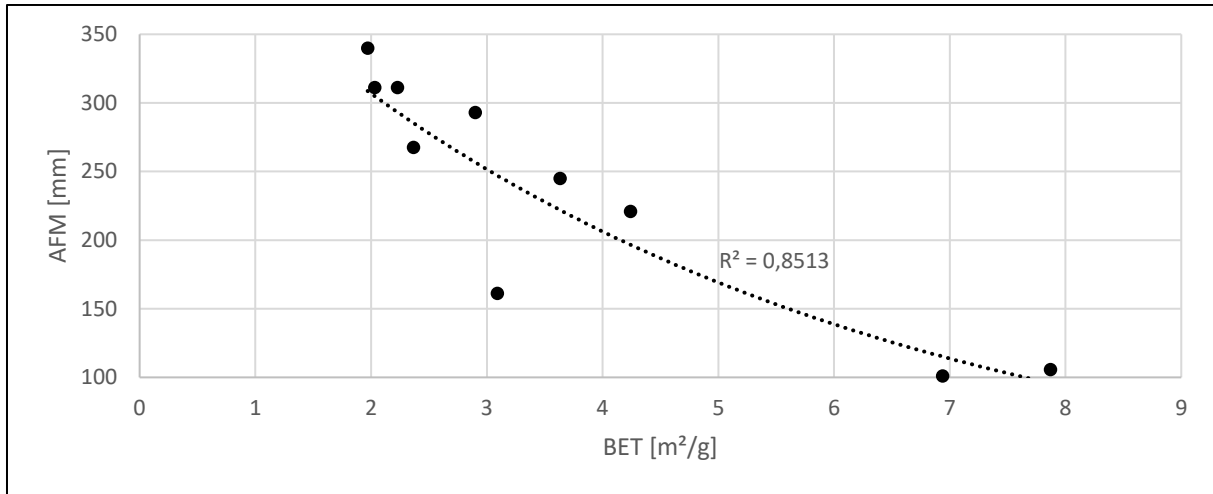


Diagramm 12: Zusammenhang zwischen BET- Oberfläche des BM- Leims und gemessenem Ausbreitfließmaß von Mörtelmischungen der Versuchsserie zur Mikrofüllerwirkung (n=2)

Wird die BET- Oberfläche des Bindemittelleims gegen die 6h DF aufgetragen, so zeigt sich bei allen untersuchten Mikrofüllern eine lineare Steigerung der Frühfestigkeit bei steigender Oberfläche, die durch Substituierung des Quarmehls durch Mikrofüller erreicht wird. Die Steigung ist beim Kalksteinmehl MIF-CAL-EGU am größten, d.h. es wird weniger spezifische Oberfläche für das Erzielen einer bestimmten Frühfestigkeit benötigt, als bei den anderen beiden Microfüllern.

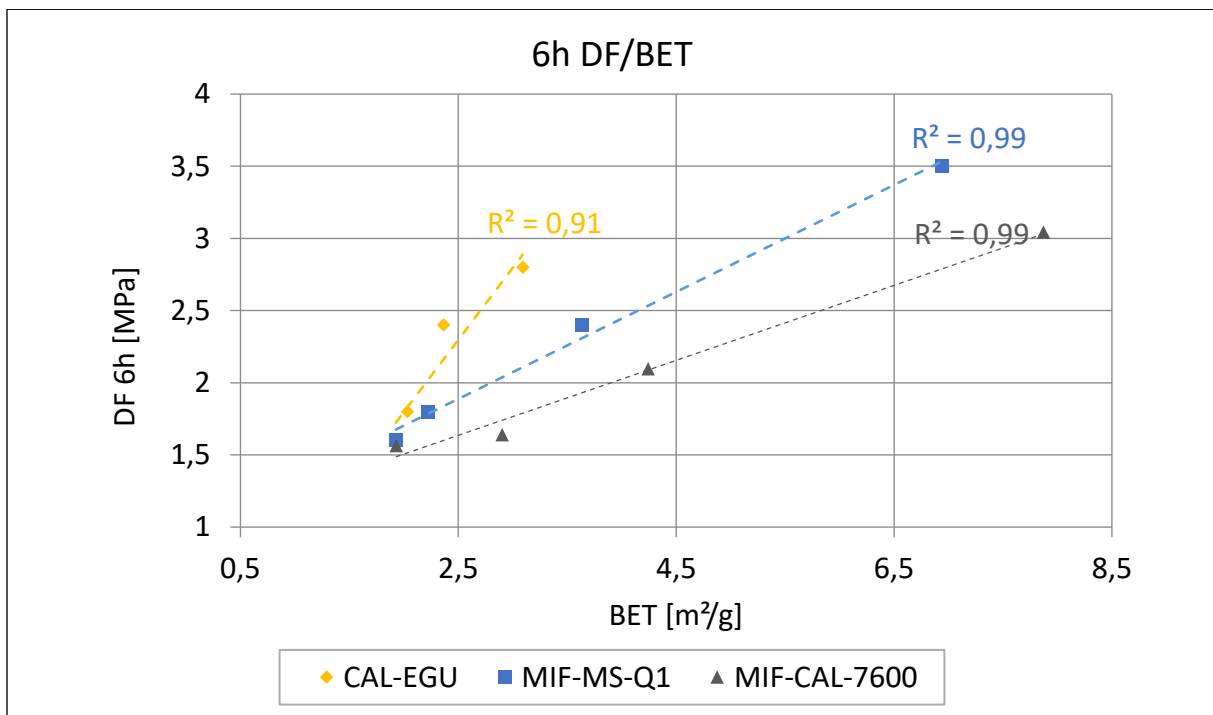


Diagramm 13: Zusammenhang zwischen BET- Oberfläche des BM- Leims und 6h DF von Mörtelmischungen der Versuchsserie zur Mikrofüllerwirkung (n=4)

9.2 Schlussfolgerungen und Diskussion zur Mikrofüllerwirkung

Durch die Zugabe von Mikrofüllern konnte, bei konstantem W/B und W/Z Verhältnis die Frühfestigkeit von beschleunigten Mörtelproben deutlich gesteigert werden. Die spezifische Oberfläche nach BET scheint einen Einfluss auf die Frühfestigkeit zu haben. Mit steigendem Mikrofülleranteil sinkt jedoch die Verarbeitbarkeit, gemessen am Ausbreitfließmaß. Dies ist vor allem auf die hohe volumenspezifische Oberfläche der Mikrofüller zurückzuführen, da mit steigender Oberfläche immer mehr Wasser zum Erreichen einer bestimmten Wasserfilmdicke benötigt wird.

Der große Unterschied in der DF zwischen MIF-CAL-EGU und MIF-MS-Q1 nach 28 bzw. 56d ist durch Bildung von chemischen Reaktionsprodukten (C-S-H- Phasen) bei der Verwendung von Microsilica zu erklären, während bei „inertem“ Kalksteinmehl zwischen 28 und 56d wenig zusätzliche chemische Reaktionen zu erwarten sind. Diese finden bei Kalksteinmehl, wie in Diagramm 9 zu erkennen, hauptsächlich im Anfangsstadium der Hydratation statt. Dies wird auch von einigen Untersuchungen zur Wirkung von Calciumcarbonat, dem Hauptbestandteil von MIF-CAL-EGU, am nicht beschleunigten System ausgesagt. Nach *Kakali* u. a. (2000), *Matschei* u. a. (2007) und *Beddoe* u. a. (2016) kann je nach C_3A Gehalt im Zementklinker, bzw. Eintrag von Aluminaten durch z.B.: EB ins System ein gewisser Anteil an $CaCO_3$ reagieren und zur vermehrten Ausbildung von Mono- und Hemicarboaluminathydrat beitragen. Zusätzlich wurde auch ein beschleunigender Effekt auf die C_3S Hydratation beobachtet. Es ist allerdings noch nicht klar, wann genau die beschriebenen Effekte im beschleunigten System eintreten. Aus den Untersuchungen zur Druckfestigkeit kann abgeleitet werden, dass dies hauptsächlich zwischen 6h und 24h, möglicherweise auch darüber hinaus, geschieht. Dies würde bedeuten, dass die DF nach 6h bei Zugabe von sehr feinem Kalksteinmehl oder Microsilica noch durch andere Faktoren positiv beeinflusst wird. Grundsätzlich kommen dafür mehrere Ursachen in Frage:

- Chemische Reaktionen
- Katalytische Wirkung (Wechselwirkung)
- Keimbildungsreaktionen

Von *Röck* (2017) durchgeführte Untersuchungen am Beschleunigten System mit CEM-HOCH bzw. CEM-HOCH und MIF-CAL-EGU zeigen an REM Aufnahmen eine „Igelbildung“ um die feinen Kalzit-Teilchen. Dies lässt den Schluss zu, dass der beschleunigende Effekt von sehr feinem Kalksteinmehl vorwiegend auf eine Keimbildungsreaktion zurückzuführen ist. Parallel dazu, kann aber auch eine chemische Beteiligung des Kalksteinmehls, z.B.: als Kalziumlieferant nicht ausgeschlossen werden (Vgl. Röck, 2017).

Einfluss der Mikrofüller auf die (Früh-) Festigkeit

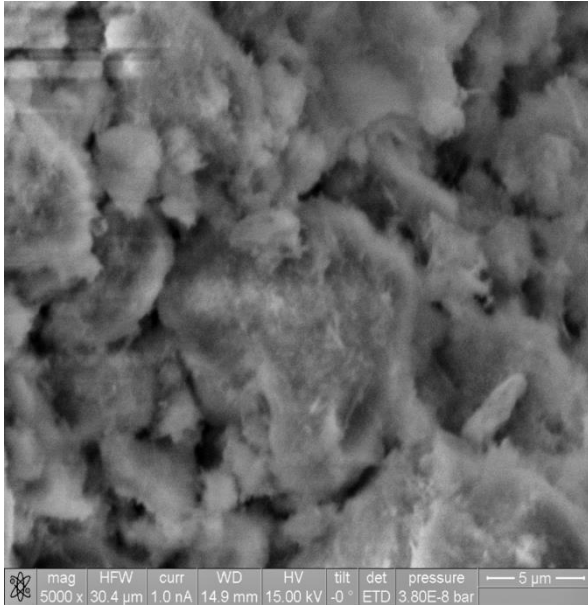


Abbildung 45: REM- Aufnahme ohne Kalksteinmehl (CEM-HOCH W/B 0,5; 6% EB; 6h Reaktionszeit) (Röck, 2017)

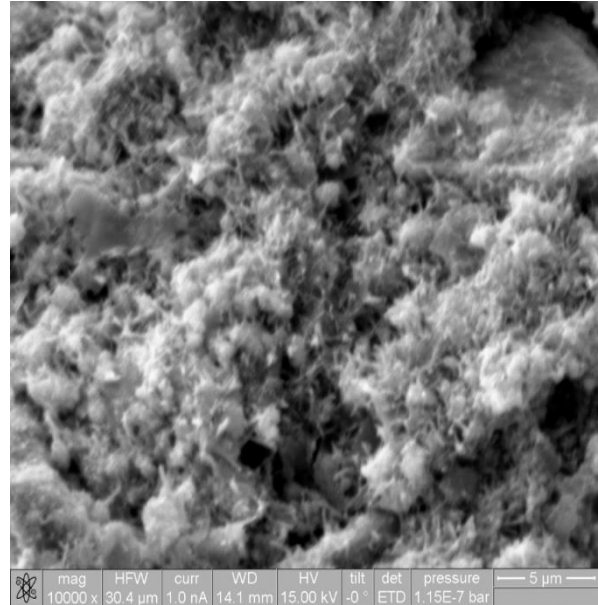


Abbildung 46: REM- Aufnahme mit 10 M% feinstem Kalksteinmehl (CEM-HOCH W/B 0,5; 6% EB; 6h Reaktionszeit) (Röck, 2017)

Zur eindeutigen Diagnose der Wirkungsweise von Feinstfüllern auf die (Früh-) Festigkeit an, mit Aluminiumsulfatbeschleunigern, beschleunigten Systemen müssen jedoch noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

10 Optimierung des Gesamtwasserbedarfs des Bindemittelleims

Werden Stoffgemische auf ihre Packungsdichte optimiert, sinkt der Hohlraumgehalt der Feinststoffmischung. Demnach steht, bei gleichem Wassergehalt, bezogen auf eine Volumeneinheit, mehr Wasser für einen gleitschichtbildenden Wasserfilm zur Verfügung. Demgegenüber steht eine Erhöhung der volumenspezifischen Oberfläche aufgrund einer erhöhten Partikelanzahl je Volumeneinheit. Deshalb kann es durch eine PD- Erhöhung in einigen Fällen zu einer Abnahme der Konsistenz kommen.

Erfahrungsgemäß muss für jede Stoffkombination ein eigener Ausbreitmaßversuch durchgeführt werden. Das tatsächliche Fließverhalten eines Bindemittelleims bei Wasserzugabe ist von einer Vielzahl an Faktoren abhängig. Mit dem Packungsdichtemodell nach *Larrard* (1994) und *Fennis* (2010) kann der Grundwasserbedarf, für das Füllen der Hohlräume, errechnet werden. Der β_p - Wert nach *Okamura* (1995) gibt den Fließbeginn des Leims an und liegt, stoffabhängig, höher als der Grundwasserbedarf. Danach nimmt der Steigungsparameter E_p Einfluss auf das Fließverhalten. Nach *Hunger* u. a. (2009) ist dieser von der volumenspezifischen Oberfläche der Bindemittelkombination abhängig (Siehe Glg. 7 auf Seite 7). Im folgenden Kapitel werden relevante Einflüsse auf das Fließverhalten von Bindemittelleimen erörtert und eine Vorgangsweise dargestellt, wie das zu erwartende Ausbreitfließmaß eines Gemisches aus mehreren pulverförmigen Stoffen und Wasser, nur durch Charakterisierung der Ausgangsstoffe, berechnet werden kann.

10.1 Ermittlung der volumenspezifischen Oberfläche

Die volumenspezifische Oberfläche der Ausgangsstoffe (a_{tot}) wurde nach der Konfiguration von *Hunger* u. a. (2009), wie in Abschnitt 1.6 auf Seite 6 beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20 : Untersuchte Einzelstoffe

	a_{sph} [cm ² /cm ³]	E_p [-]	$\frac{V_{w\Gamma=0}}{V_p} = \beta_p$ [-]	δ [cm]* 10 ⁻⁶	Formfaktor ξ [-]	a_{tot} [cm ² /cm ³]
CEM-HOCH	25901	0,104	1,657	4,004	1,6	41647
MEF-HÜS-4500	22660	0,063	1,102	2,798	1,1	25462
MEF-QZ-16900	12650	0,055	0,828	4,340	1,7	22048
MEF-CAL-100	32885	0,089	0,914	2,623	1,1	35542
MIF-CAL-EGU	66381	0,174	1,943	2,623	1,1	69920
MIF-MET-SF	41907	0,184	3,405	4,398	1,8	66265
MIF-MS-Q1	457456	0,123	0,925	0,270	0,1 ¹³	49558
MEF-FA-EFA¹⁴	16840	0,042	0,590	2,490	1,0	16827

¹³ Da der Formfaktor das Verhältnis von tatsächlicher Oberfläche zur kugelförmigen Oberfläche angibt, kann es eigentlich keinen Formfaktor unter 1 geben, da die minimale Oberfläche, die ein Stoff einnehmen kann, durch die ideale Kugelform definiert wird. In den vorliegenden Untersuchungen wurde für das hochfeine Microsilica MIF-MS-Q1 ein Formfaktor von 0,1 bestimmt. Die KGV dieses Stoffes wurde, sehr gut dispergiert, gemessen. Durch die extreme Feinheit ist die berechnete kugelförmige Oberfläche dementsprechend groß. Es scheint, als ob sich bei den durchgeführten Ausbreitmaßversuchen die Partikel, z.B.: durch Luftfeuchtigkeit oder bei der Wasserzugabe, aber verklumpt haben und die beim Mischen eingebrachte Mischenergie nicht ausgereicht hat, um diese Agglomerationen wieder zu lösen. Durch solch einen Effekt würde sich die spezifische Oberfläche stark verkleinern. Für weitere Untersuchungen mit dem Stoff MIF-MS-Q1 wurde deshalb die BET- Oberfläche herangezogen.

¹⁴ Die Flugasche wurde zur Kalibrierung verwendet

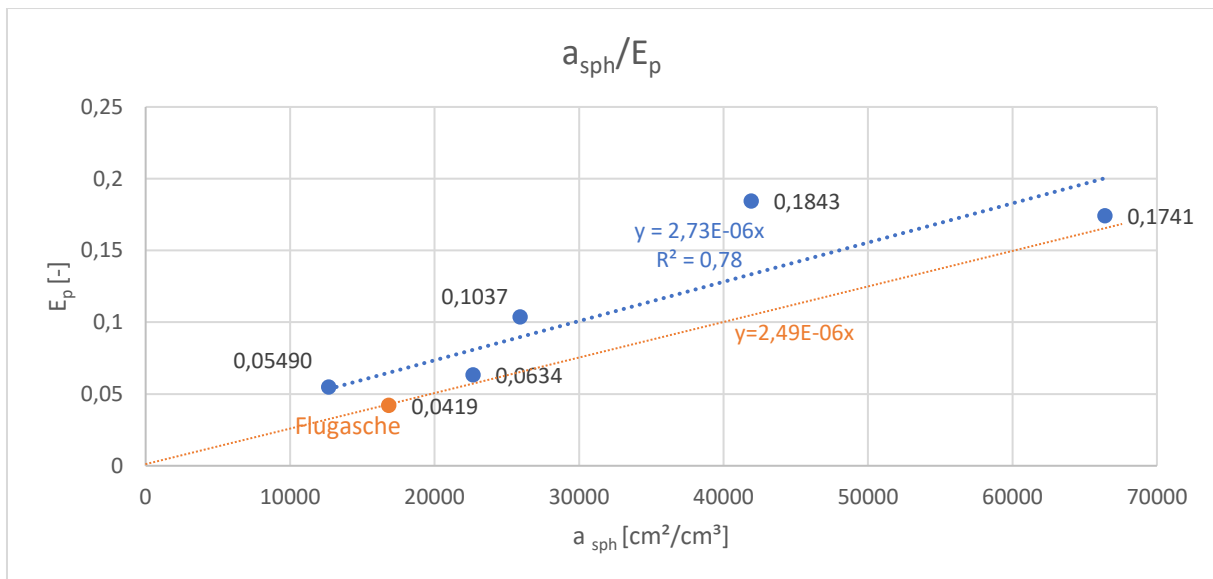


Diagramm 14: Kugelförmige spezifische Oberfläche und Steigungsparameter des Ausbreitmaßversuches nach Okamura der untersuchten Einzelstoffe

Diagramm 14 zeigt die kugelförmige, spezifische Oberfläche a_{sph} gegen den Steigungsparameter des Ausbreitmaßes E_p der untersuchten Einzelstoffe aufgetragen. Die Beschreibung der FA als kugelförmig (Vgl. Bergmeister, Fingerloos und Wörner, 2009, S. 8,33; Vgl. Hunger und Brouwers, 2009) konnte durch die eigenen Versuche bestätigt werden.

10.2 Berechnung der Wasserfilmdicke von Bindemittelleimen

Eine hohe Feststoffpackungsdichte des Feinstoffanteils des (Spritz-) Betons bringt eine Verringerung des Hohlraumvolumens der Feststoffpartikel des Bindemittels mit sich. Es steht demnach, bei gleichem Wassergehalt, mehr Wasser für den Aufbau einer Wasserfilmdicke zur Verfügung. Dem steht eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche, aufgrund einer erhöhten Partikelanzahl, gegenüber. Je nachdem welcher Effekt überwiegt, kann die Wasserfilmdicke zwischen den Partikeln steigen oder sinken. nachstehendes Diagramm 15 zeigt exemplarisch an den Mischungen aus Kapitel 9 – Versuchsserie zur Mikrofüllerwirkung (Siehe Tabelle 19 auf Seite 57) den Zusammenhang zwischen mittels CIPM errechneter Packungsdichte und der mittels BET- Oberfläche kalkulierten Wasserfilmdicke nach Krell (1985) bei einem W/B Wert von 0,5.

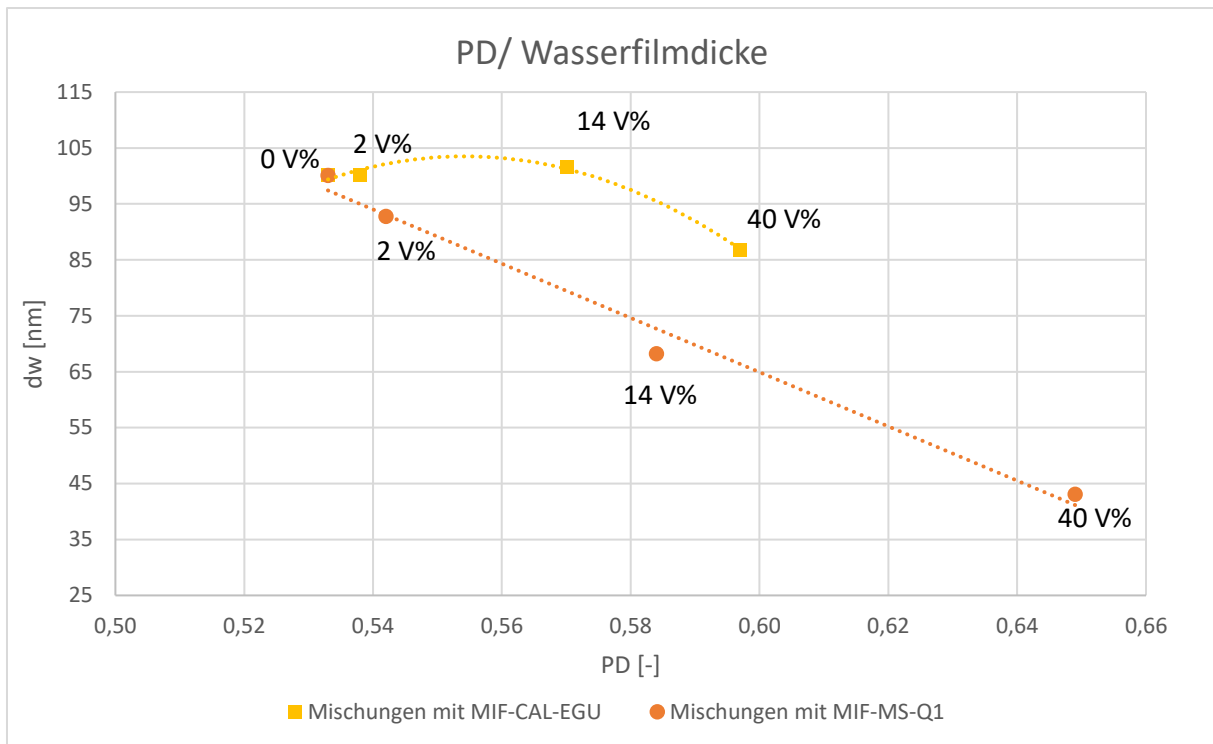


Diagramm 15: Exemplarischer Zusammenhang zwischen der Packungsdichte und der Wasserfilmdicke bei W/B=0,5

Eine minimal höhere Wasserfilmdicke (d_w) nach Krell (1985), wie bei der Substituierung von MIF-QZ-16900 durch MIF-CAL-EGU zu Beginn erreicht wurde, muss sich jedoch nicht zwingend in einem größeren oder gleichbleibenden Fließmaß des Bindemittelleims niederschlagen. Es ist dabei jene Wassermenge zu berücksichtigen, die benötigt wird, um die Partikel gegeneinander verschiebbar zu machen, nachdem alle Hohlräume mit Wasser gefüllt sind. Diese Wassermenge ist von Stoff zu Stoff unterschiedlich und steht, wie das hohlraumfüllende Wasser, nicht zur Bildung einer fließfähigen Schicht zur Verfügung (Abbildung 47). Mögliche Einflussfaktoren dieser Schicht sind die Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit) und Kornform, sowie interpartikuläre Kräfte und Reibung.

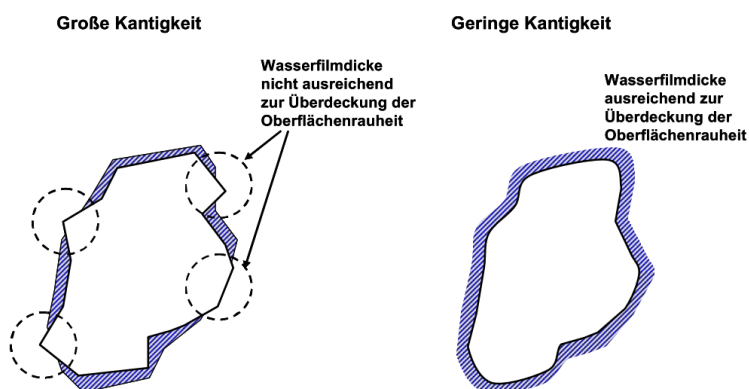


Abbildung 47: Skizze zur Darstellung zur minimal notwendigen Wasserfilmdicke zur Ausbildung einer viskositätsrelevanten Gleitschicht (Geseinhanlücke, 2009, S. 128)

Die Wasserfilmdicke, bei $\Gamma=0$, also $\frac{V_W}{V_F} = \beta_p$, lässt sich gemäß der Modellvorstellung von Krell (1985) für ein System aus einem pulverförmigen Stoff und Wasser wie folgt berechnen:

$$dw_{\Gamma=0} = \frac{\beta_p - \left(\frac{1-\phi}{\phi}\right)}{S_{vf}} * 10^7 [nm] \quad \text{Glg. 21}$$

mit:

$$S_{vf} = a_{tot}$$

Bzw. das dazugehörige Wasservolumen, bezogen auf einen Kubikzentimeter Stoffgemisch:

$$V_{W,\Gamma=0} = dw_{\Gamma=0} * a_{tot} * V_F [cm^3/cm^3] \quad \text{Glg. 22}$$

Bei weiterer Wasserzugabe nimmt die Steigung des Ausbreitfließmaßes E_p nach *Okamura* Einfluss auf das Fließvermögen. Je flacher diese Steigung ist, desto sensibler reagiert der Stoff auf Wasserzugabe. Wird also Quarzmehl MEF-QZ-16900 durch das Kalksteinmehl MIF-CAL-EGU substituiert, so steigt zwar die Packungsdichte an und der Hohlraumgehalt der Feststoffmischung sinkt, jedoch wird mehr Wasser für das Erreichen der „Verschiebbarkeitsgrenze“ ($\Gamma_p=0$) und eines bestimmten AFM benötigt. In Summe sinkt daher die Verarbeitbarkeit, bzw. es würde insgesamt mehr Wasser benötigt werden, um das AFM der Ausgangsmischung, ohne feines Kalksteinmehl, zu erreichen (Siehe Kapitel 9.1 auf Seite 57).

Ein ähnliches Verhalten beschreibt auch *Fennis* (2010) (Siehe Abbildung 48), wenngleich sie in ihren Untersuchungen den Zuwachs an benötigtem Überschusswasser, nach Füllung der Hohlräume, zum Erreichen einer definierten Verarbeitbarkeit überwiegend auf höhere Reibungskräfte bei dichterem Packung zurückführt. Nach der eigenen Modellvorstellung, als Kombination der Modelle nach *Krell* (1985) und *Hunger* u. a. (2009) muss dies jedoch vor allem am Zuwachs der volumenspezifischen Oberfläche und einer damit einhergehenden Reduktion der Wasserfilmdicke liegen.

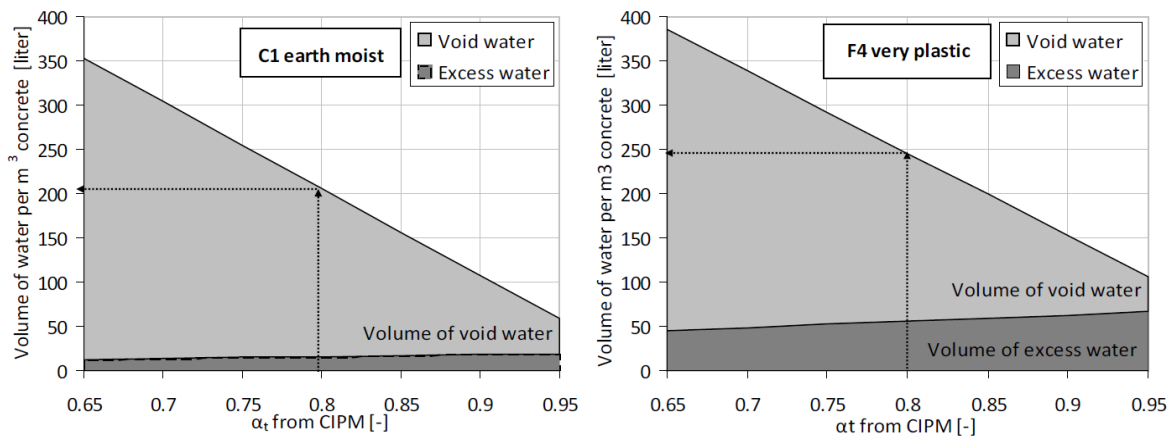


Abbildung 48: Zusammenhang zwischen Hohlraum- und Überschusswasser von PD-Optimierten Mischungen bei verschiedenen Konsistenzklassen (Fennis, 2010, S. 155)

Die benötigte Wasserfilmdicke für das Erreichen des Fließbeginns ($\Gamma=0$) wurde nach Glg. 22 für die untersuchten Einzelstoffe berechnet (Tabelle 21).

Tabelle 21: Untersuchte Einzelstoffe und ihre Parameter

Bez.	$\phi_i[-]^{15}$	$\frac{V_{w\Gamma=0}+V_{w,\phi}}{V_p} = \beta_{p,i}$	$E_{p,i}$	$a_{tot,i} [cm^2/cm^3]$	$dw_{\Gamma=0,i} [nm]$
CEM-HOCH	0,503	1,66	0,1037	41647	161
MEF-HÜS-4500	0,540	1,10	0,0634	25462	99
MEF-QZ-16900	0,549	0,83	0,0549	22048	3
MEF-CAL-100	0,638	0,91	0,0885	35542	98
MIF-CAL-EGU	0,568	1,94	0,1741	69920	170
MIF-MET-SF	0,320	3,41	0,1843	74016	140
MEF-FA-EFA ¹⁶	0,678	0,59	0,0419	16827	69

Aus den Berechnungen der Einzelstoffe (Tabelle 21), zeigt sich, dass die untersuchten Einzelstoffe für das Erreichen der „Verschiebbarkeitsgrenze“ eine unterschiedlich große Wasserfilmdicke ($dw_{\Gamma=0}$) benötigen. So benötigt das verwendete Quarzmehl (MEF-QZ-16900) nach Füllung der Hohlräume im Korngerüst nur sehr wenig zusätzliches Wasser um eine fließfähige „Gleitschicht“ auszubilden. Es scheint demnach eine sehr glatte Oberfläche zu haben. Zement und sehr feines Kalksteinmehl benötigen hingegen relativ viel „Überschusswasser“ bis zum Fließbeginn. Die einzelnen Partikel scheinen also eine relativ raue, unebene Oberfläche zu besitzen. Bei Zement könnten sich zudem, trotz der kurzen Versuchsdauer, bereits erste Hydratationsprodukte gebildet haben, die das Ergebnis beeinflussen.

10.3 Modellbildung für die Berechnung des Ausbreitfließmaßes

Nach der Modellvorstellung (Abbildung 49) lässt sich nun auch für ein Stoffgemisch, bestehend aus mehreren pulverförmigen Stoffen und Wasser, der β_p Wert nach *Okamura* berechnen (Glg. 23-Glg. 25). Die zu erwartende Steigung E_p des Stoffgemisches, unter Wasserzugabe, kann durch die anteilmäßige Summation der volumenspezifischen Oberflächen der Einzelstoffe und der Annahme von $\delta = 24,9$ [nm], für alle Stoffe, bestimmt werden. Zudem wird angenommen, dass wie bei der Bestimmung des SP der Luftgehalt im Bindemittelleim sehr klein ist und deshalb nicht berücksichtigt werden muss.

Mit:

$$\frac{V_{w,\phi,mix}}{V_{F,mix}} = \frac{1 - \phi_{mix}}{\phi_{mix}} \quad \text{Glg. 23}$$

$$\frac{V_{w\Gamma=0,mix}}{V_{F,mix}} = \sum_{i=1}^n a_{tot,i} * dw_{\Gamma=0,i} * r_i + \dots a_{tot,n} * dw_{\Gamma=0,n} * r_n \quad \text{Glg. 24}$$

r_i volumetrischer Anteil eines pulverförmigen Einzelstoffs am pulverförmigen Stoffgemisch [-]

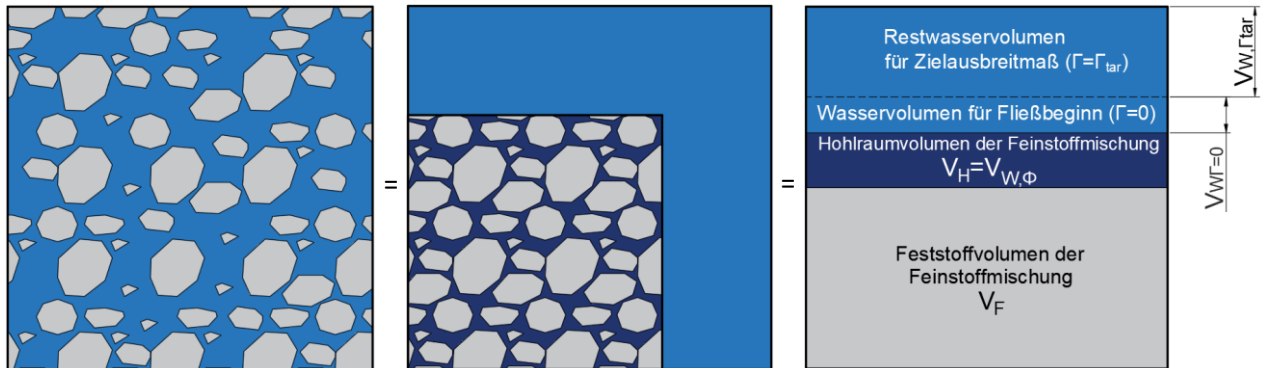
kann der β_p - Wert berechnet werden (Glg. 25).

¹⁵ Experimentell mit MM- Verfahren ermittelt (K=12,2)

¹⁶ Die Flugasche wurde zur Kalibrierung verwendet

$$\beta_{p,mix} = \frac{V_{w,\phi,mix} + V_{w\Gamma=0,mix}}{V_{F,mix}}$$

Glg. 25



Suspension

dicht gepacktes Korngemisch +
„Überschusswasser“

Abbildung 49: Modellvorstellung für die Zusammensetzung des Feststoffanteils und des Wasserbedarfs für ein bestimmtes Ausbreitfließmaß eines Leims, bestehend aus pulverförmigen Stoffen und Wasser

Für die praktische Überprüfung dieses Modells wurden mehrere Laborversuche an Stoffgemischen durchgeführt.

Tabelle 22: Durchgeführte Berechnungen und Laborversuche zur Überprüfung des Modells zur Bestimmung des Ausbreitfließmaße

Bez.		ϕ_{mix}^{17} [-]	$a_{tot,mix}$ [cm ² /cm ³]	$\frac{V_{w\Gamma=0} + V_{w,\phi}}{V_p} = \beta_{p,mix}$		$E_{p,mix}$	
				Berechnung	Laborversuch	Berechnung	Laborversuch
FT1	48,7 V% MEF-HÜS-4500 + 51,3 V% MEF-CAL-100	0,596	30635	0,98	0,97	0,076	0,082
FT2	49,6 V% MEF-CAL-100 50,4 V% MIF-CAL-EGU	0,614	52856	1,32	1,24	0,13	0,12
FT3	47,9 V% CEM-HOCH + 52,1 V% MEF-HÜS-4500	0,522	33221	1,34	1,40	0,083	0,10
FT4	47,1 V% CEM-HOCH 25,6 V% MEF-HÜS-4500 27,4 V% MIF-CAL-EGU	0,581	45242	1,39	1,61	0,11	0,11

In den nachfolgenden Diagrammen (Diagramm 16 bis Diagramm 19) sind die Ergebnisse der Gegenüberstellungen aus Berechnungen und Laborversuchen der Mischungen grafisch dargestellt.

¹⁷ Berechnet mit CIPM (K=12,2)

Optimierung des Gesamtwasserbedarfs des Bindemittelleims

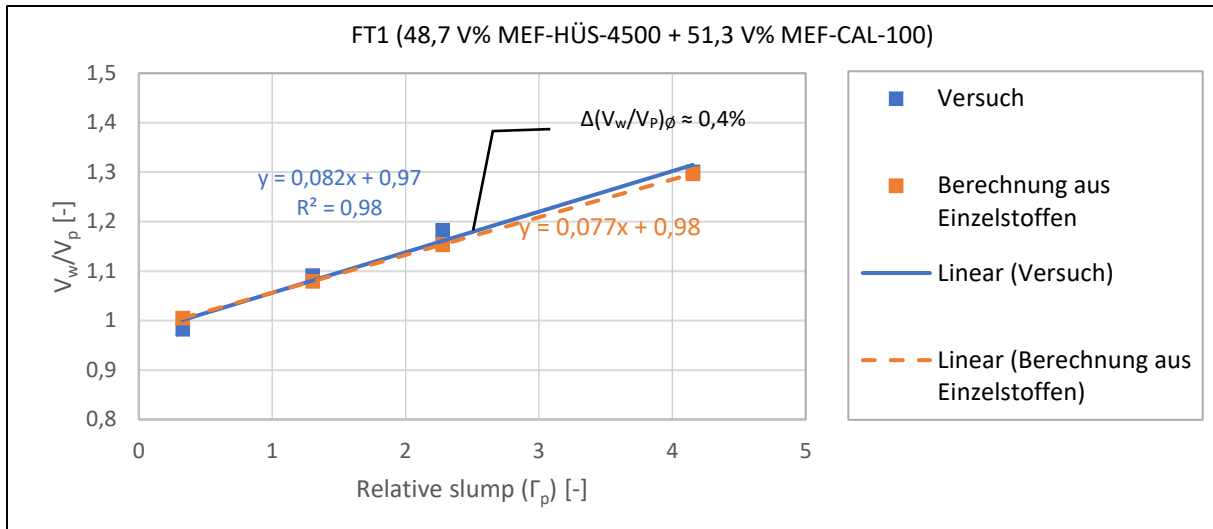


Diagramm 16: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Laborversuchen und Berechnungen zum Ausbreitfließmaß eines Gemisches aus 2 pulverförmigen Stoffen (Hüttensand, feines Kalksteinmehl)

Beim Gemisch FT2 (Diagramm 17) wurde eine deutliche Bildung von Luftblasen beobachtet. Die Annahme eines „luftfreien“ Gemisches ist dadurch nicht mehr zutreffend. Dies könnte der Grund für die Abweichungen zwischen der berechneten und gemessenen Fließgeraden sein.

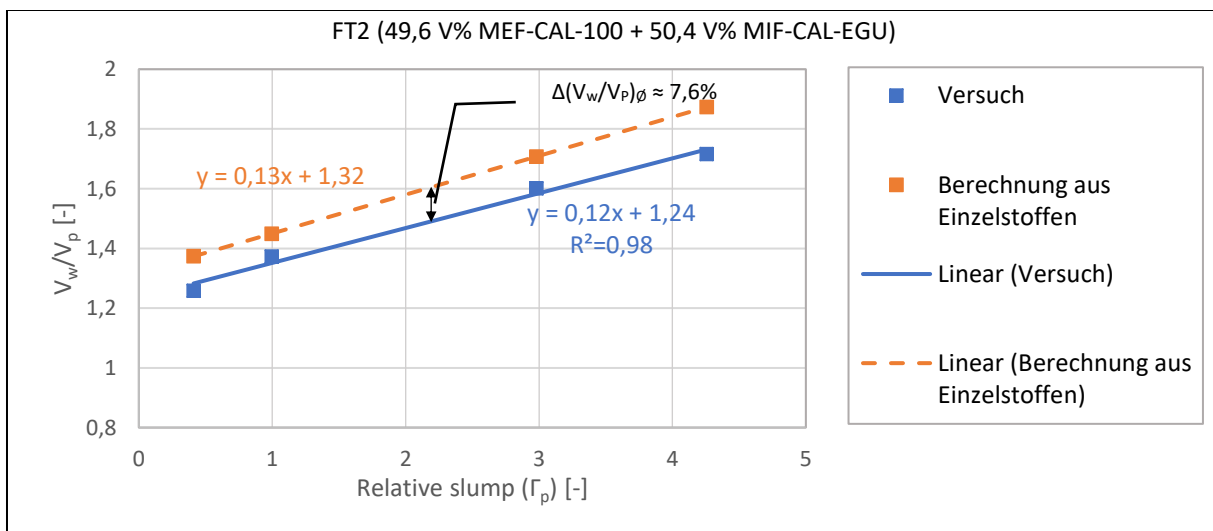


Diagramm 17: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Laborversuchen und Berechnungen zum Ausbreitfließmaß eines Gemisches aus 2 pulverförmigen Stoffen (feines Kalksteinmehl, sehr feines Kalksteinmehl)

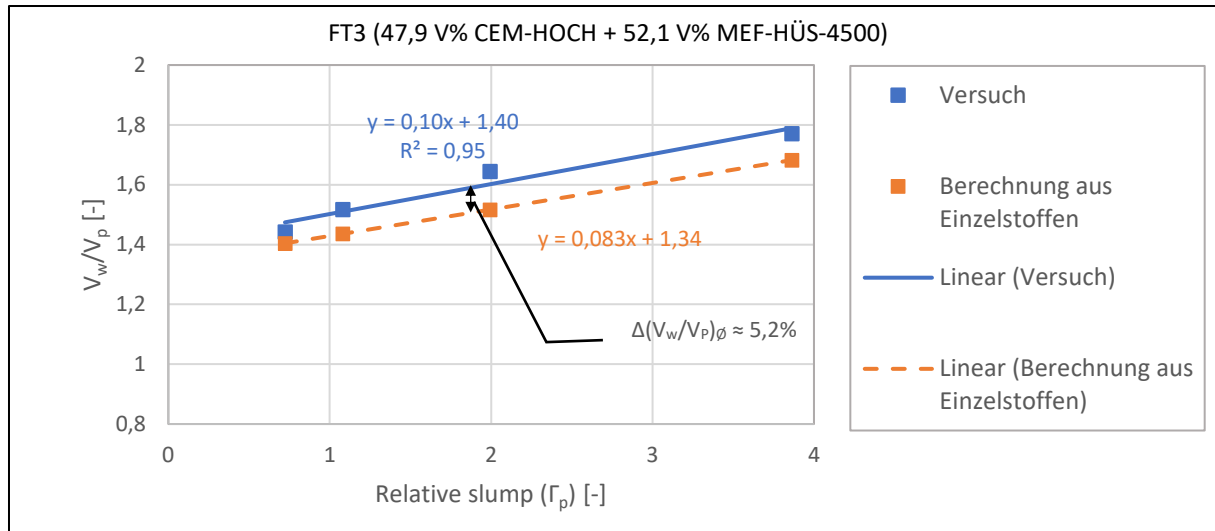


Diagramm 18: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Laborversuchen und Berechnungen zum Ausbreitfließmaß eines Gemisches aus 2 pulverförmigen Stoffen (Zement, Hüttensand)

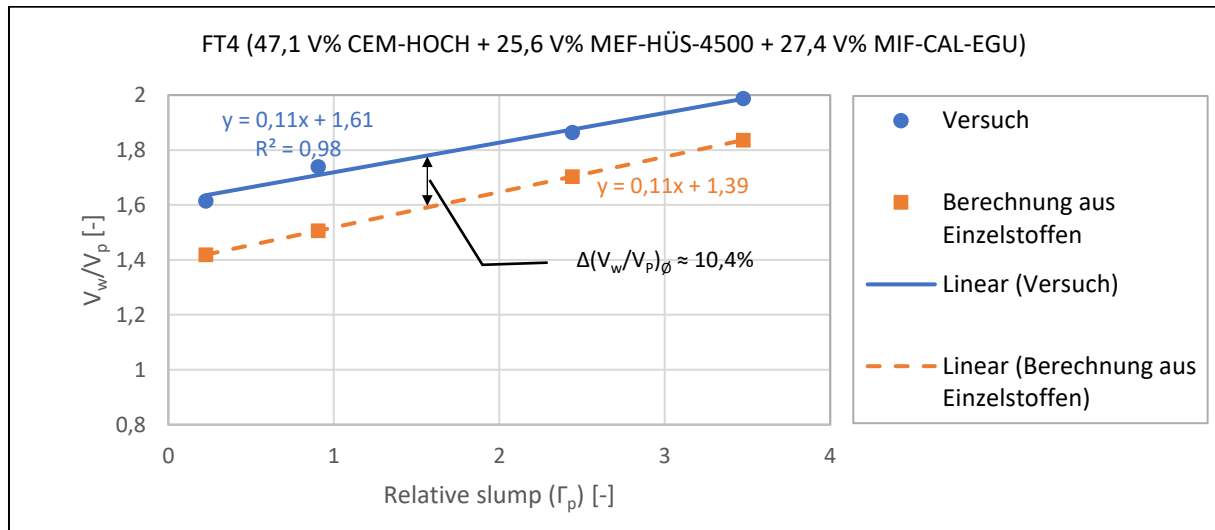


Diagramm 19: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Laborversuchen und Berechnungen zum Ausbreitfließmaß eines Gemisches aus 3 pulverförmigen Stoffen (Zement, Hüttensand, Kalksteinmehl)

10.4 Einfluss des Kompaktierungsindex auf den berechneten β_p -Wert

Bei der experimentellen Bestimmung der Packungsdichte (Siehe 7.1 auf Seite 42) kann der Kompaktierungsindex mit $K = 12,2$ angenommen werden, da die eingebrachte Mischenergie im durchgeführten Versuchsablauf sehr hoch ist. In den Versuchen zur Bestimmung der Parameter β_p und E_p wurde dagegen mit einem anderen Mischer und einer geringeren Mischgeschwindigkeit gearbeitet. Daher ist der genaue Kompaktierungsindex bei diesem Verfahren unbekannt und liegt im Bereich der nassen Verdichtungsverfahren zwischen 6,7 und 12,2 (Siehe Kapitel 1.8 auf Seite 10). Weniger Verdichtungsenergie bedeutet einen höheren Hohlraumgehalt. Es wird also mehr Wasser für das Füllen der Hohlräume benötigt. Demnach steht bei bekanntem β_p der Einzelstoffe weniger Wasser für die Bildung einer Wasserfilmdicke zur Verfügung. Es ist deshalb anzumerken, dass die in Tabelle 21 auf Seite 67 angegebenen Werte für die Wasserfilmdicke nicht als absolut Werte angesehen werden können, sondern lediglich die Relationen von einem Stoff zum anderen abbilden, solange ein Verfahren mit unbekanntem Kompaktierungsindex eingesetzt wird. Die gesamte Wassermenge die benötigt wird, um das Gemisch, beim

gewählten Versuchsablauf, zum Fließen zu bringen, bleibt aber unabhängig von der genauen Kenntnis des Kompaktierungsindex gleich. Es findet lediglich eine Verschiebung der berechneten Wasserfilmdicke ($dw_{r=0}$) und des Sättigungswasserbedarfs ($V_{w,\phi}$) statt.

$$\beta_p = \frac{V_{w,r=0} + V_{w,\phi}}{V_F} \quad [-] \quad \text{Glg. 26}$$

$V_{w,r=0}$ wird aus den Anteilen der Einzelstoffe am Stoffgemisch berechnet, während $V_{w,\phi}$ aus der PD-Simulation am Stoffgemisch kalkuliert wird. Da jedoch bei verändertem Kompaktierungsindex die PD der Einzelstoffe und des Stoffgemischs sich in etwa im gleichem Maß verändert, wird der berechnete β_p -Wert des Stoffgemischs von der Wahl des Kompaktierungsindex nicht stark beeinflusst. Bei einer Grenzwertbetrachtung mit $K=12,2$ und $K=6,7$ wurden je nach Stoffgemisch Differenzen bis etwa drei Prozent beobachtet.

10.5 Einfluss der elektrochemischen Eigenschaften des wässrigen Teils der Suspension auf das Fließverhalten

Bei der Gegenüberstellung von den berechneten Fließgeraden zu den tatsächlich gemessenen von Stoffgemischen aus mehreren pulverförmigen Stoffen und Wasser, ist ersichtlich, dass teilweise erhebliche Abweichungen von den berechneten zu den tatsächlich gemessenen Fließgeraden auftreten. Ein Grund für die Abweichungen könnten unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften der Suspensionen der Ausgangsstoffe sein. Wird in ein wässriges Medium Zement zugegeben, so geht dies mit starken Lösungsvorgängen einher. Durch die Bildung von Calciumhydroxyd wird das Gemisch stark basisch (\approx pH 13) (Vgl. Benedix, 2011, S. 248). Ein Einfluss eines veränderten pH-Werts auf das rheologische Verhalten von Suspensionen wurde berichtet (Vgl. Heath und Tadros, 1983; Vgl. Amiri, Øye und Sjöblom, 2009; Vgl. Widmoser, 2015) und würde die Diskrepanzen, die zwischen den berechneten und den tatsächlich gemessenen Parametern, bei Gemischen mit Zement, erklären.

Die pH-Werte der Suspensionen der Einzelstoffe der Mischungen aus Tabelle 22 wurden mit einem pH-Messgerät (Extech© pH 105 – Siehe Abbildung 50), welches zur Messung von Leimen oder Pasten geeignet ist, gemessen. Für die Herstellung des Leims wurden 600 g Pulver und 300 g Leitungswasser für 3 Minuten im Hobarth Mischer bei geringer Mischgeschwindigkeit (150 U/min) gerührt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 dargestellt.



Abbildung 50: pH- Messung eines Leims (MEF-CAL-100 + Leitungswasser) mit Extech© pH 105

Tabelle 23: pH- Werte der Leime der Ausgangsstoffe bei einem W/B Verhältnis von 0,5

	pH- Wert (W/B=0,5)
CEM-HOCH	13,34
MEF-HÜS-4500	10,62
MEF-CAL-100	7,60
MIF-CAL-EGU	8,38

Der pH- Wert einer Suspension nimmt neben der Konzentration des Elektrolyten, der Partikelgrößenverteilung und der Temperatur direkten Einfluss auf das Zeta- Potential der Kolloide in einer Suspension (Siehe Absatz 1.12 auf Seite 15). Laut Definition ist das Zeta- Potential größer Null bei Adsorption von positiv geladenen Kationen und kleiner Null im Falle der Adsorption von negativ geladenen Anionen. In Abbildung 51 ist die Änderung des Zeta- Potentials bei verändertem pH- Wert der Suspension dargestellt. Bei einem Zeta- Potential von 0 mV spricht man vom sogenannten isoelektrischen Punkt, d.h. das Partikel ist in Summe neutral. In diesem Falle und in einem gewissen Bereich auch darüber und darunter ist die Dispersion instabil und neigt zu Agglomerationen und zum Ausfällen. So liegt z.B. der stabile Bereich von keramischen Dispersionen von Al_2O_3 oder TiO_2 Partikeln, dispergiert in wässrigen Lösungen, bei Zeta- Potential Werten größer +30 mV oder kleiner -30 mV (Vgl. Schmidt, 2003, S. 176).

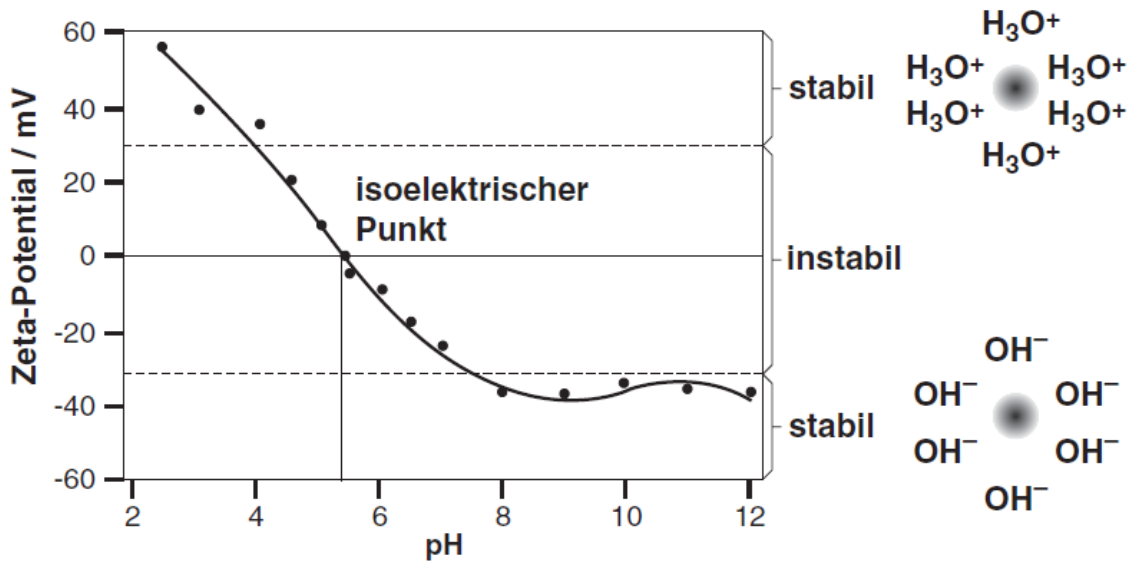


Abbildung 51: Einfluss des pH- Werts auf das ζ - Potential von Feststoffpartikeln in einer Suspension (Schmidt, 2003, S. 177)

Zur Schaffung eines möglichst zementähnlichen Milieus bei der Bestimmung der Parameter β_p und E_p wurde eine gesättigte Zementsuspension abfiltriert (Abbildung 53). Zur Bestimmung der Sättigungsdosierung wurde in einem Vorversuch kontinuierlich (alle 5 Minuten) Zement (CEM-HOCH) in eine konstante Menge (500g) Leitungswasser hinzugefügt, bis sich der gemessene pH- Wert und die el. Leitfähigkeit (κ) nicht, bzw. nur mehr sehr geringfügig änderten (Abbildung 52).

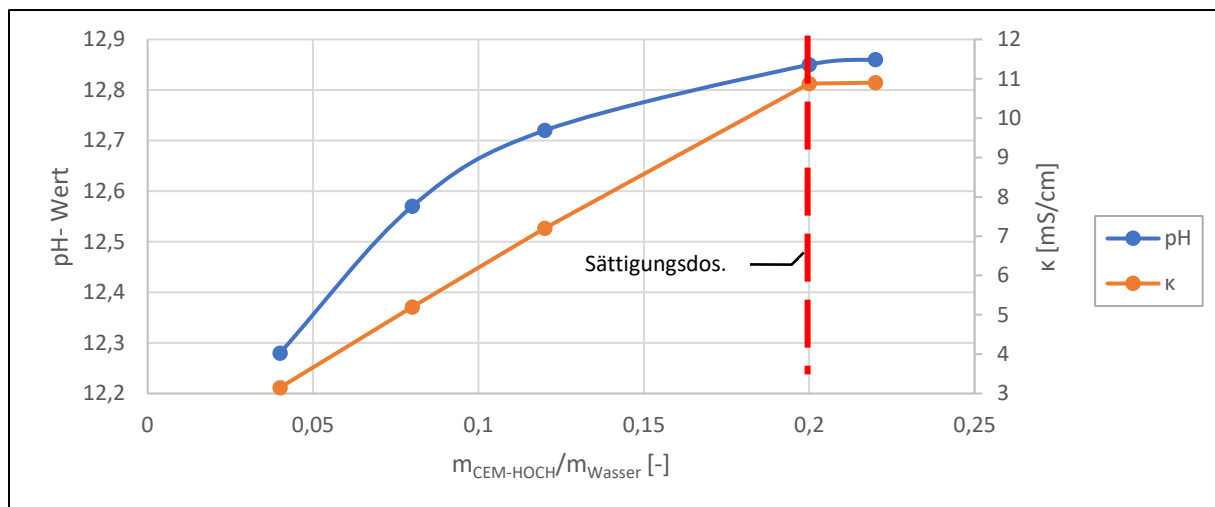


Diagramm 20: pH-Wert und el. Leitfähigkeit in Relation zum Zement/Wasser Massenverhältnis

Eine Sättigung des pH- Werts und der el. LF wurden bei einer Dosierung von mehr als 20 Masseprozent Zement im Verhältnis zur Wassermenge beobachtet (Diagramm 20). Die eigenen Beobachtungen zur Sättigung von Zementsuspensionen bestätigen damit vorangehende Untersuchungen zur Lösungsschemie von Zementsuspensionen am Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie mit angeschl. TVFA an der TU Graz (Vgl. Widmoser, 2015, S. 25).

Optimierung des Gesamtwasserbedarfs des Bindemittelleims

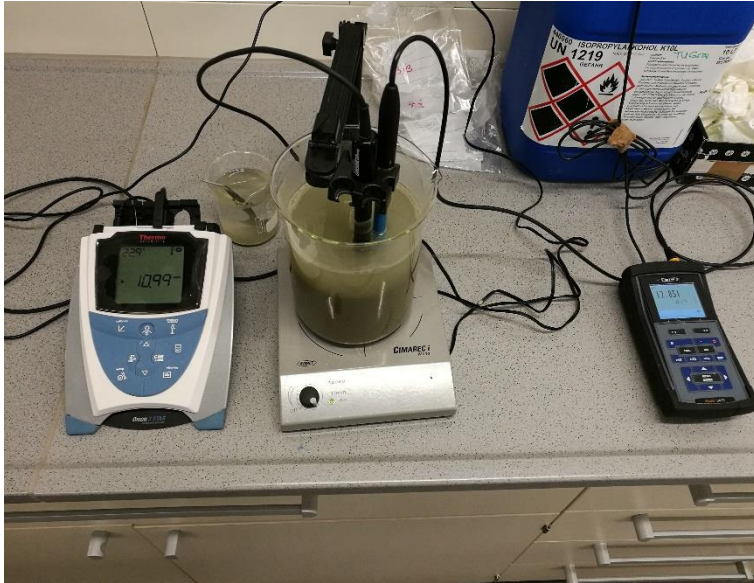


Abbildung 52: Messung des pH-Werts (rechts) und der el. Leitfähigkeit (κ) (links) unter Rühren mit einem Magnetrührer

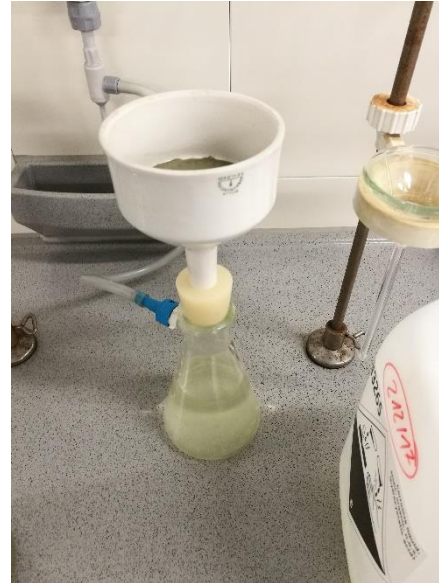


Abbildung 53: Abfiltrieren des wässrigen Teils der gesättigten Zementsuspension

Die hergestellte Lösung hatte einen pH-Wert von 12,80 und eine el. LF von 14,45 mS/cm. Auch hier wurden Beobachtungen bestätigt, dass die el. LF im „klaren“ (abgefilterten) Teil der Suspension höher ist, als im „trüben“ Teil mit hoher Zementpartikeldichte. Es scheint, als ob die Messung der el. LF durch eine hohe Anzahl an Zementpartikeln gestört wird (Vgl. Widmoser, 2015, S. 25).

Anschließend wurde für den verwendeten Hüttensand MEF-HÜS-4500 und das verwendete Kalksteinmehl MIF-CAL-EGU in bekannter Konfiguration, mit dem Unterschied, dass anstatt Leitungswasser die oben beschriebene „Zementlösung“ verwendet wurde, die Parameter β_p und E_p neu bestimmt. Die Ergebnisse im Vergleich sind in nachfolgenden Diagrammen (Diagramm 21 & Diagramm 22) grafisch dargestellt.

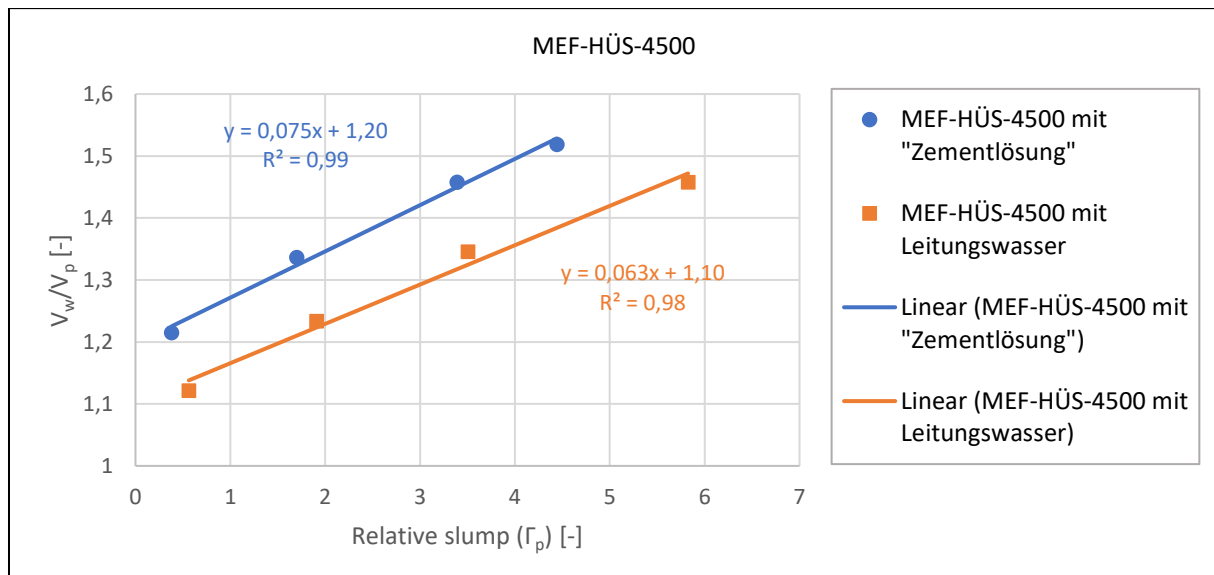


Diagramm 21: Versuch an MEF-HÜS-4500 zur Bestimmung der Parameter β_p und E_p mit Leitungswasser und „Zementlösung“

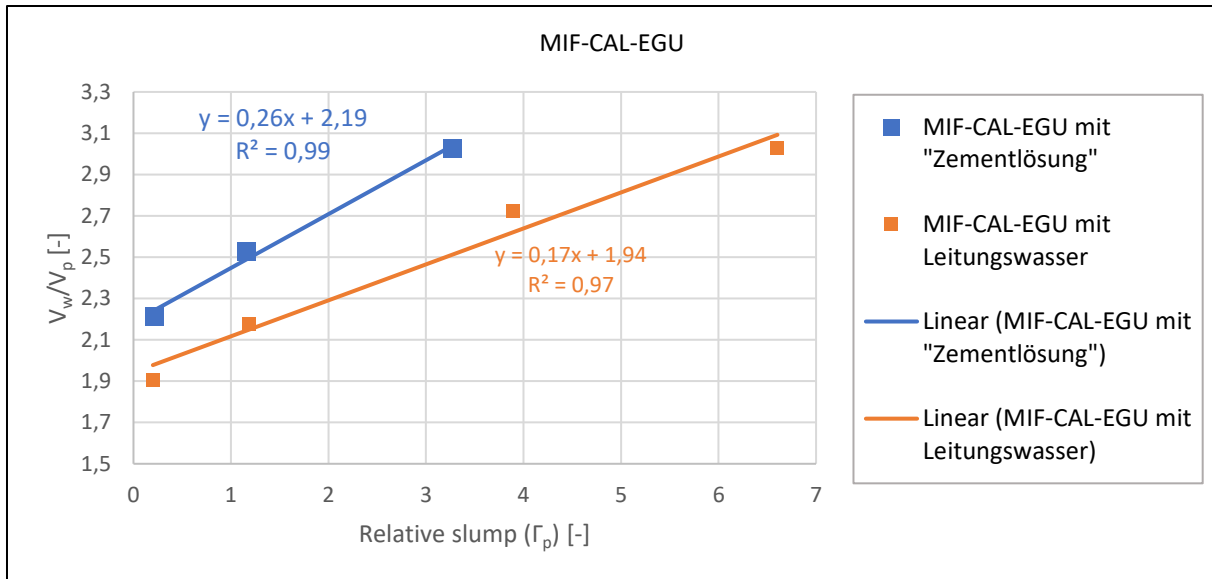


Diagramm 22: Versuch an MIF-CAL-EGU zur Bestimmung der Parameter β_p und E_p mit Leitungswasser und „Zementlösung“

Die Unterschiede im Fließverhalten der untersuchten Stoffe, MEF-HÜS-4500 und MIF-CAL-EGU bei der Verwendung einer gesättigten „Zementlösung“ anstatt Leitungswasser sind klar ersichtlich. Es werden dadurch sowohl der rel. Steigungsparameter des Ausbreitfließmaßes (E_p), als auch der Wasserbedarf bei Fließbeginn (β_p) beeinflusst. Durch die geänderte Lösungsschemie (u.a. höherer pH) wurde das ζ -Potential der Partikel in der Suspension verändert. Ein, durch höheren pH- Wert, betragsmäßig größeres ζ - Potential als in der Mischung mit Leitungswasser, hätte ein vermehrtes Abstoßen der Partikel und ein Auflösen von möglichen Agglomerationen zur Folge (Übergang in den stabilen Bereich). Eine dadurch vergrößerte volumenspezifische Oberfläche würde den höheren E_p sowie β_p Wert erklären.

Werden für die Berechnung des Ausbreitfließmaßes des Gemisches FT3 (Siehe Tabelle 22 auf Seite 68) nun die mit der gesättigten „Zementlösung“ bestimmten Parameter herangezogen, so kann die Genauigkeit der Berechnung des Fließverhaltens deutlich gesteigert werden. Anscheinend hat die geänderte Lösungsschemie keinen großen Einfluss auf den Sättigungswasserbedarf der untersuchten Stoffe, da sonst die Berechnung nicht so genau mit dem Experiment übereinstimmen würde. Um dies zu überprüfen könnte die Bestimmung des SP (Siehe Abschnitt 7.142 auf Seite 2) anstatt mit Leitungswasser mit der beschriebenen „Zementlösung“ durchgeführt werden.

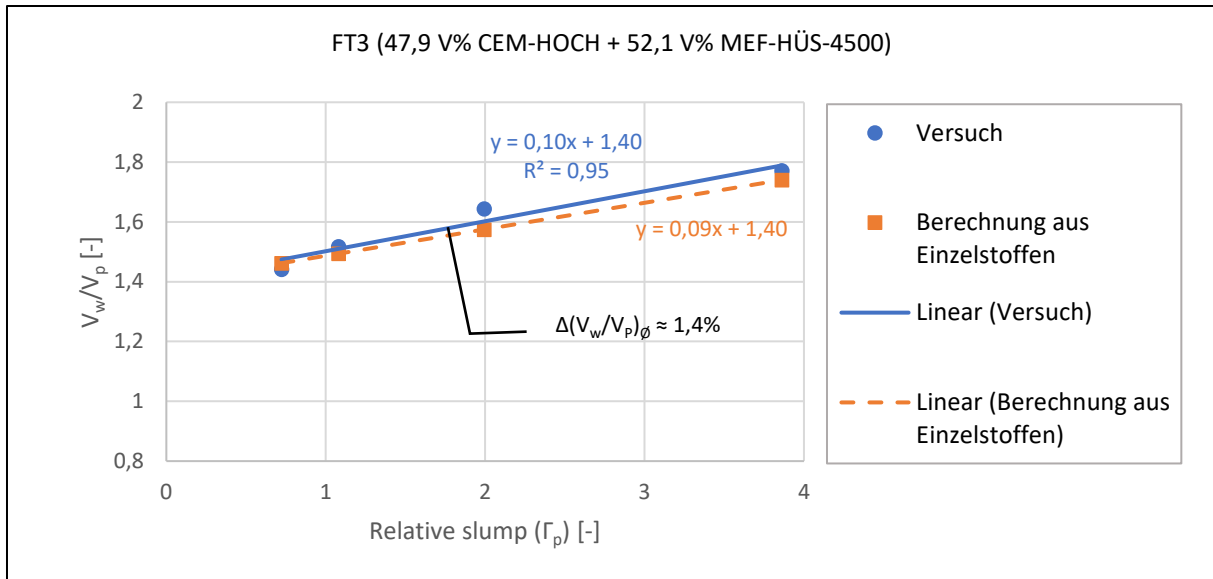


Diagramm 23: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Laborversuchen und Berechnungen zum Ausbreitfließmaß eines Gemisches aus 2 pulverförmigen Stoffen (Zement, Hüttensand)

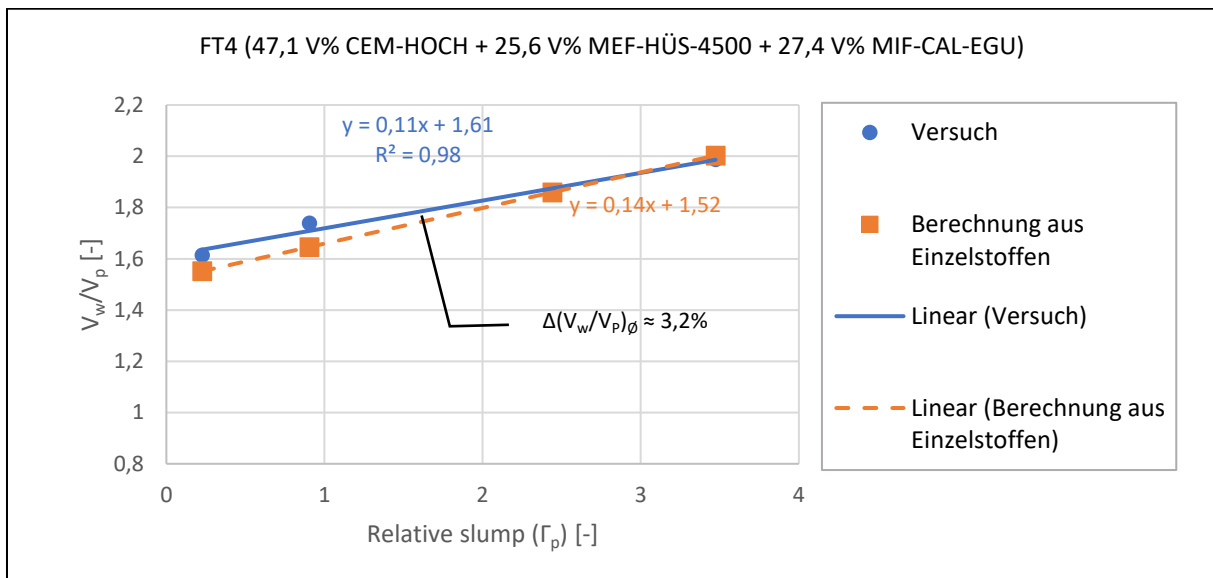


Diagramm 24: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Laborversuchen und Berechnungen zum Ausbreitfließmaß eines Gemisches aus 3 pulverförmigen Stoffen (Zement, Hüttensand, sehr feines Kalksteinmehl)

10.6 Schlussfolgerungen und Diskussion zur Optimierung des Gesamtwasserbedarfs des Bindemittelleims

Durch die Kombination der bekannten Modelle von *Krell* (1985) und *Hunger* u. a. (2009), sowie der Messung und Berechnung der Packungsdichte nach *De Larrard* (1999) und *Fennis* (2010), lässt sich das Ausbreitfließmaß eines Leims, bestehend aus mehreren pulverförmigen Stoffen und Wasser für die überprüften Gemische gut bis sehr gut im Voraus berechnen. Voraussetzung dafür ist auch, dass die Berechnung und Messung der PD gut korrelieren, da bereits eine geringe Abweichung derselben großen Einfluss auf den berechneten β_p Wert nimmt. Für einen gesicherten Beweis der Tauglichkeit dieses Modells sollten allerdings noch weitere Versuche durchgeführt werden.

Das rheologische Verhalten der Suspensionen wird entscheidend von den (elektro-) chemischen Eigenschaften des wässrigen Teils der Suspension beeinflusst. Für eine praxistaugliche Berechnung müssen

Optimierung des Gesamtwasserbedarfs des Bindemittelleims

deshalb alle Ausbreitmaßversuche bei möglichst zementähnlichen Bedingungen im wässrigen Teil der Suspension stattfinden. Dies kann z.B.: durch Extraktion des wässrigen Teils aus einer gesättigten Zementsuspension erfolgen. Ein Einfluss der Lösungsschemie auf den Wasseranspruch bzw. die PD einzelner Stoffe scheint unwahrscheinlich, sollte aber in weiterführenden Untersuchungen überprüft werden. Die unterschiedlich eingebrachte Misch- bzw. Verdichtungsenergie bei der Bestimmung des Sättigungspunktes und des Ausbreitfließmaßes mit zwei verschiedenen Mixchern hat nur wenig Einfluss auf das Ergebnis.

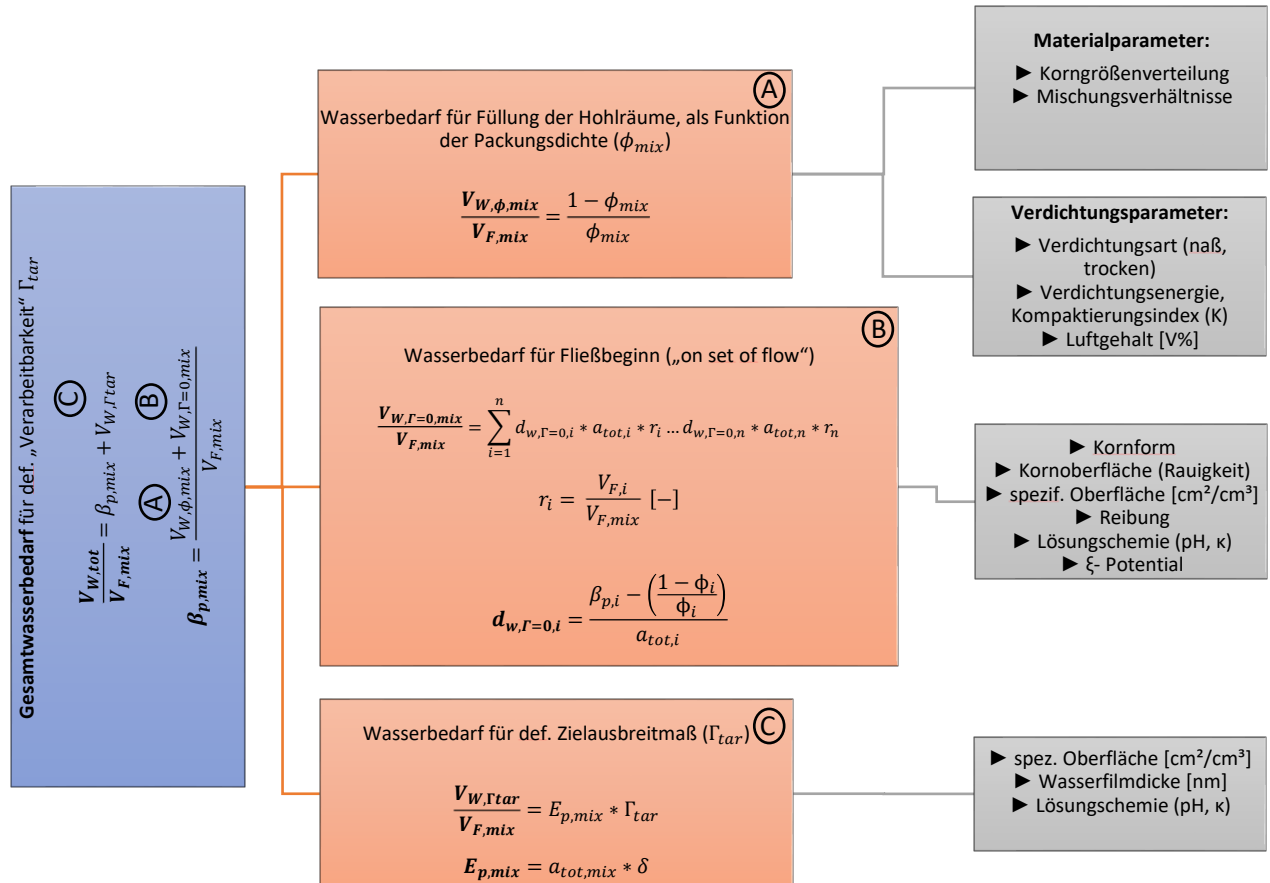


Diagramm 25: Modellvorstellung für die Zusammensetzung des Gesamtwasserbedarfs einer Mischung aus pulverförmigen Stoffen und Wasser und gefundene Einflussparameter

Durch eine Implementierung dieses Algorithmus (Diagramm 25) in das verwendete CIPM Programm könnten Gemische mit möglichst niedrigem Wasser zu Gesamtvolumenverhältnis, bei definiertem Ausbreitfließmaß, systematisch identifiziert werden. Dazu müssen lediglich die Packungsdichte und das Fließverhalten der Ausgangsstoffe charakterisiert werden.

Eine Reduktion des Wasseranteils in der Mischung würde sich, unter anderem, auch positiv auf die erzielbare Frühfestigkeit und Dauerhaftigkeitseigenschaften auswirken. Zudem könnte so auch der Verbrauch an Fließmitteln, welche einen hohen Primärenergiebedarf aufweisen, reduziert werden. Es ist jedoch noch zu verifizieren, wie sich eine solche mögliche Reduktion des Wasseranteils in der Mischung auf andere, vor allem für den Nassspritzbeton, relevante Parameter der Verarbeitbarkeit, wie z.B. Konsistenzhaltung, Pumpbarkeit, Reaktionsgeschwindigkeit mit EB und Rückprall auswirkt. Des Weiteren stellt die Konsistenz des Bindemittelleims nur einen Teil der Fließfähigkeit des Frischbetons dar. Weitere Faktoren, wie die Gesteinskörnung, Luftgehalt oder Zusatzmittel (z.B.: Fließmittel, Luftporenbildner) bleiben hier noch unberücksichtigt.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Substitution von Portlandzement durch geeignete Füllstoffe mit niedrigem Primärenergiebedarf und Treibhauspotential kann die Umweltbilanz und Dauerhaftigkeit von (Spritz-) Betonen entscheidend verbessert werden. Dies ist jedoch zwangsläufig mit einer Erhöhung des Wasser/Zement-Verhältnisses verbunden. Mit steigendem Substitutionsgrad nimmt daher die Frühfestigkeit im Allgemeinen stark ab, da im Anfangsstadium der, mit Erstarrungsbeschleunigern forcierten, Hydratation hauptsächlich die Zementbestandteile reagieren.

Durch die Zugabe von ausgewählten, besonders feinen Füllstoffen, sogenannten Mikrofüllern kann die Hydratation beschleunigt und die Frühfestigkeit gesteigert werden. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf eine Keimbildungsreaktion zurückzuführen. Eine chemische Beteiligung mancher Arten von Mikrofüllern kann aber nicht ausgeschlossen werden. Eine weitergehende Untersuchung der Wirkungsweise von Mikrofüllern auf die Zementhydratation sollte deshalb durchgeführt werden. Dafür kommen unter anderem Röntgendiffraktometrie- und Kalorimetrie- Untersuchungen, sowie die Analyse der Porenlösung des erhärtenden Bindemittels in Frage.

Die hohe Feinheit der Mikrofüller bedingt eine hohe volumenspezifische Oberfläche der Bindemittelkombination. Dadurch steigt der Wasserbedarf für das Erreichen einer weichen, pumpfähigen Konsistenz. Eine Möglichkeit zur Senkung des Wasserbedarfs ist die Optimierung der Packungsdichte. Dabei wird die Feinstoffzusammensetzung so weit optimiert, dass möglichst viele Hohlräume im Korngerüst ausgefüllt werden. Da, bei Wasserzugabe, weniger Hohlräume mit Wasser gefüllt werden müssen, steht mehr Wasser für die Bildung eines gleitschichtbildenden Wasserfilms auf der Oberfläche der Partikel zur Verfügung. Demgegenüber steht eine Erhöhung der volumenspezifischen Oberfläche aufgrund einer erhöhten Partikelanzahl je Volumeneinheit. Deshalb sinkt der Wasserbedarf für eine bestimmte Konsistenz einer packungsdichteoptimierten Mischung oft nicht in dem erwarteten Ausmaß ab.

Als Kenngröße für die Verarbeitbarkeit einer Nassspritzbetonmischung wird neben weiteren Parametern (z.B.: Konsistenzhaltung, Pumpbarkeit, Reaktionsgeschwindigkeit mit EB) häufig das Ausbreitfließmaß herangezogen. Erfahrungsgemäß müssen für jede Stoffkombination mehrere Versuche durchgeführt werden, um die Verarbeitbarkeit einer Mischung einschätzen zu können. Durch Kombination mehrere bekannter Modelle, wurde ein Ansatz entwickelt, um das Ausbreitfließmaß von beliebigen Bindemittelkombinationen, nur durch Charakterisierung der Ausgangsstoffe, zu berechnen. In durchgeführten Versuchen, hat sich dieses Modell als geeignet erwiesen, um das Ausbreitfließmaß von Bindemittelleimen mit hoher Genauigkeit vorauszusagen. Es könnte demnach in Zukunft verwendet werden, um Bindemittelkombinationen mit möglichst geringem Wasserbedarf für eine definierte Verarbeitbarkeit, ohne hohen Versuchsaufwand systematisch herauszufinden. Ein dadurch niedrigeres Wasser/Bindemittel- und Wasser/Zement- Verhältnis würde sich positiv auf die erzielbare Frühfestigkeit und auf Dauerhaftigkeitseigenschaften auswirken. Neben der Anwendung im Nassspritzbeton kann dieses Modell auch für ressourceneffiziente Normalbetone eingesetzt werden.

Tabelle 1: Zementnomenklatur nach CCNS.....	3
Tabelle 2: Kompaktierungsindizes für verschiedene Verdichtungsmethoden	10
Tabelle 3: Wirkstoffe von alkalihaltigen und alkalifreien EB.....	15
Tabelle 4: Hydratationsprodukte von C ₃ A in Abhängigkeit vom Sulfatangebot	21
Tabelle 5: Hydratation von PZ mit Al ₂ (SO ₄) ₃ – Beschleunigers im Anfangsstadium der Hydratation ...	24
Tabelle 6: puzzolanische Reaktionsfähigkeit verschiedener Materialien	28
Tabelle 7: Chemische und mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Zements CEM-HOCH	32
Tabelle 8: Chemische und mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Zements CEM-SR0 .	33
Tabelle 9: Mineralogische Zusammensetzung des verwendeten MK (Angaben im M%).....	36
Tabelle 10: Verwendete pulverförmige Ausgangsstoffe und ihre Eigenschaften.....	38
Tabelle 11: Kenngrößen und Eigenschaften des verwendeten FM	40
Tabelle 12: Kenngrößen und Eigenschaften des verwendeten EB	41
Tabelle 13: Mischregime zur Herstellung beschleunigter Mörtelprismen.....	43
Tabelle 14: Mit MM- Verfahren und CIPM bestimmter Wasseranspruch von Mischungen, bestehend aus mehreren pulverförmigen Stoffen.....	48
Tabelle 15: Aus CIPM Berechnungen ausgewählte Stoffkombinationen mit hoher Packungsdichte (dichte Packungen).....	51
Tabelle 16: Ergebnisse der Versuchsserie zur PD-Optimierung.....	52
Tabelle 17: Gegenüberstellung der Frühfestigkeiten der gespritzten Mischungen im Rahmen des GSV „Zams 2017“	55
Tabelle 18: Gegenüberstellung der DF im Labor und im Großspritzversuch	56
Tabelle 19: Mischungen der Versuchsserie zur Mikrofüllerwirkung.....	57
Tabelle 20 : Untersuchte Einzelstoffe	63
Tabelle 21: Untersuchte Einzelstoffe und ihre Parameter	67
Tabelle 22: Durchgeführte Berechnungen und Laborversuche zur Überprüfung des Modells zur Bestimmung des Ausbreitfließmaße	68
Tabelle 23: pH- Werte der Leime der Ausgangsstoffe bei einem W/B Verhältnis von 0,5	72

Abbildung 1: Auftrag von Nassspritzbeton mit einer Spritzmaschine auf der Tunnellaibung	3
Abbildung 2: Einflüsse auf die rheologischen Eigenschaften des Feinmörtels	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Ausbreitfließmaßversuchs mit dem Hägermann-Konus für ein Marmor-Pulver.....	8
Abbildung 4: Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) zur Darstellung der Kornform von FA.....	9
Abbildung 5: Steigungsparameter nach Okamura in Relation zur ideal kugelförmigen Oberfläche von pulverförmigen Stoffen	9
Abbildung 6: Wassergehalt von Kornhaufwerken und Zusammenhang mit dem Scherwiderstand nach	9
Abbildung 7: Darstellung des Wand- und Aufweitungseffekts am Beispiel einer Mischung aus 3 Kornklassen	11
Abbildung 8: Mögliche Agglomerationen, die den Aufweitungseffekt vergrößern. Links: ohne Agglomeration, Mitte: kleine Partikel agglomerieren, Rechts: kleine Partikel haften auf größeren Partikeln und erzeugen Agglomerationen	12
Abbildung 9: Primärenergiebedarf von Ausgangsstoffen für ressourceneffizienten Beton im Vergleich	13
Abbildung 10: Treibhauspotential von Ausgangsstoffen für ressourceneffizienten Beton im Vergleich	14
Abbildung 11: Potentielle Energie von Teilchen in wässriger Suspension in Abhängigkeit des Abstandes zwischen zwei Partikeln.....	15
Abbildung 12: Potentialverlauf in der Stern- Schicht bzw. in der diffusen Doppelschicht	16
Abbildung 13: Stern'sches Doppelschichtmodell.....	16
Abbildung 14: Frühfestigkeitsklassen des jungen Spritzbetons	17
Abbildung 15: Anwendungsber. d. Verf. Zur Messung der Spritzbetondruckf.	17
Abbildung 16: Penetrationsnadel zur Festigkeitspr. Von jungem SPB (THB, 2017)	17
Abbildung 17: Prüfung der Festigkeit von jungem SPB mittels Setzbolzengerät an einer Spritzkiste (Schwenk Zement KG, 2015)	17
Abbildung 18: Beispielhafter Zeitlicher Verlauf der Portlandzementhydratation anhand der entstehenden Wärme nach Taylor.....	18
Abbildung 19: Bildung der Hydratphasen und Gefügeentwicklung des Zements nach.....	19
Abbildung 20: 16h hydratisiertes C_3S , spitznadelförmige C-S-H- Phasen mit einer Länge bis 400nm..	20
Abbildung 21: 21d hydratisiertes C_3S , spitznadelförmige C-S-H- Phasen mit einer Länge bis 900nm...	20
Abbildung 22: Kurzprismatischer Ettringit im PZ- $Al_2(SO_4)_3$ – Beschleuniger System nach 10 Minuten Hydratationszeit (8 M% EB).....	23
Abbildung 23: Starke Ettringitbildung im PZ- $Al_2(SO_4)_3$ – Beschleuniger System nach 24 Minuten Hydratationszeit (8 M% EB).....	23
Abbildung 24: Rietfeldanalyse des Ettringitgehalts eines PZ ohne (Nullprobe) und mit 8 M% alkalifreien $Al_2(SO_4)_3$ – Beschleunigers	23
Abbildung 25: Beiträge einzelner Phasen zur Gesamtwärmeentwicklung in einem PZ und alkalifreien $Al_2(SO_4)_3$ – Beschleuniger.....	23
Abbildung 26: Konzept des Hydratationsablaufs von PZ mit alkalifreiem Aluminiumsulfat-Beschleuniger	24
Abbildung 27: Schema zur Hydratation von PZ mit einem alkalifreien $Al_2(SO_4)_3$ – Beschleuniger.....	25
Abbildung 28: Schädigungsprinzip der Versinterung von Tunnel drainagen	26
Abbildung 29: Aufnahme einer Kamerabefahrung der Ulmendrainage in der Markwardstiege	26

Abbildung 30: Reduktion des Versinterungspotenzials von Zementstein bei Verringerung des Klinkeranteils durch Zusatzstoffe (FA...AHWZ auf Basis Flugasche, GC...AHWZ auf Basis Hüttensand und Flugasche).....	27
Abbildung 31: Thaumasil, strengelige Kristalle mit hexagonalem Querschnitt, ESEM Aufnahme	28
Abbildung 32: Abgefallener Spritzbeton in einer Tunnelnische des Bosrucktunnell, Österreich	29
Abbildung 33: Schaden durch Thaumasilbildung am Fundament eines 29 Jahre alten Brückenpfeilers, der Feuchtigkeit ausgesetzt, Gloucestershire, GB.....	29
Abbildung 34: Auflösungserscheinungen nach 30- monatiger Einlagerungszeit in einer 2% Na ₂ SO ₄ + Gips+ Kalzit Lösung bei ca. 5°C der Referenzprobe (sulfatbeständiger Spritzbeton nach RL- Spritzbeton)	31
Abbildung 35: Schadensfreie Probe der entwickelte Rezeptur nach 30- monatiger Einlagerungszeit in einer 2% Na ₂ SO ₄ + Gips+ Kalzit Lösung bei ca. 5°C (Mittermayr u. a., 2017)	31
Abbildung 36: Zusammenhang zwischen dem pH- Wert und dem Grenzwert der Chloridionenkonzentration zur Verhinderung von Bewehrungskorrosion.....	35
Abbildung 37: Versuchsaufbau zur Messung der Leistungsaufnahme des Mixers bei gesteuerter Wasserzugabe	42
Abbildung 38: Verwendeter Mörtelmischer (Hobart Mischer).....	43
Abbildung 39: Ausgeschaltetes Mörtelprisma im Format 40x40x160mm vor der DF- Prüfung	43
Abbildung 40: Versuch zur Bestimmung des Ausbreitfließmaßes eines Leims aus einem pulverförmigen Stoff und Wasser	45
Abbildung 41: Prinzip des Experiments zur Bestimmung der Parameter β_p und E_p durch Variation des Wasser/Pulver- Gesamtvolumen Verhältnis	45
Abbildung 42: Prinzipdarstellung der PD Optimierung sowie der daraus möglichen Portlandzementsubstitution	46
Abbildung 43: Spritzvorgang im Versuchsstollen.....	54
Abbildung 44: Frühfestigkeitsentwicklung der "dichten Packungen"	55
Abbildung 45: REM- Aufnahme ohne Kalksteinmehl (CEM-HOCH W/B 0,5; 6% EB; 6h Reaktionszeit)	62
Abbildung 46: REM- Aufnahme mit 10 M% feinstem Kalksteinmehl (CEM-HOCH W/B 0,5; 6% EB; 6h Reaktionszeit)	62
Abbildung 47: Skizze zur Darstellung zur minimal notwendigen Wasserfilmdicke zur Ausbildung einer viskositätsrelevanten Gleitschicht.....	65
Abbildung 48: Zusammenhang zwischen Hohlraum- und Überschusswasser von PD-Optimierten Mischungen bei verschiedenen Konsistenzklassen.....	66
Abbildung 49: Modellvorstellung für die Zusammensetzung des Feststoffanteils und des Wasserbedarfs für ein bestimmtes Ausbreitfließmaß eines Leims, bestehend aus pulverförmigen Stoffen und Wasser	68
Abbildung 50:pH- Messung eines Leims (MEF-CAL-100 + Leitungswasser) mit Extech© pH 105	72
Abbildung 51: Einfluss des pH- Werts auf das ζ - Potential von Feststoffpartikeln in einer Suspension.....	73
Abbildung 52: Messung des pH- Werts (rechts) und der el. Leitfähigkeit (κ) (links) unter Rühren mit einem Magnetrührer	74
Abbildung 53: Abfiltrieren des wässrigen Teils der gesättigten Zementsuspension	74

- Abd Elrahman, M. und Hillemeier, B. (2014) „Combined effect of fine fly ash and packing density on the properties of high performance concrete: An experimental approach“, *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 58, S. 225–233. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.024.
- Amiri, A., Øye, G. und Sjöblom, J. (2009) „Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 349(1–3), S. 43–54. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.07.050.
- Asbridge, A.H., Walters, G.V., Jones, T. . (1994) „Ternary Blended Concretes -OPC/ggbfs/Metakaolin“, in „Concrete Across Borders“, Birkerød, 22-24 June 1994.
- Babushkin, V. I., Mateev, G. M. und Mchedlov-petrosjan, O. P. (1986) *Termodinamika silikatov*. moskva: stojzdat.
- Barnes, P. und Bensted, J. (2002) *Structure and performance of cements*. CRC Press.
- Bauverlag BV GmbH (2012) *Aufnahme einer Kamerabefahrung der Ulmendrainage in der Markwardstiege*. Verfügbar unter: http://www.tunnel-online.info/imgs/100845804_c051a9a429.jpg.
- Beddoe, R. E., Lowke, D. und Heinz, D. (2016) „Klinkerarme Betone: Entwicklungsziele und Konzepte“, in *BETON - Neue Konzepte*. München: cbm - Centrum Baustoffe und Materialprüfung. Verfügbar unter: http://www.cbm.bgu.tum.de/fileadmin/w00bdr/www/pdf/Veranstaltungen/Vortraege_Baustoffseminar_2016/3_Beddoe_Klinkerarme_Betone.pdf;Klinkerarme.
- Benedix, R. (2011) *Bauchemie*.
- Bensted, J. (2000) „Mechanism of thaumasite sulphate attack in cements, mortars and concretes“, *ZKG international*. Bauverlag, 53(12), S. 704–709.
- Bergmeister, K., Fingerloos, F. und Wörner, J.-D. (2009) *Beton Kalender 2009*.
- Beton Kalender 2016* (2016). Wien, Berlin, Darmstadt: Bergmeister, Konrad; Fingerloos, Frank; Wörner, Johann-Dietrich.
- Bogue, R. H. (1929) „Calculations of compounds in portland cement“, *Industrial Engineering Chemical Analysis*, 1.
- Breit, W. (2002) „Säurewiderstand von Beton“, *Beton*, 52(10), S. 505–510.
- Breit, W. (2003) „Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt – Untersuchungen an Mörtелеlektroden in chloridhaltigen alkalischen Lösungen“, 439, S. 430–439.
- Breitenbücher R u. a. (2008) *Schädigungspotential infolge erhöhtem Sulfatgehalt bei Verwendung alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger (Forschungsbericht)*. Stuttgart.
- Brown, P. W. u. a. (1984) „Analyses of the aqueous phase during early C3S hydration“, *Cement and Concrete Research*, 14(2), S. 257–262. doi: 10.1016/0008-8846(84)90112-1.
- Brown, P. W. (1993) „Kinetics of tricalcium aluminate hydration in the presence of boric acid and calcium hydroxide“, *American Ceramic Society. Journal of the American Ceramic Society*, 76(7), S. 1882. doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb06597.x.
- Brown, P. W. und Bothe, J. V. (1993) „The stability of ettringite“, *Advances in Cement Research*, 5(18), S. 47–63. doi: 10.1680/adcr.1993.5.18.47.
- Brown, P. W., Harner, C. L. und Prosen, E. J. (1986) „The effect of inorganic salts on tricalcium silicate hydration“, *Cement and Concrete Research*, 16(1), S. 17–22. doi: 10.1016/0008-8846(86)90063-3.
- CEN (2006) *ÖN EN 14487-1*.

- CEN (2011) *ÖN EN 197-1:2011 10 15-Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*.
- CEN (2014) *ÖN EN 15804*.
- Chen, C. u. a. (2010) „LCA allocation procedure used as an incitative method for waste recycling: An application to mineral additions in concrete“, *Resources, Conservation and Recycling*, 54(12), S. 1231–1240. doi: 10.1016/j.resconrec.2010.04.001.
- Collepari, M. (1999) „Thaumasite formation and deterioration in historic buildings“, *Cement and Concrete Composites*, 21(2), S. 147–154. doi: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00044-4).
- David, G. A. (2014) *Messung der Packungsdichte feiner Kornhaufwerke für Ressourcen-effizienten Beton*.
- Delahay, P. (1965) *Double Layer and Electrode Kinetics*. New York, USA.
- Dietzel, M. u. a. (2008) „Ursachen und Mechanismen der Versinterung von Tunnel drainagen“, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 153(10), S. 369–372. doi: 10.1007/s00501-008-0412-3.
- Fennis, S. (2010) „Design of ecological concrete by particle packing optimization“.
- Gamisch, T. und Girmscheid, G. (2007) *Versinterungsprobleme in Bauwerksentwässerungen*. Beuth Verlag GmbH (Bauwerk). Verfügbar unter: <https://books.google.at/books?id=JkzuaAACA AJ>.
- Gebauer, P. (1995) *CO₂-Äquivalenzfaktoren atmosphärischer Spurengase*. Peter Gebauer. Verfügbar unter: <https://books.google.at/books?id=cEsY8hJTa7UC>.
- Geseinhanslüke, C. (2009) *Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen*.
- Ghorab, H.Y.; Abou El Fetuoh, S. H. (1985) „Neue Betrachtung der Hydratationsreaktion von Tricalciumaluminat mit Gips bei 30 Grad C. Tl.1. Der Einfluss von Alkali in Gegenwart von Kalk“, *Zement - Kalk - Gips*, 38–5.
- Grutzeck, M. W. und Ramachandran, A. R. (1987) „An integration of tricalcium silicate hydration models in light of recent data“, *Cement and Concrete Research*, 17(1), S. 164–170. doi: 10.1016/0008-8846(87)90071-8.
- Gysau, D. (2006) *Füllstoffe: Grundlagen und Anwendungen*. Vincentz Network GmbH & Co KG.
- Haist, M. (2010) „Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen“, *Massivbau- Baustofftechnologie Materialprüfung*.
- Heath, D. und Tadros, T. F. (1983) „Influence of pH, electrolyte, and poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite“, *Journal of Colloid And Interface Science*. Academic Press, 93(2), S. 307–319. doi: 10.1016/0021-9797(83)90415-0.
- Hesse, C. (2009) „Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur“, S. 123. Verfügbar unter: <http://opus4.kobv.de/opus4-fau/frontdoor/deliver/index/docId/824/file/ChristophHesseDissertation.pdf>.
- Hinze, F., Ripperger, S. und Stintz, M. (1999) „Praxisrelevante Zetapotentialmessung mit unterschiedlichen Meßtechniken“, *Chemie Ingenieur Technik*, 71(4), S. 339–347. doi: 10.1002/cite.330710405.
- Höfler, J., Schlumpf, J. und Jahn, M. (2012) „Sika Spritzbeton Handbuch“. doi: Sik12.
- Höveling, H. (2006) *Robustheit von Selbstverdichtendem Beton (SVB)*. Hannover.
- Hunger, M. und Brouwers, H. J. H. (2009) „Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor“, *Cement and Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 31(1), S. 39–59. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.09.010.

IPCC (2007) *Climate Change 2007: Working Group I: The Physical Science Basis*. Verfügbar unter: https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ch2s2-10-2.html.

Irassar, E. F. u. a. (2005) „Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20°C“, *Cement and Concrete Composites*, 27(1).

JENNINGS, H. M. (1986) „Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate“, *Journal of the American Ceramic Society*. Blackwell Publishing Ltd, 69(8), S. 614–618. doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04818.x.

Jones, T.R., Walters, G.V., Kostuch, J. A. (1992) „Role of Metakaolin in suppressing ASR in concrete containing reactive aggregate and exposed to saturated NaCl solution“, in *Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, 27-31 July 1992* [5.39].

Juel, I. u. a. (2003) „A thermodynamic model for predicting the stability of thaumasite“, *Cement and Concrete Composites*, 25(8), S. 867–872. doi: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00114-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00114-8).

Juhart, J., David, G. A., u. a. (2015) *19. Internationale Baustofftagung*.

Juhart, J., Baldermann, M. C., u. a. (2015) „Ergebnisbericht zum Forschungsprojekt , ERESCON “.

Juilland, P. (2009) *Early Hydration of Cementitious Systems*.

Juilland, P. u. a. (2012) „Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems“, *Cement and Concrete Research*, 42(9), S. 1175–1188. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.011>.

Justness, H. (2003) „Thaumasite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler“, *Cement and Concrete Composites*, 25(8).

Kakali, G. u. a. (2000) „Hydration products of C 3 A , C 3 S and Portland cement in the presence of CaCO 3“, 30, S. 2–6.

Kern, W., List, P. H. und Hörhammer, L. (1977) *Arzneiformen und Hilfsstoffe: Teil B: Hilfsstoffe*. Springer Berlin Heidelberg (Handbuch der Pharmazeutischen Praxis - Vollständige (4.) Neuauflage). Verfügbar unter: <https://books.google.at/books?id=ZxVyMAEACAAJ>.

Knöfel, D. (1971) „Beeinflussung der Eigenschaften von Portlandzementklinker und Portlandzement durch Alkalien“, *Silikattechnik*, 22, S. 262–265.

Kondo, R. u. a. (1977) „Influence of inorganic salts on the hydration of tricalcium silicate“, *Journal of Biochemical Toxicology*, 27(1), S. 191–197. doi: 10.1002/jbt.2570270128.

Kostuch, J. A., Walters, G. V und Jones, T. R. (2000) „High performance concretes incorporating metakaolin: A review“, 2, S. 1799–1811.

Krell, J. (1985) *Die Konsistenz von Zementleim, Mörtel und Beton und ihre zeitliche Veränderung*. Düsseldorf: Beton-Verlag.

Kusterle, W. (1984) „Ein kombiniertes Verfahren zur Beurteilung der Frühfestigkeit von Spritzbeton.“, *Beton- und Stahlbetonbau*. WILEY-VCH Verlag, 79(9), S. 251–253. doi: 10.1002/best.198400370.

Kusterle, W. u. a. (2014) „Spritzbeton im Tunnelbau“, *BetonKalender 2014: Unterirdisches Bauen, Grundbau, Eurocode 7*, 103, S. 303–390.

Kusterle, W., Pichler, W. und Saxer, A. (2011) „Prüfverfahren zur Bestimmung des Versinterungspotenzials von Spritzbeton - Einflussfaktoren“, *Beton- und Stahlbetonbau*, 106(12), S. 847–852. doi: 10.1002/best.201100072.

Kustermann, D. A. (2005) „Hochfeste Bindemittel und Zuschlag- stoffe für hochfeste Betone unterschiedlicher Güte für Schutzanlagen der militärischen Sonderinfrastruktur“.

De Larrard, F. (1999) *Concrete mixture proportioning: a scientific approach*. CRC Press.

- De Larrard, F. und Sedran, T. (1994) „Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model“, *Cement and Concrete Research*. Pergamon, 24(6), S. 997–1009. doi: 10.1016/0008-8846(94)90022-1.
- Lea, F. M. (1956) *The chemistry of cement and concrete*. Arnold, London.
- Locher, C. (1988) *Zum Einfluß verschiedener Zusatzstoffe auf das Gefüge von erhärtetem Betonstein in Mörteln und Betonen*.
- Locher, F. W. (2000) *Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung*.
- Locher, F. W., Richartz, W. und Sprung, S. (1976) „Erstarren von Zement. T. 1. Reaktion und Gefügeentwicklung“, *ZKG international*, S. 435–442. Verfügbar unter: http://tugraz.summon.serialssolutions.com/2.0.0/link/0/eLvHCXMwtV1LS8NAEF4UPQgiopP2IteYpdk0yYp4qH2JUhPTSn2UtZsthQ1IpJ48Nc7-8iDeKkHL0uyhE3CN3w7O8x8g5BLid2ocYLd4hHlzHUJ5vFmJcGvfkTbLR82dJurIvJHngeHxIHoTctOieXcvwIPcwC9LKT9A_jFojAB12ACMIIRwLiRGfRI5YqUYLK-AOeZ.
- Longworth, T. I. (2003) „Contribution of construction activity to aggressive ground conditions causing the thaumasite form of sulfate attack to concrete in pyritic ground“, *Cement and Concrete Composites*. Elsevier, 25(8), S. 1005–1013. doi: 10.1016/S0958-9465(03)00124-0.
- Lothenbach, B. u. a. (2012) „Hydration of low-alkali CEM III/B-SiO₂ cement (LAC)“, *Cement and Concrete Research*, 42(2), S. 410–423.
- Lukas, W. (1975) „Betonzerstörung durch SO₃-angriff unter bildung von thaumasit und woodfordit“, *Cement and Concrete Research*. Pergamon, 5(5), S. 503–517. doi: 10.1016/0008-8846(75)90025-3.
- Mahasanen, N., Smith, S. und Humphreys, K. (2003) „Greenhouse Gas Control Technologies: The Cement Industry and Global Climate Change: Current and Potential Future Cement Industry CO₂ Emissions“, *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*, S. 995–1000. doi: 10.1016/B978-008044276-1/50157-4.
- Marquardt, I., Vala, J. und Diederichs, U. (2002) „CONCRETE TECHNOLOGY-Determination of the composition of self-compacting concretes on the basis of the water requirements of the constituent materials“, *Betonwerk und Fertigteiltechnik*. [Wiesbaden, Germany: Bauverlag], 1972-, 68(11), S. 22–31.
- Matschei, T., Lothenbach, B. und Glasser, F. P. (2007) „The role of calcium carbonate in cement hydration“, *Cement and Concrete Research*, 37(4), S. 551–558. doi: 10.1016/j.cemconres.2006.10.013.
- Mielenz, R. C. (1984) „History of chemical admixtures for concrete“, *Concrete International*, 6(4).
- Mittermayr, F. u. a. (2017) *Instandsetzung Bosruckeisenbahntunnel: Entwicklung von Spritzbeton mit erhöhtem Widerstand gegen Thaumasit-Sulfatangriff (unveröffentlicht)*. Graz.
- Nägele, E. W. (1989) „The transient zeta potential of hydrating cement“, *Chemical Engineering Science*, 44(8), S. 1637–1645. doi: 10.1016/0009-2509(89)80006-5.
- Nazmi, M. (2015) „Optimierung der Packungsdichte von Korngemischen für Ressourcen effizienten Beton mit Hilfe des Compaction Interaction Packing Model“.
- Neumann, T., Lichtmann, M. und König, R. (2009) „Säurewiderstandsfähige Betone und ihre Anwendung. Eine Alternative zu teuren Baustoffen und kostspieligen Betonbeschichtungen“, *Betonwerk International*, (3), S. 74–78.
- Odler, I. und Dörr, H. (1979) „Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period“, *Cement and Concrete Research*, 9(3), S. 277–284. doi: 10.1016/0008-8846(79)90119-4.
- Odler, I. und Wonnemann, R. (1983a) „Effect of alkalies on portland cement hydration“, *Cement and Concrete Research*, 13(4), S. 477–482. doi: 10.1016/0008-8846(83)90005-4.

- Odler, I. und Wonnemann, R. (1983b) „Effect of alkalis on portland cement hydration II. Alkalies present in form of sulphates“, *Cement and Concrete Research*, 13(6), S. 771–777. doi: 10.1016/0008-8846(83)90078-9.
- Okamura, H. und Ozawa, K. (1995) „Mix design for self-compacting concrete“, *Concrete Library of JSCE*, (496), S. 107–120.
- ÖVBB (2009) „Richtlinie Spritzbeton“.
- Paglia, C., Wombacher, F. und Böhni, H. (2001) „The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems: I. Characterization of the setting behavior“, *Cement and Concrete Research*, 31(6), S. 913–918. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00509-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00509-9).
- Paglia, C., Wombacher, F. und Böhni, H. (2003) „The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems: Influence of the temperature on the sulfate attack mechanisms and damage“, *Cement and Concrete Research*, 33(3), S. 387–395. doi: 10.1016/S0008-8846(02)00967-5.
- Paulini, P. (2012) „Beurteilung des Erhärtungs- und Ansteifverhaltens von Spritzbeton“, S. 1–11. Verfügbar unter: https://www.uibk.ac.at/mti/personal/09_paulini_beurteilung_des_erhaertungs_und_ansteifverhaltens_von_spc.pdf.
- Pichler, W. (2002) „Nassspritzen im Dichtstrom in Österreich“, *Spritzbeton Technologie 2002*, 7.
- Plank, J. und Hirsch, C. (2007) „Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption“, *Cement and Concrete Research*, 37(4), S. 537–542. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.01.007.
- Powers, T. C. und Helmuth, R. A. (1953) *Theory of Volume Changes in Hardened Portland Cement Paste During Freezing*. Portland Cement Association (Research department bulletin). Verfügbar unter: <https://books.google.at/books?id=9mg-cAAACAAJ>.
- Pratt, P. L. u. a. (1983) „Electron Microscope Studies of Portland Cement Microstructures during Setting and Hardening [and Discussion]“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, 310(1511), S. 93–103. doi: 10.1098/rsta.1983.0069.
- Puntke, W. (2002) „Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken“, *Beton*, 52.
- Ramachandran, V. . (1976) „Hydration of cement — role of triethanolamine“, *Cement and Concrete Research*, 6(5), S. 623–631. doi: 10.1016/0008-8846(76)90026-0.
- Rashad, A. M. (2013) „Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview“, *Construction and Building Materials*, 41, S. 303–318. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001.
- Regourd, M. u. a. (1980) „Study of the early hydration of Ca₃SiO₅ by X-ray photoelectron spectrometry“, *Cement and Concrete Research*, 10(2), S. 223–230. doi: 10.1016/0008-8846(80)90079-4.
- Richartz, W. (1969) „Über die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins“, *Beton*, 19(5).
- Röck, R. u. a. (2017) *Abschlussbericht Nassspritzversuche Zams I (unveröffentlicht)*.
- Röck, R. (2017) *Reaktionsuntersuchungen an Systemen mit Feinstkalzit (unveröffentlicht)*.
- Ruffert, G. (1991) *Spritzbeton*. Düsseldorf: Beton-Verlag.
- Salmang, H. und Scholze, H. (2007) *Keramik, Keramik*. doi: 10.1007/978-3-540-49469-0.

- Salvador, R. P., Cavalaro, S. H. P., u. a. (2016) „Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete“, *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 111, S. 386–398. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.101.
- Salvador, R. P., Cavalaro, S. H. P., u. a. (2016) „Influence of spraying on the early hydration of accelerated cement pastes“, *Cement and Concrete Research*, 88(Supplement C), S. 7–19. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.06.005>.
- Schmidt, M. (2007) *Ultra High Performance Concrete (UHPC)*.
- Schmidt, V. M. (2003) *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. Wiley-VCH. Verfügbar unter: https://books.google.at/books?id=Uu_4SJWQ0mIC.
- Schubert, H. (1973) „Kapillardruck und Zugfestigkeit von feuchten Haufwerken aus körnigen Stoffen“, *Chemie Ingenieur Technik*, 45(6), S. 396–401. doi: 10.1002/cite.330450613.
- Schulze, M. (2006) *Packungsdichtemodelle*. München.
- Schwanda, F. (1959) „Der Hohlraumgehalt von Korngemischen“, *Beton*.
- Schwenk Zement KG (2015) „Prüfung der Festigkeit von jungem SPB mittels Setzbolzenge-rät an einer Spritzkiste“. Verfügbar unter: <http://docplayer.org/39525504-Schwenk-bauberatung-die-schwenk-bauberatung-informiert.html>.
- Scrivener, K., Crumbie, A. und Laugesen, P. (2004) „The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete“, *Interface Science*, 12(4), S. 411–421.
- Skalny, J. (1975) „The pre-acceleration stages of hydration-New data.“, in: Koge, Dänemark.
- Spierings, G. A. C. M. und Stein, H. N. (1976a) „The influence of Na₂O on the hydration of C3A. I. Paste hydration“, *Cement and Concrete Research*, 6(2), S. 265–272. doi: 10.1016/0008-8846(76)90124-1.
- Spierings, G. A. C. M. und Stein, H. N. (1976b) „The influence of Na₂O on the hydration of C3A. II. Suspension hydration“, *Cement and Concrete Research*, 6(4), S. 487–496. doi: 10.1016/0008-8846(76)90077-6.
- Stark, J. u. a. (2001) „Neue Ansätze zur Zementhydratation , Teil 1 PROCESS“, in, S. 52–60.
- Stark, J. und Wicht, B. (2000) *Zement und Kalk: der Baustoff als Werkstoff ; mit 90 Tabellen*. Basel u.a.: Birkhäuser. Verfügbar unter: [http://tugraz.summon.serialssolutions.com/2.0.0/link/0/eLvHCXMwY2AwNtlz0EUrE4ANXWODVAsTE - MkgyTTVAuzVONUc5Nky2QD00Rzc_Dwh5OLGbdT6BsC2gEAW2SZnAhalqhXUppelFgFDD99N5TiHvXiDCPQ7mjwuZ_APgMwZYcZeSGNthiYmBuDLnUAZigTYKFtaGYEOX4HzjcB1kEQi5AqGDdBBhbQpgMhBqbUPGEGbqRD](http://tugraz.summon.serialssolutions.com/2.0.0/link/0/eLvHCXMwY2AwNtlz0EUrE4ANXWODVAsTE-MkgyTTVAuzVONUc5Nky2QD00Rzc_Dwh5OLGbdT6BsC2gEAW2SZnAhalqhXUppelFgFDD99N5TiHvXiDCPQ7mjwuZ_APgMwZYcZeSGNthiYmBuDLnUAZigTYKFtaGYEOX4HzjcB1kEQi5AqGDdBBhbQpgMhBqbUPGEGbqRD).
- Stark, J. und Wicht, B. (2013) *Dauerhaftigkeit von Beton, Dauerhaftigkeit von Beton SE - 3*. doi: 10.1007/978-3-642-35278-2_3.
- Stöcker, H. (2013) *Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten*. Europa-Lehrmittel (Edition Harri Deutsch). Verfügbar unter: <https://books.google.at/books?id=GQrCngEACAAJ>.
- Taylor, H. F. W. (1997) „Cement chemistry“, *Academic Press*, 20(4), S. 335. doi: 10.1016/S0958-9465(98)00023-7.
- Teichmann, T. (2007) *Einfluss der Granulometrie und des Wassergehaltes auf die Festigkeit und Gefügedichtigkeit von Zementstein*.
- Teichmann, T. (2008) „TEICHMANN, T.: Einfluss der Granulometrie und des Wassergehaltes auf die Festigkeit und Gefügedichtigkeit von Zementstein“, *Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau*, 12.

THB (2017) „Penetrationsnadel“. Verfügbar unter: <http://www.baustoffprueftechnik.de/meyco®-penetrationsnadel/p-899.html>.

Thumann, M., Hartmaier, M. und Kusterle, W. (2015) „Reduzierung des Versinterungspotentials von Spritzbeton“, *Forschung & Entwicklung für Zement und Beton- Kolloquium*.

Traetteberg, A., Ramachandran, V. S. und Grattan-Bellew, P. E. (1974) „A study of the microstructure and hydration characteristics of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride“, *Cement and Concrete Research*, 4(2), S. 203–221. doi: 10.1016/0008-8846(74)90133-1.

Tritthart, J. u. a. (2014) *Ermittlung des kritischen Sulfatgehaltes von Beton (Endbericht)*.

Tsivilis, S., Sotiriadis, K. und Skaropoulou, A. (2007) „Thaumasite form of sulfate attack (TSA) in limestone cement pastes“, *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2–3).

Vereinigung der Österreichischen Zementwerke (VÖZ) (2014) „Umwelt-Produktdeklaration Zement“, S. 1–9. Verfügbar unter: http://www.zement.at/downloads/EPD_VOeZ_2014.pdf.

Widmoser, B. (2015) *Einfluss von PCE-Fließmitteln auf die experimentelle Packungsdichte von Stoffen für ressourceneffizienten Beton (unveröffentlicht)*. Graz.

Wong, H. H. C. und Kwan, A. K. H. (2008) „Packing density of cementitious materials: measurement and modelling“, *Magazine of Concrete Research*, 60(3), S. 165–175. doi: 10.1680/mac.2007.00004.

Worrell, E. (2009) „Industrial Energy Efficiency and Climate Change Mitigation“. Verfügbar unter: <http://www.escholarship.org/uc/item/411668gj>.

Xu, Q. (2005) *Chemische Wirkung von Erstarrungsbeschleunigern auf die frühe Hydratation des Portlandzements*.