
OPTIMIERTE EIGENSCHAFTEN VON SPRITZBETON DURCH KOMBINIERTE ZUSATZSTOFFE

PERFORMANCE OPTIMIZATION OF SHOTCRETE BY COMBINED FILLERS

Joachim **Juhart**, Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie, TU Graz, Österreich
Lukas **Briendl**, Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie, TU Graz, Österreich
Florian **Mittermayr**, Institut für Materialprüfung u. Baustofftechnologie, TU Graz, Österreich
Maria **Thumann**, Labor für Betontechnologie, OTH Regensburg, Deutschland
Rudolf **Röck**, Institut für Konstruktion und Materialwissenschaften, Universität Innsbruck
Wolfgang **Kusterle**, Labor für Betontechnologie, OTH Regensburg, Deutschland

Durch Packungsdichte-Optimierung und optimale Kombination von Portlandzement (PZ) mit Mikrofüllern und inerten sowie aufbereiteten hydraulisch wirksamen Zusatzstoffen konnten neuartige Bindemittel für fortschrittliche, nachhaltige und dauerhafte Spritzbetone entwickelt werden. Im Beitrag wird zunächst der Effekt von feinstem Kalksteinmehl und Silikastaub auf das Fließvermögen und die Frühfestigkeit beschleunigter Mörtel gezeigt. Die Frühfestigkeit steigt bei konstantem Wasser/PZ-Wert linear mit der spezifischen Oberfläche des Bindemittelgemisches an. In der Folge werden PZ und kombinierte Zusatzstoffe untersucht. Die Leime mit neuartigen Bindemitteln sind fließfähig, spritzbar, haben trotz geringem PZ-Gehalt eine hohe Anfangsfestigkeit und zeigen eine gleichmäßige Frühfestigkeitsentwicklung. Gleichzeitig wird das Potenzial für eine verbesserte Dauerhaftigkeit von Spitzbeton erhöht.

By optimizing the packing density and an optimum combination of Portland cement (PC) with microfillers as well as supplementary cementitious materials (SCM), novel binders have been developed for advanced, sustainable and durable sprayed concrete. The paper shows the effect of finest limestone powder and microsilica on the flowability and early-age strength of accelerated mortars. The initial strength increases linearly with the specific surface area of the binder mix at a constant water/PC value. Subsequently, PC and combined SCM are investigated. The pastes with novel binders are flowable, sprayable and have a high initial strength despite a low PC content. They show a uniform early-strength development. At the same time, the potential for a durable shotcrete is increased.

1. Einleitung

Im laufenden Forschungsprojekt „ASSpC“ (Advanced Sustainable Sprayed Concrete) werden fortschrittliche, nachhaltige Spritzbetone entwickelt, um die Dauerhaftigkeit von Spritzbeton unter Beibehaltung seiner Eigenschaften in Bezug auf Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit zu verbessern. Zusätzlich zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit von Neubauten soll zukünftiger Spritzbeton auch für die Sanierung geschädigter Bauwerke geeignet sein (z.B.: nach Thaumasischäden) und ein reduziertes Versinterungspotenzial und reduzierte Umweltauswirkungen (z.B. CO₂ Emissionen) aufweisen. Das bedeutet, dass die Leistungsfähigkeit (i.e. “Performance“) von Spitzbeton ganzheitlich und über den gesamten Lebenszyklus verbessert wird.

Erfahrungsgemäß werden hohe Frühfestigkeiten beim Nass-Spritzbeton mit fein gemahlene Portlandzement (PZ) und Erstarrungsbeschleunigern (EB) erzielt. Wird PZ teilweise durch hydraulische Zusatzstoffe wie zum Beispiel gemahlene Hüttensand substituiert, kann das Versinterungspotenzial zwar gesenkt und die Dauerhaftigkeit positiv beeinflusst werden, aber die Frühfestigkeit sinkt. Im vorliegenden Beitrag wird eine Vorgangsweise vorgestellt, mit der Bindemittel aus Portlandzement (PZ) und kombinierten Zusatzstoffen mit hoher Frühfestigkeit und hohem Dauerhaftigkeitspotenzial entwickelt werden können. Dabei soll erreicht werden, dass die Mischungen gut zu verarbeiten, zu beschleunigen und aufzutragen sind und sich die geforderte Frühfestigkeit in den ersten Stunden möglichst kontinuierlich entwickelt. Demgegenüber sollten die Nacherhärtung und der E-Modul moderat bleiben.

Die vorgestellte Methodik basiert auf der Optimierung der Packungsdichte der Stoffgemische, der Reduktion ihres Wasserbedarfs für ausreichendes Fließvermögen trotz erhöhter spezifischer Oberfläche und auf den vorteilhaften Wirkungen ausgewählter Füller [1], [2]. Die Füller sind in erster Linie feinste Kalksteinmehle, gemahlener Hüttensand, AHWZ sowie Silikastaub und Metakaolin in unterschiedlicher Feinheit.

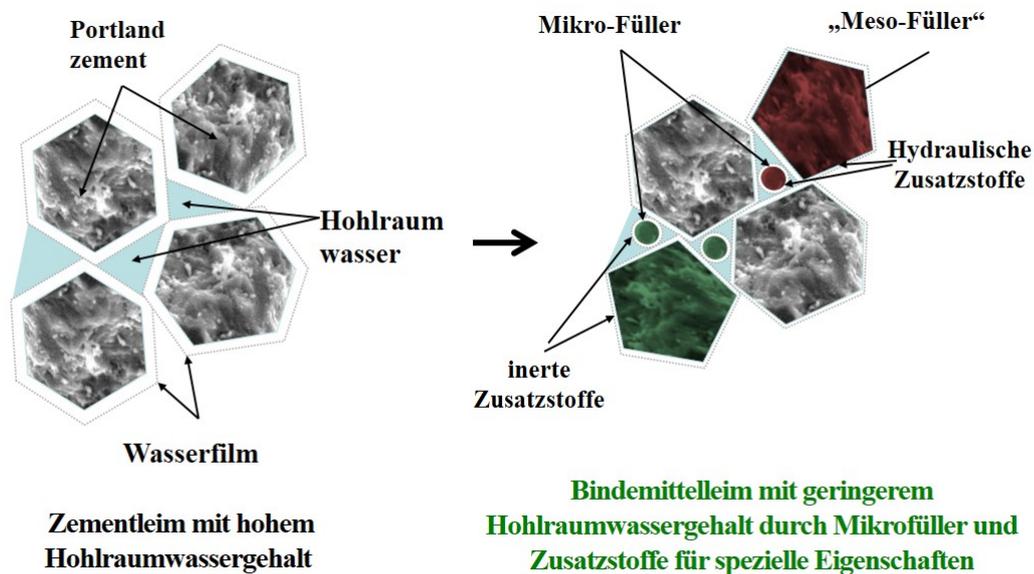


Bild 1: Prinzip der Packungsdichte-Optimierung eines Bindemittel-Leimes durch Mikrofüller und teilweiser Ersatz von Portlandzement durch „Meso-Füller“. Die Zusatzstoffe bewirken spezielle Eigenschaften bezüglich Frühfestigkeit und Dauerhaftigkeit

Das Prinzip der Packungsdichte-Optimierung eines Bindemittel-Leimes wird in Bild 1 veranschaulicht. Zum Bindemittel werden in diesem Beitrag Zement (PZ bzw. CEM I) und alle inerten sowie hydraulisch aktiven Feinstoffe mit einem Korndurchmesser $< 125 \mu\text{m}$ gerechnet. Die Summe dieser Stoffe wird auch als „Pulver“ bezeichnet. Reiner PZ-Leim enthält für eine ausreichende Verarbeitbarkeit so viel Wasser, dass (i) die Hohlräume zwischen den Partikeln mit Wasser gefüllt sind und (ii) darüber hinaus ein Wasserfilm vorhanden ist, der die Partikel umhüllt und für die gewünschte Fließfähigkeit sorgt. Es ist zu sehen, dass ein optimierter Leim demgegenüber aus PZ-Klinker und weiteren unterschiedlich feinen granularen Stoffen besteht, die in Wasser mit Fließmittel suspendiert sind. Die Packungsdichte Φ - das ist der Volumenanteil der Feststoffe im Gemisch - kann optimiert werden, indem feinste Stoffe, sogenannte Mikrofüller (MIF, $d_{50} \ll 5 \mu\text{m}$) zugegeben werden, welche die Hohlräume zwischen den größeren Partikeln füllen, das sind Klinkerpartikel ($\sim 5 \mu\text{m} \leq d_{50} < 15 \mu\text{m}$) und weitere Zusatzstoffe („Mesofüller“ MEF, $5 \mu\text{m} \leq d_{50} < 30 \mu\text{m}$). Ein solches Gemisch hat aufgrund der physikalischen Zwickel-Füllerwirkung einen geringeren Hohlraumgehalt als das Vergleichsgemisch aus reinem PZ. Die vermiedenen Hohlräume müssen nicht mit Wasser aufgefüllt

werden und es braucht daher trotz der Erhöhung der spezifischen Oberfläche relativ weniger Wasser, um eine ausreichende Fließfähigkeit (bzw. Wasserfilmdicke) zu erreichen. Durch den Einsatz von hochwirksamen Fließmitteln FM (auf Basis von PCE – Polycarboxylatether) lässt sich der Wasserbedarf grundsätzlich senken und die Wasserfilmdicke der die Körner benetzenden Flüssigkeit wird geringer. Zudem können gezielt Zusatzstoffe ausgewählt werden, die als inerte Füller oder hydraulisch aktive Zusatzstoffe wie Silikastaub oder gemahlener Hüttensand bzw. AHWZ wirken und die Frühfestigkeit, Verarbeitbarkeit und vor allem die Dauerhaftigkeit gezielt verbessern können. Zum Beispiel deuten die Ergebnisse der Untersuchungen in [15] darauf hin, dass Spritzbeton-Rezepturen mit einem Anteil von 28 M.% AHWZ und 2 M.% Silikastaub im Bindemittel eine erhöhte Widerstandsfähigkeit bei Thaumassit-Sulfatangriff aufweisen. Sie zeigten erhöhten Widerstand bei sämtlichen getesteten Angriffen zur Kalziumauslaugung, Wassereindringtiefe, Karbonatisierung und Frostangriff.

Der folgende Beitrag beschreibt, wie geeignete Stoffe ausgewählt werden können, wie optimale Zusatzstoffkombinationen gefunden werden und welche Wirkung eine Erhöhung der Packungsdichte und spezifischen Oberfläche auf die Verarbeitung und Frühfestigkeit haben. Zudem werden erste Ergebnisse von Untersuchungen zur Spritzbarkeit von Mischungen mit neuen Bindemitteln gezeigt. Diese Untersuchungen sind die ersten, die mit solchen Konzepten mit Spritzbeton durchgeführt wurden und es wartet noch viel Forschungsarbeit, um weitere Aspekte, u.a. jene der Dauerhaftigkeit, abzuklären.

2. Materialien und Methoden

2.1 Übersicht eingesetzter Stoffe und deren Kennwerte

Eine Übersicht der eingesetzten Feinstoffe und deren Kennwerte, die für die Optimierung der Performance des Bindemittels entscheidend sind, findet sich in Tabelle 1. Neben den in dieser Studie angeführten Stoffen, die aus bisheriger Erfahrung ausgewählt wurden, ist eine große Bandbreite an weiteren Produkten verfügbar, mit großen Unterschieden in den Eigenschaften und im Einkaufspreis. Die hier angeführten Ergebnisse können nicht auf ganze Produktgruppen übertragen werden.

Tabelle 1: Verwendete Feinstoffe (Bestimmungsmethoden der Kennwerte siehe Pkt.2.2)

Stoff	Kürzel	Kornrohdichte ρ_0 [g/cm ³]	d_{50} [μ m]	BET-Oberfläche [m ² /g]	Packungsdichte Φ exp. [-]	Sättigungswasser/Pulvervolumen $V_{w,s}/V_p$ [-]	Sensitivität für Wasserzugabe nach Okamura E_p [-]
Zement CEM I 52,5 R	CEM HOCH	3,16	7,1	1,32	0,503	0,987	0,104
AHWZ Kombiprodukt	MEF-AHWZ-KO	2,81	14,9	1,29	0,619	0,615	~0,070
gemahlener Hüttensand	MEF-HÜS-4500	2,91	8,6	0,91	0,540	0,851	0,063
Quarzmehl	MEF-QZ-16900	2,67	13,6	2,62	0,549	0,822	0,055
Kalksteinmehl	MEF-CAL-100	2,76	5,0	1,68	0,638	0,567	0,089
Kalksteinmehl	MIF-CAL-EGU	2,72	1,1	5,65	0,568	0,761	0,174
Silikastaub	MIF-MS-Q1	2,20	0,15	rd. 18	0,568	0,760	0,123
Kalksteinmehl	GK-NF-15	2,70	8,9	~ 1,5	-	-	-

2.2 Methoden der Charakterisierung

2.2.1 Korn- und Partikelgrößenverteilungen

Die Messung der volumenbezogenen Partikelgrößenverteilungen der Feinstoffe wurde mittels eines Laserdiffraktometers (Sympatec HELOS) in einem Messbereich von 0,45 µm bis 875 µm durchgeführt. Bei den Stoffen wurden einheitlich 10 ml Pulver mit 2,5 bar trocken dispergiert. Das Laserbeugungsmuster wurde mittels MIE-Theorie ausgewertet. Davon ausgenommen wurde für Silikastaub MIF-MS-Q1 externe Analysedaten herangezogen, für die keine Verfahrensbeschreibung angegeben werden kann. Der Hersteller gibt an, dass die „Primärpartikel“ - nicht agglomerierte Partikel - 0,1 – 0,3 µm Durchmesser aufweisen.

Im Bild 2 ist die Partikelgrößenverteilung des eingesetzten Zements und der Zusatzstoffe dargestellt.

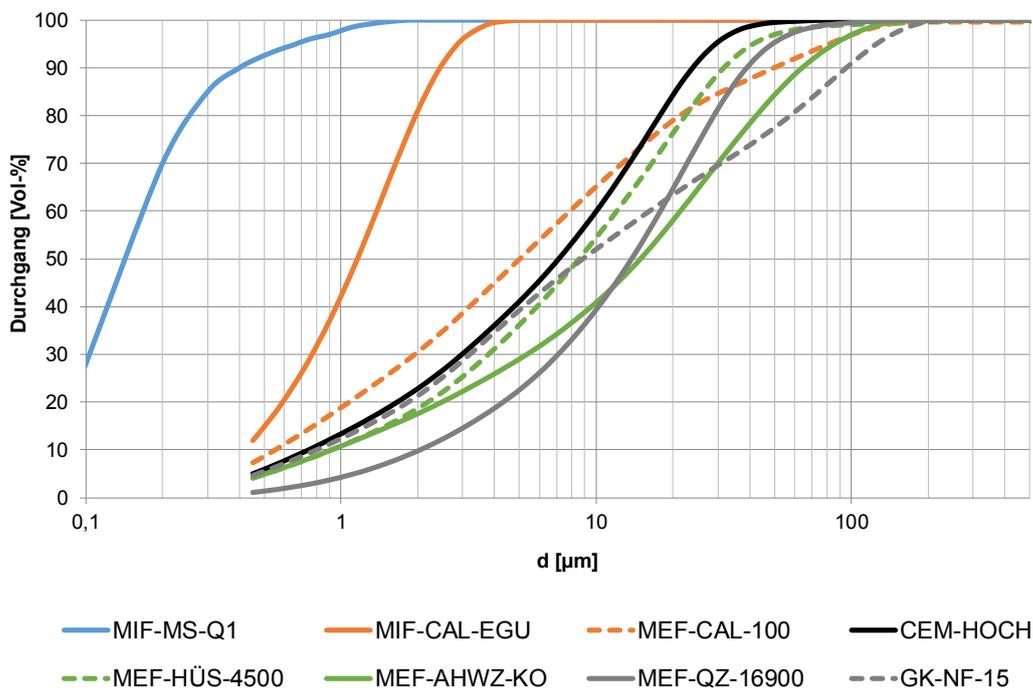


Bild 2: Partikelgrößenverteilung mittels Laserdiffraktometrie

2.2.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode (nach Braunauer-Emmet-Teller mittels Gasadsorption von Stickstoff) mit dem Gerät „FLOWSORB II 2300“ bestimmt und der Mittelwert von Adsorption und Desorption in Tabelle 1 angegeben [m²/g]. Für die extrem feinen Stoffe liegt die für Zement übliche BLAINE Methode außerhalb des zuverlässigen Messbereichs. Beim BET Verfahren wird allerdings jene Oberfläche ermittelt, die von Stickstoffmolekülen bei niedrigen Temperaturen belegt werden kann. Dies entspricht nicht der Oberfläche, die von Wassermolekülen im Wasser- Korngemisch [11] belegt wird und es besteht die Gefahr vor allem bei porösen Stoffen, die Oberfläche zu hoch einzuschätzen.

2.2.3 Packungsdichte, Wasserbedarf und Fließvermögen

Um sowohl die Packungsdichte eines Feinstoffs oder Stoffgemisches als auch sein Fließvermögen bei Wasserzugabe experimentell zu bestimmen, wurde das Verfahren nach Marquardt [3] zur Messung des Sättigungswasserbedarfs (i.e. Hohlraumgehalt) eines Partikel-

haufwerks mit der Prüfung des Ausbreit-Fließmaßes AFM bzw. dem „spread flow test“ nach Okamura [4] kombiniert. Hier wird diese Kombination mit „Ma-S“ bezeichnet.

Die Methodik kann zur Charakterisierung eines einzelnen pulverförmigen Stoffes verwendet werden oder dazu dienen, optimale Mischungsverhältnisse von Stoffen mit maximaler Packungsdichte in Versuchsreihen zu ermitteln. Im ersten Schritt wird eine bestimmte Menge des trockenen pulverförmigen Stoffes in einen Mischer, der in der Lage ist, Änderungen der Leistungsaufnahme zu erfassen, gegeben (siehe Bild 3a). Zusätzlich wird die Menge an zugegebenem Wasser kontinuierlich mit Hilfe eines Durchflussmessers gemessen. Im nächsten Schritt wird der Sättigungspunkt beim Mischen mit konstanter Geschwindigkeit und kontinuierlicher Zugabe des Wassers, an jener Stelle, an der das Maximum der Leistungsaufnahme auftritt, bestimmt. An dieser Stelle, unmittelbar vor der Sättigung, verursachen die Kapillarkräfte zwischen den Partikeln den maximalen Scherwiderstand und damit die maximale Leistungsaufnahme des Mixers (siehe Bild 3b). Das Volumen der so ermittelten Wassermenge $V_{w,s}$ kann unter Vernachlässigung von Luftporen bezogen auf das Pulvervolumen V_p als Verhältnis $V_{w,s}/V_p$ oder bezogen auf das Gesamtvolumen als sogenannter Sättigungswassergehalt n_w ($n_w = V_{w,s}/(V_{w,s} + V_p)$) angegeben werden. n_w entspricht dem minimalen Hohlraumgehalt des Pulvers, aus dem jene Packungsdichte Φ_{exp} ermittelt wird ($\Phi_{exp} = 1 - n_w$), die bei dem mit dem Mischvorgang erzielten Verdichtungsgrad maximal erreicht werden kann. Φ_{exp} stellt also den praktisch bei einem Mischvorgang erzielbaren maximalen Feststoffgehalt des Wassers/Pulver-Gemisches dar.

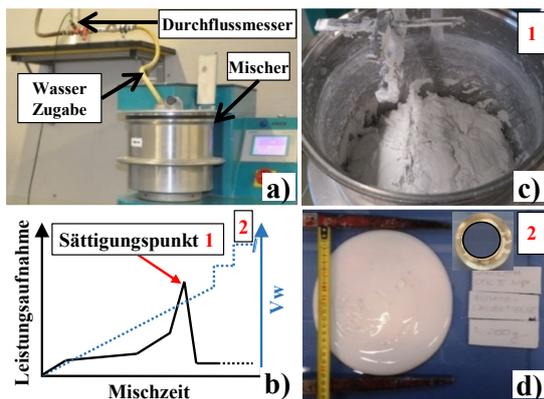


Bild 3: a) Versuchsaufbau „Ma-S“ b) Versuchsablauf und ein Stoff in (c) gesättigtem und (d) fließfähigem Zustand

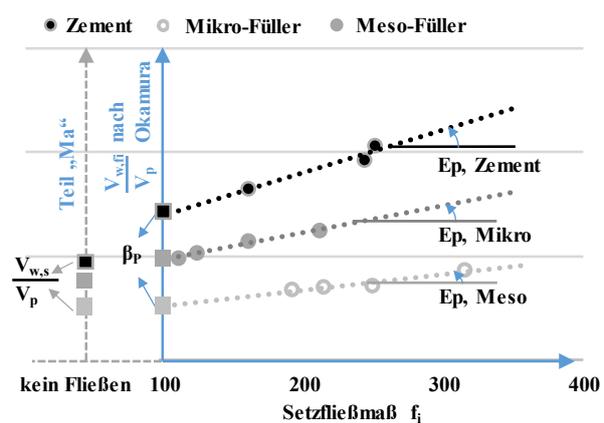


Bild 4: ermittelte Stoffeigenschaften nach der Methode „Ma-S“

In der folgenden Phase des Testablaufs wird zusätzliches Wasser schrittweise in den Mischer gegeben. Nach jedem Schritt wird das Ausbreit-Fließmaß AFM auf trockener Glasplatte mit dem Hägermann-Konus (i.e. Ausbreitmaß gemäß ÖN EN 196-1 aber ohne Verdichtungsstöße, Bild 3d) bestimmt. Der Wassergehalt im Gemisch kann zugehörig zu jedem Fließmaß als $V_{w,fi}/V_p$ angegeben werden. Bild 4 zeigt unterschiedliche Wasser/Pulver Verhältnisse ($V_{w,fi}/V_p$) und zugehörige Fließmaße f_i für drei beispielhafte Stoffe. Es sei angemerkt, dass nach Okamura [4] an Stelle des Fließmaßes ein relatives Maß angegeben wird, das die Zunahme der Fläche des Ausbreitkuchens gegenüber der Grundfläche des Konus (i.e Fläche vor dem Fließen) beschreibt, siehe auch [12]. Mittels Ausgleichsgeraden zwischen den Punkten können für jeden Stoff charakteristische Funktionen angegeben werden. Das Steigungsmaß E_p beschreibt dabei die Sensitivität eines Stoffes oder Stoffgemisches gegenüber Wasserzugabe. Je kleiner E_p , desto geringer ist die Wassermenge, die zum Wert

am Startpunkt des Fließens (β_P -Wert nach Okamura) zugegeben werden muss, um ein bestimmtes Fließmaß zu erreichen.

Geeignete Stoffe mit hoher Packungsdichte und mit einem niedrigen Wasserbedarf für eine bestimmte Fließfähigkeit können mit Hilfe dieser Methode ausgewählt werden. Die Ergebnisse für $V_{w,s}/V_p$ bzw. die experimentelle Packungsdichte Φ_{exp} der Einzelstoffe sowie die Sensitivität gegenüber Wasserzugabe E_p nach Okamura sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

2.3 Methoden der Packungsdichte-Optimierung und Konzept kombinierter Zusatzstoffe

Für ein Partikelgemisch für Spritzbeton werden jene Mengen- bzw. Volumenverhältnisse der Einzelstoffe angestrebt, mit denen die höchst mögliche Packungsdichte erreicht werden kann. Eine hohe Packungsdichte bedeutet nämlich, dass nur wenig Wasser erforderlich ist, um Hohlräume zu füllen und der größte Teil des Zugabewassers als sogenanntes Überschusswasser dafür zur Verfügung steht, einen Wasserfilm um die Partikel zu bilden, der für ein ausreichendes Fließvermögen sorgt.

Werden Feinststoffe in ein Ausgangsgemisch (oder Referenzgemisch) gegeben, steigt deren spezifische Oberfläche und damit der Wasserbedarf an. Wird mit der Feinststoffzugabe aber gleichzeitig die Packungsdichte erhöht, kann Hohlraumwasser eingespart werden. Das optimierte Gemisch kann dann trotz höherer spezifischer Oberfläche mit einem gleichen oder kleineren W/B-Wert als jener des Referenzgemisches mit dem angestrebten Fließvermögen hergestellt werden. Im Folgenden wird gezeigt, dass sowohl die Packungsdichte-Optimierung als auch eine hohe spezifische Oberfläche die Frühfestigkeit steigern bzw. die Festigkeitsentwicklung beschleunigen kann.

Neben der Packungsdichte spielen aber weitere Faktoren wie die Wahl geeigneter hydraulischer Zusatzstoffe für dauerhaften Spritzbeton eine wesentliche Rolle. AHWZ bzw. gemahlener Hüttensand und hydraulisch wirksame Mikrofüller wie Silikastaub und feinst gemahlene Metakaolin wirken sich bekanntlich günstig auf die Dauerhaftigkeit von Spritzbeton aus [15] und können das Versinterungspotenzial reduzieren [13]. Diese Stoffe sollen in einem geeigneten Mengenverhältnis zum Portlandzementklinker stehen. Deshalb wurden für die iterative Optimierung von Portlandzement-Zusatzstoffkombinationen in diesem Beitrag Mengenverhältnisse von Portlandzement zu AHWZ (1:0,3) und Portlandzement zu Silikastaub (etwa 1:0,1) aus Erfahrung definiert und es ist Inhalt weiterer Forschung, die Wirksamkeit zu prüfen.

Mit den Kennwerten der Ausgangsstoffe (Korngrößenverteilung KGV bzw. Partikelgrößenverteilung und Packungsdichten Φ_{exp} der Einzelstoffe) können optimale Mischungszusammensetzungen mit maximaler Packungsdichte errechnet werden. Die in diesem Beitrag gezeigten rechnerischen Packungsdichten Φ_{CIPM} bzw. optimierte Mengenverhältnisse von Stoffen wurden mit dem Modell CIPM (compaction interaction packing model) nach Fennis [5] mit Hilfe eines software-tools des Instituts für Materialprüfung und Baustofftechnologie der TU Graz errechnet [1], [2], [6].

In anschließenden Versuchen am beschleunigten System wurde ermittelt, ob die angestrebten Zielgrößen hinsichtlich Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit mit Zement/Zusatzstoffkombinationen erreicht wurden. In Bezug auf die Dauerhaftigkeit wurden Stoffe und Mischungsverhältnisse gewählt, die eine Verbesserung erwarten lassen, was im weiteren Verlauf des Projekts ASSpC zu prüfen bleibt.

2.3.1 Prüfung von Mörteln in Bezug auf Verarbeitbarkeit und Festigkeit

Beschleunigte Mörtelproben wurden mit einem W/B-Wert von 0,5 mit folgenden Einwaagen mit einem Hobart-Mischer (max. 5l Fassungsvermögen) im klimatisierten Mörtellabor (65%

Luftfeuchte, 20°C) hergestellt. 1200 g Sand 0/4, 600 g Bindemittel, 300 g Wasser (herkömmliches Leitungswasser mit einer Temperatur von 20°C), 6 g Fließmittel (i.e. 1 M.% bezogen auf B) und 36 g Erstarrungsbeschleuniger EB (i.e. 6 M.% bezogen auf B). Wasser mit hinzugefügtem FM wurde im Mischer vorgelegt. Dann wurde die gesamte Menge Bindemittel und Sand hinzugefügt und der Mischvorgang mit mäßiger Misch-Geschwindigkeit (150 U/min) gestartet. Dieser Zeitpunkt wurde als Nullzeit für die Prüfungen der Druckfestigkeit definiert. Nach 60 Sekunden wurde der Mischer für 30 Sekunden gestoppt, um vorhandene Verklumpungen und Ablagerungen an den Wänden des Mischgefäßes und des Rührers mit einem Löffel abzukratzen. Nach weiteren 30 Sekunden Mischen (mit 150 U/min) wurde das Ausbreitfließmaß AFM mit dem Hägermann- Konus auf trockener Glasplatte bestimmt. Das dafür verwendete Material wurde anschließend wieder in das Mischgefäß gegeben und eine Mischpause gemacht. Insgesamt 12 Minuten nach dem Nullzeitpunkt wurde in schnellem Mischvorgang (Stufe 2, 300 U/min) die gesamte Menge des Erstarrungsbeschleunigers innerhalb von 15 Sekunden zugegeben. Danach wurde das beschleunigte Mischgut sehr rasch, unter Rütteln auf einem Rütteltisch, händisch in die Prismenformen (40x40x160mm) eingebracht. Überschüssiges Material wurde schnell mit einem Stahllineal abgezogen und die Prismen mit einer Glasplatte abgedeckt. Alle Prismen wurden kurz vor der Prüfung der 6h Druckfestigkeit ausgeschalt und bis zu den weiteren Prüfterminen bei >90% Luftfeuchte und konstanter Temperatur (20±2°C) feuchtgelagert. Die Druckfestigkeiten wurden an je 3 Prismenhälften gemäß ÖNORM EN 196-1 im Prüfalter von 6h, 24h, 28d und teilweise nach 56d geprüft.

2.3.2 Prüfung von Bindemittelleimen mit dem Mini-Shot Verfahren

Im Mini-Shot Verfahren nach [7] kann mit einer Mini-Spritzvorrichtung Bindemittelleim ergänzt mit einem sehr feinen Gesteinsmehl (GK-NF-15) direkt in eine Messzelle ($\varnothing=100$, $d\approx 20$ mm) gespritzt werden, wodurch die Einmischung des EB an der Düse unter realitätsnahen mechanischen Bedingungen erfolgt. In der Messzelle wird mit Hilfe von Ultraschall kontinuierlich das Schermodul des erhärtenden Spritzbetons bestimmt. Das Schermodul wird dabei aus der Veränderung der Amplitude des reflektierten Signals berechnet (Amplitudendämpfung). Dies ist ein wertvoller Kennwert für die Entwicklung der Frühfestigkeit. Die Veränderung des Schermoduls kann kontinuierlich mit der Erhärtung vom Zeitpunkt des Aufspritzens an aufgezeichnet werden.

3. Untersuchungen zur Mikrofüllerwirkung

In zwei nachfolgend beschriebenen Versuchsserien wurde die Wirkung eines sehr feinen Kalksteinmehls MIF-CAL-EGU und noch feinerer Silikastaub MIF-MS-Q1 am beschleunigten System getestet. Die Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit wurde zunächst an Mörtelproben abhängig vom Mikrofülleranteil im Bindemittel untersucht. Nachfolgende Versuche mit dem Mini-Shot Verfahren sind im Abschnitt 4 beschrieben.

Das massebezogene W/B-Verhältnis wurde konstant mit 0,5 ausgeführt, wobei der Wasseranteil des EB und des FM nicht eingerechnet wurden. Es wurde immer mit 6 M.% EB (auf Basis von Aluminiumsulfat) bezogen auf das Bindemittel gearbeitet. In Serie 1 und Serie 2 wurde derselbe EB „A-2“ eingesetzt, mit einer Ausnahme wie unten beschrieben. Die Mischungen wurden mit konstant 1 M.% FM (PCE) bezogen auf den Bindemittelgehalt wie oben beschrieben hergestellt. In Serie 1 wurde mit einem hochwirksamen Fließmittel „FM3“ und in Serie 2 mit einem etwas weniger wirksamen, die Konsistenz länger haltenden Fließmittel, „FM9“ gearbeitet. Außerdem wurde in Serie 1 mit karbonatischem, gebrochenen Sand 0/4, in Serie 2 allerdings mit quarzitischem Sand 0/4 (Rundkorn) gearbeitet. Die zwei unterschiedlichen Strategien der Serien werden nachfolgend beschrieben, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Zusammensetzung und Eigenschaften der Versuchsmörtel, EB=6 M.%, FM=1 M.% (bezogen auf das Bindemittel)

Bez.	CEM-HOCH		Mesofüller			Mikrofüller			Φ CIPM	BET	W/B (W/Z)	AFM	DF 6h	DF 24h	DF 28d
	[M.%]	[V.%]	Bez.	[M.%]	[V.%]	Bez.	[M.%]	[V.%]	[-]	[m²/g]	[-]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
Mörtel mit karbonatischem Sand 0/4 (Breckorn), EB A-2 (außer S1-REF-CEM, DF 28d mit EB A-1) und FM3 (hochwirksam)															
S1-REF-CEM	100,0	100,0	-	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,503	1,320	0,5 (0,5)	200	5,1	27,6	61,0
S1-CAL-3	97,0	96,5	-	0,0	0,0	MIF-CAL-EGU	3,0	3,5	0,513	1,450	0,5 (0,52)	207	7,1	31,9	63,0
S1-CAL-5	95,0	94,2	-	0,0	0,0	MIF-CAL-EGU	5,0	5,8	0,519	1,537	0,5 (0,53)	207	6,6	31,5	62,5
S1-CAL-7	93,0	92,0	-	0,0	0,0	MIF-CAL-EGU	7,0	8,0	0,525	1,623	0,5 (0,54)	240	6,9	30,3	59,9
S1-CAL-10	90,0	88,6	-	0,0	0,0	MIF-CAL-EGU	10,0	11,4	0,534	1,753	0,5 (0,56)	233	6,6	29,6	57,4
S1-CAL-13	87,0	85,2	-	0,0	0,0	MIF-CAL-EGU	13,0	14,8	0,539	1,883	0,5 (0,57)	250	6,5	35,8	49,3
S1-CAL-16	84,0	81,9	-	0,0	0,0	MIF-CAL-EGU	16,0	18,1	0,547	2,013	0,5 (0,60)	290	6,1	32,8	45,3
S1-CAL-20	80,0	77,5	-	0,0	0,0	MIF-CAL-EGU	20,0	22,5	0,558	2,186	0,5 (0,63)	240	6,0	31,2	48,4
S1-CAL-25	75,0	72,1	-	0,0	0,0	MIF-CAL-EGU	25,0	27,9	0,569	2,403	0,5 (0,67)	215	5,4	27,7	44,8
Mörtel mit quarzitischem Sand 0/4 (Rundkorn), EB A-2 und FM9 (rel. lange Konsistenzhaltung)															
S2-REF-QZ	50,0	45,8	MEF-QZ-16900	50,0	54,2	-	0,0	0,00	0,531	1,970	0,5 (1,0)	340	1,6	4,0	25,2
S2-CAL-2	50,0	45,8	MEF-QZ-16900	48,0	52,1	MIF-CAL-EGU	2,0	2,1	0,539	2,031	0,5 (1,0)	311	1,8	7,7	26,6
S2-CAL-13	50,0	45,9	MEF-QZ-16900	37,0	40,2	MIF-CAL-EGU	13,0	13,9	0,569	2,364	0,5 (1,0)	268	2,4	10,3	27,6
S2-CAL-37	50,0	46,1	MEF-QZ-16900	13,0	14,2	MIF-CAL-EGU	37,0	39,7	0,597	3,091	0,5 (1,0)	161	2,8	10,9	28,5
S2-MS-2	50,0	45,6	MEF-QZ-16900	48,3	52,2	MIF-MS-Q1	1,7	2,2	0,542	2,222	0,5 (1,0)	311	1,8	4,7	29,4
S2-MS-11	50,0	44,7	MEF-QZ-16900	39,2	41,5	MIF-MS-Q1	10,8	13,9	0,584	3,631	0,5 (1,0)	245	2,4	9,4	41,55
S2-MS-32	50,0	42,6	MEF-QZ-16900	17,7	17,9	MIF-MS-Q1	32,3	39,5	0,649	6,938	0,5 (1,0)	101	3,5	12,0	49,9
REF CEM	100,0	100,0	-	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,503	1,320	0,5 (0,5)	141	4,6	28,4	50,7
REF-AHWZ	67,0	64,4	MEF-AHWZ-KO	33,0	35,6	-	0,0	0,0	0,542	1,31	0,5 (0,73)	250	2,2	17,6	45,5
CAL-5	95,0	94,2	-	0,0	0,0	MIF-CAL-EGU	5,0	5,8	0,519	1,537	0,5 (0,53)	152	4,8	30,5	49,7

3.1 Wirkung von feinstem Kalksteinmehl bei variablem W/Z-Wert

In Versuchsserie S1 wurde Portlandzement CEM HOCH durch einen schrittweise gesteigerten Anteil an feinstem Kalksteinmehl MIF-CAL-EGU von 3 bis 25 M.% im Bindemittel substituiert, siehe Tabelle 2. Während der W/B-Wert konstant 0,5 blieb, erhöhte sich der Wasser/Zement-Wert (W/Z-Wert) mit abnehmendem Anteil an CEM HOCH von 0,5 auf 0,67. Es wurde mit 6% EB A-2 und 1% hochwirksamem Fließmittel FM3 gearbeitet. Für die Mischung S1-REF-CEM lag der 28d Prüfwert zum Redaktionsschluss noch nicht vor. Es konnte aber der Wert einer gleichwertigen Mischung, die sich lediglich durch die Verwendung eines Beschleunigers EB A-1 statt EB A-2 unterschieden hatte, in Tabelle 2 angegeben werden. Der Wasseranteil von FM und EB wurde bei der Berechnung von W/B und W/Z nicht berücksichtigt. Als Sand wurde getrockneter karbonatischer „Lechsand 0/4“ eingesetzt.

In Tabelle 2 sind die Prüfwerte der Konsistenz (AFM) und den Druckfestigkeiten angeführt und in Bild 5 dargestellt. Zusätzlich wurden die theoretischen Packungsdichten Φ_{CIPM} der Bindemittel-Mischungen mit CIPM und die spezifischen BET-Oberflächen der Gemische aus den Summen der BET-Oberflächen der anteiligen Einzelstoffe errechnet, siehe Tabelle 2.

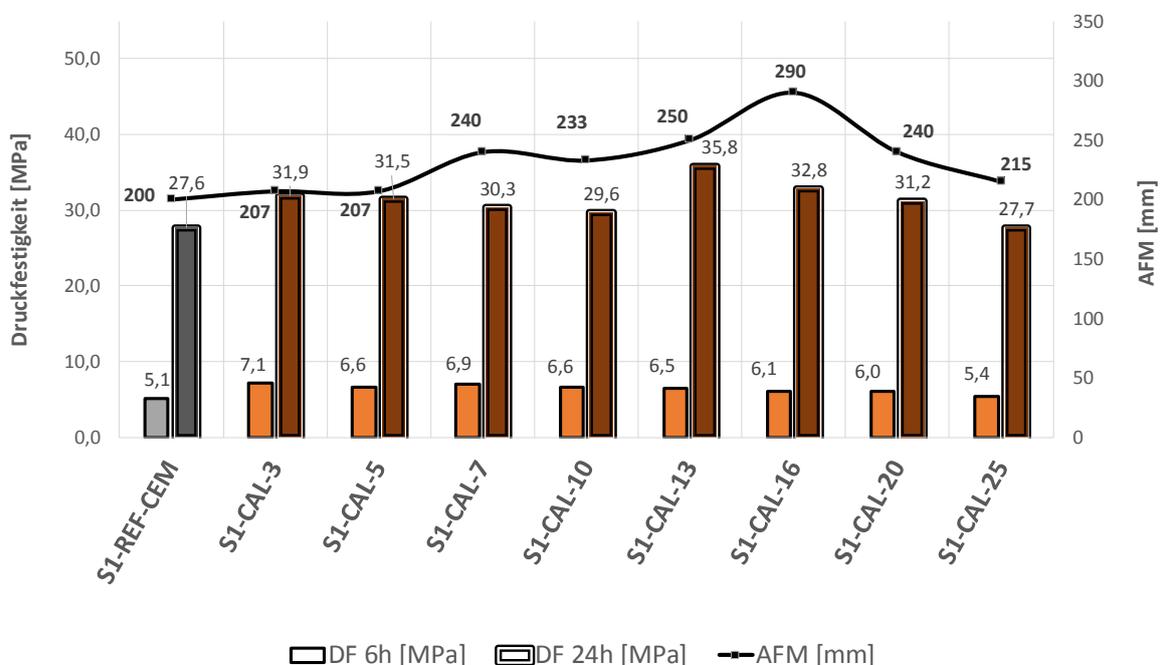


Bild 5: Wirkung von feinstem Kalksteinmehl bei variablem W/Z-Wert

In Bild 5 ist zu sehen, dass die 6h-Frühfestigkeit bei Zugabe von Mikrofüller MIF-CAL-EGU in das Bindemittel im Vergleich zum Gemisch mit reinem Portlandzement (S1-REF-CEM) stark ansteigt. Bei dem sehr geringen MIF-Anteil von 3 M.% steigt sie bereits von 4,7 auf 7,1 N/mm², mit zunehmendem Substitutionsgrad wird die Steigerung geringer. Hier beeinflusst der W/Z-Wert, der durch die Zementsubstitution bei konstantem W/B-Wert sinkt, die Mikrofüllerwirkung. Die 24h Festigkeit wird vom Mikrofüller weniger stark beeinflusst.

Die Verarbeitbarkeit der Mischungen verbessert sich zunächst mit der Zugabe von Mikrofüller, wie das jeweilige Ausbreitfließmaß in Bild 5 zeigt. Mit zunehmendem Mikrofülleranteil steigt das Ausbreitfließmaß von $f=200$ mm des Gemisches mit 100 M.% CEM HOCH auf bis zu $f=290$ mm des Gemisches mit 16 M.% MIF-CAL-EGU. Bei noch höherem Anteil an MIF sinkt AFM allerdings wieder (auf $f=215$ mm bei 25 M.%).

3.2 Wirkung unterschiedlicher Mikrofüller bei konstantem W/Z-Wert

In der zweiten Versuchsserie S2 wurde die Wirkung von zwei unterschiedlichen Mikrofüllern, feinstem Kalksteinmehl (MIF-CAL-EGU) und Silikastaub (MIF-MS-Q1) untersucht. Hier wurde mit einem konstanten Zementanteil (CEM HOCH) von 50 M.% im Bindemittel, konstantem W/B-Wert (W/B=0,5) und konstantem W/Z-Wert (W/Z=1,0) gearbeitet. Wie in Tabelle 2 zu sehen ist, wurde ausgehend vom Referenz-Gemisch aus 50 M.% CEM HOCH und 50 M.% eines zement-feinen, aber inerten Quarzmehls (MEF-QZ-16900), der Mikrofülleranteil auf Kosten des Quarzmehlanteils schrittweise gesteigert. Damit wurden beschleunigte Versuchsmörtel mit 6 M.% EB A-2 bezogen auf das Bindemittel (i.e. 12 M.-% bezogen auf den Zementgehalt) und 1 M.% Fließmittel FM9 (Konsistenz länger haltend) hergestellt und dabei ein konstanter Anteil an getrocknetem quarzreichem Sand RK 0/4 verwendet. Der Wasseranteil von FM und EB wurde bei der Berechnung von W/B und W/Z nicht berücksichtigt.

In Tabelle 2 sind die Prüfwerte der Konsistenz (AFM) und der Druckfestigkeiten angeführt und in Bild 6 grafisch dargestellt. Neben den Frühfestigkeiten nach 6 Stunden und nach 24 Stunden wurden Festigkeiten nach 28 Tagen geprüft. Die theoretischen Packungsdichten Φ_{CIPM} der Bindemittel-Mischungen wurden zudem mit CIPM und die spezifischen BET-Oberflächen der Gemische aus den Summen der BET-Oberflächen der anteiligen Einzelstoffe errechnet, siehe Tabelle 2.

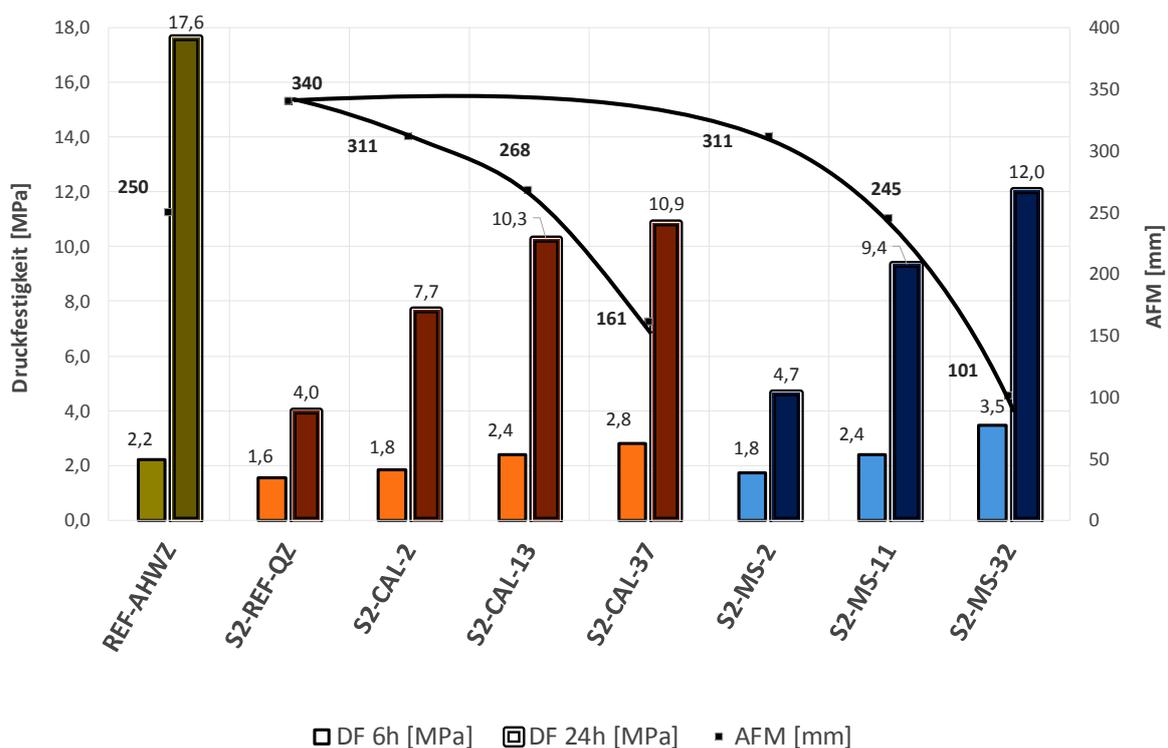


Bild 6: Wirkung unterschiedlicher Mikrofüller bei konstantem W/B=0,5 und W/Z=1,0 (ausgenommen S2-REF-AHWZ mit W/B=0,5 und W/Z=0,73)

In Bild 6 sind die Frühfestigkeiten und das vor Zugabe des Erstarrungsbeschleunigers geprüfte Ausbreitfließmaß AFM der Mischungen dargestellt. In Bild 6 ist zu sehen, dass die 6h-Frühfestigkeit mit zunehmendem MIF Anteil im Bindemittel im Vergleich zum Gemisch aus reinem Portlandzement und inertem Quarzmehl (S2-REF-QZ) sowohl mit feinstem Kalksteinmehl MIF-CAL-EGU als auch mit Silikastaub MIF-MS-Q1 ansteigt.

Das AFM der Mischungen nimmt mit zunehmenden MIF Anteil durch die Substitution des Quarzmehls, das ein sehr hohes Fließvermögen im Vergleich zu MIF-CAL-EGU und MIF-MS-Q1 aufweist (vergleiche E_p gemäß Tabelle 1), stark ab. Silikastaub verringert wohl aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche das AFM drastischer als feinstes Kalksteinmehl. Ein bereits in Tunnelbauprojekten eingesetztes Bindemittel „REF-AHWZ“, das aus 67 M.% CEM HOCH und 33 M.% MEF-AHWZ-KO zusammengesetzt ist, wird zusätzlich dargestellt. Es ist zu beachten, dass REF-AHWZ einen höheren Zementanteil und damit bei dem W/B-Wert von 0,5 einen deutlich niedrigeren W/Z-Wert ($W/Z=0,73$) hat als die restlichen Mischungen der Serie ($W/Z=1$).

3.3 Diskussion der Ergebnisse zur Mikrofüllerwirkung

Die Zugabe von MIF wirkt sich wie oben beschrieben zunächst auf das Fließverhalten der Mörtel aus. In unserem Fall steigt mit zunehmendem MIF Anteil die theoretisch mögliche, rechnerische Packungsdichte Φ_{CIPM} aller Mischungen (siehe Tabelle 2) und auch die spezifische Oberfläche aller Gemische. In den beiden Versuchsserien wirkt sich das unterschiedlich auf die Verarbeitbarkeit (AFM) aus. In Serie 1 – MIF substituiert CEM HOCH zunehmend (Bild 5) - verursacht die Steigerung der Packungsdichte bei konstantem W/B-Wert zunächst ein zunehmendes Ausbreitfließmaß trotz wachsender spezifischer Oberfläche. Wie einleitend beschrieben, wird mit steigender Packungsdichte bzw. Zwickelfüllung bei konstantem W/B Hohlraumwasser frei, das als Überschusswasser die Fließfähigkeit verbessert. Das Maximum ist bei rund 16 M.% MIF-CAL-EGU im Gemisch mit CEM-HOCH erreicht, dann fällt das AFM aufgrund der dominierenden Wirkung zunehmender spezifischer Oberfläche wieder ab. In der Konsequenz könnte der W/B-Wert bei optimalen MIF-Anteil (hier 16%) also reduziert werden und damit bei noch ausreichender Verarbeitbarkeit die Frühfestigkeit sogar zunehmen.

In Serie 2 – MIF substituiert Quarzmehl (Bild 6) – sinkt das AFM mit steigendem Substitutionsgrad. Es war zu beobachten, dass das AFM bis zu einem MIF Anteil von 13 M.% MIF-CAL-EGU bzw. 11 M.% MIF-MS-Q1 (i.e. aufgrund der unterschiedlichen Dichten jeweils 13. V.%) mit beiden MIF annähernd gleichwertig war, dann aber mit zunehmendem Anteil an MS-Q1 stärker abfiel als mit CAL-EGU. Hier dominiert der Wasserbedarf bzw. hohe E_p -Wert der Feinststoffe im Vergleich zum sehr fließfähigen Quarzmehl (geringes E_p) das Fließvermögen der Gemische. Ein hoher E_p -Wert wiederum ist auf spezifische Stoffeigenschaften (wie Kornform und Kornoberfläche, Oberflächenladung) und eine hohe spezifische Oberfläche zurückzuführen.

Es wird klar, dass sich die Frühfestigkeit bereits bei Zugabe von geringen Mengen an MIF zu reinem Portlandzement steigern lässt, vergleiche im Bild 5 die Gemische S1-REF-CEM und S1-CAL-3 oder im Bild 6 die Gemische S2-REF-QZ und S2-CAL-2. Dabei ist zu beachten, dass der zunehmende W/Z-Wert bei PZ-Substitution durch MIF in Serie 1 die Festigkeit überproportional stark (Potenzfunktion) senkt.

In Bild 7 wird der Verlauf der 6h Frühfestigkeit beider Serien abhängig vom Anteil an MIF im Bindemittel dargestellt. Darüber hinaus sind die W/Z-Werte der Mischungen eingetragen. Offensichtlich nimmt die Frühfestigkeit mit steigendem Anteil von MIF bei konstantem W/Z-Wert kontinuierlich zu. Bei sinkendem W/Z-Wert wird diese Zunahme aber vom Effekt des W/Z-Wertes so überlagert, dass ab einem MIF Anteil von rund 10% eine Festigkeitsabnahme festzustellen ist. Wie bekannt (z.B.: Kurven nach Walz) sinkt die Festigkeit im Allgemeinen mit zunehmendem W/Z-Wert rasch ab.

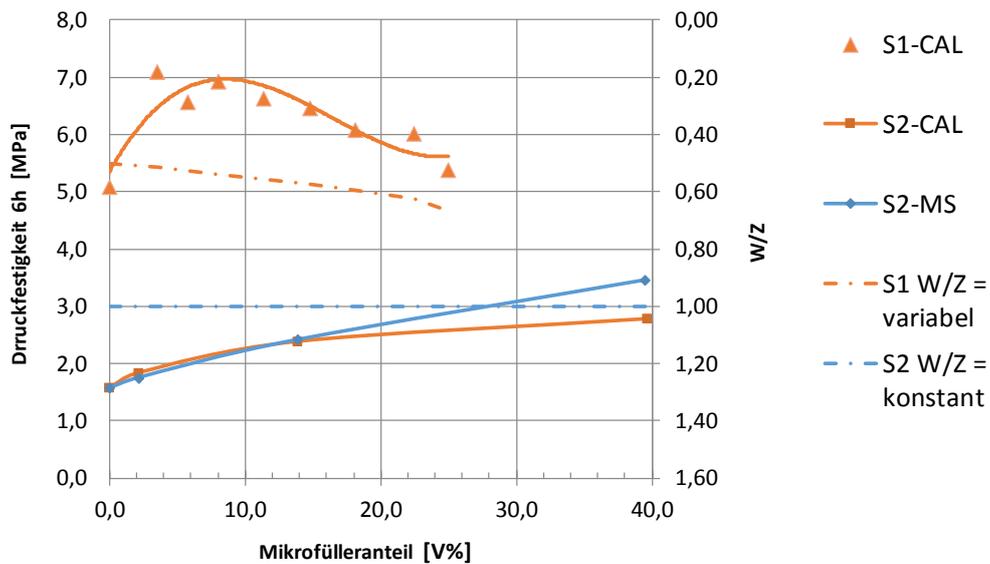


Bild 7: 6h Frühfestigkeit bei steigendem MIF-Anteil der Serien 1 und 2

Die unterschiedliche Wirkung auf die Festigkeitszunahme der beiden MIF ist in Bild 8 an den 24h-Festigkeiten im Vergleich zu den 6h Festigkeiten der Serie 2 deutlich erkennbar. Ein geringer Mikrofülleranteil von nur rund 2 V.% feinstem Kalksteinmehl wirkt sich deutlich stärker aus als derselbe Anteil von Silikastaub. Ab etwa 14 bzw. 24 V.% erhöht Silikastaub die 6h bzw. 24 h Festigkeit dann stärker.

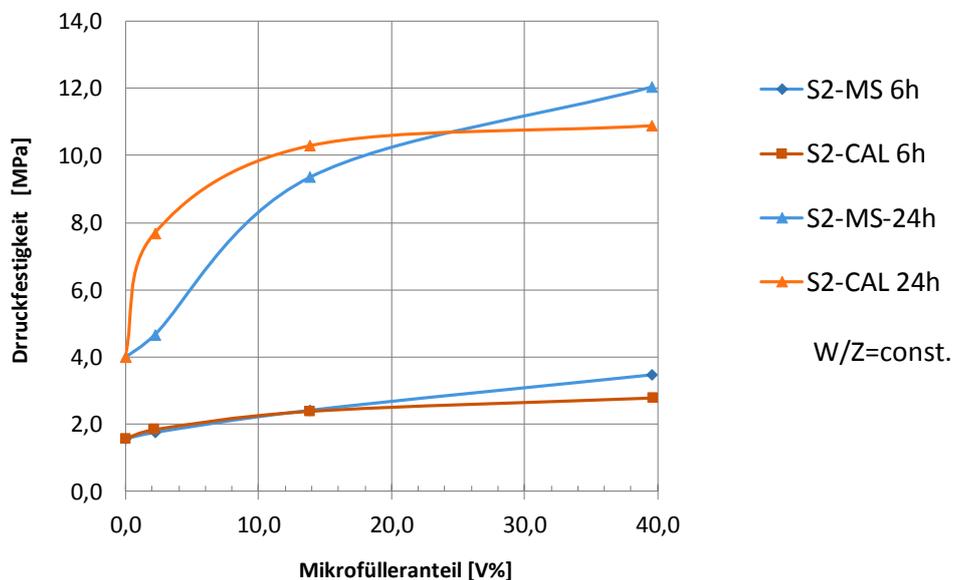


Bild 8: Vergleich von 6h und 24 h Festigkeit bei steigendem MIF-Anteil für 2 unterschiedliche MIF bei konstantem W/Z-Wert

In Bild 9 werden nun die 6h-Druckfestigkeiten mit den spezifischen BET-Oberflächen korreliert. Es zeigen sich jeweils sehr gute lineare Korrelationen mit hohen Bestimmtheitsmaßen $R^2 > 0,9$ mit den Gemischen mit feinstem Kalksteinmehl und noch feinerer Silikastaub. Die

spezifische Oberfläche scheint tatsächlich der ausschlaggebende Faktor zu sein, wenn W/Z-Wert und W/B-Wert konstant sind. Es ist zudem erkennbar, dass Kalksteinmehl bei gleicher spezifischer Oberfläche eine höhere Festigkeit bewirkt als Silikastaub, also „reaktiver“ ist. Allerdings werden bei derselben Dosierung mit MIF-CAL-EGU (Kalksteinmehl) wegen seiner geringeren Feinheit auch geringere spezifische Oberflächen des Gemisches erreicht als mit MIF-MS-Q1 (Silikastaub).

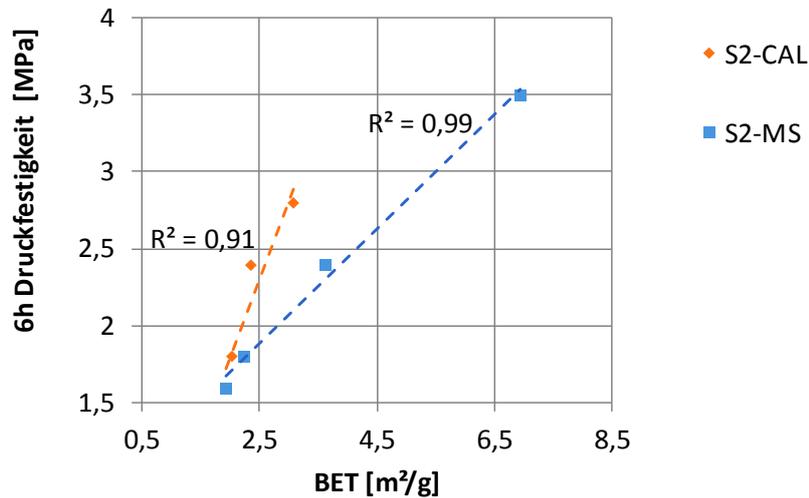


Bild 9: Zusammenhang BET Oberfläche mit 6h Frühfestigkeit (W/B=konst., W/Z=konst.)

Zu erwähnen ist weiter, dass die Festigkeit mit höherem Prüffalter in Gemischen mit Silikastaub deutlich zunimmt, während sie in den vergleichbaren Gemischen mit feinstem Kalksteinmehl, wie in Tabelle 2 anhand der 28d Festigkeiten zu sehen ist, deutlich weniger wächst. In Bild 10 wird sichtbar, dass eine geringe Menge feinstes Kalksteinmehl z.B. von 2 M.-% in S2-CAL-2, zwar eine starke Erhöhung der Frühfestigkeit im Vergleich zu dem Referenzgemisch S2-REF-QZ hervorruft, aber praktisch dieselben Festigkeiten nach 56 Tagen erreicht werden. Mit Silikastaub hingegen tritt ein beträchtlicher Festigkeitszuwachs nach 56d auf. Bei Spritzbeton steht allerdings die Frühfestigkeit im Vordergrund und zu hohe Endfestigkeiten bzw. eine „Nacherhärtung“ auf lange Zeit, verbunden mit hohem E-Modul und zunehmender Sprödigkeit des Werkstoffs, sind unerwünscht.

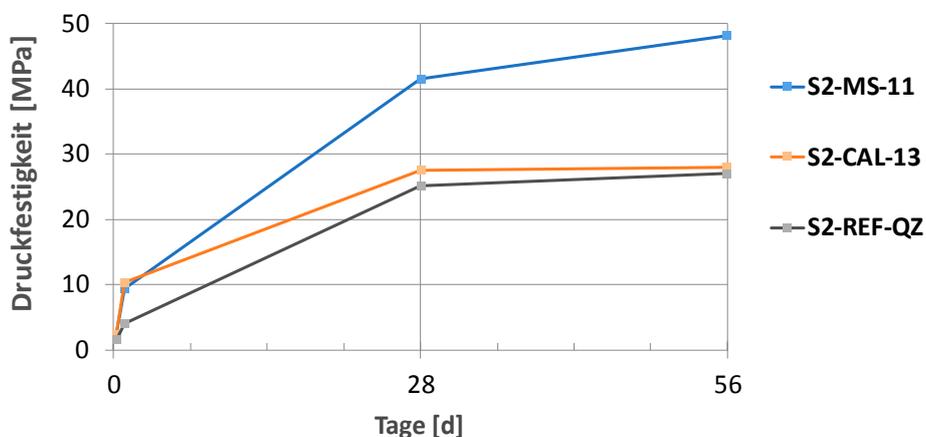


Bild 10: Festigkeitsentwicklung mit unterschiedlichen MIF in mittlerer Dosierung

Die Wirkung von Mikrofüllern auf die Frühfestigkeit kann auf mehrere z.T. miteinander verknüpfte Mechanismen zurückgeführt werden, [8], [9], [14]. Erstens dienen MIF als „Nukleationskeime“ für das Wachstum von CSH Phasen zu frühen Hydratationszeitpunkten. Dies konnte gut mittels Aufnahmen mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop REM an einem Bindemittelleim mit 100% CEM HOCH im Vergleich einem Leim 90% CEM HOCH und 10 % MIF-CAL-EGU (W/B= 0,5, 6% EB C-2) beobachtet werden. Proben im Alter von 6h zeigen auf den Oberflächen der Kalksteinmehlpartikel („Feinstkalzit“), die zwischen Portlandzementpartikeln verteilt sind, Igel-förmig aufwachsende, Festigkeits-bildende CSH-Phasen. Dagegen ist im erhärteten Bindemittelleim mit reinem Portlandzement ein weniger dichtes Netzwerk an C-S-H-Phasen erkennbar, siehe REM-Bild 11.

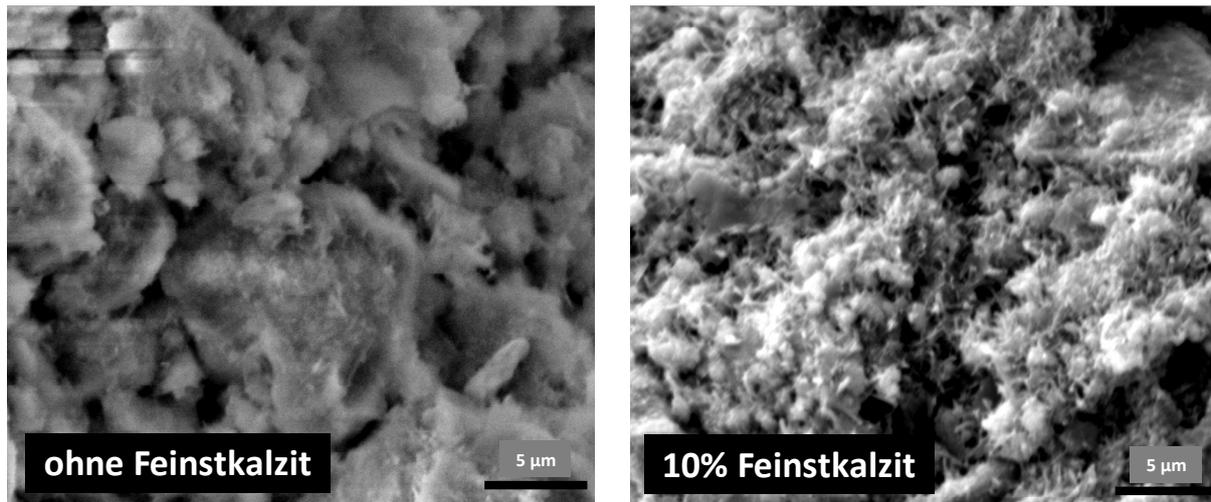


Bild 11: Aufwachsende C-S-H-Phasen auf feinsten Kalksteinmehlpartikeln bei der Hydratation von CEM-HOCH nach 6h Reaktionszeit, W/B 0,5 + 6% EB A-2 (Aufnahme Dr. Röck)

Zum zweiten wird die Hydratation durch Zugabe von feinem Kalksteinmehl (CaCO_3) chemisch beschleunigt. Nach [8] 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 Monocarbonat und Ettringit führen. Die höhere Festigkeit von Portlandzement-Gemischen mit feinstem Kalksteinmehl im Vergleich zu Gemischen mit Silikastaub lässt sich mit aktuellen Erkenntnissen zur Art der Bindung, die sich zwischen C-S-H-Phasen und der Fülleroberfläche ausbilden können, erklären [10]. Es kann sich eine starke Bindung zwischen an kalzitischen Oberflächen chemisch adsorbierten Ca^+ -Ionen (aus der Porenlösung) und C-S-H Phasen ausbilden, sodass C-S-H stark an Kalksteinmehloberflächen bindet. Im Gegensatz dazu, sind Ca^+ -Ionen an silikatischen Partikeloberflächen nur elektrostatisch adsorbiert, d.h. nur schwach adhäsiv gebunden und können somit auch keine starke Bindung zu C-S-H Phasen vermitteln.

Als dritte mögliche Einflussgröße auf die Frühfestigkeit ist die Mikromechanik von konzentrierten Suspensionen zu nennen [14]. Mit zunehmendem Feststoffanteil und zunehmenden Partikelkontakten in einer Zement- bzw. Bindemittelsuspension nehmen Adhäsion und innere Reibung und damit die Scherfestigkeit zu.

4. Untersuchungen an Zusatzstoffkombinationen

Wie bereits erwähnt, können bestimmte Zusatzstoffe wie gemahlener Hüttensand bzw. AHWZ die Dauerhaftigkeit von Beton günstig beeinflussen [13], [15]. Allerdings verringern solche Bindemittelbestandteile auch die Frühfestigkeit im Vergleich zu reinem Portlandze-

ment deutlich, wie zum Beispiel am Vergleich der 6h Festigkeiten von REF CEM mit REF AHWZ gemäß Tabelle 2 erkannt werden kann. Dem kann mit gezielt ausgewählten Mikrofüllern entgegengewirkt werden. Im Fall von Silikastaub könnte sogar Dauerhaftigkeit und Frühfestigkeit gesteigert werden, allerdings verbunden mit hohen Kosten für diesen Stoff.

Neue Bindemittelgemische für dauerhaften Spritzeton sollten die Vorteile unterschiedlicher Bestandteile in optimaler Weise unter der Berücksichtigung aller Einflussfaktoren kombinieren. D.h. es sollten optimale Mischungsverhältnisse gefunden werden mit Portlandzement als Hauptbestandteil und AHWZ bzw. gemahlenem Hüttensand sowie inerten Gesteinsmehlen als „Mesofüller“, die die Verarbeitungseigenschaften verbessern können und Mikrofüller zur Frühfestigkeitssteigerung, Packungsdichteoptimierung und ggfs. zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit (feinste Kalksteinmehle, Silikastaub oder Metakaolin u.a.). Erste Beispiele von Bindemitteln mit kombinierten Zusatzstoffen, die im Projekt ASSpC aktuell entwickelt werden, werden im Folgenden gegeben.

4.1 Packungsdichte Optimierung

Mit den Kenngrößen der Ausgangsstoffe (Korngrößenverteilung KGV bzw. Partikelgrößenverteilung, Packungsdichte der Einzelstoffe) wurden optimale Mischungszusammensetzungen mit maximaler Packungsdichte mit dem Modell CIPM errechnet. Theoretisch können mit dem Software-tool volumetrische Anteile von beliebig vielen Einzelstoffen berechnet werden, die im Gemisch eine maximale Packungsdichte erreichen. Um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, müssen aber gewisse (Mindest-)Mengenvorgaben für die einzelnen Bestandteile gemacht werden. Es wurden deshalb Randbedingungen wie jene eines Portlandzementanteils größer als 50% und eines Mischungsverhältnisses von CEM:MEF / AHWZ:MIF von 1:0,3:~0,1 gewählt, was in Hinblick auf eine erhöhte Dauerhaftigkeit sinnvoll scheint.

Die errechneten Packungsdichten Φ_{CIPM} der Stoffgemische werden im Folgenden teilweise mit den experimentell bestimmten Werten Φ_{exp} verglichen. Die volumetrischen Anteile der Einzelstoffe im Gemisch, die maßgebend für die Packungsdichte sind, wurden zur verständlichen Darstellung in Massenanteile umgerechnet und in den Säulen im Bild 12 eingetragen.

Es ist zu erkennen, dass berechnete Packungsdichten und experimentell bestimmte Packungsdichten sehr gut übereinstimmen. Im Fall des dargestellten Einzelstoffs CEM-HOCH in Mischung REF-CEM ist der experimentelle Wert identisch mit dem rechnerischen, da Φ_{exp} jedes Einzelstoffs als Eingabewerte im Berechnungsmodell verwendet werden.

Für ein beispielhaftes Gemisch aus fünf Einzelstoffen ergibt die Berechnung ohne Randbedingungen eine maximal mögliche Packungsdichte von 0,70, es wurde als „theoretisch dichteste Packung“ in Bild 12 bezeichnet. Gegenüber den Referenz-Bindemitteln REF-CEM und REF-AHWZ bedeutet das eine enorme Erhöhung der Packungsdichte durch die Zusatzstoffkombination. Allerdings würde das theoretische Gemisch einen völlig unrealistisch niedrigen Anteil an Zement und chemisch-physikalisch sinnlose Anteile der Zusatzstoffe enthalten.

Unter der Annahme der Randbedingungen und mit den Erfahrungen der Studie zur Mikrofüllerwirkung gemäß Abschnitt 3 ergeben sich nach einigen Iterationen Mischungsverhältnisse für eine „dichte Packung mit optimalen Zusatzstoffanteilen“ in zwei Varianten MS-DP1 und MS-DP2, siehe Bild 12 und Tabelle 3.

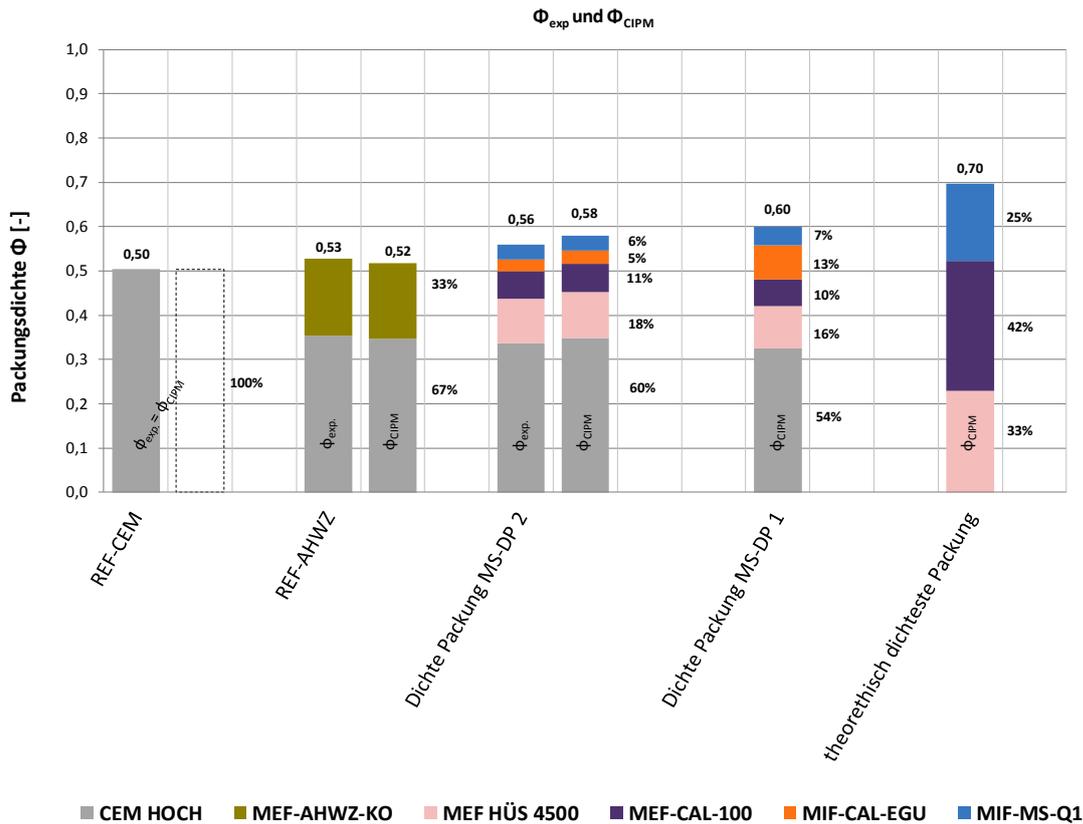


Bild 12: Vergleich von Packungsdichten

4.2 Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit

In den folgenden Versuchen mit den Mischungen gemäß Tabelle 3 am beschleunigten System wurde ermittelt, ob die Zielgrößen der Verarbeitbarkeit und Frühfestigkeit (i.e. Kennwerte von REF CEM mit 100 M.% CEM HOCH und REF AHWZ mit 67 M.% CEM HOCH und 33 M.% AHWZ) mit den theoretisch optimierten Bindemittelgemischen erreicht werden können.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Bindemittelgemische (Angaben in M.%)

Bezeichnung	CEM HOCH	MEF-AHWZ	MEF-HÜS-4500	MEF-CAL-100	MIF-CAL-EGU	MIF-MS-Q1	W/B Mörtel	FM-Dosierung Mini-Shot	W/B Mini-Shot
REF CEM	100	-	-	-	-	-	0,5	1%	0,47
REF AHWZ	67	33	-	-	-	-	0,5	0,7%	0,47
CAL-5	95	-	-	-	5	-	0,5	1,0%	0,47
MS-DP 1	54	-	16	10	13	7	0,5	0,7%	0,47

4.2.1 Fließmaß und Frühfestigkeit in Mörtelversuchen

Zunächst wurden Versuche an Mörteln durchgeführt, die in derselben Art und Weise hergestellt und geprüft wurden wie im Abschnitt 3 beschrieben. Die Gemische wurden mit 1 M.% Fließmittel FM9 bezogen auf den Bindemittelgehalt und 6 M.% EB A-2, W/B=0,5 sowie einem quarzreichen Sand RK 0/4 hergestellt. Die Mischungen entsprechen also einem Teil der Gemische aus Serie 1, allerdings mit quarzreichem statt karbonatischem Sand 0/4. Die Ergebnisse sind in Bild 13 dargestellt. Der Vergleich von REF CEM mit 100% CEM HOCH und CAL-5 mit 5 M.% Feinstkalzit bestätigt im Grunde die Ergebnisse von Serie S1, allerdings mit

Abweichungen durch die leicht modifizierte Zusammensetzung. Die hinsichtlich der Dauerhaftigkeit vielversprechende Mischung REF AHWZ erreicht zwar ein hohes Fließmaß, aber eine geringe 6h Frühfestigkeit von nur 2,2 MPa. Hingegen erreicht die „dichte Packung MS-DP 1“ eine 6h Frühfestigkeit von 3,2 MPa bei ausreichendem Fließmaß.

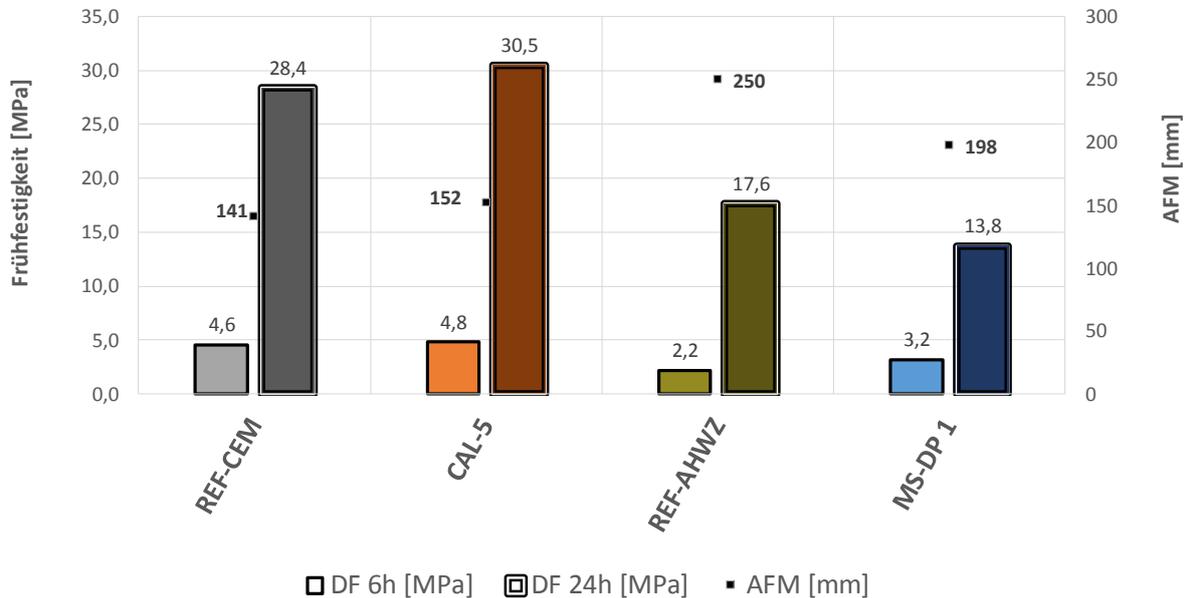


Bild 13: Fließmaß AFM und Frühfestigkeit von Mischungen mit Zusatzstoffen im Vergleich zu Referenzmischungen

4.2.2 Frühfestigkeitsentwicklung und Spritzbarkeit im Mini-Shot

Mit dem Mini-Shot Verfahren wurden entsprechende Bindemittelleime hinsichtlich ihrer Spritzbarkeit überprüft. Der Bindemittelleim wurde mit einem Gesteinsmehl ergänzt (18 M.% „GK-NF-15“ im Leim), das Feinanteile der Gesteinskörnung im Gemisch repräsentiert. So soll er mit dem Leim des später zu entwickelnden Spritzbetons gut vergleichbar sein [7].

Die Leime wurden mit einem W/B-Wert von 0,47 und einem Fließmittel-/Verzögerer Gemisch auf Basis von PCE hergestellt. Der Verzögerer wurde mit konstant 0,5 M.% bezogen auf den Zement dosiert. Die FM-Dosierung wurde jeweils so angepasst, dass eine gleichartige Verarbeitbarkeit (i.e. gut fließfähig, pump- und spritzbar) aller Mischungen vorlag. Die Werte sind in Tabelle 3 angegeben. Es wurde mit 6 M.% EB „C-2“ – wiederum ein EB auf Basis von Aluminiumsulfat - bezogen auf das Bindemittel gearbeitet.

In Bild 14 ist ein Vergleich der Schermodulentwicklung der Mischungen zu sehen. Mikrofüller steigern die Frühfestigkeit von Beginn an im Vergleich zu den Referenzen. Bemerkenswert ist darüber hinaus, dass die Zusatzstoffkombination in der „dichten Packung“ von MS-DP 1 den Verlauf des Schermoduls und damit der Festigkeitsentwicklung gegenüber den bekannten Bindemitteln gleichmäßiger macht. Anders gesagt, die Frühfestigkeit ist von Beginn an wesentlich höher und der übliche Sprung in der Kurve nach rund 6 h Erhärtungszeit wird verflacht. Die 24 h Frühfestigkeiten fallen allerdings bei den untersuchten Mischungen mit dichter Packung etwas geringer aus als bei den Vergleichsgemischen. Es ist anzumerken, dass die EB-Dosierung bezogen auf CEM HOCH 11 M.% beträgt.

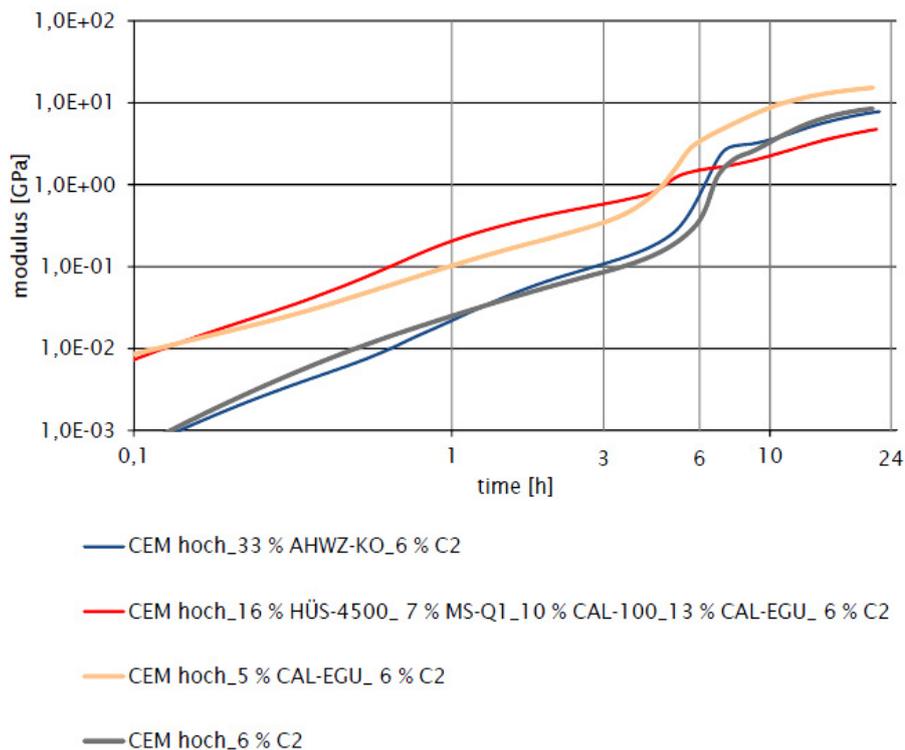


Bild 14: Schermodulumentwicklung von Bindemittelleimen

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Es zeigte sich, dass die Frühfestigkeit (6h) am beschleunigten System durch Mikrofüller maßgeblich gesteigert werden kann. Folgende Faktoren, die auf Mikrofüllerwirkung zurückzuführen sind, beeinflussen neben dem W/Z-Wert und der EB-Dosierung die Frühfestigkeitsentwicklung:

- Die spezifische Oberfläche (bzw. Feinheit) des Mikrofüllers (MIF)
- Die Stoffart des MIF (z.B.: Kalksteinmehl vs. Silikastaub)
- Die Packungsdichte (i.e. der Feststoffgehalt) des Wasser-Feststoffgemisches wirkt sich auf die Verarbeitbarkeit und auf die Frühfestigkeit aus.

Mit Packungsdichte-optimierten Mischungen von Portlandzement (PZ) und MIF werden ein sehr geringer Wasserbedarf trotz hoher spezifischer Oberfläche und eine hohe Frühfestigkeit erzielt. Es existiert ein optimaler Mengenanteil an Mikrofüller im Gemisch, der die Packungsdichte erhöht, während die im Vergleich zu reinem PZ-Leim zunehmende spezifische Oberfläche des Bindemittels das Fließvermögen noch nicht verringert. Die Verarbeitbarkeit kann über die Kennwerte Packungsdichte und Fließvermögen bzw. Sensitivität gegenüber Wasserzugabe (E_p) gut abgeschätzt werden. Die Frühfestigkeit steigt mit der spezifischen Oberfläche des Bindemittels linear an. Bei gleicher spezifischer Oberfläche wirkt Feinstkalzit stärker auf die Frühfestigkeit als Silikastaub. Es kann somit bei ausreichender Verarbeitbarkeit und entsprechendem W/Z-Wert die Frühfestigkeit mit MIF in Kombination mit EB gesteigert werden. Hydraulisch aktive MIF wie Silikastaub könnten zudem die Dauerhaftigkeit von Spritzbeton verbessern.

Die durch MIF gesteigerten Frühfestigkeiten ermöglichen es, Portlandzementklinker im Bindemittel teilweise durch Meso-Füller (MEF), die größer als MIF und in der Regel auch wirtschaftlicher sind, auszutauschen, Inerte MEF können dazu dienen, die Verarbeitbarkeit zu

verbessern, wenn sie die Packungsdichte des Gemisches erhöhen oder ein hohes Fließvermögen (niedriger V_{ws}/V_p und E_p -Wert) haben. Hydraulisch aktive Meso-Füller wie AHWZ bzw. gemahlener Hüttensand erhöhen zusätzlich das Dauerhaftigkeitspotenzial. Mit diesen Überlegungen wurden neuartige Bindemittel mit Portlandzement und in optimalen Mengenanteilen kombinierten Zusatzstoffen entwickelt und im Beitrag vorgestellt. Sie erwiesen sich als spritzbar im Mini-Shot-Versuch, zeigten höhere Frühfestigkeiten bis nach sechs Stunden und etwas Geringere nach 24h als bisher übliche Bindemittel für Spritzbeton. Gleichzeitig ist eine erhöhte Dauerhaftigkeit zu erwarten.

Die Ursachen der Frühfestigkeitssteigerung durch Mikrofüllerwirkung im beschleunigten System sind (i) ein „Nukleationskeim-Effekt“ durch die hohe spezifische Mikrofülleroberfläche, was im REM an Proben mit feinstem Kalksteinmehl gut beobachtet werden konnte. Es ist (ii) davon auszugehen, dass Klinker, Carbonate und EB Reaktionsprodukte ausbilden, die die Frühfestigkeit erhöhen. Zudem wirkt sich (iii) der enge Partikelkontakt in den Packungsdichte-optimierten, hochkonzentrierten Suspensionen sehr wahrscheinlich beschleunigend auf die Festigkeitsentwicklung in den ersten Stunden aus.

Der Nachweis, dass neuartige Bindemittel auch in Großspritzversuchen funktionieren, erfolgte erst stichprobenartig. Die Mischungen müssen in Hinblick auf einfache und robuste Verarbeitbarkeit weiterentwickelt werden. Spritzbetonmischungen sollen in weiteren Forschungsarbeiten in ihrer gesamten Zusammensetzung mit Gesteinskörnungen weiter optimiert und die erwarteten positiven Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit nachgewiesen werden.

Die Autoren danken dem gesamten Forschungsteam ASSpC, der österr. Bautechnik Vereinigung ÖBV mit dem am Projekt beteiligten Partnern sowie der österreichischen Forschungsgesellschaft FFG für die Förderung (Projekt Nr. 856080). Der Firma SIKA sei für das zur Verfügung stellen des Mini-Shot und Hr. Dr. Lindlar und Hr. Stenger für die wertvollen Beiträge zum Manuskript gedankt.

6. Literatur

- [1] Juhart, J.; David, G.A.; Nickel, C.; Fischer, G.; Mittermayr, F.:
A new combined filler concept for eco-concrete. In: Proc. of 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015) Beijing, 2015.
- [2] Juhart, J.; David, G.A.; Nickel, C.; Fischer, G.; Mittermayer, F.:
Ökologische Optimierung von Beton mit inerten Mikro- und Eco-Füllern. In: Tagungsband zur 19. ibausil, Weimar, 2015, pp. 1073-1084.
- [3] Marquardt, I.:
Ein Mischungskonzept für selbstverdichtenden Beton auf der Basis der Volumenkenngößen und Wasseransprüche der Ausgangsstoffe. Dissertation. Rostocker Berichte aus dem Fachbereich Bauingenieurwesen, N° 7, Rostock, 2002.
- [4] Okamura, H.; Ouchi, M.:
Self-compacting concrete. Journal of Advanced Concrete Technology. Japan Concrete Institute, Vol. 1, No. 1, p 5-15, 2003.
- [5] Fennis-Huijben, S.:
Design of ecological concrete by particle packing optimization. Dissertation, TU Delft 2010.
- [6] Mustafa, N.:
Optimierung von Korngemischen für Ressourcen-effizienten Beton mit Hilfe eines computer-unterstützten Modells. Masterarbeit, Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie, TU Graz, Graz, 2015.
- [7] Lindlar, B., Stenger, C., Lootens, D.:
Miniaturisiertes Laborspritzverfahren für Spritzbeton. Neue Möglichkeiten der Produktentwicklung, Rezeptoptimierung und Qualitätskontrolle. In: Kusterle, W. (Hg.): Spritzbeton-Tagung 2015. Alpbach, 29.30.1.2015, Eigenverlag, 2015.

- [8] Kakali, G.; Tsivilis, S.; Aggeli, E.; Bati, M.: Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1073-1077.
- [9] Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R.D.: Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, Volume 41, Issue 12, 2011, Pages 1244-1256.
- [10] Ouyang, X.; Koleva, D.A.; Ye, G.; van Breugel, K.: Understanding the adhesion mechanisms between CSH and fillers. *Cement and Concrete Research*, Volume 100, 2017, Pages 275-283.
- [11] Geisenhanslücke, C.: Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen. Dissertation Universität Kassel, 2009.
- [12] Hunger, M.; Brouwers, H.J.H.: Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor. *Cement & Concrete Composites* 31 (2009), 39-59.
- [13] Thumann, M.; Kusterle W.; Hartmaier, M.: Reduzierung des Versinterungspotenzials von Spritzbeton. In: *Kolloquium Forschung und Entwicklung für Zement und Beton*. VÖZ. 2015.
- [14] Roussel, N.; Lemaître, A.; Flatt, R.J.; Coussot, P.: Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. *Cement and Concrete Research*, 1 (2010), 77-84.
- [15] Mittermayr, F. et al.: Instandsetzung Bosruckeisenbahntunnel: Entwicklung von Spritzbeton mit erhöhtem Widerstand gegen Thaumasil-Sulfatangriff. In: Kusterle, W. (Hrsg.): *Spritzbeton-Tagung 2018*, Alpbach 11.-12.1.2018, Eigenverlag, 2018.

Zu den Autoren

Dipl.-Ing. Dr. techn. Joachim Juhart

Studium des Bauingenieurwesens und Doktorat an der TU Graz, Mitarbeit im Ingenieurbüro, Mitarbeiter im Baulabor der FH Kärnten, aktuell stv. Leiter des Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie der TU Graz mit angeschlossener Zertifizierungs-, Überwachungs- und Prüfstelle
joachim.juhart@tugraz.at

Lukas Briendl, BSc

Studium des Bauingenieurwesens an der TU Graz, aktuell Master-Student am Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie der TU Graz
lukas.briendl@tugraz.at

Dr. Florian Mittermayr

Studium der Geowissenschaften an der Universität Innsbruck und TU Graz, Doktorat an der TU Graz, aktuell als PostDoc am Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie der TU Graz
f.mittermayr@tugraz.at

Dr. Rudolf Röck

Studium der Chemie und Physik an der Universität Innsbruck. Dissertation über Bindungsarten von Wasser in Calciumsilikathydraten. 1981-2012 Laborleiter und Leiter F&E beim Zementwerk Schretter & Cie. PostDoc am Inst. für Konstruktion und Materialwissenschaften, Universität Innsbruck
Rudolf.Roeck@uibk.ac.at

M. Eng. Maria Thumann

Studium des Bauingenieurwesens an der OTH Regensburg, seit 2013 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Ostbayerischen Technischen Hochschule in Regensburg
maria1.thumann@oth-regensburg.de

Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfgang Kusterle

Studium an der Universität Innsbruck, Mitarbeit im Ingenieurbüro, Dozent an der Universität Innsbruck. Beratungstätigkeit für Spritzbeton, Baustoffe im Tunnelbau, Betoninstandsetzung, Faserbetone, Brandschutz im Tunnelbau und Betontechnologie, seit 2001 Prof. an der OTH- Regensburg
wolfgang.kusterle@oth-regensburg.de