



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication DETEC
Dipartimento federale dell'ambiente, dei trasporti, dell'energia e delle comunicazioni DATEC

Bundesamt für Strassen
Office fédéral des routes
Ufficio federale delle Strade

Sulfatwiderstand und Phasen- zusammensetzung von modernem Spritzbeton

**Résistance au sulfate et composition de phases du béton
projeté moderne**

**Sulphate resistance and phase composition of modern
shotcrete**

**Empa
Josef Kaufmann
Roman Loser
Frank Winnefeld
Andreas Leemann**

**Forschungsprojekt AGT 2014/009 auf Antrag der Arbeitsgruppe
Tunnelforschung (AGT)**

März 2019

1652

Der Inhalt dieses Berichtes verpflichtet nur den (die) vom Bundesamt für Strassen unterstützten Autor(en). Dies gilt nicht für das Formular 3 "Projektabschluss", welches die Meinung der Begleitkommission darstellt und deshalb nur diese verpflichtet.

Bezug: Schweizerischer Verband der Strassen- und Verkehrsfachleute (VSS)

Le contenu de ce rapport n'engage que les auteurs ayant obtenu l'appui de l'Office fédéral des routes. Cela ne s'applique pas au formulaire 3 « Clôture du projet », qui représente l'avis de la commission de suivi et qui n'engage que cette dernière.

Diffusion : Association suisse des professionnels de la route et des transports (VSS)

La responsabilità per il contenuto di questo rapporto spetta unicamente agli autori sostenuti dall'Ufficio federale delle strade. Tale indicazione non si applica al modulo 3 "conclusione del progetto", che esprime l'opinione della commissione d'accompagnamento e di cui risponde solo quest'ultima.

Ordinazione: Associazione svizzera dei professionisti della strada e dei trasporti (VSS)

The content of this report engages only the author(s) supported by the Federal Roads Office. This does not apply to Form 3 'Project Conclusion' which presents the view of the monitoring committee.

Distribution: Swiss Association of Road and Transportation Experts (VSS)



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication DETEC
Dipartimento federale dell'ambiente, dei trasporti, dell'energia e delle comunicazioni DATEC

Bundesamt für Strassen
Office fédéral des routes
Ufficio federale delle Strade

Sulfatwiderstand und Phasen- zusammensetzung von modernem Spritzbeton

**Résistance au sulfate et composition de phases du béton
projeté moderne**

**Sulphate resistance and phase composition of modern
shotcrete**

**Empa
Josef Kaufmann
Roman Loser
Frank Winnefeld
Andreas Leemann**

**Forschungsprojekt AGT 2014/009 auf Antrag der Arbeitsgruppe
Tunnelforschung (AGT)**

März 2019

1652

Impressum

Forschungsstelle und Projektteam

Projektleitung

Josef Kaufmann

Mitglieder

Roman Loser

Frank Winnefeld

Andreas Leemann

Begleitkommission

Präsident

Marco Ramoni

Mitglieder

Matthias Folly

René Bolliger

Benedikt Lindlar

Stefan Maurhofer

Kurt Strahm

KO-Finanzierung des Forschungsprojekts

cemsuisse

Antragsteller

Arbeitsgruppe Tunnelforschung (AGT)

Bezugsquelle

Das Dokument kann kostenlos von <http://www.mobilityplatform.ch> heruntergeladen werden.

Inhaltsverzeichnis

Impressum	4
Zusammenfassung	7
Résumé	9
Summary	11
1 Einleitung	13
1.1 Hintergrund	13
1.2 Projektziele	13
2 Grundlagen	15
2.1 Moderner Spritzbeton und Abgrenzung zu Normalbeton	15
2.2 Mechanismen des Sulfatangriffs	17
2.3 Prüfung des Sulfatwiderstandes	19
2.3.1 Hintergrund	19
2.3.2 Aktueller Stand	20
2.3.3 Aussagekraft der angewendeten Prüfung	20
3 Untersuchungen und Materialien	23
3.1 Ausgangsmaterialien und deren Zusammensetzung	23
3.1.1 Beschleuniger	23
3.1.2 Zemente	24
3.1.3 Betonzusammensetzung	27
3.2 Untersuchungen an Zementpasten	28
3.2.1 Herstellung der Pasten	28
3.2.2 Versuchsmatrix	28
3.3 Untersuchung von Laborbeton	29
3.3.1 Spezialverfahren zur Herstellung von Spritzbeton im Labor	29
3.3.2 Versuchsmatrix und Prüfkörperentnahme	30
3.4 Untersuchung von Spritzbeton	32
3.4.1 Herstellung von Spritzbeton in-situ	32
3.4.2 Versuchsmatrix und Prüfkörperentnahme	33
3.5 Untersuchungsmethoden	34
3.5.1 Sulfatwiderstand und dynamischer E-Modul	34
3.5.2 Festigkeit/Porosität/Diffusion	35
3.5.3 Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie	36
3.5.4 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie	36
3.5.5 Mikroskopie	37
3.5.6 Thermodynamische Modellierung	38
4 Resultate	39
4.1 Laborversuche an Pasten	39
4.1.1 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie	39
4.1.2 Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie	43
4.1.3 Zusammenfassung der Untersuchungen an Pasten	50
4.2 Laborbeton	51
4.2.1 Resultatübersicht	51
4.2.2 Allgemeine Betoneigenschaften	52
4.2.3 Sulfatlösungsaufnahme	53
4.2.4 Sulfatdehnung	54
4.2.5 Mikroskopie	56
4.3 Spritzbeton	63
4.3.1 Resultatübersicht	63
4.3.2 Spritzbetoneigenschaften	64

4.3.3	Sulfatlösungsaufnahme Spritzbeton	69
4.3.4	Sulfatdehnung Spritzbeton.....	70
4.3.5	Dynamischer E-Modul.....	73
4.3.6	TGA/XRD	74
4.3.7	Mikroskopie	78
4.4	Thermodynamische Modellierung.....	82
5	Diskussion	89
5.1	Vergleich zwischen Spritzbeton und Laboralternative	89
5.1.1	Resultatübersicht	89
5.1.2	Sulfatdehnung und Phasenzusammensetzung	90
5.2	Vergleich zwischen Spritzbeton und Normalbeton	94
5.3	Phasenzusammensetzung von Spritzbeton	97
6	Schlussfolgerungen und Empfehlungen.....	99
7	Ausblick	101
	Anhänge.....	103
	Literaturverzeichnis.....	117
	Projektabschluss	121
	Verzeichnis der Berichte der Forschung im Strassenwesen	125

Zusammenfassung

Spritzbeton steht oft in direktem Kontakt mit sulfathaltigem Grundwasser. Im vorliegenden Projekt wurden moderne Spritzbetone mit nicht alkalihaltigen, aluminatischen Beschleunigern in Kombination mit (in der Schweiz) neuen Zementarten (CEM II, CEM III) hergestellt und hinsichtlich deren Widerstand gegen einen Sulfatangriff untersucht. Dabei wurden zudem die Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung analysiert und die Untersuchungen durch thermodynamische Modellierungen ergänzt. Dieser Ansatz erlaubt eine umfassende Beurteilung des Sulfatwiderstandes von Spritzbeton mit der Identifikation der massgebenden physikalischen und chemischen Einflussfaktoren.

Wie beim Normalbeton sind auch beim Spritzbeton die Zementart und der Wasser/Bindemittelwert w/b massgebend für den Sulfatwiderstand. Einerseits weisen Kapillarporosität und Diffusionskoeffizient zementspezifische Unterschiede auf, entsprechend differieren auch die Sulfatlösungsaufnahme und das Schwefelprofil im Prüfkörper mit Zementart und w/b. Andererseits definiert die Zementart über ihre Zusammensetzung das Potential für die Ettringitbildung und damit die Schädigung des Betons. Die Sulfatdehnung erfolgt durch die Umwandlung von Monocarbonat/Hemicarbonat/Monosulfat (AFm-Phasen) in Ettringit. So ist zum Beispiel bei einem Beton aus CEM I oder CEM II/A-LL bei ähnlicher Sulfatlösungsaufnahme wie bei einem Beton aus CEM II/B-M oder CEM III/B die resultierende Sulfatdehnung allgemein grösser als bei den letztgenannten Betonen. Die vorliegenden Untersuchungen haben Erfahrungen aus der Praxis bestätigt, wonach die Verwendung von kompaktiertem Silikastaub als Zusatzstoff und/oder eine unzureichende Dispergierung des zudosierten Silikastaubs zu einer Leistungsreduktion (geringere Verdichtung der Mikrostruktur) und grossen Sulfatdehnungen aufgrund einer zusätzlichen Alkali-Aggregat-Reaktion führen kann. Die Herstellung sulfatwiderstandsfähiger Spritzbetone kann nicht nur über die Verwendung von SR-Zementen (sulfatwiderstandsfähige Zemente nach EN 197-1) erfolgen. Deren Verwendung minimiert aber das Schadenspotential.

Die zurzeit in der Praxis verwendeten, nicht alkalihaltigen Beschleuniger haben in der untersuchten Dosierung keinen direkten, nachteiligen Einfluss auf den Sulfatwiderstand und verhalten sich in dieser Hinsicht auch vorteilhafter als die früher verwendeten alkalihaltigen Beschleuniger. Der Grund dafür ist, dass erstere keinen nachteiligen Einfluss auf die Zusammensetzung der Hydratphasen haben, wie die Untersuchungen der Phasenzusammensetzung und die thermodynamischen Modellierungen zeigen. Die Beschleuniger beeinflussen den Sulfatwiderstand aber indirekt durch die höhere Porosität und Permeabilität und somit durch eine erhöhte Sulfatlösungsaufnahme des Spritzbetons.

In der Sulfatwiderstandsprüfung nach SIA 262/1, Anhang D (2013) treten beim Spritzbeton wegen des höheren Zementsteinvolumens und des kleineren Grösstkorns erst bei einer höheren Sulfatdehnung im Vergleich zum Normalbeton Schäden auf, welche sich als Abfall des dynamischen E-Moduls äussern. Eine Anpassung des Grenzwertes der Sulfatdehnung für Spritzbeton macht aber aus zwei Gründen keinen Sinn. Erstens können am Bauwerk in Abhängigkeit des spezifischen Behinderungsgrades auch schon bei Dehnungen unter dem Grenzwert Schäden auftreten. Zweitens ist die Wahrscheinlichkeit von Inhomogenitäten und dem Auftreten von entsprechenden Schwachstellen bei einer Spritzbetonapplikation grösser als bei Normalbeton. Folglich muss das Vorhaltemass bei der Beurteilung des Sulfatwiderstandes in der Prüfung auch grösser sein und der Grenzwert soll auf dem tieferen Wert belassen werden.

Ein im Rahmen des Projektes entwickeltes neues Verfahren erlaubt es, Betone mit einer Spritzbetonrezeptur im Labor ohne eine Applikation von Hochdruck (Spritzen) herzustellen und äquivalente Ergebnisse zu gespritzten Proben zu erzielen.

Während die Prüfung nach SIA 262/1, Anhang D, das Schädigungspotenzial durch Ettringitbildung abbildet, bestehen bisher keine Verfahren, die in der Lage sind, den Widerstand von Beton gegen Thaumasilbildung und Auslaugen zu prüfen.

Résumé

Le béton projeté est souvent en contact direct avec les eaux souterraines contenant des sulfates. Dans le cadre du présent projet, des bétons projetés modernes avec des accélérateurs non alcalins en combinaison avec (en Suisse) de nouveaux types de ciment (CEM II, CEM III) ont été produits et étudiés en ce qui concerne leur résistance aux attaques des sulfates. De plus, la microstructure et la composition des phases ont été analysées. Les investigations ont été complétées par une modélisation thermodynamique. Cette approche permet une évaluation complète de la résistance au sulfate du béton projeté avec l'identification des facteurs d'influence physiques et chimiques déterminants.

Comme pour le béton normal, le type de ciment et le valeur eau/liant w/b sont également déterminants pour la résistance aux sulfates du béton projeté. D'une part, la porosité capillaire et le coefficient de diffusion présentent des différences spécifiques au ciment et du rapport eau/liant, par conséquent, l'absorption de la solution de sulfate et le profil de soufre dans l'échantillon d'essai diffèrent également. D'autre part, le type de ciment définit le potentiel de formation d'ettringite et donc les dommages du béton. L'allongement provoqué par le sulfate est le résultat d'un convertissement du monocarbonate/hémicarbonate/monosulfate (phases AFm) en ettringite. Par exemple, dans un béton fait de CEM I ou CEM II/A-LL avec une absorption de solution de sulfate similaire à celle d'un béton fait de CEM II/B-M ou CEM III/B, l'allongement provoqué par le sulfate résultante est généralement plus grande que dans ces derniers. Les présentes recherches ont confirmées l'expérience pratique selon laquelle l'utilisation de fumée de silice compactée comme additif et/ou la dispersion insuffisante de la fumée de silice ajoutée peut entraîner une réduction de performance (densification réduite de la microstructure) et de grandes allongements provoqués par le sulfate dues à une réaction supplémentaire des agrégats alcalins. La production de bétons projetés résistants aux sulfates ne peut être réalisée uniquement avec des ciments SR (ciments résistants aux sulfates selon EN 197-1). Leur utilisation, cependant, minimise les risques de dommages.

Les accélérateurs sans alcali actuellement utilisés dans la pratique n'ont pas d'effet négatif direct sur la résistance aux sulfates dans le dosage étudié et se comportent à cet égard de manière plus favorable que les accélérateurs contenant des alcalis utilisés auparavant. La raison en est que les premiers n'ont pas d'influence négative sur la composition des phases hydratées, comme le montrent les études sur la composition des phases et la modélisation thermodynamique. Cependant, les accélérateurs influencent indirectement la résistance aux sulfates par l'augmentation de la porosité et de la perméabilité et donc par une absorption accrue de la solution de sulfate du béton projeté.

Dans l'essai de résistance aux sulfates selon la norme SIA 262/1, annexe D (2013), les dommages ne se produisent dans le béton projeté qu'à un allongement provoqué par le sulfate supérieur à celle du béton normal, en raison du volume plus important de la pâte du ciment et de la taille maximale plus petite des grains, qui s'exprime par une baisse du module dynamique de l'élasticité. Toutefois, un ajustement de la valeur limite pour l'allongement provoqué par le sulfate pour le béton projeté n'a pas de sens pour deux raisons. Tout d'abord, en fonction du degré spécifique d'obstruction, la structure peut également être endommagée par des allongements inférieurs à la valeur limite. Deuxièmement, la probabilité d'inhomogénéités et l'apparition de points faibles correspondants est plus grande avec une application de béton projeté qu'avec un béton ordinaire. Par conséquent, la mesure de rétention dans l'évaluation de la résistance au sulfate dans l'essai doit également être supérieure et la valeur limite doit être laissée à la valeur inférieure.

Un nouveau procédé développé dans le cadre du projet permet de produire en laboratoire des bétons avec une formulation de béton projeté sans application de haute pression (projeter) et d'obtenir des résultats équivalents aux échantillons du béton projeté.

Bien que l'essai selon SIA 262/1, Annexe D, illustre le risque de dommages causés par la formation d'ettringite, il n'existe actuellement aucune méthode permettant de tester la résistance du béton à la formation de la thaumasite et à la lixiviation.

Summary

Shotcrete is often in direct contact with groundwater containing sulphate. In the present project, modern sprayed concretes with non-alkali aluminate-based accelerators in combination with (in Switzerland) new cement types (CEM II, CEM III) were produced and investigated with regard to their resistance to sulphate attack. In addition, the microstructure and phase composition were analyzed and the investigations were supplemented by thermodynamic modelling. This approach allows a comprehensive assessment of the sulphate resistance of shotcrete with the identification of the relevant physical and chemical influencing factors.

As with normal concrete, the cement type and the water/binder ratio w/b are also decisive for sulphate resistance in shotcrete. On the one hand, capillary porosity and diffusion coefficient show cement-specific differences, and accordingly the sulphate solution uptake and the sulphur profile in the test specimen with cement type and w/b also are different. On the other hand, the type of cement defines the potential for ettringite formation and thus the damage to the concrete via its composition. Sulphate expansion is achieved by converting monocarbonate/hemicarbonate/monosulphate (AFm phases) to ettringite. For example, with a concrete made of CEM I or CEM II/A-LL, the resulting sulphate expansion is generally greater with a similar sulphate solution uptake as with a concrete made of CEM II/B-M or CEM III/B than with the latter concretes. The present investigations have confirmed practical experience according to which the use of compacted silica fume as a mineral addition and/or insufficient dispersion of the added silica fume can lead to a performance reduction (lower densification of the microstructure) and large sulphate depositions due to an additional alkali aggregate reaction. The production of sulphate-resistant sprayed concretes cannot only be carried out by using SR cements (sulphate-resistant cements according to EN 197-1). Their use, however, minimizes the damage potential.

The alkali-free accelerators currently used in practice have no direct, adverse effect on the sulphate resistance in the dosage investigated and in this respect also behave more favourably than the alkali-containing accelerators previously used. The reason for this is that the former have no negative influence on the composition of the hydrate phases, as the investigations of the phase composition and the thermodynamic modelling show. However, the accelerators influence the sulphate resistance indirectly by a higher porosity and permeability and thus by an increased sulphate solution uptake of the shotcrete.

In the sulphate resistance test in accordance with SIA 262/1, Annex D (2013), damage only occurs in shotcrete at a higher sulphate expansion compared to normal concrete due to the higher volume of hardened cement paste and the smaller maximum grain size, which is expressed as a drop in the dynamic modulus of elasticity. However, an adjustment of the limit value for sulphate expansion for shotcrete makes no sense for two reasons. Firstly, depending on the specific degree of obstruction, damage can also occur to the structure as a result of expansions below the limit value. Secondly, the probability of inhomogeneities and the occurrence of weak spots is greater with shotcrete than with normal concrete. Consequently, the retention measure in the assessment of the sulphate resistance test must also be greater and the limit value should be left at the lower value.

A new process developed within the framework of the project makes it possible to produce concretes with a shotcrete formulation in the laboratory without the application of high pressure (spraying) and to achieve equivalent results to sprayed samples.

While the test according to SIA 262/1, Annex D, illustrates the potential for damage from ettringite formation, there are currently no methods that are able to test the resistance of concrete to thaumasite formation and leaching.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Spritzbeton ist im Tunnelbau eine weit verbreitete und kosteneffiziente Betonapplikation. Durch die spezielle Applikationstechnik und Materialzusammensetzung (geringes Grösstkorn und hohe Bindemittelanteile) und insbesondere die Zudosierung von hohen Beschleunigermengen unterscheidet sich Spritzbeton hinsichtlich seiner Mikrostruktur und chemischen Zusammensetzung von Normalbeton. Spritzbeton steht oft in direktem Kontakt mit Tunnelwässern, welche insbesondere sulfatbelastet sein können. In verschiedenen vom ASTRA finanzierten Projekten wurden verbesserte Verfahren zur Erfassung des Sulfatwiderstandes von Normalbeton weiterentwickelt, validiert (FGU 2007/002 [1] und FGU 2010/001 [2]) und in der Norm SIA 262/1, Anhang D (2013) implementiert, welche nun auch für Spritzbeton angewendet wird. Im Vordergrund stehen in der Schweiz neu verwendete Zementarten (CEM II, CEM III) und deren Zusammenspiel mit Beschleunigersystemen und Applikationstechnik. Vor allem im Fall der nicht alkalihaltigen (gem. SN EN 934-5), aluminatischen Beschleuniger, welche aus umwelttechnischen und betontechnologischen Aspekten vermehrt eingesetzt werden, sind die Einflüsse auf den Sulfatwiderstand nicht hinreichend bekannt. In der Folge wird in diesem Bericht anstelle der Normbezeichnung „nicht alkalihaltig“ die Bezeichnung „alkalifrei“ verwendet. Generell sind auch die chemische Zusammensetzung, Porosität und Permeabilität dieser neuen Spritzbetone unzureichend erforscht. Die Ermittlung der Mikrostruktur, Porosität, Permeabilität und chemischen Phasenzusammensetzung von unter Praxisbedingungen appliziertem Spritzbeton und die thermodynamische Modellierung (GEMS) der Phasenzusammensetzung soll mögliche Dauerhaftigkeitsrisiken in sulfathaltiger Umgebung aufdecken und Folgeschäden durch ungeeignete Spritzbetonkonzepte verhindern.

1.2 Projektziele

Die Widerstandsfähigkeit von Spritzbeton gegenüber Bergwässern ist im Untertagbau in vielen Fällen eine wesentliche Voraussetzung für eine dauerhafte, langlebige Konstruktion. Neue Zementarten und alkalifreie Beschleunigersysteme, sowie der Einfluss der Applikationstechnik werden mit dem aktuellen Prüfverfahren zur Ermittlung des Sulfatwiderstandes (basierend auf SIA 262/1, Anhang D) untersucht.

Konkrete Ziele sind:

- Kenntnis des Sulfatwiderstandes von Spritzbeton hergestellt mit neuen Zementarten (CEM II und CEM III) unter Verwendung von alkalifreien Beschleunigersystemen und unter Berücksichtigung der Applikationstechnik.
- Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und ihrer Modellierung von Spritzbeton mit neuen Zementarten und Beschleunigersystemen.
- Abschätzung möglicher Risiken hinsichtlich der zukünftigen Dauerhaftigkeit moderner Spritzbetone.
- Erarbeitung von Empfehlungen betreffend die Zusammensetzung von sulfatwiderstandsfähigem Spritzbeton und dessen Prüfung.

2 Grundlagen

2.1 Moderner Spritzbeton und Abgrenzung zu Normalbeton

Im Untertagbau ermöglicht das Spritzverfahren eine kosteneffiziente Betonapplikation, welche einerseits zur raschen Sicherung des Ausbruchs, andererseits der dauerhaften Felsverkleidung und Schutz vor Bergwässern eingesetzt wird. Prinzipiell lassen sich zwei verschiedene Spritzverfahren, Trockenspritz- resp. Nassspritzverfahren, unterscheiden. In der Schweiz wird zumeist das Nassspritzverfahren verwendet, bei welchem der Beton vorgemischt (Bereitstellungsgemisch), zur Düse gepumpt, wo ein chemischer Beschleuniger zudosiert, das Material mit Luftdruck beschleunigt, dann mit hoher Geschwindigkeit aufgetragen und durch den Aufprall verdichtet wird. In diesem Projekt beschränken sich die Untersuchungen einzig auf das Nassspritzverfahren.

A



B



C



D





Abb.1 Herstellung von Spritzbeton in-situ. A: Betonmischanlage und Zementanlieferung (hier als Sackware) B: Planetenmischer zur Herstellung des Bereitstellungsgemisches C: Ermittlung des Ausbreitmasses des Bereitstellungsgemisches D: Transport des Bereitstellungsgemisches zur Applikationsstelle E: Betonpumpe F: bereitgestellte Beschleuniger G: Spritzdüse und Applizierung des Spritzbetons H: Abdeckung der frisch hergestellten Prüfplatte.

Spritzbeton unterscheidet sich von Normalbeton neben der speziellen Applikationstechnik auch hinsichtlich der Materialzusammensetzung und der Zudosierung von hohen Anteilen an Zusatzmitteln, insbesondere von Erstarrungsbeschleunigern. Im Vergleich zu Normalbeton (Grösstkorn typischerweise 32 mm) wird bei Spritzbeton zumeist ein kleineres Grösstkorn von ca. 8 mm verwendet. Dadurch ergibt sich in der Gesteinskörnung ein grösserer Hohlraumgehalt, welcher durch ein dementsprechend grösseres Leimvolumen aufgefüllt werden muss. Gleichzeitig wird bei Spritzbeton meist mit tieferen Wasser/Bindemittelwerten gearbeitet, einerseits um höhere Frühfestigkeiten und andererseits dichtere Gefüge zu erreichen. Zudem wird ein ausreichend hohes Ausbreitmass, welches das Pumpen des Betons erleichtert, angestrebt. In der Summe ergeben sich bei Spritzbeton daher deutlich höhere Bindemitteldosierungen von ca. 420 bis 460 kg/m³. Zur Verbesserung der Fliessfähigkeit kommen zudem Fliessmittel (in Dosierungen von ca. 0.5 bis 1.5 % v. Bindemittel) zum Einsatz.

Durch das spezielle Applikationsverfahren trifft der Beton mit hoher kinetischer Energie auf die Applikationsfläche. Dadurch ergibt sich eine gewisse Verdichtung des bereits aufgetragenen Materials, andererseits kommt es zu einem Rückprall. Ein Teil des aufschlagenden Betons wird zurückgeschleudert und zwar derart heftig, dass dieser teilweise nicht mehr an der Applikationsfläche haften bleibt, sondern ungenützt herunterfällt. Dies betrifft 10-20 Masse-% des applizierten Betons. Grössere Körner sind dabei überdurchschnittlich betroffen, so dass es im anhaftenden Beton zu einer (weiteren) Erhöhung des Feinanteils kommt [3]. Zusätzlich ergibt sich, insbesondere bei grösseren Spritzbetonschichten, häufig ein lagiger Aufbau, da der Spritzbeton in mehreren Schichten aufgetragen werden muss. Entlang dieser Schichtgrenzen können bevorzugt Wegasamkeiten für eindringende Schadstoffe entstehen.

Die Zugabe von Spritzbetonbeschleuniger an der Düse führt zu einer raschen Erstarrung und Aushärtung des Betons und dementsprechend zu einer hohen Frühfestigkeit und einer verbesserten Haftung auf der Applikationsfläche. Dabei wird meist mit sehr hohen Beschleunigerdosierungen von 5-10 Masse-% der Zementdosierung gearbeitet.

Bei den Beschleunigern ist in den letzten Jahren ein starker Trend hin zu alkalifreien Beschleunigersystemen zu beobachten. Chemisch basieren diese in der Regel auf Abmischungen von Aluminiumsulfat, Aluminiumformiat, Aluminiumhydroxid, Calciumformiat, weiteren Aluminiumsalzen und/oder Calciumsulfoaluminat [4]. Die exakten chemischen Formulierungen sind zumeist aber unbekannt. Gegenüber den traditionellen Spritzbetonbeschleunigern (Alkalisilikate wie z.B. Wasserglas, Alkalialuminate, Alkalicarbonat und -hydroxide, usw.) sind alkalifreie Systeme hinsichtlich Arbeitshygiene/-sicherheit, Verhinderung der Versinterung von Drainagen, aber auch in der Früh- und Spätfestigkeitsentwicklung von Vorteil [5, 6].

In den letzten Jahren ist eine steigende Tendenz zur Verwendung neuer Zementarten, sei es zwecks CO₂-Reduktion oder Verbesserung der Eigenschaften, festzustellen. Infolge der unterschiedlichen Zementchemie variiert die Wirksamkeit der neuen Beschleuniger mit verschiedenen Zementen oft stark und es entstehen entsprechend unterschiedliche Hydratphasen [7].

2.2 Mechanismen des Sulfatangriffs

Sulfationen kommen vor allem in Bergwässern vor, welche insbesondere im Tunnelbau in Kontakt mit dem Beton kommen können. Untersuchungen der Schädigungs-mechanismen bei der Interaktion zwischen Beton und Bergwasser in verschiedenen Schweizer Tunneln haben dementsprechend gezeigt, dass in allen untersuchten Fällen ein Sulfatangriff präsent war [8-11]. Analysen von Bergwasser in der Schweiz zeigen Vorkommen sowohl von Natrium- als auch von Magnesiumsulfat [12]. In seltenen Fällen können in der Schweiz auch Bauwerke (z.B. Foundationen) in sulfathaltigen Böden von einem Sulfatangriff betroffen sein. Bei einem Sulfatangriff auf Mörtel oder Beton können sich im Material unter anderem die Sulfatminerale Ettringit, Gips und Thaumasit bilden. Die Bildung dieser Mineralien über Lösungs- und Ausfällungsprozesse kann zu einem hohen Kristallisationsdruck führen [13, 14].

Für die **expansive Ettringitbildung** werden das im Zement vorhandene Aluminat (hauptsächlich $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, zementchemische Bezeichnung: C_3A) bzw. seine gegenüber Ettringit sulfatärmeren Hydratationsprodukte (sog. AFm-Phasen: Monosulfat, Hemicarbonat und Monocarbonat) benötigt. Entsprechend werden für Bauwerke, welche einem Sulfatangriff ausgesetzt sind, sogenannte "sulfatwiderstandsfähige" Zemente eingesetzt, welche einen tiefen Gehalt an C_3A aufweisen. In der Schweiz gelten nach der Norm SN EN 197-1 [15] Portlandzemente mit einem C_3A -Gehalt von $\leq 3.0 \text{ M-\%}$ sowie die Hochofenzemente CEM III/B und CEM III/C als Zemente mit hohem Sulfatwiderstand (Bezeichnung „SR“). Allerdings hat sich gezeigt, dass diese "sulfatwiderstandsfähigen" Zemente eine Sulfatschädigung nicht in allen Fällen verhindern können [16, 17], da zum Beispiel Faktoren wie die Auslaugung des Betons oder das Vorhandensein weiterer Ionen eine Rolle spielen. Zusätzlich ist im Nationalen Anhang NB zur SN EN 197-1 ein Zulassungsverfahren geregelt, mittels welchem Zemente in der Schweiz als Zemente mit hohem Sulfatwiderstand freigegeben werden können (Bezeichnung „HS-CH“). Bei diesem Zulassungsverfahren müssen mit dem Prüfmittel definierte Betone hergestellt und diese auf ihren Sulfatwiderstand geprüft werden. Dabei spielt nicht nur die Zementchemie resp. der C_3A -Gehalt eine Rolle, sondern auch die Permeabilität und Porosität des Betons. Zementsysteme, welche generell zu einem sehr dichten Beton führen, können so ebenfalls sulfatwiderstandsfähig im Sinne des NB der SN EN 197-1 werden, auch wenn sie einen hohen C_3A -Gehalt aufweisen. Dies kann vor allem dann kritisch werden, wenn der Beton aufgrund schlechter Verarbeitung lokal permeabel wird (z.B. Verdichtungsmängel) oder wie beim Spritzbeton Wegsamkeiten für das Wasser aufweisen kann (z.B. zwischen Spritzlagen, geringe Verdichtung (Lunkerbildung) infolge der speziellen Applikation). In [17] wird anhand eines praktischen Schadensfalls gezeigt, dass auch bei Zementen mit hoher Sulfatwiderstandsfähigkeit tatsächlich massive Sulfatschäden auftreten können, wobei sich die Schäden aber wie oben beschrieben praktisch ausschliesslich auf Zonen mangelhafter Betonqualität und entsprechend hoher Porosität beschränken. Dies bedeutet, dass die Porosität resp. die Verarbeitung und die konstruktive Durchbildung am Bauwerk betreffend Sulfatschädigung offensichtlich ebenfalls eine Rolle spielt. Zudem konnte anhand dieses Falles gezeigt werden, dass sich Ettringit nicht bevorzugt in den Poren bildet, sondern dort, wo Aluminium verfügbar ist. Da der Ettringit eine geringe Löslichkeit aufweist und daher immobil ist, bleibt er innerhalb der Umrandung des ursprünglichen Zementkornes (sog. „inner product“). Somit ist die Ettringitbildung in diesen Zonen lokal stärker ausgeprägt. Die Vorstellung, dass zuerst alle Poren mit Reaktionsprodukten gefüllt werden müssen, bis überhaupt eine Dehnung auftreten kann, ist somit nur teilweise gültig. Wichtig ist dagegen die Tatsache, dass bei der frühen Hydratation im plastischen Zustand des Betons gebildeter Ettringit zwar ebenfalls eine Volumenvergrösserung verursachen kann, diese jedoch nicht zu einem Schaden führt. Erst nachträglich im erhärteten Zustand gebildeter Ettringit (sog. sekundäre Ettringitbildung) führt zu einem erhöhten Schadenspotential infolge Spannungsbildung in der Zementsteinmatrix.

Die **Gipsbildung** kann zwar zu einer Expansion führen [18 - 20], scheint jedoch nur bei einem schädigenden Sulfatangriff im beschleunigten Laborprüfverfahren eine Rolle zu spielen, da dort die Sulfatkonzentrationen wesentlich höher sind als an Bauwerken [21, 22]. Die Sulfatkonzentration, die für eine Prüfung verwendet wird, hat deshalb einen erheblichen Einfluss auf die gebildeten Reaktionsprodukte und somit auf den Schädigungsgrad des Prüfkörpers. Bellmann et al. [23] haben gezeigt, dass unterhalb einer bestimmten Sulfatkonzentration in der Lösung kein Gips in den Prüfkörpern entsteht. Bei einer Konzentration über diesem Grenzwert (über dem sich auch die Lösungskonzentration bei der SIA-Prüfung befindet) kann sich Gips bilden, welcher zu Expansion und Mikrorissbildung führt. In realen Bauwerken ist eine schädigende Gipsbildung bisher jedoch nicht bestätigt worden. Da auch bei der Sulfatwiderstandsprüfung nach SIA 262/1 bei vielen mit dem REM (Raster-Elektronen-Mikroskop) untersuchten Prüfkörpern [2] keine Gipsbildung während der Prüfung beobachtet werden konnte, scheint die diesbezügliche Übertragbarkeit auf Bauwerke gegeben.

Thaumasit führt zwar nicht zu einer Expansion im Beton, es kann aber ein vollständiger Kohäsions- und somit Festigkeitsverlust im Zementstein entstehen. Thaumasit kann sich in Beton mit tiefem und hohem Aluminatgehalt des Zementes bilden [24 - 26]. Wichtig ist, dass bei der Thaumasitbildung neben dem Sulfat auch eine Carbonatquelle vorhanden

sein muss [27 - 31]. Diese Quelle kann entweder der im Zement vorhandene Kalksteinanteil, eine kalkhaltige Gesteinskörnung oder von aussen eindringendes, kalkhaltiges Wasser sein. Zur Bildung von Thaumasit bestehen zwei Theorien: entweder wird er direkt gebildet oder seiner Entstehung geht die Bildung von Ettringit voraus, welcher anschliessend zu Thaumasit umgewandelt wird ("Woodfordit-Bildung"). Die Ergebnisse in [17, 32] weisen darauf hin, dass die erste Variante zutrifft. Allerdings reagiert aus kinetischen Gründen zuerst alles verfügbare Aluminat zu Ettringit.

Sowohl bei Laborprüfungen als auch bei Bauwerken treten Schäden bei Sulfatangriff üblicherweise durch eine Bildung von expansivem Ettringit auf. Wie das Zusammenspiel zwischen Sulfateintrag und der Bildung von expansiven Sulfatmineralien abläuft, ist nicht vollständig bekannt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sich die Mineralien bei einem Eindringen der Sulfatfront in der Reihenfolge Ettringit – Thaumasit – Gips bilden [17]. Aus diesem Grund erscheint es als sinnvoll, den Sulfatwiderstand über die Dehnung zu charakterisieren, welche aufgrund des zuerst gebildeten Ettringits entsteht. Eine allfällige Bildung von Thaumasit (anstatt Ettringit) während der Prüfung würde zu einer geringeren Expansion, aber einem erhöhten Kohäsionsverlust führen, und der Zusammenhang zwischen Dehnung und Schädigungsgrad wäre unter Umständen nicht mehr gegeben. Neben der Dehnung müsste in diesem Fall eine weitere mechanische Komponente (z.B. die Veränderung des dynamischen E-Moduls) mit bestimmt werden.

Durch die Verwendung von alkalifreien Beschleunigern in Spritzbetonen ist generell von erhöhten Anteilen an aluminiumhaltigen Phasen (hauptsächlich in Form von Ettringit) bei gleichzeitiger Reduktion von Calciumhydroxid (Portlandit) und pH-Absenkung auszugehen. Infolge der unterschiedlichen Zementchemie moderner Zemente variiert die Wirksamkeit dieser Beschleuniger in Abhängigkeit von verschiedenen Zementen oft stark, und es entstehen entsprechend unterschiedliche Hydratphasen. Durch die zeitliche Beschleunigung einzelner chemischer Reaktionen stellt sich dadurch die Frage der Möglichkeit einer nachträglichen Bildung der Sulfatmineralien, insbesondere auch in Anwesenheit von sulfathaltigen Wässern. Dies wurde bislang kaum untersucht. Paglia [33] fand insbesondere bei inhomogener Verteilung von Calciumsulfoaluminat-Beschleunigern Treibreaktionen, was auch zur generellen Frage nach der örtlichen Verteilung von Beschleunigern in Spritzbeton führt. Nobst et al. [34] fanden bei Sulfoaluminaten und Aluminiumhydroxid/Sulfat Beschleunigern einen geringen Einfluss auf den Sulfatwiderstand, allerdings ohne Wechselbeanspruchungen durchzuführen. Andere Autoren gehen von einem geringeren Sulfatwiderstand von Betonen mit alkalifreien Beschleunigersystemen im Vergleich zu Normalbeton aus [4, 35, 36].

2.3 Prüfung des Sulfatwiderstandes

2.3.1 Hintergrund

Die Prüfung des Sulfatwiderstandes von Beton ist in der Schweiz seit 2003 in der Norm SIA 262/1:2003 „Betonbau – Ergänzende Festlegungen“ als Normverfahren definiert. Das damals in die Norm aufgenommene Verfahren basierte im Wesentlichen auf Untersuchungen, welche im Zuge des Baus der neuen Eisenbahn Alpentransversalen (NEAT) durchgeführt wurden. Es wurden an relativ schlanken Bohrkernen von 28 mm Durchmesser vier Trocknungs- und Tränkungszyklen durchgeführt, wobei die Trocknung bei 50°C jeweils zwei Tage dauerte und die Tränkung in Natriumsulfat-Lösung fünf Tage. Beurteilt wurde am Schluss eine „Sulfatdehnung“, welche aus der gemessenen Dehnung während der Sulfatlagerung mittels eines Extrapolationsfaktors berechnet wurde. Bei der Anwendung der Prüfung in der Praxis hat sich allerdings gezeigt, dass die Resultate insbesondere bei Normalbeton schwierig zu interpretieren sind, da sie sich nur bedingt durch die üblichen betontechnologischen Grössen wie z.B. w/b-Wert und Zementart steuern liessen. Aus diesem Grund wurde in einem Forschungsprojekt [1] diese bestehende Prüfung systematisch untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass bei der Prüfung grundsätzlich Mechanismen ablaufen, welche mit den Erfahrungen aus der Auswertung verschiedener Schadenfälle in Tunneln übereinstimmen. Die angewendete Auswertungsformel führt hingegen insbesondere beim Normalbeton zu Resultaten, welche den Erfahrungen aus Langzeitversuchen widersprechen. Zudem wurde festgestellt, dass

der Sulfateintrag in die Prüfkörper optimiert und eine längere Reaktionszeit für die Sulfatinteraktion zur Verfügung gestellt werden muss.

In der Folge wurde das Prüfverfahren aufgrund eingehender Untersuchungen in einem zweiten Forschungsprojekt [2] abgeändert und in dieser Form in die neu publizierte Norm SIA 262/1:2013 übernommen. Wesentlichste Änderungen waren die Anpassung der Trocknungs-/Tränkungszyklen (5 Tage Trocknung bei 50°C, 2 Tage Tränkung in Natriumsulfatlösung) sowie die Einführung einer 8-wöchigen Zusatzlagerung in der gleichen Sulfatlösung. Beurteilt wird nur noch die gemessene Dehnung während der Zusatzlagerung.

2.3.2 Aktueller Stand

Im vorliegenden Projekt wurde der Sulfatwiderstand des Betons mit dem Verfahren nach der aktuell gültigen Norm SIA 262/1:2013, Anhang D bestimmt (vgl. auch Kap. 3.5.1). Es handelt sich hierbei um eine Prüfung, welche in der Schweiz gut eingeführt ist und mit welcher bei akkreditierten Prüflaboren entsprechende Erfahrung besteht.

Die Prüfung nach SIA 262/1, Anhang D ist weltweit eines der wenigen Verfahren für die Prüfung des Sulfatwiderstandes von Beton, welches überhaupt normiert ist. Insbesondere sind keine europäischen Normen vorhanden. Es sind nach wie vor Bestrebungen im Gange, die Prüfung des Sulfatwiderstandes von Beton auf europäischer Ebene zu normieren. Dazu wurde eigens von der RILEM (Reunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, Systemes de Construction et Ouvrages) ein Technisches Komitee TC 251 „Sulfate resistance testing“ gegründet, welches aber nach mehreren Jahren Arbeit noch keine Prüfung vorschlagen konnte. Auch im Nanocem-Netzwerk (Konsortium von akademischen und industriellen Partnern mit Interessen in Grundlagenforschung von Zement und Beton, siehe www.nanocem.org) haben entsprechende Bemühungen noch nicht zum Ergebnis einer normierbaren Prüfung geführt. Es ist somit in den nächsten Jahren kein europäisches Verfahren für die Prüfung des Sulfatwiderstandes von Beton zu erwarten.

Es gibt allerdings verschiedene Verfahren für die Prüfung von Zementstein und Mörtel, welche im Labor angewendet werden können. Diese haben aber den Nachteil, dass Sulfat meistens über Diffusion in die Prüfkörper gebracht wird und somit typischerweise Testdauern von mehreren Monaten bis zu einigen Jahren notwendig sind. Zudem lassen solche Prüfungen nur relative Aussagen über den Sulfatwiderstand verschiedener Zementsysteme zu und sind deshalb für Beton nicht geeignet.

2.3.3 Aussagekraft der angewendeten Prüfung

Die während der Zusatzlagerung der Sulfatwiderstandsprüfung gemessene Dehnung kann hauptsächlich auf die Umwandlung der bei der Zementhydratation entstehenden Mineralphasen Monosulfat, Hemicarbonat und/oder Monocarbonat (sog. AFm-Phasen) in Ettringit zurückgeführt werden [37]. Eine Gipsbildung während der Prüfung wird üblicherweise nicht beobachtet. Dies steht in Einklang mit den Resultaten aus Untersuchungen an Bauwerken, welche einem Sulfatangriff ausgesetzt sind [38 - 40]. Eine am Bauwerk ebenfalls vorkommende Schädigung durch Thaumasitbildung kann aufgrund der relativ kurzen Prüfdauer jedoch nicht beurteilt werden, da die Kinetik der Thaumasitbildung wesentlich langsamer ist. Zudem können in Bergwasser ausser Natrium auch weitere Ionen vorkommen (z.B. Magnesium), welche die Sulfatwiderstandsfähigkeit eines Betons beeinflussen können. Entsprechende Untersuchungen haben gezeigt, dass sich ein Gemisch aus Natriumsulfat und Magnesiumsulfat als Prüflösung nicht eignet, da sich unter den gewählten Prüfbedingungen auf den Prüfkörperoberflächen eine dichtende Brucitschicht ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) bildet, welche den weiteren Sulfateintrag verhindert [37]. Aus obenstehenden Ausführungen wird deutlich, dass ein externer Sulfatangriff auf Betonbauwerke wesentlich komplexer ist, als dies ein Labortest jemals abbilden könnte. Betonbauwerke unter Sulfateinwirkung können durch expansive Ettringitbildung, Festigkeitsverlust infolge Thaumasitbildung (meist in Kombination mit Auslaugung),

Spannungen durch Auskristallisation von Salzen oder einer Kombination dieser Phänomene geschädigt werden.

Die gemessene Dehnung während der Prüfung ist ein kombiniertes Resultat zwischen der Permeabilität des Prüfkörpers und der Zementzusammensetzung. Ein Beton mit geringer Permeabilität verliert während der Trocknung weniger Wasser und nimmt während der darauffolgenden Tränkung folglich auch weniger Sulfatlösung durch kapillares Saugen auf. Dieser Aspekt kann über die gemessene Sulfatlösungsaufnahme während der Prüfung (kapillares Saugen) sehr einfach beurteilt werden. Die Menge an gebildetem Ettringit und dadurch auch die resultierende Dehnung ist abhängig von der Menge an verfügbarem Aluminium, welche stark zementspezifisch ist. Ein weiterer Einflussfaktor ist das vorhandene Zementleimvolumen. Mit zunehmendem Zementleimvolumen nimmt die gemessene Dehnung zu. Dies hängt einerseits damit zusammen, dass das Volumen an Material, welches expandieren kann, zunimmt. Andererseits nimmt die Menge an Gesteinskörnung ab, welche als innere Behinderung der Expansion entgegenwirkt. Die Prüfung ist somit in der Lage, Betone mit unterschiedlichen Zementtypen, w/b-Werten und Zementsteinvolumina bezüglich Sulfatwiderstand zu unterscheiden.

Die angewendete Sulfatwiderstandsprüfung gibt somit hauptsächlich Hinweise über das Schädigungspotential infolge expansiver Ettringitbildung. Aufgrund der relativ kurzen Dauer und seiner Sensitivität auf w/b-Wert, Zementart und Zementsteinvolumen ist die Prüfung aber geeignet, die Produktion von sulfatwiderstandsfähigem Beton in Betonwerken zu überwachen.

Die Untersuchungen im Rahmen des Forschungsprojektes ASTRA FGU 2010/001 [2] wurden an Normalbetonen und nicht an Spritzbetonen durchgeführt. Es liegen keine publizierten Daten von systematischen Untersuchungen an Spritzbetonen vor und insbesondere kein entsprechender Vergleich zum Normalbeton. Es hat sich aber in [2] gezeigt, dass bei zunehmendem Zementleimvolumen die Dehnungen grundsätzlich grösser werden. Da Spritzbetone deutlich höhere Zementleimvolumina aufweisen als Normalbetone, ist davon auszugehen, dass beim Spritzbeton die Dehnung bei gleichem Zementtyp und gleichem w/b-Wert grösser wird als bei entsprechendem Normalbeton. Es sind aber auch Hinweise vorhanden, welche zeigen, dass unter diesen Umständen eine Schädigung des Prüfkörpers erst bei grösseren Dehnungen auftreten dürfte. Aus diesem Grund wurde innerhalb des vorliegenden Projektes an ausgewählten Spritzbetonmischungen zusätzlich die Veränderung des dynamischen E-Moduls während der Zusatzlagerung bestimmt. Weiterhin ist unklar, wie sich die, infolge der speziellen Applikation des Spritzbetons zu erwartende geringere Verdichtung (Lunkerbildung) auf die Prüfung auswirkt. Einerseits könnten so verbesserte Wegsamkeiten für die Sulfatlösung entstehen, andererseits könnte eine Volumenzunahme infolge einer Sulfatinteraktion dadurch in einer ersten Phase sogar reduziert werden. Der Einfluss dieser Applikationstechnik auf die Resultate einer Sulfatwiderstandsprüfung wurde bislang nicht hinreichend untersucht.

3 Untersuchungen und Materialien

3.1 Ausgangsmaterialien und deren Zusammensetzung

Materialien, Betonrezepte und Beschleunigerdosierungen wurden praxisgerecht (in Absprache mit der ASTRA-Begleitkommission und der cemsuisse) gewählt. Aufgrund des grossen Materialbedarfs bei den Spritzversuchen, der örtlichen Distanz zwischen Labor (Empa) und Spritzbetonherstellung (VersuchsStollen Hagerbach AG, VSH), sowie des zeitlichen Abstandes zwischen den unterschiedlichen Untersuchungen konnten nur in Ausnahmefällen die gleichen Materialchargen verwendet werden. Dies gilt für die verwendeten Zemente, Zusatzstoffe, Beschleuniger, die verwendeten Zusatzmittel und auch die Gesteinskörnungen. Die hier wiedergegebenen chemischen Analysen (Tabellen 1 und 2) beziehen sich auf die bei den Laboruntersuchungen verwendeten Materialien. Stichprobenweise wurden auch Materialien, welche am VSH verwendet wurden, analysiert und mit Labormaterial verglichen (Tabelle 3). Sowohl bei den Zementen als auch bei den Beschleunigern ergaben sich nur unbedeutende Abweichungen. Auch die Resultate aller Untersuchungen geben keinen Hinweis auf einen allfälligen signifikanten Chargeneinfluss.

3.1.1 Beschleuniger

In den Versuchen wurde ein alkalibasierter Beschleuniger als Referenz und vier unterschiedliche alkalifreie Beschleuniger verwendet. In Absprache mit der Begleitkommission wurde beschlossen, einen Natriumaluminat-basierten Beschleuniger als Referenz zu verwenden. Die alkalifreien Beschleuniger wurden von drei verschiedenen Herstellern für die Versuche zur Verfügung gestellt. Dabei wurde eine Auswahl getroffen, welche eine gewisse Breite der verfügbaren Produkte abdeckt.

Die ausgewählten Beschleuniger bestehen grösstenteils aus Aluminiumhydroxid- und Aluminiumsulfatanteilen und unterscheiden sich hauptsächlich hinsichtlich des Aluminium zu Sulfatverhältnisses. Präzise Produktzusammensetzungen sind nicht verfügbar. Die Resultate einer chemischen Analyse (ICP-OS) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Auch bei den Beschleunigern wurden im Labor meist andere Chargen als bei den in-situ Spritzversuchen verwendet. Zudem wurden in-situ Grossbidons verwendet. Eine Ausnahme bildet der Beschleuniger BE4, wo sowohl im Labor als auch in-situ die gleiche Charge verwendet werden konnte und so ein direkter Quervergleich möglich ist. Stichproben zeigten höchstens geringfügige Unterschiede zwischen Labor und in-situ Chargen.

Die Beschleuniger wurden entsprechend der üblichen Praxis in Dosierungen von 6 bis 8 Masse-% (bezogen auf den Bindemittelgehalt) eingesetzt. Der Einfachheit halber werden im folgenden Text und den Abbildungen die Beschleunigerdosierungen und -typen mit zum Beispiel "6% BE4" (6 Masse-% bezogen auf den Zementgehalt des Beschleunigers 4) bezeichnet.

Tab. 1 Chemische Zusammensetzung der verwendeten Beschleuniger

	Methode	Einheit	BE1	BE2	BE3	BE4	BE5
			(alkalibasiert)				
Aluminium	ICP-OES	Masse-%	11.95	6.85	5.62	6.9	5.3
Sulfate ^{*)}	ICP-OES	Masse-%	0	16.4	28.5	28.2	18
Na ₂ O eq.	ICP-OES	Masse-%	17.1	0.1	0	0.5	0.3
Magnesium	ICP-OES	mg/kg	9	8030	974	826	29
Silicium (semiquant)	ICP-OES	mg/kg	116	109	1395	1743	0
Lithium	ICP-OES	mg/kg	0	0	2	1	7
Kalium	ICP-OES	mg/kg	126	1	21	20	6
Calcium	ICP-OES	mg/kg	0	163	5041	52	34
Natrium	ICP-OES	Masse-%	12.69	0.05	0.03	0.35	0.2
Eisen	ICP-OES	mg/kg	3	28	75	37	9
Phosphor	ICP-OES	mg/kg	16	18	11	12	9
Diethanoalamine		Masse-%	<0.4	<0.4	1.7	1.4	0.2
Triethanoalamine		Masse-%	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8

^{*)} bestimmt als Gesamtschwefel

3.1.2 Zemente

In Absprache mit dem KO-Finanzierungspartner cemsuisse wurden verschiedene Zemente ausgewählt. Bei den verwendeten Zementen sind insbesondere auch der CEM II/A-D, der CEM II/B-M nach dem Nationalen Anhang NB der Norm SN EN 197-1:2011 als Zemente mit hohem Sulfatwiderstand klassiert. Im folgenden Text und den Abbildungen wird jedoch nur beim entsprechenden CEM I die SR Bezeichnung verwendet.

Zusätzlich wurde in einigen Versuchen Silikastaub (Mikrosilica = MS) als Zusatzstoff eingesetzt. Dieses wurde in Form eines trockenen Pulvers von kompaktiertem, aus äusserst feinen (0.1 µm) Partikeln zusammengesetztem, amorphem Siliciumdioxid zugegeben. Die verwendete Dosierung (8 Masse-% vom Bindemittel) erfolgt in Anlehnung an die übliche Praxis. Dies ist bei Spritzbetonanwendungen eine recht häufig verwendete Materialkombination zur Erhöhung der Haftfestigkeit beim Auftrag (inkl. Erhöhung der Thixotropie), der Festigkeit und der Dichte des Gefüges beim ausgehärteten Beton.

Die chemische Analyse der Zemente und des Silikastaubs erfolgte nach SN EN 196-2 mittels Röntgenfluoreszenzanalyse an Schmelztabletten. Der Gesamtkohlenstoffgehalt wurde verbrennungsanalytisch nach ISO 10694 bestimmt und im Fall der Zemente in CO₂ umgerechnet. Die Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die mittels Laserdiffraktion ermittelten Korngrößenverteilungen sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Im Labor wurde jeweils eine andere Charge verwendet. In Tabelle 3 werden Stichproben der in-situ verwendeten Chargen mit im Labor verwendetem Zement verglichen. Die Abweichungen sind gering.

Tab. 2 Chemische Analyse der verwendeten Zemente

		CEM I	CEM I SR	CEM II/A-LL	CEM II/B-M	CEM III/B	Silikastaub	CEM II/A-D
SiO ₂	MA-%	19.02	20.91	17.12	25.27	31.28	94.72	24.25
Al ₂ O ₃	MA-%	4.69	3.74	3.98	6.19	9.26	0.17	4.23
Fe ₂ O ₃	MA-%	3.3	4.28	2.54	2.89	1.29	0.15	2.89
Cr ₂ O ₃	MA-%	0.007	0.025	0.008	0.012	0.006	0.002	0.009
MnO	MA-%	0.078	0.052	0.038	0.080	0.209	0.026	0.046
TiO ₂	MA-%	0.25	0.225	0.289	0.339	0.725	0.014	0.309
P ₂ O ₅	MA-%	0.161	0.431	0.158	0.229	0.086	0.149	0.179
CaO	MA-%	64.45	64.9	60.96	55.76	48.45	0.53	58.31
MgO	MA-%	1.75	1.03	1.67	3.18	5.24	0.39	2.04
K ₂ O	MA-%	0.84	0.56	0.85	0.96	0.73	0.84	0.96
Na ₂ O	MA-%	0.19	0.06	0.11	0.27	0.23	0.10	0.16
SO ₃	MA-%	2.65	2.2	2.66	3.40	2.83	0.24	3.72
Glühverlust	MA-%	2.39	1.39	9.49	1.23	-0.58	2.62	2.76
Summe	MA-%	99.77	99.8	99.87	99.81	99.76	99.94	99.86
total C	MA-%	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.62	N.A.
CO ₂	MA-%	1.69	0.81	8.07	0.99	0.66	N.A.	1.69
CaO (Freikalk)	MA-%	1.50	0.47	1.06	1.05	0.39	0.06	N.A.
Dichte	g/cm ³	3.14	3.12	3.05	3.05	2.98	2.3	2.94

Tab. 3 Vergleich zwischen im Labor resp. bei Spritzversuchen verwendeten Zementen

		CEM II/B-M		CEM III/B	
		Labor	VSH	Labor	VSH
SiO ₂	MA-%	25.27	25.36	31.28	30.84
Al ₂ O ₃	MA-%	6.19	6.36	9.26	9.49
Fe ₂ O ₃	MA-%	2.89	2.93	1.29	1.32
Cr ₂ O ₃	MA-%	0.01	0.01	0.01	0.01
MnO	MA-%	0.08	0.08	0.21	0.20
TiO ₂	MA-%	0.34	0.35	0.73	0.71
P ₂ O ₅	MA-%	0.23	0.22	0.09	0.07
CaO	MA-%	55.76	56.37	48.45	49.08
MgO	MA-%	3.18	3.12	5.24	5.01
K ₂ O	MA-%	0.96	0.95	0.73	0.72
Na ₂ O	MA-%	0.27	0.28	0.23	0.22
SO ₃	MA-%	3.40	3.38	2.83	2.80
Glühverlust	MA-%	1.23	0.39	-0.58	-0.68

Der mineralogische Phasenbestand der bei den Laborversuchen an Pasten verwendeten Zemente (nur CEM I und CEM I SR) wurde mittels quantitativer Röntgendiffraktion (QXRD) mit anschliessender Rietveld-Verfeinerung der Messdaten quantifiziert. Die quantitative Phasenanalyse wird für die thermodynamische Modellierung benötigt. Für die Laborversuche an den Pasten wurde ein CEM I eines anderen Lieferanten verwendet. Etwa 4 g Zement wurden in einer McCrone Micronizing Mill für 20 min nass vermahlen (Suspension in Isopropanol). Die Röntgenbeugung erfolgte mittels eines PANalytical X'Pert Pro MPD Diffraktometers unter Verwendung von $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung, einer Divergenzblende von 0.5° , eines rotierenden Probenhalters und eines ortsempfindlichen Detektors (X'Celerator). Die Messzeit betrug 45 min. Die Rietveld-Verfeinerung erfolgte mittels der X'Pert High Score Plus Software (Version 4.7.1) in Anlehnung an die in [41, 42] beschriebenen Verfahren. Zur Kontrolle wurden die erhaltenen Phasengehalte unter Verwendung der in [43] angegebenen Klinkerphasenzusammensetzungen auf die Oxidzusammensetzung zurückgerechnet. Mehr Informationen über QXRD an Portlandzementen und die Genauigkeit der Resultate finden sich z.B. in [44, 45]. Die XRF-Analyse und der mineralogische Phasenbestand (QXRD) der beiden Zemente für die Versuche an Pasten sind in Tabelle 4 angegeben.

Tab. 4 Chemische Zusammensetzung (XRF) und mineralogischer Phasenbestand (QXRD) der in den Versuchen an Pasten verwendeten CEM I und CEM I SR

XRF (MA-%)			QXRD (MA-%)		
Oxid	CEM I	CEM I SR	Phase	CEM I	CEM I SR
SiO_2	19.02	20.91	C_3S	68.7	65.8
Al_2O_3	4.69	3.74	C_2S	5.7	12.4
Fe_2O_3	3.30	4.28	C_3A kubisch	2.2	0.8
Cr_2O_3	0.007	0.025	C_3A orthorh.	2.1	1.6
MnO	0.079	0.052	C_4AF	10.2	13.5
TiO_2	0.250	0.225	CaO	0.2	0.2
P_2O_5	0.161	0.431	Portlandit	1.2	0.3
CaO	64.45	64.90	Periklas	0.3	
MgO	1.75	1.03	Anhydrit	0.3	0.9
K_2O	0.84	0.56	Hemihydrat	1.5	1.0
Na_2O	0.19	0.06	Gips	2.3	1.1
SO_3	2.65	2.20	Arcanit	0.1	
Glühverlust	2.39	1.39	Aphthitalit	0.9	
Total	99.77	99.80	Syngenit		1.3
CO_2	1.69	0.81	Calcit	3.3	0.6
			Dolomit	0.9	0.6
			Quarz	0.2	0.1

Erwartungsgemäss hat der CEM I SR einen geringeren Gehalt an Al_2O_3 und einen höheren Gehalt an Fe_2O_3 als der CEM I. Dies resultiert in einen niedrigeren Gehalt an Aluminat (2.4% gegenüber 4.3%) und einem höheren Gehalt an Ferrat (13.5% gegenüber 10.2%) des CEM I SR im Vergleich zum CEM I. Der CEM I enthält als Sulfatträger überwiegend Gips und Hemihydrat, während beim CEM I SR alle drei Calciumsulfate zu etwa gleichen Anteilen enthalten sind. Als weitere Sulfatphasen sind im CEM I Arcanit (K_2SO_4) und Aphthitalit ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$), sowie Syngenit ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) im CEM I SR vorhanden. Aufgrund des geringeren Anteils an C_3A im CEM I SR enthält dieser auch einen geringeren Anteil des Calciumsulfat-Erstarrungsreglers. Während der CEM I 3.3% Calcit enthält,

beträgt der Calcitgehalt im CEM I SR nur 0.6%, d.h. dieser Zement enthält keine signifikanten Anteile an zugemahlenem Kalkstein. Die geringen Anteile Calcit stammen vermutlich grösstenteils aus dem Sulfatträger.

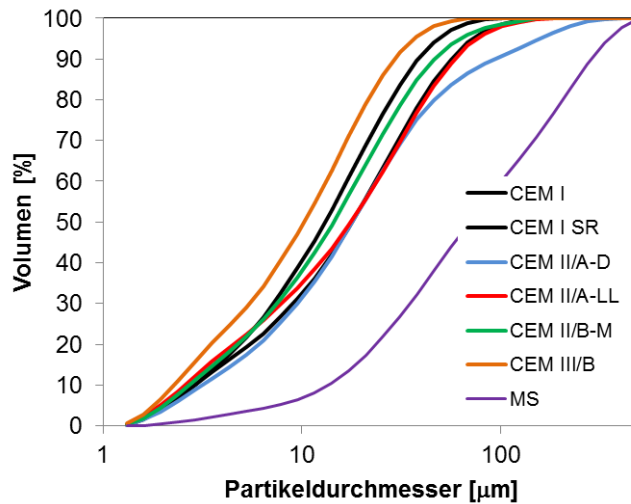


Abb. 2 Korngrössenverteilung der in den Untersuchungen verwendeten Zemente (Laborzemente gemessen in Isopropanol mit Ultraschalldispersion, MS: Silikastaub gemessen in Wasser ohne Ultraschalldispersion).

3.1.3 Betonzusammensetzung

Die Betongrundrezeptur für die Versuche wurde praxisrelevant gewählt. Ausser der Variation der Beschleuniger- und Zementtypen wurde die Grundrezeptur (Tabelle 5) des untersuchten Betons wenig variiert. Der Bindemittelhalt wurde nicht verändert. Nur der Wasser/Bindemittelwert wurde in einzelnen Mischungen von 0.45 auf 0.48 erhöht, um dessen Einfluss der Gefügestruktur zu untersuchen. Da hier der prinzipielle chemische Einfluss der Beschleuniger auf den Sulfatwiderstand untersucht wird, ist die Variation der Beschleuniger in Kombination mit verschiedenen Zementen ausreichend.

Tab. 5 Betonzusammensetzung Bereitstellungsgemisch (Standardrezept)

Zement	kg/m ³	450 (414)
Silikastaub	kg/m ³	(36)
Wasser	kg/m ³	202.5 / 216
w/b	kg/m ³	0.45 / 0.48
Fließmittel ¹⁾	kg/m ³	Variabel (2.25 bis 4.5)
Verzögerer ²⁾	kg/m ³	0.9 ³⁾
Beschleuniger	kg/m ³	27/36
0..1 mm	kg/m ³	553
1..4 mm	kg/m ³	436
4..8 mm	kg/m ³	688

¹⁾ Basierend auf Polycarboxylatether

²⁾ Basierend auf Tricarbonsäure und Zitronensäure

³⁾ Laborbeton: 0.5 kg/m³

3.2 Untersuchungen an Zementpasten

3.2.1 Herstellung der Pasten

50 g Zement bzw. Bindemittel wurden mit 90% des Zugabewassers und dem darin gelösten Fließmittel (entsprechend einer Konzentration von 1 Masse-% bezogen auf das Bindemittel) mit einem Spatel von Hand für 60 s gemischt. Anschliessend wurde der Spritzbetonbeschleuniger, gelöst im restlichen Zugabewasser, hinzugefügt, und weitere 60 s gemischt. Für jeden Zement wurde auch eine Referenzprobe ohne Beschleuniger hergestellt.

Die gemischten Pasten wurden in Plastikgefässe von 33 mm Durchmesser und 70 mm Höhe gefüllt, verschlossen und bis zum Prüftermin bei 20°C gelagert. Für jeden Prüftermin (15 min, 1 d, 28 d und 28 d + 5 Monate in Natriumsulfatlösung) wurde ein separater Prüfkörper hergestellt. Für die in Natriumsulfatlösung gelagerten Probekörper erfolgte zunächst eine Vorlagerung bis 28 d wie oben beschrieben. Dann wurde der Probekörper entnommen, die beiden Stirnflächen abgesägt und die restliche Probe in ein grösseres Gefäss mit 5%iger Natriumsulfatlösung eingelagert (Abb. 3).



Abb.3 Plastikgefäss gefüllt mit Zementpaste (links); in 5%iger Natriumsulfatlösung eingelagerter Zylinder (rechts).

3.2.2 Versuchsmatrix

Die untersuchte Versuchsmatrix ist in Tabelle 6 dargestellt. Die Untersuchungen beschränken sich im Wesentlichen auf die Zemente CEM I, CEM I+MS und CEM I SR, sowie die Beschleuniger BE1 und BE4 und die Referenz ohne Beschleuniger.

Tab. 6 Überblick über die untersuchten Zementpasten (Kal. = Kalorimetrie)

	ohne	BE1	BE2	BE3	BE4					BE5
BE / M.-%	0	6	6	6	6	6	6	4	8	6
w/z / -	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.40	0.60	0.50	0.50	0.50
CEM I	Kal. XRD TGA	Kal. XRD TGA	Kal. XRD TGA	Kal. XRD TGA		Kal. XRD TGA				Kal. XRD TGA
CEM I+MS *	Kal. XRD TGA	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.	Kal. XRD TGA	Kal. XRD TGA	Kal.	Kal. XRD TGA	Kal.
CEM I SR	Kal. XRD TGA	Kal.	Kal.	Kal.		Kal. XRD TGA				Kal.
CEM II/A-LL	Kal. XRD TGA	Kal.	Kal.	Kal.		Kal. XRD TGA				Kal.
CEM II/B-M	Kal. XRD TGA	Kal.	Kal.	Kal.		Kal. XRD TGA				Kal.
CEM III/B	Kal. XRD TGA	Kal.	Kal.	Kal.		Kal. XRD TGA				Kal.

* Gemisch von 92 M.-% CEM I und 8 M.-% Silikastaub

3.3 Untersuchung von Laborbeton

3.3.1 Spezialverfahren zur Herstellung von Spritzbeton im Labor

Spritzversuche in-situ sind generell sehr aufwändig. Dies betrifft neben dem Einsatz grosser Maschinen wie Betonmischer, Transportbetonfahrzeug, Pumpe und Spritzequipment auch den grossen Mengenbedarf an bereitzustellenden Materialien (Bindemittel, Gesteinskörnung, chemische Zusatzmittel). Zudem ist auch der Raumbedarf beträchtlich, da zunächst die Spritzparameter auf Probeflächen eingestellt werden müssen und ein erheblicher Betonanteil (> 10%) von den zu applizierenden Flächen zurückprallt. Für aussagekräftige Untersuchungen müssen mindestens 1-2 m³ Beton hergestellt und schliesslich gespritzt werden. In der Praxis werden daher Versuche oft quasi nebenbei im Rahmen der Realisierung von Bauobjekten durchgeführt. Aufgrund des grossen Aufwands ist klar, dass eine systematische, breite Variation von Versuchsparametern nur ausnahmsweise erfolgt.

Zwar gibt es Möglichkeiten, kleinere Betonmengen im Labormassstab zu spritzen, jedoch müssen in diesen Fällen Abstriche hinsichtlich des verwendbaren Grösstkorns (meist nur Feinmörtel mit Grösstkorn < 2 mm) und der möglichen maximalen Beschleunigerdosierungen in Kauf genommen werden.

Für Betonversuche im Labor wurde daher zunächst ein neues Verfahren zur Herstellung von Beton mit praxisnaher Rezeptur und hohen Beschleunigerdosierungen entwickelt, welches ohne eine Applikation mit Hochdruck (Spritzen) auskommt (Abbildung 4). Das beschriebene Verfahren wurde erstmalig angewendet und hat deshalb das Potenzial weiterentwickelt und automatisiert zu werden - dies war aber kein Ziel des vorliegenden Projekts.

Für die Herstellung von spritzbetonähnlichem Beton im Labor wurde zunächst Beton nach dem gleichen Rezept (ohne Beschleuniger) wie dem Bereitstellungsgemisch für einen analogen Spritzbeton konventionell im Betonmischer hergestellt (ca. 60 Liter). Die Konsistenz sollte recht flüssig (fliessfähig, Konsistenzklasse F5 nach SN EN 206:2003)

gewählt werden. In einen Kübel wurde dann die erforderliche Betonmenge für die Prüfkörperherstellung abgefüllt und deren Gewicht bestimmt. Im vorliegenden Fall wurden leicht konische Plastikkübel mit einem kleinsten Durchmesser von 290 mm bis auf eine Füllhöhe von 180 mm befüllt. Aufgrund der Füllmenge und den Dosierangaben wurde die zu verwendende Beschleunigermenge errechnet. Der Inhalt des gefüllten Kübels wird über eine Rutsche gleichmässig in einen zweiten vorgängig noch leeren Kübel gegossen. Dies erfolgte innerhalb von ca. 7 Sekunden. Gleichzeitig wurde der Beschleuniger kontinuierlich zudosiert und der nun mit dem Beschleuniger in Kontakt gebrachte Beton wurde mittels eines fest montierten Handrührers mit zwei gegenläufig drehenden Rührern durchgemischt. Die Rührer drehten dabei so, dass der eingefüllte Beton nach unten gedrückt wurde. Nachdem die gesamte Betonmenge eingefüllt war, wurde während weiteren 10 Sekunden weitergemischt. Der befüllte Betonkübel wurde dann rasch durch Wegtreten des Podests, auf dem er platziert war, vom Betonrührer entfernt. Aufgrund der hohen Beschleunigerdosierungen von bis zu 8% des Bindemittelgehalts und der entsprechend äusserst schnell beginnenden Abbindereaktion war es unmöglich, die Mischzeiten zu verlängern. Durch gleich anschliessendes rasches 50-maliges Klopfen (Anheben und nachfolgendes Fallenlassen) wurde der Beton im Kübel verdichtet. Dann wurden die befüllten Kübel mit einem Deckel geschlossen und bei 20°C gelagert. Der Kübel diente dabei quasi als „Schalung“, in welcher der Beton bis zur Prüfkörperentnahme weiter erhärtete.



Abb.4 Herstellung von „Spritzbeton“: Füllen des ersten Kübels mit dem Bereitstellungsgemisch (A), Anschliessend Befüllung des zweiten Kübels (B) auf Podest (C) durch Entleerung des ersten Kübel über die Rutsche (D) unter Beigabe des Betonbeschleuniger in gewünschter Dosierung (E) bei gleichzeitiger Durchmischung mittels eines fest installierten Handrührwerk (F).

3.3.2 Versuchsmatrix und Prüfkörperentnahme

In Tabelle 7 sind die untersuchten Zementart- und Beschleunigerkombinationen aufgelistet. Auf Basis der Resultate der Spritzbetonversuche (welche zeitlich früher erfolgten) wurde in diesem Untersuchungsteil der Schwerpunkt auf den Einfluss der Zemente gelegt. Dabei wurde auch die Abklärung des Einflusses der Art der Silikastaubzudosierung berücksichtigt. Dazu wurde Silikastaub einerseits als Pulver dem Beton zudosiert, andererseits als Bestandteil eines Portlandkompositzements (CEM II/A-D) eingesetzt. Durch Mischung in einem Hochfrequenzmischer wurde zudem in zwei Fällen versucht, den als Feststoff beigegebenen Silikastaub mechanisch besser zu dispergieren.

Neben der Standardreihe mit BE4, welche analog der Spritzbetonreihe konzipiert wurde, kam anstelle des Beschleunigers BE3, der ähnliche Resultate wie der Beschleuniger BE4 im Spritzbeton lieferte, ein anderer Beschleunigertyp (BE5) zum Einsatz.

Der Beton wurde jeweils mittels des oben beschriebenen Spezialverfahrens hergestellt. Es wurde weitestgehend das gleiche Basisrezept wie beim Bereitstellungsgemisch bei den in-situ Spritzversuchen verwendet (analog Tabelle 5). Unterschiede ergaben sich hinsichtlich der verwendeten Herkunft der Gesteinskörnung. Der Bindemittelgehalt (Zement plus Silikastaub - falls verwendet) betrug jeweils 450 kg/m³. Der Wasser/Bindemittelwert (w/b) betrug 0.45. Bei drei Mischungen (siehe Tabelle 7) wurde zusätzlich auch Beton mit einem w/b von 0.48 hergestellt. Mittels eines Fließmittels auf Polycarboxylatbasis in variabler Dosierung wurde das Ausbreitmass des Ausgangsgemischs auf ca. 600 mm eingestellt. Durch die unterschiedlichen Mischertypen ergaben sich beim Labor-„Spritzbeton“ geringere Fließmitteldosierungen (ca. 0.5 bis 1% v. Bindemittel). Dem Gemisch wurde ebenfalls ein Verzögerer allerdings in halb so hoher Dosierung wie beim Spritzbeton (0.1% statt 0.2 % v. Bindemittel) beigegeben. Als Referenz wurde vom Bereitstellungsgemisch jeweils eine Probe ohne Beschleuniger hergestellt und durch 50-maliges Klopfen verdichtet (Ausnahme CEM II/A-D).

Im Allgemeinen wurde eine Beschleunigerdosierung von 6% v. Bindemittel eingesetzt. Bei zwei Mischungen (CEM I+MS, kombiniert mit BE4 bzw. BE5) wurde zusätzlich ein Beton mit einer Beschleunigerdosierung von 8% v. Bindemittel hergestellt.

Tab. 7 Versuchsmatrix Laborbetone

	ohne (BE0)	BE3	BE4	BE5
CEM I	x		x	x
CEM I + 8% Silikastaub	x		x ■ ●	x ■ ●
CEM II/A-D (enthält ca. 7% MS)			x ●	
CEM I SR	x		x	x
CEM II/A-LL	x		x	x
CEM II/B-M	x	x	x	
CEM III/B	x		x	x ^{*)}

● Variation w/b

■ Variation Dosierung / Hochfrequenzmischung

*) Beton entmischt, keine Proben Sulfatwiderstand

Im Alter von ca. 21 Tagen wurden den mittels oben beschriebenen Spezialverfahren hergestellten Laborbetonproben verschiedene Prüfkörper (Bohrkerne unterschiedlicher Durchmesser und Längen gemäss Tabelle 8 und Abb. 5) entnommen. Die entnommenen Prüfkörper wurden anschliessend bis Prüfbeginn im Alter von 28 d bei 20°C/90% RF. gelagert.

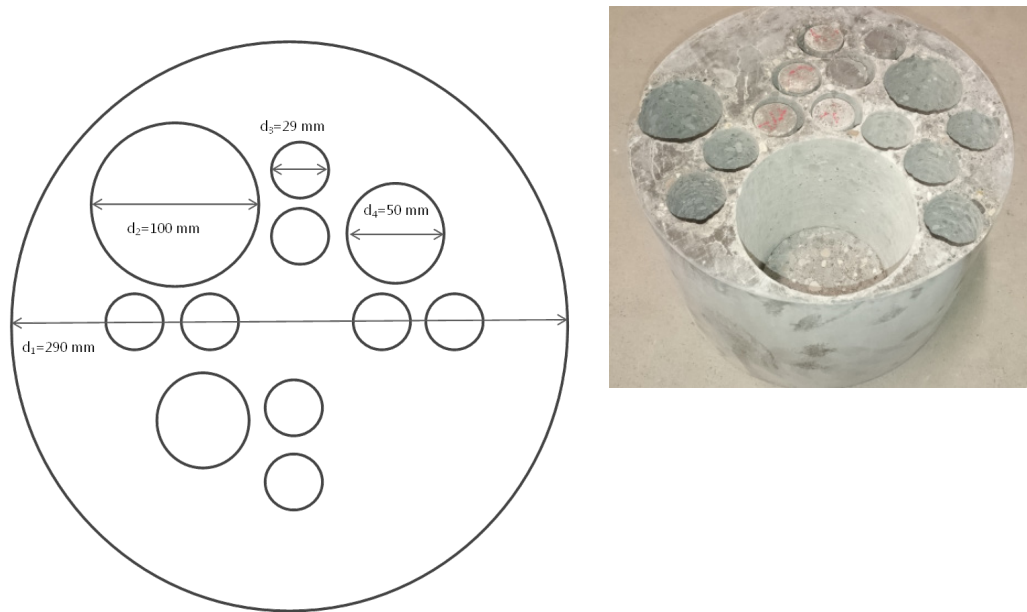


Abb. 5 Prüfkörperentnahme Laborbeton geplant (links) und aufgrund von Inhomogenitäten und sichtbaren Fehlstellen effektiv (rechts). Zusätzlich wurden bei einigen Betonmischungen Prüfkörper für die Ermittlung des dynamischen E-Moduls entnommen.

Tab. 8 Prüfplan mit Anzahl und Dimension der Prüfkörper

	Norm/Referenz	Prüfkörper
Druckfestigkeit 28d (generell)	SN EN 12504-1	3 x Zylinder: h=50 mm/d=50 mm
Wasserleitfähigkeit / Porosität 28d (generell)	SIA 262/1, Anhang A	3 x Zylinder: h=50 mm/d=50 mm
O ₂ -Diffusion 28d (generell)	Laborrichtlinie Empa	2 x Zylinder: h=50 mm/d=100 mm
Sulfatwiderstandsprüfung (generell)	SIA 262/1, Anhang D	6 x Zylinder: h=148 mm/d=29 mm
Dynamischer E-Modul (teilweise)	Resonanzfrequenzmethode	3 x Zylinder: h=148 mm/d=29 mm
Kontrollprüfkörper für Röntgendiffraktion und Thermogravimetrie (teilweise)	Lagerung bei 20°C/90%RF ohne Sulfatinteraktion	2 x Zylinder: h=148 mm/d=29 mm

3.4 Untersuchung von Spritzbeton

3.4.1 Herstellung von Spritzbeton in-situ

Die Versuche zur Herstellung von Spritzbeton unter praxisnahen Bedingungen wurden bei der VersuchsStollen Hagerbach AG (VSH) durchgeführt (Abbildung 1). Es wurde ein Nassspritzverfahren angewendet. Das Bereitstellungsgemisch (Beton nach Grundrezept Tabelle 5) wurde zunächst in der Menge von 2 m³ in einem Planetenmischer während ca. 2 Minuten nass vorgemischt. Die Gesamtmischung wurde in zwei Chargen hergestellt, wobei bei der zweiten Charge noch nachkorrigiert wurde (Fließmittelzugabe). Im Fahrmischer wurden beide Chargen durchmischt und sodann eine Probe für eine Frischbetonkontrolle entnommen. Der Fließmittelgehalt wurde so eingestellt, dass sich ein

Ausbreitmass von ca. 600 mm ergab. Die dazu notwendige Fließmittelmenge betrug jeweils ca. 1% v. Bindemittel. In unregelmässigen Zeitabständen wurden vom Bereitstellungsgemisch weitere Proben zwecks Kontrolle des Ausbreitmasses entnommen. Danach wurde der Beton zur Applikationsstelle transportiert. Dort wurde er dann über Druckschläuche zur Spritzdüse gepumpt (Meyco Suprema), wo er unter Anpassung der Spritzparameter (Luftdruck, Beschleuniger) zunächst mit einer Leistung von ca. 6 m³/h an eine gewöhnliche Tunnelwand gespritzt wurde. Anschliessend erfolgte die Befüllung von Quadratplattenschalungen (600x600x100mm³). Es wurde jeweils eine, bei den Mischungen, bei denen die Lagerbedingungen variiert wurden, zwei Quadratplatte(n) hergestellt.

Der Applikations-Luftdruck betrug bei den meisten Versuchen ca. 5 bar, der Düsenabstand zur Applikationsfläche ca. 1.5 bis 2 m. Diese Parameter wurden bei einigen Applikationsversuchen variiert. Bei Applikation 2 wurde der Luftdruck bei gleichbleibendem Düsenabstand auf 7 bar erhöht. Bei Applikation 3 wurde der Luftdruck bei 5 bar beibehalten, aber der Düsenabstand auf ca. 3 bis 3.5 m verlängert.

3.4.2 Versuchsmatrix und Prüfkörperentnahme

In der Versuchsreihe Spritzbeton wurden verschiedene Zemente mit unterschiedlichen Beschleunigertypen variiert. Ein direkter Vergleich zwischen einem alkalibasierten (Natriumaluminat-basiert) und verschiedenen alkalifreien Beschleunigern wurde durchgeführt. Ausgewählt wurden die Zementvarianten CEM I, CEM I mit einer Zudosierung von 8% Silikastaub, CEM II/B-M und CEM III/B. Beim verwendeten CEM I kann von einem geringen Sulfatwiderstand ausgegangen werden. Dieser ist jedoch als Standard-Zement insbesondere betreffend der Phasenzusammensetzung interessant. Mit der Zugabe von 8% Silikastaub soll dieses System verdichtet werden. Es handelt sich dabei um eine im Tunnelbau durchaus häufig verwendete Bindemittelkombination, da neben dichten Gefügen und entsprechend höheren Festigkeiten dank der grossen Feinheit des Silikastaubs auch verbesserte Applikationseigenschaften wie ein verringerter Rückprall und bessere Haftung an der Applikationsfläche erreicht werden können.

Die Beschleunigerdosierung betrug 6% vom Bindemittel (Zement + MS). Beim System CEM I + Silikastaub in Kombination mit BE3 bzw. BE4 wurde diese Dosierung zusätzlich auch auf 8% festgesetzt. Bei diesen Spritzbetonvarianten wurde auch der Wasser/Bindemittelwert variiert (0.45 resp. 0.48).

Die hergestellten Platten (600x600x100mm³) lagerten zunächst mit einer Plastikfolie zugedeckt (Abb. 1 H) während 14 Tagen im Tunnelklima bei ca. 16°C (ca. 85% R.F.). Dann wurden sie an die Empa transportiert. Dort wurde der Grossteil der Platten bis zur Probenahme im Alter von ca. 3 Wochen bei 20°C/90%RF gelagert. Einige Platten (Tabelle 9) wurden bis zur Probenahme bei 8°C gelagert. Nach Probenahme wurden die entnommenen Bohrkerne bis Prüfbeginn im Alter von 28 Tagen weiter im gleichen Klima gelagert.

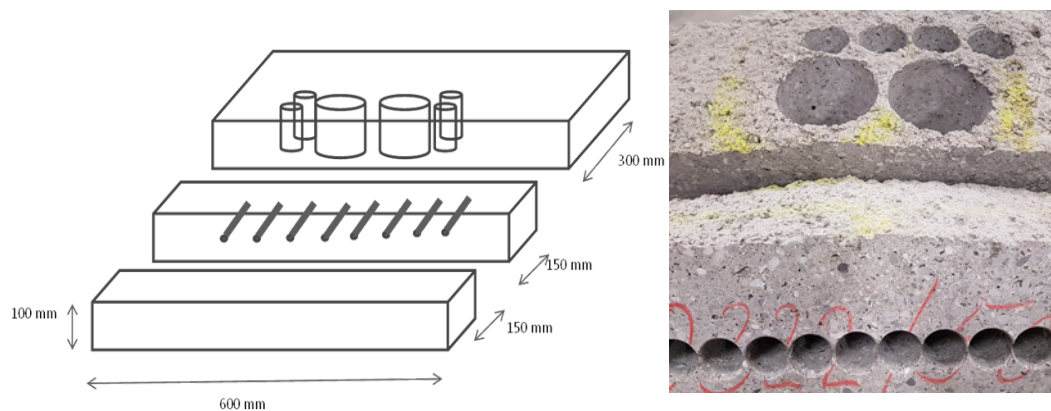
Es wurden im Wesentlichen die gleichen Prüfungen wie beim Laborbeton (Tabelle 8) durchgeführt. Die Prüfkörperentnahme erfolgte wie in Abb. 6 dargestellt. Die Prüfkörper für die Wasserleitfähigkeit/Porosität, O₂-Diffusion und Druckfestigkeit wurden in Spritzrichtung entnommen. Die Entnahmeposition oben/mitte/unten wurde unterschieden. Demgegenüber erfolgte die Probenahme für die Sulfatwiderstandsprüfung, zur Vermeidung des Einflusses der zur erwartenden Lagigkeit der Spritzschichten, parallel zur Spritzrichtung.

Tab. 9 Versuchsmatrix Spritzbeton

	BE1	BE2	BE3	BE4	BE5
CEM I	X		x	x	
CEM I + 8% MS	X	x ♦	x ■ ♦	x ■ ♦	x ♦
CEM II/B-M	X		x	x	
CEM III/B	X		x	x	

■ Variation Spritzapplikation, w/b, Beschleunigerdosierung

♦ Variation Lagertemperatur

**Abb.6** Prüfkörperentnahme beim Spritzbeton.

3.5 Untersuchungsmethoden

3.5.1 Sulfatwiderstand und dynamischer E-Modul

Der Sulfatwiderstand der Betone wurde nach der Norm SIA 262/1:2013, Anhang D an jeweils einer Serie à sechs Bohrkernen Ø 28 mm und Länge 148 mm bestimmt. Dabei wurden die Bohrkern in einem Alter von 28 Tagen zuerst vier Trocknungs-/Tränkungszyklen (5 Tage Trocknung bei 50°C, 2 Tage Tränkung in 5%iger Natriumsulfatlösung) ausgesetzt, um den Sulfatlösungseintrag zu beschleunigen. Während der anschliessenden Zusatzlagerung von 8 Wochen in der gleichen Natriumsulfatlösung wurde die Dehnung ΔI_s gemessen, welche als Beurteilungskriterium für den Sulfatwiderstand eines Betons verwendet wird. Gemäss der Norm SN EN 206 gilt für einen Beton mit hohem Sulfatwiderstand ein Grenzwert von $\Delta I_s \leq 1.0 \%$.

Die Bohrkern für die Sulfatwiderstandsprüfung wurden beim Laborbeton parallel zur Einfüllrichtung entnommen, beim Spritzbeton senkrecht zur Spritzrichtung.

Bei ausgewählten Betonen wurde während der Sulfatwiderstandsprüfung zusätzlich der dynamische E-Modul nach den Trocknungs-/Tränkungszyklen (Nullmessung), sowie nach vier und acht (= Prüfende) Wochen Zusatzlagerung bestimmt. Dazu wurden jeweils

zusätzlich drei Bohrkerne Ø 28 mm und Länge 148 mm aus dem Beton entnommen und identisch wie bei der Sulfatwiderstandsprüfung gelagert (einzige Ausnahme: keine Messbolzen auf den Stirnflächen). Der dynamische E-Modul wurde in Anlehnung an die Normen ASTM C 215-08 und DIN EN 14146 bestimmt. Für die Messung wurde ein Gerät verwendet, das an der Empa für Schall/Ultraschall-Resonanz-Spektroskopie entwickelt wurde. Der erste Grundmodus für die longitudinalen Eigenschwingungen wurde gemessen und daraus der dynamische E-Modul berechnet. Die Resonanzfrequenz dieses Grundmodus wurde mittels Laufzeitmessungen für die longitudinalen Ultraschallpulse identifiziert. Für die Aufnahme der Messwerte und die Auswertung der Datensätze wurde die Software RITA („Resonance Inspection Techniques and Analysis“[®], Los Alamos National Laboratory, USA Dept. of Energy) verwendet. Jeder Bohrkern wurde pro Messzeitpunkt 2x hintereinander gemessen, wobei der Mittelwert dieser zwei Messungen als Einzelwert für die weiteren Berechnungen verwendet wurde. Als Resultat wurde jeweils nur die prozentuale Veränderung des dynamischen E-Moduls (ausgehend von der Nullmessung) in Funktion der Dauer der Zusatzlagerung verwendet.

3.5.2 Festigkeit/Porosität/Diffusion

Als ergänzende Parameter wurden von den hergestellten Betonen (Laborbetone und Spritzbetone) Druckfestigkeit, Wasserleitfähigkeit und Sauerstoffdiffusionskoeffizient bestimmt.

Druckfestigkeit:

Die Druckfestigkeit wurde nach SN EN 12504-1 im Alter von 28 Tagen an jeweils drei Bohrkernabschnitten mit Durchmesser = Länge = 50 mm bestimmt. Die Bohrkerne wurden beim Laborbeton parallel zur Einfüllrichtung und beim Spritzbeton parallel zur Spritzrichtung entnommen.

Wasserleitfähigkeit:

Die Wasserleitfähigkeit wurde nach SIA 262/1, Anhang A im Alter von 28 Tagen an jeweils drei Bohrkernabschnitten mit Durchmesser = Länge = 50 mm bestimmt. Die Bohrkerne wurden beim Laborbeton parallel zur Einfüllrichtung und beim Spritzbeton parallel zur Spritzrichtung entnommen.

Bei dieser Prüfung werden der Wassergehalt der Bohrkerne in verschiedenen Trocknungszuständen sowie die Wasseraufnahme ermittelt. Neben der Bestimmung der Porosität (insbesondere die Kapillarporosität $U_E - U_B$) können durch die Berechnung der Wasserleitfähigkeit q_w auch Aussagen über das Transportverhalten abgeleitet werden.

Sauerstoffdiffusion:

Als Mass für die Permeabilität der Betone wurde der Sauerstoffdiffusionskoeffizient D_0 an jeweils zwei Bohrkernen mit Durchmesser 100 mm und Höhe 50 mm bestimmt. Im Alter von 28 Tagen wurden die Prüfkörper zuerst 7 Tage bei 20°C und 35% relativer Feuchtigkeit (r.F.) und anschliessend weitere 7 Tage bei 50°C im Ofen getrocknet. Im Anschluss an diese Konditionierung wurde die Prüfung durchgeführt.

Die Prüfung erfolgte gemäss [46 – 48]. Für diese Prüfung wurden die Prüfkörper in eine Prüfzelle eingespannt. Anschliessend wurde auf beiden Seiten des Prüfkörpers ein Gasstrom aufgebracht, wobei es sich auf der Oberseite um Sauerstoff und auf der Unterseite um Stickstoff handelte. Der Gasdruck ist auf beiden Prüfkörperseiten identisch, so dass die Gase über reine Diffusion durch den Prüfkörper auf die gegenüberliegende Seite gelangen. Der Stickstoff wurde nach dem Durchströmen der Prüfzelle in ein Sauerstoffanalyse-Gerät eingeleitet, und der Gehalt an Sauerstoff im Stickstoff nach einer Stunde Wartezeit bestimmt. Aus der Sauerstoffkonzentration im Stickstoff, dem Grundgehalt an Sauerstoff im Stickstoff, den Gasdurchflussraten und der Prüfkörpergeometrie kann anschliessend der Sauerstoffdiffusionskoeffizient D_{O_2} berechnet werden. D_{O_2} ist umso grösser, je grösser die Permeabilität der Probe ist.

3.5.3 Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie

Zur Analyse der Pasten wurden bei den jeweiligen Prüfterminen (15 min, 1 d, 28 d, sowie nach 5 Monaten (5 mon) in 5% Natriumsulfatlösung) die Proben aus dem Plastikgefäß entnommen. Im Fall der 5 mon in Sulfatlösung gelagerten Proben wurde von der Stirnfläche des Zylinders eine ca. 8 mm dicke Scheibe abgesägt.

Die Proben wurden in Stücke gebrochen, und die Hydratation durch doppelten Lösungsmittelaustausch erst mit Isopropanol, dann mit Diethylether abgestoppt und 5 min bei 40°C getrocknet [49].

Zur Analyse der Betonproben wurden je 3 Scheiben der Dicke ca. 5 mm mittig aus Zylindern ($h=148$ mm/ $d=29$ mm) vor/nach Sulfatbeanspruchung geschnitten, grob zerbrochen und wie oben beschrieben abgestoppt. Danach wurden diese Scheiben im Mörtel zerdrückt und kleiner < 125 µm abgesiebt.

Die abgestoppten Proben der Pasten bzw. des Betons wurden von Hand mit einem Achatmörser < 63 µm gemahlen und mittels Röntgenbeugung (XRD) und Thermogravimetrie (TGA) auf ihren qualitativen Phasenbestand untersucht.

Die Röntgenbeugung erfolgte mittels eines PANalytical X'Pert Pro MPD Diffraktometers unter Verwendung von $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung, einer Divergenzblende von 0.5° , eines rotierenden Probenhalters und eines ortsempfindlichen Detektors (X'Celerator). Die Messzeit betrug 45 min.

Die Thermogravimetrie erfolgte an ca. 50 mg Probe bei einer Heizrate von 20 K/min im Temperaturintervall 30-980°C. Für die Pasten wurde ein Netzsch STA 449 F2 Jupiter, für die Betonproben ein Mettler Toledo TGA/SDTA 851[®] verwendet.

3.5.4 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie

Der Einfluss der Spritzbetonbeschleuniger auf die Hydratationskinetik der Zemente während der ersten Tage der Hydratation wurde mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie bei 20°C untersucht. Es wurde ein TAM Air von TA Instruments, welches mit Admix-Ampullen ausgerüstet war und 8 Proben gleichzeitig messen kann, verwendet (Abb. 7). Die Admix-Ampullen erlauben es, innerhalb des Kalorimeters das Zugabewasser, ggf. mit darin gelösten Zusatzmitteln, mittels zweier Spritzen dem Zement hinzuzufügen, und mit einem kleinen motorgetriebenen Rührer die Zementpaste zu mischen [50]. Dadurch kann der Hydratationswärmefluss, welcher ein Mass für die Reaktionskinetik darstellt, bereits ab dem Zeitpunkt der Wasserzugabe verfolgt werden.

2.20 g Zement bzw. Bindemittel wurden in das Gefäß der Admix-Ampulle eingewogen. In eine der Spritzen wurden 1.00 g des Zugabewassers mit dem darin gelösten Fließmittel (entsprechend einer Dosierung von 1% vom Bindemittel) eingewogen. In die andere der Spritzen wurden 0.132 g des jeweiligen Beschleunigers (entsprechend einer Dosierung von 6% vom Bindemittel) gelöst in 0.10 g Wasser eingewogen. Die Menge an Zugabewasser entspricht einem w/b-Wert von 0.50. Für die anderen Dosierungen (4% bzw. 8%) bzw. w/b-Werte (0.50 bzw. 0.60) wurden die Einwaagen entsprechend modifiziert. Es wurde auch für jeden Zement eine Referenzprobe ohne Beschleuniger gemessen (in der 2. Spritze befand sich dann nur 0.10 g Wasser).

Die Admix-Ampullen mit dem Bindemittel und den gefüllten Spritzen wurden in das Kalorimeter eingesetzt. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts wurde die erste Spritze (grösster Teil des Zugabewassers plus Fließmittel) auf das Bindemittel aufgegeben, und die Paste 60 s gemischt. Anschliessend wurde die zweite Spritze (Beschleuniger plus Rest des Zugabewassers) entleert und weitere 60 s gemischt. Die Messung des Hydratationswärmeflusses erfolgte dann während 72 h.



Abb.7 Wärmeflusskalorimeter TAM Air mit eingebauten Admix-Ampullen (links), Detail Admix-Ampulle (rechts).

3.5.5 Mikroskopie

Für die Rasterelektronenmikroskopie wurde aus dem mittleren Teil von ausgewählten, für die Bestimmung des Sulfatwiderstandes verwendeten Prüfkörpern senkrecht zur Längsachse eine Scheibe Beton herausgeschnitten, während drei Tagen bei 50 °C im Ofen getrocknet und anschliessend unter Druck mit Epoxidharz imprägniert. Danach wurden die Proben poliert, mit Kohlenstoff bedampft und im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Für die Analyse der Mikrostruktur wurde Proben einerseits in einem FEI Nova NanoSEM 230 im Hochvakuum ($3.0\text{-}5.0 \times 10^{-6}$ Torr) bei einer Beschleunigungsspannung von 12 kV unter Verwendung eines Oxford X-Max 80 mm² Solid State EDX Detektors (energie-dispersive Röntgenspektroskopie) und INCA Software mit ZAF Korrekturen chemisch untersucht. Andererseits kam auch ein FEI Quanta 650 zum Einsatz, in dem die Proben ebenfalls bei einer Beschleunigungsspannung von 12 kV im Hochvakuum ($3.0\text{-}5.0 \times 10^{-6}$ Torr) untersucht wurden. Zur chemischen Analyse wurde ein Thermo Noran Ultra Dry 80 mm² EDX Detektor und Pathfinder X-Ray Microanalysis Software verwendet. Bei ausgewählten Prüfkörpern wurden mittels Linienscans in unterschiedlichen Tiefen (jeweils 40 analysierte Punkte pro Tiefe) Schwefelprofile erstellt, um den Schwefeleintrag durch die Trocknung/Tränkung-Zyklen und die anschliessende Zusatzlagerung abschätzen zu können. Zudem geben diese Analysen Informationen über die vorhandenen Hydratphasen. Bei der Analyse der Linescans für die Schwefelprofile wurden jeweils die Elemente Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca und Fe eingeschlossen. Entsprechend beziehen sich die angegebenen Schwefelkonzentrationen auf diese acht Elemente. Des Weiteren wurden Besonderheiten in der Mikrostruktur der Prüfkörper erfasst.

Bei ausgewählten Betonen wurde aus einem für die Sauerstoffdiffusion verwendeten Prüfkörper nachträglich eine Scheibe herausgeschnitten, getrocknet und mit Epoxidharz, das einen fluoreszierenden Farbstoff enthält, imprägniert. Nachher wurden die Proben geschliffen und unter fluoreszierendem Licht mit einer 24 MP Digitalkamera fotografiert. Die hell erscheinenden Luft- und Verdichtungsporen wurden mittels Bildanalyse segmentiert. Anschliessend erfolgte eine Bestimmung der Gesamtporosität sowie der Porengrössenverteilung.

3.5.6 Thermodynamische Modellierung

Thermodynamische Modellierungen können die Zusammensetzung der flüssigen Phase (z.B. der Porenlösung), der festen Phase (z.B. der Hydratphasen) und der Gasphase eines Systems (hier: Zementpaste) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck berechnen [51]. Diese Berechnungen beruhen auf den relativen Stabilitäten der verschiedenen Hydratphasen und Ionen in der wässrigen Phase und erfordern eine entsprechende thermodynamische Datenbank und eine geochemische Modellierungs-Software. Thermodynamische Berechnungen können hinzugezogen werden, um die Konsequenzen von Parametern wie Zusammensetzung des Zementes, Hydratationsgrad, Auslaugung, Interaktion mit Lösungen oder Gasen, Temperatur, etc. auf die Zusammensetzung des Baustoffes (hier: Spritzbeton) zu verstehen. Für die Phasenveränderungen von Zementstein (bzw. Mörteln und Betonen) bei Interaktion mit Sulfaten konnten solche Berechnungen bereits erfolgreich eingesetzt werden [52 – 55], allerdings ohne Berücksichtigung der speziellen Zusammensetzungen der Spritzbetone.

Für die thermodynamische Modellierung wurde die geochemische Modellierungssoftware GEMS V.3.3.5 [56, 57] in Kombination mit der thermodynamischen Datenbank Nagra/PSI [58] und der zementspezifischen Datenbank CEMDATA18 [59] verwendet.

Wie oben erwähnt wurden die Modellierungen auf die Bindemittel CEM I, CEM I+MS und CEM I SR, sowie die Beschleuniger BE1 und BE4 beschränkt. Die jeweilige Referenz ohne Beschleuniger wurde ebenfalls betrachtet.

Die Zusammensetzung des CEM I und des CEM I SR wurde entsprechend Tabelle 4 gewählt. Silikastaub wurde vereinfacht als 100% SiO_2 angenommen. Auch die Zusammensetzung der Spritzbetonbeschleuniger wurde vereinfacht, indem nur die in Tabelle 1 angegebenen Gehalte an Natrium, Aluminium und Sulfat sowie der Wassergehalt berücksichtigt wurden. Die Berechnungen erfolgten mit einem w/b-Wert von 0.50 und einer Beschleunigerkonzentration von 6 Masse-% vom Bindemittel.

Im ersten Schritt wurden die Art und die Menge der gebildeten Hydratphasen in Abhängigkeit von der Hydratationszeit berechnet. Die Zusammensetzung der Klinkerphasen wurde gemäss [43] definiert, wobei für den SR-Zement das Fe-reiche Ferrat verwendet wurde. Für die Hydratationskinetik der Zemente wurde das empirische Modell nach Parrot and Killoh [60] mit den in [61] modifizierten kinetischen Daten verwendet. Für Periklas (freies MgO im Zement) wurde dieselbe Auflösungskinetik wie für Ferrat angenommen. Die Auflösungskinetik für Silikastaub wurde mit einer empirischen Formel [62] unter Verwendung der in [63] publizierten Daten gefittet. Quarz und Dolomit wurden als inert angenommen. Alle übrigen Phasen wurden zu jedem Hydratationszeitpunkt als 100% reaktiv angenommen. Weiterhin wurde vereinfachend angenommen, dass der Spritzbetonbeschleuniger die Hydratationskinetik des Zementes nicht verändert.

Im zweiten Schritt wurde die Phasenzusammensetzung der hydratisierten Paste nach 28 Tagen als Ausgangspunkt für die thermodynamische Modellierung der bei der Einwirkung von Natriumsulfatlösung resultierenden Phasenzusammensetzungen verwendet. Analog zu [52 - 55] wurde diese Phasenzusammensetzung „virtuell“ mit unterschiedlichen Mengen an 5%iger Natriumsulfatlösung titriert und die sich dadurch ändernde Zusammensetzung der Hydratphasen mit steigender Menge Natriumsulfatlösung modelliert. Vereinfachend wurde angenommen, dass der nach 28 Tagen noch vorliegende unhydratisierte Zement und der Silikastaub nicht weiter hydratisieren.

4 Resultate

4.1 Laborversuche an Pasten

4.1.1 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie

Der Hydratationswärmefluss ist ein Mass für die Reaktionsrate des Zementes. Er weist für CEM I ohne Beschleuniger (Abb. 8) die folgenden typischen Charakteristika [64 – 66] auf:

- Initialpeak direkt nach dem Kontakt mit dem Zugabewasser: wird durch Benetzung des Zementes mit dem Zugabewasser und frühen Hydratationsreaktionen verursacht, v.a. Hydratation des Freikalks und erste Ettringitbildung durch Reaktion eines Teils der Aluminatphase mit dem Sulfatträger.
- Induktionsperiode: Zeitraum geringen Wärmeflusses bis ca. 16 h. Während dieses Zeitraums ist die Paste noch verarbeitbar. Die Induktionsperiode ist recht lang, was durch die verzögernde Wirkung des Fließmittels verursacht wird [67].
- Accelerationsperiode: Zunehmender Wärmefluss bis zum Maximum nach ca. 38 h. Der Wärmeumsatz lässt sich hauptsächlich der Reaktion des Alits (C_3S) zuordnen. Der Erstarrungsbeginn ist üblicherweise zu Beginn der Accelerationsperiode.
- Decelerationsperiode: Abnehmender Wärmefluss jenseits von 38 h. Die Reaktion des Alits verlangsamt sich, und die anderen Klinkerphasen (Belit, Ferrat) beginnen zu reagieren.
- Zweite Aluminatreaktion: Der meist auftretende Peak bzw. Schulter jenseits des Maximums der Accelerationsperiode lässt sich bei dieser Probe praktisch nicht erkennen. Die zweite Aluminatreaktion tritt auf, wenn der Sulfatträger verbraucht ist. Zu diesem Zeitpunkt ist die Ettringitbildung abgeschlossen, und das verbleibende Aluminat reagiert zu den sog. AFm-Phasen, in Zementen ohne zugemahlenem Kalkstein zu Monosulfat, in Gegenwart von Kalkstein zu Hemicarbonat und/oder Monocarbonat [61].

Der alkalihaltige Beschleuniger führt im CEM I zu einem etwa doppelt so hohen Wärmefluss des Initialpeaks (Abb. 8) im Vergleich zur Probe ohne Beschleuniger. Dieser zusätzliche Wärmefluss wird durch die frühen Reaktionen des Beschleuniger-Zement-Systems verursacht, welche für das rasche Erstarren verantwortlich sind. Weiterhin tritt während der ersten ca. 6 h ein höherer Wärmefluss im Vergleich zur Referenz auf, während anschliessend eine ausgeprägte Induktionsperiode bis zu einer Hydratationszeit von ca. 22 h auftritt. Anschliessend treten zwei Maxima auf (nach ca. 26 h bzw. nach 30 h). Diese lassen sich vermutlich der zweiten Aluminatreaktion (nach 26 h) bzw. der Reaktion des Alits (nach 30 h) zuordnen, d.h. im Gegensatz zur Referenz tritt das Maximum der zweiten Aluminatreaktion vor dem Maximum der Alitreaktion auf. Dies ist auch plausibel, da das mit dem Beschleuniger zugeführte zusätzliche Al_2O_3 den Sulfatträger rasch verbraucht. Im Vergleich zur Referenz ist die Alitreaktion etwas beschleunigt.

Der alkalifreie Beschleuniger zeigt im CEM I einen ca. sechsfach erhöhten Initialpeak im Vergleich zur Referenz (Abb. 8), und auch die Induktionsperiode ist deutlich verkürzt. Das Maximum der Alitreaktion in der Accelerationsperiode tritt bereits nach ca. 14 h auf. Im Vergleich zum alkalihaltigen Beschleuniger ist demnach die Hydratation des Zementes deutlich rascher.

Abb. 9 zeigt den Hydratationswärmefluss des CEM I+MS ohne und mit den Beschleunigern BE1 bzw. BE4. Es ist ein analoges Verhalten zum CEM I festzustellen, wobei die Hydratation durch den Silikastaub leicht beschleunigt wird, was sich durch den sog. „Filler-Effekt“ erklären lässt [68, 69].

In Abb. 10 ist der Hydratationswärmefluss des CEM I SR ohne und mit den Beschleunigern BE1 bzw. BE4 dargestellt. Aufgrund des geringeren Aluminatgehalt dieses Zementes im Vergleich zum CEM I ist der Peak der zweiten Aluminatreaktion bei Verwendung des BE1

nur als Schulter ausgeprägt. Auch bei diesem Zement ist die Beschleunigung durch den alkalifreien Beschleuniger BE4 deutlich ausgeprägter als beim alkalihaltigen Beschleuniger BE1.

Der Effekt von unterschiedlichen Beschleunigerkonzentrationen ist in Abb. 11 am Beispiel des CEM I+MS und des Beschleunigers BE4 dargestellt. Wie zu erwarten war, führen höhere Beschleunigerkonzentrationen zu intensiveren und rascheren Reaktionen des Systems, was sich an einer Zunahme des Initialpeaks und einem früheren Auftreten des Maximums der Accelerationsperiode erkennen lässt.

Eine Erniedrigung des w/b Wertes führt bei gleichbleibender Beschleunigermenge ebenfalls zu einer rascheren Reaktion, da die Konzentration des Beschleunigers in der verfügbaren Menge Zugabewasser höher ist. Dies ist in Abb. 12 am Beispiel des CEM I+MS und des Beschleunigers BE4 dargestellt. Umgekehrt führt eine Erhöhung des w/b zu einer etwas weniger raschen Reaktion, da die Konzentration des Beschleunigers im Zugabewasser erniedrigt wird.

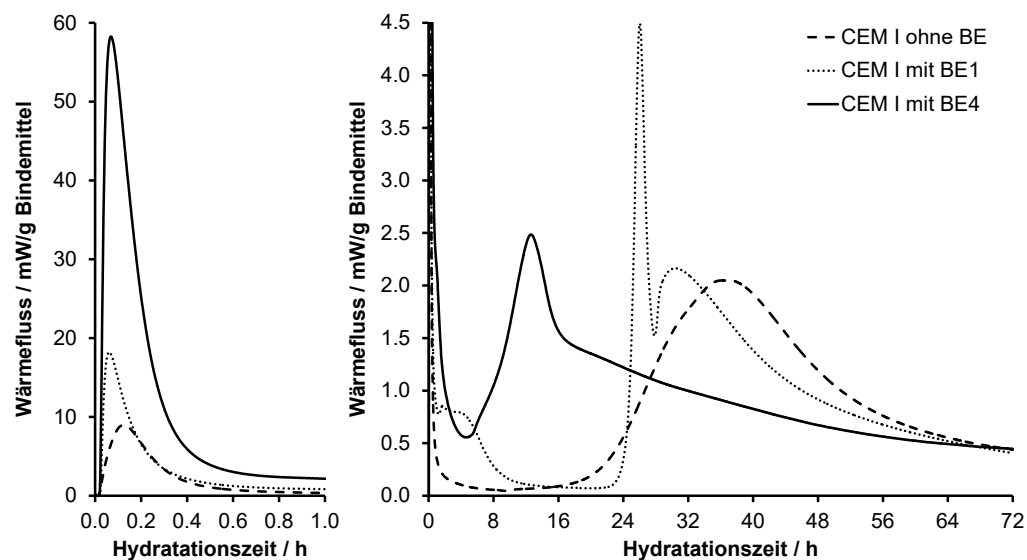


Abb. 8 Wärmeflusskalorimetrie des CEM I ohne Beschleuniger, mit 6% BE1 und 6% BE4, w/b = 0.50; links: 0-1 h, rechts: 0-72 h. Die y-Achse ist links/rechts unterschiedlich skaliert.

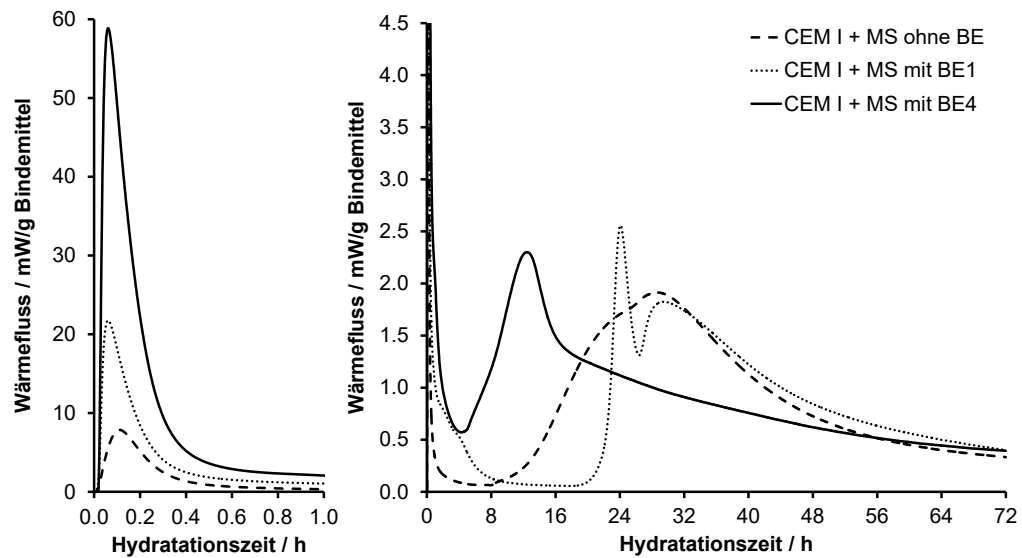


Abb. 9 Wärmeflusskalorimetrie des CEM I+MS ohne Beschleuniger, mit 6% BE1 und 6% BE4, w/b = 0.50; links: 0-1 h, rechts: 0-72 h. Die y-Achse ist links/rechts unterschiedlich skaliert.

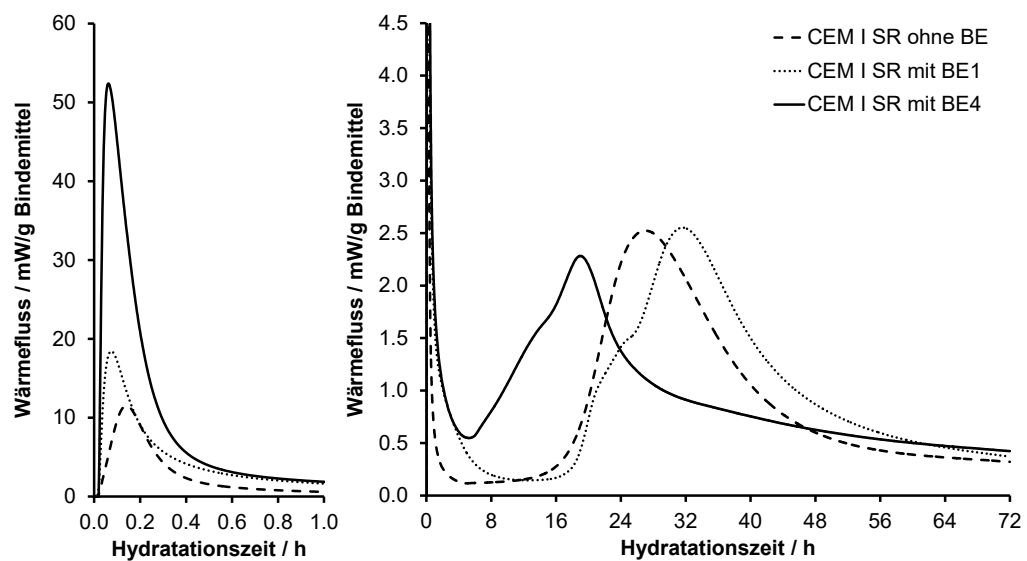


Abb. 10 Wärmeflusskalorimetrie des CEM I SR ohne Beschleuniger, mit 6% BE1 und 6% BE4, w/b = 0.50; links: 0-1 h, rechts: 0-72 h. Die y-Achse ist links/rechts unterschiedlich skaliert.

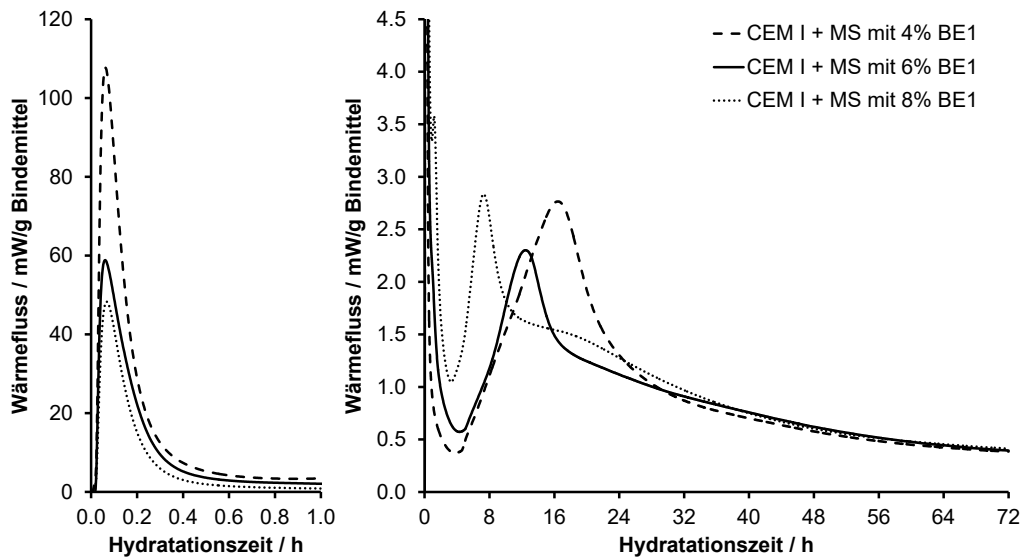


Abb.11 Wärmeflusskalorimetrie des CEM I+MS mit 4%, 6% und 8% BE4, w/b = 0.50; links: 0-1 h, rechts: 0-72 h. Die y-Achse ist links/rechts unterschiedlich skaliert.

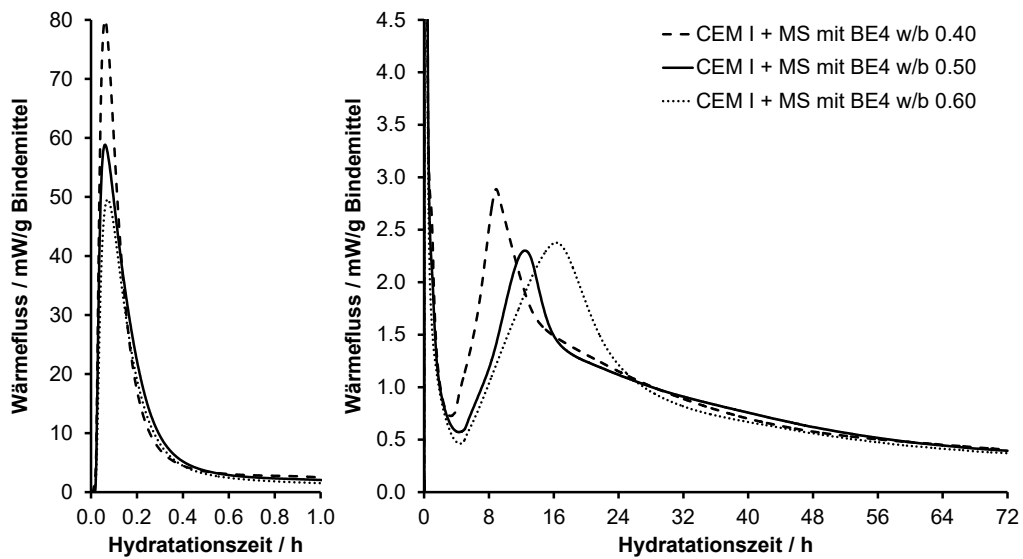


Abb.12 Wärmeflusskalorimetrie des CEM I+MS mit 6% BE4, w/b = 0.40, 0.50 und 0.60; links: 0-1 h, rechts: 0-72 h. Die y-Achse ist links/rechts unterschiedlich skaliert.

4.1.2 Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie

Abb. 13 zeigt die Phasenveränderungen des CEM I ohne Beschleuniger während der Hydratation bis zu 28 Tagen und der anschliessenden 5-monatigen Einlagerung in 5%ige Natriumsulfatlösung. Mittels XRD lässt sich erkennen, dass sich bereits nach 15 Minuten Hydratation geringe Mengen Ettringit gebildet haben. Der Gehalt an Gips hat aufgrund von Sekundärgipsbildung, vor allem aus dem Hemihydrat, zugenommen. Portlandit, welcher sich als Nebenprodukt der Reaktion des Alits zu C-S-H gebildet hat, lässt sich nach 1 d detektieren. C-S-H lässt sich mittels XRD nicht nachweisen, da es röntgenamorph ist. Auch die Menge an Ettringit hat sich nach 1 d etwas erhöht. Die recht geringe Reaktion des Zementes nach 24 h passt sehr gut zu den kalorimetrischen Messungen (Abb. 8). Nach 28 d ist ein grosser Teil der Zementklinkerphasen verbraucht, auch die Calciumsulfatphasen aus dem Erstarrungsregler des Zements sind nicht mehr nachweisbar. Als weitere kristalline Phasen treten als sog. „AFm-Phasen“ Hemicarbonat und Monocarbonat auf. Beide sind Hydratationsprodukte des Aluminats, welche sich in Gegenwart von Kalkstein bilden, sobald der Sulfatträger verbraucht ist [61].

Die Resultate der TGA (Abb. 13) bestätigen den mittels XRD gefundenen Hydratationsverlauf. Zusätzlich können die C-S-H-Phasen anhand des Gewichtsverlustes überwiegend zwischen ca. 40 und 300°C [70] identifiziert werden.

Die fünfmonatige Einlagerung der Proben in 5%ige Sulfatlösung führt zu einer geringen zusätzlichen Ettringitbildung auf Kosten der AFm-Phasen, was sich vor allem in den XRD-Daten (Abb. 13) gut erkennen lässt. Die Menge an Portlandit verändert sich dagegen kaum (TGA). Es sind zudem geringe Mengen Gips nachweisbar.

Der alkalihaltige Beschleuniger BE1 hat einen deutlichen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung des CEM I (Abb. 14). Es bildet sich wesentlich weniger Ettringit als bei der Referenz; sogar nach 28 Tagen Hydratation sind nur geringe Mengen Ettringit mit XRD nachweisbar. Im Vergleich zur Referenz sind dafür deutlich grössere Mengen an AFm-Phasen, vor allem Hemicarbonat, vorhanden. Die Ursache für die geringen Mengen Ettringit und die vergleichsweise hohen Gehalte an AFm-Phasen ist zum einen die Zufuhr von zusätzlichem Aluminat durch den Spritzbetonbeschleuniger, ohne dass eine für die Ettringitbildung ausreichende Menge Sulfat vorhanden ist. Dies begünstigt die Bildung von AFm-Phasen. Zum anderen enthält der alkalihaltige Beschleuniger vor allem viel Na, was zu pH-Werten in der Paste (bzw. im Beton) in der Grössenordnung von pH 14 führt [71]. Bei solch hohem pH wird die Stabilität von Ettringit verringert, und es bilden sich statt dessen AFm-Phasen [72].

Die anschliessende Sulfatlagerung des CEM I mit BE1 führt dann erwartungsgemäss zu einer starken Ettringitbildung, da die vorhandenen AFm-Phasen mit dem Natriumsulfat zu Ettringit reagieren. Die Menge an Ettringit nach Sulfatlagerung ist im System mit BE1 höher als in der Referenz, da durch den BE1 zusätzliches Aluminium eingebracht wird. Diese starke Ettringitbildung geht einher mit einer Zerstörung der Oberfläche des Prüfkörpers.

Der alkalifreie Beschleuniger BE4 enthält im wesentlichen Aluminium und Sulfat, dafür aber deutlich weniger Alkalien als BE1. Daher beeinflusst er die Phasengehalte des CEM I deutlich anders als der alkalihaltige Beschleuniger BE1. Bereits nach 15 min Hydratation sind erhebliche Mengen Ettringit mittels XRD und TGA nachweisbar (Abb. 15). Dieser bildet sich vor allem aus dem Aluminium und dem Sulfat des Beschleunigers, sowie dem Calcium des Zementes, vor allem aus dem freien CaO und dem im unhydratisierten Zement vorliegenden Portlandit. Letzterer ist nach 15 min vollständig verbraucht, wie aus den TGA-Daten ersichtlich ist. Nach 28 Tagen sind die Ettringitgehalte etwas geringer als nach 15 min und 28 Tagen, und es haben sich AFm-Phasen, vor allem Hemicarbonat, gebildet.

Analog zu den vorher betrachteten Systemen bildet sich bei Lagerung in Sulfatlösung zusätzlicher Ettringit durch Reaktion der AFm-Phasen mit dem Sulfat.

Der Einfluss des Silikastraus auf die Phasenentwicklung im System mit CEM I und dem alkalifreien Beschleuniger BE4 ist erwartungsgemäss gering (Abb. 16), da nur 8% des

CEM I durch Silikastaub ersetzt wurde (der intensivere Reflex des Gipses bei 13.6° im XRD in der unhydratisierten Probe und in der Probe nach 15 min Hydratation ist durch die Probenpräparation bedingt). Die Menge an Portlandit (TGA) scheint beim System mit Silikastaub etwas geringer zu sein, was auf eine puzzolanische Reaktion eines Teils des Silikastaubs unter Bildung von C-S-H-Phasen hindeutet, welche Portlandit verbraucht [63].

Der CEM I SR mit Beschleuniger BE4 (Abb. 17) zeigt ein ähnliches Hydratationsverhalten wie der CEM I mit BE4, jedoch sind aufgrund des geringeren Aluminatgehaltes auch die Ettringitgehalte während der Hydratation geringer als beim CEM I. Da der Kalksteingehalt des CEM I SR nur gering ist, tritt nach 28 Tagen etwas Monosulfat auf, daneben lassen sich mit XRD geringe Mengen Hemicarbonat nachweisen, siehe auch [61]. Der CEM I SR weist daher nach 28 Tagen wesentlich geringere Mengen an AFm-Phasen als der CEM I auf. Die gebildete Ettringitmenge nach Lagerung in Sulfatlösung ist deshalb beim CEM I SR geringer als beim CEM I, da die vorhandenen AFm-Phasen mit Sulfat zu Ettringit reagieren.

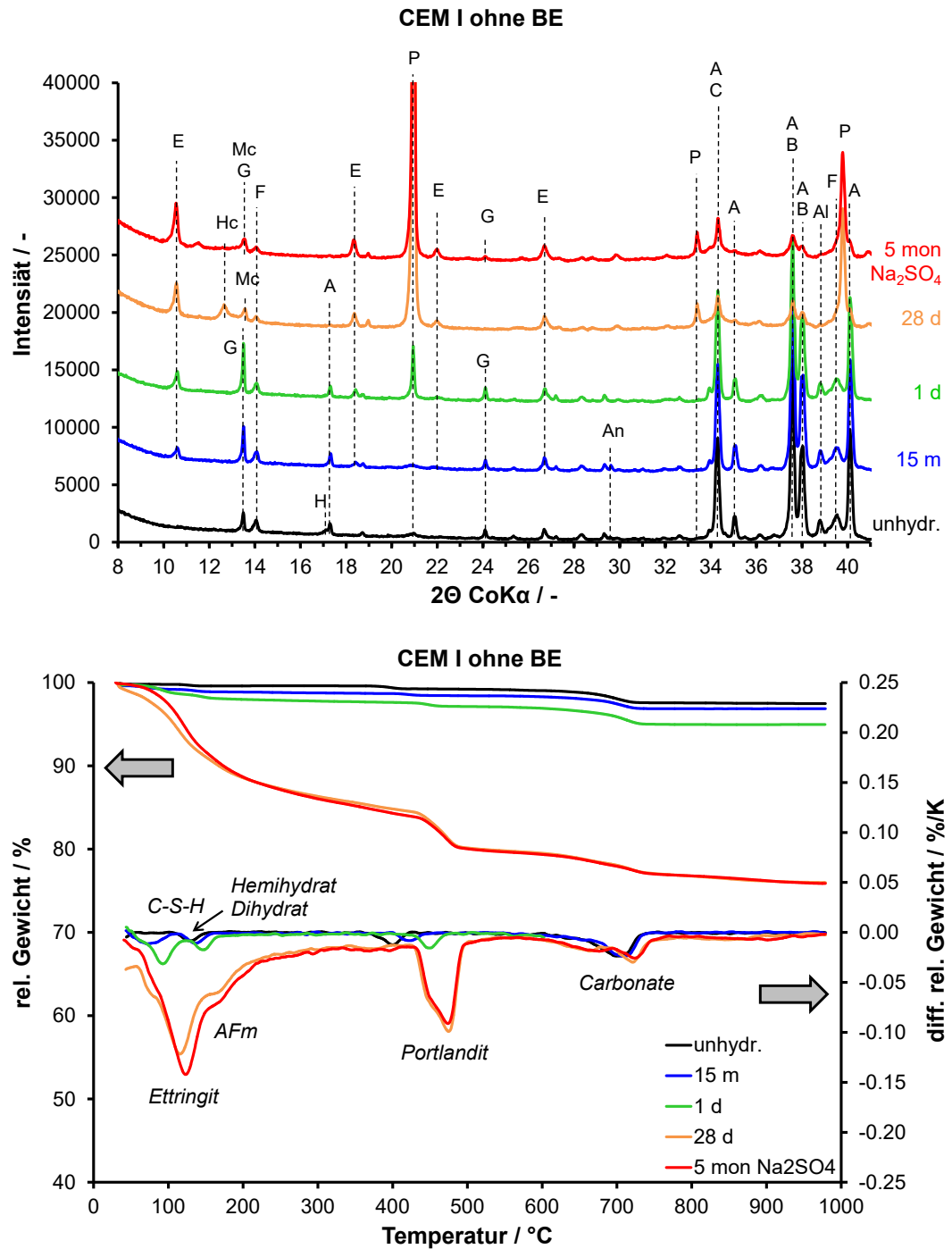


Abb. 13 XRD (oben; A = Alit, B = Belit, Al = Aluminat, An = Anhydrit, C = Calcit, E = Ettringit, F = Ferrat, G = Gips, H = Hemihydrat, Hc = Hemicarbonat, Mc = Monocarbonat, P = Portlandit) und TGA (unten; C-S-H = Calciumsilicathydrat, AFm = AFm-Phasen = Hemicarbonat + Monocarbonat) der Pasten CEM I ohne Beschleuniger nach 15 min, 1 d, 28 d Hydratation sowie 5 mon Lagerung in 5%iger Natriumsulfatlösung.

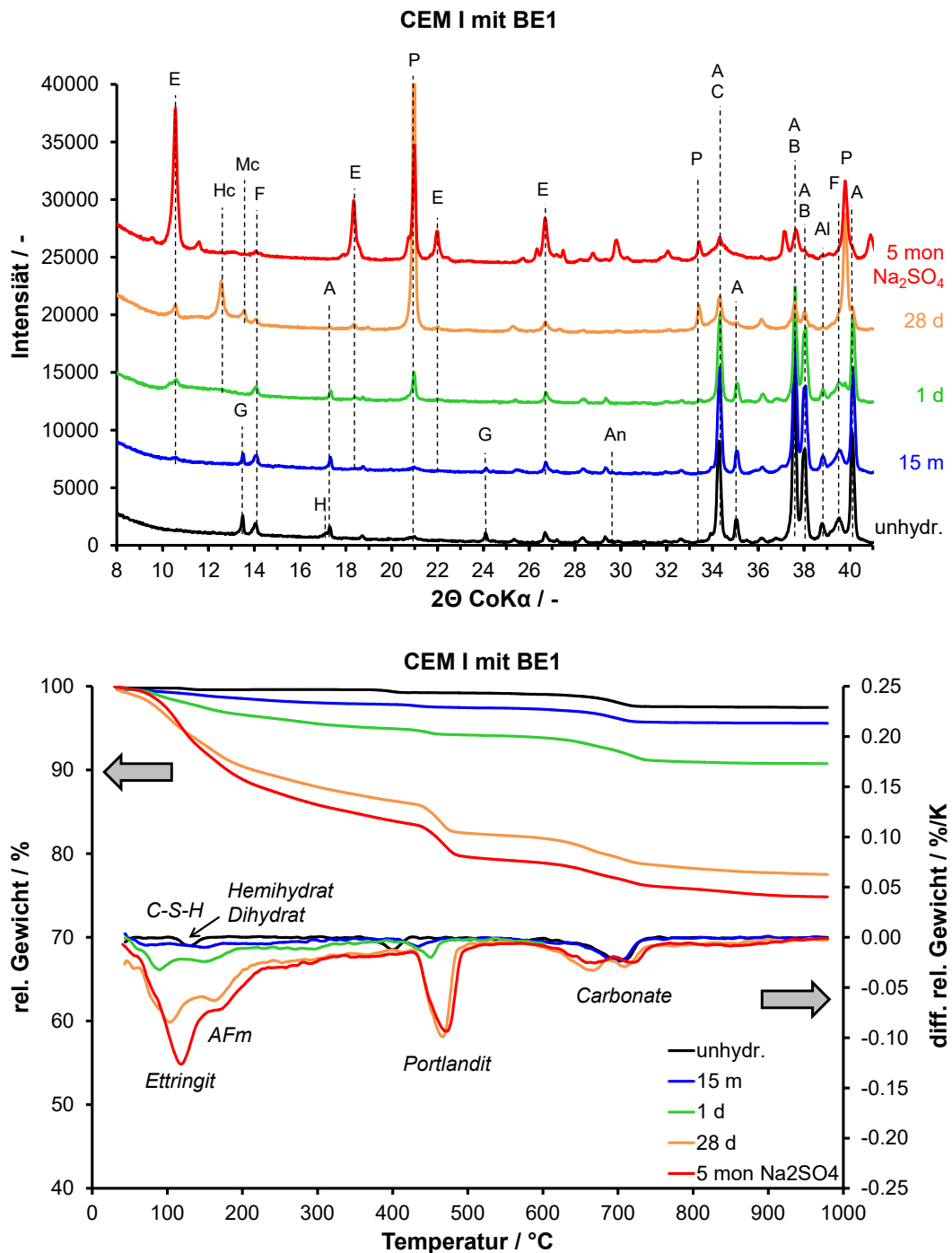


Abb. 14 XRD (oben; A = Alit, B = Belit, Al = Aluminat, An = Anhydrit, C = Calcit, E = Ettringit, F = Ferrit, G = Gips, H = Hemihydrat, Hc = Hemicarbonat, Mc = Monocarbonat, P = Portlandit) und TGA (unten; C-S-H = Calciumsilicathydrat, AFm = AFm-Phasen = Hemicarbonat + Monocarbonat) der Pasten CEM I mit 6% alkalihaltigem Beschleuniger BE1 nach 15 min, 1 d, 28 d Hydratation sowie 5 mon Lagerung in 5%iger Natriumsulfatlösung.

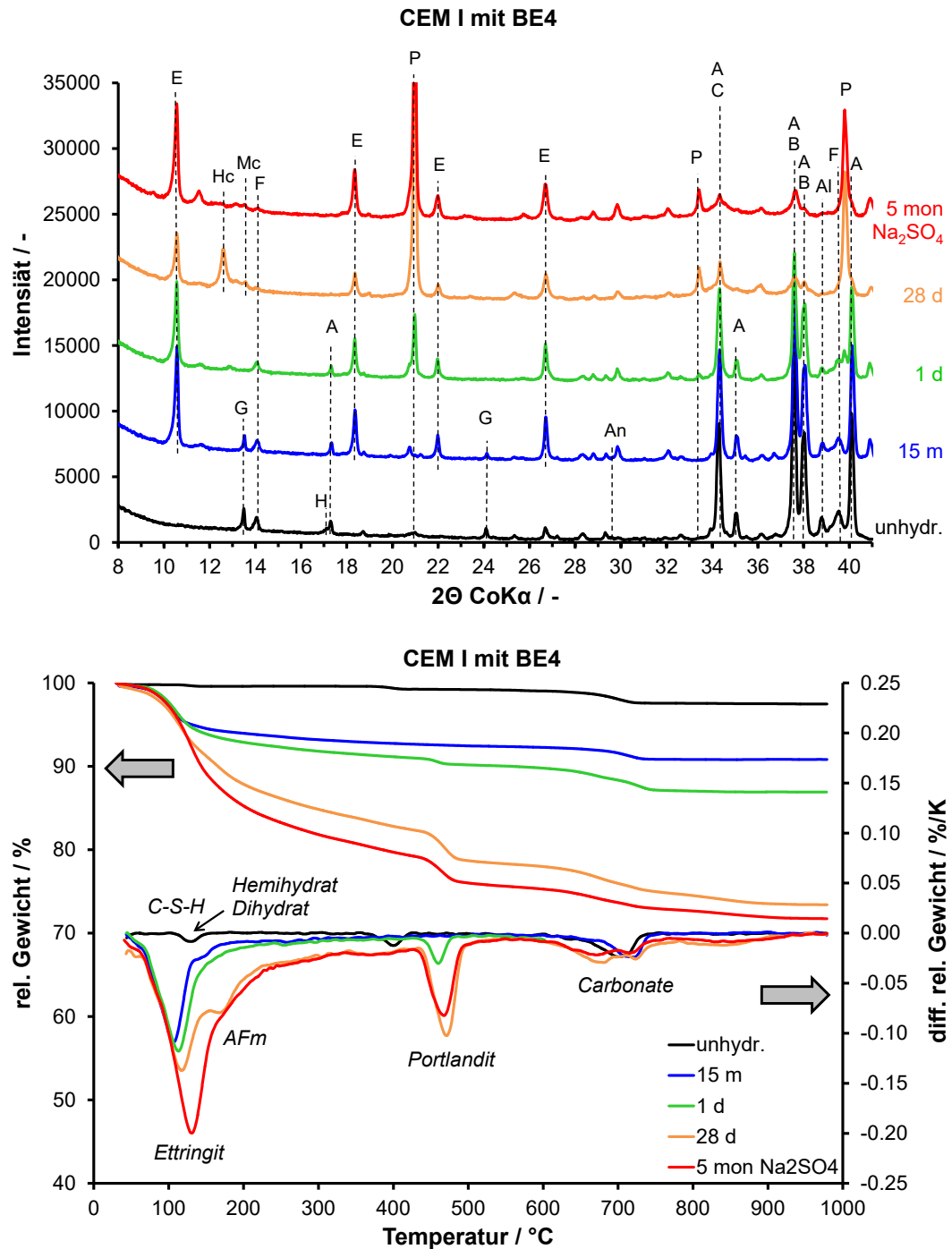


Abb. 15 XRD (oben; A = Alit, B = Belit, Al = Aluminat, An = Anhydrit, C = Calcit, E = Ettringit, F = Ferrit, G = Gips, H = Hemihydrat, Hc = Hemicarbonat, Mc = Monocarbonat, P = Portlandit) und TGA (unten; C-S-H = Calciumsilicathydrat, AFm = AFm-Phasen = Hemicarbonat + Monocarbonat) der Pasten CEM I mit 6% alkalifreiem Beschleuniger BE4 nach 15 min, 1 d, 28 d Hydratation sowie 5 mon Lagerung in 5%iger Natriumsulfatlösung.

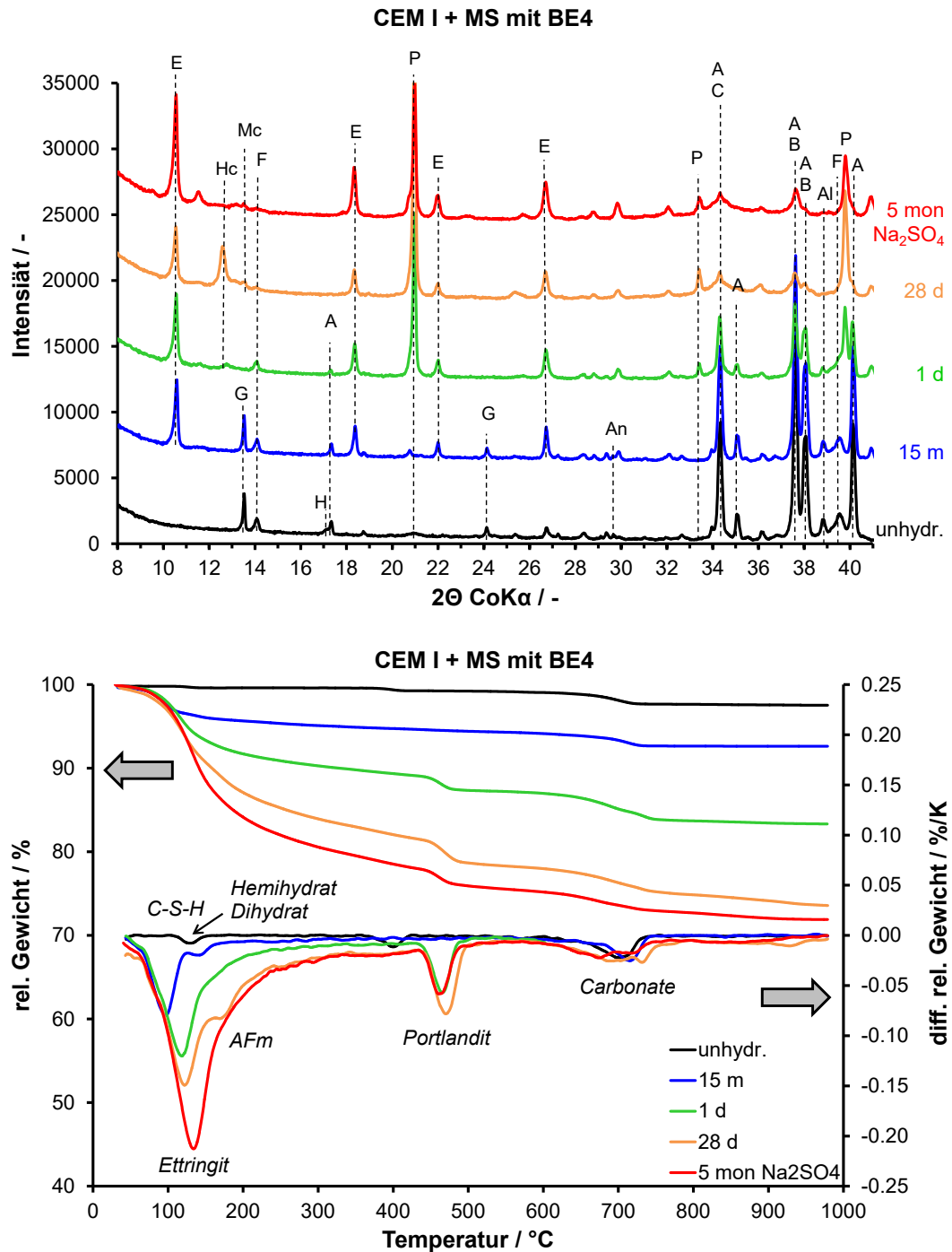


Abb. 16 XRD (oben; A = Alit, B = Belit, Al = Aluminat, An = Anhydrit, C = Calcit, E = Ettringit, F = Ferrat, G = Gips, H = Hemihydrat, Hc = Hemicarbonat, Mc = Monocarbonat, P = Portlandit) und TGA (unten; C-S-H = Calciumsilicathydrat, AFm = AFm-Phasen = Hemicarbonat + Monocarbonat) der Pasten CEM I+MS mit 6% alkalifreiem Beschleuniger BE4 nach 15 min, 1 d, 28 d Hydratation sowie 5 mon Lagerung in 5%iger Natriumsulfatlösung.

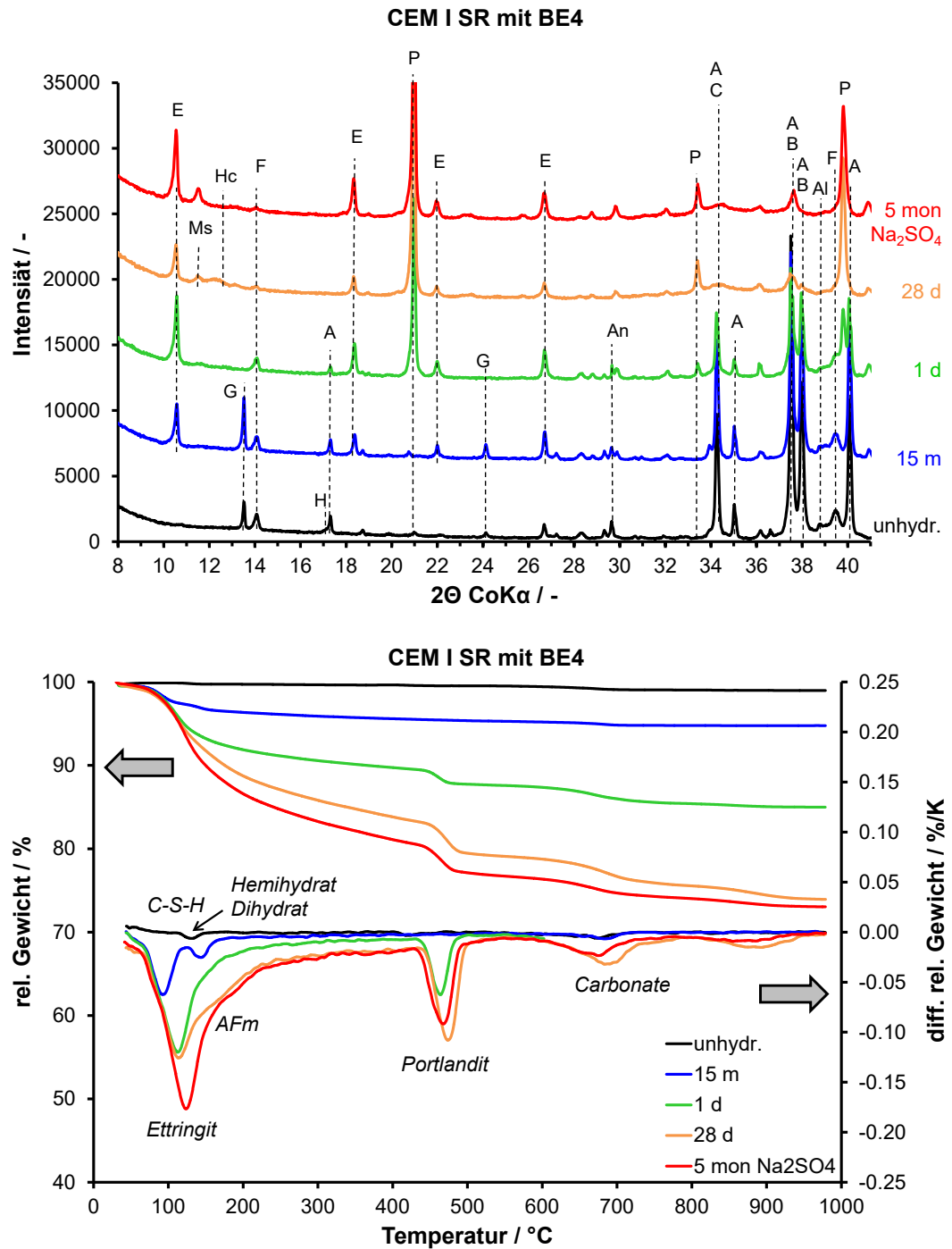


Abb. 17 XRD (oben; A = Alit, B = Belit, Al = Aluminat, An = Anhydrit, C = Calcit, E = Ettringit, F = Ferrat, G = Gips, H = Hemihydrat, Hc = Hemicarbonat, Ms = Monosulfat, P = Portlandit) und TGA (unten; C-S-H = Calciumsilicathydrat, AFm = AFm-Phasen = Hemicarbonat + Monosulfat) der Pasten CEM I SR mit 6% alkalifreiem Beschleuniger BE4 nach 15 min, 1 d, 28 d Hydratation sowie 5 mon Lagerung in 5%iger Natriumsulfatlösung.

4.1.3 Zusammenfassung der Untersuchungen an Pasten

Der alkalifreie Beschleuniger BE4 beschleunigt die Zementhydratation effektiver als der alkalihaltige BE1. Silikastaub beschleunigt aufgrund des „Filler-Effekts“ etwas die Hydratation des CEM I, sowohl ohne als auch mit Zusatz von Beschleuniger. Erwartungsgemäss führen eine Erhöhung der Beschleunigerdosierung und eine Verringerung des w/b-Wertes zu einer Beschleunigung.

Der alkalifreie Beschleuniger führt bereits nach einer Hydratationszeit von 15 Minuten zu einer starken Erhöhung der Ettringitmenge im Vergleich zur Referenz ohne Beschleuniger, da der Beschleuniger dem System sowohl Aluminium als auch Sulfat zuführt.

Dagegen destabilisiert der alkalihaltige Beschleuniger vor allem aufgrund des hohen pH-Wertes Ettringit, so dass sich anstelle von Ettringit sulfatärmere Hydratphasen (AFm-Phasen Hemicarbonat und Monocarbonat) bilden.

Auch andere alkalihaltige Beschleuniger wie z.B. solche auf Basis Alkalisilicat führen ebenfalls zu einer Erhöhung des pH-Wertes und einer Destabilisierung von Ettringit [72].

Silikastaub nimmt an den Hydratationsreaktionen des Zementes mit BE4 teil (puzzolanische Reaktion unter Bildung von C-S-H-Phasen und Verbrauch von Portlandit), beeinflusst ansonsten die Phasenzusammensetzung nur wenig. Der SR-Zement bildet im System mit BE4 aufgrund seines im Vergleich zum CEM I geringeren Aluminatgehaltes weniger Ettringit und vor allem weniger AFm-Phasen als der CEM I.

Bei der Lagerung in Sulfatlösung reagieren vor allem die vorhandenen AFm-Phasen mit dem Sulfat zu zusätzlichem Ettringit. Aufgrund der Destabilisierung des Ettringits mit dem alkalihaltigen Beschleuniger ist die Menge des bei Sulfatlagerung neugebildeten Ettringits im System CEM I mit BE1 am höchsten von allen untersuchten Proben. Die Probe des CEM I mit BE1 zeigte demnach auch eine Zerstörung der Prüfkörperoberfläche nach 5 Monaten Lagerung in Natriumsulfatlösung. Alle anderen Prüfkörper waren dagegen nach 5 Monaten noch intakt. Eine Bildung von Gips aufgrund der Einwirkung der Sulfatlösung wurde nur in der Probe des CEM I ohne Beschleuniger nachgewiesen, wobei die Menge an Gips sehr gering ist. In den Proben mit Beschleuniger wurde keine Gipsbildung festgestellt. In Laborversuchen nach SIA 262/1, Anhang D und Befunden am Bauwerk [21 - 23] wird meist kein Gips gefunden, da die Schädigung oft nicht bis zur Gipsbildung fortgeschritten ist. Dies entspricht auch den Beobachtungen am Bauwerk, an dem normalerweise keine Gipsbildung festgestellt wird.

4.2 Laborbeton

4.2.1 Resultatübersicht

Eine Übersicht der Resultate des Laborbetons ist in Tabelle 10 dargestellt. Bei der Kapillarporosität U_E-U_B , dem Luftgehalt LP und der Wasserleitfähigkeit q_w handelt es sich um Parameter, die in der Prüfung SIA 262/1, Anhang A bestimmt wurden.

Tab. 10 Resultatübersicht Laborbeton

Zementart	w/b	BE	f _{c28}	ρ _{28d}	U _E -U _B	LP	q _w	D _{O2}	Δm _s	ΔI _s	
			[M-%]	[N/mm ²]	[kg/m ³]	[V-%]	[V-%]	[g/m ² h]	[10 ⁻⁸ m ² /s]	[kg/m ³]	[‰]
CEM I	0.45	-	49.5	2243	7.7	6.7	7.3	2.38	407	1.24	
CEM I	0.45	BE4 / 6%	45.9	2191	8.9	8.0	8.1	4.35	453	3.84	
CEM I	0.45	BE5 / 6%	48.2	2212	9.8	6.4	8.9	6.01	482	5.28	
CEM I SR	0.45	-	62.8	2310	7.9	5.1	4.8	1.73	389	0.74	
CEM I SR	0.45	BE4 / 6%	55.9	2266	8.7	4.8	5.6	3.59	419	1.16	
CEM I SR	0.45	BE5 / 6%	56.0	2250	9.6	4.9	6.6	4.86	489	3.04	
CEM II/A-D	0.45	BE4 / 6%	58.5	2211	7.7	6.8	6.9	3.08	403	0.63	
CEM II/A-D	0.48	BE4 / 6%	54.6	2217	8.3	5.8	8.5	2.82	424	0.83	
CEM I+MS	0.45	-	46.0	2132	7.9	10.5	5.6	3.25	420	3.90	
CEM I+MS	0.45	BE4 / 6%	44.3	2171	9.8	6.8	8.9	5.38	476	8.76	
CEM I+MS	0.45	BE5 / 6%	39.4	2103	9.8	7.8	9.0	7.77	495	6.85	
CEM I+MS	0.45	BE4 / 8%	42.6	2152	10.3	7.4	6.9	5.13	483	7.27	
CEM I+MS	0.45	BE5 / 8%	39.8	2133	10.7	9.2	8.9	7.55	490	6.18	
CEM I+MS, HF ^{*)}	0.45	-	48.6	2198	7.2	8.4	4.1	1.24	391	0.60	
CEM I+MS, HF ^{*)}	0.45	BE4 / 6%	42.8	2176	8.5	3.7	5.5	3.25	444	3.22	
CEM I+MS	0.48	BE4 / 6%	42.7	2165	9.6	6.8	9.6	4.34	473	10.39	
CEM II A-LL	0.45	-	41.2	2202	9.6	7.0	6.4	3.55	477	3.61	
CEM II A-LL	0.45	BE4 / 6%	40.0	2223	9.9	6.5	8.7	6.15	508	15.00	
CEM II A-LL	0.45	BE5 / 6%	36.5	2172	11.3	7.5	10.0	8.70	542	22.01	
CEM II B-M	0.45	-	65.6	2318	6.3	3.9	4.8	0.67	348	0.47	
CEM II B-M	0.45	BE3 / 6%	40.9	2234	7.2	5.8	5.7	1.37	422	1.24	
CEM II B-M	0.45	BE4 / 6%	35.4	2234	8.1	4.6	5.2	1.21	403	1.34	
CEM III/B	0.45	-	53.9	2273	5.4	6.6	4.0	0.20	294	0.47	
CEM III/B	0.45	BE4 / 6%	46.6	2252	7.3	5.3	4.8	0.71	367	0.74	
CEM III/B	0.45	BE5 / 6%	44.2	2260	7.3	5.9	6.1	2.42	358	0.65	

^{*)} mit einem Hochfrequenzmischer zwecks Verbesserung der Dispergierung des Silikastaubs gemischt

BE = Beschleuniger

f_{c28} = Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen

ρ_{28} = Rohdichte im Alter von 28 Tagen

U_E-U_B = Kapillarporosität

LP = Luftgehalt

q_w = Wasserleitfähigkeit

D_{O_2} = Sauerstoffdiffusionskoeffizient

Δm_s = Sulfatlösungsaufnahme während der Sulfatwiderstandsprüfung

Δl_s = Dehnung in der Zusatzlagerung der Sulfatwiderstandsprüfung

4.2.2 Allgemeine Betoneigenschaften

Die Druckfestigkeit aller Betone weist einen allgemeinen Zusammenhang mit der Kapillarporosität auf (Abb. 18). Eine klarere Beziehung zwischen diesen beiden Grössen ist vorhanden, wenn jeweils nur Beton hergestellt mit derselben Zementart betrachtet wird. Die Betone ohne Beschleuniger weisen jeweils bei jeder Zementart die tiefste Kapillarporosität und die höchste Druckfestigkeit auf.

Die Situation ist beim Vergleich zwischen Druckfestigkeit und Diffusionskoeffizient D_{O_2} ähnlich wie bei der Kapillarporosität (Abb. 19). Wiederum zeigt sich ein zementspezifischer Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen, und die Betone ohne Beschleuniger weisen innerhalb derselben Zementart die tiefsten Werte für den Diffusionskoeffizient D_{O_2} auf.

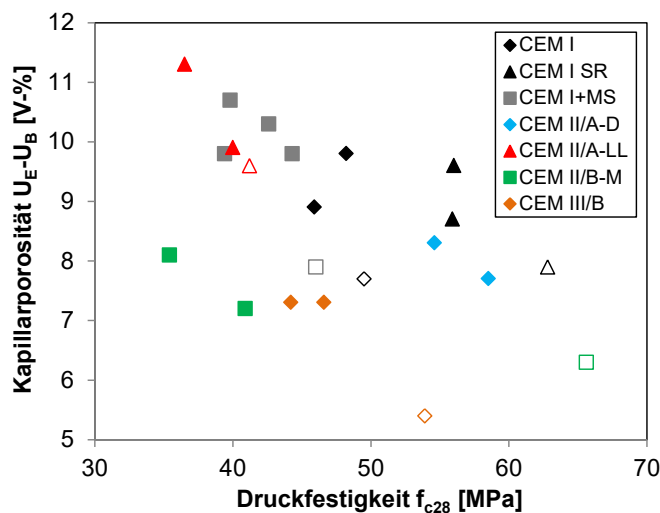


Abb. 18 Kapillarporosität als Funktion der Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen. Die leeren Symbole entsprechen den Betonen ohne Beschleuniger.

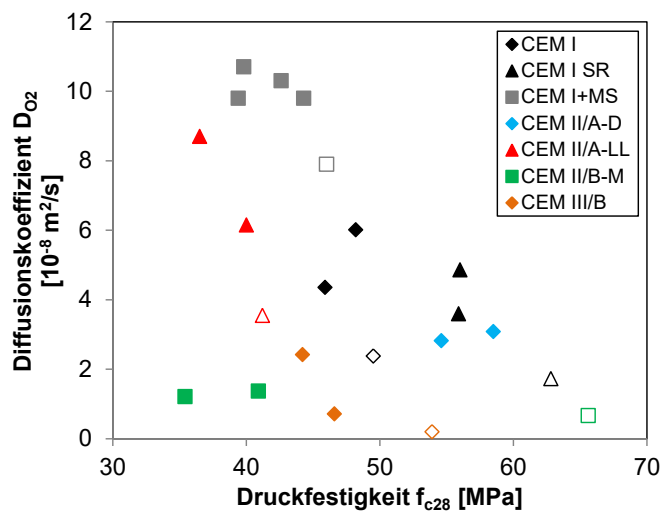


Abb. 19 Diffusionskoeffizient D_{O_2} als Funktion der Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen. Die leeren Symbole entsprechen den Betonen ohne Beschleuniger.

4.2.3 Sulfatlösungsaufnahme

Die Sulfatlösungsaufnahme während der vier Trocknung/Tränkung-Zyklen weist einen deutlichen Zusammenhang zu den Transporteigenschaften des Betons auf: je tiefer die beiden korrelierenden Parameter Kapillarporosität und der Diffusionskoeffizient D_{O_2} sind, umso kleiner ist auch die Sulfatlösungsaufnahme (Abb. 20 und 21). Da Kapillarporosität und Diffusionskoeffizient D_{O_2} zementspezifische Unterschiede aufweisen, differiert entsprechend auch die Sulfatlösungsaufnahme mit der Zementart. Im Allgemeinen weisen Betone aus Zementen mit silikatischen Zusatzstoffen (CEM II/A-D, CEM II/B-M und CEM III/B) tiefere Werte auf, als die CEM I Zemente und der CEM II/A-LL. Eine Ausnahme bildet hier der CEM I+MS, bei dem der Silikastaub nicht im Zementwerk wie beim CEM II/A-D, sondern erst bei der Betonherstellung zugemischt wurde. Obwohl die Dosierung des Silikastaubs derjenigen des CEM II/A-D entspricht, sind die Werte der Kapillarporosität, des Diffusionskoeffizienten D_{O_2} und der Sulfataufnahme im Vergleich deutlich höher. Die Gründe dafür werden im Kapitel 4.2.5 näher erläutert.

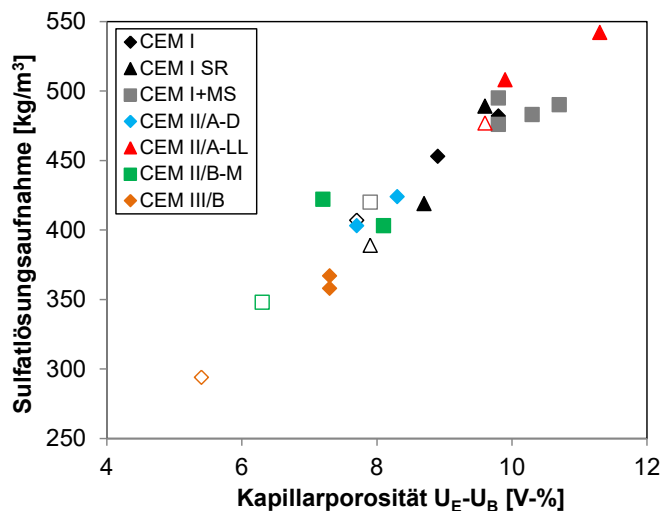


Abb.20 Sulfatlösungsaufnahme während der vier Trocknung/Tränkung-Zyklen als Funktion der Kapillarporosität.

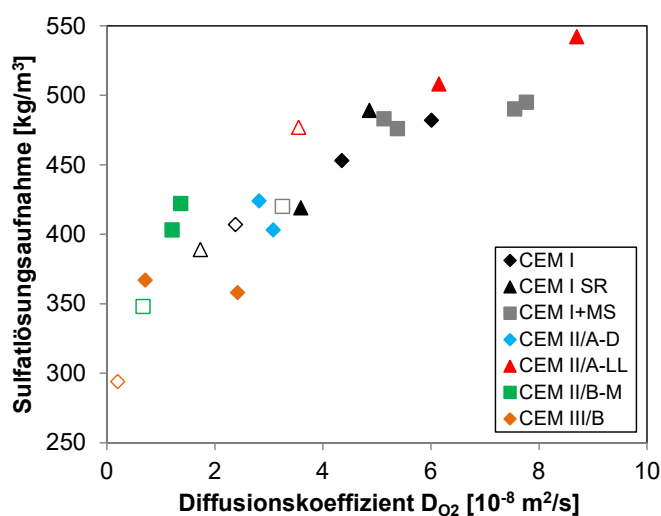


Abb.21 Sulfatlösungsaufnahme während der vier Trocknung/Tränkung-Zyklen als Funktion des Diffusionskoeffizienten D_{O_2} .

4.2.4 Sulfatdehnung

Abhängig von der verwendeten Zementart werden bei den Betonen hergestellt mit einem w/z von 0.45 und 6% BE4 stark unterschiedliche Sulfatdehnungen erreicht (Abb. 22). Während die Betone aus CEM II/A-D und CEM III/B nach acht Wochen Zusatzlagerung unter dem Grenzwert liegen, weisen die Betone aus CEM I SR und CEM II/B-M Dehnungen knapp über dem Grenzwert auf. Der Beton aus CEM I dehnt sich mehr als das Dreifache des Grenzwertes aus und die Betone aus CEM I+MS und CEM II/A-LL liegen nochmals deutlich höher.

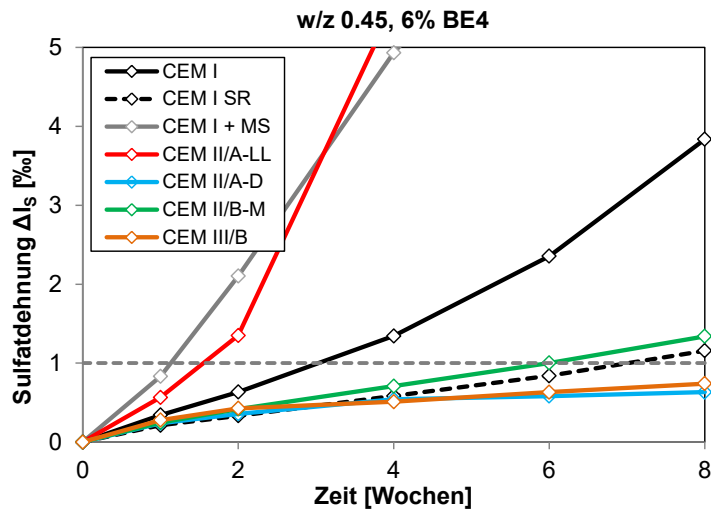


Abb.22 Sulfatdehnung der Betone hergestellt mit den verschiedenen Zementarten und 6 Masse-% BE4 als Funktion der Zeit.

Durch den Einsatz der beiden Beschleuniger BE4 und BE5 in einer Dosierung von 6 Masse-% wird die Sulfatdehnung im Vergleich zu den Betonen ohne Beschleuniger deutlich erhöht (Abb. 23). Während die Sulfatdehnung der Betone aus CEM I+MS sowie CEM III/B mit BE5 leicht geringer ist, weisen die anderen Betone mit BE5 höhere Werte auf.

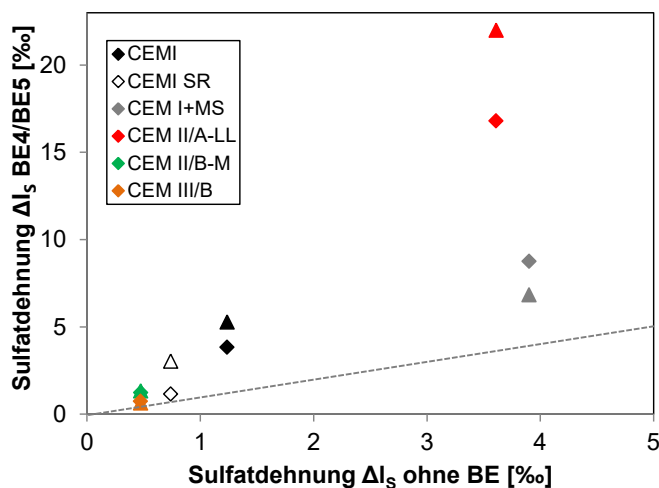


Abb.23 Sulfatdehnung der Betone mit 6 Masse-% BE4 (Raute) respektive 6 Masse-% BE5 (Dreieck) als Funktion der Sulfatdehnung der Betone ohne Beschleuniger. Die gestrichelte Line zeigt ein Verhältnis von 1:1 an.

Eine Erhöhung der Beschleunigerdosierung führt bei den bereits deutlich über dem Grenzwert liegenden Betonen aus CEM I+MS zu keiner höheren Sulfatdehnung. Es ist sogar eine leichte Reduktion festzustellen. Eine Erhöhung des w/z von 0.45 auf 0.48 erhöht die Sulfatdehnung. Alle Betone mit Beschleuniger weisen aber eine höhere Sulfatdehnung als der Referenzbeton ohne Beschleuniger auf.

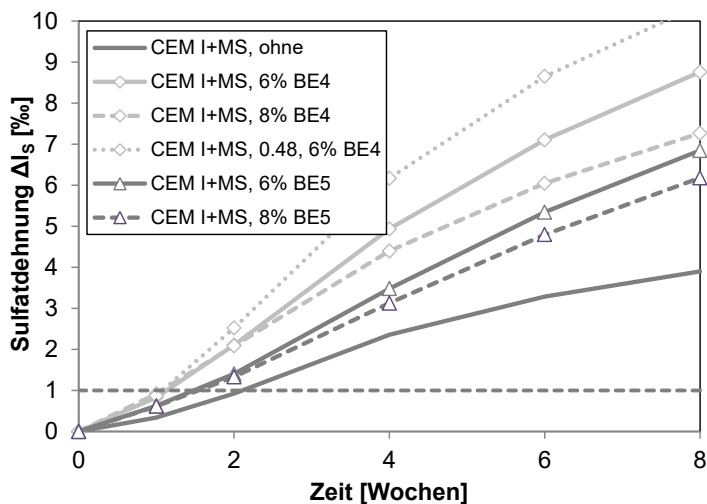


Abb. 24 Sulfatdehnung von Betonen aus CEM I+MS mit unterschiedlichen Beschleunigern und Beschleunigerdosierungen sowie einem Beton mit einem auf 0.48 erhöhten w/z als Funktion der Zeit.

Wird Beton aus CEM II/A-D, bei dem der Silikastaub im Zementwerk mit dem Klinker vermahlen wurde, eingesetzt, sinkt die Sulfatdehnung im Vergleich zum Beton aus CEM I unter den Grenzwert. Bei der Zugabe einer in Bezug auf den CEM II/A-D identischen Menge Silikastaub bei der Betonherstellung (CEM I+MS), steigt die Ausdehnung an. Der Grund für dieses Verhalten des Betons wird im Kapitel 4.2.5 erläutert.

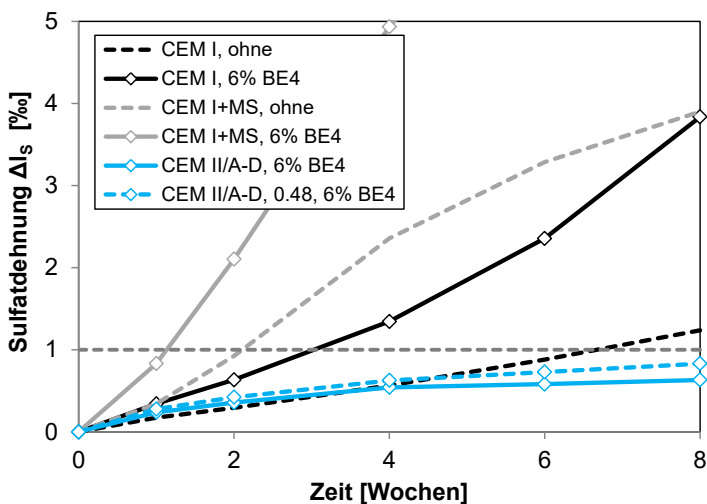


Abb. 25 Sulfatdehnung von Betonen aus CEM I, CEM I+MS sowie CEM II/A-D mit unterschiedlichen Beschleunigerdosierungen sowie einem Beton mit einem auf 0.48 erhöhten w/z als Funktion der Zeit.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen Sulfatlösungsaufnahme und Sulfatdehnung mit einer gemeinsamen Zunahme dieser beiden Parameter (Abb. 26). Da die Kapillarporosität und der Diffusionskoeffizient D_{O_2} bei den Betonen ohne Beschleuniger geringer ist (Abb. 18 und 19), verzeichnen diese Betone auch weniger Sulfataufnahme und Sulfatdehnung. Dabei gilt es aber zu beachten, dass die Sulfataufnahme der Betone im Bereich des Grenzwertes nicht stark differiert. Einerseits zeigt sich hier, dass die Sulfatdehnung stark von der Sulfataufnahme abhängt, dass aber auch das Expansionspotential der verwendeten Zementart eine Rolle spielt.

Es darf auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass bei der Tränkung nach der Trocknung bei 50 °C Natrium- und Sulfat-Ionen wieder in Lösung gehen können und unter Umständen partiell ausgewaschen werden. Wie es sich bei früheren Untersuchungen gezeigt hat [1, 2] ist das beim Natrium klar der Fall. Beim Sulfat ist dieser Prozess auch vorstellbar, wenn nicht genügend Aluminatphasen vorhanden sind, die das Sulfat chemisch binden können.

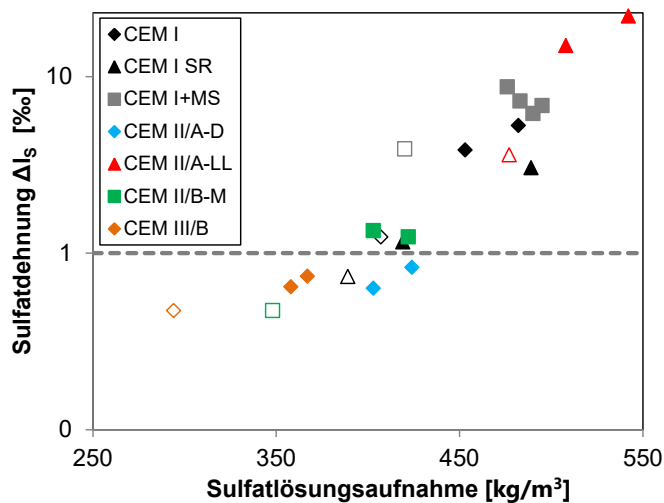


Abb.26 Sulfatdehnung (logarithmische Skalierung) aller Laborbetone als Funktion der Sulfatlösungsaufnahme. Die leeren Symbole stehen für die Betone ohne Beschleuniger.

4.2.5 Mikroskopie

Die drei Betone mit CEM I, CEM I SR und CEM I+MS, HF weisen vergleichbare Schwefelprofile auf, obwohl die Sulfatdehnung mit Werten von 0.8 bis 3.8 ‰ unterschiedlich ist (Abb. 27). In den unterschiedlichen Dehnungen bei vergleichbarem Anteil an von den Hydratphasen adsorbiertem und chemisch gebundenem Schwefel bildet sich das unterschiedliche Ettringitbildungspotential der verschiedenen Zementarten ab. Dieses Ettringitbildungspotential ist einerseits vom verfügbaren Aluminium als auch vom verfügbaren Calcium abhängig [73].

Beim Beton aus CEM I+MS geht der höhere randliche Schwefeleintrag mit einer hohen Sulfatdehnung von 8.8 ‰ einher. Dieser höhere Eintrag beim Beton aus CEM I+MS im Vergleich zum von der Zusammensetzung her identischen Beton CEM I+MS, HF (Hochfrequenzmischer) ist durch die Mikrostruktur zu erklären (s. unten), die unterschiedlich gut dispergierten Silikastaub zeigt.

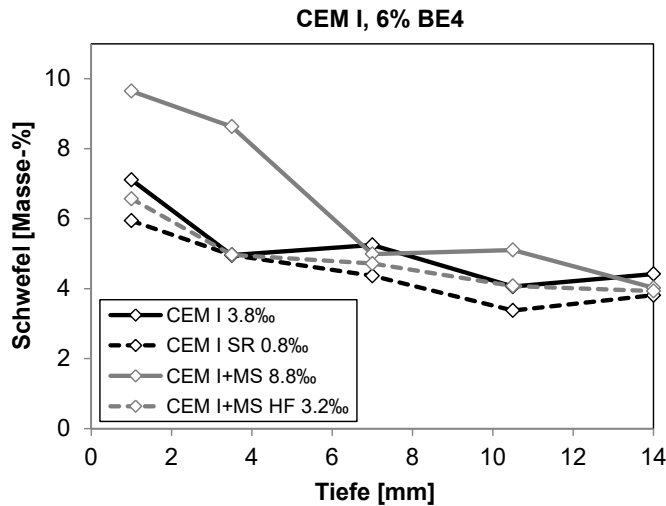


Abb.27 Schwefelgehalt der Betone aus CEM I (+MS) und 6 Masse-% BE4 als Funktion der Prüfkörpertiefe. Die Angabe in der Legende nach der Zementart bezeichnet die Sulfatdehnung des entsprechenden Betons.

Im Falle der Betone mit CEM II/A-D, CEM II/B-M und CEM III/B zeigt sich wiederum ein vergleichbarer Anteil an Schwefel im Querschnitt des Prüfkörpers bei tiefen Dehnungen im Bereich des Grenzwertes (Abb. 28). Der sehr hohe Schwefelgehalt im Falle des Betons aus CEM II/A-LL äussert sich auch in einer sehr hohen Dehnung. Zudem ist zu beobachten, dass der Schwefelgehalt am Rand des Prüfkörpers tiefer ist als im Innern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Randbereich des Prüfkörpers bereits eine wesentliche Auslaugung des Calciums stattgefunden hat. Dies ist mit einem Abfall des pH verbunden, was dazu führt, dass Ettringit nicht mehr stabil ist [74], und Schwefel wieder in Lösung geht.

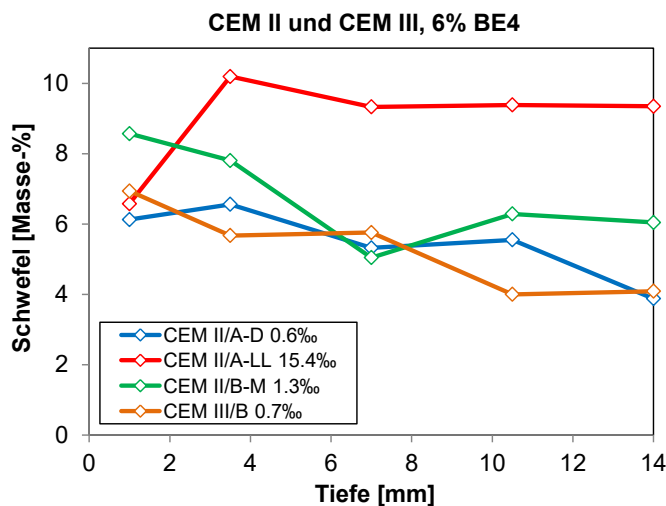


Abb.28 Schwefelgehalt der Betone aus den Zementarten CEM II und CEM III und 6 Masse-% BE4 als Funktion der Prüfkörpertiefe.

Das Schwefelprofil in den Betonen mit CEM I ohne und mit Beschleuniger (6% BE4) ist praktisch identisch. Die höhere Dehnung im Fall des Betons mit Beschleuniger steht in direktem Zusammenhang zur erhöhten Porosität und zum erhöhten Ettringitbildungspotential durch den verwendeten Beschleuniger.

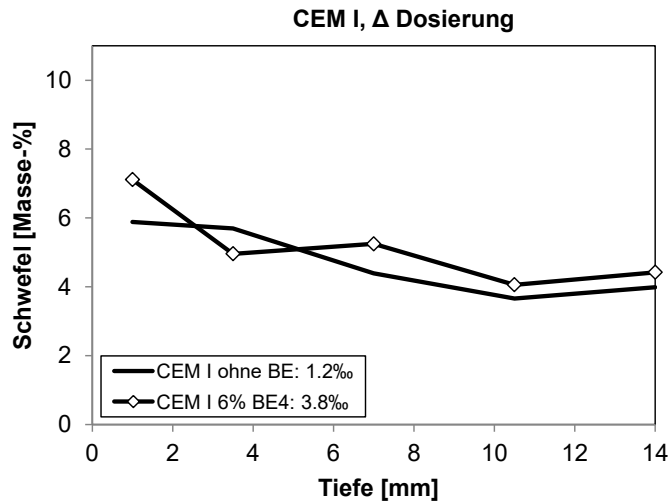


Abb. 29 Schwefelgehalt zweier Betone aus CEM I ohne und mit Beschleuniger als Funktion der Prüfkörpertiefe.

Da die Hydratphasen im Zementstein kleiner sind als das Interaktionsvolumen des Elektronenstrahls mit der Probe (1-3 μm), entstehen bei den Linescans respektive Punktanalysen Mischanalysen. Um die vorhandenen Hydratphasen trotzdem identifizieren zu können, gibt es die Möglichkeit, die chemischen Analysen in einem Diagramm aufzuzeichnen, bei dem die Achsen durch bestimmte Atomverhältnisse gebildet werden. Wird dies im Falle des Betons aus CEM I mit 6% BE4 gemacht, zeigen sich Unterschiede in der Hydratzusammensetzung mit der Tiefe (Abb. 30). Der Schwefeleintrag äussert sich in einem erhöhten S/Ca-Verhältnis der Haupthyratphase C-S-H in allen Tiefen mit der stärksten Ausprägung im Randbereich (1 mm Tiefe). Zudem ist auch klar ein Trend vom C-S-H Richtung Ettringit festzustellen, was die Präsenz der letzteren Hydratphase bestätigt. In allen Tiefen ausser dem Rand ist auch der Trend von C-S-H Richtung Monocarbonat/Hemicarbonat/Monosulfat vorhanden. Dies zeigt, dass diese Phasen noch nicht vollständig in Ettringit umgewandelt sind.

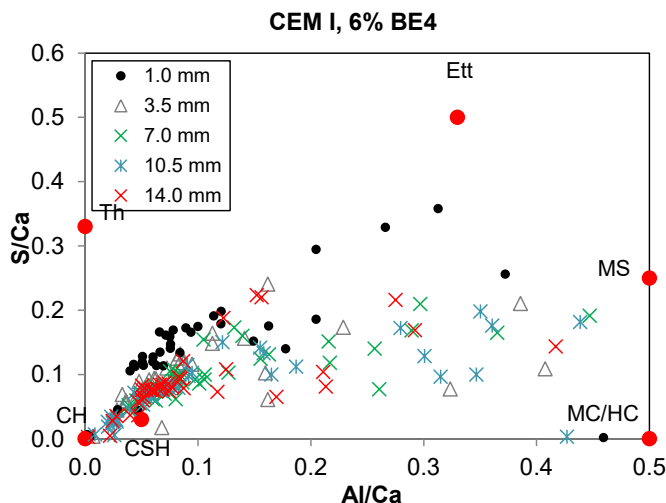


Abb. 30 Atomares Schwefel/Calcium (S/Ca)-Verhältnis als Funktion des atomaren Aluminium/Calcium (Al/Ca)-Verhältnisses in verschiedenen Tiefen des Betons aus CEM I mit 6% BE4 (CH = Calciumhydroxid (Portlandit), CSH = Calcium-Silicat-Hydrat, HC = Hemicarbonat, MC = Monocarbonat, MS = Monosulfat, Ett = Ettringit, Th = Thaumasit).

Beim Beton mit CEM II/A-LL mit 6% BE4, der einen sehr hohen Schwefeleintrag aufweist (s. Abb. 28), präsentiert sich ein anderes Bild. Das S/Ca-Verhältnis ist in der Tiefe von 1 mm am kleinsten (Abb. 31), weil dieser Bereich bereits durch Auslaugung betroffen ist, und der Ettringit damit nicht mehr stabil ist. Der Trend von C-S-H zu Ettringit ist in allen anderen Tiefen stark ausgeprägt; das heisst, dass viel Ettringit vorhanden ist. Auch ist kein Trend von C-S-H zu Monocarbonat/Hemicarbonat/Monosulfat mehr vorhanden, was zeigt, dass diese Mineralphasen vollständig zu Ettringit reagiert haben. In diesem Prüfkörper ist die Ettringitbildung so massiv, dass sie nicht nur wie beim Anfang des Sulfatangriffs üblich feinverteilt im Zementstein stattfindet, sondern Ettringit auch in der Lage ist, Poren und Risse zu verfüllen (Abb. 32).

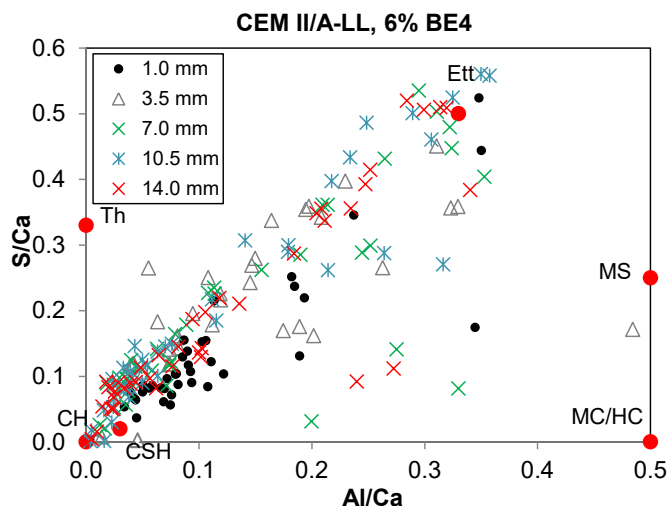


Abb.31 Atomares Schwefel/Calcium (S/Ca)-Verhältnis als Funktion des atomaren Aluminium/Calcium (Al/Ca)-Verhältnisses in verschiedenen Tiefen des Betons aus CEM II/A-LL mit 6% BE4 (CH = Calciumhydroxid (Portlandit), CSH = Calcium-Silicat-Hydrat, HC = Hemicarbonat, MC = Monocarbonat, MS = Monosulfat, Ett = Ettringit, Th = Thaumasit).

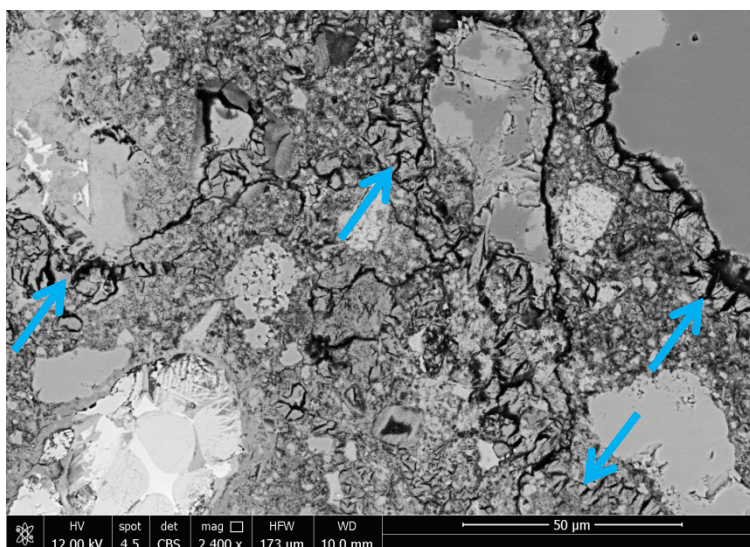


Abb.32 Massive Ettringitbildung in Poren und Rissen (blaue Pfeile) im Beton mit CEM II/A-LL mit 6% BE4.

Im Allgemeinen führt die Verwendung von Silikastaub dazu, dass der Beton einen Festigkeitsgewinn erreicht und sehr dicht ist. Wie die Resultate zeigen (Kapitel 4.2.1), ist dies beim Beton aus CEM I+MS nicht der Fall. Wie aus der Mikrostruktur ersichtlich hat

dies einen klare Ursache: ein relativ grosser Teil des Silikastaubs liegt als Agglomerate mit einem Durchmesser im Bereich von 20-300 μm vor. Dies hat zwei unterschiedliche Konsequenzen. Einerseits sind diese Agglomerate nicht wie fein verteilter Silikastaub in der Lage, das Porensystem zu verdichten und die Permeabilität zu reduzieren. Andererseits zeigen die Mikrostruktur und die chemischen Analysen, dass die Agglomerate gross genug sind, um eine schädigende Alkali-Aggregat-Reaktion (AAR) zu verursachen. In Abb. 33 wird ein Silikastaub-Agglomerat gezeigt, von dem Risse in den Zementstein hinauslaufen, die nachträglich mit siliciumreichen Reaktionsprodukten verfüllt wurden. Dies sind untrügliche Indizien für eine expansive AAR. Im Element-Mapping von Silicium ist die chemische Differenz vom Silikastaub-Agglomerat zum übrigen Zementstein klar zu erkennen. Das Natrium-Mapping zeigt deutlich die Anreicherung dieses Elementes im Silikastaub-Agglomerat.

Im Falle der bei zwei Betonen mit CEM I+MS praktizierten Herstellung im Hochfrequenzmischer sind die hohen Scherkräfte in der Lage, einen Teil der Silikastaub-Agglomerate aufzubrechen. Entsprechend sind weniger und kleinere Agglomerate vorhanden. Allerdings ist die Verteilung immer noch ungenügend, um zu einer effizienten Verdichtung des Porengefüges zu führen, wie auch in den oben gezeigten Resultaten ersichtlich ist.

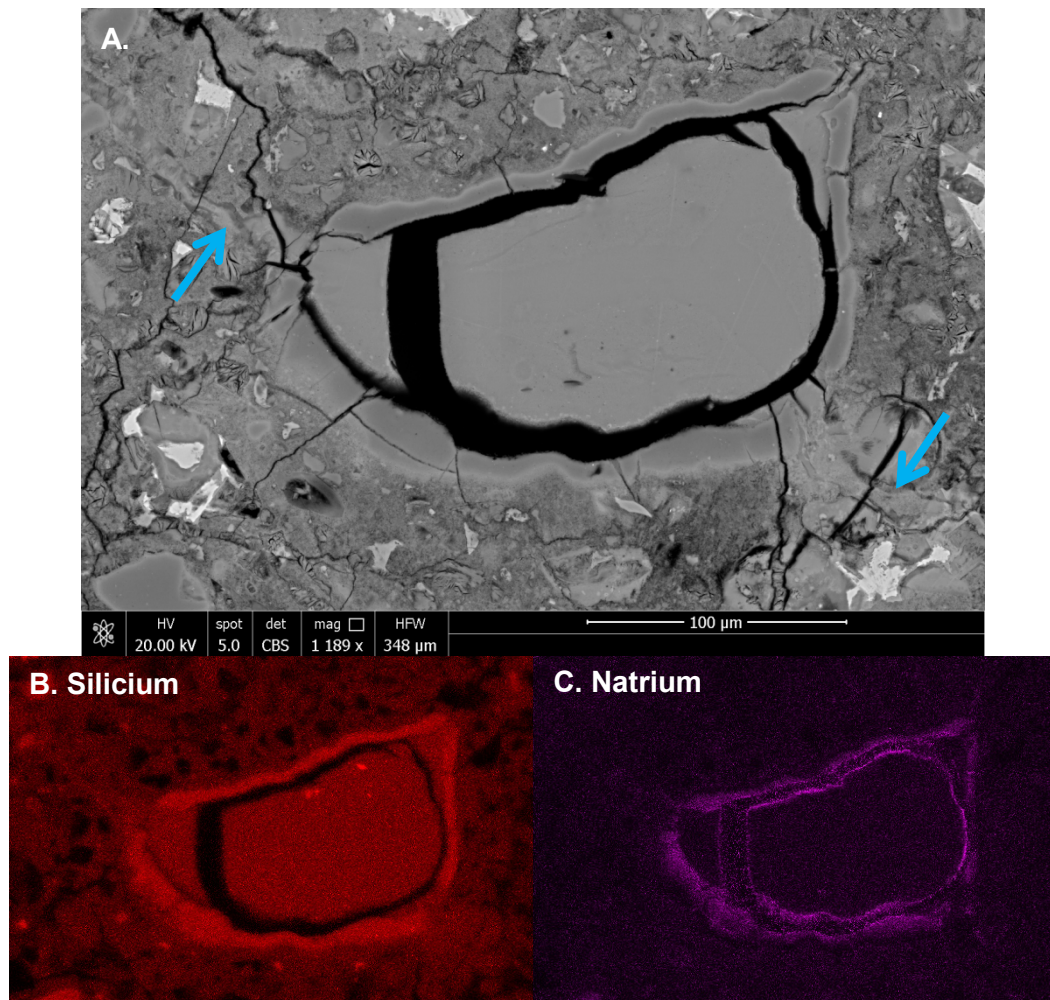


Abb.33 Silikastaub-Agglomerat (Länge ca. 250 μm) mit in den Zementstein hinauslaufenden, mit siliciumreichen Reaktionsprodukten gefüllten Rissen (blaue Pfeile / A). Die Elementverteilung von Silicium (B) und Natrium (C) im gezeigten Bildausschnitt. CEM I+MS mit 6% BE4.

Eine detaillierte Analyse der Zusammensetzung eines Silikastaub-Agglomerats zeigt, dass der Calcium-Anteil am Rand höher ist als im Inneren. Im Inneren des Agglomerates entspricht die Zusammensetzung den typischen Werten für expansive AAR-Produkte. Auffallend dabei ist der Gehalt an Kalium und Natrium. In den Schweizer Zementen ist der Kalium-Anteil üblicherweise um etwa den Faktor 4 höher als der Natrium-Anteil, siehe auch Tabellen 2-4. Dies wird sonst auch in der Zusammensetzung der AAR-Produkte widerspiegelt. Hier liegt Natrium in einer etwa 10-fach höheren Konzentration vor als Kalium. Offenbar führt die Reaktion des in den Beton eindringenden Natriumsulfates mit den Hydratphasen dazu, dass Sulfat in stärkerem Mass gebunden wird als das Natrium [32, 75]. Als negativ geladenes Gegenion für das positiv geladene Natrium-Ion wird vermutlich Hydroxid vom Calciumhydroxid zur Verfügung gestellt. Entsprechend kann Natrium mit dem Silikastaub-Agglomerat reagieren, die AAR verstärken und zum festgestellten Alkalien-Verhältnis im Reaktionsprodukt führen.

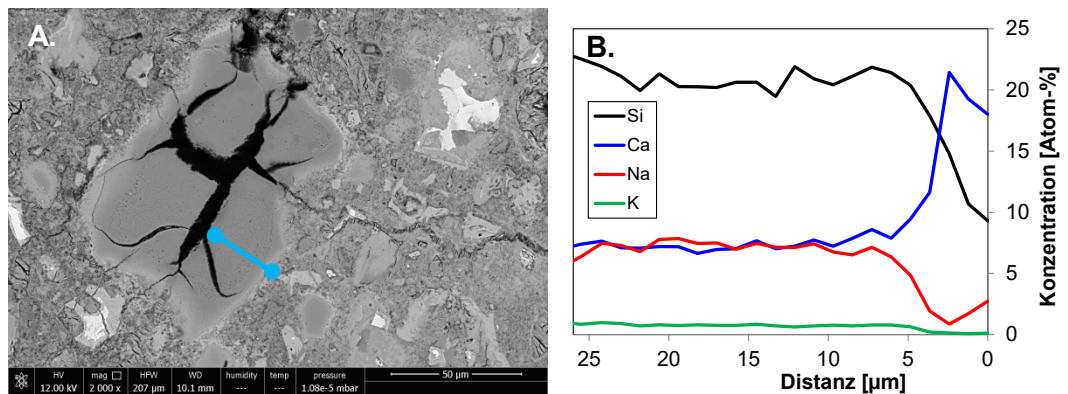


Abb.34 Konzentration von Silicium, Calcium, Natrium und Kalium entlang eines Linescans vom Zementstein (Distanz = 0) ins Innere des Silikastaub-Agglomerats. CEM I+MS mit 6% BE4.

Wird der Silikastaub bereits im Zementwerk zugefügt und mit dem Klinker vermahlen, ist er wesentlich besser dispergiert und führt zu einer Verdichtung der Porenstruktur. Dies wird klar durch die in diesem Projekt gezeigten Resultate des Betons aus CEM II/A-D. In der Mikrostruktur sind praktisch keine Agglomerate zu erkennen, und die wenigen, vorhandenen Agglomerate sind klein (Abb. 35).

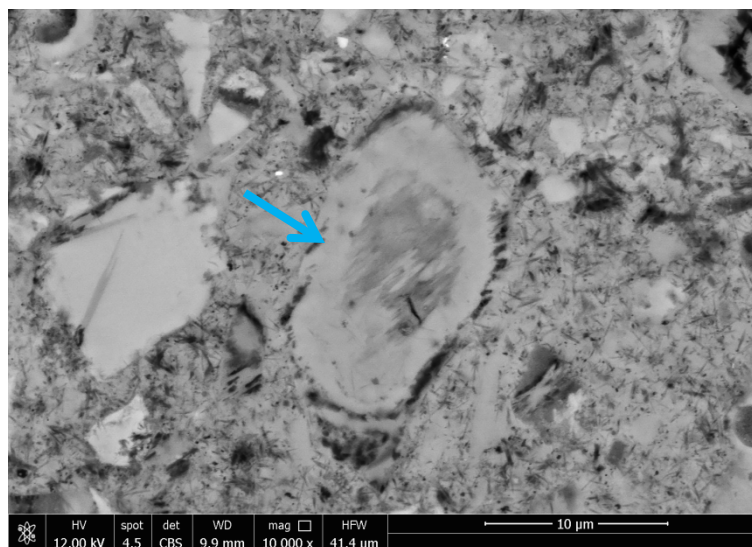


Abb.35 Silikastaub-Agglomerat (blauer Pfeil, Durchmesser ca. 10 µm) im Beton aus CEM II/A-D mit 6% BE4.

Aus der mikroskopischen Untersuchung können die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Sulfatdehnung wird durch die Umwandlung von fein im Zementstein verteiltem Monocarbonat/Hemicarbonat/Monosulfat (AFm-Phasen) zu Ettringit verursacht. Entsprechend widerspiegelt das Prüfverfahren das Ausdehnungspotential durch Ettringitbildung in Beton [37].
- Die Schwefelprofile zeigen einen starken Gradienten mit meist deutlich höheren Gehalten im Randbereich als im Kern der Prüfkörper.
- Die resultierende Sulfatdehnung ist vom Schwefeleintrag und dem zement-spezifischen Ettringitbildungspotential abhängig.
- Die hohen Ausdehnungen beim Beton aus CEM I+MS sind mit den grossen Silikastaub-Agglomeraten zu erklären, die einerseits zu AAR-bedingten Rissen im Beton führen und andererseits als Agglomerate ihre sonst positive Wirkung auf die Dichtigkeit des Zementsteins nicht entfalten können.

Diese Punkte gelten auch für die mikroskopische Untersuchung des Spritzbetons (Kapitel 4.3.7).

4.3 Spritzbeton

4.3.1 Resultatübersicht

In Tabelle 11 sind die Resultate der Frischbetonkontrolle der Bereitstellungsgemische (Beton vor Spritzen ohne Beschleuniger) zusammengefasst. Die Frischbetonkontrolle zeigt, dass gut spritzbare Ausgangsgemische bereitgestellt werden konnten. Dabei zeigt sich aber bei den meisten Mischungen trotz der Verwendung eines Verzögerers ein zeitlicher Konsistenzabfall. Zudem wurde in der Frischbetonkontrolle ein tieferer Wasser/Bindemittelwert als dosiert ermittelt. Dies betrifft vor Allem die Bereitstellungsgemische mit Zement CEM I und speziell mit zudosiertem Silikastaub. Die Wassermenge wurde gemäss Rezept unter Berücksichtigung des Feuchtegehalts der Gesteinskörnung und dessen Wasseraufnahme dosiert. Allenfalls könnte dies auf Ungenauigkeiten bei der Ermittlung des Feuchtegehalts der Gesteinskörnung respektive deren Wasseraufnahme hindeuten. Evtl. spielt auch der Trocknungsgrad bei der Frischbetonkontrolle, insbesondere bei Betonen mit Silikastaub, eine Rolle, dass tiefere w/b-Werte ermittelt wurden. Im Labor werden solche Unsicherheiten hinsichtlich des effektiven Wasser/Bindemittelwerts durch die Verwendung von luftgetrockneter Gesteinskörnung weitgehend ausgeschlossen. Bei BG 2-1 und BG 2-2, beide mit Silikastaub, wurde ein etwas höherer Luftgehalt festgestellt. Dies steht wohl in Zusammenhang mit dem etwas tieferen Ausbreitmass. Da Luft beim Spritzen an der Düse beigefügt wird, ist dieser Unterschied nicht wesentlich.

Eine Übersicht der Resultate des in-situ hergestellten Spritzbetons ist in Tabelle 12 aufgelistet. Luftporengehalt LP, Wasserleitfähigkeit q_w und Kapillarporosität U_E-U_B wurden gemäss SIA 262/1, Anhang A ermittelt. Sulfatlösungsaufnahme Δm_s und Sulfatdehnung Δl_s wurden nach SIA 262/1, Anhang D bestimmt. Generell zeigte sich keine systematische Abhängigkeit der Resultate von der Entnahmeposition (Oben/Mitte/Unten) der Prüfkörper, so dass die Mittelwerte aussagekräftig sind. Damit ist auch eine gleichbleibend hohe Qualität der hergestellten Prüfplatten ausgewiesen.

Tab. 11 Dosierung und Frischbetoneigenschaften der Bereitstellungsgemische

Dosierung					Frischbetonkontrolle					
Bez.	Zement	BM [kg/m ³]	w/b	FM [kg/m ³]	Δ Zeit [min]	AM [mm]	RD [kg/m ³]	Luft [%]	w/z (w/b)	Beschl.
BG 1	CEM I	450	0.45	4.52	13	570	2349	2.5	0.42	BE1/3/4
					138	530				
BG 2-1	CEM I+8%MS	450	0.45	5.40	40/16	520	2278	5.6	0.44 (0.41)	BE4
BG 2-2	CEM I+8%MS	450	0.45	5.83	42/23	550	2312	4.1	0.46 (0.43)	BE2/5
BG 2-3	CEM I+8%MS	450	0.45	5.86	42/24	610	2359	2.2	0.48 (0.44)	BE1/ BE3
					127/109	620				
BG 3	CEM I+8%MS	450	0.48	4.59	37/18	580	2318	2.6	0.49 (0.45)	BE3/4
					84/55	550				
BG 4	CEM II/B-M	450	0.45	3.58	37/19	580	2340	2.4	0.45	BE1/3/4
					167/149	490				
BG 5	CEM III/B	450	0.45	4.10	39/20	670	2315	2.7	0.43	BE1/3/4
					132/108	630				

MS=Silikastaub, BM= Bindemittelgehalt, FM=Fließmittel, AM=Ausbreitmass, RD=Rohdichte
fett = mehrere Spritzbetone

Tab. 12 Resultatübersicht Spritzbeton (kursiv in Klammern: w/b Frischbetonkontrolle des Bereitstellungsgemischs)

Zementart	w/c ; w/b	BE	Appl.	f_{c28}	ρ_{28d}	U_E-U_B	LP	q_w	D_{O_2}	Δm_s	ΔI_s
		[M-%]		[N/mm ²]	[kg/m ³]	[V-%]	[V-%]	[g/m ² h]	[10 ⁻⁸ m ² /s]	[kg/m ³]	[‰]
CEM I	0.45 (0.42)	BE1 / 6%	Appl.1	27.5	2301	9.0	3.2	9.9	3.10	534	16.62
CEM I	0.45 (0.42)	BE3 / 6%	Appl.1	53.9	2284	8.2	3.0	6.1	2.11	455	2.97
CEM I	0.45 (0.42)	BE4 / 6%	Appl.1	53.9	2297	8.3	3.4	6.0	1.99	451	3.62
CEM II/B-M	0.45 (0.45)	BE1 / 6%	Appl.1	38.5	2299	8.2	2.5	7.3	1.30	496	10.60
CEM II/B-M	0.45 (0.45)	BE3 / 6%	Appl.1	59.0	2295	7.5	3.4	6.0	1.22	450	1.28
CEM II/B-M	0.45 (0.45)	BE4 / 6%	Appl.1	57.2	2280	7.7	3.4	5.1	1.39	449	1.51
CEM III/B	0.45 (0.43)	BE1 / 6%	Appl.1	50.9	2258	7.2	3.4	7.8	0.37	381	0.67
CEM III/B	0.45 (0.43)	BE3 / 6%	Appl.1	48.8	2252	7.4	4.2	6.3	1.08	395	0.47
CEM III/B	0.45 (0.43)	BE4 / 6%	Appl.1	54.4	2258	7.7	4.1	6.1	1.12	407	0.44
CEM I+MS	0.45 (0.44)	BE1 / 6%	Appl.1	35.3	2305	8.3	2.3	8.3	1.69	540	26.85
CEM I+MS	0.45 (0.43)	BE2 / 6%	Appl.1	51.1	2281	8.6	2.7	5.6	2.45	475	1.03
CEM I+MS	0.45 (0.43)	BE2 / 6%	Appl.1/8°C	51.6	2263	10.4	2.7	6.0	4.13	463	0.82
CEM I+MS	0.45 (0.44)	BE3 / 6%	Appl.1	54.6	2291	8.3	2.7	5.6	2.25	433	0.73
CEM I+MS	0.45 (0.44)	BE3 / 6%	Appl.1/8°C	47.7	2258	10.5	2.9	5.7	3.96	449	0.71
CEM I+MS	0.45 (0.44)	BE3 / 6%	Appl.2	52.8	2285	7.9	3.1	6.3	1.86	441	0.75
CEM I+MS	0.45 (0.44)	BE3 / 6%	Appl.3	55.3	2291	7.9	3.2	5.9	1.72	445	0.82
CEM I+MS	0.45 (0.44)	BE3 / 8%	Appl.1	50.9	2284	8.5	2.5	6.6	2.29	467	1.02
CEM I+MS	0.48 (0.45)	BE3 / 6%	Appl.1	54.9	2269	9.3	3.4	6.8	2.28	431	4.18
CEM I+MS	0.45 (0.41)	BE4 / 6%	Appl.1	55.7	2298	8.1	3.8	5.3	2.10	429	0.94
CEM I+MS	0.45 (0.41)	BE4 / 6%	Appl.1/8°C	50.0	2273	10.6	2.9	6.1	3.77	448	0.85
CEM I+MS	0.45 (0.41)	BE4 / 6%	Appl.2	47.6	2272	9.0	2.4	5.6	2.14	437	1.07
CEM I+MS	0.45 (0.41)	BE4 / 6%	Appl.3	55.0	2292	8.0	3.4	5.1	1.88	433	1.03
CEM I+MS	0.45 (0.41)	BE4 / 8%	Appl.1	46.9	2278	8.8	2.5	5.6	2.70	474	3.76
CEM I+MS	0.48 (0.45)	BE4 / 6%	Appl.1	51.4	2257	8.9	3.4	6.4	2.49	447	7.36
CEM I+MS	0.45 (0.43)	BE5 / 6%	Appl.1	56.8	2287	8.3	2.9	5.5	2.21	426	0.56
CEM I+MS	0.45 (0.43)	BE5 / 6%	Appl.1/8°C	55.0	2292	9.5	4.1	6.9	4.21	401	0.52

4.3.2 Spritzbetoneigenschaften

Der Zusammenhang der Druckfestigkeit mit der Kapillarporosität (Abb. 36) respektive des Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten (Abb. 37) scheint auf den ersten Blick weniger eng als bei Labor-Spritzbeton zu sein. Berücksichtigt man aber in der Detailanalyse, dass ein Teil der Prüfkörper anders gelagert (Lagerung bei 8°C) oder mit einem alkalibasierten Beschleuniger hergestellt wurden, ergibt sich wieder eine recht gute Korrelation. Insbesondere scheint die Lagerung bei 8°C zu einem poröseren/durchlässigeren Beton geführt zu haben. Vermutlich ergibt sich bei der Lagerung bei 20°C/90%RF eine deutlich günstigere Nachbehandlung mit höherem Hydrationsgrad als bei einer Lagerung bei 8°C. Wie Abb. 38 verdeutlicht, hat die Lagerung aber kaum einen Einfluss auf die Druckfestigkeit. Hingegen reduziert sich diese bei Verwendung des alkalibasierten Beschleunigers BE1, ausser bei Verwendung des Zements CEM III/B (die Alkalien können sich hier evtl. positiv auswirken, da sie die Auflösungskinetik des Hüttensandes beschleunigen und so zu höheren Festigkeiten führen), deutlich gegenüber Spritzbeton mit

alkalifreien Beschleunigern. Der Festigkeitsrückgang bei alkalibasierten Beschleunigern stimmt gut mit Resultaten u.a. von [72] überein.

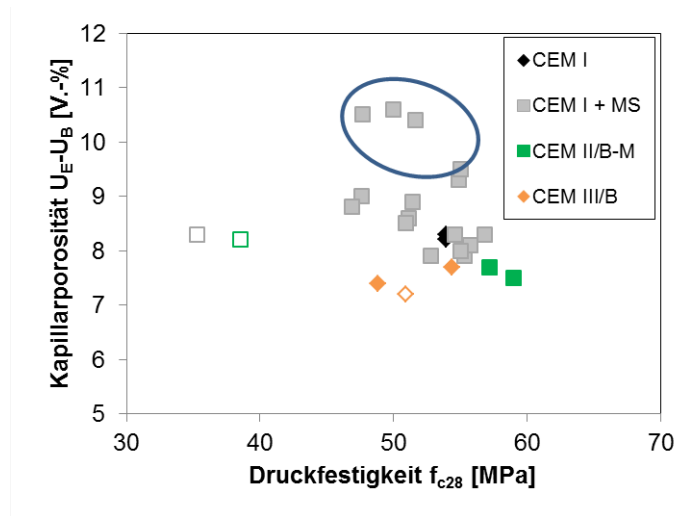


Abb.36 Kapillarporosität von Spritzbeton als Funktion der Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen unter Hervorhebung der Lagertemperatur (Kreis: Lagerung 8°C) und des verwendeten Beschleunigertyps (leere Symbole: alkalibasierter Beschleuniger BE1).

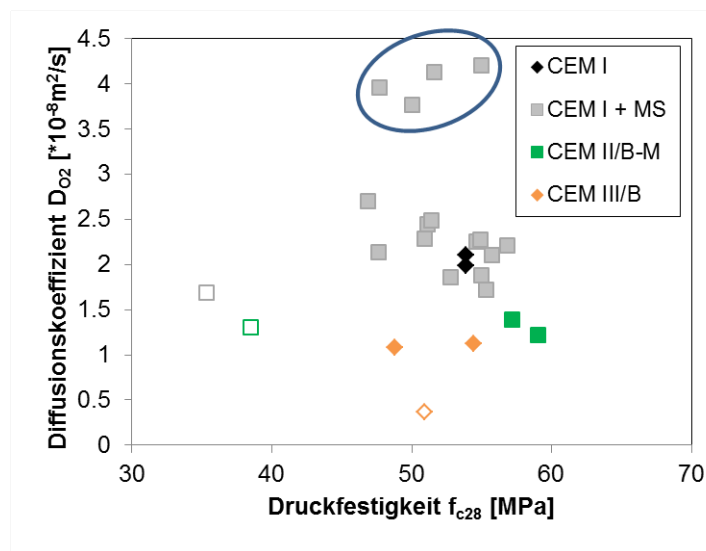


Abb.37 Sauerstoff-Diffusionskoeffizient von Spritzbeton als Funktion der Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen unter Hervorhebung der Lagertemperatur (Kreis: Lagerung 8°C) und des verwendeten Beschleunigertyps (leere Symbole: alkalibasierter Beschleuniger BE1).

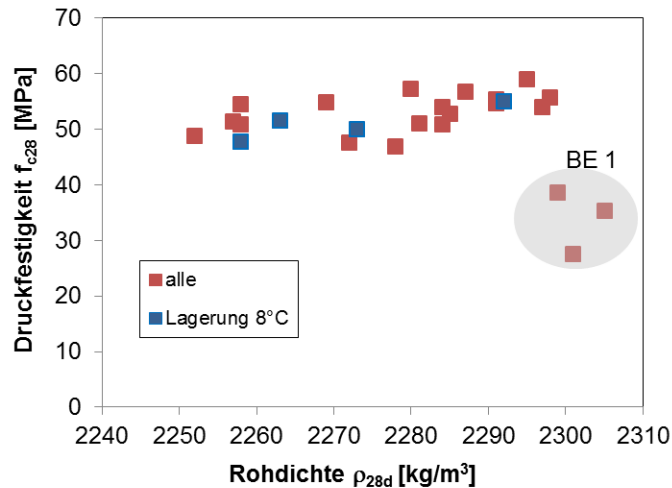


Abb.38 Einfluss von Lagerbedingung und Beschleunigertyp (BE1: alkalibasiert) auf die Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen.

Die gute Korrelation zwischen Sauerstoff-Diffusionskoeffizient und Kapillarporosität bleibt unabhängig von Zementart, Beschleunigertyp, Applikation und Lagerbedingungen erhalten (Abb. 39). Hingegen scheint der Gastransport (Diffusion) sich deutlich vom Wassertransport (Wasserleitfähigkeit) zu unterscheiden. Die Lagerung bei tieferer Temperatur führt zu höheren Diffusionskoeffizienten, während die Verwendung des alkalibasierten Beschleunigers zu höherer Wasserleitfähigkeit führt (Abb. 40).

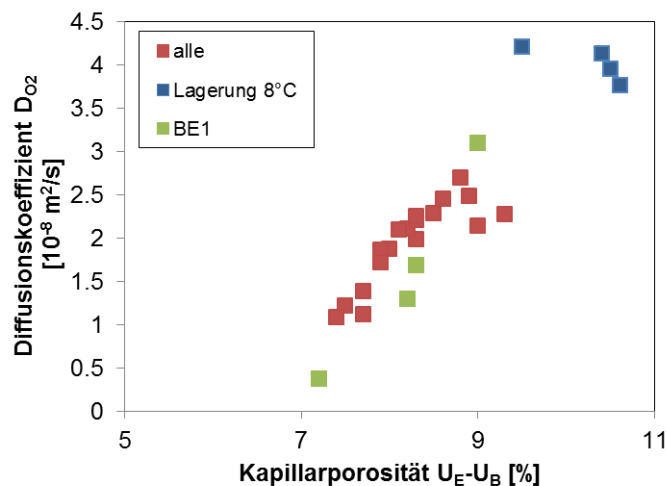


Abb.39 Sauerstoff-Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Kapillarporosität U_E-U_B (BE1: mit alkalibasiertem Beschleuniger hergestellt).

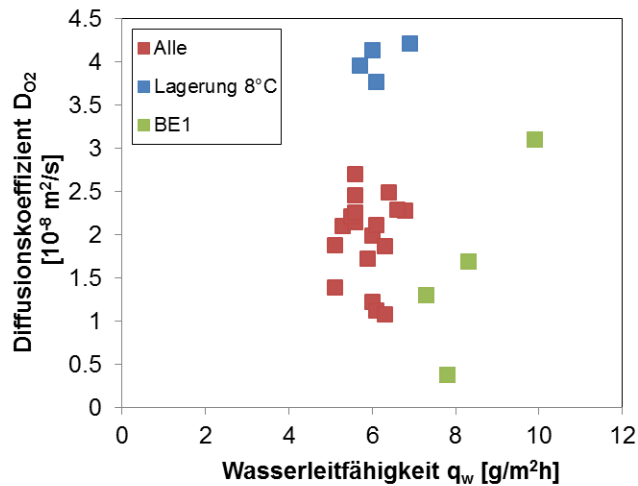


Abb.40 Sauerstoffdiffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Wasserleitfähigkeit (BE1: mit alkalibasiertem Beschleuniger hergestellt).

Der Einfluss des Typs des alkalifreien Beschleunigers und der Zementart auf die Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen (Abb. 41) ist relativ gering. Hingegen hat die Zementsorte einen deutlichen Einfluss auf die Sauerstoffdiffusion (Abb. 42). Wie erwartet führen die Zemente mit silicatischen Zusatzstoffen (CEM II/B-M und CEM III/B) generell zu dichteren Betonen. Hingegen zeigt die Zudosierung von Silikastaub nicht den erwarteten gefügeverdichtenden Effekt.

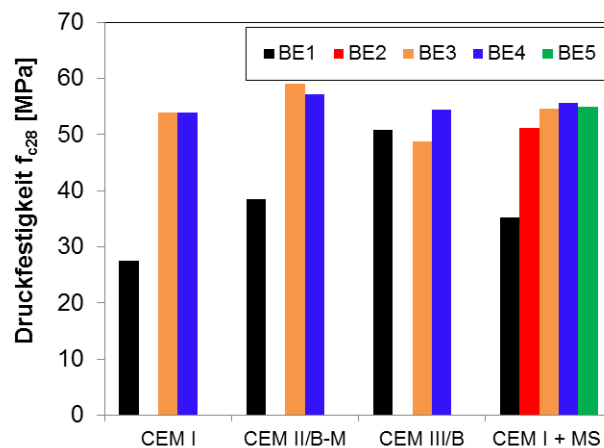


Abb.41 Einfluss der Zementart und verschiedener Beschleunigertypen (BE1: alkalibasiert, BE2-BE5 alkalifrei) auf die Druckfestigkeit von Spritzbeton im Alter von 28 Tagen.

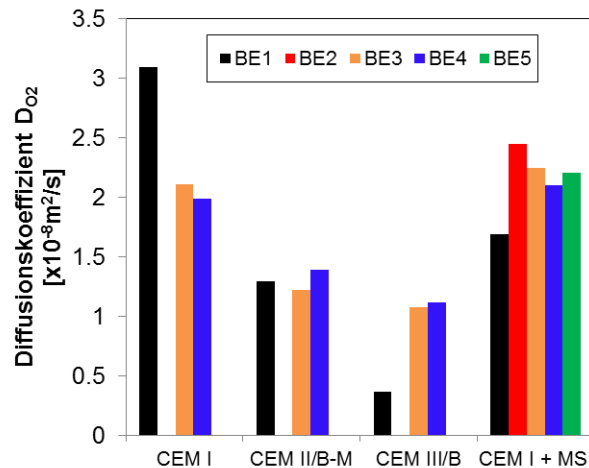


Abb.42 Einfluss der Zementart und verschiedener Beschleunigertypen (BE1: alkalibasiert, BE2-BE5 alkalifrei) auf die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von Spritzbeton.

Die Variation der Applikationsparameter (Applikation 2: höherer Luftdruck von 7 bar statt 5 bar, Applikation 3: grösserer Düsenabstand zur Applikationsfläche von 3 – 3.5 m statt 1.5 – 2 m) zeigt kaum einen Einfluss auf die Druckfestigkeit und einen eher geringen Einfluss auf die Sauerstoffdiffusionsraten. Aufgrund dieser geringen Variabilität kann auf eine gleichbleibend gute Qualität des untersuchten Spritzbetons und auf eine hohe Aussagekraft der Resultate geschlossen werden.

Die Erhöhung der Dosierung des Beschleunigers hat einen leicht negativen Effekt auf die Druckfestigkeit, und erhöht die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten leicht (Abb. 43 und 44). Mögliche Ursachen sind eine zusätzlich beschleunigte Hydratisierung und dadurch begründete höhere Steifigkeit und entsprechend geringere Verdichtung beim Aufprall oder verstärkte Rückpralleffekte.

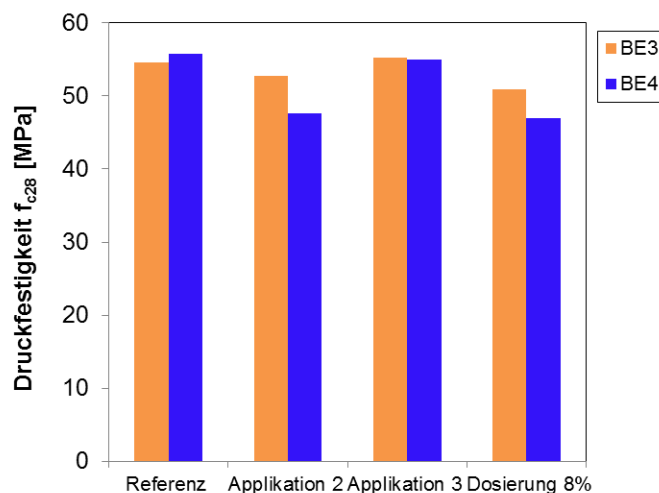


Abb.43 Einfluss der Applikationsparameter und der Beschleunigerdosierung zweier alkalifreier Beschleunigertypen auf die Druckfestigkeit von Spritzbeton im Alter von 28 Tagen unter Verwendung von CEM I mit 8% Silikastaub. Applikation 2: höherer Luftdruck von 7 bar statt 5 bar, Applikation 3: grösserer Düsenabstand zur Applikationsfläche von 3 – 3.5 m statt 1.5 – 2 m.

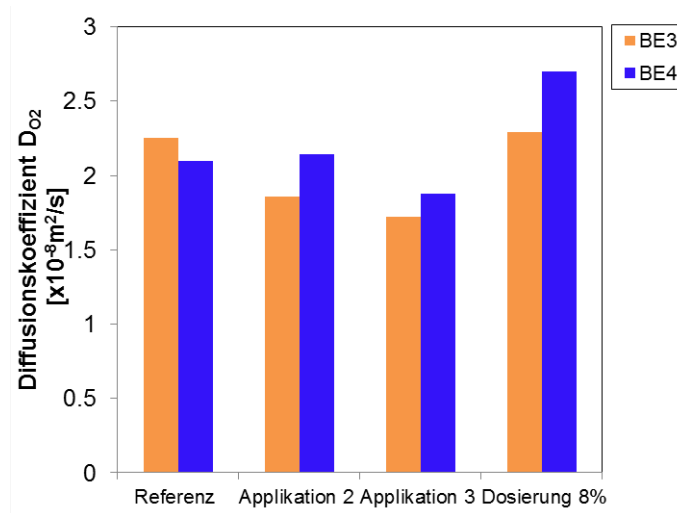


Abb.44 Einfluss der Applikationsparameter und der Beschleunigerdosierung zweier alkalifreier Beschleunigertypen auf die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von Spritzbeton unter Verwendung von CEM I mit 8% Silikastaub.

4.3.3 Sulfatlösungsaufnahme Spritzbeton

Die Sulfatlösungsaufnahme während der Trocknung/Tränkung-Zyklen ist abhängig von den Transporteigenschaften (Abb. 45) resp. der Kapillarporosität (Abb. 46). Allerdings ist die Korrelation (auch nach Berücksichtigung der Lagertemperatur und des Beschleunigertyps BE1) deutlich schwächer als beim Labor(-Spritz)beton. Die gemessenen Lösungsaufnahmen sind tendenziell höher als beim Laborbeton. Ob allenfalls eine Beeinflussung der Resultate durch die Prüfkörperentnahmerichtung (in Bezug zur Spritzrichtung (Einfüllrichtung) vorliegt, konnte nicht abgeklärt werden. Wiederum zeigt Spritzbeton, welcher bei tieferen Temperaturen gelagert wurde, und Spritzbeton, welcher mit einem alkalibasierten Beschleuniger hergestellt wurde, ein etwas anderes Verhalten: Die Kapillarporosität und die Diffusionskoeffizienten bei einer Lagerung bei 8°C respektive die Sulfatlösungsaufnahme beim alkalibasierten Beschleuniger (Ausnahme CEM III) sind tendenziell erhöht.

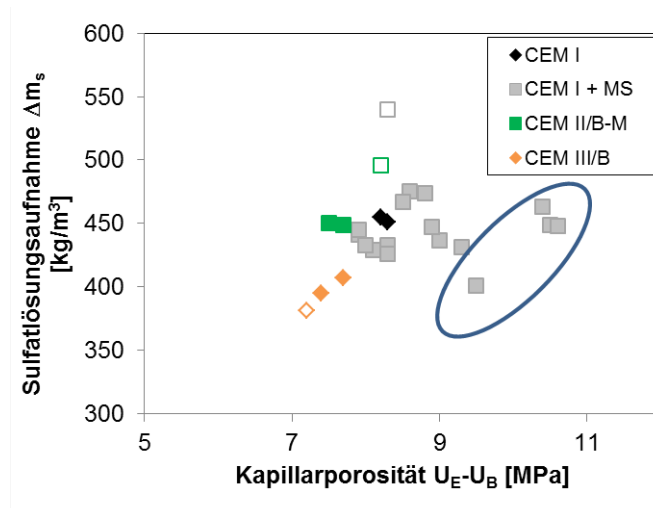


Abb.45 Sulfatlösungsaufnahme während der Sulfatwiderstandsprüfung (Kreis: Lagerung bei 8°C, leere Symbole: alkalibasierter Beschleuniger BE1) in Abhängigkeit von der Kapillarporosität.

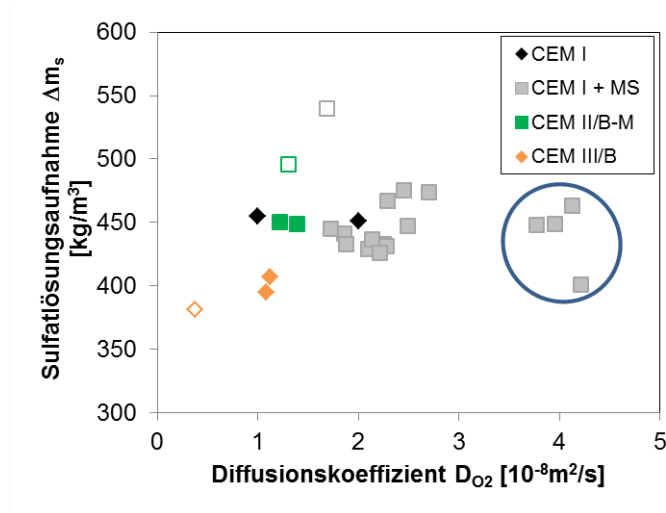


Abb. 46 Sulfatlösungsaufnahme während der Sulfatwiderstandsprüfung (Kreis: Lagerung bei 8°C, leere Symbole: alkalibasierter Beschleuniger BE1) in Abhängigkeit des Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten.

4.3.4 Sulfatdehnung Spritzbeton

Zunächst zeigt sich auch hier wie schon beim im Labor hergestellten Beton ein Zusammenhang zwischen Sulfatdehnung und Sulfatlösungsaufnahme (Abb. 47). Die dort gemachten Aussagen gelten analog auch hier, so zeigt sich wiederum die starke Abhängigkeit der Sulfatdehnung von der verwendeten Zementart. Dies wird auch in der Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Sulfatdehnung (Abb. 48) deutlich. Dort werden die Sulfatdehnungen der mit dem alkalibasierten Beschleuniger BE1 (Natriumaluminat) und den alkalifreien Beschleunigern BE3 und BE4 hergestellten Normal-Spritzbetone ($w/b=0.45$, Dosierung Beschleuniger 6%, Applikation 1, Lagerung 20°C/90%RF) verglichen. BE1 zeigt deutlich höhere Sulfatdehnungen als bei Verwendung der alkalifreien Beschleuniger. Bei Verwendung des Zements CEM III/B ist dieser Unterschied allerdings deutlich weniger auffällig, da der CEM III/B von allen Zementen am wenigsten Klinker enthält und auch am wenigsten AFm-Phasen bildet (letzteres zeigen die XRD/TGA – Analysen an Pasten).

Bei den alkalifreien Beschleunigersystemen zeigt sich eine deutlich positive Beeinflussung des Sulfatwiderstandes durch die Zudosierung von Silikastaub oder der Verwendung von CEM III/B. Bei diesen Zementen bildet sich üblicherweise ein dichtes Mikrogefüge.

Hinsichtlich des Sulfatwiderstandes scheint das Zementssystem CEM I mit zudosierten Silikastaub jedoch bereits durch geringe Mischparameteränderungen instabil zu werden. So kann eine leichte Erhöhung des Wassergehalts (w/b von 0.45 erhöht auf 0.48 oder auch der Beschleunigerdosierung von 6 auf 8%) bereits zu massiv deutlichen Dehnungen führen (Abb. 49 und 50), da sich die Silikastaub-Partikel als Folge geringerer Scherkräfte schlechter dispergieren lassen.

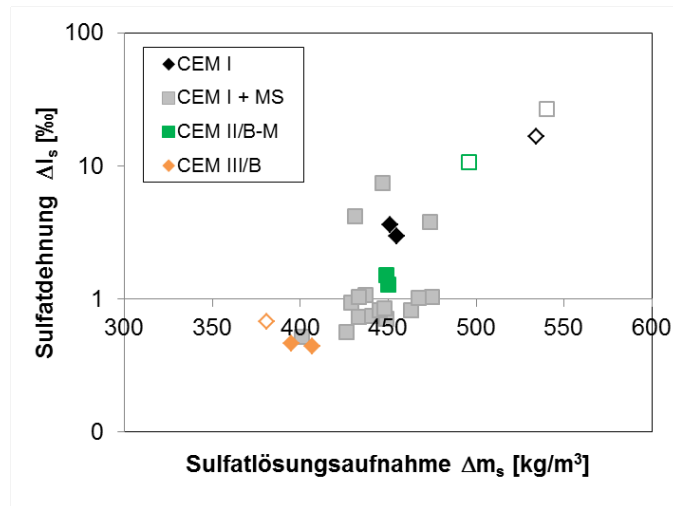


Abb.47 Sulfatdehnung aller Spritzbetone als Funktion der Sulfatlösungsaufnahme (leere Symbole = alkalihaltiger Beschleuniger BE1).

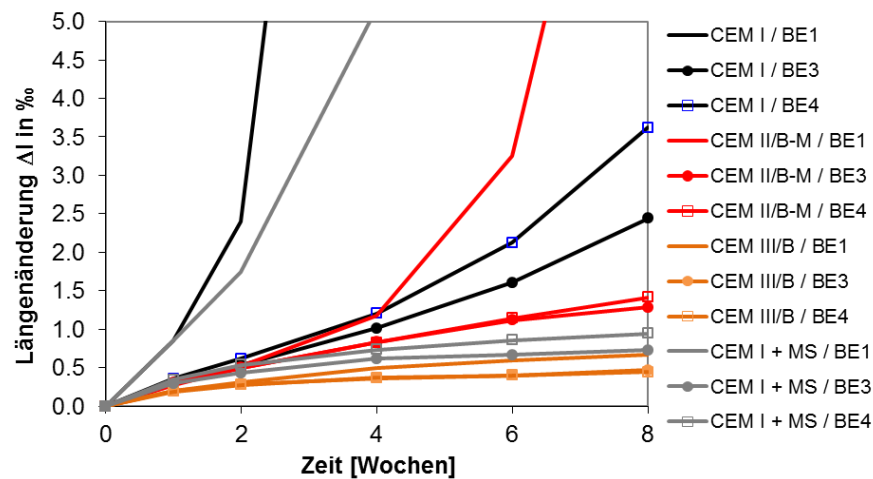


Abb.48 Sulfatdehnung der Spritzbetone ($w/b=0.45$) hergestellt mit 6% Beschleuniger (alkalibasiert: BE1, alkalifrei: BE3 oder BE4).

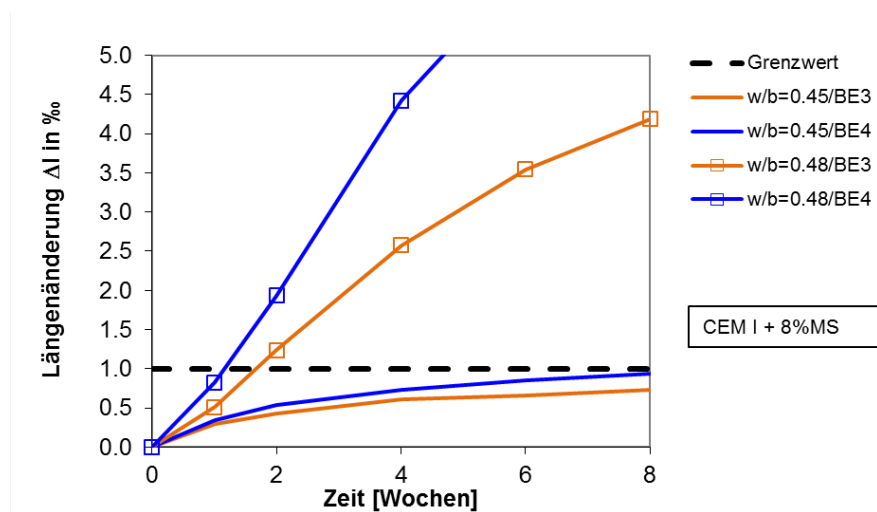


Abb.49 Sulfatdehnungen in Abhängigkeit des Wasser/Bindemittelwerts beim Zementsystem CEM I mit 8% Silikastaub.

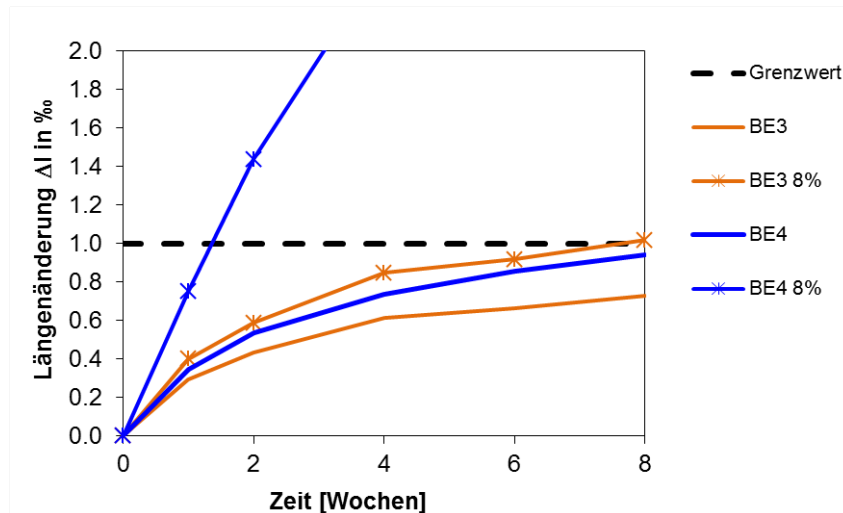


Abb.50 Sulfatdehnungen in Abhängigkeit der Beschleunigerdosierung ($w/b=0.45$) beim Zementssystem CEM I mit 8% Silikastaub.

Der Einfluss verschiedener alkalifreier Beschleuniger (Dosierung 6% v. Bindemittel), der Lager Temperatur und der Applikationsparameter wurde am System CEM I mit 8% Silikastaub ($w/b=0.45$) genauer untersucht (Abb. 51 und 52). Eine leichte Beeinflussung durch den Beschleunigertyp scheint gegeben, jedoch scheint dabei das Aluminium/Sulfatverhältnis nicht der entscheidende Faktor zu sein. Demgegenüber kann keine starke Beeinflussung des Sulfatwiderstandes von den hier untersuchten Lagerbedingungen oder Applikationsvariationen nachgewiesen werden. Anzumerken bleibt, dass die Sulfatwiderstandsprüfung bei allen Proben bei 20°C durchgeführt wurde und somit der Temperatureinfluss ausschliesslich die Lagerung bis zur Prüfung betrifft und entsprechend moderat ausfiel. Trotz variiert Applikationsbedingungen wurde ein qualitativ hochwertiger Spritzbeton hergestellt. Applikationsdefekte und Fehlstellen wurden in den Untersuchungen nicht berücksichtigt. Die Praxis zeigt jedoch, dass gerade aufgrund von Spritzfehlern und inhomogenen Materialverteilungen lokal deutlich sichtbar stärkere Schädigungen auftreten.

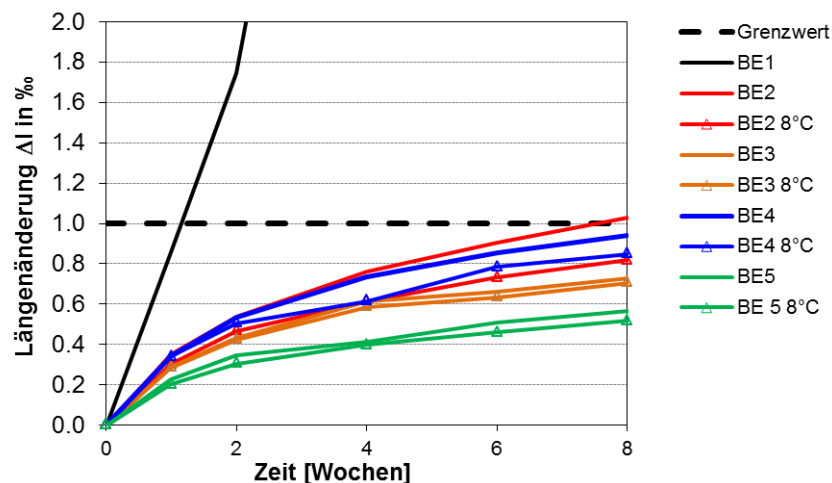


Abb.51 Sulfatdehnungen in Abhängigkeit des Beschleunigertyps und der Lagerung (Dosierung 6%, $w/b=0.45$) beim Zementssystem CEM I mit 8% Silikastaub.

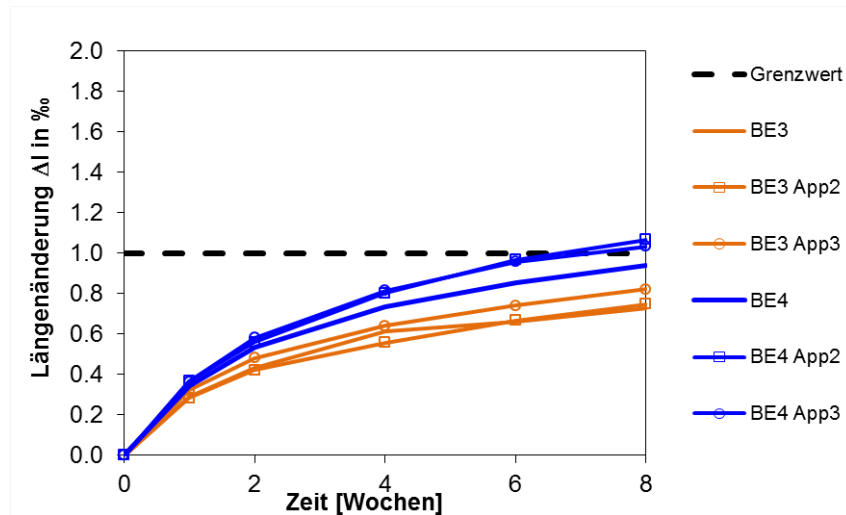


Abb.52 Sulfatdehnungen in Abhängigkeit der Applikationsparameter bei Beschleuniger BE3 und BE4 (Dosierung 6%, $w/b=0.45$) beim Zementsystem CEM I mit 8% Silikastaub.

4.3.5 Dynamischer E-Modul

Eine starke innere Schädigung der Prüfkörper durch die Sulfat-Belastung in der Sulfatwiderstandsprüfung lässt sich anhand des Abfalls des dynamisch (Resonanzfrequenzmethode) gemessenen Elastizitätsmoduls nachweisen. In Abb. 53 ist die Änderung des dyn. E-Moduls von Spritzbeton mit verschiedenen Zementarten und Beschleunigern dargestellt. Ein Vergleich mit den parallel dazu gemessenen Dehnungen (Abb. 54) zeigt, dass ein signifikanter Abfall des E-Moduls in der Sulfatwiderstandsprüfung nur bei sehr grossen Längenänderungen von über 15‰ auftritt (siehe dazu auch Abbildung 81). Dies ist bei allen Spritzbetonen, die mit dem alkalibasierten (Na-Aluminat) Beschleuniger und/oder mit dem Zement CEM I hergestellt wurden, der Fall. Bei den anderen Betonen ist sogar eine leichte Zunahme des E-Moduls, also eine Verdichtung des Gefüges, welches in Verbindung mit der weiter fortschreitenden Hydratation steht, zu beobachten. Dabei kann auch eine Verfüllung des Porensystems mit sekundärem Ettringit zunächst zu einem Anstieg des E-Moduls beitragen.

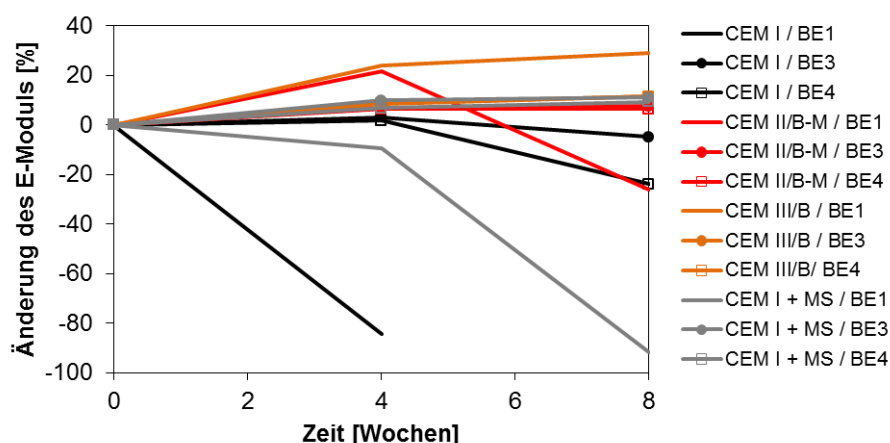


Abb.53 Änderung des dynamischen Elastizitäts-Moduls von Spritzbeton im Verlauf der Sulfatwiderstandsprüfung (Beschleuniger-Dosierung 6%, $w/b=0.45$).

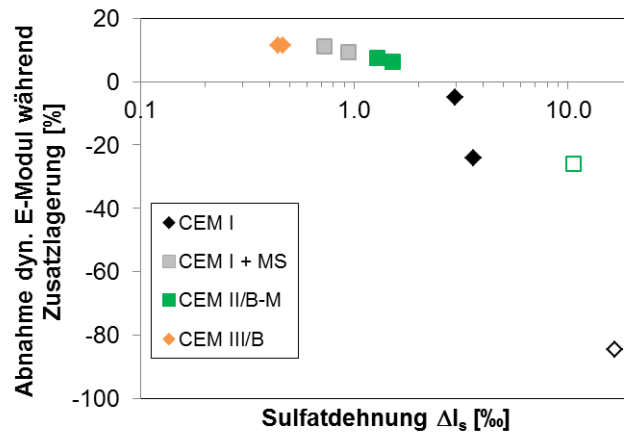


Abb. 54 Veränderung des dynamischen E-Moduls von Spritzbeton in Funktion der Sulfatdehnung (leere Symbole = alkalihaltiger Beschleuniger BE1).

Trotz grosser Dehnungen weit über dem Grenzwert für einen hohen Sulfatwiderstand (Längenänderungen $\leq 1\text{‰}$) ergeben sich im Gefüge der Prüfkörper (Zylinder $\varnothing = 29$ cm, Länge = 148 cm) keine grossen inneren Schäden. Dies ist sicherlich auf das kleinere Grösstkorn (8 mm) im Vergleich zu Ortsbeton (ca. 32 mm) und das anteilmässig grössere Zementsteinvolumen zurückzuführen. Die Verformung erfolgt dadurch mit einem geringeren Behinderungsgrad und homogener.

4.3.6 TGA/XRD

Die chemische Analyse der Interaktion der verschiedenen Zemente mit den unterschiedlichen Beschleunigersystemen wurde detailliert an Zementpasten studiert (Kap. 4.1.2). Es ist interessant und auch wichtig, diese Resultate mit realen Systemen zu vergleichen, da insbesondere die Dynamik und Feuchtebedingungen bei Pasten von realen Systemen abweichen. Dazu wurde die chemische Phasenzusammensetzung von in-situ hergestellten Spritzbetonen mittels Röntgendiffraktion (XRD) und Thermogravimetrie (TGA) untersucht. Zu beachten ist dabei, dass zur Analyse die grossen Körner der Gesteinskörnung aussortiert werden. Nichtsdestotrotz sind weiterhin Anteile der Gesteinskörnung in den Proben enthalten. Dies betrifft hauptsächlich die gefundenen Phasen Quarz, Calcit, Albit, Clinochlor und Muskovit.

Beispielhaft sei zunächst das Spritzbeton-System Zement CEM I in Kombination mit verschiedenen Beschleunigern vor resp. nach einer Sulfatinteraktion (bei der Sulfatwiderstandsprüfung) dargestellt (Abb. 55 und 56). Neben den von der Gesteinskörnung stammenden Anteilen an Quarz, Calcit, Clinochlor, Albit und Muskovit sind in der XRD-Analyse (nur kristalline Phasen ergeben deutliche Röntgenreflexe) die für diesen Zement typischen Phasen Portlandit, Ettringit und Monocarbonat zu erkennen. Bei Verwendung des alkalibasierten Beschleunigers (BE1) ist Ettringit im Vergleich zu den alkalifreien Beschleunigern auch bei den realen Systemen reduziert.

Nach der Sulfatwiderstandsprüfung ergibt sich infolge der Sulfatinteraktion ein deutlich anderes Phasenbild. Ettringit wird zu dominierender Phase, insbesondere beim alkalibasierten Beschleuniger. Die aluminiumhaltigen Monocarbonat- und Hemicarbonatphasen sind weitgehend verschwunden und dienen bei der Ettringitbildung als Aluminium-Quelle. Der Portlanditanteil scheint jedoch kaum verändert zu sein.

Beim Spritzbeton basierend auf Zement CEM III/B und verschiedenen Beschleunigern (Abb. 57 und 58) ergibt sich ohne Sulfatinteraktion wiederum die erwartete Phasenzusammensetzung. Die Hydratphase Ettringit ist wiederum vorhanden, allerdings deutlich reduziert beim alkalibasierten Beschleuniger BE1. Dazu kommen Mono- und etwas deutlicher Hemicarbonat. Portlandit ist im Vergleich zu CEM I bei den alkalifreien

Systemen (BE3 und BE4) kaum, beim System BE1 in deutlich geringeren Anteilen vorhanden. Nach der Sulfatinteraktion lässt sich etwas mehr Ettringit erkennen. Vor Allem Hemicarbonat ist nach der Sulfatwiderstandsprüfung sichtbar reduziert. Beim alkalibasierten Beschleuniger bleibt Portlandit erhalten.

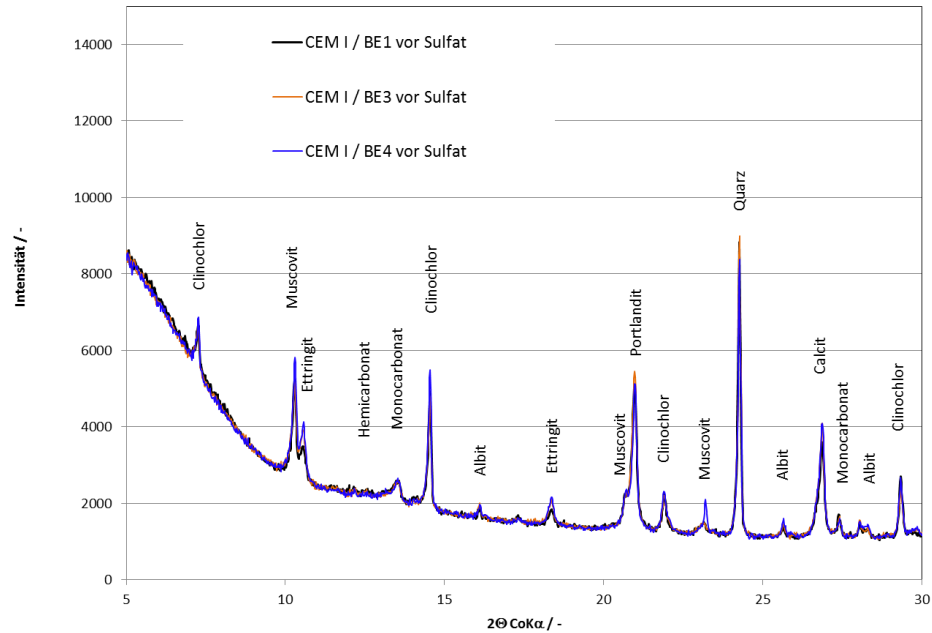


Abb.55 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I und verschiedenen Beschleunigern ohne Sulfatinteraktion (parallel im Klima bei 20°C/90%RF gelagert).

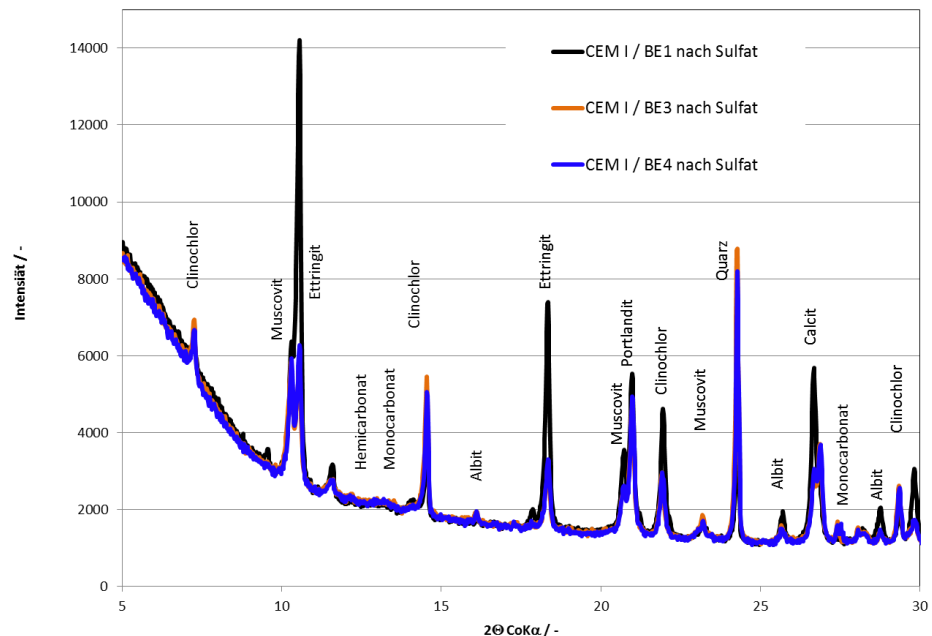


Abb.56 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I und verschiedenen Beschleunigern nach Sulfatinteraktion in der Sulfatwiderstandsprüfung.

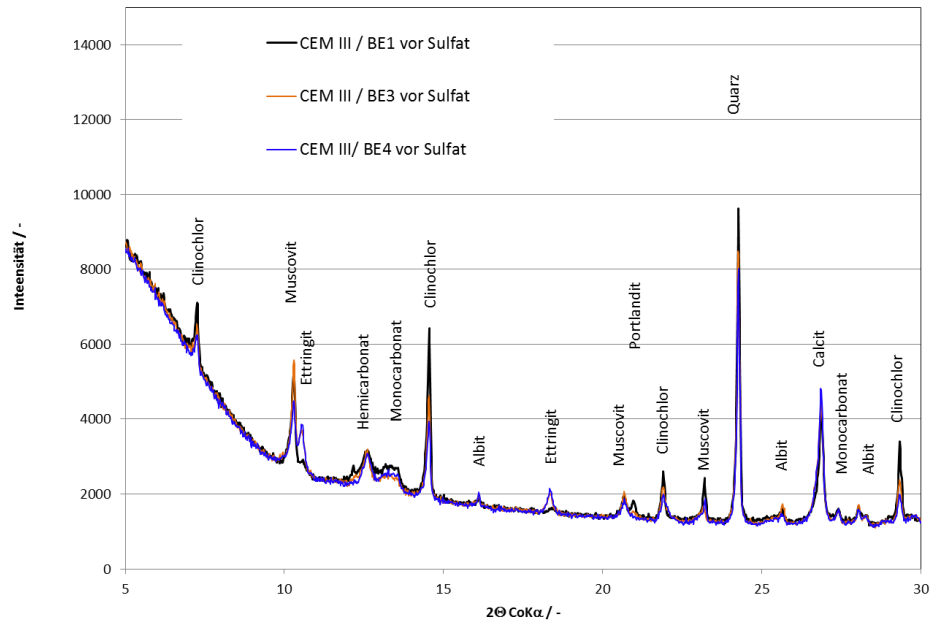


Abb.57 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM III/B und verschiedenen Beschleunigern ohne Sulfatinteraktion (parallel im Klima bei 20°C/90%RF gelagert).

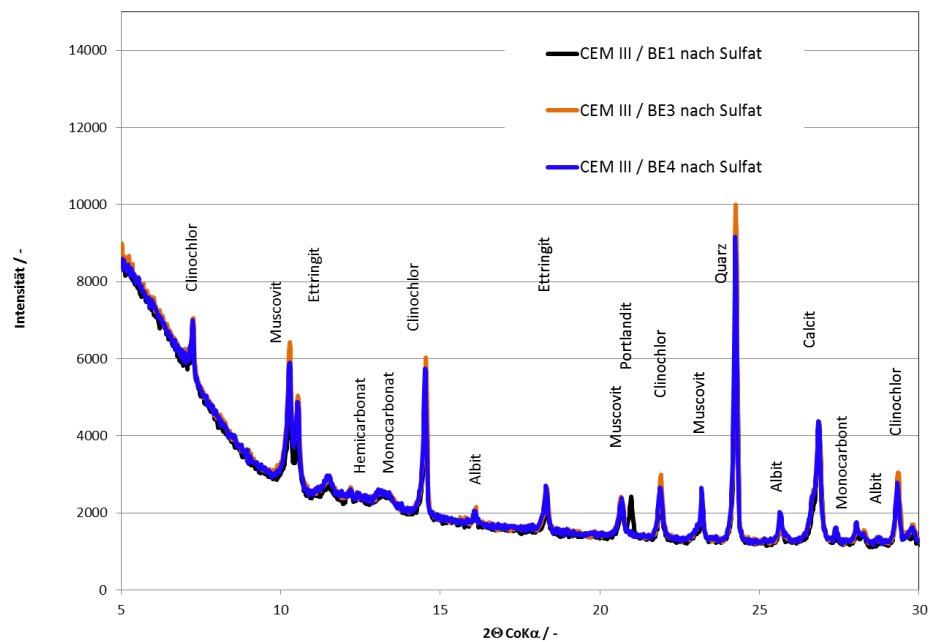


Abb.58 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM III/B und verschiedenen Beschleunigern nach Sulfatinteraktion in der Sulfatwiderstandsprüfung.

Die verschiedenen Zemente, in Kombination mit dem alkalifreien Beschleuniger BE4, zeigen auch in der Thermogravimetrie eine zementtypische Phasenzusammensetzung (Abb. 59). Bei CEM III/B ist Portlandit praktisch nicht vorhanden. Im System CEM I mit Silikastaub ist der Gehalt an Portlandit aufgrund der puzzolanischen Reaktion des Silikastaubs in Übereinstimmung mit den Versuchen an Pasten (siehe Abbildung 16) geringer als beim reinen CEM I. Bei 8% Silikastaub, welcher nicht vollständig reagiert, sollte allerdings immer noch Portlandit vorhanden sein (siehe auch Modellierung). Da der Beschleuniger als Aluminiumquelle dient, sind Ettringit- und allenfalls auch Monocarbonatanteile erhöht. Nach der Sulfatinteraktion ist Monocarbonat weitgehend verschwunden, und die Ettringitanteile werden noch dominanter. Portlandit bleibt (falls schon vorher vorhanden) im gleichen Umfang erhalten.

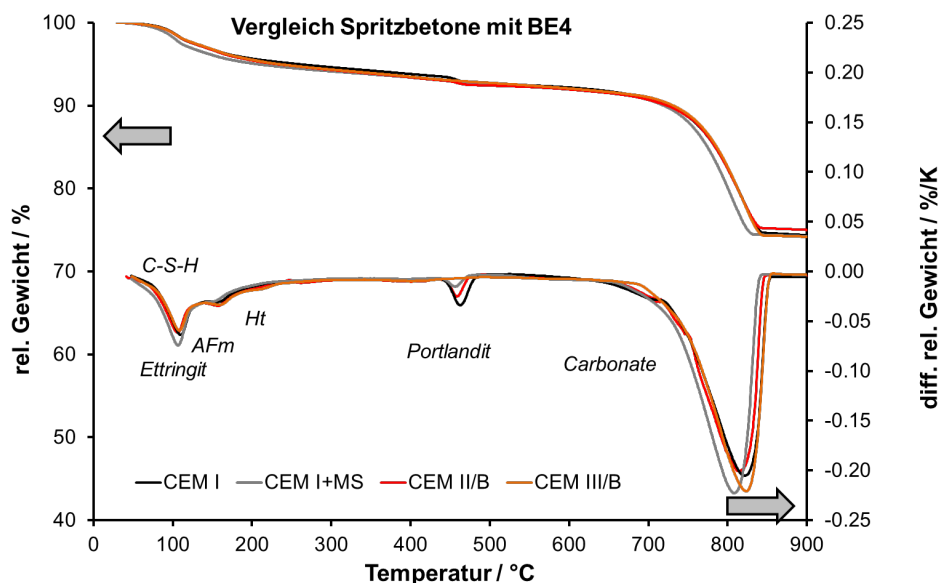


Abb.59 TGA-Analyse von Spritzbeton: Einfluss des verwendeten Zementtyps mit alkalifreiem Beschleuniger BE4 ohne Sulfatinteraktion (parallel im Klima bei 20°C/90%RF gelagert).

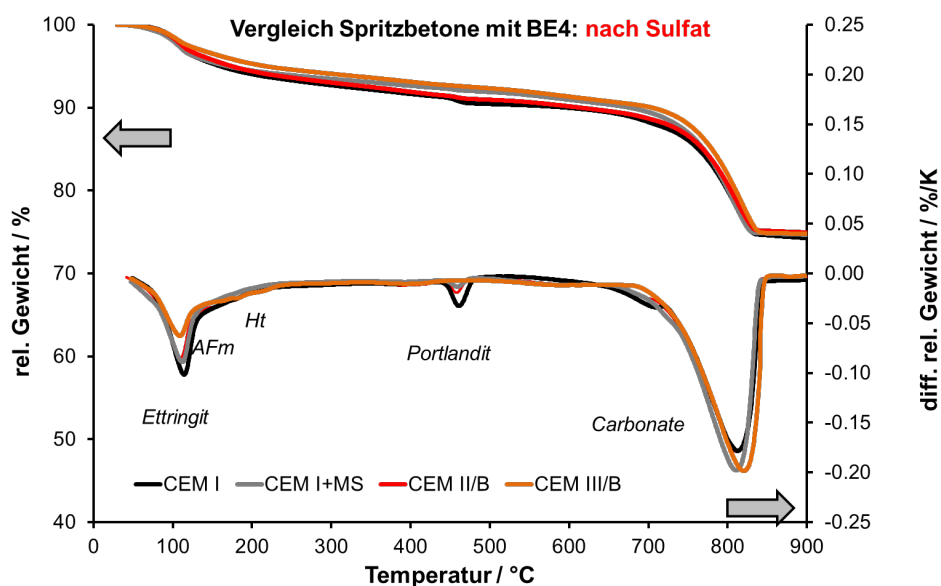


Abb.60 TGA-Analyse von Spritzbeton: Einfluss des verwendeten Zementtyps mit alkalifreiem Beschleuniger BE4 nach Sulfatinteraktion in der Sulfatwiderstandsprüfung.

4.3.7 Mikroskopie

Bei den analysierten, mit 6% BE4 hergestellten Betonen weist der Beton mit CEM III/B den tiefsten Schwefelgehalt und die tiefste Sulfatdehnung auf (Abb. 61). Trotz vergleichbarem Schwefelgehalt wie die Betone mit CEM II/B und CEM I+MS dehnt sich der Beton mit CEM I stärker aus.

Diese Feststellung deckt sich nicht mit dem Laborbeton, bei dem alle Betone mit CEM I+MS höhere Sulfatdehnungen aufweisen, als die Betone aus CEM I. Ein möglicher Grund ist, dass durch den Spritzvorgang die Anzahl der immer noch vorhandenen Silikastaub-Agglomerate (s. unten) reduziert wurde.

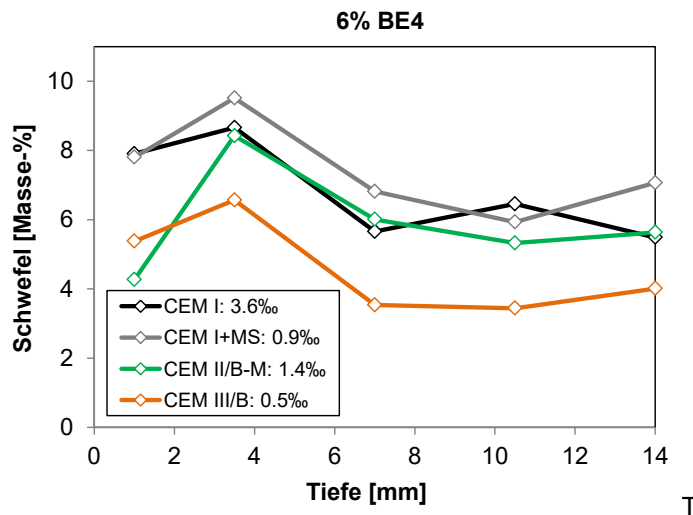


Abb.61 Schwefelgehalt verschiedener Betone mit 6 Masse-% BE4 als Funktion der Prüfkörpertiefe.

Während eine Erhöhung des w/z zu keinem höheren Schwefelgehalt führt, ist eine Erhöhung der Beschleuniger-Dosierung mit einer Veränderung des Schwefelprofils verbunden. Im ersten Fall muss beachtet werden, dass im Randbereich (Tiefe von 1 mm) der Schwefelgehalt durch den auslaugungsbedingten pH-Abfall bereits stark reduziert ist und auch in einer Tiefe von 3.5 mm dieses Phänomen den Schwefelgehalt vor allem beim Beton mit dem höheren w/z bereits reduziert haben könnte. Beim Beton mit der höheren Beschleunigerdosierung ist die Reduktion des ursprünglichen Schwefelgehalts deutlich.

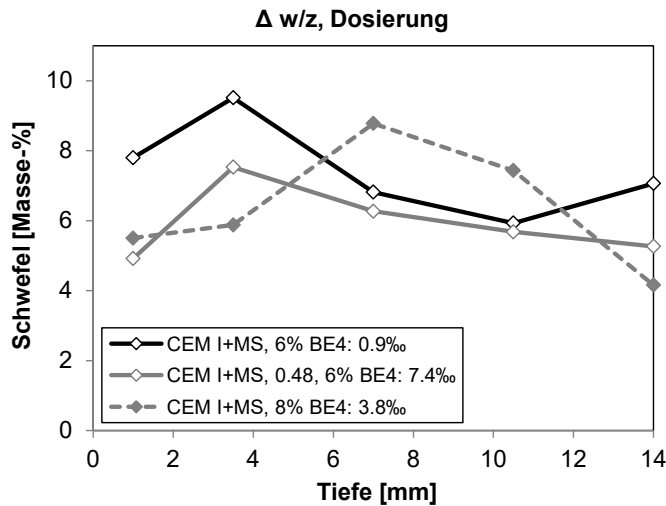


Abb.62 Schwefelgehalt verschiedener Betone mit 6 BE4 und unterschiedlicher w/z als Funktion der Prüfkörpertiefe.

In allen untersuchten Spritzbetonen können mit Ettringit verfüllte Risse beobachtet werden (Abb. 63). Dies ist beim Laborbeton nur in Fällen mit Dehnungen deutlich über dem Grenzwert der Fall. Die Ursache dafür ist nicht klar, könnte aber in der herstellungsbedingten, lagigen Struktur des Spritzbetons liegen.

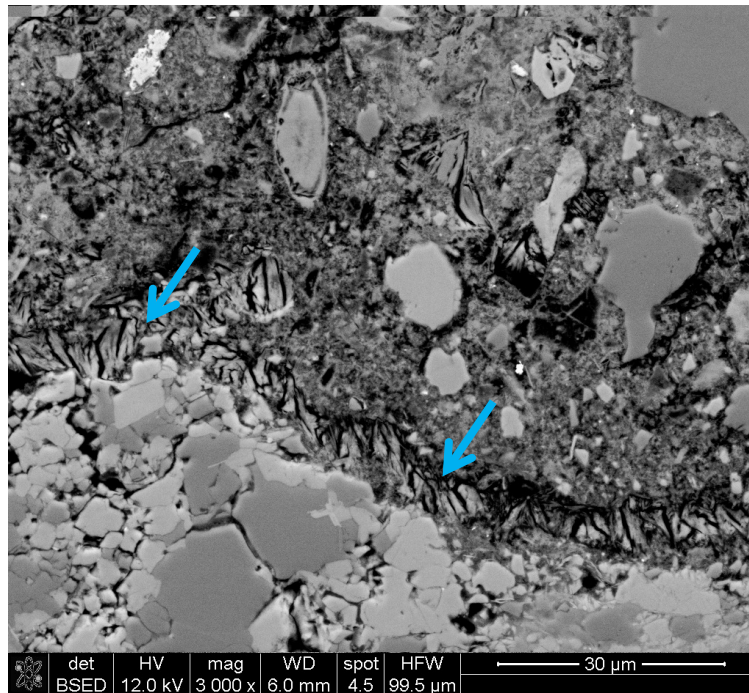


Abb.63 Ettringitader (blaue Pfeile) entlang der Kontaktzone von Gesteinskorn und Zementstein. Beton mit CEM II/B-M und w/z 0.45.

In den Betonen mit CEM I+MS sind wiederum grosse Silikastaub-Agglomerate vorhanden (Abb. 64). Auch hier zeigt die Mikrostruktur eindeutig, dass sie an einer expansiven AAR beteiligt sein können. Der Natriumgehalt übertrifft den Kaliumgehalt um das 10-fache, was den Beobachtungen im Laborbeton entspricht.

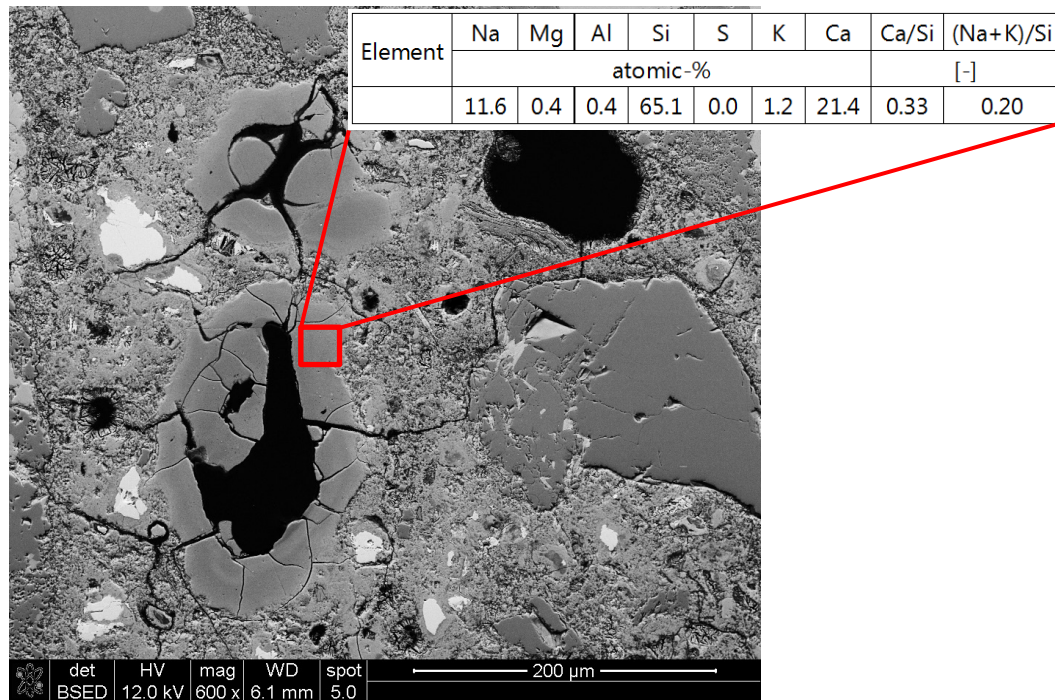


Abb.64 Silikastaub-Agglomerate mit radial in den Zementstein hinauslaufenden Rissen. Beton mit CEM I+MS, 6% BE4 und w/z 0.45. Die Tabelle zeigt die Zusammensetzung des mit der Betonporenlösung reagierten Silikastaubs.

Die Analyse der Luft- und Verdichtungs-poren zeigt einige Unterschiede zwischen Labor- und Spritzbeton. Die Form der Poren im Laborbeton weist keine Anisotropie auf, während die Spritzbetone tendenziell eine Verformung grösserer Poren senkrecht zur Spritzrichtung (senkrecht zur Längsachse der Proben) aufweisen. Die Verteilung der Poren ist in der untersuchten Schnittfläche relativ inhomogen, weshalb die Repräsentativität der gezeigten Schnitte fraglich ist. Trotzdem wurde eine Analyse des Porenvolumens und der Porengrössenverteilung vorgenommen (Abb. 66). Beide Parameter schwanken relativ stark. Mit Ausnahme des Laborbetons aus CEM I und 6% BE4 ist der Gehalt an Poren in den Laborbetonen grösser als in den Spritzbetonen. Hier liegt der Unterschied vor allem beim Anteil an den Luftporen < 50-100 µm, die bei den Laborbetonen grösser ist. Dies zeigt sich auch beim Beton mit CEM I und 6% BE4, der eine den Spritzbetonen vergleichbares Porenvolumen aber einen höheren Anteil an Luftporen < 50-100 µm aufweist. Dieser Unterschied scheint generell durch das Herstellungsverfahren bedingt zu sein.

Der beiden einzigen systematischen Unterschiede zwischen Labor- und Spritzbeton betreffen die Schwefelprofile und die Luftporengrösse. Im Gegensatz zum Laborbeton zeigen alle untersuchten Spritzbetone einen Abfall des Schwefelgehaltes am Rand. Dies ist durch das Auslaugen des Zementsteins mit einer entsprechenden pH-Senkung und der Destabilisierung von Ettringit zu erklären. Bedingt durch die Herstellungsart ist der Anteil an Luftporen < 50-100 µm beim Spritzbeton deutlich kleiner als beim Laborbeton. Ansonsten gelten beim Spritzbeton dieselben bereits in Kapitel 4.2.5 aufgeführten Schlussfolgerungen.

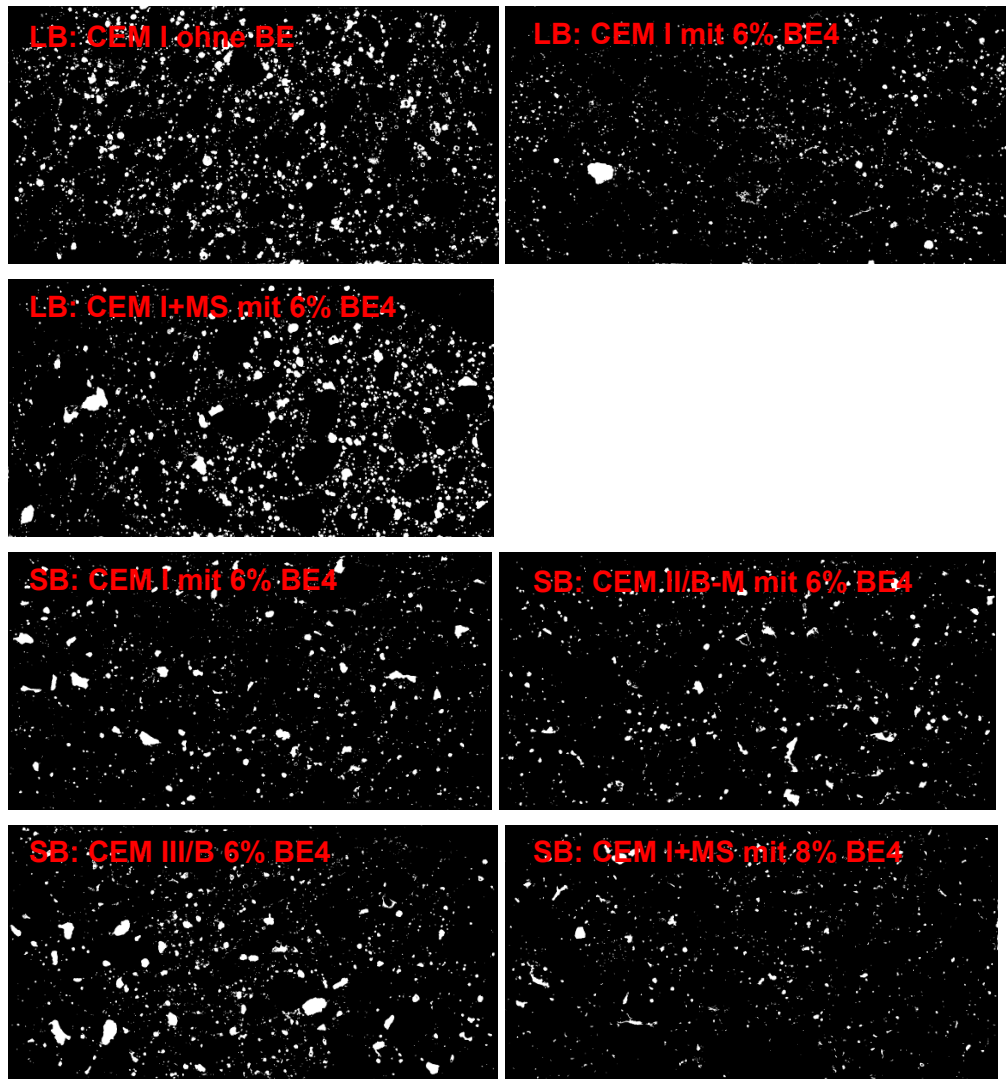


Abb.65 Segmentierte Luft- und Verdichtungsporen von drei Laborbetonen (LB) und vier Spritzbetonen (SB / Abmessung der Proben: 50 x 100 mm²).

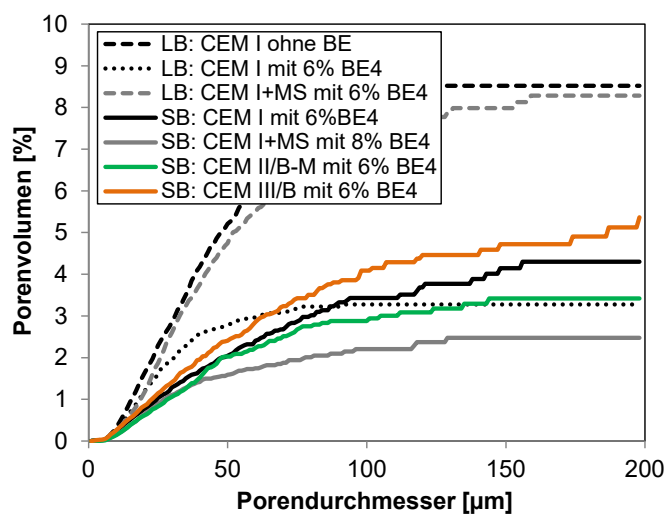


Abb.66 Porenvolumen als Funktion des Porendurchmessers von verschiedenen Labor- und Spritzbetonen.

4.4 Thermodynamische Modellierung

Wie in Kapitel 3.5.6 beschrieben, erfolgte die thermodynamische Modellierung in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurden die zeitlichen Phasenveränderungen während der Hydratation berechnet. Im zweiten Schritt wurde analog zu [55] auf Basis der Phasenzusammensetzung nach 28 Tagen die Veränderungen im Phasenbestand im Kontakt mit einer zunehmenden Menge an 5%iger Natriumsulfatlösung berechnet. Die Modellierungen beschränkten sich auf die Bindemittel CEM I, CEM I+MS und CEM I SR, sowie die Beschleuniger BE1 und BE4 und die Referenz ohne Beschleuniger. Die experimentellen Daten zu den fünf modellierten Systemen finden sich in Kapitel 4.1.2 (Abbildungen 13-17).

Beim CEM I ohne Beschleuniger treten mit zunehmender Hydratation die aus der Literatur bekannten Phasenveränderungen (Abb. 67, dargestellt als Volumina) auf (siehe u.a. [61]. Der Zement wird mit der Zeit aufgelöst, und es bilden sich unter Verbrauch der flüssigen Phase (Porenlösung) die Hydratphasen Ettringit, C-S-H und Calciumhydroxid (Portlandit). Wenn der Sulfatträger (Calciumsulfate, u.a. Gips) aufgebraucht ist, bildet sich aus dem Aluminat des Zementes unter Verbrauch von Calcit Monocarbonat (eine AFm-Phase). Als weiteres Hydratationsprodukt tritt etwas Hydrotalcit auf (ein Magnesiumaluminat-Hydrat). Die modellierten Daten stimmen mit den experimentellen Daten (Abb. 13) überein, mit der Ausnahme, dass sich im Experiment neben Monocarbonat auch Hemicarbonat bildet. Die Ursache hierzu liegt in der langsamen Bildungskinetik des Monocarbonats [76], so dass sich zunächst bei der Reaktion des Aluminats mit Calcit Hemicarbonat bildet, und sich erst später unter weiterer Aufnahme von Carbonat Monocarbonat bildet.

Bei der Interaktion mit Sulfatlösung finden Phasenveränderungen, analog zu denen von [55] beschrieben, statt. Zunächst reagieren die AFm-Phasen (hier: Monocarbonat) mit dem Sulfat unter Bildung von zusätzlichem Ettringit. Die Bildung von zusätzlichem Ettringit unter Verbrauch der AFm-Phasen wurde auch experimentell gefunden (Abb. 13). Bei einer weiteren Erhöhung der Menge an Sulfatlösung wird der Portlandit ausgelaugt, und es fällt Gips aus. Dabei verändert sich die Menge an Ettringit nicht. Die Bildung von geringen Mengen Gips wurde mittels XRD experimentell nachgewiesen. Aus den Volumina der Phasen lassen sich die Volumenveränderungen des gesamten Systems berechnen. Im Fall des CEM I ohne Beschleuniger resultiert eine theoretische maximale Volumenzunahme der Hydratphasen um 14% (Ettringitbildung) bzw. 29% (zusätzliche Bildung von Gips).

Abb. 68 zeigt die Phasenveränderungen bei der Hydratation des CEM I in Gegenwart von 6% alkalibasiertem Beschleuniger BE1. Auch hier wird eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abb. 14) gefunden. Es bilden sich wie erwartet C-S-H und Portlandit. Aufgrund der hohen Alkalikonzentration ist Ettringit nicht stabil [72], und es bildet sich eine AFm-Phase (Monosulfat). Die Bildung der AFm-Phase erfolgt bereits direkt zu Beginn der Hydratation, da durch das hinzugefügte Al aus dem Beschleuniger und die Calciumsulfate bzw. Calciumoxid/hydroxid aus dem Zement die erforderlichen Reaktionspartner vorhanden sind. Experimentell wurden nur sehr geringe Mengen Ettringit gefunden (konsistent mit dem Auftreten von Ettringit in der Modellierung). Monosulfat wurde mit XRD nicht detektiert (vermutlich weil es röntgenamorph ist), mittels TGA können aber AFm-Phasen nachgewiesen werden. Zu späteren Hydratationszeiten wird das Auftreten von Monocarbonat berechnet (im Experiment überwiegend Hemicarbonat). Auf die Menge an C-S-H und Portlandit hat der Beschleuniger nur einen geringen Einfluss.

Bei Lagerung in Sulfatlösung reagieren Monosulfat und Monocarbonat zu Ettringit, welcher in wesentlich höheren Mengen auftritt als in der Probe ohne Beschleuniger. Dies ist konsistent mit den experimentellen Daten (Abb. 14). Bei noch höheren Mengen an Sulfatlösung wird ebenfalls eine Gipsbildung modelliert, die aber experimentell nicht gefunden wurde. Aufgrund des deutlichen höheren Volumens an Ettringit wird auch eine deutlich grössere theoretische Volumenzunahme der Hydratphasen im Vergleich zur Probe ohne Beschleuniger berechnet (25% anstelle 14% bei Bildung von Ettringit, bzw. 40% anstelle 29% bei zusätzlicher Bildung von Gips). Diese stärkere Volumenzunahme kann

die Zerstörung der Prüfkörper mit dem alkalibasierten Beschleuniger BE1 in den Pasten- und Betonversuchen erklären.

Im CEM I mit 6% alkalifreiem Beschleuniger BE4 ist Ettringit dagegen stabil (Abb. 69), was mit den experimentellen Daten (Abb. 15) übereinstimmt. Da der Beschleuniger neben Al auch Sulfat enthält, bildet sich bereits zu Beginn der Hydratation Ettringit unter Verbrauch des Calciums aus den Calciumsulfaten bzw. Calciumoxid/hydroxid des Zementes. Weiterhin werden zu Beginn der Hydratation geringe Mengen $\text{Al}(\text{OH})_3$ berechnet. Im weiteren Verlauf der Hydratation bilden sich C-S-H und Portlandit, sowie Monocarbonat.

Bei Interaktion mit Sulfatlösung ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der gleiche Trend wie beim CEM I ohne Beschleuniger festzustellen. Aus den AFm-Phasen (hier Monocarbonat) bildet sich zusätzlicher Ettringit, bei noch höheren Mengen an Sulfatlösung bildet sich Gips. Die theoretisch berechnete Volumenzunahme beträgt 14% (Ettringitbildung) bzw. 26% (zusätzliche Gipsbildung) und ist somit in Bezug auf Ettringitbildung ähnlich wie beim CEM I ohne Beschleuniger. Dies hängt damit zusammen, dass der Beschleuniger auch signifikante Anteile an Sulfaten enthält, welche zur Erhöhung der Ettringitmenge beitragen. Im Gegenzug bildet sich im Vergleich zum CEM I ohne Beschleuniger etwas weniger Monocarbonat, welches in Kontakt mit der Sulfatlösung zu Ettringit reagieren kann.

Abb. 70 zeigt den Hydratationsverlauf des CEM I mit 8% Silikastaub unter Zusatz von 6% alkalifreiem Beschleuniger BE4. Es bilden sich dieselben Phasen wie bei der Probe ohne Silikastaub, jedoch ist die Menge an C-S-H grösser und an Portlandit geringer als in der Probe ohne Silikastaub. Silikastaub kann an der Hydratation des Bindemittels teilnehmen, indem es unter Verbrauch des Portlandits zu C-S-H-Phasen reagiert. Der Portlanditverbrauch ist in der TGA erkennbar. Die modellierten Daten stimmen mit der Ausnahme, dass neben Monocarbonat auch Hemicarbonat gefunden wird, mit den Experimenten (Abb. 16) überein.

Die Sulfatlagerung führt zu einer Ettringitbildung aus dem Monocarbonat und zu einer anschliessenden Gipsbildung bei höheren Mengen Sulfatlösung. Die maximale Volumenzunahme beträgt 13% (Ettringitbildung) bzw. 19% (zusätzliche Gipsbildung) und ist damit in Bezug auf Ettringitbildung etwas geringer als für den CEM I mit BE4.

Der CEM I SR hat im Vergleich zum CEM I im Wesentlichen zwei Besonderheiten. Zum einen enthält er eine geringere Menge an Aluminat und eine höhere Menge an Ferratphase. Zum anderen ist nur eine geringe Menge Calcit vorhanden. Die geringere Menge an Aluminatphase resultiert im System mit 6% des alkalifreien Beschleunigers BE4 in einer geringeren Menge an Ettringit (Abb. 71), was mit den experimentellen Daten (Abb. 17) gut übereinstimmt. Weiterhin hat die geringere Menge an Calcit zur Folge, dass nicht nur Monocarbonat, sondern in Übereinstimmung mit [61] auch das carbonatärmere Hemicarbonat und das carbonatfreie Monosulfat als Hydratationsprodukte auftreten. Experimentell sind Hemicarbonat und Monosulfat nach 28 Tagen mittels XRD nachweisbar.

Bei Lagerung in Sulfatlösung finden die analogen Reaktionen wie bei den anderen Systemen statt, d.h. Ettringitbildung aus den AFm-Phasen, und anschliessend eine Gipsbildung. Die Volumenzunahme ist mit 12% (Ettringitbildung) bzw. 24% (zusätzliche Gipsbildung) etwas geringer als beim CEM I mit BE4, da entsprechend weniger Aluminat im System ist.

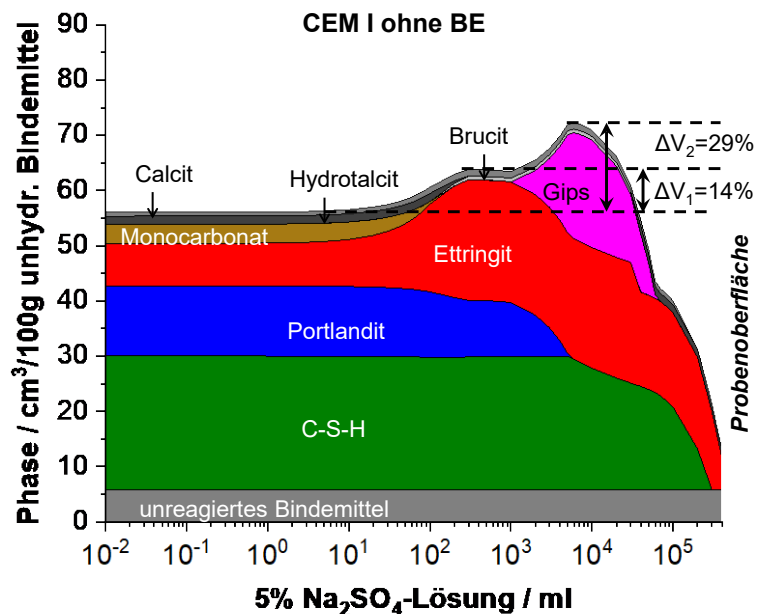
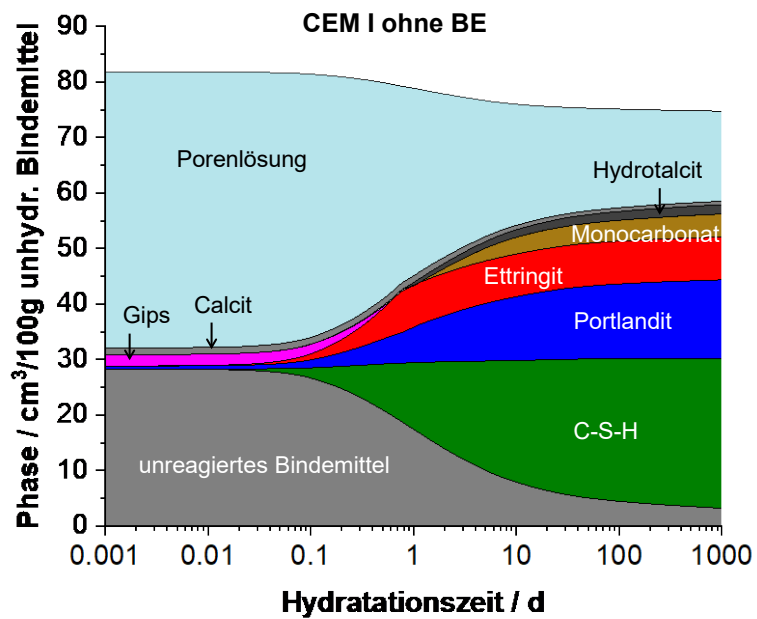


Abb.67 Thermodynamische Modellierung des CEM I. Oben: Modellierung des Hydrationsverlaufs. Unten: Modellierung der Phasenveränderungen bei Einlagerung in Natriumsulfatlösung. Die Phasenzusammensetzung am linken Rand der Grafik (geringe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation im Inneren des Prüfkörpers; die Phasenzusammensetzung am rechten Rand der Grafik (hohe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation an der Oberfläche des Prüfkörpers im Kontakt mit der Natriumsulfatlösung.

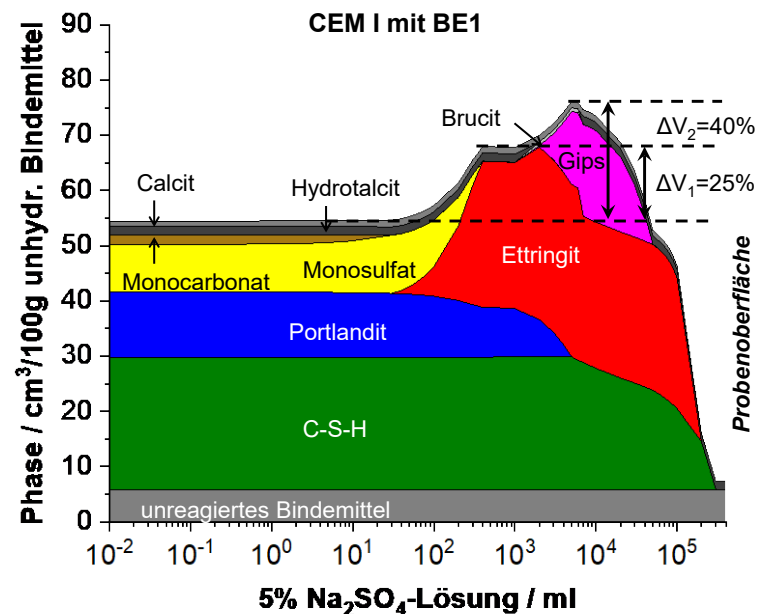
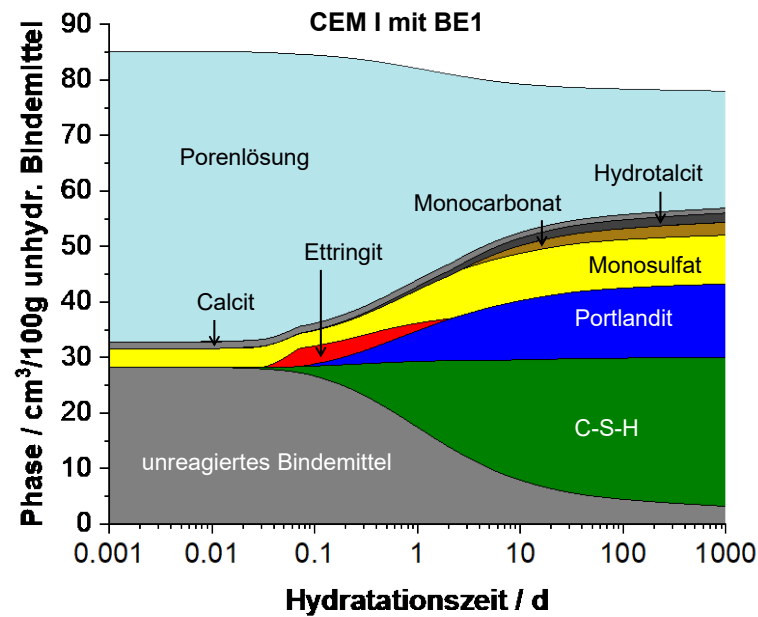


Abb.68 Thermodynamische Modellierung des CEM I mit alkalibasiertem Beschleuniger BE1. Oben: Modellierung des Hydratationsverlaufs. Unten: Modellierung der Phasenveränderungen bei Einlagerung in Natriumsulfatlösung. Die Phasenzusammensetzung am linken Rand der Grafik (geringe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation im Inneren des Prüfkörpers; die Phasenzusammensetzung am rechten Rand der Grafik (hohe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation an der Oberfläche des Prüfkörpers im Kontakt mit der Natriumsulfatlösung.

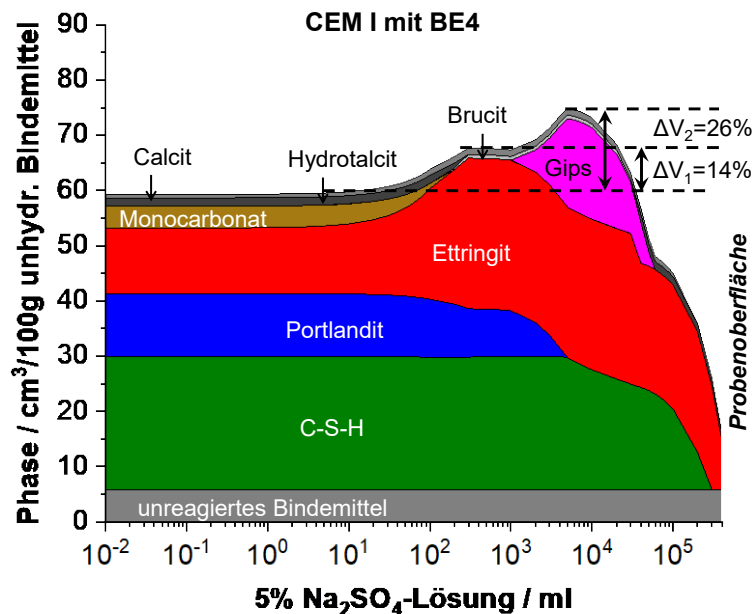
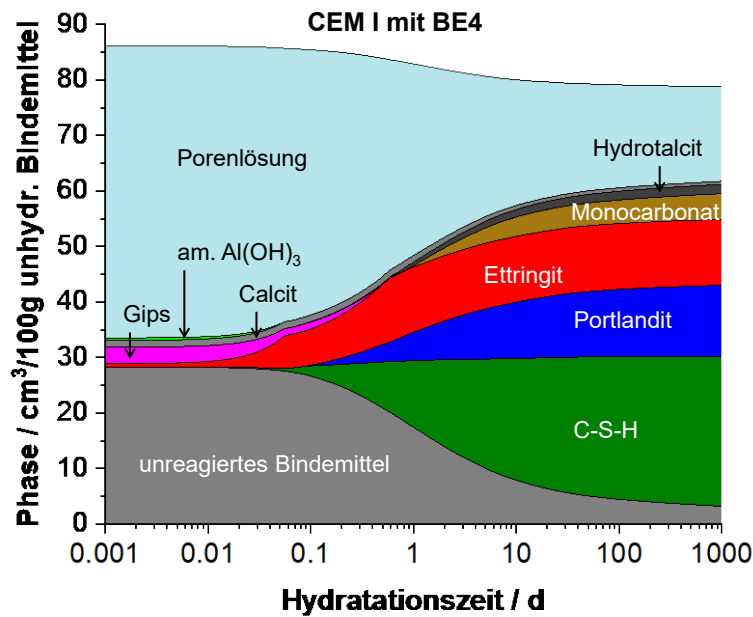


Abb.69 Thermodynamische Modellierung des CEM I mit alkalifreiem Beschleuniger BE4. Oben: Modellierung des Hydratationsverlaufs. Unten: Modellierung der Phasenveränderungen bei Einlagerung in Natriumsulfatlösung. Die Phasenzusammensetzung am linken Rand der Grafik (geringe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation im Inneren des Prüfkörpers; die Phasenzusammensetzung am rechten Rand der Grafik (hohe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation an der Oberfläche des Prüfkörpers im Kontakt mit der Natriumsulfatlösung.

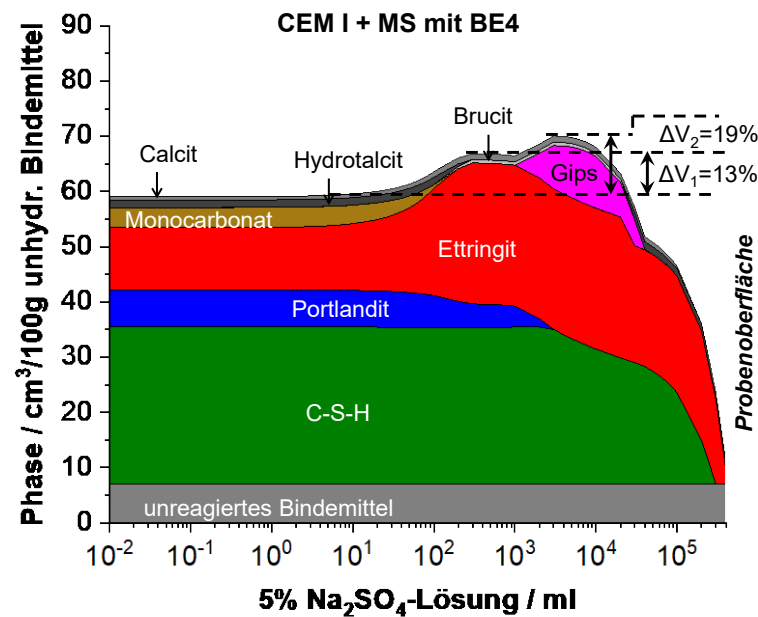
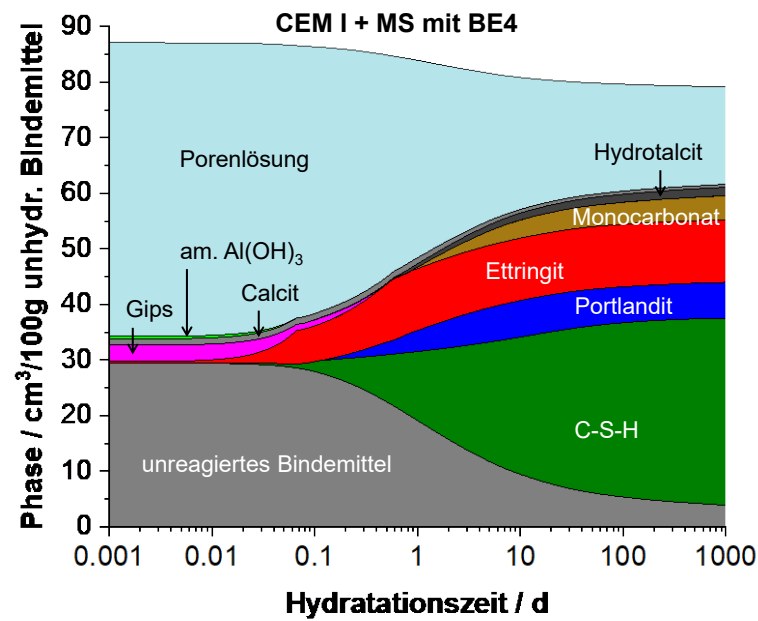


Abb.70 Thermodynamische Modellierung des CEM I+MS mit alkalifreiem Beschleuniger BE4. Oben: Modellierung des Hydratationsverlaufs. Unten: Modellierung der Phasenveränderungen bei Einlagerung in Natriumsulfatlösung. Die Phasenzusammensetzung am linken Rand der Grafik (geringe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation im Inneren des Prüfkörpers; die Phasenzusammensetzung am rechten Rand der Grafik (hohe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation an der Oberfläche des Prüfkörpers im Kontakt mit der Natriumsulfatlösung.

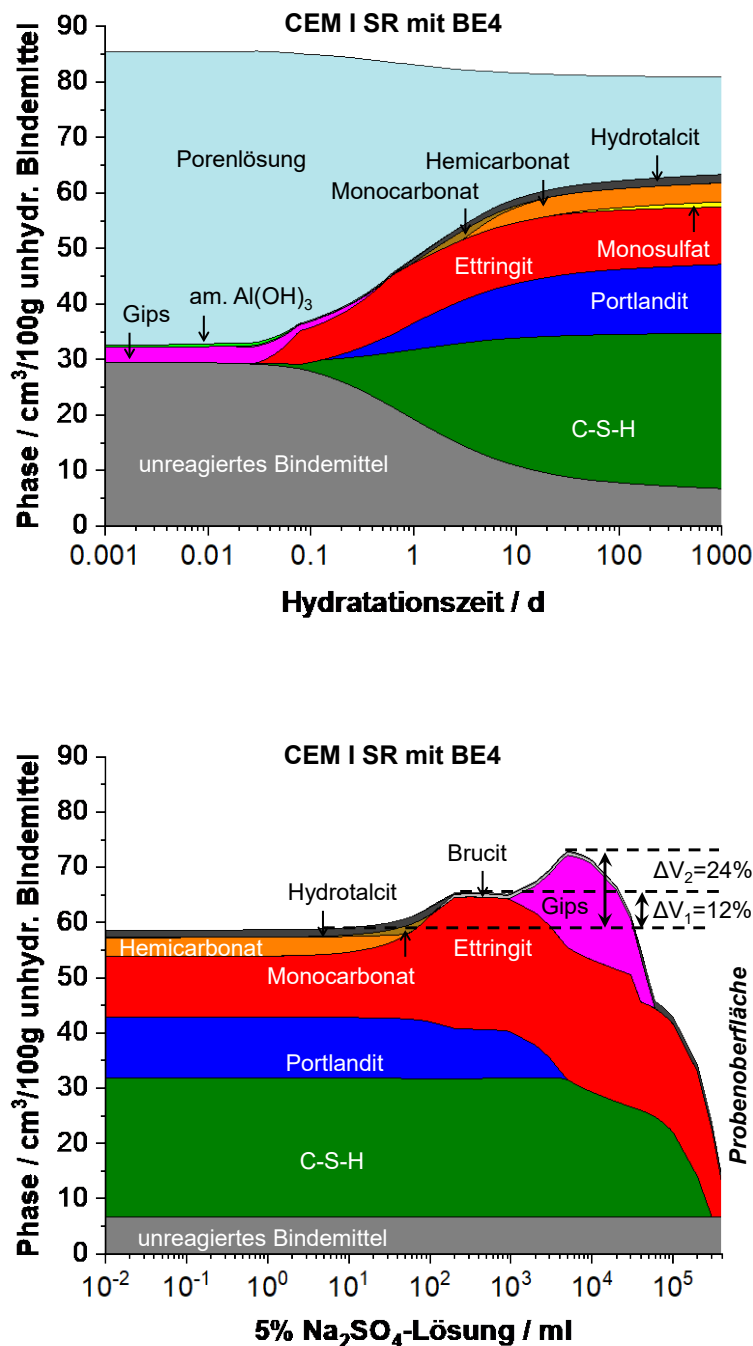


Abb.71 Thermodynamische Modellierung des CEM I SR mit alkalifreiem Beschleuniger BE4. Oben: Modellierung des Hydratationsverlaufs. Unten: Modellierung der Phasenveränderungen bei Einlagerung in Natriumsulfatlösung. Die Phasenzusammensetzung am linken Rand der Grafik (geringe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation im Inneren des Prüfkörpers; die Phasenzusammensetzung am rechten Rand der Grafik (hohe Mengen Natriumsulfatlösung) entspricht der Situation an der Oberfläche Prüfkörpers im Kontakt mit der Natriumsulfatlösung.

5 Diskussion

5.1 Vergleich zwischen Spritzbeton und Laboralternative

5.1.1 Resultatübersicht

In Tabelle 13 sind nochmals die Resultate der Spritzbetone (grau) und jene von analogem Laborbeton (nach neuem Spezialverfahren hergestellt) zusammengefasst. Zudem sind auch die Resultate der Laborbereitstellungsgemische, welche konventionell ohne Beschleuniger gegossen wurden, aufgeführt.

Auffällig sind die höheren Festigkeiten, Rohdichten, resp. die geringeren Luftporengehalte des realen Spritzbetons. Deutlich unterscheiden sich besonders die mit zudosiertem Silikastaub hergestellten Laborbetone von den realen Spritzbetonen. Hier könnte allenfalls die unterschiedliche Charge des verwendeten Silikastaubs eine Rolle gespielt haben. Weitere Einflussparameter sind Mischvolumen, Mischertyp und Applikationstechnik.

Bei den Zementen CEM I, CEM II/B-M und CEM III/B ergeben sich bei Verwendung von Beschleunigern ähnliche Diffusionswerte und Kapillarporengehalte.

Tab. 13 Resultatzusammenfassung Laborbetone und analoge Spritzbetone (grau)

Zementart	w/c ; w/b	BE	f_{c28}	ρ_{28d}	U_E-U_B	LP	q_w	D_{O_2}	Δm_s	ΔI_s
		[M-%]	[N/mm ²]	[kg/m ³]	[V-%]	[V-%]	[g/m ² h]	[10 ⁻⁸ m ² /s]	[kg/m ³]	[‰]
CEM I	0.45	-	49.5	2243	7.7	6.7	7.3	2.38	407	1.24
CEM I	0.45	BE4 / 6%	45.9	2191	8.9	8.0	8.1	4.35	453	3.84
CEM I	0.45	BE4 / 6%	53.9	2297	8.3	3.4	6.0	1.99	451	3.62
CEM I+MS	0.45	-	46.0	2132	7.9	10.5	5.6	3.25	420	3.90
CEM I+MS	0.45	BE4 / 6%	44.3	2171	9.8	6.8	8.9	5.38	476	8.76
CEM I+MS	0.45	BE4 / 6%	55.7	2298	8.1	3.8	5.3	2.10	429	0.94
CEM I+MS	0.45	BE5 / 6%	39.4	2103	9.8	7.8	9.0	7.77	495	6.85
CEM I+MS	0.45	BE5 / 6%	56.8	2287	8.3	2.9	5.5	2.21	426	0.56
CEM I+MS	0.45	BE4 / 8%	42.6	2152	10.3	7.4	6.9	5.13	483	7.27
CEM I+MS	0.45	BE4 / 8%	46.9	2278	8.8	2.5	5.6	2.70	474	3.76
CEM I+MS	0.48	BE4 / 6%	42.7	2165	9.6	6.8	9.6	4.34	473	10.39
CEM I+MS	0.48	BE4 / 6%	51.4	2257	8.9	3.4	6.4	2.49	447	7.36
CEM II/B-M	0.45	-	65.6	2318	6.3	3.9	4.8	0.67	348	0.47
CEM II/B-M	0.45	BE3 / 6%	40.9	2234	7.2	5.8	5.7	1.37	422	1.24
CEM II/B-M	0.45	BE3 / 6%	59.0	2295	7.5	3.4	6.0	1.22	450	1.28
CEM II/B-M	0.45	BE4 / 6%	35.4	2234	8.1	4.6	5.2	1.21	403	1.34
CEM II/B-M	0.45	BE4 / 6%	57.2	2280	7.7	3.4	5.1	1.39	449	1.51
CEM III/B	0.45	-	53.9	2273	5.4	6.6	4.0	0.20	294	0.47
CEM III/B	0.45	BE4 / 6%	46.6	2252	7.3	5.3	4.8	0.71	367	0.74
CEM III/B	0.45	BE4 / 6%	54.4	2258	7.7	4.1	6.1	1.12	407	0.44

5.1.2 Sulfatdehnung und Phasenzusammensetzung

Spritzbeton wurde einerseits in-situ unter realen Bedingungen gespritzt, andererseits wurde im Labor Beton nach einem neu entwickelten Verfahren (Kapitel 3.3.1) mit gleichen Basisrezepten und gleichen (hohen) Beschleunigerdosierungen gemischt. Im Folgenden werden nun die Resultate der Sulfatwiderstandsprüfung dieser beiden Herstellungsvarianten verglichen. In Abb.72 - Abb.74 sind die Sulfatdehnungen während der Prüfung von Systemen mit verschiedenen Zement/Beschleuniger-Kombinationen von Spritzbeton und Laborbeton wiedergegeben. Zudem werden auch die Resultate konventionell gemischter und gegossener analoger Betone ohne Beschleuniger (Bereitstellungsgemisch) dargestellt. Bei diesen konventionellen Betonen (ohne Beschleuniger) ergeben sich in der Sulfatwiderstandsprüfung generell deutlich geringere Dehnungen als bei realen Spritzbetonen oder mit dem Spezialverfahren hergestellten Laborbetonen. Einzig bei Verwendung des CEM III/B sind ohne Beschleuniger in etwa vergleichbare (generell geringe) Dehnungen wie mit Beschleuniger ermittelt worden.

Fast gleich grosse Dehnungen ergeben sich bei gleicher Zement/Beschleuniger-Kombination mit realem Spritzbeton resp. mit Spezialverfahren hergestelltem Laborbeton. Es ergibt sich bei beiden Herstellungsvarianten die gleiche Aussage hinsichtlich des Sulfatwiderstandes des Betons, die Prüfkörper sind in dieser Hinsicht gleichwertig. Das neu entwickelte Spezialverfahren eignet sich daher ausgezeichnet, um Prüfkörper für die Beurteilung des Sulfatwiderstandes verschiedener Spritzbetonrezepte im Labor ohne aufwändige Spritzversuche herzustellen.

Dies gilt nicht für das CEM I+MS System (zudosierter Silikastaub). Es ergeben sich nur qualitativ die gleichen Resultate. Im Labor wurden mit geringeren Betonmengen und einem anderen Mischer gemischt, sowie andere Chargen verwendet. Es wurden bei diesem System im Labor teilweise sehr hohe Luftporengehalte (LP) eingeführt. Resultiert hat bei diesem System im Labor ein teilweise geringer verdichtetes Gefüge. Dadurch ergab sich im Labor bei der Zudosierung von Silikastaub bei allen Mischungen ein geringer Sulfatwiderstand mit hohen Dehnungen. In-situ konnte hingegen mit einem ausreichend tiefen Wasser/Bindemittelwert ein hoher Sulfatwiderstand erreicht werden.

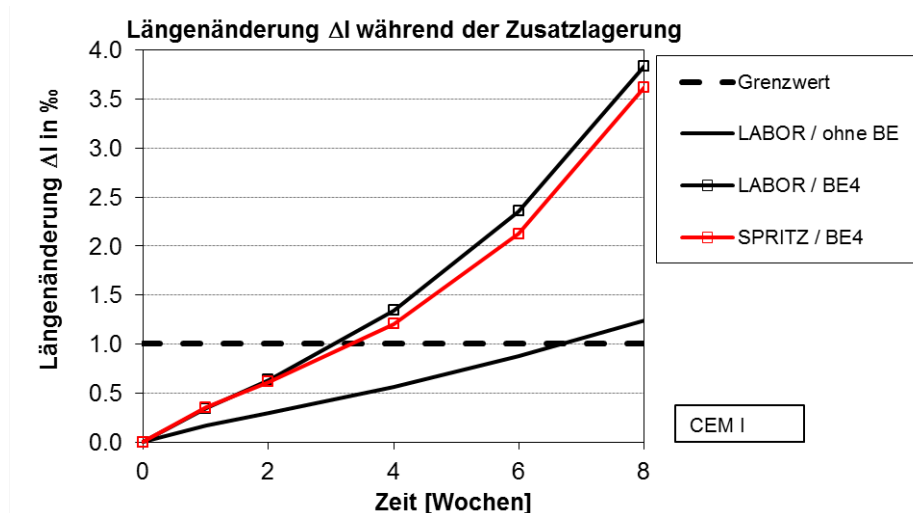


Abb.72 Vergleich der Sulfatdehnung zwischen Spritzbeton und nach neuem Verfahren im Labor hergestelltem Beton gleicher Zusammensetzung mit Zement CEM I und BE4 (Dosierung 6%) und analogem Laborbeton ohne Beschleuniger.

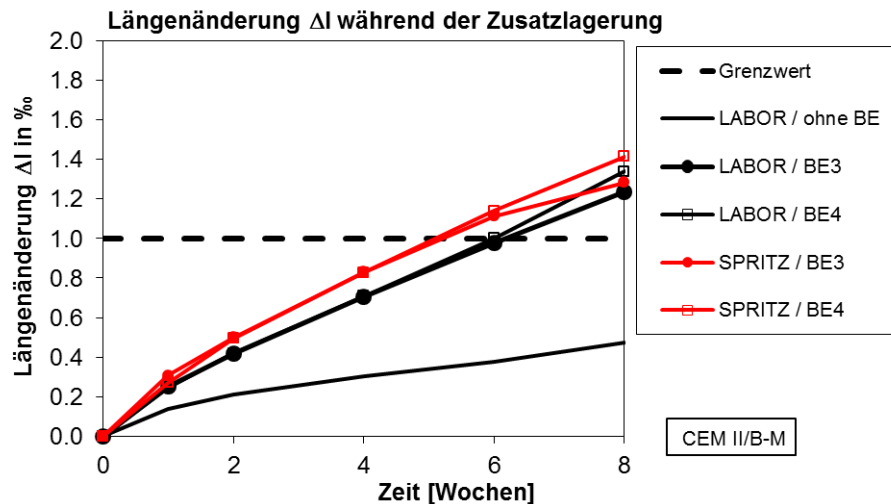


Abb.73 Vergleich der Sulfatdehnung zwischen Spritzbeton und nach neuem Verfahren im Labor hergestelltem Beton gleicher Zusammensetzung mit Zement CEM II/B-M und BE4/BE3 (Dosierung 6%) und analogem Laborbeton ohne Beschleuniger.

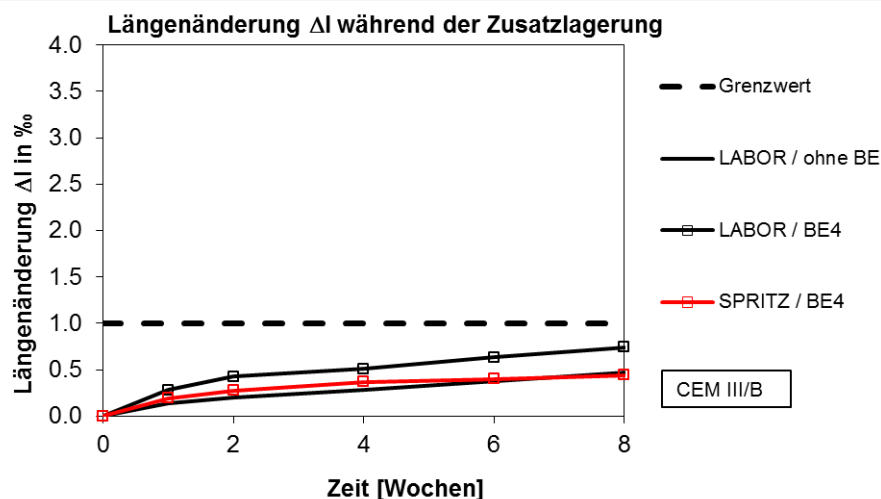


Abb.74 Vergleich der Sulfatdehnung zwischen Spritzbeton und nach neuem Verfahren im Labor hergestelltem Beton gleicher Zusammensetzung mit Zement CEM III/B und BE4 (Dosierung 6%) und analogem Laborbeton ohne Beschleuniger.

Die Phasenzusammensetzung von realem Spritzbeton wird im Folgenden auch mit nach dem Spezialverfahren (Kap. 3.3.1) im Labor hergestelltem Beton verglichen. Zu beachten ist, dass im Labor eine Gesteinskörnung anderer Herkunft verwendet wurde (Labor: Weiach – Spritzbeton: Tardis). Dadurch ergeben sich zwangsläufig unterschiedliche Anteile an den Gesteinsmineralien Quarz, Calzit, Clinochlor, Albit und Muskovit. Generell ergeben sich in den Laborbetonen (mit Beschleuniger) ähnliche Phasenzusammensetzungen wie beim in-situ hergestellten Spritzbeton. Beispielhaft ist die Phasenanalyse in Abb.75 (XRD und TGA) bei verschiedenen Zementen kombiniert mit Beschleuniger BE4 vor der Sulfatbelastung und in Abb.76 nach der Sulfatbelastung wiedergegeben. Im Labor sind leicht erhöhte Anteile der Zementhydratphasen Portlandit und Monocarbonat auffällig, bei denen es sich allenfalls um eine Konsequenz der geringeren Verdichtung der Proben im Labor oder auch nur um Präparationsartefakte infolge der Abtrennung der Gesteinskörnung handelt.

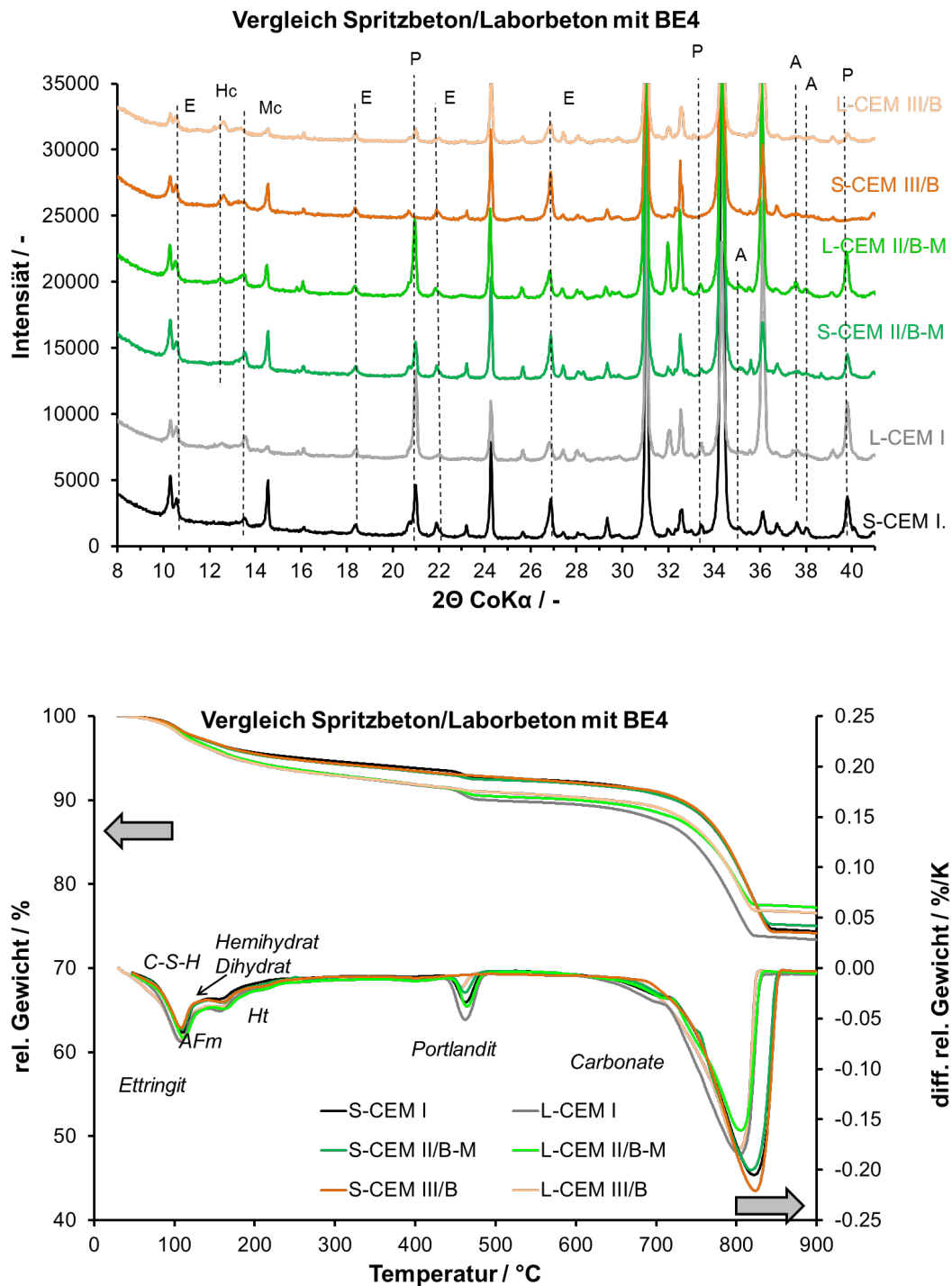


Abb.75 Vergleich der chemischen Phasenzusammensetzung (XRD und TGA) zwischen Spritzbeton und nach neuem Verfahren im Labor hergestelltem Beton gleicher Zusammensetzung mit verschiedenen Zementen und BE4 **vor der Sulfatbelastung** (Dosierung 6%). (XRD oben; A = Alit, E = Ettringit, Hc = Hemicarbonat, Mc = Monocarbonat, P = Portlandit).

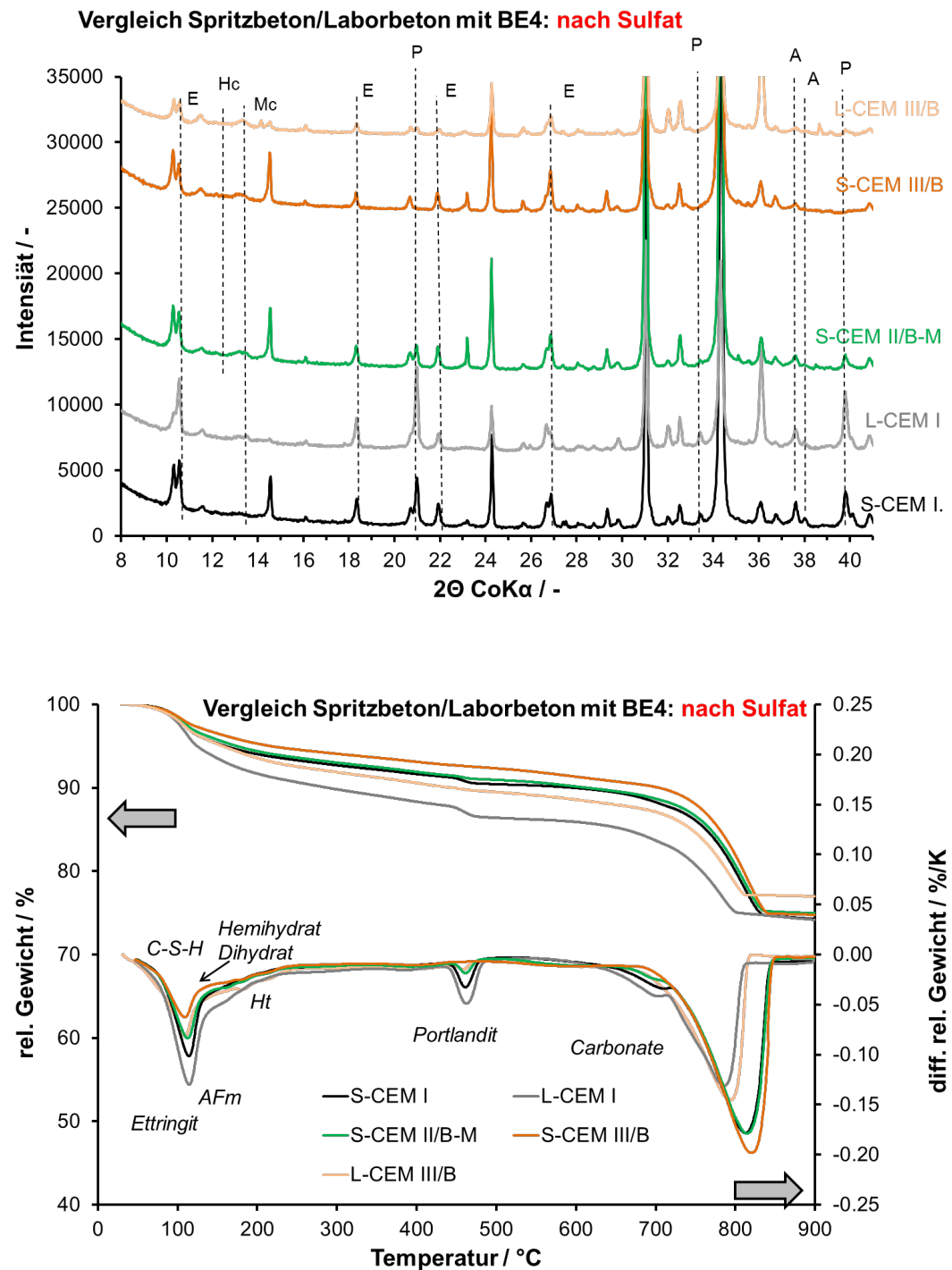


Abb.76 Vergleich der chemischen Phasenzusammensetzung (XRD und TGA) zwischen Spritzbeton und nach neuem Verfahren im Labor hergestelltem Beton gleicher Zusammensetzung mit verschiedenen Zementen und BE4 **nach der Sulfatbelastung** (Dosierung 6%). (XRD oben; A = Alit, E = Ettringit, Hc = Hemicarbonat, Mc = Monocarbonat, P = Portlandit).

Spritzversuche in-situ sind generell sehr aufwändig. Zwecks der Entnahme von Prüfkörpern für die Beurteilung des Sulfatwiderstandes von Spritzbeton konnte ein völlig

neues Verfahren zur Laborherstellung von Beton mit praxisnaher Rezeptur und hohen Beschleunigerdosierungen entwickelt werden, welches ohne eine Applikation mit Hochdruck (Spritzen) auskommt. Hinsichtlich der Ermittlung des Sulfatwiderstandes ergaben sich beim mit dem neuen Verfahren hergestellten Labor(spritz)beton zumeist keine signifikanten Unterschiede zu analogem realem Spritzbeton mit gleichen Sulfatwiderstandes-Prüfergebnissen. Einzig bei Betonen mit Silikastaub-Zudosierung (nicht aber bei Verwendung von Portlandkompositzementen) wurden aufgrund unterschiedlicher Mischerleistungen und Verdichtungseigenschaften abweichende Ergebnisse ermittelt.

5.2 Vergleich zwischen Spritzbeton und Normalbeton

Der Vergleich der innerhalb des vorliegenden Projektes untersuchten Spitzbetonmischungen (Spritzeton und Laborbeton) mit Normalbeton erfolgt anhand der in [2] erzielten Resultate. Dabei handelt es sich um Normalbetone mit konstantem Zementleimvolumen (ca. 260 l/m³ im Vergleich zu ca. 350 l/m³ beim Labor- und Spritzbeton), aber systematischer Variation von w/b-Wert und Bindemittelart. Zusätzlich wurden in diesem Projekt vereinzelt auch selbstverdichtende Betone untersucht. Das Grösstkorn der Gesteinskörnung betrug 22 mm beim Normalbeton und 16 mm beim selbstverdichtenden Beton (SCC).

Die Sulfatdehnung der Laborbetone ohne Beschleuniger ist vergleichbar mit derjenigen von Normalbeton mit identischem Bindemittel und w/b-Wert von 0.45 (Abb.77). Die Laborbetone mit Beschleuniger und die Spritzbetone weisen hingegen eine grössere Sulfatdehnung auf als die entsprechenden Normalbetone, wobei der Unterschied mit zunehmender Sulfatdehnung ebenfalls zunimmt. Es scheint somit, dass Spritzbetone generell eine höhere Sulfatdehnung aufweisen als Normalbetone mit gleichem Bindemittel und w/b-Wert, wobei zu beachten ist, dass dieser Vergleich nur anhand eines w/b-Wertes (0.45) geführt werden konnte. Es ist somit schwieriger, mit Spritzbeton einen hohen Sulfatwiderstand zu erreichen als mit entsprechendem Normalbeton

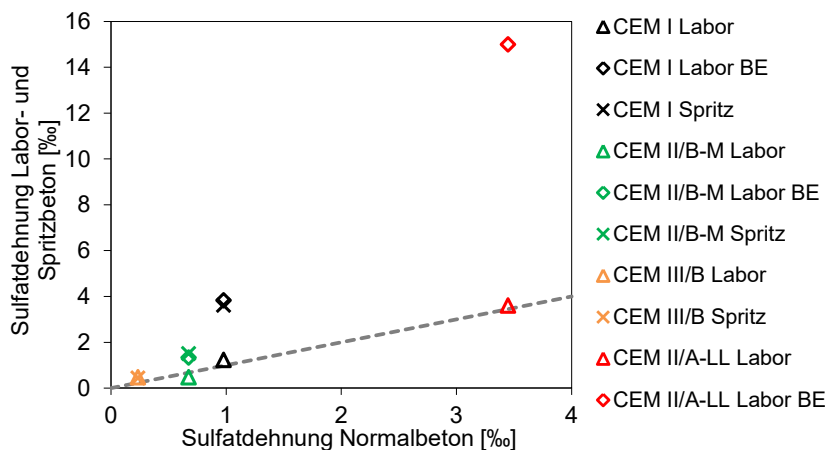


Abb.77 Vergleich der Sulfatdehnung während der Zusatzlagerung zwischen Normalbeton und Laborbetonproben ohne Beschleuniger (Labor) und mit Beschleuniger (Labor BE), sowie Spritzbeton (Spritz) bei jeweils identischem w/b-Wert (0.45) und Bindemitteltyp. Die gestrichelte Line zeigt ein Verhältnis von 1:1 an.

Ein Vergleich der Sulfatdehnung mit der Druckfestigkeit (Abb.78) zeigt hingegen keine systematischen Unterschiede zwischen Normalbeton und Labor- resp. Spritzbetonen. Es ist allerdings zu beachten, dass innerhalb dieses Projektes keine systematische Variation des w/b-Wertes in einem grösseren Bereich erfolgte, was einen direkten Vergleich mit dem Normalbeton erschwert (nur vereinzelt Punkte mit teilweise grosser Streuung). Mit abnehmender Festigkeit nimmt das Risiko eines verringerten Sulfatwiderstandes generell

zu, wobei die Zementart jedoch eine wesentlich grössere Rolle spielt als die Betonart. Es kann somit gefolgert werden, dass eine höhere Druckfestigkeitsklasse grundsätzlich den Sulfatwiderstand erhöhen kann (und sich somit günstig auswirkt). Es zeigt sich jedoch, dass die Druckfestigkeit kein massgebendes Kriterium für den Sulfatwiderstand ist, da ein Normalbeton einen hohen Sulfatwiderstand aufweisen kann, während dies bei einem Spritzbeton mit gleicher Bindemittelart und gleicher Druckfestigkeit nicht der Fall sein muss. Der Grund dürfte darin liegen, dass sich Faktoren wie unterschiedliche Zementleimvolumina, Grösstkorndurchmesser, chemische Zusammensetzung der Hydratphasen und Verdichtungsgrade jeweils einzeln unterschiedlich auf die Festigkeit und den Sulfatwiderstand auswirken können.

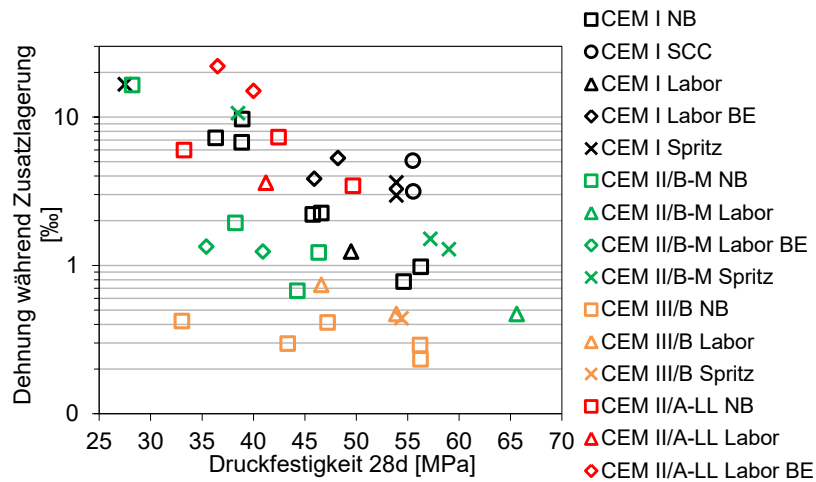


Abb.78 Sulfatdehnung während der Zusatzlagerung in Funktion der Druckfestigkeit und von verschiedenen Zementarten für Normalbetone (NB), selbstverdichtende Betone (SCC), Laborbetonproben ohne Beschleuniger (Labor) und mit Beschleuniger (Labor BE), sowie Spritzbetone (Spritz). Die Resultate von NB und SCC stammen aus dem Projekt [2], diejenigen von Labor, Labor BE und Spritz aus dem hier vorliegenden Projekt.

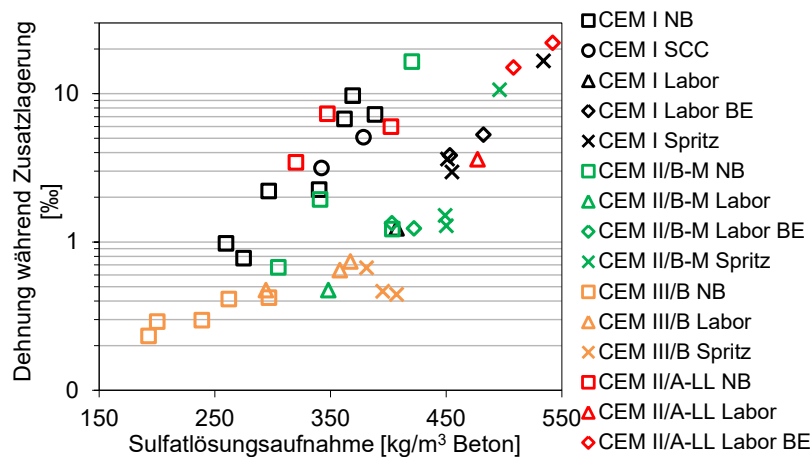


Abb.79 Sulfatdehnung während der Zusatzlagerung in Funktion der Sulfatlösungsaufnahme pro m³ Beton während der vier Trocknungs- und Tränkungszyklen. Aufgeschlüsselt nach Zementarten und für Normalbetone (NB), selbstverdichtende Betone (SCC), Laborbetonproben ohne Beschleuniger (Labor) und mit Beschleuniger (Labor BE), sowie Spritzbetone (Spritz). Die Resultate von NB und SCC stammen aus dem Projekt [2], diejenigen von Labor, Labor BE und Spritz aus dem hier vorliegenden Projekt.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Sulfatlösungsaufnahme während der Trocknungs- und Tränkungszyklen und der gemessenen Sulfatdehnung, wobei dieser allerdings unterschiedlich für Normalbeton und Labor resp. Spritzbeton ist (Abb.79). Beim Normalbeton beginnt die Sulfatdehnung bei einer wesentlich geringeren Sulfatlösungsaufnahme anzusteigen als beim Labor- und Spritzbeton. Dies hängt im Wesentlichen mit dem erhöhten Bindemittelleimvolumen der Spritzbetone (ca. 350 l/m³) im Vergleich mit dem Normalbeton (ca. 260 l/m³) zusammen. Trägt man nämlich die Sulfatdehnung in Funktion der Sulfatlösungsaufnahme pro m³ Zementleimvolumen anstatt pro m³ Beton auf, ergibt sich für Normalbeton und Spritz- resp. Laborbeton ein vergleichbarer Zusammenhang (Abb.80). Die Sulfatlösungsaufnahme während der vier Trocknung/Tränkung-Zyklen weist einen deutlichen proportionalen Zusammenhang zu den Transporteigenschaften (Diffusionskoeffizient) und Porosität (Kapillarporosität) des Betons auf (Abb.20 und Abb.21). Da Kapillarporosität und Diffusionskoeffizient zementspezifische Unterschiede aufweisen, differiert entsprechend auch die Sulfatlösungsaufnahme mit der Zementart. Im Allgemeinen weisen Betone aus Zementen mit silicatischen Zusatzstoffen (CEM II/A-D, CEM II/B-M und CEM III/B) tiefere Werte auf, als die CEM I Zemente und der CEM II/A-LL. Da Labor- und Spritzbetone den gleichen Zusammenhang zwischen Sulfatlösungsaufnahme und Sulfatdehnung aufweisen bedeutet dies, dass sich der Einsatz von alkalifreien Beschleunigern auch im Vergleich mit dem Normalbeton im Rahmen der hier verwendeten Versuchsmatrix nicht direkt auf den Sulfatwiderstand auswirkt, sondern nur indirekt über die Bildung von erhöhten Wegsamkeiten und somit einer erhöhten Sulfatlösungsaufnahme.

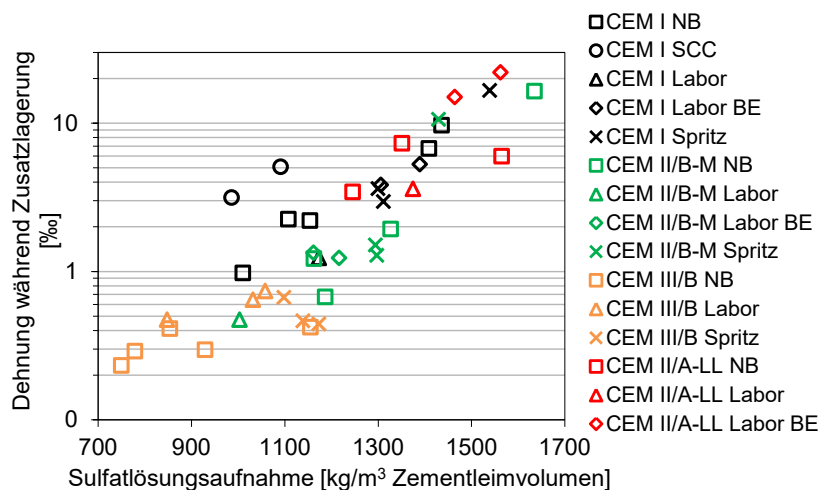


Abb.80 Sulfatdehnung während der Zusatzlagerung in Funktion der Sulfatlösungsaufnahme pro m³ **Zementleimvolumen** während der vier Trocknungs- und Tränkungszyklen. Aufgeschlüsselt nach Zementarten und für Normalbetone (NB), selbstverdichtende Betone (SCC), Laborbetonproben ohne Beschleuniger (Labor) und mit Beschleuniger (Labor BE), sowie Spritzbetone (Spritz). Die Resultate von NB und SCC stammen aus dem Projekt [2], diejenigen von Labor, Labor BE und Spritz aus dem hier vorliegenden Projekt.

Der dynamische E-Modul nimmt bei geringen Sulfatdehnungen im Verlaufe der Zusatzlagerung der Sulfatwiderstandsprüfung normalerweise zu (Abb.81). Mit zunehmender Sulfatdehnung beginnt der dynamische E-Modul jedoch abzufallen, was ein Zeichen für Schäden (z.B. Mikro- und Makrorisse) ist. Dieser Abfall beginnt beim Normalbeton bei wesentlich kleineren Sulfatdehnungen als beim Labor- und Spritzbeton. Dies bedeutet, dass beim Labor- und Spritzbeton Dehnungen teilweise deutlich über dem Grenzwert für einen hohen Sulfatwiderstand (Längenänderungen $\leq 1.0\%$ gemäss SN EN 206) notwendig sind, bis in der Sulfatwiderstandsprüfung eine Schädigung des Materials eintritt. Dies dürfte mit dem höheren Bindemittelleimvolumen sowie mit dem kleineren Grösstkorn zusammenhängen (geringerer Behinderungsgrad).

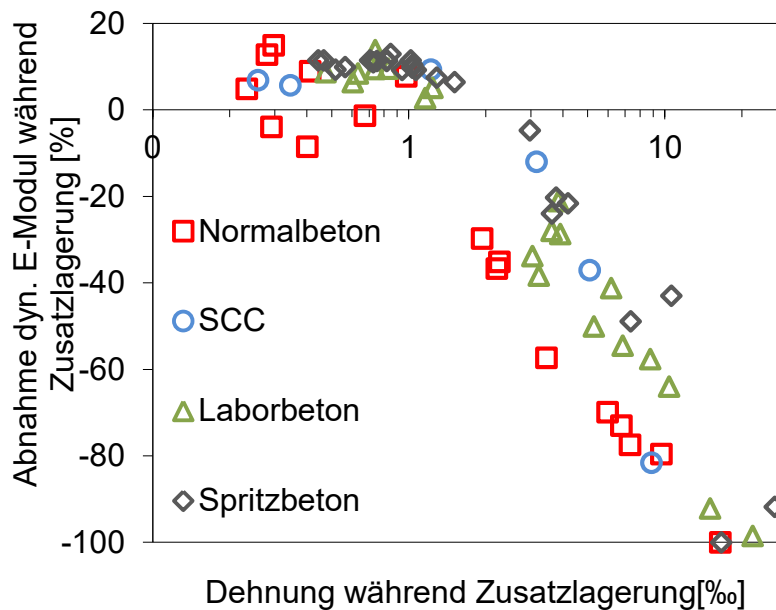


Abb.81 Veränderung des dynamischen E-Moduls während der gesamten Zusatzlagerung in Funktion der Sulfatdehnung für verschiedene Betonarten. Die Resultate von Normalbeton und SCC stammen aus dem Projekt [2], diejenigen von Laborbeton und Spritzbeton aus dem hier vorliegenden Projekt.

5.3 Phasenzusammensetzung von Spritzbeton

Die Verwendung eines alkalifreien Beschleunigers hat keinen grossen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung des erhärteten Spritzbetons. Es werden die zementtypischen Phasen gebildet. Insbesondere bei der Hydratation gebildeter Ettringit ist stabil. Dies wird mittels thermodynamischer Modellierung bestätigt. Der Spritzbetonbeschleuniger stellt zusätzliches Aluminium und Sulfat zur Verfügung, wodurch die Menge an Ettringit im Vergleich zur Referenz erhöht wird. Bei der Interaktion mit Sulfatlösung finden die bekannten Phasenveränderungen statt. Zunächst reagieren die AFm-Phasen (Monosulfat, Hemicarbonat und/oder Monocarbonat) mit dem Sulfat unter Bildung von zusätzlichem Ettringit. Die Bildung von zusätzlichem Ettringit unter Verbrauch der AFm-Phasen wurde auch experimentell gefunden. Dies ist die Hauptreaktion, welche in der Sulfatwiderstandsprüfung zur beobachteten Dehnung führt. Da durch den Einsatz von alkalifreien Beschleunigern während der Hydratation zusätzlicher Ettringit, jedoch keine zusätzlichen AFm-Phasen entstehen, ist das Reaktionspotential während der Sulfatinteraktion nicht grösser als wie ohne Beschleuniger. Bei einer weiteren Erhöhung der Menge an Sulfatlösung wird der Portlandit ausgelaugt, und es kommt zu einer Bildung von Gips. Dabei verändert sich die Menge an Ettringit nicht. Eine Gipsbildung wurde mittels XRD nur beim CEM I experimentell in geringen Mengen nachgewiesen (da sie erst bei langen Interaktionszeiten und hohen Sulfatkonzentrationen auftritt), ebenso wenig wie eine (deutliche) Portlanditauslaugung. Bei andauernder Sulfatinteraktion oder höheren Sulfatkonzentrationen ist dies aber unter weiterer Gesamtvolumenzunahme der Hydratphasen, welche durch die Bildung von zusätzlichem Ettringit sowie Gips verursacht wird, zu erwarten. Hier ist es wichtig zu bemerken, dass die Abplatzungen am Bauwerk bereits durch die Ettringitbildung entstehen. Die Sulfatschädigung kann normalerweise gar nicht soweit fortschreiten, dass es bis zur Gipsbildung kommt. In der Prüfung nach SIA 262/1, Anhang D wird das Expansionspotential durch die Ettringitbildung abgebildet. Gips bildet sich in der Prüfung normalerweise nicht.

Die untersuchten alkalifreien Beschleuniger beschleunigen die Zementhydratation effektiver als der untersuchte alkalibasierte Beschleunigertyp. Alkalifreie Beschleuniger enthalten im wesentlichen Aluminium und Sulfat. Bereits nach 15 min Hydratation sind erhebliche Mengen Ettringit mittels XRD und TGA nachweisbar. Dieser bildet sich vor allem aus dem Aluminium und dem Sulfat des Beschleunigers, sowie dem Calcium des Zementes, vor allem aus dem freien CaO und dem im unhydratisierten Zement vorliegenden Portlandit.

Der untersuchte alkalibasierte Beschleuniger (Na-Aluminat) zeigt ein deutlich anderes Hydrationsverhalten und destabilisiert vor allem aufgrund des hohen pH-Wertes Ettringit, so dass sich anstelle von Ettringit sulfatärmere Hydratphasen (AFm-Phasen) bilden, welche bei der Lagerung in Sulfatlösung mit dem Sulfat reagieren und zusätzlichen, expansiven Ettringit bilden. In der Sulfatwiderstandsprüfung zeigt sich dies in deutlich grösseren Sulfatdehnungen bei Verwendung des alkalibasierten Beschleunigers (Na-Aluminat) im Vergleich zu alkalifreien Systemen.

Der CEM I SR enthält im Vergleich zum CEM I eine geringere Menge an Aluminat und eine höhere Menge an Ferratphase, andererseits ist nur eine geringe Menge Calcit vorhanden. Die geringere Menge an Aluminatphase resultiert in der Modellierung im System mit dem alkalifreien Beschleuniger in einer geringeren Menge an Ettringit, was mit den experimentellen Daten gut übereinstimmt. In Bezug auf Ettringitbildung weist dieses System die geringste Volumenzunahme von den fünf näher betrachteten Systemen auf. Weiterhin hat die geringere Menge an Calcit zur Folge, dass carbonatärmere Phasen und das carbonatfreie Monosulfat als Hydratationsprodukte auftreten. Analog zu den vorher betrachteten Systemen bildet sich bei Lagerung in Sulfatlösung zusätzlicher Ettringit durch Reaktion der AFm-Phasen mit dem Sulfat, was auch bei diesem Zement in der Sulfatwiderstandsprüfung in Dehnungen teilweise über dem Grenzwert äussert.

Bei einer Zudosierung von Silikastaub zum CEM I kann Silikastaub an der Hydratation des Bindemittels teilnehmen, indem es unter Verbrauch des Portlandits zu C-S-H-Phasen reagiert. Die modellierten Daten stimmen mit den Experimenten im Wesentlichen überein. Die Sulfatlagerung führt zu einer Ettringitbildung aus den AFm-Phasen und zu einer anschliessenden Gipsbildung bei höheren Mengen Sulfatlösung. Die maximale Volumenzunahme beträgt 13% (Ettringitbildung) resp. 19% (mit zusätzlicher Gipsbildung) und damit in Bezug auf die Volumenzunahme mit Gipsbildung die geringste von fünf betrachteten Systemen. Beim realen Spritzbeton wurden bei geringen w/b-Werten und Standard-Dosierung des alkalifreien Beschleunigers (6%) entsprechend nur geringe Sulfatdehnungen beobachtet. Dies ist zusätzlich eine Folge eines deutlich dichteren Gefüges bei einer Silikastaubzudosierung und dadurch verringertem Sulfattransport. Bei einem höheren w/b-Wert und teilweise auch bei höheren Beschleunigerdosierungen wurde hingegen ein deutlicher Abfall des Sulfatwiderstandes ermittelt. Wie mikroskopisch nachgewiesen wurde, ist eine unzureichende Dispergierung der Silikastaub-Partikel, aufgrund geringerer Scherkräfte bei höheren Wassergehalten als Ursache dafür zu sehen. Diese wirkt sich sowohl chemisch als Reduktion der puzzolanischen Reaktion bis hin zu einer möglichen schädlichen Alkali-Aggregat Reaktion, als auch hinsichtlich eines dichten Gefüges negativ aus.

6 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Mit dem breit gewählten Ansatz, der neben den klassischen Laborprüfungen auch weiterführende Methoden wie Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermogravimetrie (TGA) und Mikroskopie einschliesst, kann der Sulfatwiderstand von Spritzbeton umfassend beurteilt, und die massgebenden physikalischen wie auch chemischen Einflussfaktoren können identifiziert werden. Mittels thermodynamischer Modellierung kann das chemische Potential für eine Schadensbildung bei Sulfatbelastung abgeschätzt werden. Die Projektziele der Kenntnis des Sulfatwiderstandes von Spritzbeton hergestellt mit neuen Zementarten (CEM II und CEM III) unter Verwendung von alkalifreien Beschleunigersystemen und unter Berücksichtigung der Applikationstechnik, der Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von modernem Spritzbeton und der Abschätzung möglicher Risiken hinsichtlich deren zukünftiger Dauerhaftigkeit konnten somit erreicht werden.

In der Sulfatwiderstandsprüfung nach SIA 262/1, Anhang D kann Spritzbeton deutlich grösseren Längenänderungen als Normalbeton gleicher Zusammensetzung (w/b und Bindemittelart) unterworfen sein. Der Hauptgrund liegt bei den untersuchten Betonen in der erhöhten Porosität und Permeabilität, welche hauptsächlich durch den Einsatz des Beschleunigers verursacht wird. Aus diesem Grund ist es bei Spritzbeton grundsätzlich schwieriger, einen hohen Sulfatwiderstand zu erreichen als bei entsprechendem Normalbeton. Wegen des höheren Zementsteinvolumens und des kleineren Grösstkorns treten im Vergleich zum Normalbeton jedoch erst bei einer höheren Sulfatdehnung Schäden auf, die sich als Abfall des dynamischen E-Moduls äussern. Eine Anpassung des Grenzwertes der Sulfatdehnung für Spritzbeton macht aber aus zwei Gründen keinen Sinn. Erstens können am Bauwerk in Abhängigkeit des spezifischen Behinderungsgrades auch schon bei Dehnungen unter dem Grenzwert Schäden auftreten. Zweitens ist die Wahrscheinlichkeit von Inhomogenitäten und dem Auftreten von entsprechenden Schwachstellen bei einer Spritzbetonapplikation grösser als bei Normalbeton. Folglich muss das Vorhaltmass bei der Beurteilung des Sulfatwiderstandes in der Prüfung auch grösser sein und der Grenzwert soll auf dem tieferen Wert belassen werden.

- ⇒ Spritzbeton kann gemäss dem aktuellen Prüfverfahren zur Ermittlung des Sulfatwiderstandes (basierend auf SIA 262/1, Anhang D) untersucht und entsprechend den aktuellen Grenzwerten gemäss SN EN 206, NA 8.2.3.4.4 beurteilt werden.

Wie beim Normalbeton sind auch beim Spritzbeton die Zementart und der w/b massgebend für den Sulfatwiderstand. Einerseits weisen Kapillarporosität und Diffusionskoeffizient zementspezifische Unterschiede auf, und entsprechend differieren auch die Sulfatlösungsaufnahme und das Schwefelprofil im Prüfkörper mit Zementart und w/b. Andererseits definiert die Zementart über ihre Zusammensetzung das Potential für die Ettringitbildung und damit die Schädigung des Betons. Die Sulfatdehnung erfolgt durch die Umwandlung von Monocarbonat/Hemicarbonat/Monosulfat (AFm-Phasen) in Ettringit. So ist zum Beispiel bei einem Beton aus CEM I oder CEM II/A-LL bei gleicher Sulfatlösungsaufnahme wie bei einem Beton aus CEM II/B-M oder CEM III/B die resultierende Sulfatdehnung allgemein grösser als bei den letztgenannten Betonen. Die Herstellung sulfatwiderstandsfähiger Spritzbetone kann nicht nur ausschliesslich über die Verwendung von SR-Zementen erfolgen. Deren Verwendung minimiert aber das Schadenspotential, welches bei Spritzbeton mit erhöhter Wahrscheinlichkeit für Inhomogenitäten im Vergleich mit Normalbeton besonders zu beachten ist.

- ⇒ Durch geeignete Zementauswahl und Betonzusammensetzung lässt sich der Sulfatwiderstand von modernem Spritzbeton analog zur Vorgehensweise bei Normalbeton erhöhen.

Die vorliegenden Untersuchungen haben Erfahrungen aus der Praxis bestätigt, wonach die Verwendung von kompaktiertem Silikastaub als Zusatzstoff und/oder eine

unzureichende Dispergierung des zudosierten Silikastaubs zu einer Leistungsreduktion (geringere Verdichtung der Mikrostruktur) und grossen Sulfatdehnungen aufgrund einer zusätzlichen Alkali-Aggregat-Reaktion führen kann.

- ⇒ Bei Verwendung von Silikastaub als Zusatzstoff ist auf eine ausreichende Dispergierung zu achten. Die Verwendung von Zement mit mehreren Hauptbestandteilen mit einer entsprechenden Zumahlung von Silikastaub im Zementwerk kann vorteilhaft sein.

Die zur Zeit in der Praxis verwendeten, alkalifreien Beschleuniger haben in der untersuchten Dosierung keinen massgeblichen Einfluss auf den Sulfatwiderstand von Spritzbeton und verhalten sich in dieser Hinsicht auch besser als alkalihaltige Beschleuniger. Erstere haben keinen nachteiligen Einfluss auf die Zusammensetzung der Hydratphasen in Bezug auf den Sulfatwiderstand, wie XRD, TGA und die thermodynamischen Modellierungen zeigen. Grund hierfür ist, dass die untersuchten alkalifreien Spritzbetonbeschleuniger neben dem Aluminium auch ausreichend Sulfat enthalten, so dass diese Beschleuniger während der Hydratation keine zusätzlichen AFm-Phasen bilden. Diese Zusammenhänge sind grundlegend für das Verständnis des Sulfatwiderstandes von Spritzbeton und somit für die Entwicklung sulfatbeständiger Spritzbetone in Zukunft. Zudem ist damit ein allfälliges zukünftiges Schadenspotential besser abzuschätzen.

- ⇒ Die Verwendung alkalifreier Beschleuniger ist hinsichtlich eines höheren Sulfatwiderstandes vorteilhaft gegenüber alkalibasierten (Natriumaluminat-) Beschleunigern.

Eher überraschenderweise wurde der Sulfatwiderstand durch die im Rahmen der Untersuchungen variierten Applikationsbedingungen nicht negativ beeinflusst. Erfahrungen aus der Praxis zeigen jedoch, dass eine mangelhafte Spritzbetonapplikation massive Sulfatschäden zur Folge haben können.

- ⇒ Spritzbetonanwendungen müssen fachgerecht ausgeführt werden. Insbesondere muss die Anhäufung von Inhomogenitäten minimiert werden, welche einen Einfluss auf die Permeabilität haben.

Ein im Rahmen des Projektes entwickeltes, neues Verfahren erlaubt es, Betone mit einer Spritzbetonrezeptur im Labor ohne eine Applikation von Hochdruck (Spritzen) herzustellen. Dabei ergibt sich im Wesentlichen die gleiche Phasenzusammensetzung wie bei Spritzbeton und äquivalente Ergebnisse zu gespritzten Proben werden erzielt. Dieses Verfahren eignet sich somit zur vereinfachten Herstellung von Prüfkörpern für Laboruntersuchungen von Spritzbetonrezepturen hinsichtlich deren Sulfatwiderstand.

Während die Prüfung nach SIA 262/1, Anhang D, das Schädigungspotenzial durch Ettringitbildung abbildet, bestehen bisher keine Verfahren, die in der Lage sind, den Widerstand von Beton gegen Thaumassitbildung und Auslaugen zu prüfen.

7 Ausblick

Zur Herstellung von Spritzbeton mit hohem Sulfatwiderstand muss eine geeignete Wahl der Ausgangsmaterialien und der Betonrezeptur getroffen werden. Daneben muss auch auf die Qualität der Ausführung Wert gelegt werden. Wenn sich neue Spritzbetonbeschleuniger von der Zusammensetzung her nicht massgeblich von den im Projekt verwendeten, alkalifreien Produkten unterscheiden, dürften sich diese auch hinsichtlich des Sulfatwiderstandes ähnlich verhalten.

Das neu entwickelte Verfahren zur Herstellung von Spritzbeton im Labor kann noch weiterentwickelt und optimiert werden. Durch den relativ geringen Herstellungsaufwand eignet es sich insbesondere für Parameterstudien zum Beispiel im Rahmen der Entwicklung sulfatwiderstandsfähiger Spritzbetone, welche bis jetzt aus Gründen des hohen Aufwandes meist höchstens punktuell umgesetzt werden konnten. Zudem ist es auch denkbar, das Verfahren im Rahmen der Qualitätssicherung einzusetzen. Im Bereich Materialprüfung könnte es dazu verwendet werden, den Einfluss unterschiedlich zusammengesetzter Sulfatlösungen und tiefer Lagerungstemperaturen mit möglicher Thaumasitbildung auf den Sulfatwiderstand abzuklären.

Anhänge

I	XRD/TGA Spritzbeton	105
---	---------------------------	-----

I XRD/TGA Spritzbeton

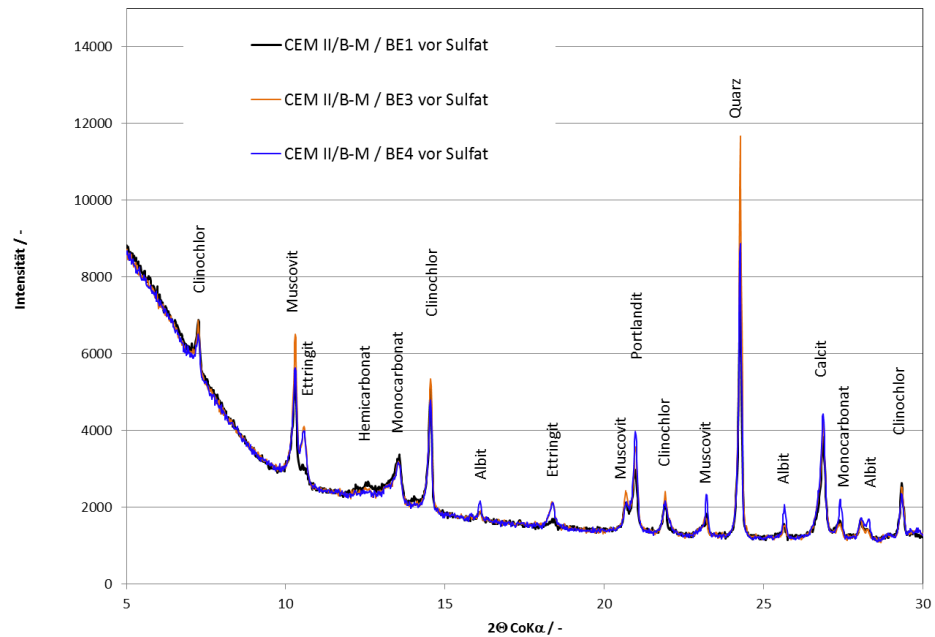


Abb.82 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM II/B-M und verschiedenen Beschleunigern vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

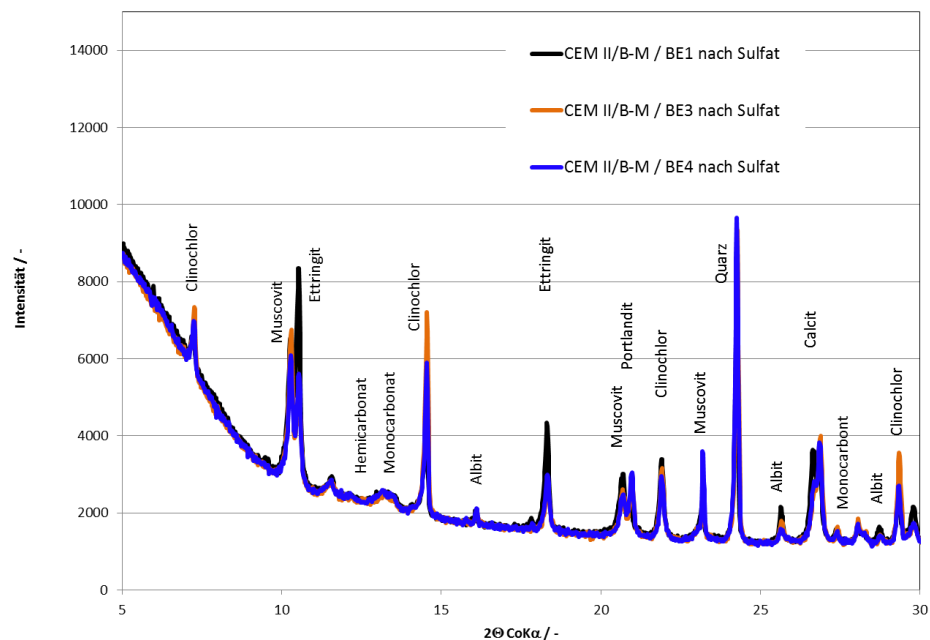


Abb.83 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM II/B-M und verschiedenen Beschleunigern nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

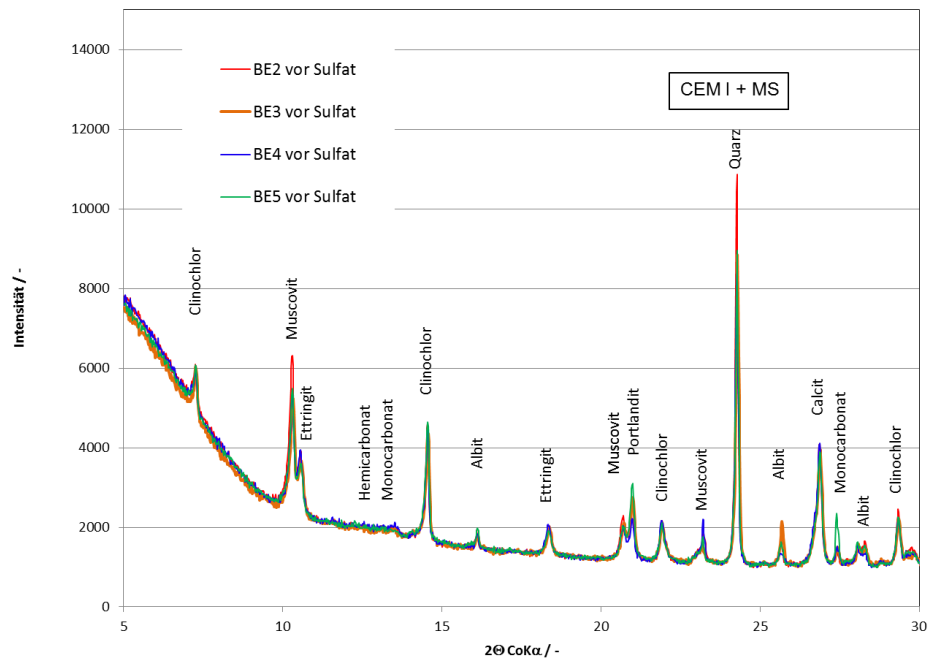


Abb.84 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS und verschiedenen Beschleunigern vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

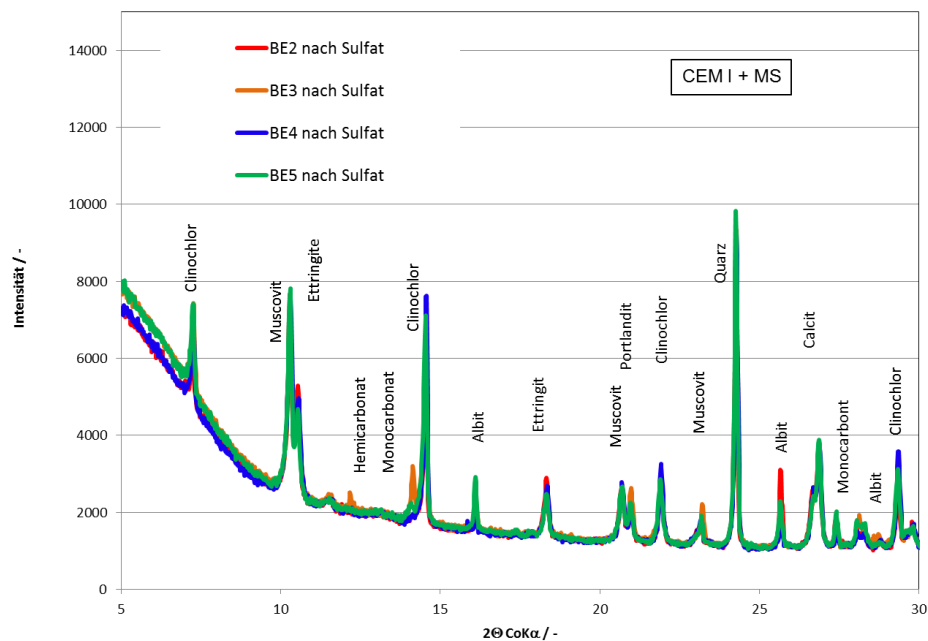


Abb.85 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS und verschiedenen Beschleunigern nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

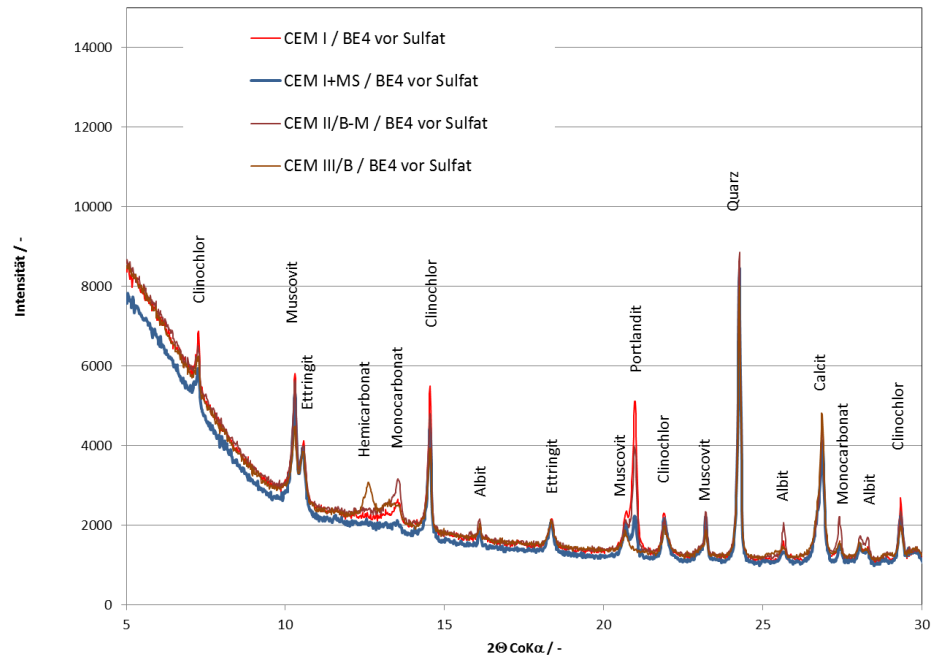


Abb.86 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Beschleuniger BE4 und verschiedenen Zementen vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

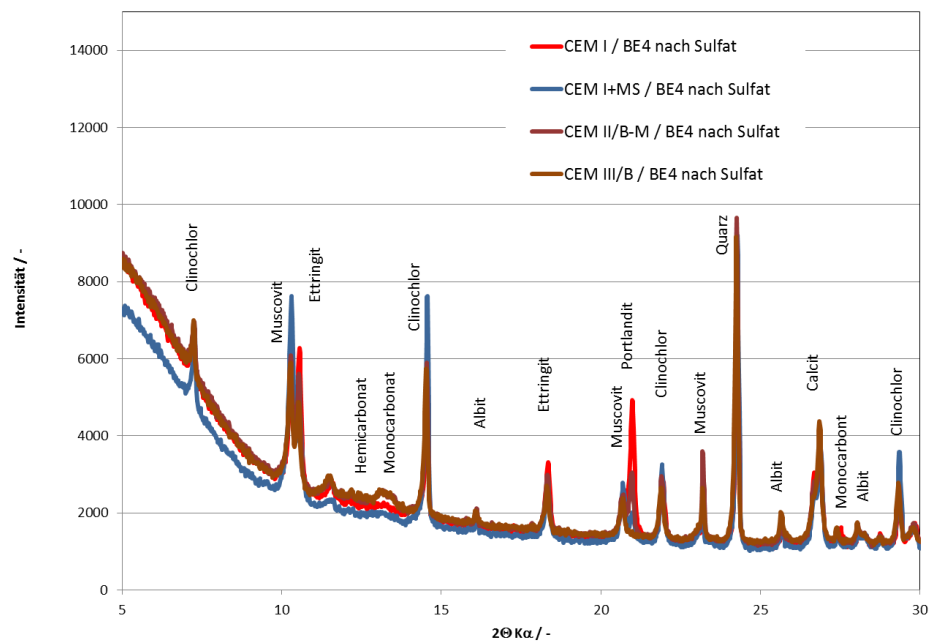


Abb.87 XRD-Analyse von Spritzbeton mit Beschleuniger BE4 und verschiedenen Zementen nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

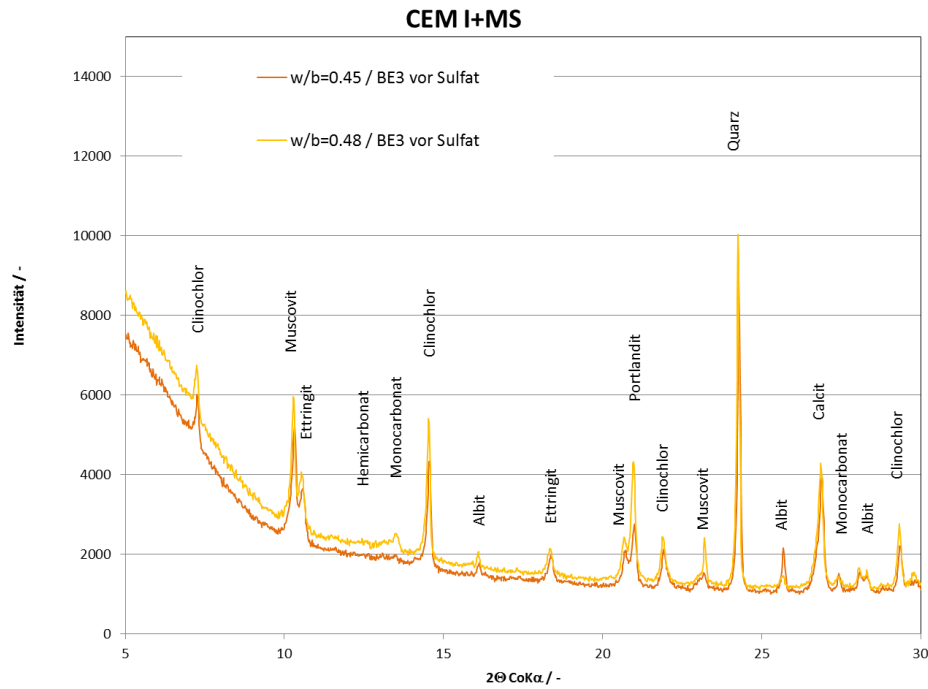


Abb.88 XRD-Analyse von Spritzbeton mit verschiedenen Wasser/Bindemittel-Werten (Beschleuniger BE3; Zement CEM I + 8%MS) vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

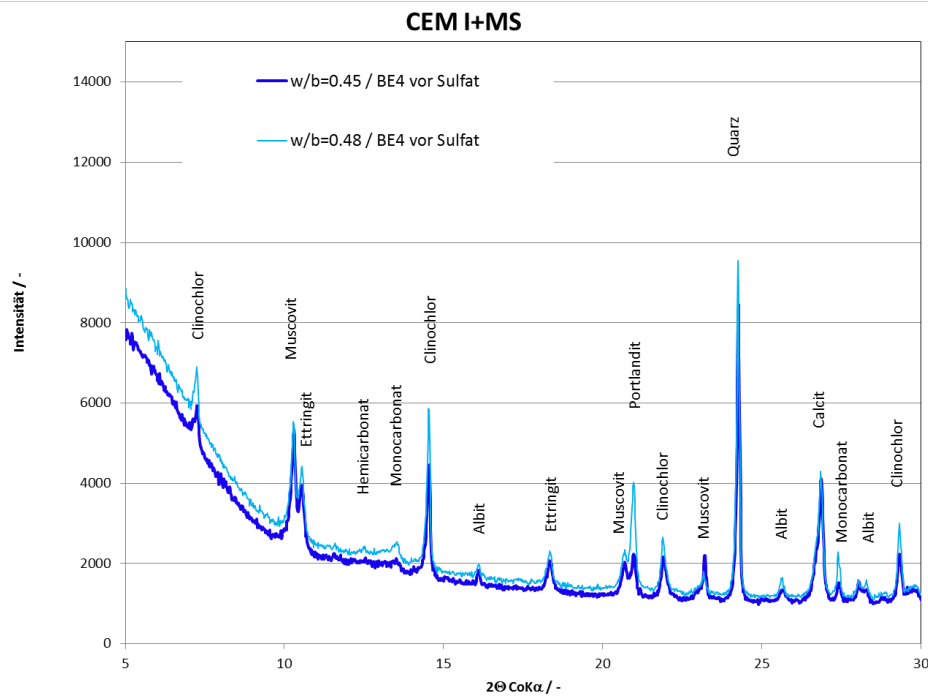


Abb.89 XRD-Analyse von Spritzbeton mit verschiedenen Wasser/Bindemittel-Werten (Beschleuniger BE3; Zement CEM I + 8%MS) nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

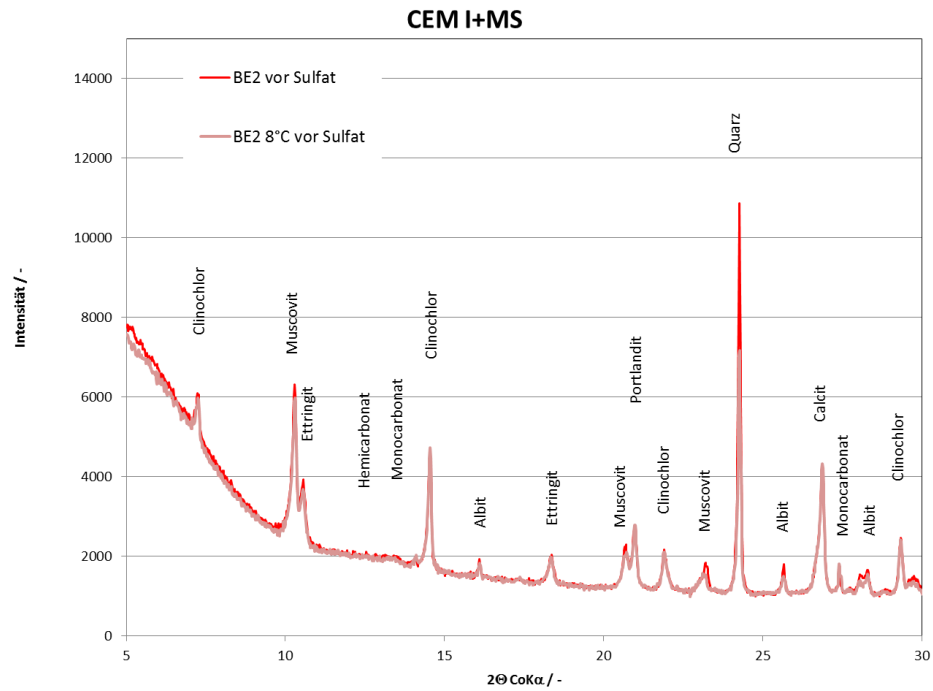


Abb.90 XRD-Analyse von Spritzbeton mit verschiedenen Lagerbedingungen (Beschleuniger BE2; Zement CEM I + 8%MS) vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

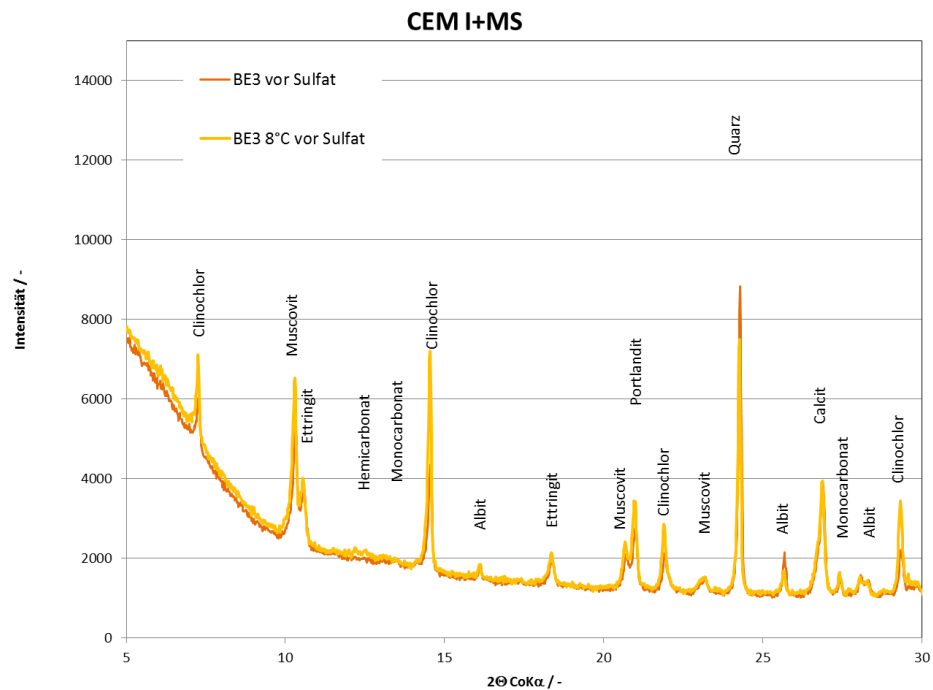


Abb.91 XRD-Analyse von Spritzbeton mit verschiedenen Lagerbedingungen (Beschleuniger BE3; Zement CEM I + 8%MS) vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

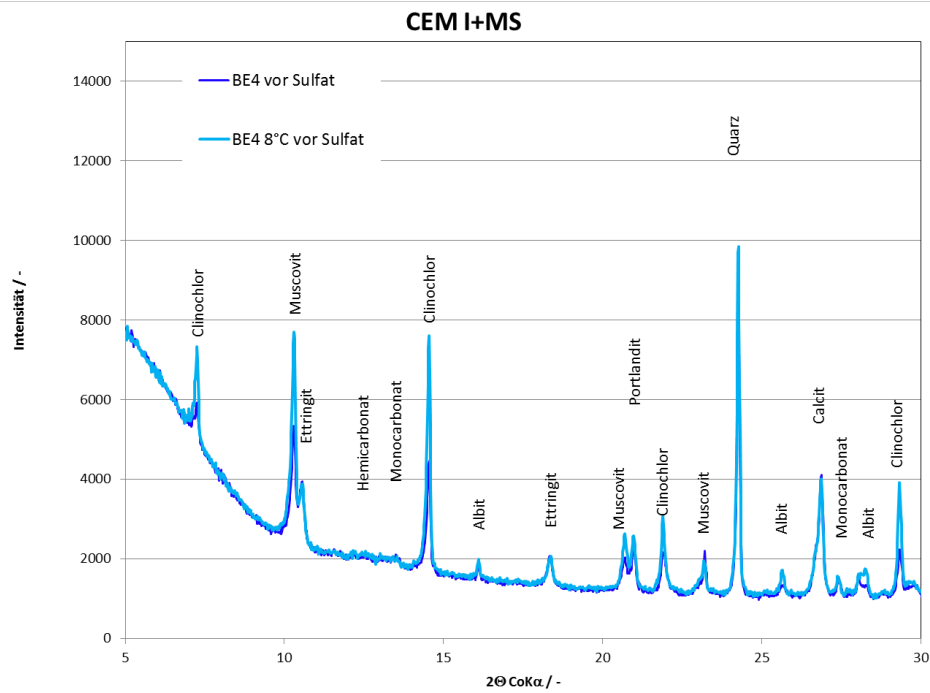


Abb.92 XRD-Analyse von Spritzbeton mit verschiedenen Lagerbedingungen (Beschleuniger BE4; Zement CEM I + 8%MS) vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

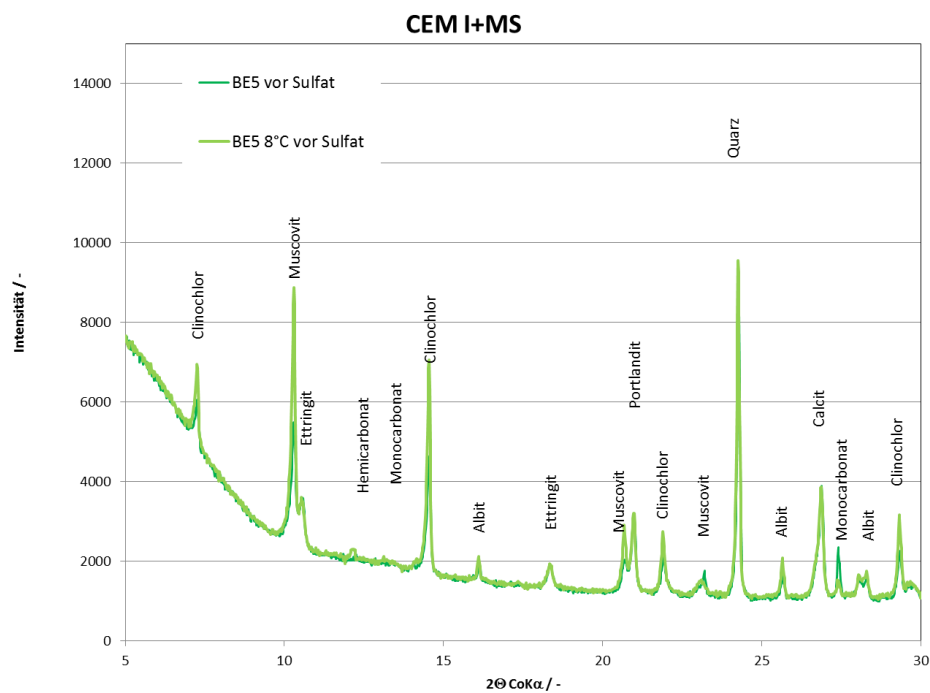


Abb.93 XRD-Analyse von Spritzbeton mit verschiedenen Lagerbedingungen (Beschleuniger BE5; Zement CEM I + 8%MS) vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

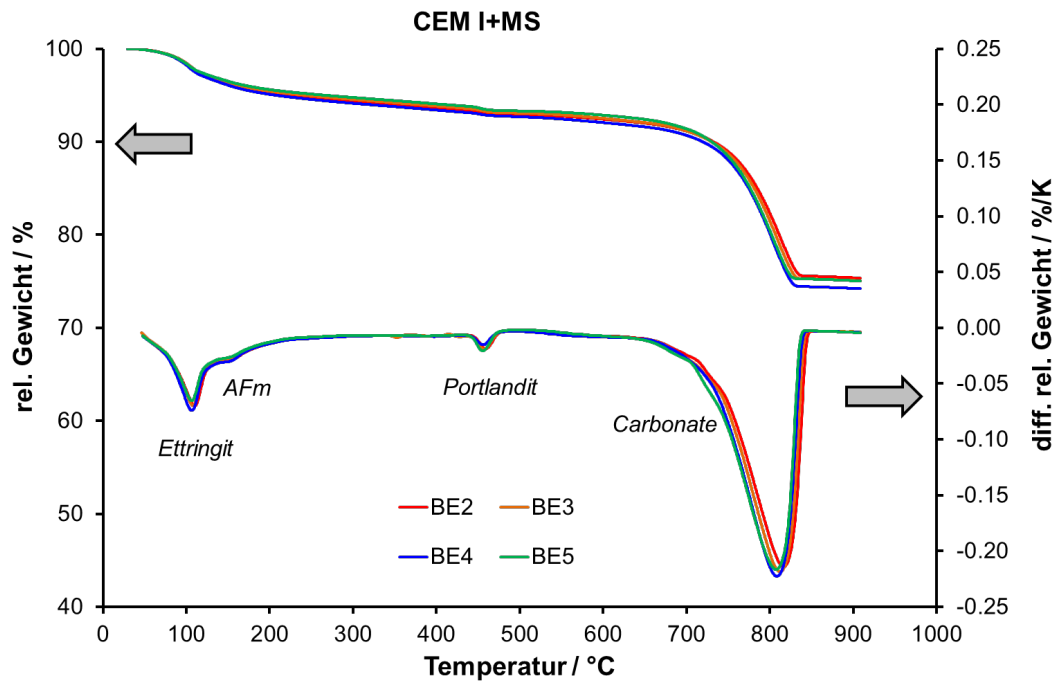


Abb.94 TGA-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS und verschiedenen Beschleunigern vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

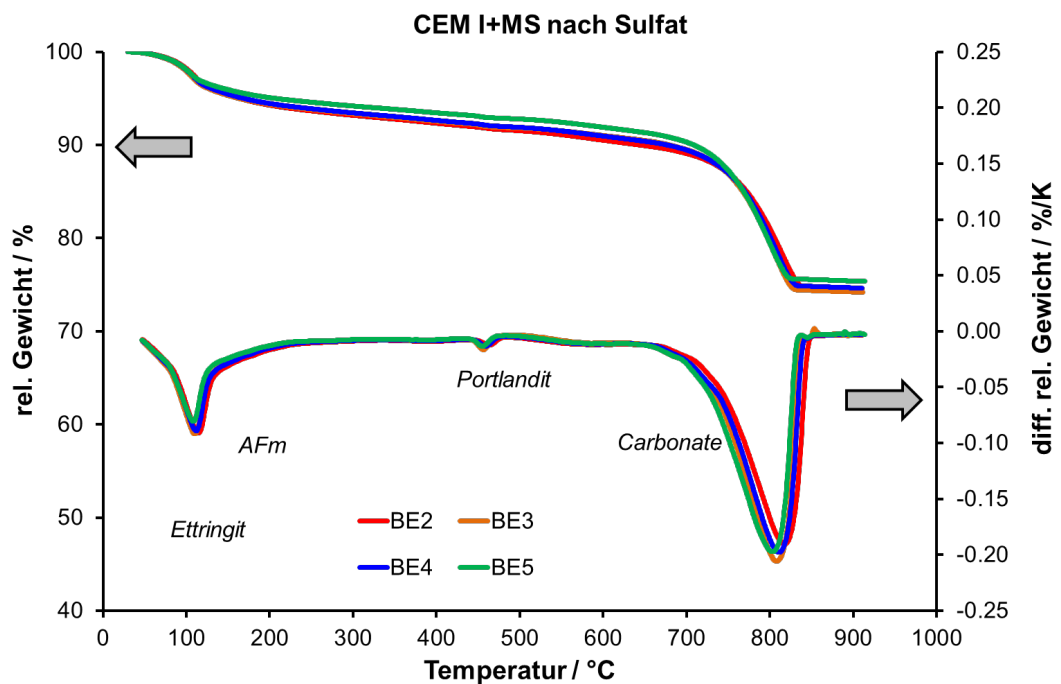


Abb.95 TGA-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS und verschiedenen Beschleunigern nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

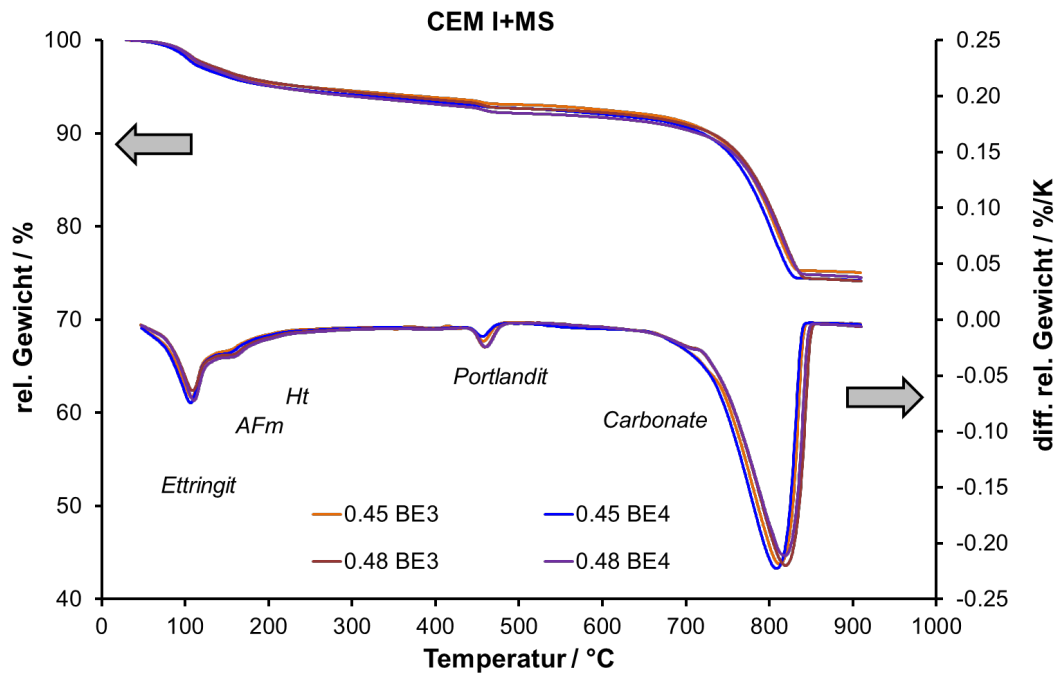


Abb.96 TGA-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS und verschiedenen Wasser/Bindemittel-Werten (Beschleuniger BE3 und BE4) vor der Sulfatwiderstandsprüfung.

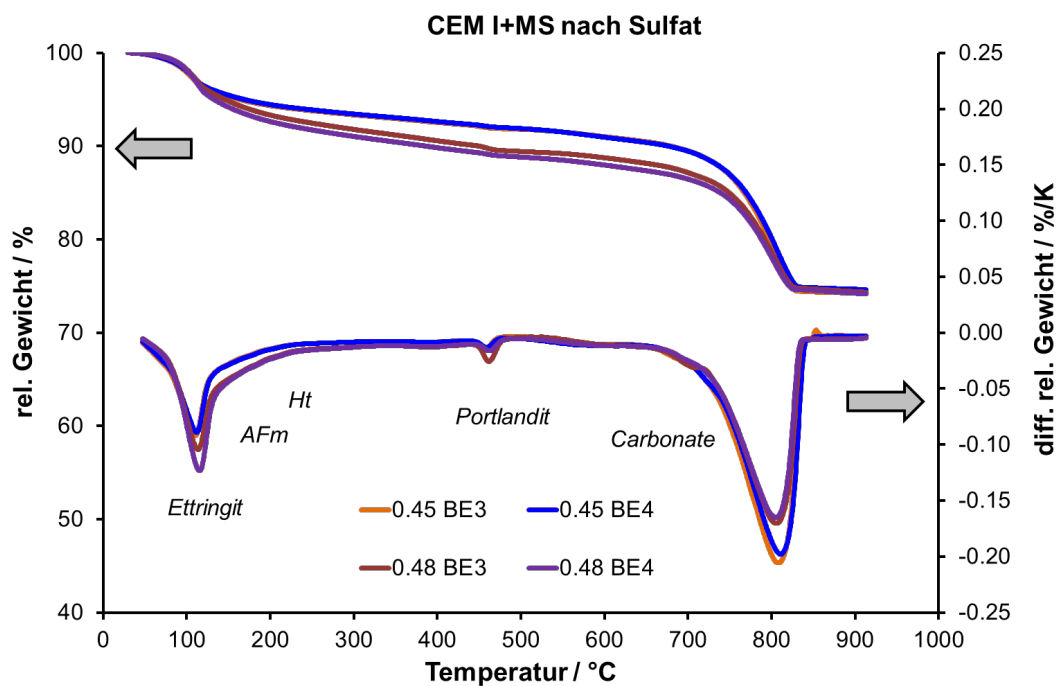


Abb.97 TGA-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS und verschiedenen Wasser/Bindemittel-Werten (Beschleuniger BE3 und BE4) nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

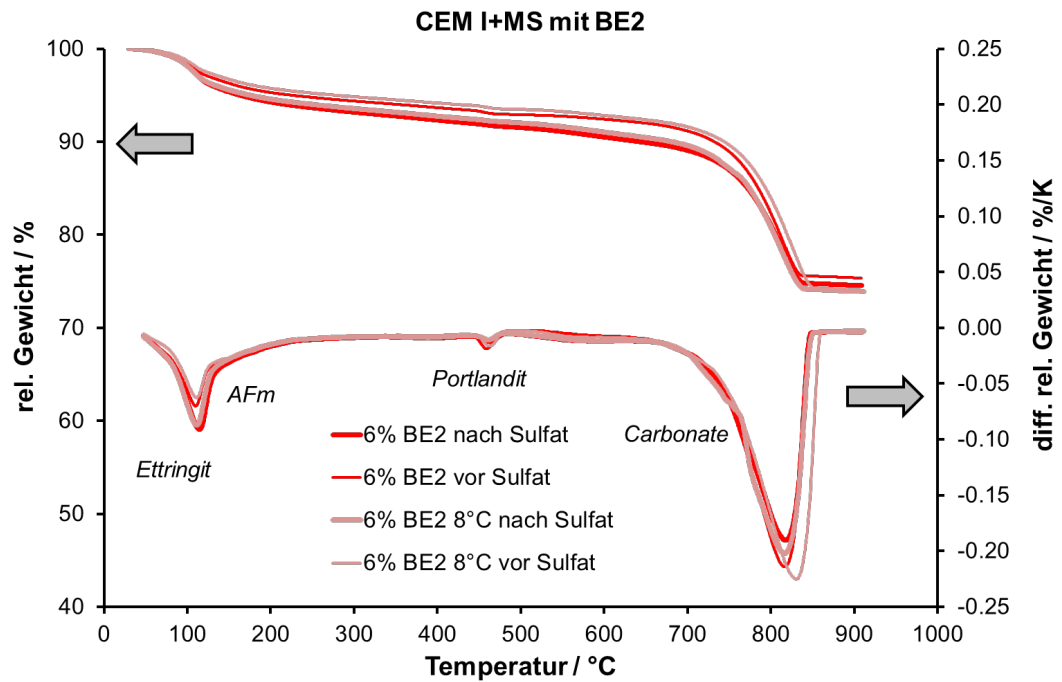


Abb.98 TGA-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS und verschiedenen Lagerbedingungen (Beschleuniger BE2) vor/nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

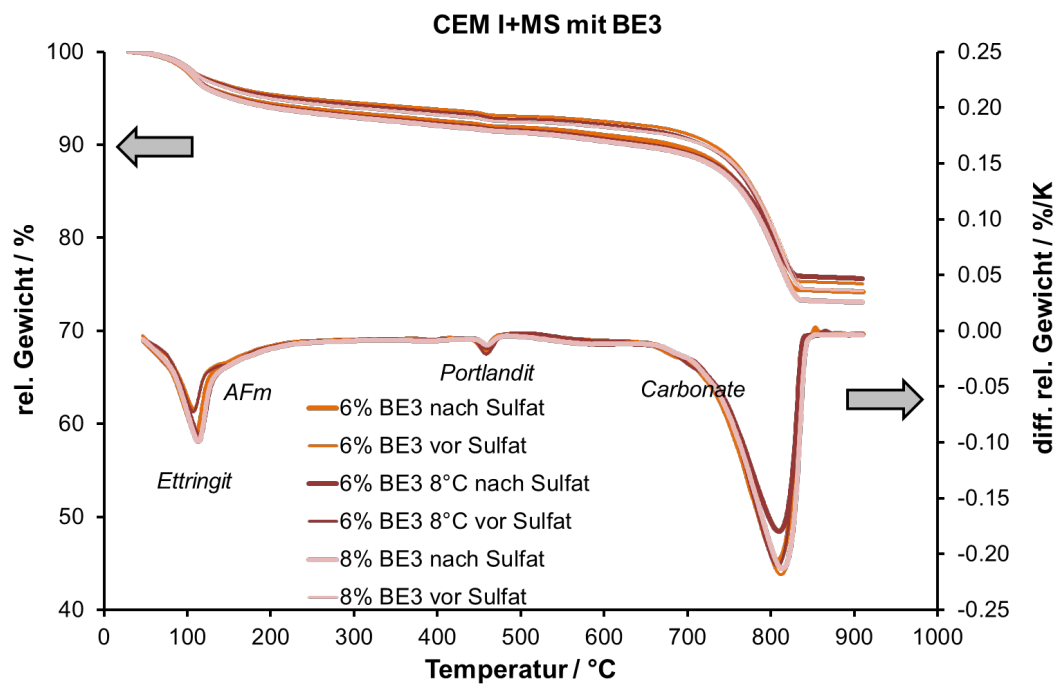


Abb.99 TGA-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS bei verschiedenen Beschleunigerdosierungen und Lagerbedingungen (Beschleuniger BE3) vor/nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

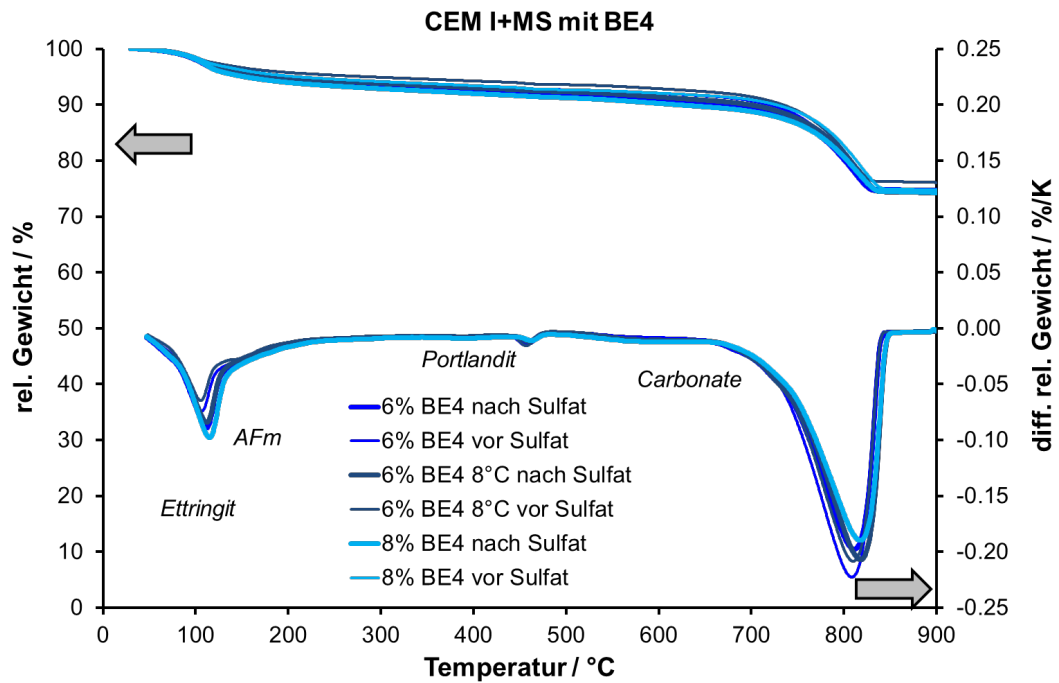


Abb.100 TGA-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS bei verschiedenen Beschleunigerdosierungen und Lagerbedingungen (Beschleuniger BE4) vor/nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

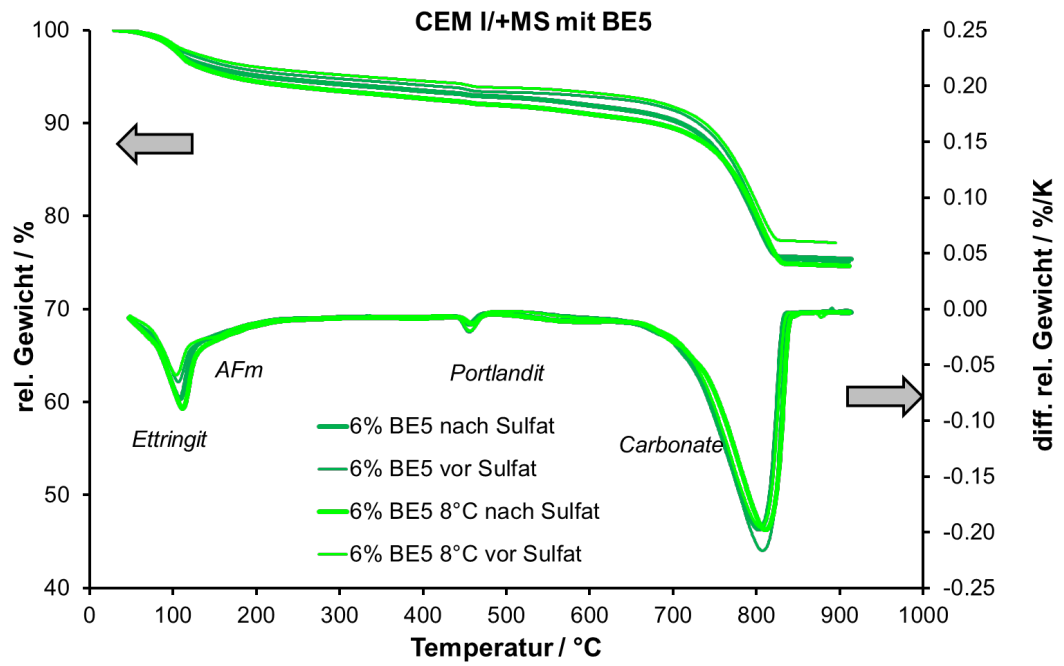


Abb.101 TGA-Analyse von Spritzbeton mit Zement CEM I + 8%MS und verschiedenen Lagerbedingungen (Beschleuniger BE5) vor/nach der Sulfatwiderstandsprüfung.

Literaturverzeichnis

- [1] Loser, R., Leemann, A., Niederhauser, R. (2011): Prüfung des Sulfatwiderstandes von Beton nach SIA 262/1, Anhang D: Anwendbarkeit und Relevanz für die Praxis, ASTRA Forschungsprojekt FGU 2007/002, VSS-Bericht 1335.
- [2] Loser, R., Leemann, A. (2013): Sulfatwiderstand von Beton: verbessertes Verfahren basierend auf der Prüfung nach SIA 262/1, Anhang D, ASTRA Forschungsprojekt FGU 2010/001, VSS-Bericht 1416.
- [3] Wetzig, V., Reinhold, M., Hermann, M., Kaufmann, J. (2015): Langzeitverhalten von Kunststoff-faserspritzbeton im Untertagbau, ASTRA Forschungsprojekt FGU 2010/005_OBF, VSS-Bericht 1546.
- [4] Myrdal, R. (2007): Accelerating admixtures for Concrete, SINTEF report SBF BK A07025, Trondheim, Norwegen.
- [5] Brux, G. (2009): Dauerhaftigkeit vom Spritzbeton mit erhöhtem Sulfatgehalt beim Einsatz alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger, Beton- und Stahlbetonbau, 104, Heft 1, 63-64.
- [6] Huber, H., Gantner, J., Kusterle, W. (1994): Spritzbeton mit Alkalifreier Erstarrungsbeschleunigung-Umweltneutraler Spritzbeton, Zement und Beton, 39, Heft 1, 19-21.
- [7] Boos, P., Dietermann, M. (2010): Nassspritzbeton-Performance – Laborprüfverfahren und Einfluss-faktoren in der Praxis, Tunnel, 06/2010.
- [8] Romer, M., Lienemann, P. (1998): Versalzung und Korrosion von Spritzbeton (Sicherheitsstollen des Gotthard-Strassentunnels), Chimia, 52, 197-201.
- [9] Holzer, L. (1999): Betonkorrosion durch aggressive Bergwässer und mikrobiologische Aktivität im Zugwaldtunnel (Vereina-Linie), p. 30. Empa Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Dübendorf.
- [10] Pfiffner, M., und Holzer, L. (2001): Schädigungsmechanismen der Zementsteinkorrosion: Auslaugung und Sulfatangriff, in: Bergwasserproblematik in Tunnelbauwerken, Symposium durchgeführt durch die EMPA Akademie, Dübendorf, 30. November 2001, 9-33.
- [11] Romer, M., Holzer, L., Pfiffner, M. (2003): Swiss tunnel structures: concrete damage by formation of thaumasite, Cement and Concrete Composites, 25, 1111-1117.
- [12] Holzer, L. (2001): Untersuchung zu Aussagekraft von Sulfatbeständigkeitsprüfungen, Empa-Bericht Nr. 201'593/4.
- [13] Taylor, H.F.W., Gollop, R.S. (1997): Some chemical and microstructural aspects of concrete durability, in: Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems, K.L. Scrivener and J.F. Young (Hrsg.), E & FN Spon, London, UK, 177-184.
- [14] Scherer, G.W. (2004): Stress from crystallization of salt, Cement and Concrete Research, 34, 1613-1624.
- [15] SIA Schweizerischer Ingenieur- und Architektenverein (2011): SIA 215.002: SN EN 197-1:2011 Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformität von Normalzementen.
- [16] Monteiro, P.J.M., Kurtis, K.E. (2003): Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack, Cement and Concrete Research, 33, 987-993.
- [17] Leemann, A., Loser, R. (2011): Analysis of concrete in a vertical ventilation shaft exposed to sulfate-containing groundwater for 45 years, Cement and Concrete Composites, 33, 74-83.
- [18] Kollmann, H., Strübel, G. (1978): Untersuchungen über Ausblühungs- und Treiberscheinungen durch Sulfate Teil 1, Betonwerk und Fertigteil-Technik, 10, 609-613.
- [19] Kollmann, H. (1979): Untersuchungen über Ausblühungs- und Treiberscheinungen durch Sulfate Teil 2, Betonwerk und Fertigteil-Technik, 11, 671-677.
- [20] Kollmann, H. (1979): Untersuchungen über das Ausblühungs- und Treiberscheinungen durch Sulfate Teil 3, Betonwerk und Fertigteil-Technik, 12, 741-746.
- [21] Koch, A., Steinegger, H. (1960): Ein Schnellprüfverfahren für Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff, Zement-Kalk-Gips 13, Heft 7, 317-324.
- [22] Wittekindt, W. (1960): Sulfatbeständige Zemente und ihre Prüfung, Zement-Kalk-Gips, 13, Heft 12, 565-572.
- [23] Bellmann, F., Möser, B., Stark, J. (2006): Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen, Cement and Concrete Research, 36, 358-363.
- [24] Blanco-Varela, M.T., Aguilera, J., Martinez-Ramirez, S. (2006): Effect of cement C_3A content, temperature and storage medium on thaumasite formation in carbonated mortars, Cement and Concrete Research, 36, 707-715.

-
- [25] Brown, P., Hooton, R.D. (2002): Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements, *Cement and Concrete Composites*, 24, 361-370.
-
- [26] Nobst, P., Stark, J. (2003): Investigations on the influence of cement type on thaumasite formation, *Cement and Concrete Composites*, 25, 899-906.
-
- [27] The Thaumasite Expert Group (1999): The thaumasite form of sulfate attack: risks, diagnosis, remedial works and guidance on new constructions, Department of Environment, Transport and Regions, London, UK, 180 pp.
-
- [28] Bensted, J. (1999): Thaumasite - background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes, *Cement and Concrete Composites*, 21, 117-121.
-
- [29] Crammond, N.J. (1985): Quantitative X-ray diffraction analysis of ettringite, thaumasite and gypsum in concretes and mortars, *Cement and Concrete Research*, 15, 431-442.
-
- [30] Bensted, J. (2000): Mechanism of thaumasite sulphate attack in cements, mortars and concretes. *Zement-Kalk-Gips* 53, Heft 12, 704-709.
-
- [31] Crammond, N.J., Halliwell, M.A. (1995) The thaumasite form of sulfate attack in concretes containing a source of carbonate ions -- a microstructural Overview, in: 2nd International Symposium for Advances in Concrete Technology, Las Vegas, Nevada, 12 June 1995, American Concrete Institute, Washington DC, ACI SP-154-19, 357-380.
-
- [32] Schmidt, T. (2007) Sulfate attack and the role of internal carbonate on the formation of thaumasite. Dissertation, EPFL Lausanne, Nr. 3853.
-
- [33] Paglia, C. (2000): The influence of calcium sulfoaluminate as accelerating component within cementitious systems, Dissertation, ETH Zürich, Nr. 13852.
-
- [34] Nobst, P., Breitenbücher, R., Stark, J., Siebert, B. (2008): Schädigungspotential infolge erhöhtem Sulfatgehalt bei Verwendung alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger, *Fraunhofer IRB Verlag*, ISSN 978-3-8167-7528-7, 58 pp.
-
- [35] Lee, S., Kim, D., Jung, H. (2009): Sulfate attack of cement matrix containing inorganic alkali-free accelerator, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 13, 49-54.
-
- [36] Ma, J. (2011): Application of shotcrete linings under sulfate attack environments, *Advances in Material Research*, 233-235, 2061-2067.
-
- [37] Loser, R., Leemann, A. (2016): An accelerated sulfate resistance test for concrete, *Materials and Structures*, 49, 3445-3457.
-
- [38] Pfiffner, M., Holzer, L. (2001): Schädigungsmechanismen der Betonkorrosion in Tunnelbauwerken, *ASTRA Forschungsprojekt 1999/145*, VSS-Bericht 1030.
-
- [39] Marchand, J., Skalny, J. (1999): Sulfate attack mechanism, *American Ceramic Society*, Westerville, US, 123-174.
-
- [40] Bentz, D.P., Davis, J.M., Peltz, M.A., Snyder, K.A. (2014): Influence of internal curing and viscosity modifiers on resistance to sulfate attack, *Materials and Structures*, 47, 581-589.
-
- [41] Le Saoût, G., Kocaba, V., Scrivener, K. (2011): Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement, *Cement and Concrete Research*, 41, 133-148.
-
- [42] Snellings, R. (2015): X-ray powder diffraction applied to cement, in: K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Hrsg.) *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, Boca Raton (FL, USA), London (UK) und New York (NY, USA), 107-176.
-
- [43] Taylor, H.F.W. (1989): Modification of the Bogue calculation, *Advances in Cement Research*, 2, 73-77.
-
- [44] Stutzman, P., Leigh, S. (2007): Phase analysis of hydraulic cements by X-ray powder diffraction: precision, bias, and qualification, *Journal of ASTM International*, 4, 1-11.
-
- [45] León-Reina, L., de la Torre, A.G., Porras-Vásquez, J.M., Cruz, M., Ordonez, L.M., Alcobé, X., Gispert-Guirado, F., Larrañaga-Varga, A., Paul, M., Fuellmann, T., Schmidt, R., Aranda, M.A.G. (2009): Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements, *Journal of Applied Crystallography*, 42, 1-11.
-
- [46] Lawrence, C.D. (1984): Transport of oxygen through concrete, in: Glasser F.P. (Hrsg.): *The chemistry and chemically-related properties of cement*. *Proceedings of the British Ceramic Society*, 35, 277-293.
-
- [47] Buenfeld, N.R., Okundi, E. (1998): Effect of cement content on transport in concrete, *Magazine of Concrete Research*, 50, 339-351.
-
- [48] Villani, C., Loser, R., West, M.J., Di Bella, C., Lura, P., Weiss, J.W. (2014): An inter lab comparison of gas transport testing procedures: oxygen permeability and oxygen diffusivity, *Cement and Concrete Composites*, 53, 357-366.
-
- [49] Winnefeld, F., Schöler, A., Lothenbach, B. (2016): Sample preparation, in: K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Hrsg.): *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, Boca Raton (FL, USA), London (UK) und New York (NY, USA), 1-35.
-

- [50] Wadsö, L. (2005): Applications of an eight-channel isothermal conduction calorimeter for cement hydration studies, *Cement International*, 5, 94-101.
- [51] Lothenbach, B. (2010): Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems, *Materials and Structures*, 43, 1413-1433.
- [52] Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Neuenschwander, J., Scrivener, K. (2009): Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements, *Cement and Concrete Research*, 39, 1111-1121.
- [53] Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Scrivener, K., Rentsch, D., Figi, R. (2008): A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation, *Cement and Concrete Research*, 38, 337-349.
- [54] Kunther, W., Lothenbach, B., Scrivener, K. (2013a): Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions, *Cement and Concrete Research*, 44, 77-86.
- [55] Kunther, W., Lothenbach, B., Scrivener, K. (2013b): On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions, *Cement and Concrete Research*, 46, 23-29.
- [56] Wagner, T., Kulik, D.A., Hingerl, F.F., Dmytrieva, S.V. (2012): GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models, *Canadian Mineralogist*, 50, 1173-1195.
- [57] Kulik, D., Wagner, T., Dmytrieva, S., Kosakowski, G., Hingerl, F., Chudnenko, K., Berner, U. (2013): GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes, *Computational Geosciences*, 17, 1-24.
- [58] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T. (2002): Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, *Radiochimica Acta*, 90, 805-813.
- [59] Lothenbach, B., Kulik, D., Matschei, T., Balonis, M., Baquerizo, L., Dilnesa, B.Z., Miron, D.G., Myers, R. (2018) Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, *Cement and Concrete Research*, in press.
- [60] Parrot L.J., Killoh D.C. (1984): Prediction of cement hydration, *British Ceramic Proceedings*, 35, 41-53.
- [61] Lothenbach, B., Le Saoût, G., Gallucci, E., Scrivener, K. (2008): Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Research*, 38, 848-860.
- [62] Chitvoranund, N., Winnefeld, F., Hargis, C.W., Sinthupinyo, S., Lothenbach, B. (2017): Synthesis and hydration of alite-calcium sulfoaluminate cement, *Advances in Cement Research*, 29, 101-111.
- [63] Lothenbach, B., Rentsch, D., Wieland, E. (2014) Hydration of a silica fume blended low-alkali shotcrete cement, *Physics and Chemistry of the Earth*, 70-71, 3-16.
- [64] Wadsö, L., Winnefeld, F., Riding, K., Sandberg, P. (2016): Calorimetry, in: K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Hrsg.), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, Boca Raton (FL, USA), London (UK) und New York (NY, USA), 37-74.
- [65] Salvador, R.P., Cavalaro, S.H.P., Cincotto, M.A., de Figueiredo, A.D. (2016a): Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete, *Cement and Concrete Research*, 89, 230-248.
- [66] Salvador, R.P., Cavalaro, S.H.P., Segura, I., de Figueiredo, A.D., Pérez, J. (2016b): Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for shotcrete, *Construction and Building Materials*, 111, 386-398.
- [67] Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., Götz, T. (2007): Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cement and Concrete Composites*, 29, 251-262.
- [68] Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D. (2011): Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 41, 1244-1256.
- [69] Deschner, F., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Seufert, S., Schwesig, P., Dittrich, S., Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J. (2012): Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash, *Cement and Concrete Research* 42, 1389-1400.
- [70] Lothenbach, B., Durdziński, P., De Weerd, K. (2016): Thermogravimetric analysis, in: K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Hrsg.), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, Boca Raton (FL, USA), London (UK) und New York (NY, USA), 177-211.
- [71] Xu, Q., Stark, J. (2005): Early hydration of ordinary Portland cement with an alkaline shotcrete accelerator, *Advances in Cement Research*, 17, 1-8.
- [72] Alahache, S., Winnefeld, F., Champenois, J.-B., Hesselbarth, F., Lothenbach, B. (2016): Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement, *Cement and Concrete Composites*, 66, 10-23.
- [73] Kunther, W., Lothenbach, B., & Skibsted, J. (2015): Influence of the Ca/Si ratio of the C–S–H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure, *Cement and Concrete research*, 69, 37-49.

-
- [74] Damidot, D., Glasser, F. P. (1993): Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25° C and the influence of Na_2O , *Cement and Concrete Research*, 23, 221-238.
-
- [75] Leemann, A, Loser, R (2012): Accelerated sulfate resistance test for concrete—chemical and microstructural aspects. In: Second International Conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites, Amsterdam, Niederlande, paper 141.
-
- [76] Zajac, M., Rossberg, A., Le Saout, G., Lothenbach, B. (2014): Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Composites*, 46, 99-108.
-

Projektabschluss



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Strassen ASTRA

FORSCHUNG IM STRASSENWESEN DES UVEK

Version vom 09.10.2013

Formular Nr. 3: Projektabschluss

erstellt / geändert am: 30.11.2018

Grunddaten

Projekt-Nr.: AGT 2014/009

Projekttitel: Sulfatwiderstand und Phasenzusammensetzung von modernem Spritzbeton

Enddatum:

Texte

Zusammenfassung der Projektergebnisse:

Spritzbeton steht oft in direktem Kontakt mit sulfathaltigem Grundwasser. Im vorliegenden Projekt wurden moderne Spritzbetone mit nicht alkalihaltigen, aluminatischen Beschleunigern in Kombination mit (in der Schweiz) neuen Zementarten (CEM II, CEM III) hergestellt und hinsichtlich deren Widerstand gegen einen Sulfatangriff untersucht. Dabei wurden zudem die Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung analysiert und die Untersuchungen durch thermodynamische Modellierungen ergänzt. Dieser Ansatz erlaubt eine umfassende Beurteilung des Sulfatwiderstandes von Spritzbeton mit der Identifikation der massgebenden physikalischen und chemischen Einflussfaktoren.

Wie beim Normalbeton sind auch beim Spritzbeton die Zementart und der Wasser/Bindemittelwert (w/b) massgebend für den Sulfatwiderstand. Einerseits weisen Kapillarporosität und Diffusionskoeffizient zementspezifische Unterschiede auf, und entsprechend differieren auch die Sulfatlösungsaufnahme und das Schwefelprofil im Prüfkörper mit Zementart und w/b.

Andererseits definiert die Zementart über ihre Zusammensetzung das Potential für die Ettringitbildung und damit die Schädigung des Betons. Die Sulfatdehnung erfolgt durch die Umwandlung von Monocarbonat/Hemicarbonat/Monosulfat (AFm-Phasen) in Ettringit. So ist zum Beispiel bei einem Beton aus CEM I oder CEM II/A-LL bei ähnlicher Sulfatlösungsaufnahme wie bei einem Beton aus CEM II/B-M oder CEM III/B die resultierende Sulfatdehnung allgemein grösser als bei den letztgenannten Betonen.

Die vorliegenden Untersuchungen haben Erfahrungen aus der Praxis bestätigt, wonach die Verwendung von kompaktiertem Silikastaub als Zusatzstoff und/oder eine unzureichende Dispergierung des zudosierten Silikastaubs zu einer Leistungsreduktion (geringere Verdichtung der Mikrostruktur) und grossen Sulfatdehnungen aufgrund einer zusätzlichen Alkali-Aggregat-Reaktion führen kann. Die Herstellung sulfatwiderstandsfähiger Spritzbetone kann nicht nur über die Verwendung von SR-Zementen (sulfatwiderstandsfähige Zemente nach EN 197-1) erfolgen. Deren Verwendung minimiert aber das Schadenspotential.

Die zurzeit in der Praxis verwendeten, alkalifreien Beschleuniger haben in der untersuchten Dosierung keinen direkten, nachteiligen Einfluss auf den Sulfatwiderstand und verhalten sich in dieser Hinsicht auch vorteilhafter als die früher verwendeten alkalihaltigen Beschleuniger. Der Grund dafür ist, dass erstere keinen nachteiligen Einfluss auf die Zusammensetzung der Hydratphasen haben, wie die Untersuchungen der Phasenzusammensetzung und die thermodynamischen Modellierungen zeigen. Die Beschleuniger beeinflussen den Sulfatwiderstand aber indirekt durch die höhere Porosität und Permeabilität und somit durch eine erhöhte Sulfatlösungsaufnahme des Spritzbetons.

In der Sulfatwiderstandsprüfung nach SIA 262/1, Anhang D (2013) treten beim Spritzbeton wegen des höheren Zementsteinvolumens und des kleineren Grösstkorns erst bei einer höheren Sulfatdehnung im Vergleich zum Normalbeton Schäden auf, welche sich als Abfall des dynamischen E-Moduls äussern. Eine Anpassung des Grenzwertes der Sulfatdehnung für Spritzbeton macht aber aus zwei Gründen keinen Sinn. Erstens können am Bauwerk in Abhängigkeit des spezifischen Behinderungsgrades auch schon bei Dehnungen unter dem Grenzwert Schäden auftreten. Zweitens ist die Wahrscheinlichkeit von Inhomogenitäten und dem Auftreten von entsprechenden Schwachstellen bei einer Spritzbetonapplikation grösser als bei Normalbeton. Folglich muss das Vorhaltemass bei der Beurteilung des Sulfatwiderstandes in der Prüfung auch grösser sein und der Grenzwert soll auf dem tieferen Wert belassen werden.

Ein im Rahmen des Projektes entwickeltes neues Verfahren erlaubt es, Betone mit einer Spritzbetonrezeptur im Labor ohne eine Applikation von Hochdruck (Spritzen) herzustellen und äquivalente Ergebnisse zu gespritzten Proben zu erzielen.



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Strassen ASTRA

Zielerreichung:

Folgende Projektziele konnten erreicht werden:

- Kenntnis des Sulfatwiderstandes von Spritzbeton, hergestellt mit neuen Zementarten (CEM II und CEM III), unter Verwendung von alkalifreien Beschleunigersystemen und unter Berücksichtigung der Applikationstechnik;
- Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von modernem Spritzbeton und Abschätzung möglicher Risiken hinsichtlich deren zukünftiger Dauerhaftigkeit.

Zudem konnten, basierend auf den Untersuchungen, Empfehlungen betreffend die Zusammensetzung von sulfatwiderstandsfähigem Spritzbeton und dessen Prüfung erarbeitet werden.

Zusätzlich zu den Projektzielen wurde ein neuartiges Verfahren entwickelt, welches eine vereinfachte Herstellung von Prüfkörpern für Laboruntersuchungen von Spritzbetonrezepturen hinsichtlich deren Sulfatwiderstand erlaubt. Dabei ergeben sich im Wesentlichen die gleiche Phasenzusammensetzung wie bei Spritzbeton und äquivalente Ergebnisse zu gespritzten Proben werden erzielt.

Folgerungen und Empfehlungen:

Spritzbeton kann gemäss dem aktuellen Prüfverfahren zur Ermittlung des Sulfatwiderstandes (basierend auf SIA 262/1, Anhang D) untersucht und entsprechend den aktuellen Grenzwerten gemäss SN EN 206, NA 8.2.3.4.4 beurteilt werden.

Durch geeignete Zementauswahl und Betonzusammensetzung lässt sich der Sulfatwiderstand von modernem Spritzbeton analog zur Vorgehensweise bei Normalbeton erhöhen.

Bei Verwendung von Silikastaub als Zusatzstoff ist auf eine ausreichende Dispergierung zu achten. Die Verwendung von Zement mit mehreren Hauptbestandteilen mit einer entsprechenden Zumahlung von Silikastaub im Zementwerk kann vorteilhaft sein.

Die Verwendung alkalifreier Beschleuniger ist hinsichtlich eines höheren Sulfatwiderstandes vorteilhaft gegenüber alkalibasierten (Natriumaluminat-) Beschleunigern.

Die fachgerechte Ausführung der Spritzbetonanwendungen ist eine notwendige Voraussetzung für einen hohen Sulfatwiderstand. Insbesondere muss die Anhäufung von Inhomogenitäten minimiert werden, die einen Einfluss auf die Permeabilität haben.

Publikationen:

Die bisherigen Beiträge (ITA World Tunnel Congress 2018) beschränken sich auf Teilbereiche, bei denen erste Resultate aus dem Projekt vorgestellt wurden. Es sind nun Publikationen in nationalen und internationalen Fachzeitschriften geplant. Dabei werden national vorwiegend die Resultate hinsichtlich der Prüfung (insbesondere der Empfehlungen) vorgestellt, während international die wissenschaftlichen Resultate hinsichtlich der Phasenzusammensetzung im Vordergrund stehen werden. Zudem soll das neue Probenherstellungsverfahren bekannt gemacht werden.

Der Projektleiter/die Projektleiterin:

Name: Kaufmann

Vorname: Josef

Amt, Firma, Institut: Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, EMPA

Unterschrift des Projektleiters/der Projektleiterin:



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Strassen ASTRA

FORSCHUNG IM STRASSENWESEN DES UVEK

Formular Nr. 3: Projektabschluss

Beurteilung der Begleitkommission:

Beurteilung:

Das Forschungsprojekt ist umfangreich und breit abgestützt. Der Schlussbericht enthält wertvolle wissenschaftliche Ergebnisse sowie Empfehlungen für die Praxis. Die Projektziele wurden erreicht. Die nicht vorgesehene, dennoch erfolgreiche Entwicklung eines neuartigen Verfahrens für die vereinfachte Herstellung von Prüfkörpern für Laboruntersuchungen von Spritzbetonrezepturen rundet die Forschungsarbeit ab und stellt ebenfalls ein wertvolles Forschungsergebnis dar.

Umsetzung:

Das Forschungsprojekt setzt sich mit der Thematik detailliert auseinander. Die Fragestellung wird mit diversen Untersuchungen eingehend analysiert. Von besonderer Interesse für die Praxis sind:

- Die Aussage, dass die aktuellen Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand und die geltenden Grenzwerte für die Sulfatdehnung beibehalten werden sollen;
- Die Bestätigung bisheriger Beobachtungen / Erfahrungen aus der Praxis;
- Das Erkenntnis, dass durch geeignete Zementauswahl und Betonzusammensetzung der Sulfatwiderstand von Spritzbeton in ähnlicher Art und Weise wie für Normalbeton sich erhöhen lässt;
- Die Bestätigung, dass die zurzeit verwendeten, alkalifreien Beschleuniger (in der untersuchten Dosierung) keinen direkten, nachteiligen Einfluss auf den Sulfatwiderstand von Spritzbeton haben.

weitergehender Forschungsbedarf:

Das im Rahmen des Forschungsprojekts entwickelte Verfahren für die Herstellung von Spritzbeton im Labor kann noch weiterentwickelt und optimiert werden.

Einfluss auf Normenwerk:

Es besteht kein Einfluss auf das Normenwerk. Die geltenden Grenzwerte für die Sulfatdehnung (Prüfung des Sulfatwiderstandens von Spritzbeton) sollen beibehalten werden.

Der Präsident/die Präsidentin der Begleitkommission:

Name: Ramoni

Vorname: Marco

Amt, Firma, Institut: Basler & Hofmann AG

Unterschrift des Präsidenten/der Präsidentin der Begleitkommission:

Dr. Marco Ramoni

Verzeichnis der Berichte der Forschung im Strassenwesen

Das Verzeichnis der in der letzten Zeit publizierten Schlussberichte kann unter <https://www.astra.admin.ch> (*Forschung im Strassenwesen --> Downloads --> Formulare*) heruntergeladen werden