

---

## DIE FRÜHE HYDRATATION VON NASS- UND TROCKENSPRITZBETON: ERKENNTNISSE AUS DEM FORSCHUNGSPROJEKT „ASSPC“

---

### *THE EARLY HYDRATION OF WET- AND DRY MIX SHOTCRETE (FINDINGS FROM THE RESEARCH PROJECT “ASSPC”)*

Lukas **Briendl**, Joachim **Juhart**, Marlene **Sakoparnig**, Florian **Mittermayr**  
Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie, TU Graz, Österreich  
Isabel **Galan**  
Institut für Angewandte Geowissenschaften, TU Graz, Österreich  
Rudolf **Röck**  
Institut für Konstruktion und Materialwissenschaften, Universität Innsbruck  
Benedikt **Lindlar**  
Sika Services AG, Zürich, Schweiz  
Wolfgang **Kusterle**  
Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg, Deutschland

Die Hydratationsprozesse im Jungen Spritzbeton sind maßgeblich für die Haftung beim Auftrag, eine ausreichende Festigkeitsentwicklung und die Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen verantwortlich. Die möglichst genaue Kenntnis über die ablaufenden Reaktionen während der Erstarrung und Erhärtung des Spritzbetons erlaubt es, Rezepturen zu optimieren, bzw. neue Zusatzstoffe einzusetzen. Im Forschungsprojekt „**Entwicklung neuer dauerhafter und nachhaltiger Spritzbetone (ASSpC)**“ wurden dazu weitere Erkenntnisse gewonnen, um sie in Zukunft in die praktische Umsetzung einfließen lassen zu können.

Die Zugabe von sehr feinem Kalksteinmehl kann die Frühfestigkeitsentwicklung von Nassspritzbeton stark beschleunigen und so Potential für die Substituierung von Portlandzementklinker durch andere Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Hüttensand, schaffen.

Hüttensand wird hauptsächlich zur Verbesserung der Dauerhaftigkeitseigenschaften seit einiger Zeit verstärkt im Spritzbeton eingesetzt. Es zeigte sich, dass alkalifreie Erstarrungsbeschleuniger (EB) Hüttensand chemisch aktivieren können und der Hüttensand dadurch schon im frühen Alter einen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung liefern kann.

Zudem wurde auch die Hydratation von Trockenspritzbeton mit Spritz-Bindemittel ohne Einsatz von EB grundlegend untersucht. Plättchenförmige Carboaluminhydrate, die sich kurz nach Wasserzugabe an der Düse rasch ausbilden, sorgen dabei für eine hohe Frühfestigkeit.

*Hydration processes in early-age shotcrete are responsible for adhesion to the substrate, strength development and durability. In-depth knowledge about the hydration reactions during setting and hardening allows for the development and optimization of shotcrete mixes containing mineral additions. In the scope of the research project “Advanced and Sustainable Sprayed Concrete” (ASSpC) further knowledge was gained in order to be able to incorporate it into practical implementation in the future. The addition of fine limestone powder can accelerate the early strength development of wet-mix shotcrete and thus create potential for the substitution of ordinary Portland cement by mineral additions, such as blast furnace slag. Blast furnace slag is commonly used in shotcrete to improve durability properties. The present investigations showed that alkali-free accelerators can chemically activate slag thereby contributing to the strength development at early ages. The (early) hydration of dry-mix shotcrete made with a spray binder without accelerators was investigated. The fast formation of carboaluminate-hydrates is responsible for the fast setting and the high early strength.*

## 1. Einleitung

Eine rasche Entwicklung der Frühfestigkeit des Spritzbetons im Tunnelvortrieb ist von zentraler Bedeutung, damit die zyklischen Arbeitsschritte eingehalten und die Kosteneffizienz sichergestellt werden kann. Die Bemühungen den Primärenergiebedarf und das Treibhausgaspotential des Spritzbetons zu senken, erfordern eine Senkung des Anteils an herkömmlichem Portlandzement (CEM I). Meist geht dies jedoch mit einem signifikanten Abfall der Frühfestigkeit einher. Eine Möglichkeit die Hydratation von Nassspritzbeton, und damit auch die Festigkeitsentwicklung, signifikant zu beschleunigen ist die Zugabe von feinem Kalksteinmehl zum Bindemittel [1–6]. Dieser Beitrag klärt im speziellen über die grundlegenden Wirkungsweisen von feinem Kalksteinmehl im Nassspritzbeton auf. Je feiner das zugegebene Kalksteinmehl, umso höher ist auch der erzielbare Effekt auf eine Beschleunigung der Frühfestigkeitsentwicklung. Die hohe spezifische Oberfläche von Feinstfüllern kann allerdings auch den Wasseranspruch der Mischungen erhöhen und so sind auch potenziell negative Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit zu berücksichtigen. Als praktikabel haben sich in mehreren Großspritzversuchen Kalksteinfüller mit einem mittleren Korndurchmesser  $d_{50}$  von  $\sim 1\mu\text{m}$  herausgestellt [1].

Die Zugabe von fein gemahlenem Hüttensand zum Bindemittel für Spritzbeton, in der Regel als Bestandteil von aufbereiteten hydraulisch wirksamen Zusatzstoffen (AHWZ) als sogenannte Kombinationsprodukte nach ÖN B 3309-1 [7], ist in Österreich weit verbreitet und solche Rezepturen wurden auch bereits bei Großbaustellen eingesetzt [8]. Neben ökonomischen und ökologischen Vorteilen, die durch die Zugabe von Hüttensand geschaffen werden, trägt Hüttensand auch zur Erhöhung des Widerstands gegen Angriff durch sulfathaltige Bergwässer bei [9]. Obwohl Hüttensand im Vergleich zum Portlandzement bei moderaten Temperaturen langsam hydratisiert, konnte gezeigt werden, dass dieser durch die Zugabe von alkalifreiem Erstarrungsbeschleuniger angeregt wird und so der Hüttensand ebenfalls einen geringen Beitrag zur Frühfestigkeitsentwicklung leistet. Die Verfügbarkeit von qualitativ hochwertigem Hüttensand hängt allerdings stark von der Roheisenproduktion ab, welche seit einiger Zeit in Österreich stagniert [10], während der Bedarf an Hüttensand durch die vermehrte Verwendung von Portlandkomposit- und Hochofenzementen im gleichen Zeitraum angestiegen ist [11].

Trockenspritzbeton wird überall dort eingesetzt wo beengte Platzverhältnisse herrschen, nur geringe Mengen an Spritzbeton verbaut werden oder sehr hohe Frühfestigkeiten gefordert sind. Im Gegensatz zum Nassspritzbeton wird beim Trockenspritzbeton das trockene Mischgut mittels Dünnsstromförderung zur Düse befördert, wo schließlich das Wasser und eventuell auch flüssige Zusatzmittel zudosiert werden. Eine spezielle Konstruktion der Düse gewährt die homogene Durchmischung. Das Bindemittel muss bereits kurze Zeit nach dem Kontakt mit Wasser erstarren, um an der Auftragsfläche zu haften. Gleichzeitig darf die Erstarrungszeit auch nicht zu kurz sein, da in Folge sonst hoher Rückprall und „Stopfer“ an der Düse auftreten. International wird die Beschleunigung des Bindemittels meist durch die Zugabe von pulverförmigen EB zum herkömmlichem Portlandzement realisiert [12], während sich in Österreich sogenannte Spritz-Bindemittel (SPBM) durchgesetzt haben. Spritz-Bindemittel sind hydraulisch erhärtende Bindemittel mit einer kurzen Erstarrungszeit, für die kein (pulverförmiger) EB benötigt wird. Das schnelle Erstarren wird hauptsächlich durch einen niedrigen Anteil an Sulfatträgern im Bindemittel erreicht. Die verwendeten Sulfatphasen sind zudem sehr leicht löslich (z.B.: Bassanit, Arkanit, Apthitalit). Zusätzlich können im Bindemittel in geringen Mengen noch weitere Bestandteile, z.B. Alkali(bi)karbonate und organische oder anorganische Substanzen (z.B. Verflüssiger oder Erstarrungsregulatoren), enthalten sein. Über den Ablauf der Hydratation der Spritz-Bindemittel ist noch sehr wenig bekannt. Das derzeitige Wissen stützt sich vor allem auf Untersuchungen zur Hydratation der Zementklinkerphasen  $C_3A$  und  $C_3S$  in der Abwesenheit von Sulfatträgern [13–15]. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Phasenentwicklung und Mikrostruktur im Labor mittels

Kalorimetrie, Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht, sowie die Festigkeitsentwicklung von Trockenspritzbeton mit Spritz-Bindemittel im Großspritzversuch gemessen.

## 2. Material und Methodik

### 2.1 Material

Für die Untersuchungen wurden Zemente vom Typ CEM I 52,5R (SpB) nach ÖN EN 197-1, Spritz-Bindemittel (SBM) nach Richtlinie Spritzbeton [16], vier feine Kalksteinmehle (FK) hoher Reinheit (>95 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$ ), Hüttensand (HÜS) nach ÖN B 3309-2 und Quarzmehl (97%  $\text{SiO}_2$ ) verwendet. Als Erstarrungsbeschleuniger (EB) (Tabelle 3) wurden alkalifreie EB auf Basis von Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) verwendet. Die Kennwerte der verwendeten pulverförmigen Stoffe sind in Tabelle 1 angegeben. Die Eigenschaften der EB sind in Tabelle 2 angeführt.

Mörtelproben wurden mit einer Gesteinskörnung der Korngruppe 1-4 mm und Spritzbetonproben mit einer Gesteinskörnung der Korngruppe 0-8 mm hergestellt.

Tabelle 1: Kennwerte der verwendeten pulverförmigen Stoffe

Stoff	Typ	Kornrohddichte ( $\text{g/cm}^3$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
CEM I-HOCH	CEM I 52,5 R (SpB)	3,16	7,1	5160	1,3
CEM I-ZAB	CEM I 52,5 R (SpB)	3,16	n.b.	5150	n.b.
CEM I-Z3	CEM I 52,5 R (SpB)	3,14	6,7	5200	1,7
SPBM	Spritz-Bindemittel	3,18	7,9	4525	1,2
FK1	Kalksteinmehl	2,72	2,6	n.b.	3,9
FK2	Kalksteinmehl	2,72	0,9	23600*	8,2
FK3	Kalksteinmehl	2,72	0,4	n.b.	18,4
HÜS-4500	Hüttensand	2,91	8,6	4500	0,9
HÜS-KI	Hüttensand	2,90	10,0	3800	n.b.
QZ	Quarzmehl	2,67	13,6	3940	0,9

\*außerhalb des zuverlässigen Messbereichs. n.b. = nicht bestimmt.

Tabelle 2: Mineralogische Zusammensetzung (Gew.-%) der pulverförmigen Stoffe (ohne HÜS). Fortsetzung auf nächster Seite

Stoff	CEM I-HOCH	CEM I-ZAB	CEM I-Z3	SPBM	FK1,2,3	QZ
$\text{C}_3\text{S}$	59,4	62,1	59,0	66,6	-	-
$\text{C}_2\text{S}$	10,1	7,4	11,0	9,1	-	-
$\text{C}_3\text{A}$	11,8	9,6	10,8	10,5	-	-
$\text{C}_4\text{AF}$	7,9	5,9	6,3	7,2	-	-
Periklas	4,1	3,6	3,3	3,9	-	-
Gips	-	-	0,4	-	-	-
Anhydrit	3,8	5,9	1,7	-	-	-
Bassanit	1,8	0,6	2,4	-	-	-
Arkanit	1,1	-	0,9	0,9	-	-
Aphitalit	-	0,4	0,2	-	-	-
Langbeinit	-	-	0,2	-	-	-
Portlandit	-	-	1,2	-	-	-
Freikalk ( $\text{CaO}$ )	-	1,3	0,3	1,6	-	-
Calcit	-	1,4	0,2	-	95,5	-
Dolomit	-	-	1,8	-	3,9	-

Stoff	CEM I-HOCH	CEM I-ZAB	CEM I-Z3	SPBM	FK1,2,3	QZ
Quarz	-	-	0,3	-	0,6	98,5
K-Feldspat	-	-	-	-	-	1,5
Amorph	-	1,8	-	-	-	-

Tabelle 3: Kennwerte der verwendeten alkalifreien Erstarrungsbeschleuniger

Bezeichnung	Dichte (kg/dm <sup>3</sup> )	pH (-)	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Gehalt ( Gew.-%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> molares Verhältnis (-)
EB-C1	1,45	3,2	~35	~0,33
EB-C2	1,44	2,5	~35	~0,33

## 2.2 Methoden

### 2.2.1 Druckfestigkeit von beschleunigten Mörtelprismen

Die Herstellung von beschleunigten Mörtelprismen (40x40x160 mm) erfolgte nach einer speziellen Methode nach Röck et al. [17]. Druckfestigkeitsprüfungen wurden nach 6h und 24h unter Verwendung einer weggesteuerten Prüfmaschine (Shimadzu; 50 kN max. Last) mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min an jeweils vier Prismenhälften durchgeführt. Nach 28 Tagen wurde der Test gemäß EN 196–1 [37] an zwei Prismenhälften mit einer kraftgesteuerten Prüfmaschine (Toni Tec; 300KN max. Last) durchgeführt.

### 2.2.2 Isotherme Kalorimetrie

Die kontinuierliche Messung der Hydratationswärme erfolgte mithilfe eines isothermen Wärmeflusskalorimeters (Calmetrix, I-Cal 4000 HPC) bei einer Temperatur von 20°C. 10 g Bindemittel (Zement bzw. Spritz-Bindemittel und pulverförmige Stoffe) wurden zusammen mit dem Wasser (5 g) in einem Standard Kalorimeter Probengefäß (~120 ml) mithilfe eines Vortex-Mixers (Velp Scientifica ZX4) bei 3000 U/min gemischt. Die Mischzeit betrug 90 Sek. bei Zement-EB- Systemen und 30 Sek. bei Spritz-Bindemittel. Proben mit Spritz-Bindemittel wurden sofort nach dem Mischen ins Kalorimeter überführt. Bei Zementleimen wurde nach einer Ruhezeit von 10 min der EB (0,6 g) mithilfe einer Pipette zu der Leimmischung zugegeben. Während der EB- Zugabe wurde die Probe für 30 Sek. bei ebenfalls 3000 U/min gemischt. Anschließend wurde die Probe in das Kalorimeter überführt und die Messung gestartet. Das Messintervall betrug für alle Proben 6 Messungen/min während der ersten Stunde und anschließend (bis 24 h) 1 Messung/Minute.

### 2.2.3 Abstoppen der Hydratation von Leimproben

Die Hydratation von Leimproben mit Spritz-Bindemittel, hergestellt wie in 2.2.2 beschrieben, wurde zu verschiedenen Zeitpunkten im Zeitraum von ~5 min bis 28 d nach Wasserzugabe abgestoppt. Die Probe wurde dafür mit einem Mörser zerkleinert und unter mehrmaligem Spülen mit Isopropanol mittels Vakuumfiltration entwässert. Die Probe wurde anschließend bei 40°C für ~4 h getrocknet. Die Lagerung bis zu weiteren Analysen erfolgte unter Luftabschluss.

### 2.2.4 Röntgendiffraktometrie

Zur Messung der kristallinen und amorphen Phasenzusammensetzung während der Hydratation, wurden abgestoppte Leimproben im Röntgendiffraktometer (PANalytical X'Pert PRO, Co tube, 40 KV, 40 mA, 7°- 80°, step size 0.017, time per step: 40 s) untersucht. Die Quantifizierung der Phasen erfolgte mittels Rietveld Methode [18] mit der Software High Score Plus (Malvern Panalytical, v.3.0.4). Der amorphe Anteil wurde mittels externem Standard (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NIST) bestimmt.

### 2.2.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Untersuchung von Leimproben im Rasterelektronenmikroskop (MIRA 3 TESCAN) erfolgte nach Beschichtung mit Kohlenstoff bei einer Spannung von 5KV.

### 2.2.6 Frühfestigkeitsmessungen an Spritzbetonproben

Frühfestigkeitsmessungen an Spritzbetonproben wurden gemäß Richtlinie Spritzbeton [16] durchgeführt. Die Herstellung der Probekörper (Spritzkisten 45x45x15) erfolgte bei Nassspritzbetonproben mit einem Hittmayr Spritzgerät (mit Spritzpumpe CIFA Magnum MK24) am Versuchsstand der TBA Zams (Versuche Zams I) und einem Meyco Potenza Spritzgerät auf dem Gelände der Baustelle Zentrum am Berg (Versuche ZAB). Die Spritzleistung betrug 12 m<sup>3</sup>/h (Zams I) bzw. 21 m<sup>3</sup>/h (ZAB). Trockenspritzbetonproben wurden mit einer Aliva 246 Spritzmaschine bei einer Förderleistung von 2,5 m<sup>3</sup>/h hergestellt.

## 3. Einfluss von feinem Kalksteinmehl auf die (frühe) Hydratation von Nassspritzbeton

Die Wirkung von feinem Kalksteinmehl (FK) wurde anhand von Mörtel- und Leimproben im Labor untersucht. Als Referenzmischung diente eine Mischung mit 60 Gew.-% Anteil an Portlandzement und 40 Gew.-% Anteil an Quarzmehl im Bindemittel mit einem Wasser/Bindemittel (W/B) Wert von 0,5. In den weiteren Mischungen wurde das Quarzmehl durch feine Kalksteinmehle (FK1-3) substituiert (Tabelle 4).

Die Zugabe von FK, in mit alkalifreiem Erstarrungsbeschleuniger beschleunigten Systemen, kann eine signifikante Steigerung der Frühfestigkeit bewirken [1,3–5,19]. Die spezifische Oberfläche (Feinheit) beeinflusst dabei die Wirksamkeit des Kalksteinmehls (Bild 1).

Der beschleunigende Effekt von feinem Kalksteinmehl auf die frühe Hydratation von Spritzbeton ist dabei auf folgende Wirkungsweisen zurückzuführen:

Die Zugabe des sauren  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – EB senkt den pH- Wert in der Porenlösung durch den Verbrauch von  $\text{OH}^-$  -Ionen aus der Porenlösung bei der Umwandlung von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  in  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und bei der darauffolgenden Bildung von Ettringit. Des Weiteren wird Kalzium für die Ettringitbildung verbraucht (Hydratationsstufe I in Bild 2). Durch die beiden Effekte (pH- Wert Senkung und Kalziumverbrauch) wird die Löslichkeit der Klinkerphasen  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_3\text{A}$  erhöht. Durch die damit verbundene Erhöhung der Ca, Si und Al- Konzentration kommt es zu einer Übersättigung in Bezug auf Kalzium-(Aluminium)-Silikat-Hydrate (C-(A)-S-H) in der Porenlösung und zu einem Ausfällen von C-(A)-S-H Nukleationskeimen. Das feine Kalksteinmehl stellt eine bevorzugte Oberfläche für die Präzipitation dieser C-(A)-S-H Nukleationskeime dar. Hauptgrund dafür scheint die bevorzugte Akkumulation von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf der Kalksteinoberfläche zu sein [20,21] (Siehe Bild 3).

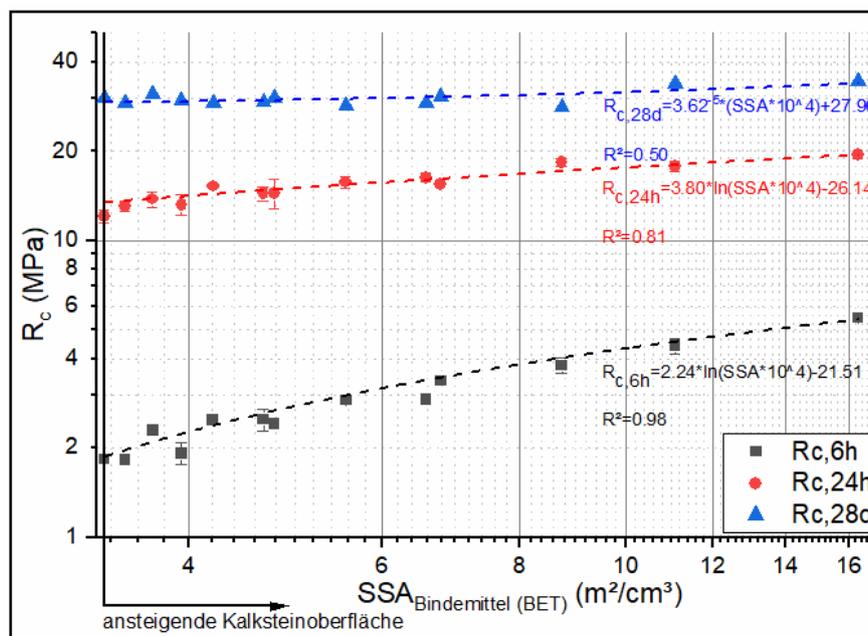
Obwohl diese, nach der EB- Zugabe ausgefällten, C-(A)-S-H Keime nicht unmittelbar zur Festigkeitsbildung beitragen, stellen sie die Grundlage für ein beschleunigtes Wachstum von festigkeitsbildenden C-(A)-S-H Phasen wenige Stunden später dar [4].

Des Weiteren kommt es zu einer Adsorption von  $\text{SO}_4^{2-}$  -Ionen an den frischen C-(A)-S-H Phasen [22]. Dieses Sulfat steht nicht mehr für die Passivierung des  $\text{C}_3\text{A}$  im Zementklinker zur Verfügung und es kommt zu einer raschen Bildung von AFm Phasen (Hydratationsstufe II in Bild 2) vor oder während der Haupthydratation des  $\text{C}_3\text{S}$  (Hydratationsstufe III in Bild 2). Steht eine Carbonatquelle (z.B.: feines Kalksteinmehl) zur Verfügung reagiert das  $\text{C}_3\text{A}$  zu Hemi- $(\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{13} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O})$  oder Monocarboaluminat  $(\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{1,0}(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ . Ohne Carbonatquelle erfolgt die Reaktion zu Monosulfoaluminat  $(\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  [23].

Bei der Bildung der AFm-Phasen wird mehr Kalzium verbraucht, als bei der Lösung von  $C_3A$  frei wird. Bei der Bildung von Monosulfoaluminat (in der Abwesenheit von Kalksteinmehl) muss dieses zusätzliche Kalzium aus der Porenlösung bezogen werden und steht nicht mehr zur Bildung von festigkeitsgebenden C-(A)-S-H Phasen zur Verfügung. In der Anwesenheit von feinem Kalksteinmehl wird dieses in geringem Umfang gelöst und dient somit als Lieferant für  $Ca^{2+}$  und  $CO_3^{2-}$  für die Bildung von Hemi- oder Monocarboaluminat. Das Wachstum der C-(A)-S-H Phasen wird somit nicht gestört und die Frühfestigkeitsentwicklung positiv beeinflusst [4].

*Tabelle 4: Zusammensetzung und volumenspezifische Oberfläche ( $SSA_{BET}$ ) des Bindemittels zur Evaluierung der Wirkung von feinem Kalksteinmehl auf die Frühfestigkeit von beschleunigten Mörtelproben bei konstantem  $W/B=0,5$  und  $W/Z=0,83$  Verhältnis. Beschleunigte Mischungen mit 6% EB (Gew.-% v. BM)*

Mischungs-Bezeichnung	Zement (CEM I-HOCH) (Gew.-%)	Quarzmehl (QZ) (Gew.-%)	Kalksteinmehl (FK1-3) (Gew.-%)	$SSA_{BET}$ ( $m^2/cm^3$ )
REF-QZ	60	40	-	3,36
FK1-2	60	38	2 (FK1)	3,50
FK1-7	60	33	7 (FK1)	3,94
FK1-15	60	25	15 (FK1)	4,68
FK1-25	60	15	25 (FK1)	5,57
FK2-2	60	38	2 (FK2)	3,71
FK2-7	60	33	7 (FK2)	4,79
FK2-15	60	25	15 (FK2)	6,59
FK2-25	60	15	25 (FK2)	8,75
FK3-2	60	38	2 (FK3)	4,22
FK3-7	60	33	7 (FK3)	6,79
FK3-15	60	25	15 (FK3)	11,1
FK3-25	60	15	25 (FK3)	16,3



*Bild 1: Druckfestigkeiten von beschleunigten Mörtelprismen (bei konstantem  $W/B=0,5$  und  $W/Z=0,83$  Verhältnis) nach 6h, 24h ( $n=4$ ) und 28d ( $n=2$ ) in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Bindemittels. Alle Mischungen mit 6% EB (Gew.-% v. BM).*

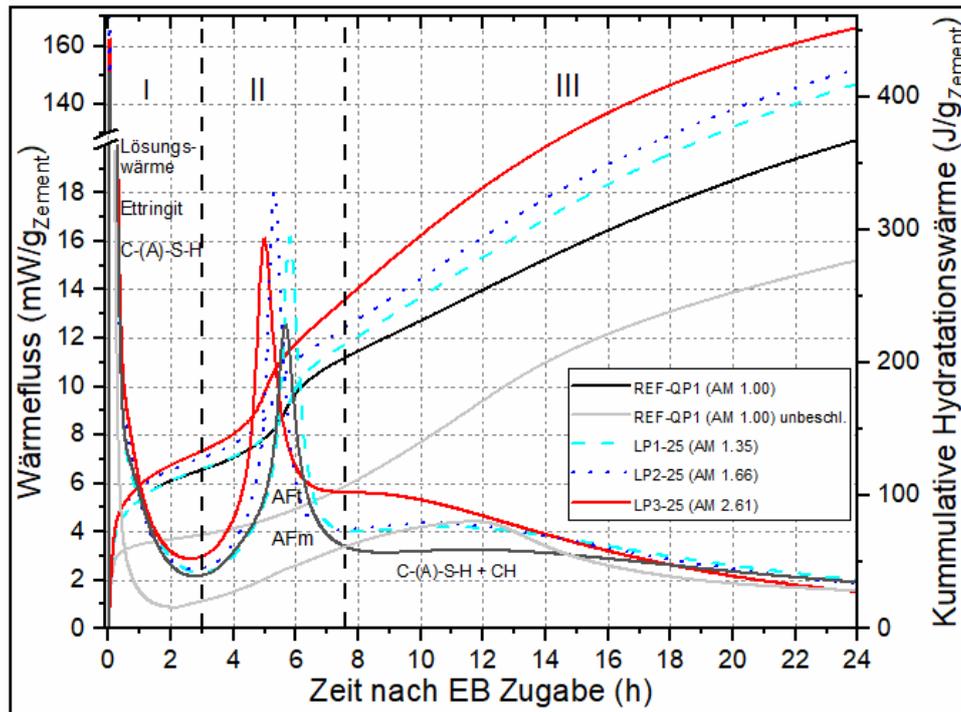


Bild 2: Wärmeentwicklung während 24h Hydrationsdauer einer Mischung ohne Kalksteinmehl (REF-QP1) und von drei Mischungen mit 25 Gew.-% Kalksteinmehl in verschiedenen Feinheiten. Die strichlierten, fett gedruckten vertikalen Linien charakterisieren die drei verschiedenen Hydrationsstufen für die Referenzmischung (REF-QP1). (nach Briendl et al. [4])

Auf die 28d Festigkeit hat das feine Kalksteinmehl einen weitaus geringeren Einfluss (siehe Bild 1). Es ist aber hervorzuheben, dass Kalksteinmehl die Umwandlung von Ettringit zu Monosulfoaluminat verhindert, da bei Sulfatmangel  $C_3A$  zu Hemi- oder Monocarboaluminat reagiert. Dadurch wird der Ettringit stabilisiert und insgesamt ein höheres Volumen an stabilen Hydrationsprodukten gebildet und die Porosität reduziert [24].

#### 4. „Aktivierung“ von Hüttensand im Nassspritzbeton

Die Zugabe von fein gemahlener, glasiger, granulierter Hochofenschlacke (Hüttensand), ein Sekundärprodukt der Roheisenproduktion, zum Bindemittel für Spritzbeton ist seit einigen Jahren gängige Praxis. Durch die latent hydraulische Reaktion des Hüttensands (HÜS) zu C-(A)-S-H Phasen wird das Gefüge verdichtet und die Porosität verringert [25,26]. Bei Exposition in sulfathaltigen Wässern ist durch die Zugabe von ausreichend HÜS eine signifikante Erhöhung des Widerstands gegen treibenden Angriff und Thaumasitangriff zu erwarten [9].

Die Reaktion von HÜS verläuft im Vergleich zu Portlandzement (PZ) bei Temperaturen um  $15^\circ\text{C}$  jedoch deutlich langsamer ab [25,27], trotzdem wurden in der Vergangenheit bei der Substitution von PZ durch HÜS bis zu  $\sim 30$  Gew.-% im Nassspritzbeton keine großen Einbußen der Frühfestigkeit beobachtet und das Erreichen einer Frühfestigkeitsentwicklung im oberen J2-Bereich ist möglich (Bild 4). Aktuelle kalorimetrische Untersuchungen von Salvador et al. [28] zeigen, dass die Hydratation von mit alkalischen ( $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ) und alkalifreien ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) beschleunigten PZ-HÜS Systemen mit steigendem Gehalt an HÜS (0-45%) in den ersten 24h schneller, aber mit geringeren Energiemaxima fortschreitet. Eine Aktivierung des HÜS durch den EB wurde aufgrund der Ergebnisse von den Autoren attestiert, die Frage welchen Anteil der physikalische Füllereffekt [29] dabei einnimmt, bleibt in der Studie aber unbeantwortet.

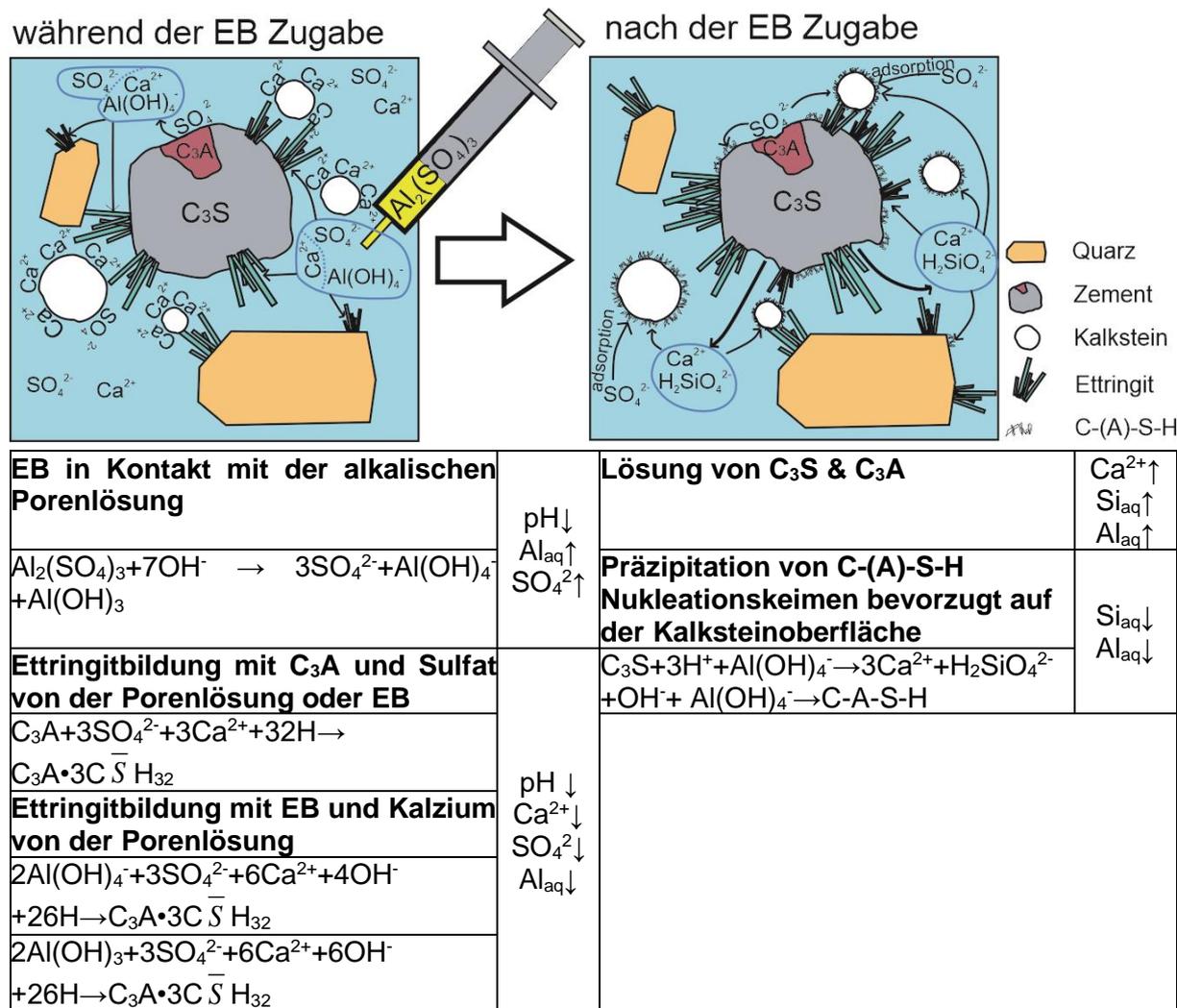


Bild 3: Reaktionsmodell für ein zementhaltiges System mit Kalksteinmehl und Quarz bei der Zugabe eines alkalifreien EB auf Basis von Aluminiumsulfat. (nach Briendl et al. [4])

Zur Berücksichtigung dieses Effekts, wurde eine Mischung mit 67% Portlandzement (CEM I-Z3) und 33% HÜS (HÜS-4500) jeweils beschleunigt (6 Gew.-%v.BM EB-C2) und unbeschleunigt mit einer Referenzmischung, bestehend aus 67 Gew.-% CEM I-Z3 und 33 Gew.-% Quarzmehl (QZ), verglichen. Beide Mischungen besitzen eine sehr ähnliche volumenspezifische Oberfläche (siehe Tabelle 5), wodurch der Effekt der physikalischen Füllerwirkung (durch zusätzliche Nukleationsoberflächen) beim Vergleich der beiden Mischungen vernachlässigt und als gleich angesehen werden kann.

Der exotherme oder endotherme Wärmefluss, der zu jedem Zeitpunkt durch Reaktionen des HÜS bestimmt wird, wurde durch Subtraktion der Referenzmischung von der Mischung mit HÜS bestimmt. Die Differenz der beiden Anteile ergibt den Wärmefluss des HÜS der durch die Zugabe des EB beeinflusst wurde. Es zeigt sich, dass der EB die Hydratation des HÜS vor allem im Bereich von acht bis zehn Stunden leicht beschleunigt und daher ein positiver Einfluss auf die Frühfestigkeit in diesem Bereich zu erwarten ist (Bild 5).

Tabelle 5: Zusammensetzung und volumenspezifische Oberfläche zur Evaluierung des Einflusses von alkalifreiem EB auf die frühe Hydratation von Hüttensand.

Mischungs- Bezeichnung	Zement (CEM I-Z3) (Gew.-%)	Hüttensand (HÜS-4500) (Gew.-%)	Quarzmehl (QZ) (Gew.-%)	SSA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
67CEM33QZ	67	-	33	4,26
67CEM33HÜS	67	33	-	4,39

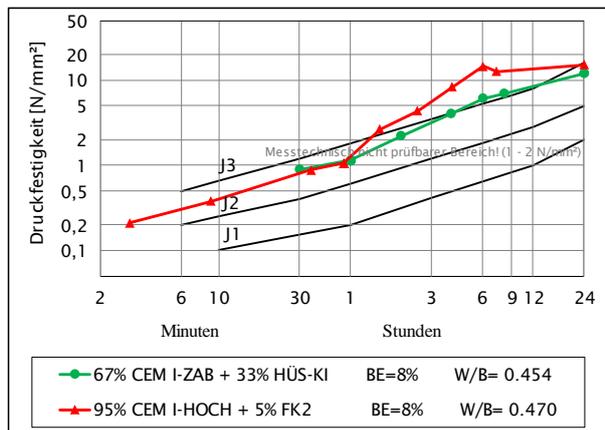


Bild 4: Frühfestigkeitsentwicklung einer Mischung mit 33% HÜS (Versuche ZAB) im Vergleich mit einer Mischung mit 95% PZ im Bindemittel (Versuche Zams I).

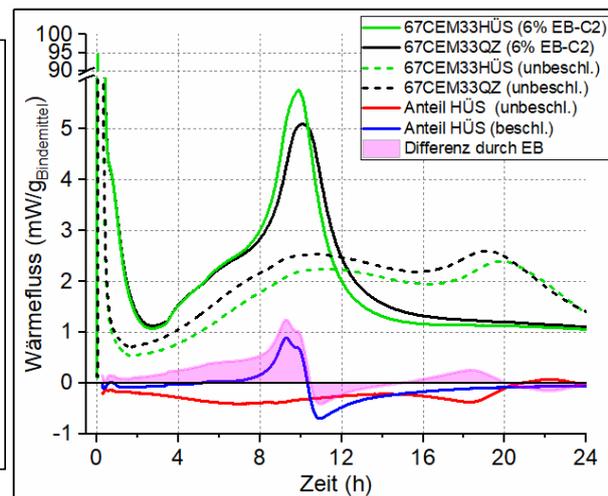


Bild 5: Entwicklung der Hydrationswärme über 24h von unbeschleunigten und beschleunigten Systemen mit 67 Gew.-% CEM I-Z3 und 33% HÜS-4500 bzw. QZ.

## 5. Die (frühe) Hydratation von Trockenspritzbeton mit Spritz-Bindemittel

Die frühe Hydratation des untersuchten SPBM kann generell in drei Hydratationsstufen unterteilt werden (Bild 6). Nach der Wasserzugabe (Nullzeit), erstarrt das SPBM nicht sofort (Erstarrungsbeginn: 3:20 und Erstarrungsende 5:40). Während der Hydratationsstufe I (0h bis ~ 2h) löst sich hauptsächlich das C<sub>3</sub>A vom Zementklinker und bildet plättchenförmige CO<sub>3</sub>-AFm Phasen (Hemicarboaluminat – Bild 7) sowie geringe Mengen an Ettringit. Diese Prozesse sind verantwortlich für das schnelle Erstarren des SPBM. Als Karbonat-Quelle für die Bildung der CO<sub>3</sub>-AFm Phasen kommt dabei das im Zugabewasser gelöste Karbonat (im alkalischen Bereich hauptsächlich als CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) in Frage. Eine weitere Karbonatquelle könnten auch kleine Mengen von leicht löslichen Alkali(bi)karbonaten sein, wenngleich solche in der Röntgendiffraktometrie-Analyse nicht identifiziert werden konnten. In Hydratationsstufe II (~2 bis ~6,5h) folgt die „dormante“ Periode, während sich der Wärmefluss auf einem niedrigen Niveau bewegt. In diesem Zeitraum ist aber trotzdem eine Zunahme von CO<sub>3</sub>-AFm Phasen zu beobachten. Da der Anteil an röntgenamorphen Phasen in dieser Zeitspanne sinkt, ist in diesem Bereich aber auch von einer „Auskristallisation“ von bereits in Phase I gebildeten, röntgenamorphen CO<sub>3</sub>-AFm Phasen, auszugehen. In der Hydratationsstufe III (ab ~7h) findet die ausgeprägte Silikatreaktion statt, wie an der signifikanten Abnahme des C<sub>3</sub>S-Gehalts und der Bildung des Portlandits und röntgenamorpher C-(A)-S-H Phasen abgelesen werden kann.

Nach 28d Hydratation sind erwartungsgemäß der Großteil der Zementklinkerphasen C<sub>3</sub>A und C<sub>3</sub>S hydratisiert. Neben der weiteren Bildung von Portlandit, C-(A)-S-H Phasen und stabilen CO<sub>3</sub>-AFm Phasen bildete sich in der untersuchten Probe auch geringe Mengen an

Monosulfoaluminat. Grund dafür könnte die Umwandlung von Ettringit, der in geringen Mengen in den ersten Minuten nach Wasserzugabe gebildet wurde, zu Monosulfoaluminat sein.

Die Entwicklung der Frühfestigkeit (Bild 8) korreliert im Wesentlichen mit der der Hydratphasen. Die anfängliche Aluminatreaktion sorgt für eine hohe Festigkeit (J3) in den ersten Minuten nach dem Auftrag. Danach ist die Festigkeitsentwicklung verlangsamt und steigt erst wieder signifikant mit dem Einsetzen der Silikatreaktion an.

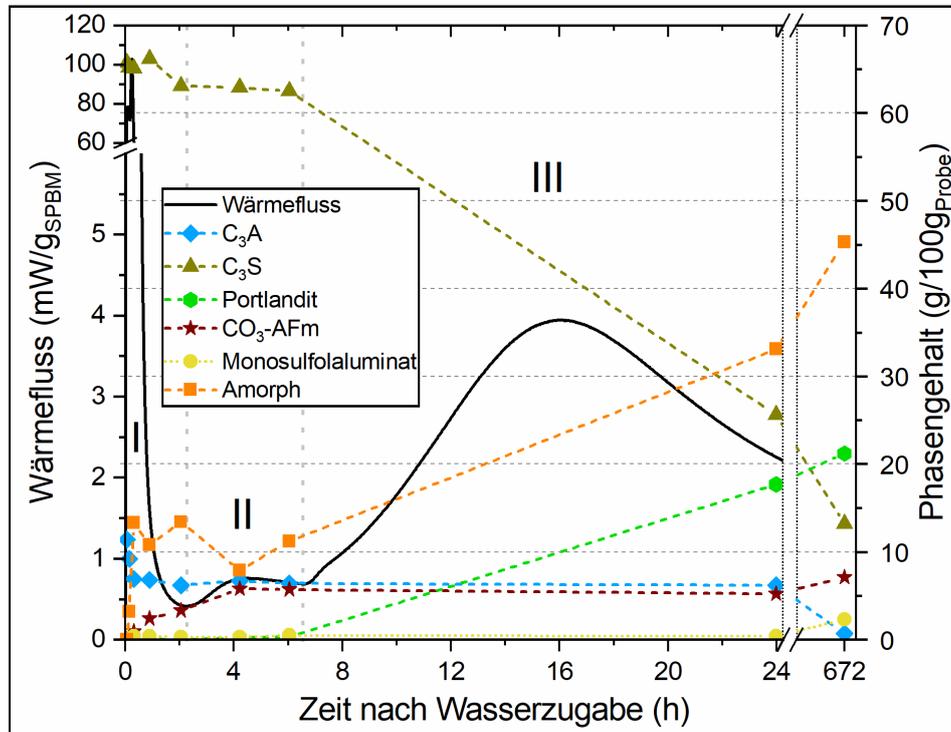


Bild 6: Hydratationswärme- und Phasenentwicklung von SPBM in den ersten 24 h nach Wasserzugabe (W/B=0,5).

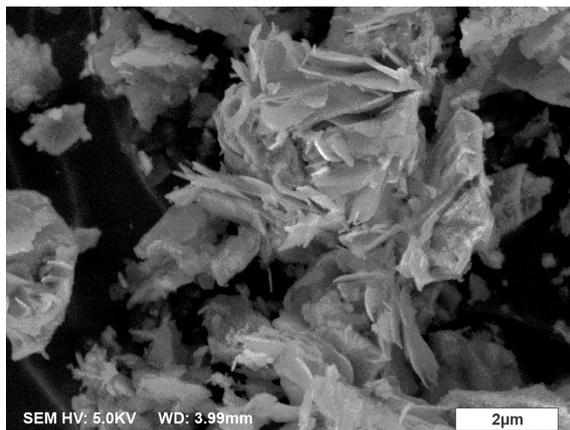


Bild 7: Plättchenförmiges Hemihydrat 15 min nach Wasserzugabe.

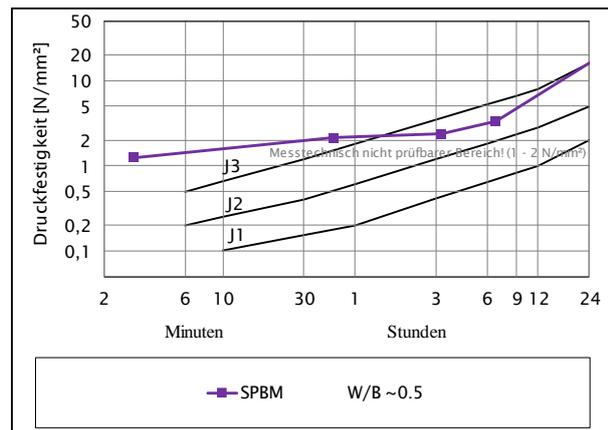


Bild 8: Frühfestigkeitsentwicklung von Trockenspritzbeton mit SPBM.

## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurden die Wirkung von feinem Kalksteinmehl und Hüttensand auf die (frühe) Hydratation von Nassspritzbeton und die Hydratation von Spritz-Bindemittel für Trockenspritzbeton untersucht. Daraus lassen sich unter anderem folgende Erkenntnisse ableiten:

Die Zugabe des sauren, alkalifreien Erstarrungsbeschleunigers führt durch eine Senkung des pH- Werts in der Porenlösung zu einer verstärkten Auflösung der Zementklinkerphasen  $C_3S$  und  $C_3A$ , wodurch es in der Folge zu einer Erhöhung der Übersättigung in Bezug auf Kalzium-(Aluminium)-Silikat-Hydrate (C-(A)-S-H) und zu einem Ausfällen von Nukleationskeimen kommt. Dies stellt die Grundlage für die frühfestigkeitssteigernde Wirkung von feinem Kalksteinmehl wenige Stunden später dar.

Hüttensand wird durch alkalifreie Erstarrungsbeschleuniger auf Basis von Aluminiumsulfat chemisch aktiviert und kann so einen geringen Beitrag zur Frühfestigkeitsentwicklung leisten. Der Mechanismus der Aktivierung ist allerdings noch unbekannt und zur Aufklärung Bedarf es weiteren Untersuchungen.

Die frühe Hydratation von Trockenspritzbeton mit Spritz-Bindemittel verläuft in drei Phasen. Kurz nach Wasserzugabe erstarrt das Bindemittel durch die Ausbildung von Carboaluminathydraten ( $CO_3$ -AFm Phasen), welche verantwortlich für die hohe Anfangsfestigkeit von Trockenspritzbeton sind. Danach folgt für mehrere Stunden eine dormante Periode mit niedriger Hydratationswärme und einer Stagnation in der Festigkeitsentwicklung. Nach Ende der dormanten Periode folgt eine ausgeprägte Silikatreaktion mit der Bildung von festigkeitsgebenden C-(A)-S-H Phasen und Portlandit.

In Großspritzversuchen konnten die im Labor ermittelten Hydratationsmechanismen durch entsprechende Auswirkungen auf die Frühfestigkeitsentwicklung verifiziert werden. Die Auswirkung auf die Dauerhaftigkeit werden in [9] behandelt.

## 7. Danksagung

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des FFG-ÖBV-Forschungsprojekts ASSpC (Entwicklung neuer dauerhafter und nachhaltiger Spritzbetone) von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG 856080) und industriellen Partnern gefördert. Die Autoren danken für diese Unterstützung.

## Literatur

- [1] Galan, I., Briendl, L., Thumann, M., Steindl, F., Röck, R., Kusterle, W., Mittermayr, F.: Filler Effect in Shotcrete. *Mater.* 2019, Vol. 12, Page 3221, 12 (2019), 3221.
- [2] Briendl, L., Juhart, J., Krüger, M., Mittermayr, F., Galan, I.: Early strength improvement of sustainable shotcrete. In: *Sustain. Mater. Syst. Struct.*, 2019.
- [3] Juhart, J., Briendl, L., Mittermayr, F., Thumann, M., Röck, R., Kusterle, W.: Optimierte Eigenschaften von Spritzbeton durch kombinierte Zusatzstoffe. (2018), 1–20.
- [4] Briendl, L.G., Mittermayr, F., Baldermann, A., Steindl, F.R., Sakoparnig, M., Letofsky-Papst, I., Galan, I.: Early hydration of cementitious systems accelerated by aluminium sulphate: effect of fine limestone. *Cem. Concr. Res.*, 134 (2020), 106069.
- [5] Stefanoni, M., Maltese, C., Pistolesi, C., Bravo, A., Cella, F., Cerulli, T., Salvioni, D., Negro, E.D.: Effects of calcium-carbonate-based aggregates on alkali-free accelerators. *Adv. Cem. Res.*, 26 (2014), 194–204.

- [6] Salvador, R.P., Cavalaro, S.H.P., Cincotto, M.A., Figueiredo, A.D. d.: Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete. *Cem. Concr. Res.*, 89 (2016), 230–248.
- [7] ÖN B3309-1:  
Aufbereitete, hydraulisch wirksame Zusatzstoffe für die Betonherstellung (AHWZ) - Teil 1: Kombinationsprodukte (GC/GC-HS). 2010, (n.d.),.
- [8] Cordes, T., Hofmann, M., Murr, R., Bergmeister, K.: Current developments in shotcrete technology at the Brenner Base Tunnel. *Spritzbet. Tagung*, (2018), 1–19.
- [9] Steindl, F.R., Galan, I., Baldermann, A., Sakoparnig, M., Dietzel, M., Röck, R., Kusterle, W., Mittermayr, F.: Dauerhaftigkeitsuntersuchungen an Trocken- und Nassspritzbetonen mit mineralischen Zusatzstoffen. In: *Spritzbet. Tagung 2021, Galler/Goger/Kusterle, Alpbach, 2021*.
- [10] World Steel Association:  
Steel Statistical Yearbook 2019 Concise version. World Steel Assoc., (2019), 1–6.
- [11] Mauschitz, G.: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie Berichtsjahre 2003-2005. Wien, 2007.
- [12] Jolin, M., Beaupré, D., Pigeon, M., Lamontagne, A.: Use of set accelerating admixtures in dry-mix shotcrete. *J. Mater. Civ. Eng.*, 9 (1997), 180–184.
- [13] Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Deng, C.-S., Phipps, J., Maitland, G.: Hydration of tricalcium aluminate (C3A) in the presence and absence of gypsum—studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *J. Mater. Chem.*, 16 (2006), 1263.
- [14] Mota, B., Matschei, T., Scrivener, K.: The influence of sodium salts and gypsum on alite hydration. *Cem. Concr. Res.*, 75 (2015), 53–65.
- [15] Jansen, D., Bergold, S.T., Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J.: The hydration of alite: A time-resolved quantitative X-ray diffraction approach using the G-factor method compared with heat release. *J. Appl. Crystallogr.*, 44 (2011), 895–901.
- [16] Österreichische Bautechnik Vereinigung (ÖBV):  
Österreichische Richtlinie Spritzbeton. Wien, 2013.
- [17] Röck, R., Saxer, A., Juhart, J., Briendl, L., Sakoparnig, M., Mittermayr, F., Galan, I., Steindl, F., Kusterle, W.: Untersuchungen zum Einfluss von Verzögerern auf die Eigenschaften von Nassspritzbeton. In: *Spritzbet. Tagung 2021, Galler/Goger/Kusterle, Alpbach, 2021*.
- [18] Rietveld, H.M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969), 65–71.
- [19] Briendl, L., Isabel, G., Steindl, F., Rudolf, R., Maria, T., Joachim, J., Andre, B., Florian, M., Kusterle, W.: Hydration processes of accelerated cementitious systems governing early strength development. In: *Int. Congr. Chem. Cem.*, 2019.
- [20] Scrivener, K., Ouzia, A., Juilland, P., Kunhi Mohamed, A.: Advances in understanding cement hydration mechanisms. *Cem. Concr. Res.*, 124 (2019),.
- [21] Ouyang, X., Koleva, D.A., Ye, G., van Breugel, K.: Understanding the adhesion mechanisms between C-S-H and fillers. *Cem. Concr. Res.*, 100 (2017), 275–283.
- [22] Berodier, E.: Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration, EPFL – École polytechnique fédérale de Lausanne, 2015.
- [23] Kuzel, H.J., Pöllmann, H.: Hydration of C3A in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>. *Cem. Concr. Res.*, 21 (1991), 885–895.
- [24] Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P.: The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cem. Concr. Res.*, 37 (2007), 551–558.
- [25] Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D.D.: Supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Res.*, 41 (2011), 1244–1256.
- [26] Galan, I., Baldermann, A., Kusterle, W., Dietzel, M., Mittermayr, F.: Durability of shotcrete for underground support– Review and update. *Constr. Build. Mater.*, 202 (2019), 465–493.

- [27] Weise, K.:  
Die Reaktivität von Hüttensand als Betonzusatzstoff. ISBN 9783658204914 Springer  
Fachmedien Wiesbaden GmbH 2018, Darmstadt, 2018.
- [28] Salvador, R.P., Rambo, D.A.S., Bueno, R.M., Silva, K.T., Figueiredo, A.D. de:  
On the use of blast-furnace slag in sprayed concrete applications. Constr. Build. Mater., 218  
(2019), 543–555.
- [29] Oey, T., Kumar, A., Bullard, J.W., Neithalath, N., Sant, G.:  
The filler effect: The influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates.  
J. Am. Ceram. Soc., 96 (2013),.

## Zu den Autoren

Dipl.-Ing. Lukas Briendl

Studium der Bauingenieurwissenschaften an der Technischen Universität Graz, seit 2018  
Universitätsassistent am Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie mit TVFA der TU Graz.

[lukas.briendl@tugraz.at](mailto:lukas.briendl@tugraz.at)

Dr. Isabel Galan

Studium der Physik und Materialwissenschaften, Doktorat an der Universität Complutense Madrid,  
Spanien, 2012-2016 PostDoc an der Universität Aberdeen, seit 2017 PostDoc am Institut für  
Angewandte Geowissenschaften an der TU Graz.

[igalangarcia@tugraz.at](mailto:igalangarcia@tugraz.at)

Marlene Sakoparnig, MSc

Studium der Erdwissenschaften an der Universität Graz, seit 2017 Projektassistentin am Institut für  
Materialprüfung und Baustofftechnologie der TU Graz

[m.sakoparnig@tugraz.at](mailto:m.sakoparnig@tugraz.at)

Dr. phil. Rudolf Röck

Studium Chemie und Physik an der UNI Innsbruck; Leiter F&E im Zementwerk Schretter&Cie; Mitarbeit  
am FFG-Projekt ASSpC.

[rudolf.roeck@uibk.ac.at](mailto:rudolf.roeck@uibk.ac.at)

Dr. Benedikt Lindlar

Studium der Chemie und der Germanistik an der Universität Konstanz, Dissertation an der ETH Zürich,  
Forschung am Lehrstuhl der Universität Konstanz, seit 2002 bei Sika AG.

[lindlar.benedikt@ch.sika.com](mailto:lindlar.benedikt@ch.sika.com)

Dipl.-Ing. Dr. techn. Joachim Juhart

Studium des Bauingenieurwesens und Doktorat an der TU Graz, Mitarbeit im Ingenieurbüro, Mitarbeiter  
im Baulabor der FH Kärnten, aktuell Leiter der AG mineralische Baustoffe/Betontechnologie am Institut  
für Materialprüfung und Baustofftechnologie mit TVFA der TU Graz.

[joachim.juhart@tugraz.at](mailto:joachim.juhart@tugraz.at)

Dr. Florian Mittermayr

Studium der Geowissenschaften an der Universität Innsbruck und TU Graz, Doktorat an der TU Graz,  
aktuell als PostDoc am Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie mit TVFA der TU Graz.

[f.mittermayr@tugraz.at](mailto:f.mittermayr@tugraz.at)

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

Studium an der Universität Innsbruck, Mitarbeit im Ingenieurbüro, Dozent an der Universität Innsbruck.  
Beratungstätigkeit für Spritzbeton, Baustoffe im Tunnelbau, Betoninstandsetzung, Faserbetone,  
Brandschutz im Tunnelbau und Betontechnologie, 2001 bis 2020 Prof. an der OTH-Regensburg.

[wolfgang@kusterle.net](mailto:wolfgang@kusterle.net)