

# ENDBERICHT

<b>FFG Projektnummer</b>	864288	<b>FörderungsnehmerIn</b>	ÖBV-GmbH
<b>Bericht Nr.</b>	1	<b>Berichtszeitraum</b>	1.10.2017- 30.09.2018
<b>Bericht erstellt von</b>	Claudia Baldermann, Prof. Tritthart und Prof. Krüger		

**Richtwert für den Umfang: 10-20 Seiten**

## 1. Ziele und Ergebnisse

Inerte und/oder hydraulisch wirkende Zusatzstoffe, wie Kalkstein, Flugasche oder granuliert Hochofenschlacke etc. werden in zunehmendem Maß zur Betonherstellung verwendet, um die CO<sub>2</sub>-Emissionen und den Gesamtenergieverbrauch zur Betonherstellung zu reduzieren (Saeki & Monteiro, 2005). Durch die puzzolanische Reaktion hydraulisch aktiver Zusatzstoffe wird während der Zementerhärtung Ca(OH)<sub>2</sub> verbraucht und zu festigkeitsbildenden Calciumhydrosilikaten (C-S-H-Phasen) umgebildet, wodurch die Druckfestigkeit sogar gesteigert werden kann. Durch die damit einhergehende Reduktion des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes derartig modifizierter Bindemittel verändert sich jedoch neben der Zusammensetzung auch die Porenstruktur, der pH-Wert sowie auch die Zusammensetzung der Porenlösung des erhärtenden Zementsteins bzw. Betons. Der teilweise Verbrauch des Ca(OH)<sub>2</sub> durch die hydraulisch wirksamen Zusatzstoffe bewirkt, dass weniger dieser Korrosionsschutzsubstanz vorhanden ist und somit die Dauerhaftigkeit des Schutzes der Stahleinlagen vor Korrosion beeinträchtigt werden kann. Ziel des Forschungsprojekts ist es zu untersuchen, wie sich der Einsatz der Zusatzstoffe und die damit einhergehende Reduzierung des Klinkergehaltes auf den Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt und in weiterer Folge auf die Dauerhaftigkeit auswirkt (etwa wie rasch ein zusatzstoffhaltiger Beton im Vergleich zu reinem Portlandzementbeton karbonisiert oder wie rasch Chlorid eindringt), und inwiefern packungsdichteoptimierte Bindemittelzusammensetzungen hier Vorteile bringen. Ziel ist die Erkennung von Tendenzen zum Einfluss des Wassergehaltes (W/B<sub>G</sub>-Wert), der Zusatzstoffe, der Erhärtungsbedingungen und -dauer auf die Menge des abgespaltenen Ca(OH)<sub>2</sub> und damit vermutlich einhergehend auf die Dauerhaftigkeit von klinkerreduzierten Betonen.

Im ersten Forschungsjahr wurden in Vorversuchen die Rezepturen entwickelt und die Leimgemische betreffend des Wasseranspruches optimiert sowie - früher als geplant - abgeschlossen. Dabei wurden zwölf Grundkombination für die Leim- und Mörtelgemische ausgewählt. Die für dieses Projekt ausgewählten Zusatzstoffe sind laut Antrag zum einem puzzolanische und latent hydraulisch wirksame Zusatzstoffe wie Hüttensand, Microsilica und Metakaolin und zum anderen inerte Zusatzstoffe wie Kalkstein in zwei unterschiedlichen Feinheiten. Die Herstellung der reinen Bindemittel wurde 3 Monate vor dem Basistermin laut Arbeitspaket 3 begonnen und sind abgeschlossen. Auch wurden der Methodenvergleich zur Quantifizierung des Calciumhydroxids (Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes sowie die Bestimmungen mittels Nasschemie (EN 459-2) bereits abgeschlossen. Da die Analyse mittels der Thermogravimetrie zeitaufwendig ist, ist die Quantifizierung nach 91 und 182 Tagen noch ausständig und wird wie geplant im 2. Forschungsjahr abgeschlossen. Die Auswertungen zur Erkennung von Tendenzen zum Einfluss des Wassergehaltes (W/B<sub>G</sub>-Wert), der Zusatzstoffe, der Erhärtungsbedingungen und -dauer auf die Menge des abgespaltenen Ca(OH)<sub>2</sub> sind planmäßig noch in Bearbeitung.

An den reinen Bindemitteln wurden gemäß Arbeitspaket 3 die Porenlösung ausgepresst und das Redox-Potential sowie die OH<sup>-</sup> Konzentration bestimmt und daraus der pH-Wert berechnet. Vorversuche zur Bestimmung des Sulfid-Gehaltes mittels ionenselektiver Elektrode ergaben keine reproduzierbaren und plausiblen Ergebnisse, weswegen keine Bestimmungen des Sulfid-Gehaltes durchgeführt werden konnten. Abgeändert und damit ergänzend zum ursprünglichen Antrag wurde nicht nur der Natrium- und Kalium-Gehalt der Porenlösung untersucht, sondern zusätzlich ein größeres Spektrum an Anionen und Kationen mittels Ionenchromatographie (IC) und einer optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) bestimmt

Für die Mikrostrukturcharakterisierung (AP 6) an den reinen Bindemitteln werden zurzeit erste Vorversuche am Rasterelektronenmikroskop mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB-SEM) durch das Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik – Zentrum für Elektronenmikroskopie der TU Graz – durchgeführt.

Zudem laufen Gespräche mit Partnern der TU Graz für BET–Analysen und Quecksilberdruckporosimetrie.

Durch die frühzeitige Fertigstellung der Bindemittelproben zur  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalts Untersuchung in AP 3 konnte zwei Monate vor dem Basistermin mit der Herstellung der Mörtelproben für die Festigkeitsentwicklung (AP 5) begonnen werden. Erste Ergebnisse zur Festigkeitsentwicklung liegen bereits vor. Im zweiten Forschungsjahr werden die weiteren Festigkeitsuntersuchungen wie geplant abgeschlossen und ausgewertet.

Für das Arbeitspaket 7 wurde mit der Herstellung der Probekörper begonnen und erste Proben wurden bereits zur direkten Beaufschlagung in einer 3%igen Chloridlösung eingelagert. Die Analysen werden gemäß EN 12390-11 nach 90 Tagen (erste Analyse findet am 13.11.2018 statt) und zusätzlich auch nach 6 und 9 Monaten durchgeführt. Somit wurde mit der Bearbeitung des AP 7 drei Monate früher begonnen. Die Datengewinnung und -auswertung wird Bestandteil des 2. und 3. Forschungsjahres werden. Zur Chlorid-Beaufschlagung unter wechselnde Feucht-/ Trockenlagerung wird eine Literaturrecherche durchgeführt. Die Herstellung für die wechselnde Feucht-/ Trockenlagerung vorgesehenen Probekörper wird in Anschluss an die Herstellung zur direkten Beaufschlagung mit der NaCl-Lösung begonnen.

In Absprache mit Herrn Dipl.-Ing Alfred Hüngsberg (ÖBB) und den Projektbeteiligten wurden zusammen mit Herrn Baurat Dr. techn. Huber geeignete Bauwerke für die Untersuchungen in AP 9 benannt und mit den Bauwerkseigentümern zwecks Erlaubnis zur Versuchsdurchführung (Bohrkernentnahmen, etc.) Kontakt aufgenommen. Es wurden im Wesentlichen zwei Bauwerke identifiziert, an denen bereits im ersten Forschungsjahr Proben entnommen wurden. Die entnommenen Bohrkern werden im 2. Forschungsjahr hinsichtlich der Zusammensetzung der Porenlösung, der Karbonatisierungstiefe und des Gehaltes an Chlorid sowie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  untersucht. Die Installation der Systeme für permanentes Monitoring (Messung von Temperatur, rel. Luftfeuchte, mittlere Windgeschwindigkeit, Regen und innerhalb des Betons tiefengestaffelt die elektrische Impedanz zur Abschätzung von Feuchtezuständen) musste auf das zweite Forschungsjahr verschoben werden, weil es zu Verzögerungen in der Herstellung der erforderlichen Geräte kam und die Entscheidung über die zu untersuchenden Bauwerke erst verspätet vorgenommen wurde. Dies wirkt sich allerdings nicht nachteilig auf den Projektfortschritt aus.

## 2. Arbeitspakete und Meilensteine

### 2.1 Übersichtstabellen

In der Tabelle 1 wurden die Arbeitspakete und in Tabelle 2 die Meilensteine mit den Basisterminen und aktuellen Terminen gemäß des Förderungsansuchen beschrieben. Die Ziele für das erste Forschungsjahr wurden planmäßig, teilweise früher als beantragt, erreicht. Somit konnte bereits mit der Herstellung der Probekörper für die Versuche zur einseitig gerichteten Chloriddiffusion (AP 7) vorzeitig begonnen werden.

Tabelle 1: Arbeitspakete

AP Nr.	Arbeitspaket Bezeichnung	Fertigstellungsgrad	Basistermin		Aktuell		Erreichte Ergebnisse / Abweichungen
			Anfang	Ende	Anfang	Ende	
1	Projektmanagement	25%	01.10.17	30.09.21	01.10.17	30.09.21	Arbeiten im Plan
2	Wissenschaftliche Projektleitung	25%	01.10.17	30.09.21	01.10.17	30.09.21	Arbeiten im Plan
3	Ausgangsstoffe und Bindemittelrezepturen	100%	01.10.17	31.03.19	01.12.18	30.05.18	Ausgangsstoffe wurden charakterisiert; Rezepturen für die Bindemittel durch Vorversuche festgelegt und Herstellung abgeschlossen
4	CO <sub>2</sub> -Bindekapazität und Porenlösungsanalyse	80%	02.01.18	31.03.20	22.01.18	06.09.18	Labortätigkeiten zum Ca(OH) <sub>2</sub> -Gehalt in Abhängigkeit von der Exposition und Erhärtungsdauer und Porenlösungsanalysen für 28, 56, 91 Tage an Bindemitteln abgeschlossen (für 182 Tage am Laufen); Methodenauswahl und Auswertungen in Bearbeitung
5	Festigkeitsentwicklung	80%	02.04.18	31.06.19	28.02.18	01.01.19	Probekörper wurden hergestellt und teilweise geprüft, sowie ausgewertet
6	Mikrostrukturcharakterisierung	10%	01.10.18	30.12.20			Probekörper wurden teilweise genommen; Vorversuche gestartet
7	Chloridtransport und Karbonatisierungsfortschritt	5%	01.10.18	31.03.21	24.07.18		Im 1. Forschungsjahr nicht vorgesehen – Herstellung der Probekörper und Auslagerung in 3% NaCl wurde begonnen
8	Korrosionsgefährdung	0%	02.07.18	31.03.21			Im 1. Forschungsjahr nicht vorgesehen
9	Untersuchungen an bestehenden Bauwerken	15%	16.02.18	30.06.21	16.02.18		Festlegung der ersten Bauwerke abgeschlossen; Installation des Monitoringsystems wurde auf das 2. FJ verschoben
10	Auswertung und Beurteilung	10	02.04.18	16.08.21	02.04.18		Erste Auswertungen zu den AP's 3, 4 und 5 wurden beschrieben
11	Empfehlungen für die Praxis		31.01.21	30.09.21			Im 1. Forschungsjahr nicht vorgesehen

Tabelle 2: Meilensteine

Meilenstein Nr.	Meilenstein Bezeichnung	Basis-termin	AktuellePlanung	Meilenstein erreicht am	Anmerkungen zu Abweichungen
1	Kick off meeting	01.11.17	05.12.17	05.12.17	---
2	Detaillierter Arbeitsplan	01.11.17	01.12.17	01.12.17	----
3	Abschlussmeeting über 1. Forschungsjahr	01.09.18	10.09.18	10.09.18	---
4	1. Endbericht	30.09.18	30.09.18	30.09.18	Liegt vor
5	Kennwerte für Ausgangsstoffe vorhanden/ermittelt	01.03.18	01.05.18	01.05.18	Durch die frühzeitige Herstellung der Probekörper, haben sich die Analysen von 2 Proben verzögert
6	Rezepturen festgelegt	01.06.18	01.03.18	01.03.18	---
7	Erkennung der Tendenz des Einflusses der Zusatzstoffe bzw. Mikro- oder Mesokalk, der Erhärtungsbedingungen und -dauer auf die Menge des abgespaltenen Ca(OH) <sub>2</sub>	31.05.20	im 2. FJ		Ergebnisse für 28, 56, 91 bereits vorhanden, für 182 Tage laufend, Auswertung und Erkennung von Tendenzen Siehe AP 4
8	Stärke des Einflusses des Wassergehaltes (W/B <sub>G</sub> -Wert), auf die Menge des abgespaltenen Ca(OH) <sub>2</sub>	31.05.20	im 2. FJ		Ergebnisse für 28, 56, 91 bereits vorhanden, für 182 Tage laufend, Auswertung und Erkennung von Tendenzen Siehe AP 4
9	Porenlösung auspressen und analysieren	31.05.20	im 2. FJ		Ergebnisse für 28, 56, 91 bereits vorhanden, für 182 Tage laufend, Auswertung und Erkennung von Tendenzen Siehe AP 4
10	Herstellung Probekörper für Festigkeitsentwicklung	01.07.18	01.07.18	20.07.18	Ergebnisse für 28 und 56, bereits vorhanden, für 91 und 182 Tage laufend
11	Ergebnisse für Festigkeitsentwicklung	31.05.20	01.02.19		Ergebnisse für 28 und 56, bereits vorhanden, für 91 und 182 Tage laufend; Auswertung und Erkennung von Tendenzen Siehe AP 4
12	Festlegung einzubeziehender Bauwerke	01.03.18	10.09.18	10.09.18	Teilweise abgeschlossen
13	Inbetriebnahme der an den Bauwerken installierten Monitoringsysteme mit Online-Datenvisualisierung	01.08.18	Anfang 2. FJ		Installation kann erst später erfolgen (Geräte sind vor Wintereinbruch noch nicht verfügbar)
14	Auswertung und Gegenüberstellung der ersten Ergebnisse	01.07.21	01.07.21		laufend

## 2.2 Beschreibung der im Berichtszeitraum durchgeführten Arbeiten

### 2.2.1 Arbeitspaket 3: Ausgangsstoffe und Bindemittelrezepturen

Alle Bindemittel- bzw. Mörtelproben wurden durch teilweise Substitution des verwendeten Referenzzementes [CEM I 52,5R; (60% C<sub>3</sub>S, 15% C<sub>2</sub>S, 8% C<sub>4</sub>AF, 8% C<sub>3</sub>A)] mit 5 verschiedenen Zusatzstoffen hergestellt. Die technologischen Kenndaten sind in Tabelle 3 enthalten. Der Wasseranspruch wurde mit dem „Mischenergie-Methode“ nach Marquardt, 2001 zur Bestimmung des Hohlraumgehalts eines Pulvers durch seinen Wasseranspruch am Sättigungspunkt ermittelt und mit dem sogenannten „Spread-Flow-Test“ nach dem Verfahren von Okamura, 1995 zur Bestimmung des Ausbreitfließmaßes kombiniert. Bei den Zusatzstoffen handelte es sich um die hydraulisch aktiven Zusatzstoffe Hüttensand (HÜS), Mikrosilica (SI) und Metakaolin (MK) sowie um zwei Sorten von hydraulisch inaktivem Kalkstein (CaCO<sub>3</sub>).

**Tabelle 3: Technologische Kenndaten**

Typ	mittlere Partikelgröße (d <sub>50</sub> )	Spez. Oberfläche		Dichte	Wasseranspruch
		BET	Blaine		
Einheit	µm	cm <sup>2</sup> /g	cm <sup>2</sup> /g	g/cm <sup>3</sup>	Masse%
Zement (CEM I)	7,1	1.870	4.433	3,14	47,5
Hüttensand (HÜS)	10,9	720	3.046	2,92	48,5
Mikrosilica (SI)	0,3	16.000	--	2,30	43,2
Metakaolin (MK)	2,1	8.590	28.273	2,47	68,0
Mesokalk (MEK)	5,0	1.670	4.785	2,70	36,7
Mikrokalk (MIK)	1,2	4.520	23.594	2,70	44,6

Mineralogisch bestand der Hüttensand zu 95% aus amorphen Bestandteilen (12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 38% SiO<sub>2</sub> und 37% CaO). Beim Metakaolin (44,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 50,7% SiO<sub>2</sub>) handelte es sich um ein weitgehend amorphes Alumosilicat mit einer um 1/3 geringeren mittleren Partikelgröße (d<sub>50</sub>) als der des Referenzzementes. Das Mikrosilica bestand zu 97% aus amorpher Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>) und war das feinste aller verwendeten Materialien (d<sub>50</sub>=0,30µm bei weitestgehender Dispergierung). Letzteres entsteht bei der metallurgischen Erzeugung von Silizium im Lichtbogenofen. Die beiden Kalksorten hatten die Bezeichnung Mesokalk (MEK) und Mikrokalk (MIK) und bestanden zu >97% aus CaCO<sub>3</sub> mit geringen Mengen an Quarz bzw. Dolomit. Der Unterschied zwischen den beiden Sorten lag darin, dass der Mesokalk eine dem Referenzzement vergleichbare Feinheit aufwies, der Mikrokalk aber wesentlich feiner war (Zement CEM I: d<sub>50</sub>=7,1µm; Mikrokalk: d<sub>50</sub>=1,2µm). Beim MIK handelte es sich also um das zweitfeinste der verwendeten Materialien. Insbesondere die feinen Materialien wie MK, SI und MIK wirkten als Füllermaterialien und beeinflussten so die Packungsdichte und den Wasseranspruch der Mischungen.

Um den Einfluss der Zusatzstoffe und des Wassergehaltes zu untersuchen wurden 12 Mischungen mit jeweils zwei W/B<sub>G</sub>-Werten hergestellt (Tabelle 4). Unter dem W/B<sub>G</sub>-Wert wird der Gesamtwassergehalt ohne Anrechnung des k-Wertes der Zusatzstoffe verstanden. Der ebenfalls in der Tabelle angegebene W/B<sub>A</sub>-Wert ist der unter Anrechnung des k-Wertes der Zusatzstoffe errechnete W/B<sub>A</sub>-Wert (k-Werte: MIK und MEK: 0,0; Hüttensand: 0,8; Mikrosilica und Metakaolin: 2,0). Bei der Referenzmischung A wurde nur der CEM I 52,5R (Referenzzement) als Bindemittel verwendet. Die Mischungen mit den Kurzbezeichnungen G – L wurden mit einem leicht veränderten W/B<sub>G</sub>-Wert von 0,36 bzw. 0,45 und einem konstanten W/B<sub>G</sub>-Wert von 0,6 hergestellt. Die Varianz beim geringeren W/B<sub>G</sub>-Wert von 0,4 entstand zur Optimierung des Wasseranspruches.

Tabelle 4: Rezepturen

Kurzbez. Probe	Mischungszusammensetzung - Kurzbezeichnung	Zusammensetzung [%]	W/B <sub>G</sub> -Wert	W/B <sub>ä</sub> -Wert	W/B <sub>G</sub> -Wert	W/B <sub>ä</sub> -Wert
A	Referenzzement: CEM I 52,5 R = Referenzmischung	100	0,4	0,40	0,6	0,60
B	CEM I / Hüttensand (CEM II/B-S)	70 / 30	0,4	0,43	0,6	0,64
C	CEM I / Hüttensand (CEM III/B)	30 / 70	0,4	0,47	0,6	0,70
D	CEM I / Mikrosilica (CEM II/A-D)	90 / 10	0,4	0,36	0,6	0,55
E	CEM I / Metakaolin	90 / 10	0,4	0,36	0,6	0,55
F	CEM I / Hüttensand / Mikrosilica	50 / 45 / 5	0,4	0,42	0,6	0,63
G	CEM I / Mesokalk / Mikrokalk	60 / 32,5 / 7,5	0,36	0,60	0,6	1,00
H	CEM I / Mesokalk / Mikrosilica	60 / 32,5 / 7,5	0,45	0,60	0,6	0,80
I	CEM I / Mesokalk / Metakaolin	60 / 32,5 / 7,5	0,45	0,60	0,6	0,80
J	CEM I / Hüttensand / Mikrokalk	60 / 30 / 10	0,45	0,54	0,6	0,71
K	CEM I / Hüttensand / Mesokalk / Mikrokalk	60 / 22,5 / 10 / 7,5	0,45	0,58	0,6	0,77
L	CEM I / Hüttensand / Mesokalk / Mikrokalk / Metakaolin	55 / 22,5 / 10 / 7,5 / 5	0,45	0,62	0,6	0,72

## 2.2.2 Arbeitspaket 4: CO<sub>2</sub>-Bindekapazität und Porenlösungsanalyse

### 2.2.2.1 Herstellung und Lagerung der reinen Bindemittel

Die Proben der reinen Bindemittel wurden jeweils mit einem Leimvolumen von 1680cm<sup>3</sup> hergestellt. Der Mischvorgang erfolgte gemäß EN 196-1:2016. Anschließend wurde mit einem Hägermann-Konus (unterer Ø = 100mm) auf einer trockenen Glasplatte, nach EN 1015-3:2007 ohne Stöße bzw. sonstige Verdichtung das Ausbreitfließmaß bestimmt. Zusätzlich wurde der entsprechend zugehörige Wasserbedarf (V<sub>w</sub>/V<sub>p</sub>) aufgezeichnet. Nach Okamura, 1995 wurde das relative Setzfließmaß errechnet, worunter die Fläche des Ausbreitfließmaßes in Relation zur Fläche des unteren Durchmessers des Konus verstanden wird. Dabei wurde der Anstieg (Steigung) des volumetrischen Wasser/Pulver-Verhältnisses zum relativen Setzfließmaß als E<sub>P</sub> bezeichnet. Der E<sub>P</sub>-Wert ist ein Indikator für die Empfindlichkeit einer Mischung bezüglich der Verarbeitbarkeitsveränderungen infolge von Wasserzugabe. Über den Schnittpunkt mit der Y-Achse (β<sub>P</sub>) wurde auf das „Wasserrückhaltevermögen“ bzw. auf den Wasserbedarf kurz vor Fließbeginn zurückgeschlossen.

Die angemischten Bindemittelproben wurden dann in einem Zylinder (Ø = 6,4 cm; Höhe = 13 cm) eingefüllt und dicht verschlossen. Damit es zu keinen Entmischungen während des Erhärtens kam, wurden die Proben über Nacht in einem Drehstand kontinuierlich gedreht. Ein Teil der Proben (verpackt gelagerte Proben) wurde nach 24 Stunden entformt und in einem zweiten Kunststoff sack verpackt und bis zum Prüftag gelagert. Der andere Teil der Proben (Luftgelagerte Proben) wurden erst nach 48 Stunden entformt und unverpackt bei 20°C und 65% relativer Luftfeuchte gelagert.

### 2.2.2.2 Ca(OH)<sub>2</sub> Bestimmung nach EN 459-2:2010 der reinen Bindemittel

Nasschemisch wurde zu den einzelnen Prüfterminen (28, 56, 91 und 182 Tage) der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt nach der EN 459-2:2010 bestimmt. Dazu wurden die Proben zuvor bei 105°C getrocknet und dann auf Analysenfeinheit zerkleinert (<0,09 mm). Anschließend wurde das Probenpulver in einer Zuckerlösung dispergiert. Durch die Reaktion mit Zucker wurde das Calcium des Ca(OH)<sub>2</sub> als Calciumsaccharat in Lösung gebracht. Anschließend wurde durch Titration mit 0,01 molarer Salzsäure gegen Phenolphthalein der Kalkgehalt bestimmt und auf den Calciumhydroxidgehalt umgerechnet.

### 2.2.2.3 Ca(OH)<sub>2</sub> Bestimmung mittels Thermogravimetrie der reinen Bindemittel

Bei der Thermogravimetrie wird die Masseveränderung beim Aufheizen von Raumtemperatur auf 1100°C kontinuierlich gemessen. Beim verwendeten Gerät („STA 409 E P“ der Firma Netsch) werden auch

Wärmeflüsse (Energieaufnahme bzw. Abgabe) erfasst. Eine solche Messung wird als Differenzthermoanalyse (DTA) bezeichnet. Die Temperatursteigerungsrate wurde mit 20°C pro Minute gewählt. Zur Bestimmung des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes wurde der Masseverlust im Bereich 450–550°C (Song et al., 2018) herangezogen wobei die Zersetzung von Ca(OH)<sub>2</sub> → CaO + H<sub>2</sub>O erfolgt.

#### 2.2.2.4 Auspressen und Analyse der Porenlösung von Bindemitteln

Zum Auspressen der Porenlösung wurden nur verpackt gelagerte Proben mit einem W/B<sub>G</sub>-Wert von 0,6 verwendet und nach dem Entformen direkt in die Auspressvorrichtung eingebracht (bei W/B<sub>G</sub>-0,4 gestaltet sich das Auspressen schwierig und es wird – wenn überhaupt – nur wenig Porenlösung erhalten). Bei der Auspressvorrichtung handelte es sich um einen dickwandigen Stahlzylinder, der auf einer Bodenplatte steht, mit einem in den Zylinder passenden Stahlstempel und einer aufgelegten Druckplatte. In den Zylinder kommt die Probe, auf diese der Stahlstempel und darüber eine Teflonscheibe als Dichtung, die bei Druckaufbringung verhindert, dass Porenlösung nach oben austreten kann. Mittels einer Betonwürfelpresse wurde die Porenflüssigkeit zwischen Zylinderunterseite und Bodenplatte in die in der Bodenplatte befindliche Ringnut gepresst (Tritthart, 1989.) Durch die nach außen führende Bohrung floss die Porenlösung ohne Luftkontakt in einen mit Stickstoff gespülten, dicht verschlossenen Probenbehälter (Abbildung 1).

Direkt danach wurde das Redoxpotential der Porenlösung unter Stickstoffatmosphäre mittels der Redoxsonde SENTIX®OPR 900 bestimmt, die an dem tragbaren Potentialmessgerät (Multi 3420 der Fima WTW) angeschlossen war. Außerdem wurde die OH<sup>-</sup>-Konzentration bestimmt, indem die Probe (0,2 ml) mit 20 ml CO<sub>2</sub>-freiem Wasser verdünnt und durch Titration mit einer 0,01 molaren Salzsäure gegen den Farbindikator m-Kresolpurpur titriert wurde. Anschließend wurde aus der bestimmten OH<sup>-</sup>-Konzentration der pH-Wert berechnet.

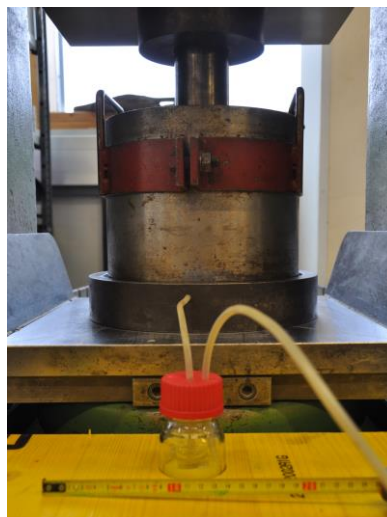


Abbildung 1: Auspressvorrichtung

Zur Bestimmung der Anionen und Kationen wurden die Proben mittels Ionenchromatographie (IC) und Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) analysiert. Für die IC wurden die Proben 1:100 mit destilliertem Wasser verdünnt. Für die ICP-OES wurden die Proben 1:50 mit einer 2% HNO<sub>3</sub>-Lösung verdünnt.

Bei der zur Messung der Sulfidkonzentration (S<sup>2-</sup>) vorgesehenen Elektrode handelte es sich um eine „9616BNWP Silver/Sulfide ionplus® Sure-Flow® Solid State Combination ISE“ Elektrode der Firma „Thermo Scientific“. Da sich - wie schon oben ausgeführt - herausgestellt hat, dass die Methode nicht zuverlässig genug funktioniert muss auf die Bestimmung der Sulfidkonzentration verzichtet werden.

#### 2.2.2.5 Bestimmung des Wasserbedarfs

Zur Bestimmung des Wasserbedarfes für ein bestimmtes Fließvermögen wurde das Ausbreitfließmaß nach Okamura, 1995 ausgewertet. Die Ergebnisse für ausgewählte Mischungen sind grafisch in Abbildung 2, Abbildung 3 und in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Kenndaten zum Wasserbedarf

Kurzbez. Probe	Wasserrückhaltevermögen - $\beta_P$	Empfindlichkeit gegenüber Wasserzugabe - $E_P$
A	1,272	0,087
B	1,185	0,068
C	1,224	0,081
D	-	-
E	1,202	0,206
F	1,162	0,103
G	1,036	0,080
H	1,354	0,050
I	1,270	0,107
J	1,138	0,105
K	1,172	0,085
L	1,299	0,083

Daraus ist ersichtlich, dass die Mischungen B und C mit Hüttensand einen gleichen Anstieg (B:  $E_P = 0,06$  bzw. C:  $E_P = 0,08$ ) wie die Referenzmischung (A:  $E_P = 0,08$ ;  $\beta_P = 1,27$ ) zeigten, dass aber der Schnittpunkt mit der Y-Achse (B:  $\beta_P = 1,18$  bzw.  $\beta_P = 1,22$ ) bei deutlich niedrigeren Werten lag. Dies belegt, dass die Proben B und C weniger Wasser für eine gleiche Konsistenz wie die Referenzmischung benötigten. Die Mischung G mit 60% CEM I und 40% inertem Kalkstein hatte den geringsten  $\beta_P$ -Wert von 1,03, weshalb der  $W/B_G$ -Wert auch auf 0,36 herabgesenkt werden konnte.

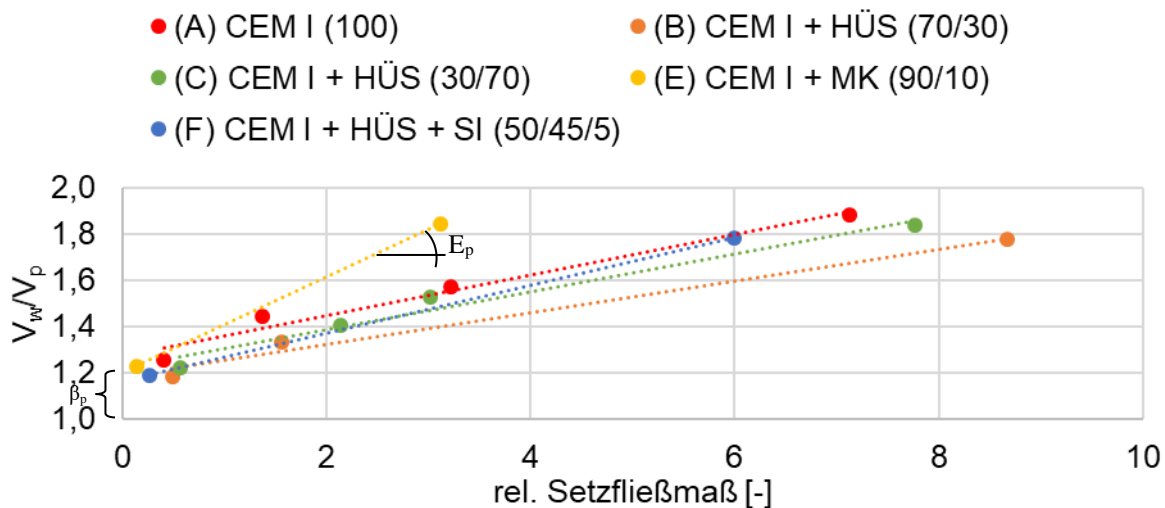


Abbildung 2: Relatives Setzfließmaß gegen den Wasseranspruch ( $V_w/V_p$ ) für die untersuchten Bindemittel

Die Gemische E ( $\beta_P = 1,20$ ) und I ( $\beta_P = 1,27$ ) mit Metakaolin wiesen einen geringen Unterschied im  $\beta_P$ -Wert auf, reagieren aber hinsichtlich der Verarbeitbarkeit weniger empfindlich auf Wasserzugabe im Vergleich zur Referenzmischung. Im Vergleich zur Referenz hatten die Mischungen E mit  $E_P = 0,20$  und I mit  $E_P = 0,10$  einen deutlich höheren  $E_P$ -Wert. Je höher der  $E_P$ -Wert, desto mehr Wasser oder Fließmittel müsste über  $\beta_P$  hinaus zugegeben werden, damit das Gemisch die gewünschte Konsistenz (=gleiches rel. Setzfließmaß wie die Referenz) aufweist. Bei den Proben mit Mikrosilica war der  $E_P$ -Wert genauso hoch wie bei den Mischungen mit Metakaolin.



- (A) CEM I (100)
- (H) CEM I + MEK + SI (60/32,5/7,5)
- (J) CEM I + HÜS + MIK (60/30/10)
- (L) CEM I + HÜS + MEK + MIK + MK (55/22,5/10/7,5/5)
- (G) CEM I + MEK + MIK (60/32,5/7,5)
- (I) CEM I + MEK + MK (60/32,5/7,5)
- (K) CEM I + HÜS + MEK + MIK (60/22,5/10/7,5)

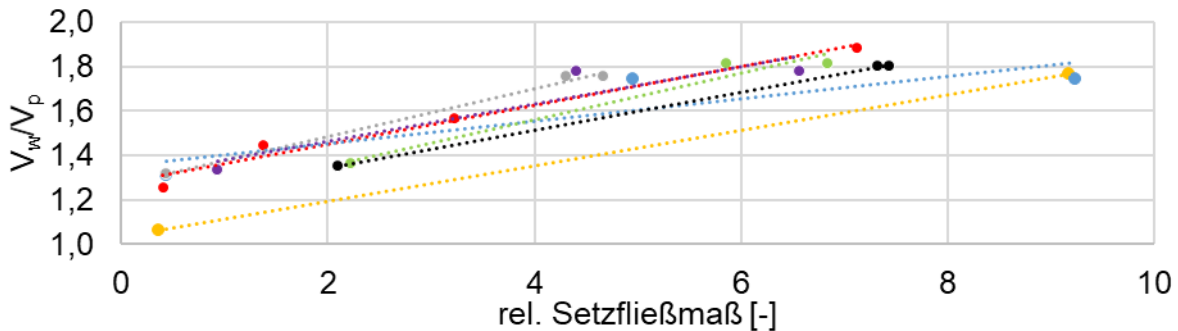


Abbildung 3: Relatives Setzfließmaß gegen den Wasseranspruch ( $V_w/V_p$ ) für die untersuchten Bindemittel

2.2.2.6 Analyse der Porenlösung der reinen Bindemittel

Die pH-Werte von allen Proben mit Zusatzstoffen (Tabelle 6) lagen unter dem pH-Wert der Referenzmischung A, aber waren bei weitem noch nicht so gering, dass die stabile Passivschicht, die die Bewehrungskorrosion verhindert, gefährdet wäre. Eine Lösung, die in Bezug auf das Calciumhydroxid gesättigt ist, hat einen pH-Wert von 12,5 (Bertolini et al. 2004). Die Messwerte lagen aufgrund des Vorhandenseins der leicht löslichen Alkaliionen wie Natrium und Kalium (Abbildung 4) aber deutlich über dem pH-Wert des reinen Calciumhydroxids (Bertolini et al. 2004). Die Abhängigkeit der Natrium- und Kaliumionen ist in Abbildung 4 dargestellt und drückt aus, dass bei einer höheren Substitution von HÜS die Konzentration der Alkaliionen und damit einhergehend auch der pH-Wert reduziert wurde. Die Bestimmung von weiteren Abhängigkeiten in Bezug auf die Art und Menge der Zusatzstoffe wird im zweiten Forschungsjahr fokussiert. Da der Korrosionsschutz erst bei pH-Werten von unter ~9 verloren geht, war der Korrosionsschutz in diesen Proben bis zum Prüfalter weiterhin gegeben (der pH-Wert von karbonatisierten Beton beträgt ~8,5).

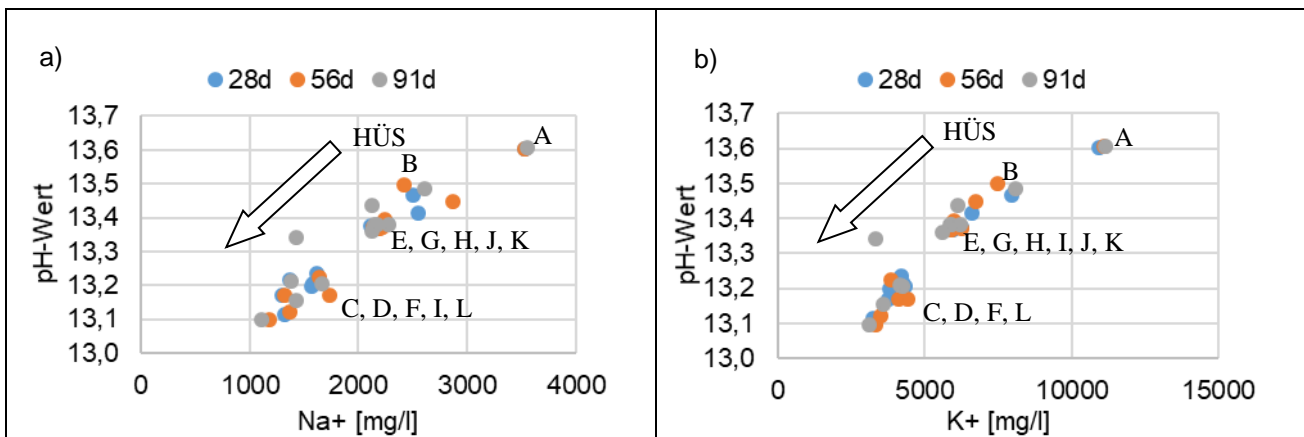


Abbildung 4: Porenwasseranalyse, pH-Wert gegen  $Na^+$  (a) und gegen  $K^+$  (b)

Das Redoxpotential bestimmt die Oxidationsstufe für mehrwertige Elemente und zeigt an ob die Lösung oxidierend oder reduzierend ist (Scott and Alexander 2016). Die gemessenen Redoxwerte (Tabelle 6) lagen alle bei negativen Werten, also im reduzierenden Bereich. Eine Korrosion durch Oxidationsprozesse an der Stahlbewehrung war somit bis zum Prüfdatum auszuschließen. Auffällig ist, dass auch die Porenlösung des Referenzementes reduzierend war, da der Portlandzementklinker unter oxidierenden Bedingungen gebrannt wird (Scott and Alexander 2016, Andersson et al. 1989). Dies Bedarf noch weiterer Klärung.

Tabelle 6: pH-Werte und Redoxpotential (verpackt gelagerte Bindemittelproben mit W/B<sub>c</sub>-Wert 0,6)

Kurzbezeichnung	pH-Wert [-]				Redoxpotential [mV]			
	28d	56d	91d	182d	28d	56d	91d	182d
(A) CEM I (100)	13,6	13,6	13,6	13,6	-110	-103	-103	-106
(B) CEM I (70) / HÜS	13,5	13,5	13,5	13,5	-122	-115	-125	-154
(C) CEM I (30) / HÜS	13,2	13,2	13,2	13,2	-272	-261	-324	-389
(D) CEM I (90) / SI	13,2	13,1	13,2	13,1	-90	-87	-123	-124
(E) CEM I (90) / MK	13,4	13,4	13,4	13,4	-87	-88	-85	-
(F) CEM I (50) / HÜS / SI	13,2	13,1	13,1	13,1	-132	-135	-140	-
(G) CEM I (60) / MEK / MIK	13,4	13,4	13,4	-	-92	-86	-108	-
(H) CEM I (60) / MEK / SI	13,1	13,4	13,4	-	-106	-85	-84	-
(I) CEM I (60) / MEK / MK	13,2	13,2	13,4	-	-104	-82	-61	-
(J) CEM I (60) / HÜS / MIK	13,4	13,4	13,4	-	-169	-112	-147	-
(K) CEM I (60) / HÜS / MEK / MIK	13,4	13,5	13,4	-	-201	-286	-144	-
(L) CEM I (55) / HÜS / MEK / MIK / MK	13,2	13,2	13,2	-	-114	-146	-112	-

Bei den hüttensandhaltigen Proben ist das negative Redoxpotential auf den Sulfidgehalt des Hüttensandes zurückzuführen, wovon umso mehr in der Porenlösung enthalten war, je größer der Grad des Aufschlusses des Hüttensandes im Zementstein und je älter die Probe war (Andersson et al. 1989). Daher wiesen die Proben C, F, J und K mit einem höheren Anteil an Hüttensand ein stärker negatives Redoxpotential (-132 bis -272) als Proben ohne Hüttensand (-87 bis -110 mV) auf.

#### 2.2.2.7.1 Methodentest zur Bestimmung der Sulfid-Konzentration

Die Ergebnisse mittels der Bestimmung durch die Sulfidelektrode von 3 Versuchen sind in Tabelle 7 dargestellt. Da keine Angaben zur Umgebungsluft in der Benutzungsanleitung der Sulfidelektrode gemacht wurden, wurde der erste Versuch bei Raumtemperatur und Raumluft durchgeführt. Bei diesem Versuch zeigte sich, dass bereits beim Messen der Pufferlösung ohne Sulfid Zugabe kein konstantes Potential bestimmt werden konnte. Innerhalb einer halben Stunde stieg das Potential um rund 60mV kontinuierlich an. Da das Verhalten bei Zugabe der Standardlösung beobachtet werden wollte, wurde nach einer halben Stunde ohne konstanten Wert 1ppm der Sulfid Standardlösung in die Pufferlösung gegeben, wobei sich aber wiederum kein konstanter Wert einstellte. Daher wurde nach 10 Minuten ohne konstantem Potential 10ppm der Sulfid Standardlösung in die Pufferlösung gegeben. Aber auch hier stieg selbst nach einer halben Stunde der angezeigte mV-Wert kontinuierlich an. Die in der Tabelle 7 angegebenen Werte wurden nach jeweils 10 Minuten notiert. Zudem ergab die Differenz zwischen der Zugabe von 1ppm und 10ppm der Sulfid Standardlösung eine zu geringe Differenz von -15,6mV. Dies entsprach nicht der geforderten Differenz der Benutzungsanleitung von -25 bis -30mV.

Damit es zu keinen Reaktionen zwischen dem Sulfid und Sauerstoff kam, wurde in den nächsten zwei Versuchen (2 & 3 in Tabelle 7) unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Jedoch kam es auch bei diesen Ergebnissen zu einem kontinuierlichen Anstieg des Potentials. Zudem entsprach die Differenz von -3,0 und -6,1 mV auch nicht den geforderten Differenzbereich aus dem Manual.

Weitere Versuche wurden durchgeführt, deren Ergebnisse nicht notiert wurden, jedoch alle die gleichen Trends zeigten. Zum Einem wurde versucht die Drehgeschwindigkeit des Magnetrührers zu variieren bzw. ganz auszustellen. Zusätzlich wurde auch der Einfluss vom destillierten Wasser getestet, indem CO<sub>2</sub>-freies Wasser und Reinstwasser verwendet wurde. Auch dies hatte keinen Einfluss auf die Ergebnisse.

Tabelle 7: Ergebnisse der Potentialmessungen zur Gerätekalibrierung

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Anmerkung zur Durchführung	Luft, 24,3°C	Stickstoff; Elektrode während Zugabe der Standardlösung entfernt	Stickstoff; 25,1°C
<b>Pufferlösung</b>	(30min warten) -316,0mV	-308,6mV	-306,5mV
<b>Zugabe 1ppm Sulfid Std</b>	-320,2mV	-319,0mV	-302,3mV
<b>Warten (10min; da nicht stabil) danach</b>	-333,4mV	kein warten	-304,7mV
<b>Zugabe 10ppm Sulfid Std</b>	-335,8mV	-322,0mV	-308,4mV
<b>Warten (30min; da nicht stabil) danach</b>	-384,4mV	-320,0mV	-360,1mV
<b>Ergebnis:</b>			
Differenz zwischen 1ppm und 10ppm	-15,6mV	-3,0mV	-6,1mV
Differenz zwischen 1ppm und 10ppm nach Warten	-51,0mV	kein Warten	-55,4mV

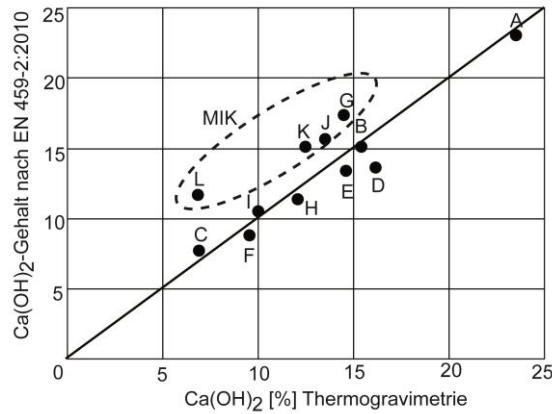
Zusammenfassend war es nicht möglich, die Sulfidelektrode so zu nutzen, wie es laut Herstellerangaben möglich sein sollte. Zum Einem konnte kein stabiles Potential eingestellt werden, welches jedoch Grundvoraussetzung für eine richtige Nutzung der Elektrode war. Zum anderen war die Differenz zwischen den zwei unterschiedlich konzentrierten Sulfid Standardlösung zu gering und deutete auf eine Fehlfunktion der Elektrode hin, die mit Hilfe des mitgelieferten Manuals jedoch nicht bestimmt werden kann.

Durch die freundliche mündliche Mitteilung von Herrn Dr. Andre Baldermann (2018) vom Institut für Angewandte Geowissenschaften der TU Graz wurde festgestellt, dass dort ebenfalls versucht wurde mit einer Ionensensitiven Elektrode speziell für die Detektion von  $\text{Ca}^{2+}$  zu arbeiten. Bei den Vorversuchen zeigten sich genau die gleichen Ergebnisse, wie sie hier zusammenfassend aufgezeigt wurden. Daher wurde das Arbeiten mit der Ionensensitiven Elektrode nicht mehr weiterverfolgt.

### 2.2.2.7 Vergleich der Methoden zur Bestimmung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes

Die Ergebnisse der verpackt gelagerten Proben mit einem  $W/B_G$ -Wert von 0,6 sind in Abbildung 5 dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass mittels der nasschemischen Methode und der Thermogravimetrie bei den Proben A, B, C, E, F, H, und I vergleichbare Werte erhalten wurden. Auffällig ist, dass bei den Proben mit MIK (gestrichelte Ellipse in Abbildung 5) entweder bei der Thermogravimetrie zu geringe oder bei der nasschemischen Analyse zu hohe Werte gemessen wurden. Die Ursachen dafür sind noch nicht genau bekannt.

Mittels einer Verhältnisrechnung, in der der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt der Referenzmischung ins Verhältnis zum  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt der Probe mit inerten Zusatzstoffen gesetzt wurde, wurde bestimmt, wieviel Prozent  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  theoretisch in der Probe enthalten sein sollte (=Verdünnungseffekt). Bei Probe G stimmte der Messwert der Thermogravimetrie gut mit dem theoretischen Wert von 60% überein. Bei der Methode nach EN 459-2:2010 wurde hingegen ein zu hoher Wert (72%) erhalten. Verschiedene Untersuchungen (Franke & Sisomphon, 2004; Franke, 1941 und Wilburn, 2003) belegten, dass Ergebnisse durch nasschemische Messungen oft höhere Werte ergaben als Ergebnisse aus der Thermogravimetrie Franke & Sisomphon, 2004; Ramachandran, 1979). Das Problem der nasschemischen Methoden ist, dass die Stabilität der Zementhydratationsprodukte unter verschiedenen pH-Bedingungen nicht mit in Betracht gezogen werden (Franke & Sisomphon, 2004). Dies zeigten auch die ausgewählten Untersuchungen an den in diesen Projekt verwendeten Mikro- und Mesokalk (Tabelle 8). Bei einem neutralen pH-Wert waren die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte sehr gering, während bei einem pH-Wert von 13 ein deutlich höherer  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt von 40% gemessen wurde.



**Abbildung 5: Ca(OH)<sub>2</sub> Gehalt (28d) bestimmt nach EN 459-2:2010 und Thermogravimetrie**

Welche mineralogisch/ chemischen Prozesse die nasschemische Methode beeinflussen und welche Veränderungen durch den MIK herbeigeführt werden, muss noch genauer untersucht werden. Da es bei der Methode nach EN 459-2:2010 besonders die Proben mit MIK betrifft, deutet darauf hin, dass in diesen Proben das Ca aus den C-S-H Phasen gelöst wird (Ramachandran, 1979). Hier sei aber erwähnt, dass die Abweichungen von den Sollwerten (Gerade in Abbildung 5) so gering sind, dass damit das gesteckte Ziel, die Erfassung des Einflusses der Zusatzstoffe nicht besonders beeinträchtigt wird.

**Tabelle 8: Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt von Zusatzstoffen und einem Ca(OH)<sub>2</sub> Standard**

Ca(OH) <sub>2</sub> in M%:	EN 459-2:2010 (neutraler pH-Wert)	EN 459:2010 (pH-Wert von 13)	Thermogravimetrie
Mikrokalk	0,3%	39,1%	-
Mesokalk	0,3%	21,7%	-
Synthetische C-S-H Phase	1,7%	-	-
Reines Ca(OH) <sub>2</sub> (96%)	82,3%	-	<b>90%</b>

**2.2.2.8 Ergebnisse: Einfluss des Wassergehaltes, der Erhärtungsbedingung und der Erhärtungsdauer auf den Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt**

Im ersten Forschungsjahr wurden hauptsächlich die Laborversuche zur Erkennung von Tendenzen hinsichtlich des Einflusses vom Wassergehalt (W/B<sub>G</sub>-Werte), der Erhärtungsbedingung (Lagerung der Probekörper verpackt (V) und bei 20°C und 65% rel. Luftfeuchtigkeit (L)) und der Erhärtungsdauer (28, 56, 91 und 182 Tage) hinsichtlich des Ca(OH)<sub>2</sub> Gehaltes durchgeführt. Da die Ermittlung von Daten noch weiterlaufen, wird in diesem Bericht nur auf erste Erkenntnisse eingegangen.

**Tabelle 9: Ca(OH)<sub>2</sub> Gehalt der Bindemittel mit vorgegebenen W/B<sub>G</sub>-Werten bei unterschiedlichen Erhärtingsbedingungen (V = verpackt gelagert, L = Luft gelagert)**

Probe	Lagerungsart	W/B <sub>G</sub> -Wert	nasschemischen Methode nach EN 459-2				Thermogravimetrie			
			28d	56d	91d	182d	28d	56d	91d	182d
			M%	M%	M%	M%	M%	M%	M%	M%
A	L	0,4	19,4	18,2	20,0	22,6	-	-	-	-
A	V	0,4	20,5	20,0	20,2	23,3	19,6	18,9	19,7	-
A	L	0,6	20,8	18,5	19,7	20,0	-	-	-	-
A	V	0,6	23,1	23,1	23,1	21,9	23,5	24,1	22,8	-
B	L	0,4	12,8	13,4	12,8	14,8	-	-	-	-
B	V	0,4	14,0	13,7	14,8	15,7	14,0	14,0	13,3	-
B	L	0,6	14,5	13,7	11,7	9,4	-	-	-	-
B	V	0,6	15,1	15,4	15,7	14,8	15,4	15,5	15,4	-
C	L	0,4	6,6	5,1	6,3	5,1	-	-	-	-
C	V	0,4	7,4	6,3	9,3	8,0	6,5	7,0	5,8	-
C	L	0,6	7,1	5,1	3,7	4,0	-	-	-	-
C	V	0,6	7,7	6,6	7,7	8,8	6,9	6,3	-	-
D	L	0,4	11,4	10,5	12,0	12,8	-	-	-	-
D	V	0,4	11,7	11,4	11,7	13,4	12,3	11,7	12,1	-
D	L	0,6	12,8	14,0	12,3	12,8	-	-	-	-
D	V	0,6	13,7	15,1	15,4	16,0	16,2	15,1	13,3	-
E	L	0,4	11,1	12,5	12,5	12,5	-	-	-	-
E	V	0,4	11,4	13,4	13,7	13,7	12,5	11,9	11,1	-
E	L	0,6	12,0	15,1	13,1	8,8	-	-	-	-
E	V	0,6	13,4	15,1	13,4	15,7	14,6	14,1	14,1	-
F	L	0,4	7,7	8,0	8,9	8,6	-	-	-	-
F	V	0,4	8,0	8,6	10,0	9,7	8,5	7,5	7,0	-
F	L	0,6	8,8	8,8	7,8	5,4	-	-	-	-
F	V	0,6	8,8	10,3	10,4	11,7	9,5	9,4	6,6	-

In Tabelle 9 und Tabelle 10 sind alle Ergebnisse, die auf Basis der Nasschemie EN 459-2:2010 und Thermogravimetrie innerhalb des 1. Forschungsjahres anfielen, enthalten. Die Bestimmung des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes an den reinen Bindemitteln werden erst im zweiten Forschungsjahr abgeschlossen. Erst dann kann die Auswertung der Ergebnisse laut Arbeitspaket 10 fortgesetzt bzw. beendet werden. Der Einfluss von MIK auf die Bildung bzw. Messung von Ca(OH)<sub>2</sub> ist Gegenstand weiterer Untersuchungen im zweiten Forschungsjahr. Daher werden in diesem Bericht nur die Proben mit HÜS, SI und MK als Zusatzstoffe (Proben: A, B, C, D, E, F, H und I) mit den W/B<sub>G</sub>-Wert von 0,4 und 0,6 über die Versuchszeit von 28, 56, 91 und 182 Tagen anhand der nasschemischen Analysendaten behandelt.

Unabhängig von der Methode hatten erwartungsgemäß alle Proben mit Zusatzstoffen einen geringeren Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt im Vergleich zur Referenzprobe mit 100% CEM I 52,5R. Dies gilt auch unabhängig von der Art der Zusatzstoffe und der Zeit der Erhärtung.

**Tabelle 10: Ca(OH)<sub>2</sub> Gehalt der Mischungen mit Kalkstein und vorgegebenen Leimvolumen/ Konsistenz bei unterschiedlichen Erhärtingsbedingungen (V = verpackt gelagert, L = Luft gelagert)**

Probe	Lagerungsart	W/B <sub>G</sub> -Wert	nasschemischen Methode nach EN 459-2				Thermogravimetrie			
			28d	56d	91d	182d	28d	56d	91d	182d
			M%	M%	M%	M%	M%	M%	M%	M%
G	L	0,36	12,8	14,8	15,4	12,8	-	-	-	-
G	V	0,36	14,0	16,5	15,1	16,8	14,6	10,5	13,5	-
G	L	0,6	12,0	13,0	13,3	-	-	-	-	-
G	V	0,6	17,4	17,8	17,1	-	14,5	10,9	15,8	-
H	L	0,45	10,0	10,0	9,6	-	-	-	-	-
H	V	0,45	12,2	11,9	12,6	-	8,3	5,6	7,3	-
H	L	0,6	10,8	8,3	10,0	-	-	-	-	-
H	V	0,6	11,4	10,3	11,7	-	12,0	10,5	10,9	-
I	L	0,45	10,4	9,7	9,7	-	-	-	-	-
I	V	0,45	9,4	10,5	10,0	-	9,4	8,6	10,2	-
I	L	0,6	10,5	12,6	11,9	-	-	-	-	-
I	V	0,6	10,5	11,7	11,7	-	10,0	9,3	9,5	-
J	L	0,45	13,1	14,3	12,0	-	-	-	-	-
J	V	0,45	14,3	14,5	13,4	-	13,1	12,4	-	-
J	L	0,6	14,8	14,3	11,7	-	-	-	-	-
J	V	0,6	15,7	15,4	15,7	-	13,5	13,3	-	-
K	L	0,45	14,0	12,8	14,8	-	-	-	-	-
K	V	0,45	14,5	14,3	16,5	-	13,2	13,3	-	-
K	L	0,6	13,7	11,4	10,3	-	-	-	-	-
K	V	0,6	15,1	14,5	15,1	-	12,5	14,0	-	-
L	L	0,45	10,0	9,1	8,6	-	-	-	-	-
L	V	0,45	10,8	11,7	12,3	-	10,5	5,3	-	-
L	L	0,6	10,3	9,3	8,8	-	-	-	-	-
L	V	0,6	11,7	11,9	11,7	-	6,8	9,5	-	-

Aus Abbildung 6 ist erkennbar, dass die Art der Lagerung bei Bindemittelproben mit einem HÜS-Gehalt von bzw. über 30% einen starken Einfluss hatte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den Luftgelagerten Proben zufolge Wasserverdunstung der Hydratationsvorgang gestört wurde. Dies kam besonders bei den Proben mit W/B<sub>G</sub>-Wert 0,6 deutlich zum Ausdruck. Bei den Proben mit HÜS und vor allem erkennbar bei der Mischung C mit 30% Zement und 70% HÜS war der Verbrauch von Ca(OH)<sub>2</sub> durch latent hydraulische Reaktionen höher als die Neubildung aus dem Zementklinker und somit kam es zur geringerer Ca(OH)<sub>2</sub>-Abspaltung.

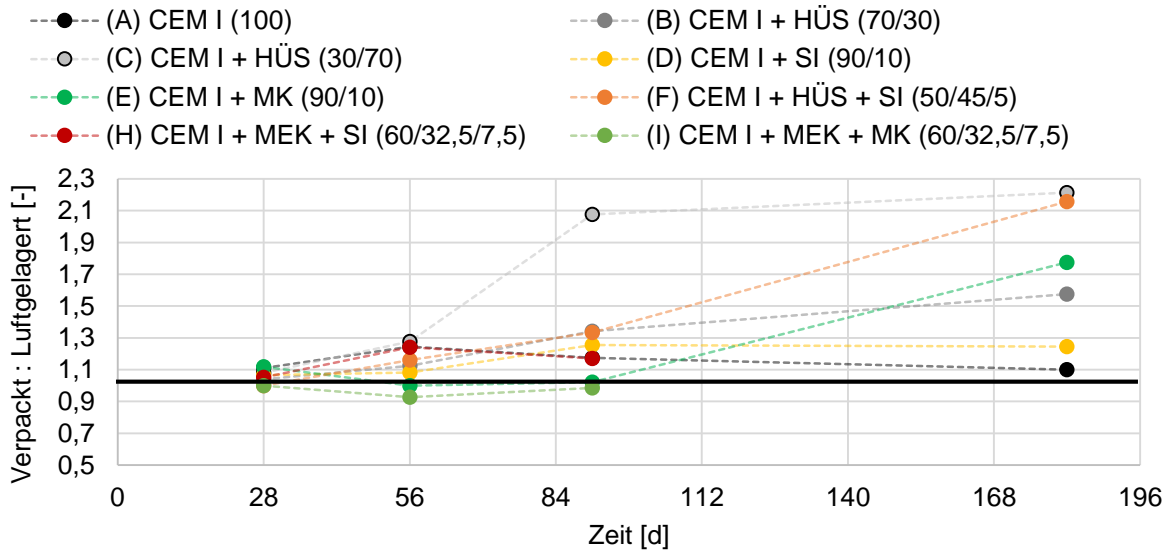
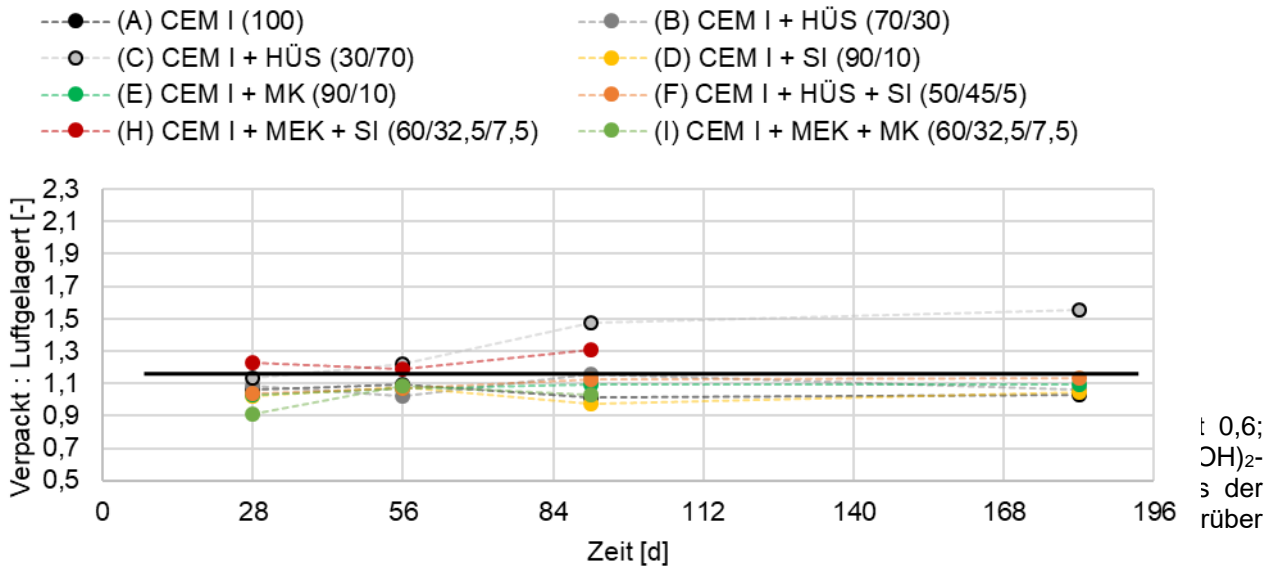


Abbildung 6: Verhältnis von Verpackt zu Luft gelagerten Proben ( $W/B_G$ -Wert =0,6)

Allgemein war bei einem  $W/B_G$ -Wert von 0,4 der Einfluss der Lagerungsart gering. Eine Ausnahme hiervon bildet, die Mischung B mit 70% HÜS (Abbildung 7). Auf alle anderen Proben ( $W/B_G$ -Wert 0,4) hatte die Lagerungsart und Zeit einen relativ geringen Einfluss, wobei aber auch hier die verpackt gelagerten Proben einen etwas höheren  $Ca(OH)_2$ -Gehalt hatten, als die Proben die an Luft gelagert waren. Bei dem niedrigen  $W/B_G$ -Wert hatte die Vorlagerung (in Kunststoffstoffsack verpackt) von 2 Tagen offenbar ausgereicht, um ein recht dichtes Gefüge aufzubauen, aus dem die Wasserverdunstung nur langsam erfolgen konnte. Bei höheren  $W/B_G$ -Werten (Abbildung 6) hingegen wäre eine längere geschützte Lagerung notwendig, damit es zu einer stärkeren  $Ca(OH)_2$  Abspaltung kommen kann.



In den Proben A, B, C, G und J entsprach der  $Ca(OH)_2$ -Gehalt genau dem Verdünnungseffekt infolge Klinkerreduktion.

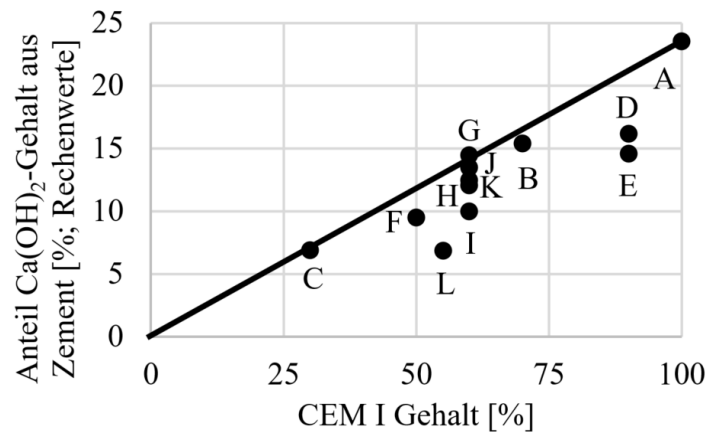


Abbildung 8: Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt der Proben in Relation zur Referenzprobe (28d) gegen CEM I Gehalt

Besonders auffällig waren die Mischungen E, I und L mit Metakaolin, wo der stärkste Verbrauch an Ca(OH)<sub>2</sub> registriert wurde. Diese Reduzierung des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes ging mit einer Reduktion des pH-Wertes der Porenlösung einher (Tabelle 6). Mit der Zeit (91 und 182 Tagen) werden das SI und MK vermutlich weiter reagieren und die Reduktion der Alkali- und OH<sup>-</sup> Ionen Konzentration deutlicher zum Ausdruck kommen (Vollpracht et al. 2016). Da damit auch ein verändertes Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen einhergeht, sind weitere Untersuchungen hinsichtlich der Dauerhaftigkeit im weiteren Verlauf des Forschungsprojektes notwendig und geplant.

### 2.2.3 Arbeitspaket 5: Festigkeitsentwicklung von Mörteln

Für die Bestimmung des Einflusses der unterschiedlichen Zusatzstoffe und der Reduktion des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes auf die Druckfestigkeit wurden Mörtelprismen (40/40/160 mm) mit einem Zielausbreitmaß von 175±25mm hergestellt. Um bei den Proben mit einem W/B<sub>G</sub>-Wert von 0,4 dieses Zielausbreitmaß zu erreichen, musste mit Fließmittel gearbeitet werden. Bei der Verarbeitung und Herstellung wurde darauf geachtet, dass es zu keiner Entmischung (Bluten) kam.

Der Mischungsvorgang erfolgte in Anlehnung an die EN 196-1, die Lagerungsbedingungen und die Prüftermine wurden gleichgehalten wie bei den Bindemittelproben. Zur Ermittlung der Druck- und Biegezugfestigkeit wurden die Proben nach EN 196-1 geprüft. Die Ergebnisse sind grafisch in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt.

Erwartungsgemäß sind die Druckfestigkeiten bei den Mischungen mit einem höheren W/B<sub>G</sub>-Wert niedriger. Bei den verpackt bzw. an luftgelagerten Proben ist deutlich, dass die Druckfestigkeiten unabhängig vom Zusatzstoff über den Prüfzeitraum anstiegen.

Während die Mischung B mit 30% HÜS ähnlich hohe Festigkeiten wie die Referenzmischung zeigte, hatte die Mischung C mit 70% deutlich niedrigere (Abbildung 9) Druckfestigkeiten. Die Mischungen D und F mit SI hatten eine leicht höhere Druckfestigkeit als die Referenzmischung A. Die Mischung E mit 10% Metakaolin (MK) hatte die höchsten Druckfestigkeit (~100 N/mm<sup>2</sup>).

Die Mischungen G - L mit Kalkstein hatten alle eine um ~25% niedrigere Druckfestigkeit als die Referenzmischung A. Bei einem W/B<sub>G</sub>-Wert von 0,4 waren nur geringe Unterschiede zwischen den Mischungen mit Kalkstein zu erkennen, die zusatzstoffbedingt zu sein scheinen. So hatten die Mischungen mit Kalkstein und HÜS eine leicht höhere Festigkeit als die Mischung G mit 40% Kalkstein ohne HÜS. Während die Mischung mit SI ohne Kalkstein eine Festigkeit von über 80 N/mm<sup>2</sup> hatten, hatte die Mischung mit MEK + SI die niedrigste Druckfestigkeit von 55 N/mm<sup>2</sup> (nach 28d). Bei einem W/B<sub>G</sub>-Wert von 0,6 zeigten die Mischungen mit Kalkstein mit Ausnahme der Mischung G (Zement 60% und KS 40%), die sehr niedrige Druckfestigkeiten hatte, einen ähnlichen Trend. Die niedrigen Druckfestigkeiten beruhen darauf, dass der W/B<sub>G</sub>-Wert ohne Anrechnung des k-Wertes verwendet wurde, damit eine bessere Vergleichbarkeit der Proben untereinander gewährleistet war.



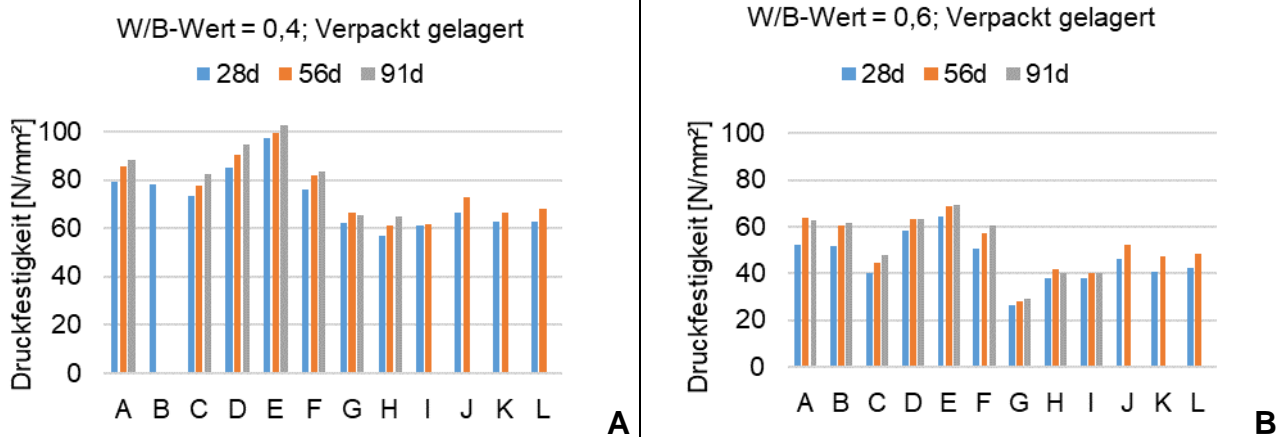


Abbildung 9: Ergebnisse der Druckfestigkeiten, Zusammensetzung entsprechend der Kurzbezeichnungen in Tabelle 4

Abbildung 10 zeigt das Druckfestigkeit-Verhältnis von verpackt- bzw. luftgelagerten Proben. Bei dem geringen  $W/B_G$ -Wert von 0,4 waren keine nennenswerten Abweichungen zu den verpackt gelagerten Proben vorhanden während bei  $W/B_G$ -Wert von ein 0,6 deutlicher Einfluss erkennbar ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen des  $Ca(OH)_2$ -Gehaltes überein.

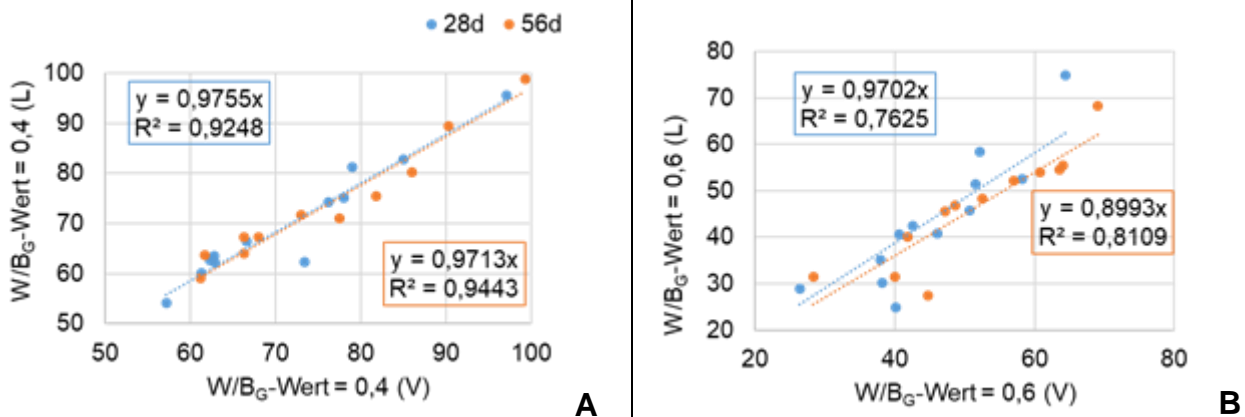


Abbildung 10: Verhältnis der Druckfestigkeiten zwischen verpackter (V) und Luft (L) Lagerung bei  $W/B_G$ -Wert = 0,4 (A) und  $W/B_G$ -Wert = 0,6 (A)

### 2.2.4 Arbeitspaket 6: Mikrostrukturcharakterisierung an reinen Bindemitteln

Untersuchungen zur Mikrostrukturcharakterisierung waren für das erste Forschungsjahr nicht vorgesehen und auch nicht durchgeführt (Basistermin Start ist der 01.10.2018). Erste Vorversuche zur Charakterisierung der Mikrostruktur von reinen Bindemittel werden zurzeit durch das Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik der Technischen Universität Graz durchgeführt. Die Ergebnisse sind für das 2 und 3. Forschungsjahr geplant.

### 2.2.5 Arbeitspaket 7: Chloridtransport und Karbonatisierungsfortschritt von Mörteln

Im ersten Forschungsjahr waren noch keine Untersuchungen geplant. Es wurde jedoch schon mit der Herstellung der Probekörper für den Chloridtransport am 24.07.2018 begonnen. Mit der Herstellung der Probekörper zur Bestimmung des Karbonatisierungsfortschrittes wird im 2. Forschungsjahr, wie beantragt, begonnen.

In Tabelle 11 ist das Versuchsprogramm für die direkte Beaufschlagung mit einer 3%igen Natriumchlorid

(NaCl-Lösung) aufgezeigt. Untersuchung hinsichtlich des verändertes W/B<sub>G</sub>-Wertes, der Art der Erhärtungsbedingung und die Zeit der Erhärtung an allen 12 Proben für eine Beaufschlagung von 90 Tagen und 6 und 9 Monaten wäre ein zu umfangreiches Programm, daher wird das komplette Programm nur an den Proben mit der Kurzbezeichnung A, C, D und E durchgeführt.

Für jede Probe wurde bzw. wird ein Würfel mit 10 cm Kantenlänge hergestellt. Gemäß der EN 12390-11 wurden bzw. werden die Proben 1 Tag vor Beginn der Beaufschlagung unter Vakuum mit Wasser gesättigt und danach wurden alle Flächen mit einem Cl-freien Epoxidharz versiegelt. Am 28ten Tag werden die Probekörper in zwei Hälften (Doppelbestimmung) geschnitten und mit der unversiegelten, geschnittenen Prüffläche in die NaCl-Lösung gebracht. Dabei betrug das Volumen der Prüflösung mindestens 12,5 ml je cm<sup>2</sup> der zu beaufschlagenden Oberfläche (EN 12390-11).

Nach 90 Tagen (EN 12390-11), 6 und 9 Monaten wird von den Proben Bohrmehl entnommen. Start der Einlagerung der ersten Proben war am 21.08.2018 und Prüfbeginn ist im November 2018.

**Tabelle 11: Arbeitsprogramm für den Angriff von Chloriden**

W/B <sub>G</sub> -Wert	Kurzbez. Probe	Art der Erhärtungsbedingung	Zeit der Erhärtung
W/B <sub>G</sub> -Wert = 0,4 bzw. angepasst bei den optimierten Mischung	A, C, D, E, G, H, I, J, K, L	Verpackt gelagert	28d
W/B <sub>G</sub> -Wert = 0,6	A, B, C, D, E, F	Verpackt gelagert	7d
W/B <sub>G</sub> -Wert = 0,6	A, B, C, D, E, F	Verpackt gelagert	90d
W/B <sub>G</sub> -Wert = 0,6	A, B, C, D, E, F	Luft gelagert	7d
W/B <sub>G</sub> -Wert = 0,6	A, B, C, D, E, F	Luft gelagert	90d

**2.2.6 Arbeitspaket 8: Korrosionsgefährdung**

Hier waren für das 1. Forschungsjahr zumindest der Beginn der Probenherstellung geplant. Dies ist aber nicht erfolgt, weil die Probenherstellung für die Chloridbeaufschlagung vorgezogen wurde.

**2.2.7 Arbeitspaket 9: Untersuchungen an bestehenden Bauwerken**

Es wurde Herr Baurat Dr. techn. Huber seitens Herrn Dipl.-Ing Alfred Hüngsberg (ÖBB) beauftragt, geeignete Bauwerke für die Untersuchungen in AP 9 zu benennen und mit den Bauwerkseigentümer zwecks Erlaubnis zur Versuchsdurchführung (Bohrkernentnahmen, etc.) Kontakt aufzunehmen. Es wurden zwei Bauwerke identifiziert, an denen bereits im ersten Forschungsjahr Proben entnommen wurden. Die Sichtung der Dokumente ist abgeschlossen. Beim ersten Objekt handelt es sich um das „Speicherkraftwerk Häusling“ welches in Brandberg (Gemeinde Mayrhofen in Tirol) liegt und von 1974 bis 1987 wurde erbaut. Vor Ort wurde weiter die Karbonatisierungstiefe bestimmt und eine Bewehrungsüberdeckungsmessung durchgeführt. An dieser Probenahmestelle wurden die bewitterte Außenwand und die unbewitterte Innenwand beprobt.

Das zweite Objekt ist das „Kraftwerk Roßhag“ mit dem Speicher Schlegeis, welches sich in der Nähe von Ginzling befindet und 1970/1971 in Betrieb genommen wurde. Neben der Sichtung der Archivunterlagen wurde ebenfalls eine Sondierung vor Ort und die Bohrkernentnahme an der von außen bewitterten Wand durchgeführt.

Nach der Probenahme werden im 2. Forschungsjahr seitens der TVFA an beiden Standorten permanent tätige Monitoringsysteme installiert, die die Temperatur, rel. Luftfeuchte, mittlere Windgeschwindigkeit, Regen und innerhalb des Betons, tiefengestaffelt, die elektrische Impedanz zur Abschätzung von Feuchtezuständen permanent aufzeichnen. Die entnommenen Bohrkern werden hinsichtlich der Zusammensetzung der Porenlösung, der Karbonatisierungstiefe und des Gehaltes an Chlorid sowie Ca(OH)<sub>2</sub> untersucht.

### 2.2.8 Arbeitspaket 10: Auswertung und Beurteilung

Ein Bericht über die im 1. Forschungsjahr durchgeführten Arbeiten, die vorliegenden Messergebnisse und die daraus abgeleiteten Aussagen wurde für die Arbeitspakete 3 bis 5 erstellt (s. Kapitel 2.2). Weitere Auswertungen hinsichtlich der Erkennung von Tendenzen hinsichtlich des Einflusses des  $W/B_G$ -Wertes, der Erhärtingsbedingung (Lagerung der Probekörper verpackt und an der Luft) und der Erhärtingsdauer (28, 56, 91 und 182 Tage) auf die Bildung bzw. den Verbrauch von  $Ca(OH)_2$  während der Hydratation fortgesetzt und abgeschlossen.

### 2.2.9 Arbeitspaket 11: Empfehlungen für die Praxis

Empfehlungen für die Praxis können erst im vierten Forschungsjahr abgegeben werden, da die gewonnenen Ergebnisse aus dem Projekt Grundlage für Empfehlungen darstellen. Daher liegen im ersten Forschungsjahr planmäßig auch keine Ergebnisse vor.

## 3. Projektteam und Kooperationen

- Projektmanagement: Dipl.-Ing. Michael Pauser (ÖBV)
- Wissenschaftliche Projektleitung: Univ.-Prof. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.-Ing. Markus Krüger (IMBT)
- Projektmitarbeiter:
  - Ao.Univ.-Prof.i.R. Dr.phil. Josef Tritthart (IMBT)
  - Joachim Juhart, Dipl.-Ing. Dr.techn. (IMBT)
  - Dissertantin: Claudia Baldermann, M.Sc. (IMBT)
  - Laboranten: Rudolf Panik; Gregor Brunensteiner (IMBT)
- Externe Partner/Dritteleister (Sichtung und Probenahme zweier Bauwerke (AP 9):
  - Firma Pöyry Austria GmbH  
Materialversuchsanstalt Strass  
Prüf- und Inspektionsstelle für Baustoffe, Boden und Fels  
6261 Strass 103  
Austria  
Ansprechpartner: Roland Murr  
Baurat h. c. Dipl.-Ing. Dr. techn. Helmut Huber
  - Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik (FELMI-ZFE) - Zentrum für Elektronenmikroskopie  
Steyrergasse 17  
8010 Graz
  - Andre Baldermann (Institut für Angewandte Geowissenschaften; TU Graz)

Es gibt keine Auswirkungen auf die Kosten- /Finanzierungsstruktur bzw. der Zielsetzung.

## 4. Wirtschaftliche und wissenschaftliche Verwertung

Am Beginn des 4-jährigen Forschungsprojekts wurden die Grundlagen gelegt. Endgültige Verwertungen sind daher noch nicht möglich. Das Programm und erste Ergebnisse wurden den Partnern laufend und werden bei der Fachtagung „4. Grazer Betonkolloquium 2018“ vorgestellt.

### 4. Grazer Betonkolloquium 2018:

- Baldermann, Claudia; Tritthart, Josef; Juhart, Joachim, Krüger, Markus: Einfluss des reduzierten  $Ca(OH)_2$ -Gehalts in zusatzstoffoptimierten Bindemitteln auf das Korrosionspotential

Geplant sind studentische Abschlussarbeiten zu vergeben.

## 5. Erläuterungen zu Kosten & Finanzierung

Keinen Abweichungen vom Kostenplan laut Beantragung.

## 6. Projektspezifische Sonderbedingungen und Auflagen

- Gehen Sie auf projektspezifische Sonderbedingungen und Auflagen (laut §6 des Förderungsvertrags) ein, sofern diese im Förderungs- bzw. Werkvertrag vereinbart wurden.

## 7. Meldungspflichtige Ereignisse

Gibt es besondere Ereignisse rund um das geförderte Projekt, die der FFG mitzuteilen sind (siehe auch Richtlinien – Anhang zu 5.3., 5.3.5), z.B.

- Änderungen der rechtlichen und wirtschaftlichen Einflussmöglichkeiten bei dem/der Förderungsnehmer/in
- Insolvenzverfahren
- Ereignissen, die die Durchführung der geförderten Leistung verzögern oder unmöglich machen
- Weitere Förderungen für dieses Projekt