



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 397 244 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 980/92

(51) Int.Cl.⁵ : **C04B 28/02**
C04B 28/04

(22) Anmeldetag: 13. 5.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1993

(45) Ausgabetag: 25. 2.1994

(56) Entgegenhaltungen:

JP-A-50-98514 JP-A-58-223652
DE-A- 2055120 DE-B- 1211097 DD-A- 271897
JP-A-60-180944
DE-A- 3503385 DE-B- 2341493 DE-A- 2518799 AT-B- 381696

(73) Patentinhaber:

KNOCH, KERN & CO.
A-9020 KLAGENFURT, KÄRNTEN (AT).

(72) Erfinder:

REIMANN CLEMENS DIPL.MIN. DR.
KLEIN ST. PAUL, KÄRNTEN (AT).

(54) HYDRAULISCHES BINDEMittel FÜR BETON ODER MÖRTEL

(57) Verwendung von Feinzementen (Mikrozement) und Feinklinker (Mikrolinker) zur Erzeugung von umweltfreundlichem Spritzzement bzw. -beton im Trocken- und Naßspritzverfahren.

Spritzbeton ist wesentlicher Bestandteil der Neuen Österreichischen Tunnelbauweise, die weltweit Verbreitung gefunden hat. Durch die bisherige Zusammensetzung hat Spritzbeton mehrere umweltschädigende Eigenschaften, die auf Dauer nicht tolerierbar sind.

Beschrieben wird die Verwendung von Mikrozement (Blaine > 12 000 cm²/g) bzw. Mikrolinker (Blaine > 12 000 cm²/g) als Beimischung zum üblicherweise verwendeten Tunnelzement, wodurch auf schadstoffhaltige handelsübliche Erstarrungsbeschleuniger verzichtet werden kann und der Rückprall beim Spritzen minimiert wird. Es können sowohl das Naß- als auch das Trockenspritzverfahren Verwendung finden.

AT 397 244 B

Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Bindemittel für Beton oder Mörtel, insbesondere für im Trocken- oder im Naßspritzverfahren zu verarbeitenden Beton oder Mörtel, vorzugsweise Tunnelbeton, mit einem Gehalt an handelsüblichem Zement, wie Flugaschezement, Schlackezement und gegebenenfalls Zuschlagstoffen.

5 Gegenstand dieser Erfindung ist ein Bindemittelgemisch für Spritzbeton oder -mörtel zur Erzeugung eines umweltgerechten Spritzbetons bei beliebiger (herkömmlicher) Spritztechnik (Trocken- und Naßspritzverfahren).

10 Spritzbeton wird bei der sogenannten "neuen österr. Tunnelbauweise" im Naß- oder Trockenspritzverfahren eingebaut und ist eine der wichtigsten Stützmaßnahmen. Werden ausreichende Druckfestigkeiten und Schichtdicken erzielt, kann die Spritzbetonschicht für den endgültigen Tunnelausbau statisch mitherausgezogen werden. Beim Trockenspritzverfahren wird der getrocknete Zuschlag mit dem Zement gemischt bzw. als fertige Mischung zur Baustelle angeliefert und erst an der Düse Wasser zugegeben. Das gewünschte schnelle Erstarren kann durch Zugabe eines (flüssigen) Erstarrungsbeschleunigers an der Düse, aber auch durch Einmischen eines pulverförmigen Beschleunigers in die Zement/Zuschlagmischung erzielt werden.

15 Beim Naßspritzverfahren wird der Zement mit feuchten Zuschlägen und Wasser fertig vorgemischt, an der Baustelle zugeliefert und mit einer speziellen Pumpe zur Spritzdüse gefördert. An der Düse wird ein Erstarrungsbeschleuniger (EB-Mittel) zugemischt, damit der Beton rasch erstarrt.

20 Heute übliche Erstarrungsbeschleuniger bestehen im wesentlichen aus Alkalihydroxiden, Alkali-aluminaten, Alkalikarbonaten und/oder wasserlöslichen Alkalisilikaten. Diese Mittel sind stark alkalisch und führen beim unachtsamen Handhaben zu bedenklichen Gesundheitsschäden (speziell Verätzungen bei den als Düsenführer/Vorarbeiter arbeitenden Personen). Außerdem dürfen diese EB-Mittel weder in das Grundwasser noch in den Vorfluter gelangen. Zusätzlich beeinflussen sie die weitere Festigkeitsentwicklung des Betons sehr negativ, da durch das rasche Erstarren ein sehr poröser Beton hergestellt wird.

25 Als weiteres Problem beim Verarbeiten (Auftragen) von Spritzbeton ist der sogenannte Rückprall zu erwähnen. Durch das Spritzen unter Druck prallt Beton teilweise von der Wand/Decke zurück. Zum einen verändert dieser Vorgang die Zusammensetzung der Spritzbetonmischung, zum anderen muß dieser Rückprall zur Gänze als Bauschutt z. B. aus dem Tunnel entfernt werden. Durch den durch die Zusammensetzung der EB-Mittel gegenüber normalem Beton erhöhten Alkaligehalt ist er als Sonderabfall zu klassifizieren. Der Materialbedarf beim Spritzen steigt durch den Rückprall beträchtlich an. Damit eine definierte (gewünschte) Schichtdicke erreicht wird, ist eine deutlich verlängerte Spritzzeit und damit auch ein verlängertes Aussetzen der Spritzmannschaft gegenüber den gesundheitsschädlichen Reizen unvermeidlich.

30 Spritzbeton ist die äußerste Schicht eines Tunnels gegen das Grundgebirge und kommt daher sehr oft mit Wasser in Berührung. Abhängig von der Menge und chemischen Beschaffenheit des Wassers können aus dem Spritzbeton Bestandteile gelöst werden. Dies wird durch die oben erwähnte, von den EB-Mitteln verursachte poröse Betonstruktur noch stark gefördert. Vor allem die zur Beschleunigung zugesetzten Alkalien sind für einen hohen pH-Wert des ablaufenden Wassers verantwortlich. Dieses verunreinigte Wasser darf keinesfalls ins Grundwasser (Trinkwasser) gelangen und kann zu Schäden in den Drainagen führen (Ausfällungen, weitere Auslaugungen).

40 Es sind auch schon Versuche beschrieben worden die genannten Probleme zu lösen. So wird in der AT-PS 382 859 für die Herstellung von Spritzbeton ein kalziumsulfatfreier Zement (also ein ohne Gips gemahlener Klinker) mit einer spezifischen Oberfläche nach Blaine von 2 000 - 8 000 cm²/g vorgeschlagen.

45 Gemahlener Klinker erhärtet bei Wasserzugabe unmittelbar (Löffelbinder), ein Erstarrungsbeschleuniger ist also nicht notwendig. Ein wesentlicher Nachteil ist es aber, daß nur völlig trockene Zuschlagstoffe Verwendung finden können. Die AT-PS 382 859 ist daher auf Trockenspritzbeton beschränkt. Als weiterer Nachteil zeigen Löffelbinder eine ausgesprochen schlechte Festigkeitsentwicklung. Zudem ist der nach der AT-PS 382 859 hergestellte Spritzzement gegen Sulfatangriff sehr wenig beständig. Es kommt zu sekundären Reaktionsumwandlungen von ursprünglich gebildetem Kalziumaluminiumhydrat (C₄AH₆) zu Ettringit, bei dieser Phasenumwandlung kommt es zu einer starken Volumsvergrößerung und damit zu Treibeffekten.

50 In der DE-AS 18 00 103, US-PS 4 405 372 und in darin zitierten weiteren US-Patentschriften wird ebenfalls ein gipsfrei vermahlener Klinker verwendet, hier jedoch mit geringen Zugaben anderer erstarrungsverzögernder Stoffe wie Methylzellulose, Aminformiat oder Aminacetat in Verbindung mit Kalk.

55 Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, auf herkömmliche Erstarrungsbeschleuniger gänzlich zu verzichten und gleichzeitig den Rückprall beim Verarbeiten von Spritzbeton oder -mörtel deutlich zu minimieren. Durch eine hohe Klebrigkeit von mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel angemachtem Beton oder Mörtel soll es möglich sein, das Produkt ohne technische Modifikationen in beiden herkömmlichen Spritzverfahren aufzutragen, dem jungen Beton mehr Zeit als bisher zum Erstarren zu geben und damit eine bessere Festigkeitsentwicklung und weniger Poren zu erreichen und trotzdem nach 1 bis 5 Stunden ausreichende Frühfestigkeiten für einen weiteren Abschlag im Tunnelbau zu gewährleisten.

60 Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß das Bindemittel neben dem Zement Feinzement und/oder Feinklinker enthält.

Die vorliegende Erfindung stellt ein Bindemittel für Spritzbeton oder -mörtel bereit, der sich sowohl im

Trocken- als auch im Naßspritzverfahren ohne umweltschädigende Einflüsse verarbeiten läßt. Es wurde festgestellt, daß dies überraschend und besonders gut erreicht wurde, wenn ein handelsüblicher Zement - beispielsweise der im österreichischen Tunnelbau weiterhin eingesetzte Flugaschezement "FAZ 20" bzw. Schlackezement PZ 275 (H) 20 ("Tunnelzement") mit 5 bis 80 Gew.-% eines speziell hergestellten Zementes oder Klinkers sehr hoher Mahlfeinheit (Blaine > 8 000 cm²/g, bevorzugte Blaine > 12 000 cm²/g) versetzt wird. Für das Trockenspritzverfahren ist bevorzugt der hochfeine Klinker, für das Naßspritzverfahren der hochfeine Zement (der beispielsweise unter dem Namen "Microcem "A" und "B" von den Heidelberger Zementwerken bzw. "Microdur P" von Dyckerhoff im Handel erhältlich oder in jedem Zementwerk durch Sichtung problemlos herstellbar ist) einzusetzen. Grundgedanke der Erfindung ist es also, eine Mischung aus zwei Zementen unterschiedlicher Mahlfeinheit (Naßspritzverfahren) bzw. eine Mischung eines herkömmlichen Zementes mit Klinker sehr hoher Mahlfeinheit (Blaine > 8 000 cm²/g) (Trockenspritzverfahren) einzusetzen.

Dabei wird in dieser Beschreibung und in den Patentansprüchen unter "Feinzement" ein mit Gipszusatz vermahlener Klinker und unter "Feinklinker" ein ohne Gipszusatz vermahlener Klinker verstanden.

Bevorzugte Zusammensetzungen des erfindungsgemäßen Bindemittels sind Gegenstand der Unteransprüche. Soll ein Spritzbeton oder -mörtel mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel im Naßspritzverfahren verarbeitet werden, wird erfindungsgemäß ein Verfahren, bei dem man den Wasser und gegebenenfalls Zuschlagstoffen sowie Feinklinker enthaltendes Bindemittel enthaltenden Beton oder Mörtel auf die zu beschichtende Fläche aufspritzt, bevorzugt, welches sich dadurch auszeichnet, daß der Feinklinker erst unmittelbar vor dem Austritt des Betons oder Mörtels aus der Spritzvorrichtung, insbesondere unmittelbar an der Spritzdüse zumischt. So wird ein vorzeitiges Erstarren des Betons oder Mörtels verhindert.

Feinzemente mit den o. g. Bezeichnungen haben folgende Spezifikationen:

Microcem A:

Blaine: etwa 11.000 cm²/g
Korngröße: 95 % < 16 µm,

Microcem B:

Blaine: etwa 15.000 cm²/g
Korngröße: 100 % < 10 µm
98 % < 8 µm

Im folgenden wird eine O-Probe mit der Duriment Torkretbeton GK4-Rezeptur mit 5 % eines handelsüblichen Beschleunigers (Addiment BE-2) auf Alkalibasis mit Proben ohne Beschleuniger aber Ersatz von PZ 275 (H) 20 durch Mikrozement verglichen. Zusätzlich wurde mit und ohne Verflüssiger (Liquiment der Fa. Chemie Linz) sowie mit unterschiedlichen Mikrozementen (Wietersdorfer Mikrozement, Heidelberger Mikrozement "Microcem B" (Handelsware) sowie Wietersdorfer Mikrozement mit reduziertem SO₃-Gehalt) gearbeitet. Die Spritzarbeiten erfolgten mit einer baustellengerechten Spritzmaschine Aliva 242 im Trockenspritzverfahren. Der W/B-Wert (Wasser/Bindemittel-Wert) betrug für die Mischungen ohne Verflüssiger etwa 0,55; für die Mischungen mit Verflüssiger etwa 0,50.

Duriment Torkretbeton (werksgemischter Trockenfertigbeton der Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke) GK4-Rezeptur ist wie folgt zusammengesetzt (im übrigen entspricht die Rezeptur der weiter unten erwähnten "Mörtelmischung"):

Größtkorn: 4 mm
Schnittgewicht: etwa 1 600 kg/cm³
Erstarrungsbeginn: etwa 30 sec
Erstarrungsende: etwa 60 sec

Der Beschleuniger Addiment BE-2 ist ein alkalischer Erstarrungsbeschleuniger (Hersteller: Heidelberger Baustofftechnik) auf Basis von Natriumaluminat.

Liquiment ist ein Verflüssiger auf Basis von Naphthalinsulfonatharz.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Mischung	Beschleuniger 5 % BE-2	Mikrozement	Verflüssiger	Druckfestigkeiten (N/mm ²) Penetrometer - Nadel 3 mm						Druckfestigkeit gemessen an Bohrkernen				
				6 min	15 min	30 min	1 h	2 h	3 h	6 h	D1	D3	D7	D28
0	5 % BE-2	-	-	0,4	0,6	0,7	0,9	1,0	> 1,2	n. g.	12,5	16,5	22,0	31,0
1	-	20 % w & p	-	< 0,1	< 0,1	0,12	0,2	0,3	0,4	0,7	11,0	31,5	38,0	53,5
2	-	30 % w & p	-	< 0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	> 1,2	21,0	27,0	32,8	49,0
3	-	30 % w & p	0,53 %	< 0,1	0,2	0,3	0,45	0,55	0,75	> 1,2	23,0	29,0	35,0	53,0
4	-	30 % w & p (-SO ₃)	0,53 %	0,1	0,3	0,45	0,6	0,75	0,95	> 1,2	33,0	39,0	44,5	59,0
5	-	50 % w & p	0,53 %	0,1	0,2	0,3	0,45	0,6	> 1,2	n. g.	38,2	43,0	62,0	61,0
6	-	75 % w & p	0,53 %	0,15	0,3	0,4	0,5	0,8	> 1,2	n. g.	41,0	44,0	53,0	58,0
7	-	100 % w & p	0,53 %	0,15	0,25	0,4	0,6	0,9	> 1,2	n. g.	37,0	40,0	46,0	54,0
8	-	30 % Micro- cem B	-	< 0,1	0,2	0,3	0,45	0,6	1,1	> 1,2	29,0	38,5	40,5	49,0

30 n. g. = nicht gefunden
Verflüssiger "Liquiment"
w & p ist ein Mikrozement mit folgender Spezifikation: Blaine: etwa 18 000 cm²/g, Korngröße: 100 % < 10 µm, 95 % < µm.

35 BE-2 ist ein Beschleuniger auf Basis von Natriumaluminat (Handelsname "Addiment BE-2")
w & p (-SO₃) ist ein Mikrozement der o. g. Spezifikation, wobei der SO₃-Gehalt gegenüber normalen Mikrozement "w & p" um 3 % verringert ist.

Staub und Rückprall bei 10-30 % am geringsten, dann bis 75 % Mikrozement nur Staub zunehmend, bei 100 % Mikrozement Staub und Rückprall wie bei Mischung 0.

Mit allen Varianten ließen sich problemlos Schichtdicken > 30 cm in einem Arbeitsgang spritzen. Mischung 3 und 4 wurden auch über Kopf gespritzt. Die Mindestanforderung an Spritzbeton laut Richtlinie Spritzbeton vom Jänner 1989 ($D_1 > 5 \text{ N/mm}^2$) wird von allen Rezepturvarianten problemlos erreicht. Die Frühfestigkeiten bis zu 1 Stunde sind schwächer als bei nach heutiger Technik beschleunigten Spritzbetonen - dies wird durch die hohe Klebrigkeit kompensiert. Ab 1 Stunde setzt bei den nach vorliegender Erfindung hergestellten Spritzbetonen eine sehr schnelle Festigkeitsentwicklung ein, die die erzielbaren Festigkeitswerte nach 24 Stunden von nach derzeitigem Stand der Technik hergestellten Spritzbetonen weit übersteigt.

Der in der Mörtelrezeptur für die Spritzversuche eingesetzte Stabilisator Addiment ST 2 ist chemisch ein Cellulose-Ether.

10 Für die Versuche wurde folgende Mörtelrezeptur eingesetzt:

	PZ 275 (H) 20	170 kg	← anteiliger Ersatz durch Feinzement
	Splitt 0/0,3	90 kg	
	0,3/0,8	310 kg	
15	0,8/2,0	171 kg	
	2,0/4,0	250 kg	
	Addiment ST 2	0,25 kg.	

Ein bevorzugtes Merkmal der Erfindung ist folgendes:

20 Die Verwendung von auf spezifische Oberflächen von Blaine > 8.000 cm^2/g , bevorzugt Blaine > 12.000 cm^2/g , im speziellen Blaine 15.000 bis 20.000 cm^2/g gemahlten bzw. gesichteten Zementen bzw. Klinker üblicher Phasenzusammensetzung sowie HS-Klinker als Beimischung in Anteilen ab 5 % zu handelsüblichen Zementen zur Herstellung von Spritzzement. Dieser Spritzzement erlaubt in weiterer Folge die Herstellung eines umweltfreundlichen Spritzbetons ohne alkalihaltige Beschleuniger und mit minimiertem Rückprall im Trocken- als auch im Naßspritzverfahren.

Zusammenfassend kann die Erfindung beispielsweise wie folgt dargestellt werden:

Verwendung von Feinzementen (Mikrozement) und Feinklinker (Mikroklinker) zur Erzeugung von umweltfreundlichem Spritzzement bzw. -beton im Trocken- und Naßspritzverfahren.

30 Spritzbeton ist wesentlicher Bestandteil der Neuen Österreichischen Tunnelbauweise, die weltweit Verbreitung gefunden hat. Durch die bisherige Zusammensetzung hat Spritzbeton mehrere umweltschädigende Eigenschaften, die auf Dauer nicht tolerierbar sind.

Beschrieben wird die Verwendung von Mikrozement (Blaine > 8.000 cm^2/g) bzw. Mikroklinker (Blaine > 8.000 cm^2/g) als Beimischung zum üblicherweise verwendeten Tunnelzement, wodurch auf schadstoffhaltige handelsübliche Erstarrungsbeschleuniger verzichtet werden kann und der Rückprall beim Spritzen minimiert wird. Es können sowohl das Naß- als auch das Trockenspritzverfahren Verwendung finden.

40

PATENTANSPRÜCHE

45 1. Hydraulisches Bindemittel für Beton oder Mörtel, insbesondere für im Trocken- oder im Naßspritzverfahren zu verarbeitenden Beton oder Mörtel, vorzugsweise Tunnelbeton, mit einem Gehalt an handelsüblichem Zement, wie Flugaschezement, Schlackezement und gegebenenfalls Zuschlagstoffen und mit einem Gehalt an Feinzement und/oder Feinklinker, dadurch gekennzeichnet, daß der Feinzement und/oder Feinklinker eine spezifische Oberfläche von Blaine > 12.000 cm^2/g , vorzugsweise von 15.000 bis 20.000 cm^2/g aufweist.

50

2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens 5 Gew.-% Feinzement und/oder Feinklinker enthält.

55

3. Bindemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% Feinzement und/oder Feinklinker enthält.

4. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, zur Herstellung von im Naßspritzverfahren zu verarbeitendem Beton oder Mörtel, dadurch gekennzeichnet, daß es Feinzement enthält.

60

5. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, zur Herstellung von im Trockenspritzverfahren zu verarbeitendem Beton oder Mörtel, dadurch gekennzeichnet, daß es Feinklinker enthält.

6. Verfahren zum Aufbringen von Spritzbeton oder -mörtel im Naßspritzverfahren, bei dem man Beton oder Mörtel, der Wasser und gegebenenfalls Zuschlagstoffe sowie ein Feinklinker enthaltendes Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 enthält, auf die zu beschichtende Fläche aufspritzt, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Feinklinker erst unmittelbar vor dem Austritt des Betons oder Mörtels aus der Spritzvorrichtung, insbesondere unmittelbar an der Spritzdüse zugemischt wird.
- 5