

3/2008

58. Jahrgang · G 1739

beton

Die Fachzeitschrift für Bau+Technik

- Berechnungsgrundlagen für den Frischbetondruck auf die Schalung
- Messung des Drucks von LVB und SVB auf die Schalung
- Brandschutzschichten für Verkehrstunnel
- Anwendung von Flugasche in Beton



Grenzen der Kornoptimierung von Zement und Zusatzstoff

Peter Paulini und Andreas Saxer, Innsbruck

1 Einleitung

Die Abstimmung der Feinanteile in der Zusammensetzung von Beton betrifft aus mehreren Gründen sowohl Zementhersteller als auch Betontechnologen. Einerseits wird mit dem Inkrafttreten des Kyoto-Protokolls ein starker Druck auf die Zementwerke ausgeübt, die CO₂ Emissionen zu reduzieren. Die europäische Zementnorm EN 197-1 liefert den Rahmen, innerhalb dessen die Verwendung hydraulischer, puzzolanscher und inerter Haupt- und Nebenbestandteile für die einzelnen Zementarten ermöglicht wird. Andererseits haben verschiedene betontechnologische Umstände und Anforderungen wie

- Verwendung reaktiver Zusatzstoffe in der Betonmischung [1] (Flugasche, Hütensandmehl, Silikastaub)
- k-Wert Konzept zur Anrechnung hydraulisch wirksamer Zusatzstoffe [1]
- Reduzierung des Wasseranspruchs für hochfeste zementreiche Betone (z.B. selbstverdichtende Betone)
- erhöhte Anforderungen an die Dauerhaftigkeit von Beton [2]

zu einer verstärkten Abstimmung und Optimierung der Sieblinien von Feinstoffen geführt. Besonders die Feinstkörnungen – mit ihren immens ansteigenden Kornoberflächen – beeinflussen sowohl Wasseranspruch, Reaktivität und Verarbeitbarkeit des Frischbetons ebenso wie auch die kapillare Porengrößenverteilung von Frisch- und Festbeton. Durch den verstärkten Einsatz von hydraulisch reaktiven Zusatzstoffen kommen in globalisierten Märkten auch zunehmend Feinstkörnungen im Beton zur Anwendung, deren Eigenschaften oft nicht ausreichend bekannt sind. Die Beurteilung derartiger Zusatzstoffe ist nicht immer leicht und so werden z.T. irreführende Vorschläge zu deren Beurteilung publiziert [3]. Im Weiteren sollen einige Grundlagen und Grenzen der Verwendung von Feinstoffen in Beton verdeutlicht werden.

2 Kenngrößen von Kornverteilungen

Untersuchungen zur Anhebung der Packungsdichte durch Variation der Kornverteilung basieren auf den grundlegenden Arbeiten von Fuller und Thompson. Deren bekannte Fullerverteilung (Gl. 1) wird häufig für dichteste Packungen von Körnungen herangezogen:

$$\Theta_F(d) = 100 \cdot \left(\frac{d}{d_{\max}} \right)^n \quad (1)$$

Üblicherweise kennzeichnet diese Verteilung bei Betonkörnungen die untere Grenzsieb-

linie A des günstigen Körnungsbereichs. Der Exponent n wurde von Fuller experimentell für Grobkörnungen mit 0,5 und für Feinkörnungen mit 0,35 ermittelt. Kornverteilungen werden üblicherweise auf das Intervall [0,1] normiert, weshalb auf Größtkorn d_{\max} bezogene Korndurchmesser d/d_{\max} als Variable verwendet werden. Anhand der Verteilungsdichte φ und deren Peaks (Gl. 2) lässt sich die Gleichmäßigkeit einer Kornverteilung beurteilen:

$$\varphi(d) = \frac{\partial \Theta(d)}{\partial d} \quad (2)$$

Die Packungsdichte D als Maß für die Raumbefüllung ist als Volumenverhältnis der Festkörnung V_K am Gesamtvolumen definiert (Gl. 3) oder kann über den Porenanteil P ermittelt werden [4].

$$D = \frac{V_K}{V_{Ges}} = 1 - P \quad (3)$$

In [5] werden Kornverteilungen feindisperser Schüttgüter im Bauwesen angegeben und in [6] wird über erzielbare Packungsdichten von Korngemischen berichtet. Höchste Packungsdichten zwischen $0,65 < D < 0,70$ werden in Korngemischen mit Fullerexponenten zwischen $0,4 < n < 1,2$ erreicht. Für niedrigere Fullerexponenten wird ein Absinken der Packungsdichte D berichtet [6]. Die ergänzende Raumbefüllung für den Porenanteil P muss im Frischbeton vom Volumen des Bindemittels, des Wassers und der Luftporen erfolgen.

Die Fullerverteilung wird in der Regel nicht für Feinstoffe verwendet. Hohe Packungsdichten im Bereich der Feinstoffe werden nach allgemeiner Auffassung mit der Verteilung nach Funk und Dinger (Gl. 4) erreicht [7, 8]:

$$\Theta_{FD}(d) = 100 \cdot \left(\frac{d^q - d_{\min}^q}{d_{\max}^q - d_{\min}^q} \right) \quad (4)$$

Die Funk-Dinger Verteilung vermeidet durch die Einführung einer minimalen Korngröße d_{\min} die Singularität der spezifischen Oberfläche für $d_{\min} = 0$ (Gl. 7). Basierend auf Kornverteilungen nach Gl. (4) lassen sich Packungsdichten von $0,75 > D > 0,85$ für sämtliche Feststoffe inklusive Zement erreichen. Der Verteilungsmodul q nach Gl. 4 wurde für die dichteste Packung theoretisch mit 0,28 und experimentell im Bereich $0,25 < q < 0,35$ bestimmt [8].

Die Kornverteilung von Haupt- und Nebenbestandteilen des Zements lässt sich gut mit der RRSB-Verteilung (DIN 66145) durch den äquivalenten Korndurchmesser d' und das Steigungsmaß n darstellen (Gl.5). Dabei entspricht dem äquivalenten Korndurchmesser d' ein Kornwertwert von 63,2 %. In [9] werden Wertebereiche für d' und n für die verschiedenen Zementarten angegeben:

$$\Theta_{RRSB}(d) = 100 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{d'}\right)^n \right] \quad (5)$$

3 Spezifische Oberfläche

Den wohl stärksten Einfluss auf den Wasseranspruch haben Feinkornverteilungen nicht wegen ihres Füllereffekts sondern wegen der hohen spezifischen Oberfläche. Die Reaktivität eines Zements oder Zusatzstoffs wird in der Produktion ganz wesentlich über die Mahlfeinheit eingestellt. Die Oberflächen-dichte $s(d)$ ergibt sich mit der Kornverteilungsdichte $\varphi(d)$ unter Zugrundelegung einer Kugelform zu (Gl. 6)

$$s(d) = \frac{6}{\rho \cdot d} \cdot \varphi_v(d) \quad (6)$$

Bei konstanter Korndichte ρ kann die Massenverteilungsdichte φ_M gleich der Volumenverteilungsdichte φ_v gesetzt werden. Die gesamte massenspezifische Oberfläche S_{KGV} wird unter Berücksichtigung eines Kornformfaktors $k > 1$ durch Integration über den Bereich der Grenzdurchmesser gewonnen (Gl. 7).

$$S_{KGV}(d) = \frac{6 \cdot k}{\rho} \cdot \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} \frac{\varphi_M(d)}{d} \cdot \partial d \quad (7)$$

Ersetzt man in Gl. 7 die Integration durch eine Summation über Differenzen der Verteilungsdichte, erhält man für die Oberfläche S_{KGV} die in DIN 66145 angeführte Formel. Die wesentliche Größe in Gl. 7 ist der gewählte Kleinstdurchmesser d_{\min} , der wegen der Singularität von $1/d$ für $d \rightarrow 0$, fast ausschließlich die spezifische Oberfläche S_{KGV} bestimmt.

4 Grenzen der Kornverteilungs-optimierung für Beton

Die zunehmende Verwendung von zementreichen feinkörnigen Betonen (SVB, UHPC) führte in den vergangenen Jahren zu verstärkten Anstrengungen in der Reduzierung des Wasseranspruchs durch Optimierung der Feinstoffgranulometrie [10]. Gut aufeinander

abgestimmte Kornverteilungen von Zement und Zusatzstoff können den Wasseranspruch durch Anhebung der Packungsdichte verringern, wie Untersuchungen mit Hüttensanden [11] und Flugaschen [12] nachgewiesen haben. Dabei werden breit verteilte oder bimodale Kornverteilungen angestrebt, die zu einem reduzierten Wasseranspruch führen. Durch Windsichtung lassen sich fraktionierte Hauptbestandteile auch im Feinstkornbereich unter 6 µm erzeugen [11]. Diese Feinstoffe beeinflussen die Kapillarporenverteilung besonders stark (Füllerwirkung und höherer Hydratationsgrad mit – bei Hüttensand – kleinteiligeren Hydratationsprodukten) und führen zu einem Betongefüge mit geringer Permeabilität [13].

Durch den Zusatz von inertem Gesteinsmehl (Kalkstein, Quarz) zum Zementklinker kann ebenfalls eine Verfeinerung der Porenverteilung erreicht werden, wodurch aber der Wasseranspruch erhöht wird. Ultrafeiner Silikastaub verfeinert das Porengefüge sehr stark, führt aber zu einem wesentlich erhöhten Wasseranspruch und erfordert die Verwendung von Fließmitteln. Die Dosierung von Feinststoffen ist daher sehr vorsichtig und nur in geringen Mengen möglich. Die EN 206-1 sieht für Silikastaub als Zusatzstoff in Beton einen maximalen Anteil von 11 % vor.

Diese an sich gut bekannten betontechnologischen Abhängigkeiten werden in einem kürzlich erschienen Artikel [3] durch nicht nachvollziehbare Vorschläge konterkariert. So behaupten die Autoren, dass eine Minimierung der Haufwerksporosität von Zement und Zusatzstoff durch Approximation an eine Fullerverteilung mit einem Exponenten von 0,2 im Korngrößenbereich bis 192 µm zu erreichen sei. Mit so optimierten Mischungen ließen sich deutliche Verbesserungen der Frisch- und der Festbetoneigenschaften erreichen.

Diese – durch keine Versuche nachgewiesene – Behauptung der Minimierung der Haufwerksporosität durch eine Fullerverteilung mit $n = 0,2$ ist in der gängigen Literatur nicht zu belegen. Weiterhin weist die in [3] vorgeschlagene Fullerverteilung einen Durchgang bei 1 µm von 35 % und bei 70 µm von 82 % auf (Bild 1). Eine Diskussion mit den Autoren und die Nachrechnung mit den von ihnen zur Verfügung gestellten Korngrößenverteilungen ergab, dass die drei verwendeten Komponenten (35 M.-% CEM I 42,5 R, 50 M.-% Hüttensandmehl, 15 M.-% gemahlener Inertstoff) RRSB-ähnliche Verteilungen aufweisen (Bild 1). Die Approximation über Minimierung des Fehlerquadrats an die Fullerverteilung durch Variation der Anteile der drei Komponenten, wobei Vorgaben hinsichtlich Gehalt der Komponente 1 (mind. 50 M.-%) und 3 (genau 15 M.-%) gemacht werden, führt zu einer optimierten Verteilung S_{opt} die

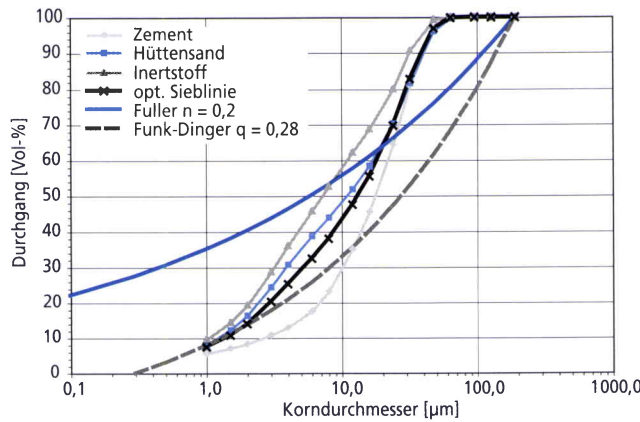


Bild 1: Kornverteilungen der drei Komponenten [3]

wiederum im üblichen Bereich von RRSB-Zementverteilungen liegt (Bild 1).

Die Gemeinsamkeit von S_{opt} mit der Fullerverteilung liegt im Wesentlichen im gemeinsamen Schnittpunkt. Sowohl im Korngrößenbereich $>70 \mu\text{m}$ als auch im Feinststoffbereich $<1 \mu\text{m}$ weisen die verwendeten Bindemittelkomponenten keine Kornanteile auf, um auch nur annähernd die Fullerverteilung zu erzielen. Ähnlich große Abweichungen weist S_{opt} zu einer Korngrößenverteilung nach Funk-Dinger mit einem Verteilungsexponenten für dichteste Packung von $q = 0,28$ [12] auf (Bild 1). Insgesamt stellt sich die Frage, welche Verbesserung durch diese „Optimierung“ erzielt werden konnte, wenn als Resultat wiederum eine RRSB-Verteilung vorliegt?

Der Unterschied der beiden „dichtesten“ Kornverteilungen nach Fuller und Funk-Dinger ist im Feinstkornbereich gravierend und würde sowohl für den Wasserbedarf als auch für die Reaktivität von so zusammengestellten Mischungen zu enormen Unterschieden führen. Die innere Oberfläche nach Gl. 7 ergibt mit einem d_{min} von $0,3 \mu\text{m}$ für die Funk-Dinger Verteilung einen S_{KGV} -Wert von $4800 \text{ cm}^2/\text{g}$, während sie nach der Fullerverteilung nicht mehr sinnvoll zu ermitteln ist.

Das so optimierte Gemisch mit der Kornverteilung S_{opt} soll nun bei Beton zu verbesserten Eigenschaften führen. Laut Bild 4 in

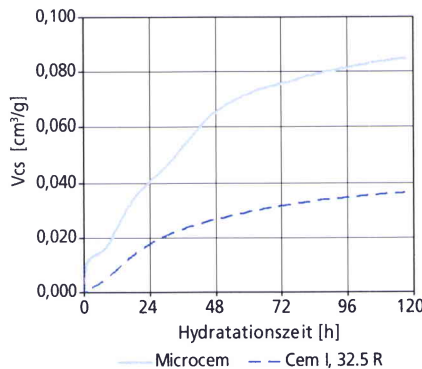


Bild 2: Reaktivität von Zement anhand des chemischen Schrumpfvolumens V_{cs}

[3] erreicht ein Beton mit 350 kg/m^3 Zement ($w/z = 0,454$) eine 56-Tage Druckfestigkeit von rd. 72 N/mm^2 und ein solcher mit 175 kg/m^3 Zement und 175 kg/m^3 Inertstoffen ($w/z = 0,75$) rd. 65 N/mm^2 . Dies entspräche einem Verhältnis Druckfestigkeit/Zementmasse pro Kubikmeter – nachfolgend als Zementeffizienz bezeichnet – von $0,20 \text{ (N/mm}^2\text{)/kg}$ für die erste und $0,37 \text{ (N/mm}^2\text{)/kg}$ für die zweite Betonrezeptur. Das würde bedeuten, dass bei den gegebenen Randbedingungen mit halbem Zementgehalt und deutlich höherem w/z -Wert die 56-Tage Zementeffizienz praktisch verdoppelt würde.

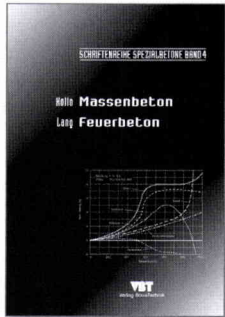
Durch Optimierung der gesamten Feinststoff-Kornverteilung nach Funk-Dinger wird eine Steigerung der Zementeffizienz von $0,14$ auf $0,22 \text{ (N/mm}^2\text{)/kg}$ berichtet [8]. Derselbe Bereich der Zementeffizienz wird auch in ACI 207.1R, Tab.3.2.1 für Massenbeton angeführt. Eine Steigerung der Zementeffizienz auf $0,37 \text{ (N/mm}^2\text{)/kg}$ – wie in [3] angeführt – ausschließlich durch Optimierung der Kornverteilung des Gemischs aus Zement und Inertstoff – erscheint daher höchst fragwürdig.

Eine gezielte Beeinflussung der Kornverteilung von Stoffen im Feinstkornbereich durch windgesichtete Hüttensande führte an Mörtelversuchen zur Steigerung vor allem der Frühfestigkeiten (DF 2 Tage) [11]. Verwendet wurden Klinker/HS-Kombinationen mit spezifischen Oberflächen bis zu $8150 \text{ cm}^2/\text{g}$. Erhöhte spezifische Oberflächen führen bei Portlandzementen zu negativen Grenznutzeneffekten hinsichtlich der Druckfestigkeiten. Der Wasseranspruch wurde bei diesen Untersuchungen weniger von der Kornverteilung des Hüttensands sondern von der Feinheit des Klinkers bestimmt, da das Steigungsmaß der Korngrößenverteilung nahezu gleich belassen wurde [11]. Zu gleichen Aussagen gelangen Untersuchungen an Nanozement ($20 < d < 60 \text{ nm}$) mit Zementsteindichten von $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$ und entsprechend hohen Porositäten [14].

Eigene Untersuchungen mit Mikro-zement bestätigen diese Feststellung. Sowohl das frühe wie auch das chemische Endschumpfmaß V_{cs} liegen deutlich über demjenigen von CEM I das sich stöchiometrisch mit $60 \text{ cm}^3/\text{kg}$ bis $65 \text{ cm}^3/\text{kg}$ als Endwert berechnet [14]. In Bild 2 sind typische kinetische Verläufe eines CEM I 32,5 R und eines Mikro-zements miteinander verglichen. Daraus ist ersichtlich, wie sehr die chemische Reaktivität bei Feinstzementen erhöht wird.

5 Zusammenfassung

Die Abstimmung der Kornverteilung von Feinststoffen besitzt für Beton sowohl für dessen Verarbeitbarkeit als auch für die Dauerhaftigkeit eine große Bedeutung. Davon betroffen sind Zementhersteller wie auch Betontechnologen durch die Wahl geeigneter



Kollo / Lang
**Spezialbetone Band 4:
Massenbeton – Feuerbeton**

2001, 122 S., 16,5 x 23,5 cm,
6 Abb., 44 Zeichn., 23 Taf., kart.
€ 29,80 / sFr 50,10
ISBN 3-7640-0402-9

Band 4 der Schriftenreihe soll dem Bauingenieur oder Betontechnologen den sicheren Umgang mit den Spezialgebieten „Massenbeton“ und „Feuerbeton“ ermöglichen.



Brameshuber
**Spezialbetone Band 5:
Selbstverdichtender Beton**

2004, 72 S., 16,5 x 23,5 cm,
40 Abb., 49 Zeichn., 6 Tab., kart.
€ 29,80 / sFr 50,10
ISBN 3-7640-0417-7

Das Buch zeigt neben den stofflichen Grundlagen auch die Besonderheiten beim Entwurf der Betonzusammensetzung, der Herstellung, sowie bei Transport und Einbau von Selbstverdichtendem Beton.



Schorn / Sonnenberg / Maurer
**Spezialbetone Band 6:
Spritzbeton**

2005, 92 S., 16,5 x 23,5 cm,
30 Abb., 22 Zeichn., 3 Taf., kart.
€ 29,80 / sFr 50,10
ISBN 3-7640-0452-5

Die Verfasser beschreiben den Spritzbeton und das Arbeiten mit diesem Spezialbeton aus der Sicht des aktuellen technischen Regelwerks. Die für Spritzbetone charakteristischen baustofflichen Besonderheiten und die Maschinenteknik werden ausführlich erläutert.



Zusatzstoffe. Dichte Kornpackungen im Feinststoffbereich lassen sich nach allgemeiner Auffassung durch die Funk-Dinger-Verteilung erzielen. Die Dosierung von Feinststoffen $< 1 \mu\text{m}$ ist mit Bedacht zu wählen und nur in begrenztem Umfang möglich, da damit eine starke Beeinflussung der spezifischen Oberfläche bzw. der Reaktivität des Zements und/oder des Zusatzstoffs verbunden ist. Feinststoffdosierungen $< 1 \mu\text{m}$ bis zu 15 % erscheinen hier ein oberer Grenzwert, keinesfalls sind jedoch Werte bis zu 35 % möglich. Mit Messungen der Gesamtreaktivität der Betonrezeptur lassen sich optimierte Mischungen aus Zement und Zusatzstoff beurteilen.

Literatur

- [1] EN 206-1:2001: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität
- [2] Model code for service life design. FIB Bulletin 34, TG 5.6, 2006, ISBN 2-88394-074-6
- [3] Niederegger, Ch. et. al.: Verbesserung von Frisch- und Festbetoneigenschaften durch Minimierung der Haufwerksporosität von Zementen mittels Approximation der Fullerkurve, beton 57 (2007) H. 5, S. 220–222
- [4] Schwanda, F.: Der Hohlraumgehalt von Korngemischen. beton 9 (1959) H. 12, S. 427–431
- [5] Stark, U.; Müller, A.: Kornverteilungen feindisperser Schüttgüter im Bauwesen. Proc. 14. ibausil, Bd. 1, Weimar 2000, S. 1-0277 bis 1-0288
- [6] Stark, U.; Müller A.: Korngröße und Kornform von Gesteinskörnungen. Proc. 16. ibausil, Bd. 1, Weimar 2006, S. 1-1295 bis 1-1304
- [7] Funk, J. E.; Dinger D. R.: Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspension Applied to Ceramic Manufacturing. Kluwer Academic Press 1994, ISBN 0-7923-9409-7
- [8] Brouwers, H. J. H.: Topics in Cement and Concrete Research. Proc. 16. ibausil Bd. 1, Weimar 2006, S. 1–0265 bis 1–0295
- [9] Kuhlmann, K.; Ellerbrock H.-G.; Sprung S.: Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement – Teil 1. Zement-Kalk-Gips 38 (1985) H. 4, S. 169–178
- [10] Reschke, T.; Thielen, G.: Einfluß der Granulometrie der Feinstoffe auf die Festigkeits- und Gefügeentwicklung von Mörtel und Beton. Proc. 14. ibausil, Bd.1, Weimar 2000, S. 1-0289 bis 1-0299
- [11] Ehrenberg, A.: Zur Optimierung der Korngrößenverteilung von hüttensandhaltigen Zementen. Diss. TU Clausthal, Schriftenreihe FEHS, Heft 10, Clausthal 2001, ISSN 0948-4787
- [12] Härdtl, R.: Einfluß der Granulometrie von Steinkohleflugaschen und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften. Schriftenreihe DAfStb, Heft 448, Berlin 1995
- [13] Nasution, F. P.: Air permeability of near surface concrete and influence of curing systems, Diss. Universität Innsbruck, Innsbruck 2006
- [14] Halim, S. C. et al.: Preparation of an ultra fast binding cement from calcium silicate-based mixed oxide nanoparticles. Nanotechnology 18 (2007), www.iop.org/EJ/abstract/0957-4484/18/39/395701/
- [15] Paulini, P.: A Weighing Method for Cement Hydration. Proc. of the 9th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Vol. IV, New Delhi 1992, pp. 248–254

Peter Paulini
Andreas Saxer

Institut für Konstruktion und
Materialwissenschaften
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck
Technikerstraße 13
6020 Innsbruck
Peter.Paulini@uibk.ac.at