

Gründel, H.; Ludwig, H.-M.; Geisenhanslüke, C.; Müller, M.

Einfluss der Zusammensetzung von Portlandzementklinker und Sulfatträger auf das Erstarrungsverhalten von Spritzbeton

1. Einleitung

Im Vergleich zu Normalbeton wird wenig Spritzbeton verbaut, jedoch sind die Einsatzgebiete aufgrund der Flexibilität von Spritzbeton vielfältig. Einige Beispiele sind:

- Baugrubensicherung
- Kanalauskleidungen
- Instandsetzungen
- Deiche
- Hangsicherung
- Bergbauarbeiten
- Tunnelbau.

Der Großteil des heute verbauten Spritzbetons kommt im Tunnelbau zum Einsatz. Die Vortriebssicherung wird meist auf Grundlage der Neuen Österreichischen Tunnelbauweise (NÖT) mit Spritzbeton vorgenommen. Um einen schnellen Vortrieb zu ermöglichen, ist es notwendig, dass der aufgebrauchte Spritzbeton schnell erstarrt und eine frühe Festigkeit aufweist.

Grundvoraussetzung für eine Optimierung des Spritzbetons ist die genaue Kenntnis der Hydratationsabläufe und das Zusammenwirken der einzelnen Komponenten aus Klinker, Zusatzstoffen und –mitteln.

Ausgehend von drei Chargen eines Portlandzementklinkers mit unterschiedlicher Zusammensetzung (im Folgenden als Klinker 1, Klinker 2 und Klinker 3 bezeichnet) werden in diesem Vortrag die Möglichkeiten zur Optimierung der Spritzbetonqualität durch den Einsatz unterschiedlicher Sulfatträger untersucht.

2. Ausgangsstoffe und Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsstoffe

Als Ausgangsmaterial dienen drei Klinker mit unterschiedlicher Zusammensetzung, Kalksteinmehl sowie Gips, Halbhydrat und Anhydrit als Sulfatträger.

Die Klinker und der Kalkstein liegen nach dem Mahlen wie in Tabelle 1 dargestellt vor.

Tabelle 1: Eigenschaften der Ausgangsstoffe

	Mahldauer [hh:mm:ss]	Spez. Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	Reindichte [g/cm ³]
Klinker 1	02:00:00	4025	3,1931
Klinker 2	02:45:00	4025	3,1816
Klinker 3	02:12:00	4000	3,1834
Kalkstein	01:10:00	6250	2,7397

Als Fließmittel kommt von HA-BE das PANTA RHIT T400 zum Einsatz und als Erstarrungsbeschleuniger dient der BE Gecedral F 100 A der Firma Giuliani.

Als Sulfatträger kommen Calciumsulfatdihydrat (BK-REA-DH trocken), Calciumsulfathalbhydrat (G5 3/5 Stuckgips) und Calciumsulfatanhydrit (ZIM/TA Thermoanhydrit) zum Einsatz.

Als Versuchszemente wurden die drei Chargen des Klinkers mit unterschiedlichen Zusammensetzungen des Sulfatträgers gemischt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Zementzusammensetzung aus Klinker und Sulfatträger

Abbindeerregler						
CaSO ₄ (AH)	100 %	0 %	0 %	50 %	50 %	50 %
CaSO ₄ *2H ₂ O (DH)	0 %	100 %	0 %	25 %	50 %	0 %
CaSO ₄ *0,5H ₂ O (HH)	0 %	0 %	100 %	25 %	0 %	50 %
Klinker 1	X	X	X	X	X	X
Klinker 2	X	X	X	X	X	X
Klinker 3	X	X	X	X	X	X

Der Gesamt-SO₃-Gehalt beträgt bei allen Zusammensetzungen 3,0 M.-%.

2.2. Versuchsdurchführung

Als Prüfverfahren zur Einschätzung der Eigenschaften der Zemente dienen zum einen das Messen des Erstarrungsbeginns nach dem Züblinverfahren (angelehnt an das Verfahren nach DIN 1168) am Zementleim und das Messen der Druckfestigkeit am Normmörtel. Des Weiteren wurden Ultraschalluntersuchungen, REM-Aufnahmen, eine DCA-Thermoanalyse, XRD-Analyse und eine Analyse der Porenlösungen mittels ICP-OES durchgeführt. In diesem Beitrag werden jedoch nicht alle Untersuchungsergebnisse dargelegt.

Um eine generelle Einordnung der Zementzusammensetzungen zu erhalten, wird der Erstarrungsbeginn der Mischungen bestimmt. Angewendet wird das Tauchkonusverfahren nach Züblin, welches an die DIN 1168 angelehnt ist und von der LAFARGE Zement GmbH in leicht abgewandelter Form angewendet wird.

Als Rezeptur werden verwendet:

- 100g Zement
- 40g Kalksteinmehl (28,57 M.-%)
- 7 M.-% vom Zementgehalt Erstarrungsbeschleuniger
- 1 M.-% vom Zementgehalt Fließmittel
- w/z-Wert von 0,5

Wasser und Fließmittel werden dem Zement mit einem Spatel untergemischt und bei 1000 U/min für 90 Sekunden homogenisiert. Anschließend wird eine 30 minütige Ruhephase eingehalten. Diese Zeitspanne entspricht in der Praxis in etwa dem Zeitraum, in dem der Beton ohne Beschleuniger auf die Baustelle geliefert wird. Erst dort erfolgt die Zugabe des BE beim Spritzen. Nach diesen 30 Minuten wird der BE innerhalb 10 Sekunden bei 680 U/min eingespritzt und bei 1600 U/min weitere 10 Sekunden homogenisiert. Der Ablauf der Messung zum Erstarrungsbeginn verläuft analog den ersten Versuchen. Der Zementleim wird mit einem Spatel in den Vicatring eingefüllt und durch Aufstoßen verdichtet. Anschließend muss die Oberfläche durch Abziehen geglättet werden.

Die Druckfestigkeit wird in Anlehnung an die DIN EN 196-1 an Mörtelprismen von 40x40x160mm geprüft. Der Mischablauf ist wie folgt:

- 450±1g Zement und 225±1g Wasser (w/z-Wert = 0,5) und 1 M.-% des Zementgehalts an Fließmittelmengel werden in Mischtopf eingewogen
- 15 Sekunden homogenisieren auf Stufe 1
- Automatische Zugabe von 1350±5g CEN-Normsand innerhalb 30 Sekunden auf Stufe 1
- 30 Sekunden homogenisieren auf Stufe 2
- 30 Minuten Ruhephase
- Zugabe von 7 M.-% des Zementgehalts an Beschleuniger innerhalb 15 Sekunden auf Stufe 1
- 15 Sekunden homogenisieren auf Stufe 2
- Einfüllen in Prismenform in zwei Lagen.

Die Mörtelprismen verbleiben bis zur Prüfung in den Formen und lagern bei 21°C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit.

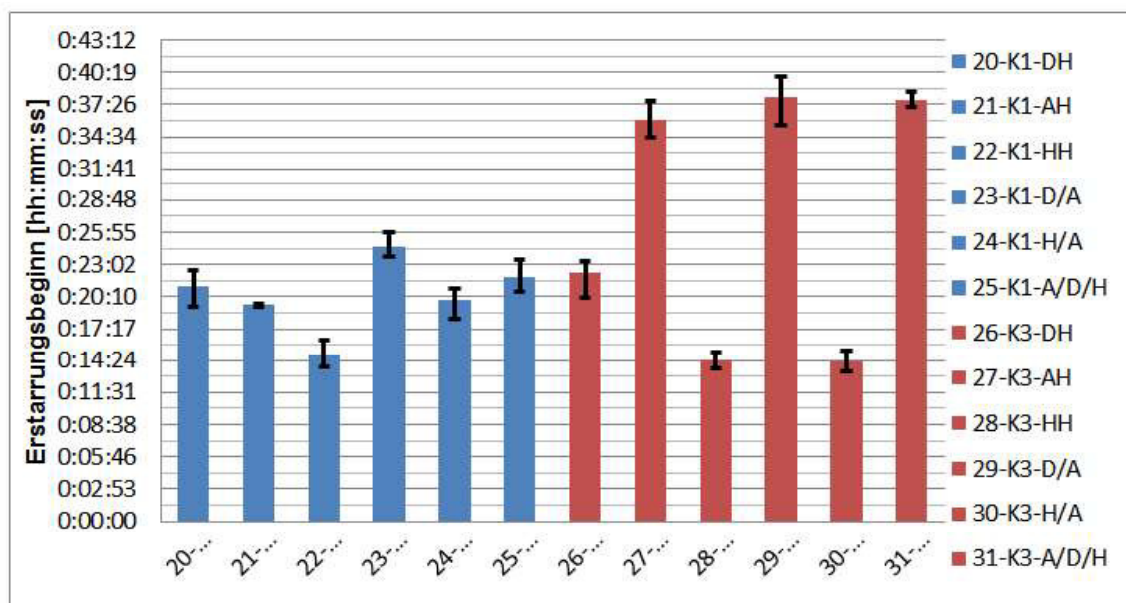
Die Prüfung der Prismen erfolgt an einer Prüfmaschine TIRATest 28100 mit kraftgesteuerter Brucherkennung.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Proben 26-K3-DH, 28-K3-HH und 30-K3-H/A liegen in einem Bereich, der von den Proben mit Klinker 1 ebenfalls erreicht wird. Die Proben in denen Anhydrit als Sulfatträger zugegeben wird, weisen allerdings höhere Erstarrungszeiten auf. Das schnelle Erstarren der Proben mit Halbhydrat lässt sich auf die höhere Löslichkeit des Halbhydrates zurückführen. Dadurch steht für die Reaktion des BE zu Ettringit schneller Calcium zu Verfügung, während besonders die Proben mit schwerer löslichem Anhydrit eine langsamere Reaktion aufweisen.

Insgesamt weisen die Proben eine stark voneinander abweichende Erstarrungseigenschaft auf. Der Erstarrungsbeginn variiert zwischen ~14 Minuten bis hin zu ~38 Minuten.

Abbildung 1: Erstarrungsbeginn



Die Auswertung der Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfungen an den Mörtelprismen zeigt die Entwicklung der Festigkeit ab einer Hydrationsdauer von 60 Minuten nach BE-Zugabe und jeweils für die Zeitpunkte 3h, 6h und 28d.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Entwicklung der Druckfestigkeit der Proben teilweise sehr stark voneinander abweicht. Nach einer Stunde liegt die Druckfestigkeit bei allen geprüften Proben zwischen 0,2 – 0,4 N/mm², wobei kein direkter Zusammenhang zwischen der Art des Sulfatträgers und der zu erwartenden Druckfestigkeit erkennbar ist. Sieben der zwölf Proben liegen bei einem Mittelwert von 0,3 N/mm². Erst nach drei Stunden lässt sich ein erster Trend erkennen, der sich auch nach sechs Stunden fortsetzt. Die Proben in denen unter anderem Halbhydrat als Sulfatträger verwendet wird, zeigen die langsamste Festigkeitsentwicklung von 0,3 auf 0,5 N/mm² innerhalb der ersten drei Stunden. Anders verhält es sich mit den Proben mit Anhydrit. Die Festigkeit steigt auf 0,7 N/mm² bei Probe 21-K1-AH und sogar auf 1,0 N/mm² bei Probe 27-K3-AH. Auch nach sechs Stunden liegt die Festigkeit dieser Proben deutlich über der der restlichen Proben. Die Proben 22-K1-HH und 28-K3-HH liegen mit 1,2 bzw. 0,8 N/mm² am niedrigsten.

Tabelle 3: Druckfestigkeiten

Proben-ID	Sulfatträger	Festigkeit 1h [N/mm ²]	Festigkeit 3h [N/mm ²]	Festigkeit 6h [N/mm ²]	Festigkeit 28d [N/mm ²]
20-K1-DH	DH	0,3	0,5	1,7	44,7
21-K1-AH	AH	0,4	0,7	2,1	43,0
22-K1-HH	HH	0,3	0,5	1,2	51,0
23-K1-D/A	DH + AH	0,3	0,5	1,6	44,3
24-K1-H/A	HH + AH	0,3	0,5	1,5	49,4
25-K1-A/D/H	AH+HH+DH	0,3	0,6	2,0	41,1
26-K3-DH	DH	0,3	0,6	1,3	41,4
27-K3-AH	AH	0,2	1,0	2,4	49,6
28-K3-HH	HH	0,3	0,5	0,8	52,2
29-K3-D/A	DH + AH	0,2	0,8	1,9	51,8
30-K3-H/A	HH + AH	0,4	0,8	1,4	52
31-K3-A/D/H	AH+HH+DH	0,4	0,8	1,4	51,8

Durch den Verbrauch des Sulfatträgers zur Ettringitbildung zusammen mit dem BE wird die C₃S-Umwandlung verzögert und abgedämpft. Löst sich der Sulfatträger nun langsamer in der Porenlösung, steht ausreichend Sulfat zur Aussteuerung der C₃A-Hydratation zur Verfügung, sodass die C₃S-Hydratation und damit die Festigkeitsentwicklung nicht so stark vermindert ablaufen.

Der Einfluss des Sulfatträgers auf die Normfestigkeit nach 28d korreliert jedoch nicht mit der Frühfestigkeitsentwicklung. Mit Halbhydrat als Sulfatträger erreichen die Proben eine höhere Festigkeit als mit Anhydrit. Diese liegt mit 51,0 N/mm² (Probe 22-K1-HH) und 52,2 N/mm² (Probe 28-K3-HH) am höchsten

4. Zusammenfassung

Ausgehend von allen vorgenommenen Untersuchungen an den verschiedenen Zementen lassen sich Rückschlüsse auf positive und negative Einflüsse der drei verschiedenen Sulfatträger ziehen.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Spritzzement durch Veränderung des Sulfatträgers zu optimieren.

Dazu wurden Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten und der Entwicklung der Druckfestigkeit vorgenommen.

Um die ablaufenden Reaktionen beurteilen zu können, wurde die Gefügeentwicklung mittels Ultraschallmessverfahren, sowie die Hydratationskinetik mittels DCA-Analyse untersucht. Zusätzlich sollte die chemische Analyse der Porenlösung Aufschluss über die Lösung der Alkalien, des Aluminiums und des Sulfates geben.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass zum einen die Zusammensetzung des Klinkers, als auch die Art des Sulfatträgers einen großen Einfluss auf den Hydratationsverlauf des Spritzzementes haben. Durch eine undefinierte Zusammensetzung des Sulfatträgers aus DH, HH, und AH ist es nicht möglich die Entwicklung des Spritzzementes zu definieren. Zudem hat der Gehalt an C_3A_{ortho} einen großen Einfluss auf den Verlauf der Hydratation.

Die Versuche haben gezeigt, dass HH als Sulfatträger aufgrund der hohen Löslichkeit ein schnelles Erstarren zur Folge hat. Aufgrund des schnellen Verbrauches des Sulfates zur Ettringitbildung läuft die C_3A -Hydratation jedoch unkontrolliert ab und verzögert die Bildung der C-S-H-Phasen. Die Festigkeitsentwicklung innerhalb der ersten Stunden fällt damit gering aus. Der Gehalt an C_3A_{ortho} hat auf den Erstarrungsbeginn keinen messbaren Einfluss. Bei der Entwicklung der Druckfestigkeit zeigt sich erst nach einer Hydratationsdauer von 6 Stunden ein Unterschied zwischen den beiden Proben. Die Probe 22-K1-HH weist dann eine um 0,4 N/mm² höhere Druckfestigkeit auf. Nach 28d ist diese jedoch fast gleich.

Mit Anhydrit als Sulfatträger ist der Erstarrungsbeginn etwas verzögert und unterscheidet sich deutlich zwischen den beiden Klinkern. Mit einem höheren Gehalt an C_3A_{ortho} ist der Erstarrungsbeginn ca. 15 Minuten später. Grund hierfür kann sein, dass durch die hohe Adsorption der Sulfationen an der Oberfläche des C_3A_{ortho} und der niedrigen Lösungsgeschwindigkeit des AH das System untersulfatisiert ist. In Folge dessen stehen nicht genügend Sulfat, Calcium und Aluminium zur schnellen Ettringitbildung bereit. Die langsame Lösung des Anhydrit bewirkt jedoch dass die Hydratation des C_3A ausgeregt abläuft und somit die C_3S -Hydratation nicht stört. Nach 6 Stunden wird von beiden Klinkern eine Druckfestigkeit von > 2 N/mm² erreicht. Die 28d-Festigkeit fällt aber im Vergleich hinter die Proben mit HH als Sulfatträger zurück.

DH als Sulfatträger zeigt bei unterschiedlich hohem C_3A_{ortho} -Gehalt kaum Unterschiede sowohl beim Erstarrungsbeginn als auch der Druckfestigkeitsentwicklung. Der Erstarrungsbeginn liegt bei 20 Minuten und die Entwicklung der Druckfestigkeit ist moderat. Diese liegt zwischen denen der Proben mit AH und HH.

Als Ansatz um die Spritzzementqualität zu verbessern lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Wenn schnelle Erstarrungszeiten gefordert sind, eignet sich HH besser als Sulfatträger. Jedoch ist die Festigkeitsentwicklung gering
2. Bei einer hohen geforderten Druckfestigkeit in den ersten 3 - 6 Stunden sollte Anhydrit als Sulfatträger verwendet werden. Der Erstarrungsbeginn ist jedoch etwas verzögert.

Um differenziertere Aussagen treffen zu können, müssen weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Die Entwicklung der Festigkeit muss über einen Zeitraum von 12 – 24 Stunden untersucht werden. Der Abstand zwischen den Untersuchungen sollte nicht mehr als 60 Minuten betragen um den Verlauf besser darstellen zu können.

Die Änderung der Phasenzusammensetzung im Verlauf der Hydratation muss genauer untersucht werden um Rückschlüsse auf die Reaktionen zwischen Beschleuniger und Zement zu ziehen.

Des Weiteren sollten Versuche mit anderen Erstarrungsbeschleunigern und unterschiedlichen Dosierung erfolgen, da in der vorliegenden Arbeit nur ein Beschleuniger mit einer Dosierung von 7 M.-% verwendet wurde.

Literatur/ References

- [1] *Andre Hahn, Jürgen Huber, Peter Koppe, Frank-Peter Kugler, Alexander Paatsch, Ralf Rösler, Hagen Uhlig*: Betonhandbuch. Technische Daten/Begriffe/ Erläuterungen. Karsdorf: LAFARGE ZEMENT GMBH 2012
- [2] *Xu, Q.*: Chemische Wirkung von Erstarrungsbeschleunigern auf die frühe Hydratation des Portlandzements. Göttingen, Weimar: Cuvillier 2005
- [3] *Gründel, Hendrik*: Einfluss der Zusammensetzung von Portlandzementklinker und Sulfatträger auf das Erstarrungsverhalten von Spritzbeton. (Masterthesis) Weimar 2014

Ansprechpartner:

M.Sc. Hendrik Gründel
Lafarge Zement GmbH
Straße der Einheit 25

hendrik.gruendel@lafarge.com

06638 Karsdorf