

1 Einleitung und Problemstellung

Nach der letzten verfügbaren Statistik zum Tunnelbau in Deutschland (2002/2003) wurden seit 1998 insgesamt ca. 2117 Kilometer Tunnel geplant, davon befinden sich ungefähr 833 Kilometer im Bau. Die Vortriebsicherung in diesen Tunneln erfolgt meist nach der Neuen Österreichischen Tunnelbauweise (NÖT) mit Spritzbeton.

Im Spritzbeton sind Erstarrungsbeschleuniger die maßgebenden chemischen Zusatzmittel. Sie dienen der Beschleunigung des Erstarrens des Spritzbetons von ein paar Stunden hin zu einigen Minuten und erhöhen die Frühfestigkeit des Betons. Nach der Richtlinie „Spritzbeton“ des Österreichischen Betonvereins werden Erstarrungsbeschleuniger in alkalihaltige und alkalifreie Beschleuniger eingeteilt [ÖBV]. Kriterien für diese Einteilung sind der Alkali-Gehalt und der pH-Wert des Beschleunigers. Obwohl der Beschleuniger nur einen sehr geringen Masseanteil im Spritzbeton hat, sind aber beispielsweise bei einem alkalifreien Beschleuniger über 40 % der Materialkosten für Nass-Spritzbeton darauf zurückzuführen.

Im Gegensatz zur zunehmenden Anwendung von Erstarrungsbeschleunigern sind die Forschungen über deren chemischen Wirkungsmechanismus sehr begrenzt. Wirtschaftliche und ökologische Aspekte müssen bei der Erarbeitung optimaler und praxistauglicher Lösungen berücksichtigt werden.

Die bisher berichteten Befunde reichen nicht aus, die Wirkungsmechanismen der Erstarrungsbeschleuniger, bzw. die von handelsüblichen Beschleunigern detailliert und systematisch zu klären und ein von Beschleunigern modifiziertes Hydratationsmodell des Portlandzements darzustellen. Der unzureichende Erkenntnisstand über Beschleuniger führt zu der Zielstellung der vorliegenden Arbeit. Die Erforschung der theoretischen Grundlagen leistet einen Beitrag sowohl zur Zementchemie im Zement-Beschleuniger-System, als auch zur Optimierung des Spritzbetons in der Praxis. Die bisher nahezu rein empirische Vorgehensweise bei der Beschleunigerentwicklung und –anwendung soll auf ein solides, wissenschaftliches Fundament gestellt werden.

Zur Erforschung der Zementhydratation werden moderne Untersuchungsmethoden in dieser Arbeit verwendet und entwickelt, insbesondere mit Hilfe eines Environmental Scanning Electron Microscope mit Field Emission Gun (ESEM-FEG) und der Röntgendiffraktometrie mit Rietveld-Verfeinerung kann der Hydratationsprozess des Zements sichtbar, qualitativ und quantitativ verfolgt werden. Die mittels Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spektrometer (ICP-OES) analysierte chemische Zusammensetzung der flüssigen Phase des Zements steht für thermodynamische Berechnungen zur Verfügung. Zur Bestimmung des Erstarrens wird ein praxisnahes Tauchkonusverfahren verwendet. Für die Ermittlung der Frühfestigkeit wird ein zerstörungsfreies, kontinuierliches Prüfverfahren mit Ultraschall vorgestellt.

2 Literaturüberblick

2.1 Hydratation des Portlandzements

Die Hydratation von Portlandzement ist ein komplexer Vorgang, welcher von den Charakteristika der chemischen Phasen (Stoffeigenschaften) ebenso wie von den Umgebungsbedingungen abhängig ist [Sta 00a].

Bei den zahlreichen Veröffentlichungen über die Hydratation des Portlandzements und seiner Bestandteile handelt es sich im Wesentlichen um den Verlauf der Hydratation (Abb. 2.1) [Sta 00b] sowie Struktur, Morphologie und Stabilität der Hydrate.

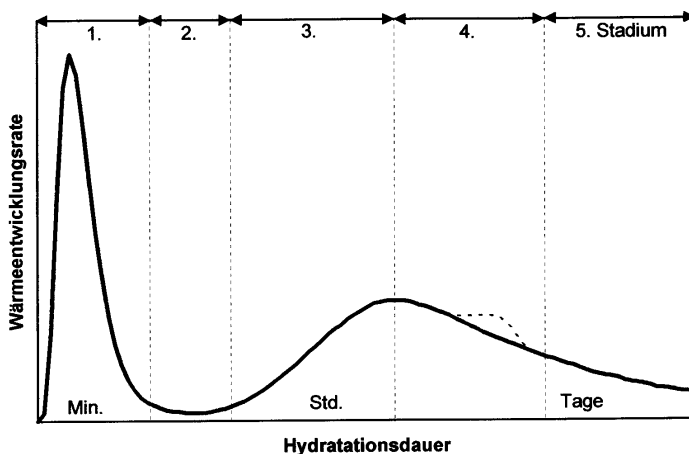


Abb. 2.1 Stadien der Zementhydratation (1. Anfangsstadium; 2. Dormante Periode; 3. Accelerationsperiode; 4. Decelerationsperiode; 5. Finalperiode) [Sta 00b]

Die Untersuchungen sind mit verschiedenen Mess- und Prüfverfahren durchgeführt worden. Zur Ermittlung des Verlaufs dienen meistens thermische Analysen wie z.B. die Differentialkalorimeteranalyse (DCA) [Ada 76, Liv 91, Gib 98, Sha 99, Lan 02, Bal 03] und die Differenzthermoanalyse (DTA) [Kas 83, Geo 02], die Röntgendiffraktometeranalyse (XRD) [Odl 84, Loc 87, Wan 00, Jas 03, Scr 04], die Infrarotspektroskopie (IR) [Ölm 88, Tre 01, Geo 02], die Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) [Rod 88, Bel 90, Bre 97, Wan 03, Nes 04] sowie weitere Verfahren wie Back Scanning Electron (BSE) [Fam 02] und die spezifische Oberfläche nach BET [Sci 91]. Die Struktur und Morphologie der Hydrate wurde früher vor allem mit Hilfe der XRD, der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [Ive 89, Lac 03] und der Rasterelektronenmikroskopie (REM oder SEM) [Meh 76, Gu 94, Ouk 02, Fam 03, Fen 04] untersucht, während heutzutage zu diesem Zweck in erster Linie das Environmental Scanning Electron Microscope mit Field Emission Gun (ESEM-FEG) [Sar 92, Mös 98, Mös 99a, Mös 00, Sta 00c, Sta 01a, Mös 02, Sta 02a, Sta 03a, Sta 03b] verwendet wird. Um die Stabilität der Hydrate zu diskutieren, wird zuerst die Zusammensetzung der flüssigen Phase des Zementleims mittels Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spektrometer (ICP-OES) [Shi 83, Knö 93, Cha 98, Rot 02, Tri 03, Tho 03] und Spezial-pH-Elektrode detektiert und dann die thermodynamische Berechnung durchgeführt [Bab 86, Rea 90, Piz 91, Dam 93, Bel 03a].

Als erster richtungsweisender Entwurf wird heute das von Powers et al. [Pow 53] erstellte Modell zur Zementhydratation betrachtet. Zunächst wurden die Hydratationsprodukte des Portlandzements als kugelförmig beschrieben. Aus Untersuchungen an technischen Zementklinkern haben Locher et al. [Loc 76] eine früher veröffentlichte schematische Darstellung des Hydratationsablaufs [Ric 69] in einigen Punkten korrigiert (Abb. 2.2). Danach entstehen in der ersten Hydratationsstufe in dem noch plastischen Zementleim zunächst $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Ettringit (Trisulfat), deren Menge zunächst noch gering ist und, im Gegensatz zur früheren Darstellung, nicht kontinuierlich mit der Hydratationszeit zunimmt, sondern sich bis zu etwa vier bis sechs Stunden nicht ändert [Loc 76].

Scrivener [Scr 84] stellte ein Modell zur Reaktion eines Zementkorns auf, das später von Taylor [Tay 97] verbreitet wurde. Das Modell zeigt schematisch den Ablauf der Änderung eines typischen, polymineralischen Zementkorns (Abb. 2.3).

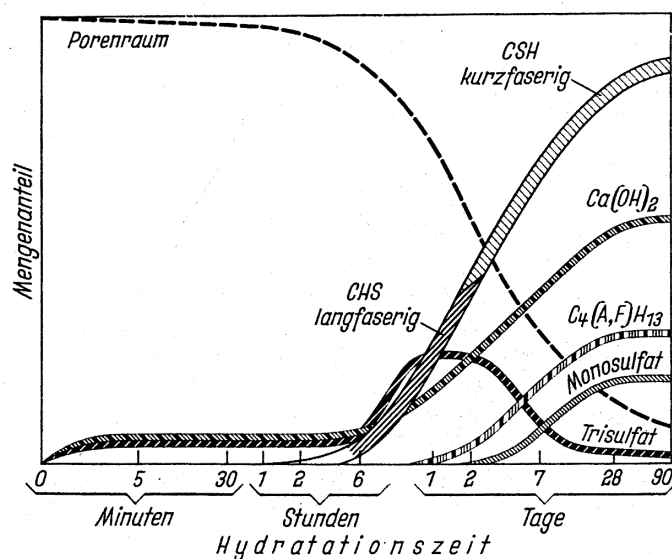


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zements [Loc76]

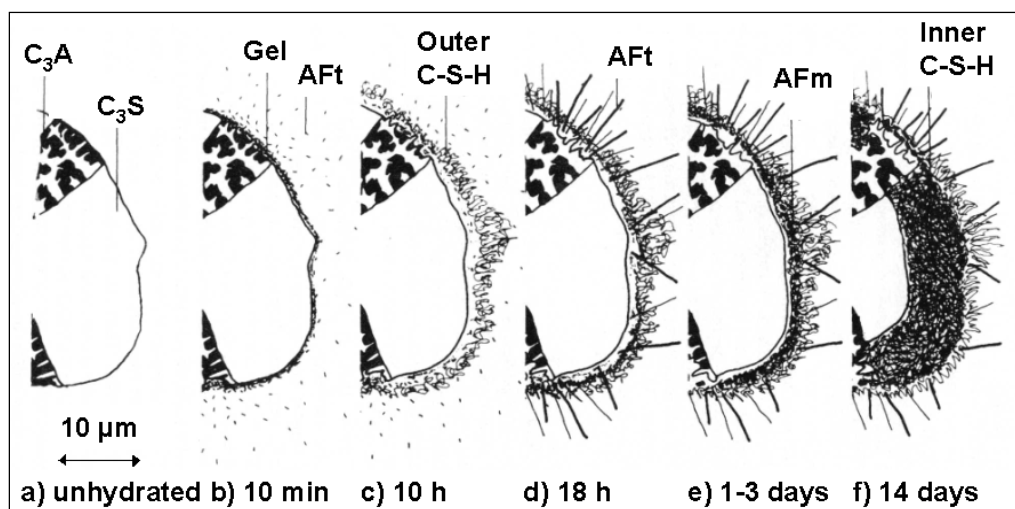


Abb. 2.3 Modell zur Reaktion eines Zementkorns [Scr 84, Tay 97]

In den 90iger Jahren konnten infolge verbesserter und neuartiger Untersuchungsmethoden in Verbindung mit der Computertechnik genauere, detailliertere und neue Erkenntnisse gewonnen werden. Dazu gehören Untersuchungen mit dem ESEM-FEG. Diese Methode liefert tiefe Einblicke in die feuchte Mikro- und Nanowelt. So können auch Hydratationsvorgänge von komplizierten Mehrphasensystemen, wie Portlandzement, differenziert betrachtet werden. Aus den erfolgreichen Arbeiten ist ein aus ESEM-Untersuchungen abgeleitetes Schema der frühen Zementhydratation dargestellt (Abb. 2.4) [Sta 00c, Sta 01a, Sta 01b]. Im Vergleich zu den früheren Modellen zeigt die heutige Darstellung der Zementhydratation eine detailliertere und genauere Ausbildung und Morphologie der Hydrate. Beispielsweise konnte im Anfangsstadium der Hydratation die temporäre Bildung von Syngenit nachgewiesen werden.

Diese Darstellung wurde später noch durch die Analyse der Porenlösung des erhärtenden Zementsteins und durch kalorimetrische Messungen weiter vertieft, sowie auf einen längeren Hydratationszeitraum und weitere Zemente erweitert (Abb. 2.5) [Sta 03b].

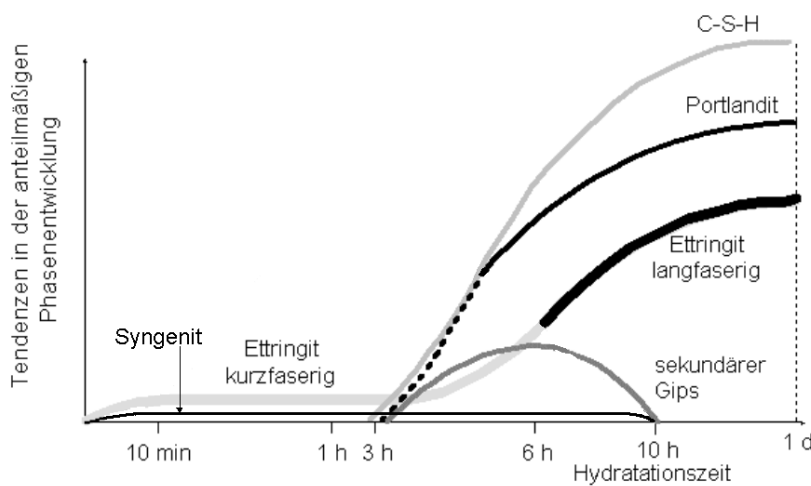


Abb. 2.4 Aus ESEM-Untersuchungen abgeleitetes Schema der frühen Zementhydratation [Sta 00c]

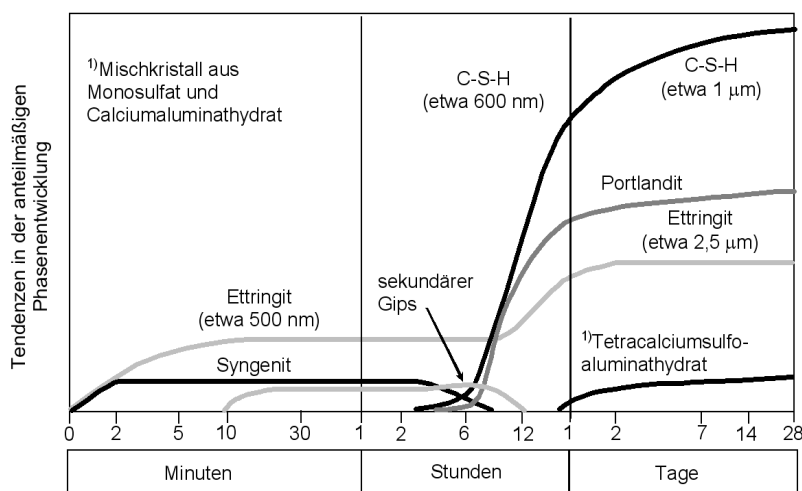


Abb. 2.5 Erweitertes Schema zur Hydratation von Portlandzement [Sta 03b]

Auf Grund der ständig weiter entwickelten Darstellung der Zementhydratation ist es nun möglich, den Einfluss der chemischen Zusätze auf den Hydratationsprozess des Portlandzements zu modellieren.

2.2 Einfluss der Alkalien

Alkalien können entweder von Klinkern oder von Wirkungsstoffen der Zusatzmittel, z.B. alkalihaltigen Beschleunigern, in den Zement eingebracht werden. Die im Klinker enthaltenen Alkalien (Na_2O und K_2O) können als Alkalisulfat vorliegen oder in das Kristallgitter, insbesondere des C_3A und C_2S eingebaut sein [Jaw 78]. Alkalisulfate sind leichter löslich als im Kristallgitter eingebaute Alkalien. Sie gehen sehr schnell in Lösung und ändern die Zusammensetzung der flüssigen Phase des Zementleims. Vor allem wird der pH-Wert in der flüssigen Phase durch den Anteil an Alkalien im Zementleim/-stein bestimmt, welcher zu hohen OH^- -Ionenkonzentrationen führt. In einem alkalireichen Zement mit hohem Kaliumsulfatgehalt wird viel Syngenit gebildet [Mös 99b, Mös 02], das eine schnelle Verfestigung des Zementleims bewirken kann.

Als Folge des Alkalieinbaus in das Kristallgitter ändern sich sowohl die Kristallstruktur als auch die Reaktionsfähigkeit des C_3A gegenüber Wasser [Loc 82]. Die im C_3A eingelagerten Alkalien bewirken eine Umwandlung von der kubischen in die orthorhombische Modifikation. Über den Einfluss der in das Kristallgitter eingebauten Alkalien auf die Reaktivität des C_3A berichteten Bojkova [Boj 76], Rjazin et al. [Rja 72] und Spierings & Stein [Spi 76a, Spi 76b], dass die C_3A -Reaktivität durch Einbau von Na_2O vermindert wird. Aus Untersuchungen an technischen Klinkern, im Laborofen gebrannten Klinkern und an reinem C_3A folgerten Locher et al. [Loc 82], dass die Reaktivität des C_3A durch Einbau von K_2O in das C_3A -Kristallgitter steigt. Die Folge ist ein höherer C_3A -Umsatz während der ersten Minuten der Zementhydratation.

Die Zugabe eines alkalihaltigen Beschleunigers erhöht vor allem den pH-Wert der flüssigen Phase des Zementleims/-steins und ändert dadurch die Randbedingungen der Hydratation [Xu 02, Xu 04].

2.2.1 Einfluss auf die C_3A -Hydratation

Der Einfluss der Alkalien auf die C_3A -Hydratation wird in der Literatur sehr unterschiedlich beschrieben. So stellten Spierings & Stein [Spi 76a, Spi 76b] bei ihren Untersuchungen an C_3A -NaOH-Lösungen fest, dass die NaOH-Lösung die C_3A -Hydratation stark verzögert. Im Gegensatz dazu beobachtete Osbaeck [Osbaeck 80] einen beschleunigenden Effekt der Alkalien auf die C_3A -Hydratation im Portlandzement. Ghorab et al. [Gho 85] untersuchten den Einfluss von Alkalien auf die C_3A -Hydratation in Gegenwart von Gips bei Kalküberschuss in 0,1 molarer (entspricht einem theoretisch berechneten pH-Wert von 13) und 1 molarer (entspricht einem theoretisch berechneten pH-Wert von 14) NaOH-Lösung. Der Hydratationsverlauf wird in 0,1 molarer NaOH-Lösung beschleunigt und in 1 molarer NaOH-Lösung stark verändert, wobei ein fast gänzlicher Verbrauch des C_3A in den ersten Minuten der Hydratation festzustellen ist.

2.2.2 Einfluss auf die C₃S-Hydratation

Der Einfluss der Alkalien auf die C₃S-Hydratation eines Portlandzements zu Beginn der Hydratation wird von vielen Autoren als beschleunigend angegeben [Bil 71, Jaw 78]. Bezjak et al. [Bez 80] leiteten aus Untersuchungen an Portlandzement und der Mischung von Alit mit C₃A ab, dass die frühe Hydratation des Alits verstärkt wird. Auch Ramachandran et al. [Ram 93] behaupteten, dass die Hydratationsrate des C₃S durch die Zugabe des NaOH wesentlich erhöht wird. SEM-Aufnahmen zeigen, dass NaOH die Morphologie der C-S-H Phasen und des Portlandits beeinflusst. Brown & Bothe [Bro 93a] stellten dar, dass in KOH-Lösung unabhängig von der Temperatur die Reaktion des C₃S beschleunigt wird.

2.2.3 Einfluss auf die Hydratationsprodukte

Da Alkalien die Hydratationsumgebung des Zements verändern, wird damit die Ausbildung der Hydratphasen beeinflusst. Nach Brown [Bro 93b] wirkten sich besonders höhere NaOH-Konzentrationen (2,0 n und 4,5 n) verzögernd auf die Ettringitbildung aus. Auch die KOH-Lösungen verzögern die Ettringitbildung [Bro 93a]. Knöfel [Knö 71] stellte mittels Röntgenbeugungsanalyse bei steigendem Alkali-Gehalten eine Verringerung der Ettringitpeaks bei gleichzeitiger Zunahme der Monosulfat- und Portlanditintensitäten fest und begründete damit eine hydratationsbeschleunigende Wirkung der Alkalien. Die Untersuchungen von Ghorab et al. [Gho 85] zeigen, dass die Ettringitbildung mit zunehmendem Alkali-Gehalt und pH-Wert eingeschränkt wird und dafür verstärkt Monosulfat entsteht.

2.2.4 Einfluss auf die Morphologie des Ettringits

Über den Einfluss der Alkalien bzw. des pH-Werts auf die Morphologie des Ettringits wurde viel berichtet. Mehta [Meh 82, Meh 83] gab an, dass die Ettringitbildung vom pH-Wert abhängig ist. Bei niedrigem pH-Wert in der Porenlösung bilden sich nadelförmige Kristalle aus, die 10 bis 100 µm lang und mehrere Mikrometer dick sein können und bei höherem pH-Wert kleine stäbchenförmige Kristalle (rod-like crystals), die nur 1 bis 2 µm lang und 0,1 bis 0,2 µm dick sind. Nach Untersuchungen von Chartschenko [Cha 93, Cha 95] zum Reaktionsmechanismus in Quellzementen spielt die OH⁻-Ionenkonzentrationen (pH-Wert des Lösungsgemisches) für den Kristallisationsprozess und die Morphologie des Ettringits die wichtigste Rolle. Das Längen-Dicken-Verhältnis der Ettringitkristalle wird dadurch beeinflusst. Henderson et al. [Hen 95], Warren & Reardon [War 94] sowie Poellmann et al. [Pöl 98] fanden, dass sowohl die Morphologie als auch die Gitterstruktur der Ettringitkristalle und die Stabilität durch die OH⁻-Ionen der jeweils umgebenden Lösung beeinflusst werden. Diese Arbeiten wurden entweder mit reinem C₃A oder mit Zementstein von speziellen Zementen durchgeführt und der pH-Wert war der einzige Einflussfaktor auf die Ettringitmorphologie, der in Betracht gezogen wurde. Der Einfluss des pH-Werts auf die Morphologie des während der frühen Hydratation von technischem Portlandzement ausgebildeten Ettringit wurde bisher wenig diskutiert.

2.2.5 Sorption der Alkalien

Alkalien befinden sich nicht nur in der Porenlösung des Zementsteins, sondern sind auch in den Hydratationsprodukten gebunden [Gla 85, Jaw 78, May 74, Bro 03]. Taylor [Tay 97]

untersuchte nach Daten aus Literaturquellen die Zusammensetzung der Porenlösung und leitete daraus die Aufteilung der Alkalien zwischen den Feststoffen und der flüssigen Phase her. Aus Untersuchungen an reinen alkalifreien C-S-H Phasen stellten Hong & Glasser [Hon 99, Hon 02] die Bindungs- und Verteilungsfaktoren der Alkalien in C-S-H Phasen auf und stellten fest, dass der Einbau von Aluminium in C-S-H Phasen auch die Alkalibindung erhöht.

2.3 Einfluss der Sulfatträger

2.3.1 Einfluss auf die Reaktionsprodukte des C₃A

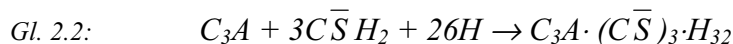
C₃A hat die höchste Reaktionsgeschwindigkeit aller Klinkermineralien. Die Hydratation verläuft in Abhängigkeit vom Sulfatangebot sehr unterschiedlich. Die Reaktionsprodukte spielen eine wichtige Rolle im Hinblick auf das Erstarrungsverhalten von Zementen.

Ist kein CaSO₄ anwesend, hydratisiert C₃A sofort zu folienförmigen, plättchenförmigen oder dünntafeligen Calciumaluminathydraten (C-A-H Phasen) (Gl. 2.1).



Diese C-A-H Phasen überbrücken augenblicklich die wassergefüllten Zwischenräume durch Bildung eines kartenhausähnlichen Gefüges. Das Material verfestigt sich sofort [Sta 00a].

Bei CaSO₄-Zusatz reagiert C₃A sofort unter Bildung von Ettringit (Gl. 2.2).



Diese Ettringitkristalle sind kurzprismatisch und kristallisieren unmittelbar auf der Oberfläche der Zementpartikel. Sie sind zu klein, um Zwischenräume zu überbrücken und dadurch das Erstarren hervorzurufen [Loc 82].

2.3.2 Einfluss auf die Reaktionsrate des C₃A

Neben dem Einfluss der Sulfatträger auf die Reaktionsprodukte des C₃A und auf das Erstarrungsverhalten, wird die Rate der Anfangsreaktion des C₃A durch die Anwesenheit von CaSO₄ reduziert [Hew 88]. Die Verzögerung der C₃A-Hydratation führten Schwiete & Ludwig [Schw 64] auf eine Hüllenbildung der Ettringitkristalle um die noch unhydratisierten C₃A-Oberflächen zurück. Ergebnisse von Collepardi [Col 78, Col 79] unterstützen diese Theorie als Ursache für eine verzögerte C₃A-Hydratation. Im Gegensatz dazu steht die Theorie von Corstanje et al. [Cor 73, Cor 74a, Cor 74b] sowie Skalny & Tadros [Ska 77], die feststellten, dass sich auf der Oberfläche des C₃A zu Beginn der Hydratation und in Ca(OH)₂-armer Lösung eine Hülle aus Al(OH)₃ bildet, die die Löslichkeit von weiterem C₃A blockiert.

In grundlegenden Untersuchungen von Locher et al. [Loc 76, Loc 80] wurde die Abnahme des C₃A-Gehalts in den ersten zwei Stunden nach dem Anmachen röntgenographisch

¹ Eigentlich C₄AH₁₉, in XRD wird C₄AH₁₃ gefunden, da Wasser bei der Probenvorbereitung abgegeben wird.