



Zusammenfassung (8 Seiten)

Schädigungspotential infolge erhöhtem Sulfatgehalt bei Verwendung alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger

Einleitung

Mit dem Einsatz alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger in Spritzbeton konnten mehrere bisher vor allem im Tunnelbau aufgetretene Probleme gelöst werden. Insbesondere haben diese Produkte gegenüber den klassischen Beschleunigern Vorteile bezüglich reduzierter Auslaugbarkeit und keiner weiteren Beeinträchtigung der Früh- und Endfestigkeit. Alkalifreie Beschleuniger werden auf Basis von Aluminiumhydroxid und Sulfat hergestellt. Der Wirkungsmechanismus alkalifreier Beschleuniger basiert auf einer erhöhten Ettringitbildung im frischen Spritzbeton. Bei einer üblichen Dosierung von ca. 4 bis 8 M.-% bezogen auf den Zementgehalt an alkalifreiem Erstarrungsbeschleuniger werden zusätzlich hohe Sulfatmengen in derselben Größenordnung wie bereits durch den Zement in den Beton eingetragen. Bedingt durch diese erhöhten Sulfatgehalte ist zumindest seitens Sulfat später das Potential für Schadreaktionen im Festbeton gegeben. Unter den Umgebungsbedingungen eines Tunnelbauwerks (Feuchtigkeit, niedrige Temperaturen) ist daraus sowohl eine sekundäre Ettringitbildung als auch eine Thaumazitbildung – soweit die weiteren notwendigen Reaktionspartner vorliegen – möglich. Dadurch könnte die Dauerhaftigkeit und auch die Standsicherheit des Bauwerkes u. U. maßgeblich beeinträchtigt werden. Andererseits weist Spritzbeton bedingt durch die spezielle Applikationstechnik eine spezifische Gefügestruktur auf. Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass auch kleinste Spritzschatten entstehen, die als feine Hohlräume Expansionsraum bieten und daher trotz der Volumenzunahme der Reaktionsprodukte (Ettringit) kein Sprengdruck und damit keine Schädigung ausgelöst werden.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, zu untersuchen, inwieweit der durch den Einsatz alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger erhöhte Sulfatgehalt die Dauerhaftigkeit von Spritzbeton beeinträchtigen kann. Dabei steht das Schädigungspotential infolge des erhöhten Sulfatgehaltes im Festbeton unter Berücksichtigung des spezifischen Spritzbetongefüges im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Bei diesem Forschungsprojekt wurden über einen Zeitraum von einem Jahr an Spritzbetonprobekörpern, die mit alkalifreien Beschleunigern hergestellt und in Sulfatlösung (Na_2SO_4), Wasser und an der Luft gelagert wurden, die Druckfestigkeit, die Längenänderungen, der relative dynamische E-Modul sowie die Gefügestruktur mittels Rasterelektronenmikroskopie und Phasenanalyse zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt und bewertet.

Einlagerungsversuche an Spritzbetonproben

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden entsprechend dem im Forschungsantrag vorgeschlagenen Prüfrahen insgesamt 8 Spritzbetone im Nassspritzverfahren unter Variation des Zementes (CEM I 42,5 R, CEM II/A-LL 42,5 R) und des Erstarrungsbeschleunigers sowie dessen Dosiermenge hergestellt. In die Untersuchungen wurden vier Erstarrungsbeschleuniger von unterschiedlichen Herstellern einbezogen. Die Erstarrungs-



beschleuniger unterscheiden sich z. T. im Sulfat- und Aluminiumgehalt, wie Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1: Angaben über Sulfat- und Aluminiumgehalte der vier Erstarrungsbeschleuniger

Bezeichnung		BE1	BE2	BE3	BE4
Al ³⁺ (nach Analyse)	M.-%	5,72	6,3	4,77	6,43
SO ₄ ²⁻ (nach Analyse)	M.-%	25,0	17,3	25,8	18,1
Summe Al ³⁺ + SO ₄ ²⁻	M.-%	30,7	23,6	30,5	24,6
Al ³⁺ (im Produkt)	Mol	0,21	0,23	0,18	0,24
SO ₄ ²⁻ (im Produkt)	Mol	0,26	0,18	0,27	0,19
Molverhältnis SO ₄ ²⁻ / Al ³⁺		1,22	0,77	1,53	0,80

Die Zusammensetzung der untersuchten Spritzbetone ist in Tabelle 2 angegeben.

In Tabelle 3 sind die untersuchten Kombinationen aus Zement, alkalifreiem Erstarrungsbeschleuniger und dessen Dosiermenge aufgelistet. Die im Weiteren verwendeten Bezeichnungen der Spritzbetone beinhalten Abkürzungen des jeweils verwendeten Zements (z.B. I = CEM I), des eingesetzten Erstarrungsbeschleunigers (z. B. BE1) und dessen Dosiermenge (z.B. 7 = 7 M.-% v. Z.), z. B. I/BE1/7.

Tabelle 2: Zusammensetzung der untersuchten Spritzbetone

Zementart (Herkunft):	I: CEM I 42,5 R (Schwenk Zement KG Werk Allmendingen) II: CEM II/A-LL 42,5 R (Schwenk Zement KG Werk Mergelstetten)
Zementgehalt:	450 kg/m ³
Wassermenge:	0,50
Wassergehalt:	225 kg/m ³
Gesteinskörnung:	Quarzmehl Typ 3, Euroquarz GmbH, Werk Dorsten Rheinsand und Rheinkies (aus Lagerbestand der RUB)
Gehalt der Gesteinskörnung:	Quarzmehl: 134 kg/m ³ 0 / 2: 759 kg/m ³ 2 / 8: 786 kg/m ³
Sieblinie:	B8
Fließmittel:	Sika Deutschland GmbH ViscoCrete SC-305
Zugabemenge:	0,52 M.-% bez. Zem.-gehalt

Die Spritzbetonplatten wurden im Spritzstand der Ruhr-Universität Bochum im Dichtstromverfahren mit einer Dicke von rd. 26 cm hergestellt. Im Alter von vier Wochen wurden für die weiteren Untersuchungen Bohrkerne (D ≈ 100 mm, L = Plattendicke) aus den Spritzbetonplatten entnommen und auf eine Länge von 220 mm gesägt. Davon abweichend wurden die



Bohrkerne des Spritzbetons I/B1/10 aufgrund der geringeren Plattendicke auf eine Länge von 150 mm gesägt.

Es wurden jeweils 5 Bohrkerne aus jedem Spritzbeton ($D \approx 100$ mm, $L = 160$ mm bzw. $L = 150$ mm bei I/B1/10) an das F.A. Finger-Institut übergeben.

Tabelle 3: Untersuchte Variationen der Zemente, der Erstarrungsbeschleuniger und deren Dosiermengen

Spritzbeton- Bezeichnung	Zement		Erstarrungsbeschleuniger [M.-% v. Z.]			
	I	II	BE1	BE2	BE3	BE4
I/BE1/5	X		5			
I/BE1/10	X		10			
I/BE2/5	X			5		
I/BE2/10	X			10		
I/BE3/7	X				7	
I/BE4/7	X					7
II/BE1/10		X	10			
II/BE2/10		X		10		

Einlagerung der Probekörper

Im Alter von 6 Wochen erfolgte an beiden Instituten die Einlagerung der Spritzbetone in die jeweiligen Medien für die Dauer eines Jahres.

Mit der Sulfatlagerung wurde – zusätzlich zum inneren Sulfatangriff – ein weiterer, äußerer Sulfatangriff auf den Spritzbeton simuliert. Für die Sulfatlagerung wurde eine 0,22 %ige- Na_2SO_4 -Lösung verwendet, die monatlich erneuert wurde. Das volumenbezogene Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis wurde zu 1:1,6 festgelegt. Die Umgebungstemperatur für die Lagerung wurde einheitlich auf 8 °C festgelegt. Sowohl die Konzentration der Sulfatlösung als auch die Lagerungstemperatur wurden so gewählt, dass die Umgebungsbedingungen praxisnah abgebildet wurden.

Zusätzlich zu den Lagerungen in Na_2SO_4 wurden an der Ruhr-Universität Bochum von jedem Spritzbeton Probekörper bei 8 °C in Wasser bzw. an der Luft mit einer relativen Feuchte von 60 % (Klima 8/60) gelagert (Tabelle 4). Auf Grundlage der Ergebnisse aus der Wasserlagerung konnte das Schädigungspotential infolge des reinen inneren Sulfatangriffs abgeschätzt werden. Die im Klima 8/60 gelagerten Spritzbetonprobekörper dienten als Referenz für die Druckfestigkeit aller übrigen Probekörper.



Tabelle 4: Lagerungsart und Anzahl Probekörper je Institut

Spritz- beton	F.A. Finger-Institut	Ruhr-Universität Bochum		
	Anzahl Bohrkerne in Sulfatlagerung	Anzahl Bohrkerne je Lagerungsart		
	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	Klima (8/60)
I/BE1/5	5	4	4	2
I/BE1/10	5	5	5	4
I/BE2/5	5	4	4	2
I/BE2/10	5	4	4	2
I/BE3/7	5	4	4	2
I/BE4/7	5	4	4	2
II/BE1/10	5	4	4	2
II/BE2/10	5	4	4	2

Untersuchungen an Spritzbetonprobekörpern

Die Druckfestigkeit der Betone wurde an Zylindern mit den Abmessungen $D = 100 \text{ mm}$ und $L = 100 \text{ mm}$ bestimmt, die aus den eingelagerten Bohrkerne herausgesägt und anschließend plan geschliffen wurden. Die Druckfestigkeit wurde nach DIN EN 12390-3 bestimmt.

Die Längenänderungen der Spritzbetonprobekörper wurden mit einem Messrahmen und mechanischer Messuhr (Ablesegenauigkeit: $0,001 \text{ mm}$) bestimmt. Messpunkte waren jeweils zentrisch auf den Stirnflächen angebracht. Die Spritzbetonprobekörper wurden unmittelbar vor der Messung aus der jeweiligen Lagerungsflüssigkeit herausgenommen und oberflächlich abgetrocknet. Unmittelbar nach der Messung wurden die Spritzbetonprobekörper wieder eingelagert.

Die Ultraschalllaufzeit wurde nach DIN 12504-4:2004 an jeweils 2 Längs- und Querachsen pro Spritzbetonprobekörper gemessen. Die gemessene Ultraschalllaufzeit wurde in den relativen dynamischen E-Modul umgerechnet.

Am F.A. Finger-Institut wurde zu den unterschiedlichen Untersuchungszeitpunkten jeweils ein Spritzbetonprobekörper aus jeder Serie entnommen und axiale Dehnwellen-Resonanz-Messungen mittig über die Länge der Probekörper durchgeführt. Die Spritzbetonprobekörper wurden anschließend parallel zur Probenachse gesägt. Nach dem Trocknen wurde an einem Ende der Probekörperhälften quer zur Bohrkernachse eine ca. 3 cm breite Scheibe abgespalten. An der Bruchfläche des Restprobekörpers wurde die Karbonatisierungstiefe bestimmt. Aus der Randzone der Scheibe wurden Mörtelbereiche ohne sichtbare Grobkornanteile für die Gefügebewertung durch Röntgenbeugung, Porositätsmessungen und REM-Untersuchungen herausgebrochen. Die Porositätsmessungen erfolgten mit einem Quecksilberhochdruckporosimeter an den im Vakuum getrockneten Mörtelproben. Die Gefügeuntersuchungen wurden an Bruchflächen von oberflächennahen Mörtelbereichen mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Ausbildung der Ettringitphase im Gefüge wurde durch Mikroanalyse (ESCA) überprüft. Von ausgewählten Proben wurden dazu Anschliffe hergestellt, an denen die laterale Verteilung der Elemente S, Na, Al und Si im Gefüge mittels ESCA-mapping bestimmt und abgebildet werden konnte. Für die Phasenanalyse durch Röntgenbeugung wurde der Mörtel auf eine Feinheit $< 100 \mu\text{m}$ zerkleinert. Der



Vergleich des Phasenbestandes der einzelnen Betonserien untereinander erfolgte über die Peakhöhe von ausgewählten Interferenzen.

Ergebnisse

Die Druckfestigkeiten der Spritzbetone lagen fünf Wochen nach Herstellung durchschnittlich in der Größenordnung von 50 N/mm² bis 55 N/mm². Nach 360 Tagen Einlagerung in Sulfatlösung, Wasser oder an Luft war bei allen Spritzbetonserien eine Nacherhärtung um 10 bis 20 N/mm² festzustellen. Die Druckfestigkeiten der Probekörper der jeweiligen Betone lagen i. Allg. mit Unterschieden von maximal ± 3 N/mm² in der gleichen Größenordnung.

Die Längenänderungen der bei 8 °C in Sulfatlösung und Wasser gelagerten Probekörper betragen in dem Zeitraum von 360 Tagen maximal 0,3 ‰, die damit noch im üblichen Bereich für Betone unter diesen Lagerungsbedingungen liegen. Die an Luft gelagerten Probekörper verkürzten sich infolge von Schwindvorgängen im gleichen Zeitraum um rd. 0,4 bis 0,9 ‰.

Auch hinsichtlich des relativen dynamischen E-Moduls waren keine nennenswerten Unterschiede zwischen den in Wasser und Sulfat gelagerten Spritzbetonproben zu den einzelnen Untersuchungszeitpunkten festzustellen. So zeigte sich sowohl in den Ergebnissen aus Bochum als auch aus Weimar für alle Proben über den Zeitraum von 360 Tagen ein Anstieg des rel. dynamischen E-Moduls um rd. 10 %. Beispielhaft ist das Ergebnis für die in Sulfat gelagerten Proben in Bild 1 dargestellt. Der zeitliche Anstieg des relativen dynamischen E-Moduls ist wahrscheinlich auf die Verdichtung des Porengefüges durch sekundäre, allerdings spannungsarme Ettringitbildung zurückzuführen, wie die Phasenanalysen und die REM-Untersuchungen bestätigen. Für die an der Luft gelagerten Probekörper konnten mit Veränderungen von etwa ± 2 % keine wesentlichen Änderungen des dynamischen E-Moduls im Versuchszeitraum festgestellt werden.

Die Entwicklung der Gesamtporosität von Mörtelproben aus den Spritzbetonen innerhalb der Lagerungsdauer von 360 Tagen lässt unter Berücksichtigung der erhöhten Streuung der Messwerte keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben mit den verschiedenen Erstarrungsbeschleunigern bzw. durch die unterschiedliche Lagerungsdauer in der Sulfatlösung erkennen.

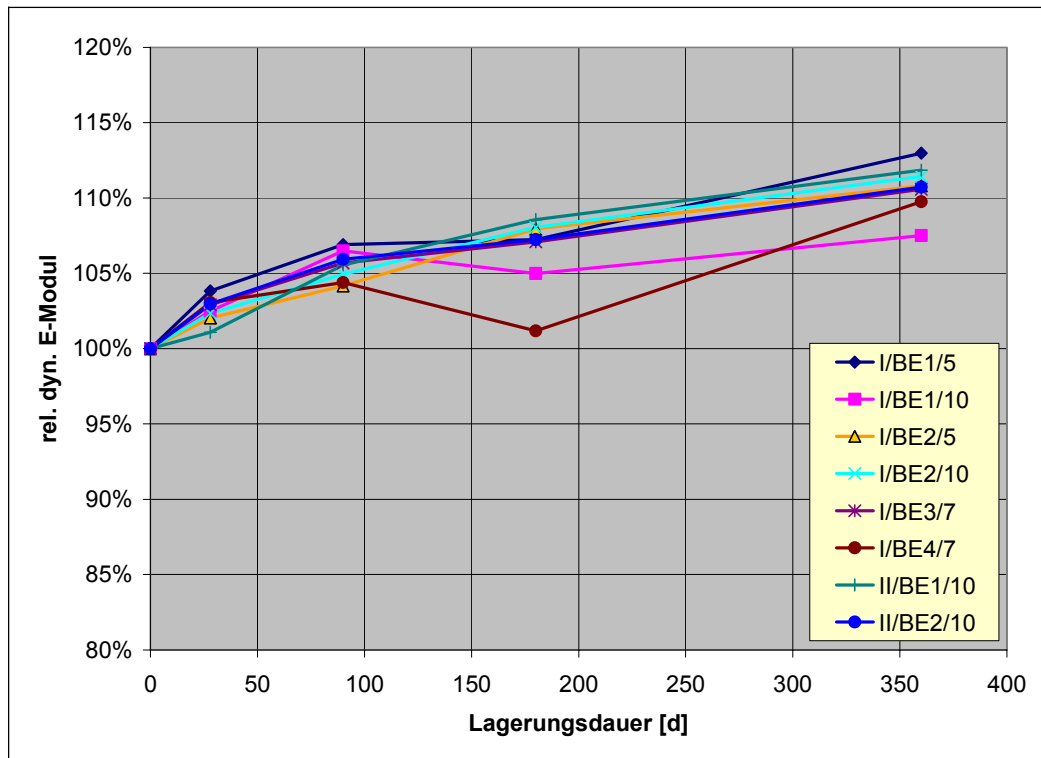


Bild 1: Relativer dynamischer E-Modul der Spritzbetone in Sulfatlösung bei 8 °C (Ruhr-Universität Bochum)

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen zeigen, dass neben dem Hauptbestandteil Quarz und unterschiedlichen Anteilen von Muskovit, Albit bzw. Orthoklas aus der Gesteinskörnung nur Portlandit sowie Calciumcarbonate in Form von Calcit sowie geringe Anteile an Vaterit nachweisbar waren. Als sulfathaltige Neubildungen wurden nur Ettringit und Gips festgestellt. Als Ursache für den in Bild 2 dargestellten geringfügigen Anstieg des Ettringitgehaltes wird in erster Linie die weitere Hydratation der Aluminatphasen des Zementes (C_3A , C_4AF) und ihre Reaktion mit Sulfat gesehen. Eine ähnliche Tendenz ergibt sich für die Gipsbildung. Thaumazit konnte durch die Röntgenbeugung nicht nachgewiesen wurde, obwohl der Calcitabbau während der Sulfatlagerung mit einer geringen Thaumazitbildung in Verbindung stehen könnte.

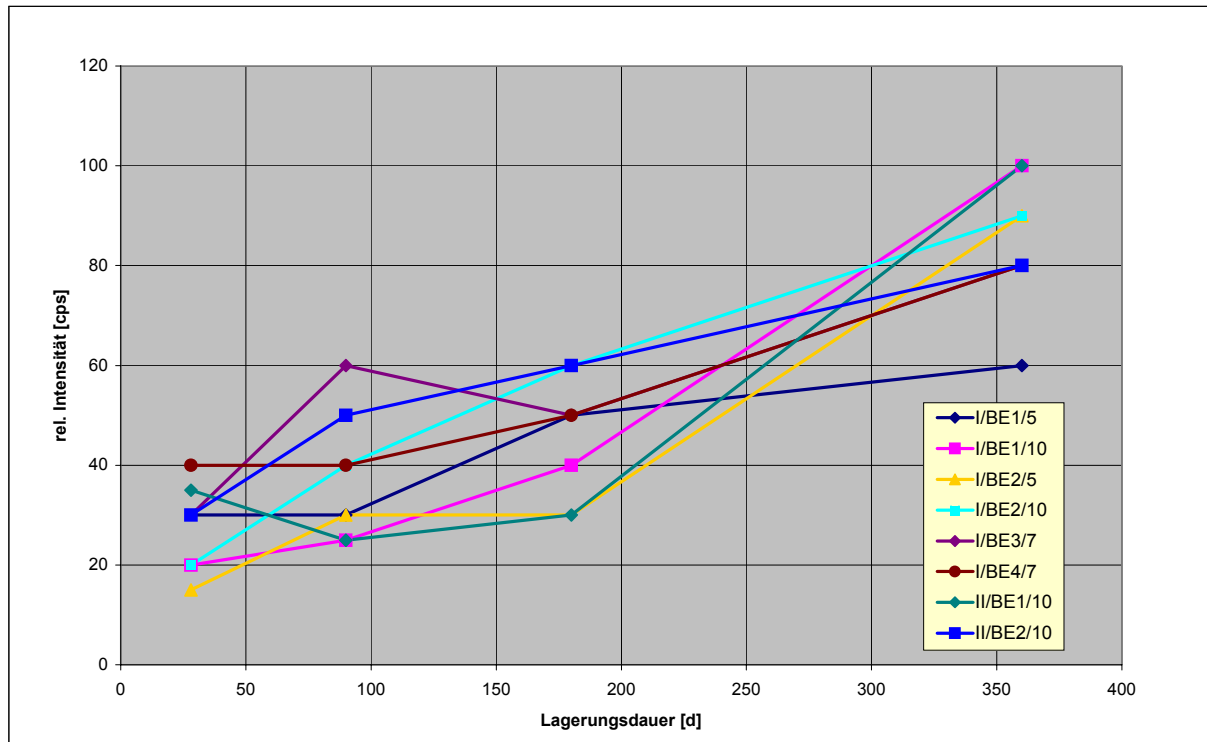


Bild 2: Änderung des Ettringitpeaks bei $2\theta = 9,1^\circ$ mit der Dauer der Sulfatlagerung bei 8 °C

Zur Quantifizierung des Phasenbestandes in den Spritzbetonen wurden von den Beugungsdiagrammen der 360-Tage-Proben Rietveld-Analysen erstellt. Der Zementstein bestand zu ca. 80 M.-% aus amorphen Anteilen, die hauptsächlich den C-S-H-Phasen zugeordnet werden können. Aber auch Phasenanteile unterhalb der Nachweisgrenze z.B. von Vaterit, Aragonit oder Thaumazit werden darin erfasst. Die Gehalte an den Treibphasen Ettringit und Gips waren unabhängig von der Menge und Art des Erstarrungsbeschleunigers mit Werten zwischen 2 und 4 % gering. Sie lagen damit deutlich unter den Werten, die sich aus der Umsetzung der Beschleuniger zu Ettringit berechnen lassen.

Die Intensität der Ettringitpeaks für die Luftlagerung charakterisiert dabei den Ettringitgehalt bei der Erstarrung bzw. Erhärtung der Betone. Die im Vergleich zur Luftlagerung höheren Intensitäten der Ettringitpeaks bei den wasser- bzw. sulfatgelagerten Proben deuten darauf hin, dass die Hydratation einschließlich der weiteren Ettringitbildung offenbar während der Nasslagerung fortgeschritten ist. Die erhöhte Ettringitmenge hat dabei allerdings nicht das Betongefüge geschädigt. Eine Differenzierung hinsichtlich des Einflusses der einzelnen Erstarrungsbeschleuniger ist jedoch aufgrund der subjektiven Faktoren bei Präparation der Mörtelproben nicht möglich.

In REM-Untersuchungen wurde eine weitgehend homogene Verteilung des Schwefels nachgewiesen, was die schnelle und gleichmäßige Bildung von feinkristallinem Ettringit während der Erstarrung durch die spontane Reaktion des Beschleunigers mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bestätigt. Die deutlichen Schwefelanreicherungen in Poren der wasser- bzw. sulfatgelagerten Spritzbetone sind offensichtlich auf eine nachträgliche, sekundäre Ettringitbildung infolge fortschreitender Hydratation zurückzuführen, denn die Poren der an Luft gelagerten Proben sind leer. Bei



letzteren wurde die Hydratation demnach aufgrund des verringerten Feuchteangebotes deutlich verlangsamt. Der sekundäre Ettringit, der in den Poren in Form dicht gepackter Bündel aus Ettringitnadeln auftritt, ist in Bezug auf eine Gefügeschädigung ungefährlich. Die zahlreichen Risse in den Gefügaufnahmen, die meist an und zwischen den Gesteinskörnern verlaufen, enthalten dagegen keine Ausscheidungen von Ettringit, so dass sie wahrscheinlich nicht durch Treibprozesse, sondern durch die mechanische Beanspruchung bei der Probenpräparation entstanden sind. Die mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung ermittelte Karbonatisierungstiefe lag nach 360 Tagen Lagerung in Wasser bzw. in Sulfatlösung unter 1 mm.

Insgesamt lassen sich im Ergebnis der Untersuchungen an den Spritzbetonen mit verschiedenen alkalifreien Erstarrungsbeschleunigern selbst bei hohen Dosierungen bis 10 M.-% bezogen auf den Zementgehalt weder makroskopische noch mikroskopische Schäden als Folge einer Bildung von sekundärem Ettringit bzw. Thaumasit feststellen. Daher sind eine Differenzierung der verschiedenen Erstarrungsbeschleunigertypen sowie eine evtl. erforderliche Begrenzung der Zugabemengen im Hinblick auf einen Sulfatangriff nicht möglich. Auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse ist in Spritzbeton bei dem Einsatz von alkalifreien Erstarrungsbeschleunigern, die den untersuchten Produkten entsprechen, nicht von einem Gefährdungspotential und letztlich einem negativen Einfluss auf die Dauerhaftigkeit von Spritzbetonen auszugehen.

Bochum, den 28. September 2007