
AUFFÄLLIGE EINFLÜSSE VON SPRITZBETON BESCHLEUNIGERN AUF DIE ZEMENTHYDRATATION

PECULIAR CHEMISTRY ASPECTS OF SHOTCRETE ACCELERATORS ON THE CEMENT HYDRATION

Dr. sc. nat. Benedikt **Lindlar**, Sika Technology AG, Zürich, Schweiz

Dr. sc. nat. Robert **Flatt** und Dr.-Ing. Didier **Lootens**, Sika Technology AG, Zürich, Schweiz

Anhand verschiedener klassischer Spritzbeton-Untersuchungstechniken sowie mit Hilfe der Ultraschall-Spektroskopie wird der Einfluss alkalifreier Beschleuniger auf Ausflockung und Zementhydratation im Spritzbeton verfolgt. Der Terminus Ausflockung bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die erste Phase des schnellen Ansteifens, im Wesentlichen verursacht durch die Ettringitbildung. Hierdurch wird die notwendige Festigkeit erreicht, dass der Spritzbeton anfänglich ausreichend klebt. Weitgehend unabhängig hiervon ist der individuelle Einfluss der jeweiligen Beschleuniger auf die Zementhydratation. Im Falle der alkalifreien Beschleuniger wird gezeigt, dass einige Beschleuniger-Additive zum Teil dramatische Veränderungen im zeitlichen Verlauf der Hydratation und der Festigkeitsentwicklung bewirken können. Anhand der Versuchsergebnisse wird deutlich, weshalb einige Spritzbeton-Rezepturen keine ausreichende Festigkeit entwickeln, was im mittelfristigen Zeitverlauf, auf Grund kontinuierlich wirkender Kräfte durch Gewichtslast oder ggf. auch den hydrostatischen Druck, zu Schäden führt. In diesen Fällen kann es dazu kommen, dass der Spritzbeton, verzögert, nach einigen Stunden, versagt.

In this study, we demonstrate by ultrasound spectrometry that accelerators can alter both flocculation and hydration. By flocculation, we refer to the stage in which fast precipitation, mainly of ettringite, thickens the material enough to stick to the wall and remain there. Apart from this the accelerators diversely affect hydration. For the case of alkali free accelerators it is shown that some additives may dramatically influence hydration and strength development. These results explain that while some shotcrete mixes may perfectly stick to the substrate they do not develop sufficient load bearing capacity and may fail due to having to sustain load over a period of time or due to build up of hydrostatic pressure in cases of water infiltration. In such cases a sudden collapse of shotcrete may occur after some hours.

1. Einleitung

Spritzbeton im Tunnel- und Bergbau ist einer der herausforderndsten Bereiche der Biontechnologie. Zunächst betrifft das längere Verarbeitungszeiträume, wenn der Spritzbeton über längere Zeiträume transportiert bzw. arbeitstechnisch bedingt zwischengelagert werden muss. Andererseits wird der Spritzbeton dann, mit einem Luft-Beschleuniger-Aerosol vermischt, mit rund 30 – 40 m/s über eine Distanz von ca. zwei Metern auf das Substrat gespritzt [1]. Dies bedeutet, dass dieses Gemisch innerhalb von 50 – 60 ms (Sika PM500, 15 m³/h) auf dem Untergrund haften und eine entsprechend schnelle Festigkeitsentwicklung aufweisen muss, um die frisch ausgebrochenen Bereiche hinreichend zu sichern. Hieraus resultieren drastische Anforderungen an die gesamte Palette der in diesem Zusammenhang eingesetzten Zusatzmittel, Hochleistungsverflüssiger, Pumphilfen und insbesondere Spritzbetonbeschleuniger.

Im Falle der Beschleuniger ergeben sich durch die Art ihrer Chemie, alkalihaltig oder alkalifrei, insbesondere für die alkalihaltigen Produkte offensichtliche, sicherheitsrelevante Nachteile. Der hohe pH-Wert dieser Beschleuniger ist bezüglich des Arbeitsschutzes ein großes Problem und bedingt zudem auch deutliche schlechtere Spritzbetonfestigkeiten [2]. Alkalifreie Beschleuniger, welche auf Aluminiumsulfat- bzw. Aluminiumhydroxysulfat-Lösungen basieren, weisen diese Nachteile der alkalihaltigen Produkte nicht bzw. nur in deutlich geringerem Umfang auf.

Der primäre Effekt der Spritzbetonbeschleuniger ist das Ansteifen des Spritzbetons innerhalb von Sekunden, welches durch eine schnelle Ettringitbildung durch die chemische Reaktion des Beschleunigers mit der Zementlösung im Spritzbeton bewirkt wird [2, 3]. Demgegenüber ist der Einfluss dieser Beschleuniger auf die Trikalziumsilikat-Hydratation vernachlässigbar [2, 3].

Diese Hydratation wird jedoch unter Umständen durch Additive der alkalifreien Beschleuniger, welche der Verbesserung der Lagerstabilität dienen, deutlich negativ beeinflusst, was im Folgenden eingehender betrachtet werden soll.

2. Materialien und Methoden

2.1 Spritzbetonbeschleuniger

Vier unterschiedlich stabilisierte alkalifreie Beschleuniger für Spritzbeton wurden eingesetzt. Als Referenz, gekennzeichnet als „N“, diente, als typischer Vertreter der zweiten Generation alkalifreier Beschleuniger, Sigunit L53 AF. Dieses Produkt ist mit einer organischen Säure stabilisiert. Drei vergleichbare, nicht kommerzielle Formulierungen wurden alternativ mit 3.5% Phosphorsäure (P), 2% Borsäure (B) bzw. 5% Fluorid (F) stabilisiert.

2.2 Prüfmörtel

Zur Überprüfung der technischen Eigenschaften der Beschleuniger wurde die folgende Mörtelmischung eingesetzt:

250 g	0,1 – 1,8 mm Kalksteinfüller
250 g	0,7 – 1,2 mm Quarzsand
250 g	1,5 – 2,2 mm Quarzsand
250 g	Zement CEM I 42,5 N

Die Probenkörper wurden wie folgt hergestellt:

- 2 min mischen mit 120 g Wasser, inkl. 2,5 g Sika ViscoCrete SC 305 (Hobart, Stufe 1)
- Alterung der Mischung für 18 min ohne Bewegung
- 30 sec. mischen (Hobart, Stufe 1)
- Unter Mischen Zugabe von 15 g des Beschleunigers (entspricht 6%)
 - 10 sec, Stufe 1
 - 5 sec, Stufe 2
 - 5 sec, Stufe 1
- Füllen der Prüfformen

Labor-Spritzversuche wurden mit einer 0 – 4 mm Mischung mit 1,0% ViscoCrete SC305 und einem w/z-Wert von 0,48 durchgeführt. Die Mischungszusammensetzung war:

7 kg	Kalksteinfüller
28 kg	0 – 1 mm Sand
42 kg	1 – 4 mm Sand
28 kg	Zement CEM I 42,5 N

Die Mischung wurde mit Hilfe einer Exzentrerschneckenpumpe mit $0.8 \text{ m}^3/\text{h}$ gefördert, Der Spritzbeton wurde in die üblichen, konischen Spritzkisten ($50 \times 50 \times 15 \text{ cm}$) appliziert und in den Formen gemessen.

2.3 Ultraschallmessungen

Zur Messung der Festigkeitsentwicklung wurde zusätzlich ein Ultraschallspektrometer eingesetzt, welches eine Sika-eigene Entwicklung ist. Mit Hilfe dieses Messinstruments wird die Reflexion eines Ultraschallsignals an der Grenzfläche zwischen Wellenleiter und Probenkörper gemessen. Durch diese Setup ergibt sich ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis [4] und der Schermodul der Probe kann über den gesamten Zeitraum vom ersten Ansteifen bis zur ausgehärteten Probe kontinuierlich gemessen werden.

2.4 Festigkeitsmessungen

Für die Festigkeitsmessungen an den Mörtelproben wurde ab zwei Stunden ein elektronisches Proktormeter (Mecmesin BFG500N) genutzt. Das Verhältnis des Eindringwiderstandes zur Nadelfläche wird als Äquivalent der Druckfestigkeit angenommen.

Der Frühfestigkeits-Entwicklung des Spritzbetons wurde mit Hilfe des Proktormeters (Mecmesin) gemessen, die Frühfestigkeiten mittels Hilti-Bolzensetzverfahrens (Hilti DX450 L) und die Festigkeiten nach ein bis sieben Tagen wurde an 5 cm-Bohrkernen gemessen.

Für eine Mischung wurde zusätzlich ein zylindrischer Prüfkörper in eine Silikonform appliziert, wodurch diese Proben bereits nach zwei Stunden für eine direkte Druckfestigkeitsmessung ausgeschalt werden konnten.

3. Resultate und Diskussion

3.1 Ultraschallmessungen

Anhand der Ultraschallmessungen werden die Unterschiede zwischen den verschiedenen Beschleunigern deutlich (Bild 1). Insbesondere für den mit Fluorid stabilisierten Beschleuniger (F) ist hervorzuheben, dass dieser zwar eine sehr gute Wirkung bezüglich des ersten

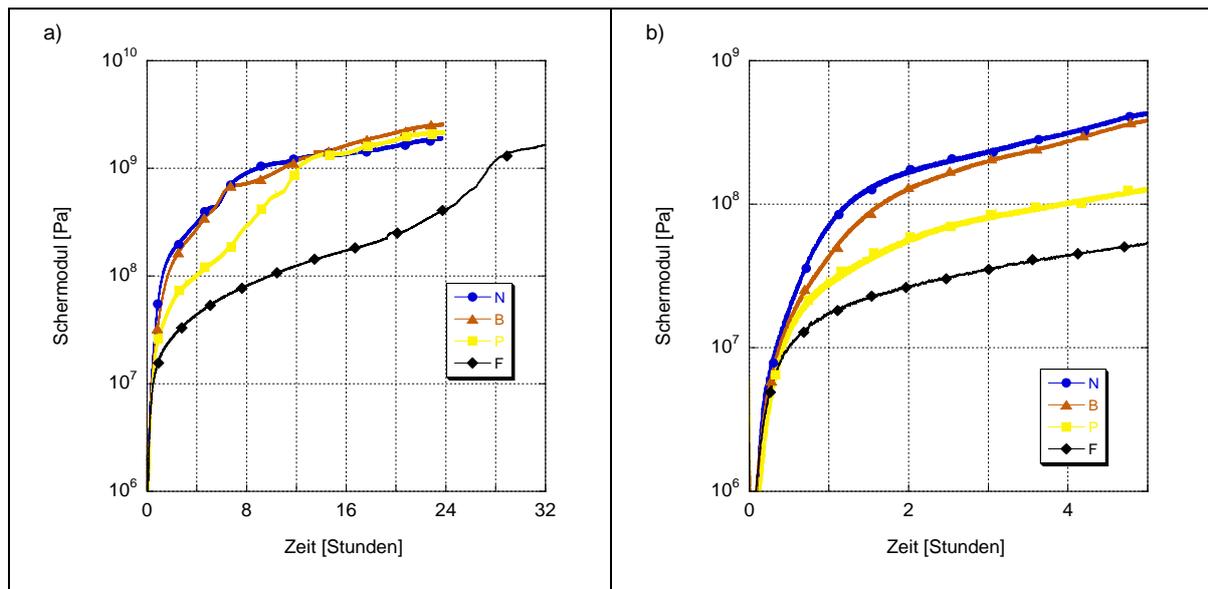


Bild 1: Zeitlicher Verlauf des Schermoduls beschleunigter Mörtel, a) während 24 Stunden, b) während der ersten fünf Stunden

Tab. 1: Schermodule der verschiedenen Beschleuniger nach vier Stunden, bezogen auf die Referenz

Beschleuniger	Schermodul bez. auf Referenz			Zeit bis 4h-Wert der Referenz
	4 h	8 h	16 h	
N	1,00	1,00	1,00	1,0
B	0,83	0,77	1,11	1,1
P	0,32	0,31	1,00	2,1
F	0,14	0,09	0,13	5,5

Ansteifens hat, dafür jedoch jenseits der ersten Stunde eine stark verlangsamte Festigkeitsentwicklung aufweist. In diesem Falle wurde erst nach über 30 Stunden eine Festigkeit erreicht, welche der Referenzbeschleuniger bereits nach zehn Stunden bewirkte. Entsprechend wurde das nach vier Stunden erreichte Festigkeitsniveau mit dem F-Beschleuniger erst nach über neun Stunden erreicht.

Auch im Falle des Phosphat-stabilisierten Beschleunigers (P) konnte ein solcher Effekt beobachtet werden, wenn auch deutlich weniger ausgeprägt. In diesem Fall wurde die 10 h-Festigkeit nach 13,5 Stunden erhalten.

Die Spritzbetonperformance nach vier Stunden wird oft als ein wichtiger Indikator für die Spritzbetonqualität gemessen. Aus diesem Grunde werden in Tabelle 1 die Schermodule, welche die jeweiligen Beschleuniger nach vier Stunden erreicht haben, nochmals detailliert im Verhältnis zur Referenz gelistet.

3.2 Nadelpentrationen-Prüfung

In früheren Untersuchungen konnte der mittels Ultraschallmessungen ermittelte Schermodul gut mit den gegenwärtig üblichen Messmethoden, Nadel-Penetrometer, Hilti- Bolzensetzverfahren und Proktormeter korreliert werden [5, 6]. Es ist ferner so, dass diese Messmethoden mit der Formänderungsfestigkeit korrelieren. Somit lässt sich der Zusammenhang zwischen diesen Messungen und dem Schermodul auf Grund theoretischer Betrachtungen gut nachvollziehen.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden für drei der Beschleuniger die Festigkeiten (Proktormeter) und der Schermodul (Ultraschall) nach zwei Stunden jeweils an Mörtelproben bestimmt und die Resultate in Bild 2 gegeneinander aufgetragen. Es zeigte sich, dass die Messungen im Falle der Mörtelproben für die unterschiedlichen Beschleuniger eine Gerade durch den Ursprung ergaben. Für den P-Beschleuniger wurde die Druckfestigkeit nach zwei Stunden noch anhand der zusätzlichen Proben aus den Silikonformen gemessen, auch diese Resultate liegen gut auf dieser Geraden.

Im Gegensatz dazu zeigte sich, dass im Falle der gespritzten Proben die Festigkeitsentwicklungen innerhalb der ersten 60 Minuten einerseits deutlich oberhalb der 2 h-Geraden für die Mörtelmessungen liegen und andererseits auch in Abhängigkeit von dem gewählten Beschleuniger jeweils untereinander einen deutlich anderen Verlauf nehmen.

Ein wesentlicher Grund hierfür ist natürlich die Tatsache, dass die Ultraschall-Messungen nicht an gespritzten Proben gemessen wurden. Durch das Spritzen wird der Luftgehalt der Probe reduziert, wodurch die Druckfestigkeit folgerichtig zunehmen muss. Es ist allerdings so, dass in diesem Falle die Messungen alle auf einer Basiskurve liegen müssten, was nicht der Fall ist. Dass dem nun nicht so ist, bedeutet, dass das Spritzen die Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der genutzten Beschleunigerchemie jeweils individuell verschieden beeinflusst.

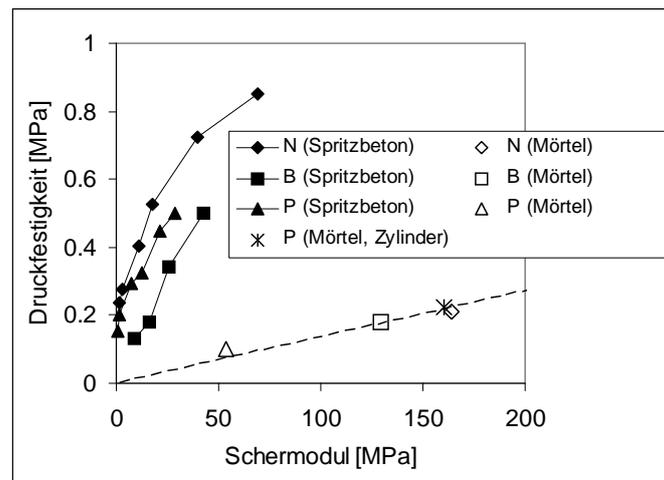


Bild 2: Druckfestigkeit aus Proktormetermessungen (Mörtel = 2 h und Spritzbeton = 0 - 60 min), jeweils aufgetragen gegen den Schermodul (Ultraschallspektrometer)

Im Zusammenhang damit ist es wichtig, sich vor Augen zu führen, dass der Spritzvorgang an der Düse sehr hohe Scherraten von 10^4 bis 10^5 s^{-1} bedingt, während diese für den Mischvorgang im Hobart-Mischer in einem deutlich tieferen Bereich von 10 bis 100 s^{-1} liegt. Da der Mischvorgang einen Effekt auf die Zementhydratation hat, ist es allerdings nicht verwunderlich, dass dies auch im Bezug auf das Spritzen der Fall sein soll. In Bild 3 ist dies für zwei identische, nichtbeschleunigte 0 – 4 mm Mischungen dargestellt, von denen die eine Probe im Hobart-Mischer gemischt wurde während die zweite ohne Beschleuniger gespritzt wurde.

Wie in Bild 4 erkennbar, ist es sogar so, dass die Unterschiede zwischen den verschiedenen Beschleunigern durch den Spritzvorgang noch deutlicher zu Tage treten, als dies bereits bei den Mörtelversuchen der Fall war. Konkret ist es so, dass die Unterschiede der jeweiligen Verzögerung der Zementhydratation, bedingt durch die unterschiedlichen Stabilisatoren, im Spritzversuch auch nach 24 Stunden noch sehr ausgeprägt sind.

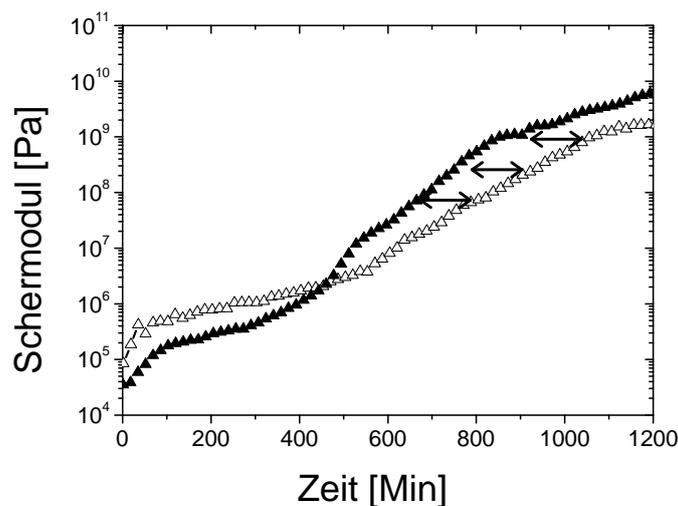


Bild 3: Effekt des Mischprozesses auf die Entwicklung des Schermoduls eines unbeschleunigten Mörtels (Dreiecke gefüllt = gespritzt, leer = Hobart).

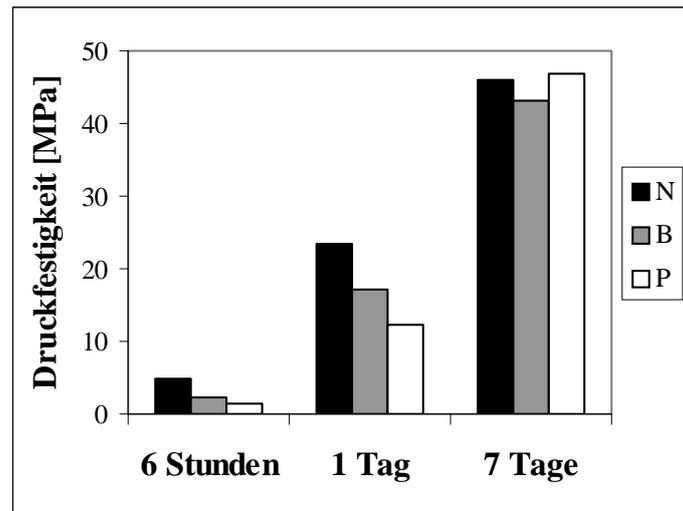


Bild 4: 6 h-, 24 h- und 7 d-Druckfestigkeiten von Spritzbetonproben mit unterschiedlich stabilisierten Beschleunigern (6 h – Hilti, 1 d und 24 d – Bohrkerne).

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Studie wurden alkalifreie Beschleuniger für Spritzbeton der sogenannten zweiten Generation (Aluminium-Hydroxisulfate) hinsichtlich der darin enthaltenen Stabilisatoren und deren Auswirkung auf die „Spritzbetonchemie“ untersucht.

Auch wenn die Formulierung dieser Produkte auf Grund der sehr komplexen Chemie wässriger Aluminiumlösungen deutlich über die einfache Variation einzelner Komponenten hinaus geht, ist es wichtig, festzuhalten, dass selbst sehr kleine formulierungstechnische Veränderungen, wie der Wechsel des Produktstabilisators, unter Umständen sehr starke Auswirkungen auf die Gesamtperformance des Spritzbetons haben können. Dies wird anhand der in Bild 1 dargestellten Ultraschallmessungen an Prüfmörteln deutlich. Es ist wohl so, dass diese Versuche an Mörteln und nicht an gespritzten Prüfkörpern gemessen wurden, wodurch sich die Größenordnung der Effekte ändern kann. Die Resultate der mit einer kleineren Beschleuniger-Auswahl durchgeführten Spritzversuche deuten allerdings darauf hin, dass die beobachteten Unterschiede im Spritzversuch noch stärker hervortreten.

Bemerkenswert ist der für alle geprüften Beschleuniger vergleichbare Verlauf der Festigkeitsentwicklung, in dem auf einem ersten größeren Festigkeitsanstieg eine Phase mit deutlich kleinerer Festigkeitsentwicklung folgt. Die Dauer dieser zweiten Phase ist stark abhängig von dem gewählten Stabilisator und insbesondere für die Fluorid-Variante dauert diese Phase extrem lang an. Dieser Effekt kann auf der Baustelle durchaus problematisch werden, da zu erwarten ist, dass die effektive Tragfähigkeit des Spritzbetons auf Grund seiner Viskoelastizität im zeitlichen Verlauf geringer wird. Im ungünstigen Fall kann dies dazu führen, dass die Tragfähigkeit des Spritzbetons nach einigen Stunden auch nicht mehr für sein eigenes Gewicht ausreicht und über Kopf applizierter Spritzbeton herab fällt, obwohl dieser anfänglich sicher war.

5. Literatur

- [1] Tidona, B.: Bericht der Düsenentwicklung in der Spritzbeton-Verfahrenstechnik. Diplomarbeit FH-Winterthur, 2004.

- [2] Paglia, C.:
The influence of calciumsulfoaluminate as accelerating component within cementitious systems. Dissertation, ETH Zürich, 2000.
- [3] Xu, Q.; Stark J.:
Early hydration of ordinary Portland cement with an alkaline accelerator. *Adv. Cem. Res.*, 17 (2005), 1, 1-8.
- [4] Lootens, D.; Lopez-Rios, J.; Flatt, R.; Blank, N.:
Device and Method for Ultrasonically Determining the Dynamic Elastic Modulus of Material. EP1726947 (A1), 2006.
- [5] Lootens, D.; Roussel, N.; Flatt, R.J.:
Rheology of penetration tests II: link to shear modulus. *12th ICCI, Montreal, Canada*, 8-13 July, 2007.
- [6] Lootens, D.; Jousset, P.; Martinie, L.; Roussel, N.; Flatt, R.J.:
Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. *Cement and Concrete Research*, 2008 (submitted).

Die Autoren

Dr. sc. nat. Benedikt Lindlar

Studium der Chemie und der Germanistik an der Universität Konstanz, Dissertation an der ETH Zürich, Forschung am Lehrstuhl für Physik der Universität Konstanz, seit 2002 Spritzbetonforschung bei der Sika Technology AG.

lindlar.benedikt@ch.sika.com

Dr. sc. nat. Robert J. Flatt

Studium der Chemie an der ETH Lausanne, Dissertation an der ETH Lausanne, Postdoc an der Princeton University, seit 2002 Principal Scientist für anorganische Chemie bei der Firma Sika Technology AG.

flatt.robert@ch.sika.com

Dr.-Ing. Didier Lootens

Studium der Physik und der Chemie an der Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris (ESPCI), Dissertation an der Universität Paris IV, seit 2004 Principal Scientist für anorganische Chemie bei der Firma Sika Technology AG.

lootens.didier@ch.sika.com