

2. Einleitung

Die Arbeit läßt sich in zwei Bereiche unterteilen. Im Zusammenhang mit dem Hydratationsverhalten eines CEM I 32,5 R unter Additiveinfluss wurden systematische Molekülstrukturänderungen der Additive mit den erzielten Effekten hinsichtlich beschleunigter oder verzögerter Erstarrung der Zementpaste korreliert. Im 2. Teil wurden Reaktionsprozesse, Stabilitäten und Eigenschaften von neugebildeten Hydratphasen aluminatischer Komponenten in hydraulischen Bindemitteln charakterisiert.

2.1. Zusatzmittel

Der Anwendungsbereich von hydraulischen Bindemitteln wurde im Laufe dieses Jahrhunderts immer weiter ausgeweitet. Aufgrund der steigenden Anforderungen an das Abbindeverhalten und die Stabilität des Bindemittels wurden Additive in der Bauindustrie verstärkt eingesetzt. Durch Ausweitung ihres Einsatzbereiches und der damit verbundenen Spezialisierung der Zementzusätze wurden diese Substanzen normiert.

Die Definition von Beton- und Zementzusatzmitteln erfolgt durch die Eurozementnorm EN 197, Teil 1. Trotz der großen Anzahl kommerzieller Produkte mit unterschiedlichem Einsatzgebiet werden Bauchemikalien in 3 Gruppen unterteilt. Grundlage dieser Einteilung ist die Unterscheidung nach dem Hauptwirkungstyp. (Tab.1)

	Wirkung	KZ*	KF**	Arten
Gruppe 1	Veränderung von Konsistenz und Luftgehalt im Beton	BV	gelb	Verflüssiger
		FM	grau	Fließmittel
		LP	blau	Luftporenmittel Kombinationen
Gruppe 2	Veränderung der Abbindezeit des Zementleimes	VZ	rot	Verzögerer
		BE	grün	Beschleuniger
Gruppe 3	Verbesserung der Widerstandskraft gegenüber physikalisch-chemischen Einflüssen auf den Zementstein	DM	braun	Dichtungsmittel
		EH	weiß	Einpresshilfen und
		ST	violett	Stabilisierer

Tab. 1: Systematik der Zement- und Betonzusatzmittel basierend auf den Prüfrichtlinien des Institutes für Bautechnik Berlin (IFBT)

* KZ = Kennzeichnung

** KF = Kennfarbe

Weitere wichtige Regelwerke zur Einteilung von Beton- und Zementzusatzmitteln wurden in den USA vom American Concrete Institute (ACI), der American Society for Testing and Materials (ASTM) und der Canadian Standards (CSA) erstellt. In Frankreich gelten die RILEM-Standards (Reunion Internationale des Laboratoires d'Essais et des Recherches sur les Matériaux et les Constructions).

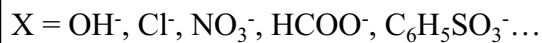
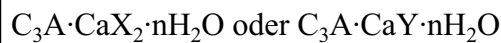
Technische Zusatzmittel auf Sulfonatbasis werden vor allem als Verzögerer oder Verflüssiger eingesetzt. In der Bundesrepublik Deutschland werden nach dem IBH Sachstandsbericht (1996) neben Saccharose, Gluconate, Phosphate die Ligninsulfonate als Rohstoffe für Verzögerer (VZ) verarbeitet. Ligninsulfonate sind Abfallprodukte der Holzindustrie, welche bei der Celluloseproduktion durch Sulfonierung des Lignins abgetrennt werden. Typischerweise werden Ligninsulfonatkonzentrationen im Bereich von 0.2 mol-% und 2 mol-% bezogen auf den Zement dem Beton zugemischt. RAMACHANDRAN (1978) führt aus, daß Ligninsulfonate die Hydratation von C_3A und C_3S verzögern. Das technische Produkt enthält jedoch zumeist Verunreinigungen in Form von Zucker. Die Ergebnisse der Untersuchungen an kommerziellen und reinen Ligninsulfonaten sind unterschiedlich. Während RAMACHANDRAN (1978) beide Substanzen als effektive Verzögerer einstuft, wird der verzögernde Effekt zuckerfreier Ligninsulfonate von CHATTERJI (1967) und MILESTONE (1976) auf die Hydratation von Portlandzementen als schwach oder nicht vorhanden eingestuft. Die widersprüchlichen Aussagen liegen in der (fremdphasenfreien) Präparation der Ligninsulfonate und den schwankenden Molekularmassen der eingesetzten Ligninsulfonate begründet.

Ligninsulfonate stellen nicht nur Rohstoffe für Verzögerer dar, sondern werden in Form von Calcium-, Natrium- oder Ammoniumsalzen in der Gruppe der Wasserreduzierer bevorzugt eingesetzt. Während der Anmachwassergehalt durch Wasserreduzierer in der Zementpaste um 10...15% verringert wird, ermöglichen sogenannte „Superplasticizers“ auf der Basis von Sulfonsäuren eine Anmachwassereinsparung von bis zu 30% bezogen auf die additivfreie Paste (RAMACHANDRAN, 1996). Betonverflüssiger (BV) stellen nach dem IBH Sachstandsbericht (REUL, 1991) Verbindungen dar, welche den Wasseranspruch der Zementpaste erniedrigen und, oder die Weiterverarbeitbarkeit des Betons verbessern. Verbindungen, welche insbesondere zur Verbesserung der fließfähigen Konsistenz des Betons eingesetzt werden, heißen Fließmittel (FM).

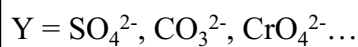
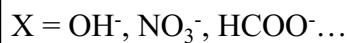
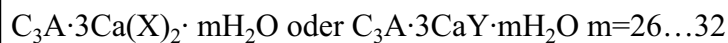
2.2. Calciumaluminathydrate

Der Hauptphasenbestand des Portlandzementklinkers setzt sich aus den Phasen Alit (C_3S), Belit (C_2S), Celit (C_3A) und Calciumaluminatferrat (C_4AF) zusammen. Zur Regulierung des Erstarungsprozesses von Portlandzementen werden ab Werk Calciumsulfate oder Calciumsulfathydrate zugemischt. Mit Wasser reagieren die Klinkerphasen zu Calciumsilikathydraten (minderkristalline oder amorphe Gele) bzw. zu komplexen Calciumaluminat- oder Calciumaluminatferrathydraten. In Portlandzementpasten kristallisieren zwei Grundtypen komplexer Calciumaluminathydrate:

A). Lamellare pseudohexagonale Verbindungen mit plättchenförmigem Habitus:



B). Ettringitverbindungen mit nadeligem Habitus



Beim Anmachen von Portlandzement mit Wasser reagiert technisches Tricalciumaluminat C_3A mit dem Sulfatträger $CaSO_4 \cdot nH_2O$ und Wasser zu Ettringit, was für die Anfangserstarrung der Zementpaste verantwortlich ist.

Primärer Ettringit kristallisiert zu Beginn der Portlandzementhydratation an der C_3A -Partikeloberfläche (SCRIVENER, 1989). In Kombination mit geringen Mengen an gelartigen C-S-H-Phasen wird durch Ausbildung einer Gelschicht an der Zementpartikeloberfläche die Gesamthydratation der Zementpaste verzögert.

Sekundäre Ettringitkristalle mit $1 \dots 10 \mu m$ bilden sich bis zu 18 h Hydratationszeit als Reaktionsprodukte des restlichen C_3A bzw. C_4AF (SCRIVENER et al., 1984). In Wärmeleitungs kalorigrammen additivfreier CEM-Pasten erscheint die sekundäre Ettringitkristallisation von C_3A mit Sulfat und Wasser als Schulter an der Wärmeleitungscurve (Abb.1) (SCRIVENER, 1989). In der Portlandzementpaste kristallisieren lamellare Calciumaluminathydrate (AFm-Phasen) durch Konversion von AFt-Phasen im Endbereich der Hydratation. Im Wärmeleitungs kalorigramm wird die Umwandlung von AFt-Phasen zu AFm-Phasen einem erhöhten Wärmefluss im Bereich von $30 \dots 40$ h (SCRIVENER 1989) bzw. 50 h (STEIN, 1963) zugeordnet.

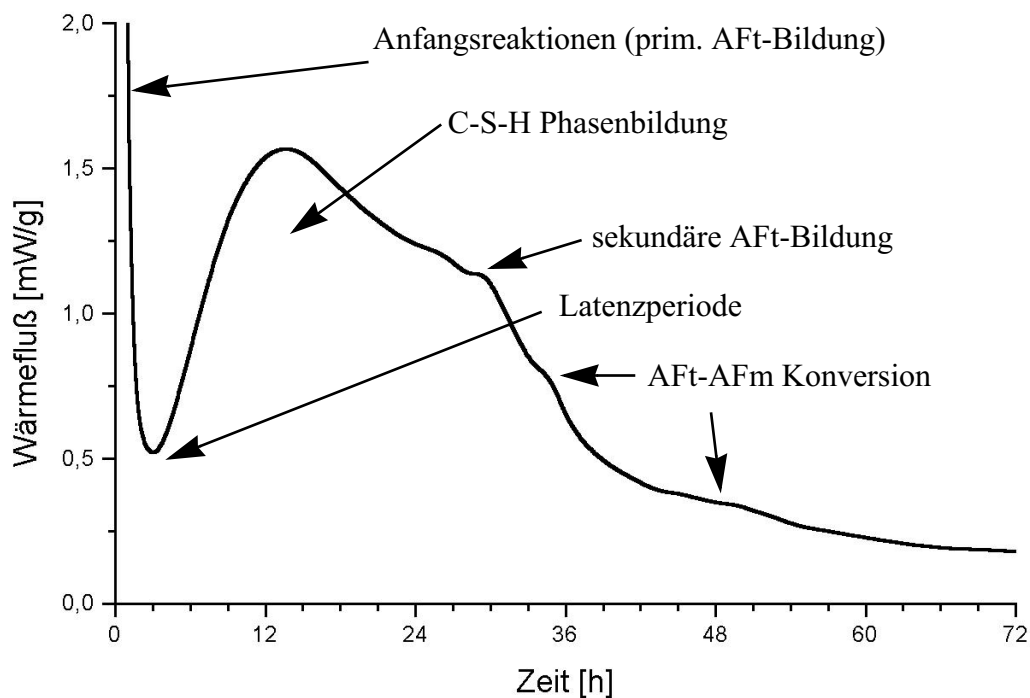


Abb.1: Wärmeleitungs kalorigramm: CEM I 32,5R + H₂O modifiziert nach LEA (1998)

Aufgrund ihrer technischen Bedeutung für die Beständigkeit und den Hydratationsprozeß hydraulischer Bindemittel wurden in zahlreichen Arbeiten Ergebnisse an Calciumaluminathydraten publiziert. Stellvertretend seien folgende Arbeiten genannt:

FEITKNECHT & BUSER (1949 & 1951); SCHWIETE & NIEL (1965); DOSCH (1965 & 1967); KUZEL (1965, 1966, 1968, 1969, 1970, 1971); FISCHER (1972 & 1977); FISCHER & KUZEL (1982); WENDA (1984); PÖLLMANN (1984, 1986, 1988, 1989) und PÖLLMANN et al. (1988 & 1989); MEYER (1992); GÖTZ-NEUNHOEFFER (1996); ECKER (1998) und GÖSKE (1999). Obwohl zur Thematik „Additiveinsatz bei Zement und Beton“ eine Vielzahl von Veröffentlichungen und Arbeiten vorliegen, wurden Untersuchungen zur Fixierung von organischen Anionen in die Zwischenschicht lamellarer Calciumaluminathydrate und die Charakterisierung von Neubildung im Zusammenhang mit Additivzumischung zu hydraulischen Bindemitteln vernachlässigt. DOSCH (1967) untersuchte die innerkristalline Sorption von organischen Substanzen an TCAH. In einem weiteren Schritt überprüfte DOSCH (1978) die Eignung von TCAH als mineralogischer Adsorber für Ultragifte (Cholinesterase-Inhibitoren). Phosphon- und Phosphorsäureester (Tabun, Soman, Sarin und VX-Stoffe) konnten in der Zwischenschicht des TCAH fixiert werden. PÖLLMANN (1988 und 1989) untersuchte im Zusammenhang mit dem Hydratationsverhalten von Calciumaluminaten kristallchemische Aspekte

von einphasigen Calciumaluminathydraten mit chemisch-fixierten Carbonsäureanionen. Weitere Untersuchungen wurden an binären und ternären Systemen mit bautechnisch wichtigen Anionen durchgeführt. Im Zusammenhang mit Anionenaustauschreaktionen schichtartiger Metall-Metall Hydroxisalze wurde die Fixierung von Sulfonsäuren in TCAH untersucht (MEYN et al., 1990). Als Edukte wurden technische Präparate eingesetzt. Für verschiedene Monoarensulfonat- und Mononaphthalinsulfonathydrate wurden die Schichtdicken c' ermittelt und der mögliche strukturelle Aufbau der Zwischenschicht dargestellt. Darüberhinaus wurden Schichtdickenwerte von TCAH mit chemisch fixierten langkettigen Alkylsulfonaten bestimmt. Weiterführende Untersuchungen zur Kristallchemie von lamellaren Calciumaluminathydraten mit organischen Anionen sind besonders wichtig. Neben der Gewinnung kristallographischer Daten und Ermittlung der Stabilitätsbereiche bezüglich physikalischer Größen müssen strukturelle Untersuchungen an Einkristallen lamellarer Calciumaluminathydrate mit organischen Anionen durchgeführt werden. Erst durch Kenntnis der Orientierung der organischen Anionen und den Wechselwirkungen Wasser-Anion in der Zwischenschicht, können die Eigenschaften dieses Salztyps besser verstanden werden, so daß der Anwendungsbereich lamellarer Calciumaluminathydrate optimiert und ausgeweitet werden kann.