

Technische Universität München

Lehrbereich Anorganische Chemie - Lehrstuhl für Bauchemie

Untersuchungen zur Kinetik grundlegender Reaktionsschritte bei der Hydratation von Portland- und Hochofenzementen

Holger König

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Johann P. Plank

2. apl. Prof. Dr. Anton Lerf

Die Dissertation wurde am 31.08.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 09.03.2010 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2003 bis August 2009
unter der Anleitung von

Prof. Dr. Johann Plank

am Lehrstuhl Bauchemie der TU München.

Danksagung

Ich danke auf diesem Wege Prof. Dr. Wolfgang Hiller für die interessante Aufgabenstellung und die Aufnahme an die Fakultät. Meinem ehemaligen Arbeitgeber, Prof. Augustin Rauen danke ich für die Ermöglichung der Arbeit bei Rohrdorfer Zement. Ihm danke ich auch für die angeregten fachlichen Diskussionen und für seine pragmatischen technischen Hinweise.

Mein besonderer Dank gilt

Prof. Dr. Johann Plank

für die fachliche Betreuung der Arbeit und die Ermöglichung der Vollendung am Lehrstuhl für Bauchemie. Dr. Roland Sieber möchte ich für die fachlichen Diskussionen sowie die intensive organisatorische Unterstützung bei der Umsetzung danken.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Bauchemie danke ich für die sehr kollegiale Zusammenarbeit, die fachlichen Diskussionen.

Danke möchte ich auch den Mitarbeitern von Rohrdorfer Zement für die Unterstützung bei den Versuchen und die technische Betreuung der Instrumente. Hier gilt besonderer Dank Herrn Peter Christlmeier für die regelmäßige kritische Hinterfragung der gefundenen Ergebnisse sowie Dr. Franz Koubowetz für die praktischen Erklärungen der Messergebnisse.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und besonders meiner Frau Inna für die Geduld und die moralische und organisatorische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis.....	IV
Abkürzungen und Symbole	VIII
Spezielle Nomenklatur in der Zementchemie	IX
1 Einleitung und Schrifttum.....	1
1.1 Historischer Abriss.....	1
1.2 Modelle zur chemischen Reaktionsgeschwindigkeit	2
1.2.1 Innere Energie, Enthalpie und Reaktionswärme	2
1.2.2 Treibende Kraft chemischer Reaktionen.....	4
1.2.3 Grundlagen der chemischen Kinetik	5
1.2.3.1 Kinetische Kontrolle	6
1.2.3.2 Diffusionskontrolle.....	9
1.3 Hydratation von Zement	11
1.3.1 Hydratation der Einzelphasen.....	13
1.3.1.1 Hydratation der Calciumsilikate.....	13
1.3.1.2 Hydratation von Calciumaluminaten	16
1.3.1.3 Hydratation von Calciumferrit und –alumoferrit	18
1.3.1.4 Hydratation anderer Zementbestandteile	18
1.3.2 Hydratation der komplexen Mischung Zement.....	19
1.3.3 Modellierung der Hydratation von Zement.....	23
2 Methoden zur Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeit	25
2.1 Stoffmengenbestimmung.....	25
2.1.1 Chemische Methoden.....	25
2.1.2 Physikalische Methoden	26
2.2 Indirekte Methoden	26

2.2.1	Kalorimetrie.....	26
2.2.2	Festigkeitsprüfung	27
3	Problemstellung	28
4	Analytische Methoden	31
4.1	Methanol-Salicylsäure-Auszug	31
4.2	Borsäure-Auszug	31
4.3	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	32
4.3.1	Präparation	33
4.3.2	Einfacher Scan	34
4.3.3	Zyklische Langzeitmessungen.....	34
4.3.4	Quantitative Rietveldanalyse	37
4.3.5	Bestimmung der Reaktionsordnung.....	40
4.4	Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF).....	40
4.5	Festigkeitsprüfungen	41
4.6	Kalorimetrie	41
4.7	Erstarren.....	45
4.8	Rasterelektronenmikroskopie	46
4.9	Korngrößenanalyse (Lasergranulometrie)	46
5	Charakterisierung der Ausgangsstoffe.....	48
5.1	Oxidische Zusammensetzung der Zemente	48
5.2	Zementzusammensetzung mittels Rietveld-Analytik.....	50
5.3	Festigkeitsentwicklung nach DIN EN 196	54
5.4	Erstarren.....	54
5.5	Kornverteilung und Feinheit.....	54
6	Ergebnisse.....	57
6.1	Festigkeitsentwicklung der Zemente.....	57

6.1.1	Portlandzement CEM I 42,5 R	59
6.1.2	Hochsulfatbeständiger Zement CEM I 42,5 R-HS	62
6.1.3	Hochofenzement.....	63
6.2	Kalorimetrie	64
6.2.1	Normaler Portlandzement (CEM I 42,5 R)	65
6.2.2	Hochsulfatbeständiger Zement (CEM I 42,5 R-HS)	66
6.2.3	Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-LH	68
6.3	Mineralogische Veränderungen	69
6.3.1	Portlandzement CEM I 42,5 R	70
6.3.1.1	Portlandit.....	72
6.3.1.2	Alit.....	74
6.3.1.3	Ettringit.....	78
6.3.1.4	Anhydrit.....	83
6.3.1.5	Zusammenfassung CEM I 42,5 R	83
6.3.2	Hochsulfatbeständiger Zement CEM I 42,5 R-HS	85
6.3.2.1	Portlandit.....	85
6.3.2.2	Alit.....	86
6.3.2.3	AFt (Eisen-Ettringit).....	89
6.3.2.4	Anhydrit.....	92
6.3.2.5	Zusammenfassung CEM I 42,5 R-HS.....	92
6.3.3	Hochofenzement.....	93
6.3.3.1	Portlandit.....	95
6.3.3.2	Alit.....	96
6.3.3.3	Ettringit.....	98
6.3.3.4	Anhydrit.....	101
6.3.3.5	Zusammenfassung CEM III/A 32,5 N-LH.....	102

6.3.4	Qualitative Rasterelektronenmikroskopie.....	103
7	Diskussion der Ergebnisse	107
7.1	Tricalciumsilikat (Alit)	109
7.2	Portlandit	111
7.3	Ettringit (AFt).....	114
7.4	Anhydrit	117
7.5	Praktische Aspekte	119
7.5.1	Beschleunigung der Hydratation.....	119
7.5.2	Verzögerung der Hydratation.....	120
7.6	Zusammenfassung und Ausblick	121
7.7	Summary and outlook.....	121
8	Anhang	123
8.1	Hydratation von Portland-Zementleim	123
8.2	Hydratation von Leim des hochsulfatbeständigen Zementes	126
8.3	Hydratation von Hochofen-Zementleim	132
8.4	Kontrolle der XRD Resultate mit REM	136
	Abbildungsverzeichnis.....	139

Abkürzungen und Symbole

AF _m	Calciumaluminatferritmonosulfathydrat
AF _t	Calciumaluminatferrittrisulfathydrat
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
CEM I	Portlandzement
CEM I-HS	Hochsulfatbeständiger Zement
CEM III	Hochofenzement
DF	Druckfestigkeit
d.h.	das heißt
f()	Funktion von
g	Gramm
%	Masse-Prozent
h	Stunden
K	Kelvin
kJ/kg	Kilojoule je Kilogramm
ln()	Logarithmus naturalis von
µm	Mikrometer
m ² /g	Quadratmeter je Gramm
mL	Milliliter
MPa	Megapascal
mW/g	Milliwatt je Gramm
Pkt.	Punkt
REM	Rasterelektronenmikroskop
ESEM	Environmental scanning electron microscope
sin()	Sinus von
u.a.	„und andere(s)“ bzw. „unter anderem“
vgl.	Vergleiche
W/Z	Wasser/Zement-Verhältnis
XRD	Röntgendiffraktometrie (x-ray diffraction)
XRF	Röntgenfluoreszenz (x-ray fluorescence)
z.T.	zum Teil
<< bzw. >>	„viel kleiner als“ bzw. „viel größer als“
∅	Durchmesser
x bis y	x ‚bis‘ y
∇	Laplace-Operator (dreidimensionaler Operator)
ξ	
Nu	Nusseltzahl

Spezielle Nomenklatur in der Zementchemie

Die Zementbestandteile stellen zum größten Teil Minerale aus den höchstwertigen Oxiden von Hauptgruppenelementen dar. Diese Oxide unterscheiden sich in den verschiedenen Mineralen stöchiometrisch nicht wesentlich. Nur das Verhältnis der Oxide zueinander variiert. In der Zementchemie werden daher die chemischen Formeln z.T. in einer verkürzten Form geschrieben. Hierbei werden die Oxide der Hauptbestandteile durch den jeweiligen Anfangsbuchstaben des Elements ersetzt.

Es bedeuten:

C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
F	Fe ₂ O ₃
<u>S</u>	SO ₃
H	H ₂ O.

Tabelle 1: Kurzschreibweise der Oxide in der Zementchemie

Aus diesen Symbolen ergeben sich die in der Silikatchemie üblichen Summenformeln. Einige für diese Arbeit relevante Minerale sind hier erläutert:

Abkürzung	Chemische Formel	Bezeichnung
C ₃ S	3CaO·SiO ₂	Tricalciumsilikat
C ₂ S	2CaO·SiO ₂	Dicalciumsilikat
C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃	Tricalciumaluminat
C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	Tetracalciumaluminatferrit
C ₃ A·3CS·32H	[Ca ₆ Al ₂ (OH) ₁₂](SO ₄) ₃ ·26H ₂ O	Ettringit, Calciumaluminattrisulfathydrat
C ₃ (A,F)·3CS·32H		Calciumaluminatferrattrisulfathydrat
C ₃ (A,F)·CS·12H		Calciumaluminatferratmonosulfathydrat
CH	Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid, Portlandit
C _x S _y H _z	xCaO·ySiO ₂ ·zH ₂ O	Calciumsilikathydrat
C _x A _y H _z	xCaO·yAl ₃ O ₃ ·zH ₂ O	Calciumaluminathydrat

1 Einleitung und Schrifttum

1.1 Historischer Abriss

Der Ursprung des Wortes „Zement“ ist bei den alten Römern zu finden. Ihre von den Griechen übernommene Technik des Bauens mit Gussmauerwerk, dem Vorläufer unseres heutigen Betons, nannten sie „Opus Caementitium“. In Frankreich entstand nach dem Abzug der Römer im frühen Mittelalter aus „Caementum“ nach verschiedenen Schreibweisen das Wort „Ciment“, bezeichnete jedoch nur das aus Ziegelbruch hergestellte feine Ziegelmehl. Im England des 18. Jahrhunderts bezeichnete man Trass und Puzzolane mit „Cement“. 1796 wurde durch James Parker der „Romanzement“, ein hydraulischer Kalk, erfunden. Joseph Aspdin entwickelte 1824 den „Portland-Cement“.

Die ersten bedeutenden wissenschaftlichen Arbeiten zur Zementtechnologie leistete Smeaton um 1760, welcher die Bedeutung des Tongehaltes der Rohstoffe für die Hydraulizität der Kalke untersuchte. Wilhelm Michaelis veröffentlichte 1869 ein umfassendes Werk über Portlandzement. Hier beschreibt er zum ersten Mal eine Theorie zur Erhärtung von Zement [1, 2].

Michaelis ging davon aus, dass die bei der Hydratation von Zement entstehenden Kristalle kaum zur Festigkeitsbildung beitragen. Vielmehr konzentrierte er sich auf das entstehende „Hydrogel“. Nach seiner Theorie läuft die Reaktion zwischen dem Wasser und den Zementbestandteilen ohne Auflösung an der Oberfläche der Körner ab. Es bildet sich eine gelartige Phase, welche sich durch Wasserentzug nach und nach verdichtet. Am Ende erfolgt eine Rekristallisation.

Eine weitere frühe Theorie über die Hydratation von Zement stellte Le Chatelier vor. Er geht im Gegensatz zu Michaelis von einer Auflösung der Zementphasen und anschließender Kristallisation der Hydratphasen aus. Le Chatelier begründet diese Theorie auf der Tatsache, dass die Löslichkeitsprodukte der korrespondierenden Hydrate geringer sind als die der primären Silikate. Nach seiner Auffassung bilden die Ausgangsminerale gesättigte Lösungen, in denen die Minerale hydratisieren, und auf Grund der geringen Löslichkeit als Kristallkeime aus der Lösung ausfallen. Durch diesen Prozess wird die Lösung im Verhältnis zu den Ausgangsstoffen wieder ungesättigt, es werden neue Teilchen gelöst. Die neu gebildeten Phasen fallen als Kris-

tallhydrate aus, verkleben im Verlauf des Kristallwachstums miteinander und bilden ein festes Gerüst. Nach der Theorie von Le Chatelier ist das Erstarren des Zementleimes mit dem bereits zu Beginn der Zementhydratation einsetzenden Kristallwachstum zu erklären.

Smeschanaya und Bajkova stellen später einen moderneren Mechanismus vor. Nach ihrer Ansicht gliedert sich die Reaktion von Zement mit Wasser in drei Etappen:

- (1) Die Vermischung von Zement und Wasser – es wird eine an Mineralien gesättigte Lösung gebildet (1 bis 3 Stunden).
- (2) Das Wasser reagiert unmittelbar mit der Oberfläche der Zementteilchen. Die Hydratation verläuft ohne Auflösung. Da diese Reaktion exotherm ist, wird in dieser Etappe Wärme freigesetzt, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Auf den Oberflächen der Zementteilchen bildet sich eine gelartige Haut. Durch den Verlust der Beweglichkeit der Teilchen erstarrt das System (bis zu 1 Tag).
- (3) Es erfolgt eine Umkristallisation mit geringer Wärmeentwicklung (bis zur vollständigen Hydratation).

Die heutigen Vorstellungen über das Abbinden und Erhärten von Zement lehnen sich weitgehend an die Kolloidtheorie von Michaelis an [3].

1.2 Modelle zur chemischen Reaktionsgeschwindigkeit

1.2.1 Innere Energie, Enthalpie und Reaktionswärme

Die innere Energie eines Systems U ist seine gesamte Energie, welche sich aus der kinetischen Energie (Translation, Schwingung und Rotation), der potentiellen Energie (Anziehungs- und Abstoßungsenergie) aller Teilchen des Systems abzüglich der potentiellen und kinetischen Energie des Gesamtsystems ergibt. Messbar ist nur die Änderung der inneren Energie $\Delta U = U_2 - U_1$, wobei U_2 und U_1 die innere Energie in den Zuständen 2 und 1 ist.

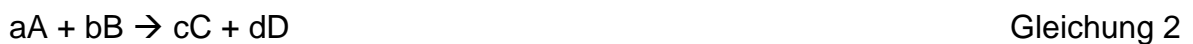
Wenn das System mit seiner Umgebung wechselwirkt, dabei Wärmeenergie Q und mechanische Energie (Arbeit) A übertragen werden, dann folgt aus dem ersten Satz der Thermodynamik, dem Gesetz von der Erhaltung der Energie, dass die vom System abgegebene oder aufgenommene Energie in Form von Wärme oder Arbeit

gleich der Änderung der inneren Energie des Systems beim Übergang von einem Zustand in den anderen ist:

$$\Delta U = Q + A \qquad \text{Gleichung 1}$$

Mit anderen Worten: Die Änderung der inneren Energie eines Systems, welches aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 übergeht, ist gleich der algebraischen Summe aller Energien, welche mit der Umgebung ausgetauscht werden.

Für eine chemische Reaktion der allgemeinen Form



ist der thermische Effekt Q bei der Temperatur T die Wärmeenergie, die bei der Wechselwirkung der Reaktionspartner A und B im stöchiometrischen Verhältnis unter Bildung der Produkte C und D freigesetzt wird. Die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte haben die gleiche Temperatur T .

Der thermische Effekt der Reaktion bei konstantem Volumen ist Q_V , bei konstantem Druck Q_p . Im Laufe der chemischen Reaktion wird Arbeit vorzugsweise gegen die Kraft des äußeren Druckes verrichtet, der von der Änderung des Volumens des Systems abhängt. Für einen isochoren Prozess, bei dem sich das Volumen nicht ändert ($V = \text{const.}$), ist $A = 0$. Folglich gilt:

$$\Delta U = Q_V \qquad \text{Gleichung 3}$$

Der thermische Effekt einer Reaktion bei konstantem Volumen und Temperatur entspricht der Änderung der inneren Energie des Systems im Laufe der Reaktion.

Für isobare Prozesse gilt

$$A = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) \qquad \text{Gleichung 4}$$

und folglich gilt

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

oder

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

oder

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad \text{Gleichung 5}$$

Der Term $U + pV$ wird als Enthalpie bezeichnet. Sie ist eine Funktion des Zustandes und hat die Einheit von Energie.

Der thermische Effekt einer Reaktion bei konstantem Druck und Temperatur ist also gleich der Änderung der Enthalpie des Systems im Laufe der Reaktion.

Q_p und Q_v sind Funktionen des Zustandes des Systems. Für eine exotherme Reaktion gilt $Q_v < 0$; $\Delta U < 0$; $Q_p < 0$; $\Delta H < 0$. Für eine endotherme Reaktion gilt $Q_v > 0$; $\Delta U > 0$; $Q_p > 0$; $\Delta H > 0$.

Aus den vorangegangenen Gleichungen folgt

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \quad \text{Gleichung 6}$$

$$Q_p = Q_v + p\Delta V. \quad \text{Gleichung 7}$$

Bei Prozessen, an denen keine gasförmigen Stoffe teilnehmen, sind die Größen von ΔV und $p\Delta V$ sehr klein. Daher sind Q_p und Q_v , ΔH und ΔU sehr nah.

Aus der Zustandsgleichung von Gasen $pV = nRT$ folgt, dass $p\Delta V = \Delta nRT$. Das bedeutet, dass für Reaktionen zwischen idealen Gasen gilt:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad \text{Gleichung 8}$$

Dabei bedeutet Δn die zahlenmäßige Differenz zwischen den Reaktionsprodukten und den Ausgangsstoffen. [4]

1.2.2 Treibende Kraft chemischer Reaktionen.

Aus den Ausgangsstoffen entstehen unter bestimmten Bedingungen in einer chemischen Reaktion neue Stoffe mit veränderten spezifischen Eigenschaften [5, 6]. Die erste Bedingung für eine chemische Reaktion zwischen zwei oder mehreren Teilchen

ist die Kollision der Teilchen und somit die Bewegung der Teilchen im Reaktionsraum. Aus der irreversiblen Thermodynamik ist bekannt, dass die treibende Kraft für die Bewegung der Teilchen

$$K_v = -\nabla\mu_v = -RT \cdot \nabla \ln N_v \quad \text{Gleichung 9}$$

ist, solange die Teilchen nicht miteinander reagieren.

Teilchen reagieren chemisch miteinander, wenn bei der Reaktion Energie frei wird. In diesem Fall ist die Änderung der freien Energie negativ. Sie berechnet sich wie folgt:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gleichung 10}$$

Hierbei bedeuten

ΔG die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie

ΔH die Reaktionsenthalpie

ΔS die Reaktionsentropie

T die absolute Temperatur.

1.2.3 Grundlagen der chemischen Kinetik

Es gibt vier grundsätzliche kinetische Situationen:

- a) Bei homogenen Reaktionen verlassen einzelne Teilchen infolge thermischer Aktivierung ihre Positionen und hinterlassen Vakanzen, so genannte Frenkel-Punkt-Defekte.
- b) Die Konzentration von Defekten ist nach der Gibbs'schen Regel abhängig vom thermodynamischen Zustand des Systems. So ist ihre Konzentration an zwei gegenüberliegenden Oberflächen, bei sonst gleichen Bedingungen, im Falle von thermodynamischen Unterschieden an den Oberflächen ebenfalls unterschiedlich. Mobile Defekte werden sich ihrem Konzentrationsgradienten folgend in Bewegung setzen (Diffusion).
- c) Eine Oberfläche teilt die Phasen α und β . Die Reaktion kann durch den Fluss von Teilchen durch die stationäre Oberfläche stattfinden. Es ist aber auch möglich, dass die Oberfläche sich zwischen den Phasen bewegt.

-
- d) Im Falle der chemischen Verbindung der Phasen A und B zu AB (heterogene Reaktion) können bei Immobilität des Reaktionsproduktes AB neue Phasengrenzen zwischen A und AB und zwischen AB und B entstehen. Die Reaktion wird nur dann weiter ablaufen, wenn zumindest eine der Phasen A und B durch die Phase AB diffundieren kann [7].

Für Reaktionen, die in homogenen Systemen stattfinden, entspricht die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion der Anzahl der Akte der Wechselwirkungen je Zeiteinheit und je Volumeneinheit bzw. wird die Kinetik durch die Anzahl der Wechselwirkungen pro Flächeneinheit der Grenzfläche zwischen den Phasen bestimmt, bei Reaktionen in heterogenen Systemen.

Auf Grund dieser Sachverhalte ergeben sich für den Verlauf einer chemischen Reaktion zwei Möglichkeiten der Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit:

1.2.3.1 Kinetische Kontrolle

In einem homogenen System liegen die Ausgangsstoffe gleichmäßig verteilt bzw. gut durchmischt vor. Es stehen viele Kontaktpunkte zwischen den Reaktionspartnern für die Wechselwirkung zur Verfügung. Bei der Reaktion von Flüssigkeiten oder Feststoffen wird der Fortschritt der Reaktion durch die Konzentration der Ausgangsstoffe sowie die Temperatur bestimmt.

Für die allgemeine Reaktion zweier Komponenten A und B



ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit als

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \qquad \text{Gleichung 12}$$

Im Falle der Beteiligung von Gasen an der Reaktion bestimmen die partialen Drücke der gasförmigen Reagenten die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Konstante k ist dabei spezifisch für die jeweilige chemischen Reaktion selbst und von der Temperatur T abhängig:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_A}{RT}} \qquad \text{Gleichung 13}$$

Diese Gleichung wird als Arrhenius-Gleichung bezeichnet. In ihr bedeutet ΔE_A die Aktivierungsenergie. k_0 ist die Konstante im Grundzustand.

Nach Gleichung 2 ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Konzentration der Ausgangsstoffe. Je nach Verfügbarkeit der Reaktionspartner (Aktivität, Überschuss, Medium, Katalysator,...) kann das Zeitgesetz folgendes Aussehen haben:

$$v = k \cdot c(A) \quad \text{Gleichung 14}$$

$$v = k \cdot c(B) \quad \text{Gleichung 15}$$

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad \text{Gleichung 16}$$

$$v = k \cdot c^2(A) \quad \text{Gleichung 17}$$

$$v = k \cdot c(A) \cdot c^{1/2}(B) \quad \text{Gleichung 18}$$

$$v = k \cdot c^m(A) \cdot c^n(B) \quad \text{Gleichung 19}$$

Den Exponenten, mit dem die Konzentration eines Reaktionspartners im Zeitgesetz auftritt, nennt man die Ordnung der Reaktion in Bezug auf diesen Partner. Hängt die Geschwindigkeit einer Reaktion nicht von der Konzentration eines Stoffes ab, spricht man von einer Reaktion 0-ter Ordnung in Bezug auf diesen Stoff [8].

1.2.3.1.1 Reaktionen erster Ordnung und deren Auswertung

Für den häufigsten Reaktionstyp, die Reaktion 1. Ordnung bezüglich A, nimmt das Zeitgesetz folgende Form an:

$$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A) \quad \text{Gleichung 20}$$

Zum Zeitpunkt $t=0$ liegt die Anfangskonzentration $c_0(A)$ vor; zum Zeitpunkt t liegt die Konzentration $c(A)$ vor. Unter diesen Randbedingungen lässt sich die vorliegende Differentialgleichung durch Trennung der Variablen und anschließende Integration leicht lösen:

$$-\int_{c_0(A)}^{c(A)} \frac{dc(A)}{c(A)} = k \int_0^t dt \quad \text{Gleichung 21}$$

Integration zwischen den angegebenen Grenzen ergibt:

$$-\ln c(A) + \ln c_0(A) = k \cdot t \quad \text{Gleichung 22}$$

oder

$$\ln c(A) - \ln c_0(A) = -k \cdot t \quad \text{Gleichung 23}$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{c(A)}{c_0(A)} = e^{-k \cdot t} \quad \text{bzw.} \quad c(A) = c_0(A) \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{Gleichung 24}$$

Die Abnahme der Konzentration des Reaktionspartners A mit der Zeit verläuft also nach einer Exponentialfunktion.

1.2.3.1.2 Reaktionen nullter Ordnung und deren Auswertung

Bei einer Reaktion nullter Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Konzentration der Partner ab. Es gilt folgendes Zeitgesetz:

$$v = \frac{dc(A)}{dt} = k \quad \text{Gleichung 25}$$

Nach Trennung der Variablen wird zwischen den Grenzen $t = 0$ bis $t = t$ und $c_0(A)$ bis $c(A)$ integriert:

$$-\int_{c_0(A)}^{c(A)} dc(A) = k \int_0^t dt \quad \text{Gleichung 26}$$

Man erhält:

$$c(A) - c_0(A) = -k \cdot t \quad \text{bzw.} \quad c(A) = c_0(A) - k \cdot t \quad \text{Gleichung 27}$$

Diese Gleichung stellt eine Geraden-Gleichung mit dem Achsenabschnitt $c_0(A)$ und der Steigung $-k$ dar.

1.2.3.1.3 Reaktionen zweiter Ordnung und deren Auswertung

Für eine Reaktion 2. Ordnung bezüglich A nimmt das Zeitgesetz folgende Form an:

$$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c^2(A) \quad \text{Gleichung 28}$$

Trennung der Variablen und nachfolgende Integration führt zu folgenden Beziehungen:

$$-\int_{c_0(A)}^{c(A)} \frac{dc(A)}{c^2(A)} = k \int_0^t dt \quad \text{Gleichung 29}$$

$$\frac{1}{c(A)} - \frac{1}{c_0(A)} = k \cdot t \quad \text{oder} \quad \frac{1}{c(A)} = \frac{1}{c_0(A)} + k \cdot t \quad \text{Gleichung 30}$$

1.2.3.2 Diffusionskontrolle

Diffusion ist die Bezeichnung für jeden mit einem Masse- und/oder Ladungstransport verbundenen physikalischen Ausgleichsprozess, in dessen Verlauf Teilchen (Atome, Moleküle, Aerosol oder Kolloidteilchen, Ionen und andere Ladungsträger) auch gegen entgegenwirkende Kraftfelder (Schwerkraft, elektrische Felder) infolge ihrer Wärmebewegung auf unregelmäßigen Zickzackwegen von Orten höherer Teilchendichte oder Konzentration zu solchen niedriger Teilchendichte oder Konzentration gelangen, so dass allmählich ein Dichte- und Konzentrationsausgleich erfolgt.

Die Diffusion wird allgemein durch die beiden 1855 von A. Fick aufgestellten Gesetze beschrieben, die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gelten.

1. Ficksches Gesetz: Zwischen der räumlichen Änderung (dem Gradienten) der Teilchendichte n und der Diffusionsdichte jedes als Diffusionsstrom bezeichneten Teilchenflusses gilt die Beziehung

$$j = -D \operatorname{grad} n \quad \text{Gleichung 31}$$

Dennoch erfolgt der Diffusionsstrom in Richtung der abnehmenden Dichte oder Konzentration. Der als Diffusionskoeffizient bezeichnete Proportionalitätsfaktor D hat

die Größenordnung $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ für Gase, $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ für Flüssigkeiten und $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ für Feststoffe.

Aus dem 1. Fickschen Gesetz und der Kontinuitätsgleichung (Erhaltung der Teilchenzahl)

$$\text{div } \mathbf{j} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad \text{Gleichung 32}$$

folgt als

2. Ficksches Gesetz die partielle Differenzialgleichung 2. Ordnung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n \quad \text{Gleichung 33}$$

Ihre jeweilige Lösung beschreibt die Abhängigkeit vom Ortsvektor und der Zeit t (Δ = Laplace-Operator). Für den eindimensionalen Fall ergibt sich demnach

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad \text{Gleichung 34}$$

Bei konstantem Diffusionskoeffizienten lässt sich für regelmäßige geometrische Figuren die Gleichung lösen. Man erhält für die Verschiebung der Phasengrenze zwischen den Phasen $\xi \sim \sqrt{t}$. Somit ist auch die Kristallitgröße proportional zu \sqrt{t} [9].

In einem heterogenen System liegen die Ausgangsstoffe räumlich getrennt voneinander vor. Die Reaktion findet nur an der Grenzfläche zwischen den Reaktionspartnern statt. Um die chemische Reaktion fortschreiten zu lassen, müssen unaufhörlich frische Reaktionspartner zu den Kontaktstellen hin bzw. Reaktionsprodukte von den Kontaktstellen weg transportiert werden. Die entsprechenden Teilchen diffundieren durch eine oder mehrere stationäre Phasen. Je nach Zusammensetzung, Struktur und Dicke dieser stationären Phasen ist die Transportgeschwindigkeit unterschiedlich. Sobald die chemische Reaktion an den Kontaktstellen schneller verläuft als der Transport der beteiligten Stoffe erfolgt, spricht man von einer Limitierung der Gesamtreaktion durch Diffusion [10].

Einen besonderen Platz nehmen mikroheterogene Reaktionen von Reaktionspartnern mit geringer Teilchengröße ein. Mikroheterogene Reaktionen zeichnen sich deshalb durch intensive Diffusion aus. Dem Ausdruck für die Stoffübergangszahl

$$\beta = \frac{\text{Nu}' \cdot D}{d}$$

Gleichung 35

entnimmt man, dass in den Fällen, wo die Konvektion von untergeordneter Bedeutung und daher die Nusseltzahl angenähert konstant ist, die Intensität des Stofftransportes umgekehrt proportional der Teilchengröße ist.

Man kann die Reaktionen in mikroheterogenen Systemen in zwei Gruppen einteilen: Zur ersten Gruppe gehören solche Prozesse, bei denen die Mikrodifffusion des reagierenden Stoffes an die Oberfläche der dispergierten Teilchen eine Rolle spielt; die zweite Gruppe erfasst dagegen Prozesse, bei denen wenigstens eine Reaktionskomponente aus einer anderen Phase herangeführt wird, so dass die Makrodifffusion im Gesamtsystem für den Reaktionsablauf bestimmend ist [11], [12].

1.3 Hydratation von Zement

Zement ist eine Mischung aus verschiedenen Mineralien und glasartigen amorphen Bestandteilen. Die Teilchen besitzen sehr unterschiedliche Größen und Formen. Es liegen sowohl gut ausgebildete Kristallite, auf andere Phasen aufgewachsene Kristalle, kleinere Kristallitkeime wie auch schlecht oder nicht auskristallisierte Phasen vor. Zement stellt demnach ein heterogenes System dar.

Unter der Hydratation von Zement versteht man die chemische Reaktion der in Zement enthaltenen Stoffe (zumeist Mineralien) mit Wasser unter Bildung von Hydraten. Die Reaktion des Gesamtsystems gliedert sich auf in viele Einzelreaktionen, welche zum Teil nebeneinander, aber auch nacheinander ablaufen. Die im Zement enthaltenen Phasen reagieren jede für sich mit Wasser und den im Wasser gelösten Stoffen. Die Reaktionsprodukte dieser Reaktionen reagieren ihrerseits wiederum mit Wasser, aber auch untereinander. Werden Wasser und Zement miteinander vermischt, entsteht ein neues heterogenes System aus einer flüssigen (Wasser) und vielen festen Phasen (Zementbestandteile). Durch Reaktion der einzelnen Phasen miteinander verändert sich das System mit der Zeit. Die Konzentrationsverhältnisse verschieben sich. Wärme wird freigesetzt und Feuchtigkeit wird entzogen. Gleichzei-

tig verändern sich auch die makroskopischen mechanischen Eigenschaften [13]. Bei der Hydratation der Zementminerale entstehen Salzhydrate, basische Salze, einfache und komplexe Hydroxide und andere Verbindungen. Alle diese Stoffe enthalten Wasser, welches in Form von Hydratwasser oder als OH^- -Ionen gebunden vorliegt [14]. Der Zement reagiert sofort bei Kontakt mit dem Anmachwasser. Die Reaktion läuft an der Oberfläche der Zementkörner ab. Folgender allgemeiner Mechanismus der Hydratation ist bekannt und mit wissenschaftlich-technischen Methoden nachgewiesen:

(1) Das Wasser wird an der Oberfläche der Körner adsorbiert und in die Ionen H^+ und OH^- geteilt.

(2) Diese Ionen und ganze Wassermoleküle reagieren mit aktiven Zentren der Kornoberfläche (nur Defekte in der Kristallstruktur sind reaktionsfähig) und bilden Bindungen durch Chemosorption aus.

(3) Ionen werden ausgetauscht - Metallionen gehen in Lösung, Wasserstoffionen werden gebunden. Dadurch gelangen Ca^{2+} , Al^{3+} und Mg^{2+} in das die Zementkörner umgebende Wasser. Es bilden sich erste Kristallisationskeime der Hydratphasen.

(4) Weitere Ionen gehen in Lösung: Unter anderem Ca^{2+} , H_3SiO_4^- und $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, was zur Übersättigung der wässrigen Lösung führt.

(5) Aus der übersättigten Lösung kristallisieren die Hydratphasen. Man spricht von topotaktischem Wachstum.

Die Reaktionen, die zur Bildung der Hydratphasen führen, lassen sich nicht durch einfache stöchiometrische Gleichungen beschreiben, da vielfach Festkörperprodukte unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen bzw. die Umsetzungen über Zwischenstufen verlaufen. Darüber hinaus hängen Art und Menge der Hydratationsprodukte von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung des Zements, die in einem relativ breiten Bereich schwanken kann, sowie unter Umständen auch von sogenannten latent hydraulischen Zuschlagstoffen wie zum Beispiel Flugasche ab. Daraus ergibt sich in Summe ein außerordentlich komplexes Reaktionsgeschehen, das sich einer einfachen Beschreibung entzieht.

Bei der Hydratation von Zementen entstehen vorwiegend Teilchen mit kolloidalen Eigenschaften (Teilchengröße im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-9} m) [15]. Hierauf beruht die Festigkeitsbildung der Zemente. Weniger Bedeutung für die Festigkeitsbildung haben

die makrokristallin gebildeten Phasen des Zementsteines wie Gips und Portlandit, [16], [17].

1.3.1 Hydratation der Einzelphasen

Industriell hergestellter Portlandzementklinker besteht hauptsächlich aus Alit (mit Fremdionen dotiertes Tricalciumsilikat, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$), Belit (mit Fremdionen dotiertes Dicalciumsilikat, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$), Aluminat (Tricalciumaluminat, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{A}$) und Ferrit (Tetracalciumaluminatferrit, $2\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\cdot(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x} = \text{C}_4\text{AF}$ bzw. $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$).

Im Portlandzement ist neben Klinker noch Calciumsulfat in Form von Gips, Anhydrit und/oder Halbhydrat als Erstarrungsregler enthalten [18]. Daneben können unterschiedliche Gehalte an Alkalisulfaten z.B. K_2SO_4 vorliegen.

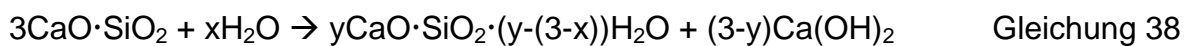
1.3.1.1 Hydratation der Calciumsilikate

Die wesentliche Hydratphase, die bei der Hydratation von auf Portlandzementklinker basierenden Zementen (Ausnahme Tonerdezement) entsteht, und auf der in erster Linie die Festigkeit des gebildeten Zementsteins beruht, ist die Calciumsilikathydratphase CSH. Calciumsilikathydrate entstehen durch Reaktion des Tricalciumsilikats C_3S bzw. des Dicalciumsilikats C_2S mit dem zugesetzten Wasser.



Die in den Gleichungen angegebene chemische Zusammensetzung der Calciumsilikathydrate ist lediglich beispielhaft und kann je nach Reaktionsbedingungen stark schwanken. So hängt z.B. der Calciumgehalt der Hydratationsprodukte von der Menge an zugefügtem Anmachwasser ab. Je mehr Wasser zum Anmachen benutzt wurde, um so geringer ist der Calciumgehalt der Hydrate. Darüber hinaus hängt die Zusammensetzung der Hydratphasen von einer Anzahl weiterer Einflussgrößen ab, von denen die Temperatur, die Mahlfeinheit und natürlich die Zusammensetzung des Zements die wichtigsten sind. Durch Austausch von H_2O durch D_2O fanden Thomas et al. bei Portlandzementleimen mit einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,35 die Summenformel für $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ nach 28 Tagen Hydratation als $\text{C}_{1,7}\text{SH}_{2,1}$ [19], [20]. Ab-

weichend hiervon fanden Allen et al., dass die Menge gebundenes Wasser nur 1,8 Mol beträgt [21]. Andere Autoren ermittelten für die Zusammensetzung eines Calciumsilikathydrats, hergestellt aus reinem C_3S bei einem Wasser/ C_3S -Verhältnis von 0,45, die Bruttoformel $C_3S_2H_3$ [22]. Auf Basis verschiedenster experimenteller Methoden wurden ebenso verschiedene Modelle zur Beschreibung der Reaktionsabläufe und der Strukturbildung der CSH-Phasen aufgestellt (z.B. Powers - Wasserbindung – Kolloid-Theorie, 1960; Taylor – Röntgendiffraktometrie, TGA – Tobermorit/Jennite; Feldmann-Sereda – Stickstoff-Sorption, Hydratationsgrad – Schichten, 1970; Wittmann – Hydratationsgrad – Kolloid-Theorie, 1979) [23]. Nach dem heutigen Kenntnisstand lässt sich die Hydratation von reinem C_3S allgemein so formulieren [24]:



Berliner et al. haben an synthetischem C_3S Untersuchungen zum Bindungsgrad des Anmachwassers bzw. dem Reaktionsgrad von C_3S in Abhängigkeit von der Zeit durchgeführt. Sie konnten nachweisen, dass bis ca. 15 Stunden nach dem Anmischen die Reaktion durch das räumliche Wachstum der CSH-Phasen und somit kinetisch kontrolliert wird. Ca. 20 Stunden nach Reaktionsbeginn wird dann die Wasserbindung und damit die Umsetzung von C_3S durch die Diffusion der Ausgangsstoffe durch eine Schicht aus Reaktionsprodukten begrenzt [25], [26].

Nach neueren Erkenntnissen entsteht bei der Hydratation von Calciumsilikaten ein äußeres und ein inneres Hydratationsprodukt. Während der frühen Hydratation bildet sich CSH aus der Lösung. Es füllt die wassergefüllten Poren zwischen den festen Teilchen der Zementpaste. Dieses äußere Hydratationsprodukt hat eine höhere Porosität als das später entstehende innere Hydratationsprodukt. Letzteres entsteht durch Diffusion von Wasser in das Innere der Calciumsilikatpartikel. Es entsteht an der Stelle der Ausgangsstoffe. Es nimmt die Form der Calciumsilikatpartikel an und bildet eine Hydratationsbarriere, durch die das Wasser hindurch diffundiert.

Bei den für die Herstellung von Mörtel und Beton üblichen Wassermengen ($W/Z = 0,3 \dots 0,6$) liegt das Molverhältnis m (CaO/SiO_2) bei 2,0 und darüber. Es entstehen faserige Kristalle (sogenannte CSH(II)-Phasen). Bei m -Werten von 0,5 bis 1,5 bilden sich plättchenförmig kristallisierende Calciumsilikathydrate (CSH(I)-Phasen). Die Bildung von CSH-Phasen mit geringem Calciumgehalt erfolgt durch Zerfall kalk-

reicher (CaO-gesättigter) Silikate in kalkärmere unter Abspaltung von Wasser und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die Struktur der im Zementstein entstehenden $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z$ -Phasen ist nicht einheitlich. Taylor beschreibt die Hydrate der Calciumsilikate als ungeordnete Schichtstrukturen aus Tobermorit und Jennite [27]. Die exotherme Umsetzung des CaO mit Wasser unter Bildung von Calciumhydroxid ist maßgeblich verantwortlich für die Hydratations- oder Abbindewärme. Sie ist bei der Umsetzung von C_2S mit Wasser wegen des geringeren Anteils an frei werdendem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ deutlich geringer als bei der Hydratation des C_3S [28], [29], [30].

Die Reaktionswärme der Hydratation des C_3S beträgt bis zu 500 kJ/kg. Bei ungenügender Wärmeableitung (z. B. in massiven Bauteilen) kann es dadurch zu einer starken Erhitzung und somit zu thermischen Spannungen kommen. Bei normaler Temperatur und einem Wasser/ C_3S -Verhältnis von 0,5 entsteht zum größten Teil C_2SH_2 . Bei erhöhten Konzentrationen von Alkaliionen (Na^+ und K^+) erhöht sich die Basizität der Lösung, das Löslichkeitsprodukt für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird verringert - es bildet sich $\text{CSH}(\text{II})$. Dagegen reagiert C_3S mit Wasser bei erhöhter Temperatur (80 bis 120 °C) zu $\alpha\text{-C}_2\text{SH}(\text{B})$. [15], [25], [31], [32], [33].

Die Reaktionswärme der Hydratation von C_2S beträgt bis zu 250 kJ/kg. C_2S oder Belit reagiert mit Wasser unter Bildung von $\text{CSH}(\text{I})$. Da bei dieser Reaktion auch sehr viel Calciumhydroxid gebildet wird, erhöht sich das C/S-Verhältnis in den Hydratationsprodukten von 1 auf 1,7; bei erhöhter Temperatur erreicht das Verhältnis C/S in den Hydraten Werte bis 1,7, es bildet sich $\text{C}_{1,85 \text{ bis } 2}\text{SH}_{1,8}$. Im Laufe der Hydratation von C_2S bildet sich um die Belitkristalle eine dünne aber sehr dichte Haut aus Reaktionsprodukten. Dadurch wird die Reaktion stark gebremst und verläuft langsamer als die Hydratation von Alit.

Ein weiterer Grund für die geringere Hydratationsneigung ist eine gegenüber Alit geringere Dichte von Defekten in der Kristallstruktur des Belits. Durch Einbindung weiterer Fremdionen (z. B. Ba^{2+} , P^{5+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} oder Alkalien) kann aber die Anzahl von Defekten und somit die Aktivität angehoben werden.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Hydratationsprodukte von Alit und Belit beeinflusst auch die erreichten Festigkeiten. So ist die Härte von Alitzementstein und die von Belitzementstein, hergestellt bei gleichem Wasser/Silikat-Verhältnissen, im Alter von 28 Tagen trotz unterschiedlicher Hydratationsgrade fast

gleich. Dadurch erklärt sich, warum kalkärmere, also belitreichere Zemente eine stärkere Nacherhärtung, d. h. Festigkeitszuwächse nach der Normerhärtung von 28 Tagen, aufweisen. [34]

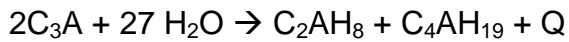
In kalorimetrischen Untersuchungen zeigten Ludwig und Singh [35], dass die Hydratation in mehreren Stadien abläuft und dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion wechselt. Nur in sehr frühen Abschnitten, speziell in der Akzelerations-Periode (9 h nach dem Anmachen bei 5 °C bzw. 2 h bei 45 °C) konnte der Mechanismus eindeutig als Reaktion 1. Ordnung bestimmt werden. Für diesen Abschnitt wird eine Aktivierungsenergie von 54,4 kJ/mol angegeben. Später geht der Mechanismus in eine durch Diffusion kontrollierte Reaktion über. Für diesen Abschnitt wird eine Aktivierungsenergie von 17,2 kJ/mol angegeben.

In den ersten Phasen, speziell in der Akzelerationsperiode werden vor allem Phasen aus den Calciumsilikaten in das Porenwasser gelöst. Aus der Porenlösung fallen zwischen den Klinkerteilchen CSH-Phasen aus (äußeres Hydratationsprodukt). Sobald die Poren zwischen den Klinkerteilchen mit Hydratphasen gefüllt sind, beginnt Wasser durch Diffusion kontrolliert immer weiter in das Innere der verbliebenen ausgelaugten Struktur der Calciumsilikate einzudringen, das Mineral hydratisiert von innen (inneres Hydratationsprodukt). Durch die unterschiedlichen Löslichkeiten von Ca^{2+} und Kieselsäure werden diese ungleichmäßig in äußeres und inneres Hydratationsprodukt eingebaut. Das C/S-Verhältnis des inneren Hydratationsprodukts ist deutlich geringer als beim äußeren Hydratationsprodukt.

Nach Paulini [36] wird in der Ruheperiode Volumenarbeit verrichtet, das System quillt, wobei Wärme aufgenommen wird, also im Gegensatz zu den kalorimetrischen Untersuchungen anderer Autoren die Wärmefreisetzung nicht gegen 0 zurückgeht, sondern Wärme vom System aufgenommen wird. Paulini begründet diesen Effekt mit Lösungsvorgängen, bei denen Wasser zwischen die Kristallgitter der Ausgangsstoffe eingelagert wird.

1.3.1.2 Hydratation von Calciumaluminaten

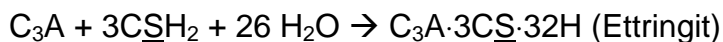
C_3A reagiert sehr aktiv mit Wasser unter Bildung von Calciumaluminathydraten verschiedener Zusammensetzung. Zu Beginn der Reaktion läuft folgende Reaktion ab, bei der C_3A in eine kalkärmere und eine kalkreichere Hydratphase reagiert:



Gleichung 39

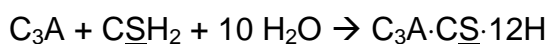
Die Reaktionswärme der Umwandlungen nach dieser Gleichung beträgt bis zu 1200 kJ/kg. Die Umsetzung erfolgt nicht immer einheitlich. So ist die Bildung von C_4AH_{19} in Verbindung mit $Al(OH)_3$ (Gibbsit) beobachtet worden [37]. Die sich bildenden Kristalle der Aluminathydrate sind instabil und gehen in jedem Fall in die kubische (stabile) Form des C_3AH_6 (Katoit) über. Die Hülle aus plättchenförmigen Hydrat-aluminaten C_2AH_8 und C_4AH_{19} ist sehr durchlässig und behindert das Vordringen des Wassers kaum. Daher werden mit reinem C_3A nach einem Tag Hydratationsgrade von 70 bis 80% erreicht. Bei erhöhter Temperatur bildet sich aus C_3A und Wasser sofort kubisches C_3AH_6 ohne den Umweg über die schichtförmig aufgebauten Zwischenprodukte. Durch die Temperaturerhöhung wird die Rekristallisation der Aluminathydrate begünstigt, was zu Festigkeitsverlusten führt.

Bei der Hydratation eines C_3A - Gips - Gemisches kann in den ersten 10 Minuten nach der Wasserzugabe immer die Bildung von nadelförmigen Ettringitkristallen nach folgender Gleichung beobachtet werden:



Gleichung 40

Ist die Sulfatkonzentration geringer als 0,889 g SO_3/g C_3A , so bildet sich Monosulfat:



Gleichung 41

Erst bei Unterschreitung des für diese Reaktion notwendigen stöchiometrischen Verhältnisses von 0,296 g SO_3/g C_3A bilden sich entweder gemischte Hydroxidsulfathydrate z.B. der Zusammensetzung $Ca_4Al_2O_6(OH)_{0,5}(SO_4) \cdot xH_2O$, oder die reinen Aluminathydrate [37], [38].

Auf der Bildung von Ettringit beruht die Regulierung des Erstarrens von Zement (sogenanntes Rückstiefverhalten) mittels der Sulfatzugabe. Durch die schnelle Reaktion des C_3A mit Gips und Wasser werden die Klinkerteilchen mit einer Ettringitschicht bedeckt und an der Hydratation gehindert. Erst mit der Zeit wird diese Hülle brüchig, so dass die Reaktion fortlaufen kann. Neuere Untersuchungen mit dem ESEM zeigen diese Erscheinung nicht. Vielmehr wachsen nur aus den C_3A -Phasen

Ettringitkristalle. Das heißt, nur C_3A wird in seiner Hydratation gehemmt. Nachdem alles Sulfat aus der Lösung gebunden ist, beginnt der Ettringit sich in Monosulfat umzubilden [39], [40], [41].

In Untersuchungen zur Reaktion von reinem C_3A mit Gips fand Tenoutasse [42], dass die Hydratation des Calciumaluminats durch Diffusion limitiert wird. Begründet wird diese Aussage durch die Temperaturabhängigkeit der thermischen Effekte und der Erfüllung der Abhängigkeit gemäß der Arrhenius-Gleichung. Es wird eine Aktivierungsenergie von 50 kJ/mol für das System $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ angegeben.

1.3.1.3 Hydratation von Calciumferrit und –alumoferrit

Die Ferritphase liegt im Zement als Mischkristall mit den beiden Grenzzusammensetzungen C_3A bzw. C_2F vor. Die tatsächliche Zusammensetzung wird deshalb am besten durch die Formel $C_2(A,F)$ wiedergegeben. Die für die Ferritphase häufig verwendete Bezeichnung C_4AF gibt somit nur einen Sonderfall wieder, bei dem exakt die Hälfte aller Al^{3+} -Gitterplätze durch Fe^{3+} besetzt ist.

Die Struktur der Calciumalumoferrite ähnelt derjenigen der Calciumaluminatminerale. Einzelne Gitterpositionen des Al_2O_3 sind jedoch durch Fe_2O_3 besetzt. Dadurch sind die Abmessungen der Elementarzelle und die Gitterenergien verändert. Die Hydratation dieser Minerale verläuft ähnlich derjenigen der Calciumaluminatminerale. Tetracalciumaluminatferrit, C_4AF , setzt sich allerdings deutlich langsamer mit Wasser um als C_3A , bildet aber ähnliche Hydratationsprodukte. Die Hydratation von Calciumaluminatferrit wird sehr stark von Zusätzen bzw. der Zusammensetzung der wässrigen Lösung bestimmt. In ihnen ist das Al_2O_3 teilweise durch Fe_2O_3 ersetzt [39], [43], [44], [45], [46].

1.3.1.4 Hydratation anderer Zementbestandteile

Neben den Hauptphasen des Klinkers kommt noch eine Reihe weiterer Phasen im Zement vor, die mit Wasser reagieren. Im Klinker liegen zum Teil geringe Mengen freien Calcium- und Magnesiumoxides vor. Diese Oxide bilden bei Kontakt mit Wasser in sehr kurzer Zeit Hydroxide. Im Zement enthaltene Salze, sowohl aus dem Klinker (Alkalisalze) als auch aus dem Sulfatträger (Calciumsulfat) werden in Wasser gelöst und bei Übersättigung als Hydrate der Salze ausgefällt. Zusätze, wie glasige Hochofenschlacke, puzzolanische Flugasche u.a. reagieren mit Wasser allein kaum [37].

1.3.2 Hydratation der komplexen Mischung Zement

Bei der zeitgleichen und räumlich gemeinsamen Reaktion mehrerer Zementbestandteile können sich die Reaktionen gegenseitig beeinflussen. Nach dem Prinzip von Le Chatelier können sich die Reaktionen durch Bildung gleicher Reaktionsprodukte gegenseitig verzögern. Durch den Verbrauch von Reaktionsprodukten durch eine Reaktion oder eine Folgereaktion können andere Reaktionen beschleunigt werden.

Bei der Hydratation der komplexen Mischung Zement haben beide Erscheinungen ihren Platz. Alle Calciumsilikate bilden bei der Reaktion mit Wasser Calciumhydroxid. Gleichzeitig spielt die Partikelform und -größe der Zementbestandteile eine wesentliche Rolle für die Geschwindigkeit der Hydratation [47]. Da die wässrige Phase schnell mit Calciumhydroxid gesättigt ist, konkurrieren die Hydratations-Reaktionen der Silikate miteinander. Bei der Hydratation der Calciumaluminat- und -alumoferrite wird dagegen Calciumhydroxid verbraucht. Dadurch können diese Reaktionen wiederum die Gesamtreaktion der Silikathydratation beschleunigen.

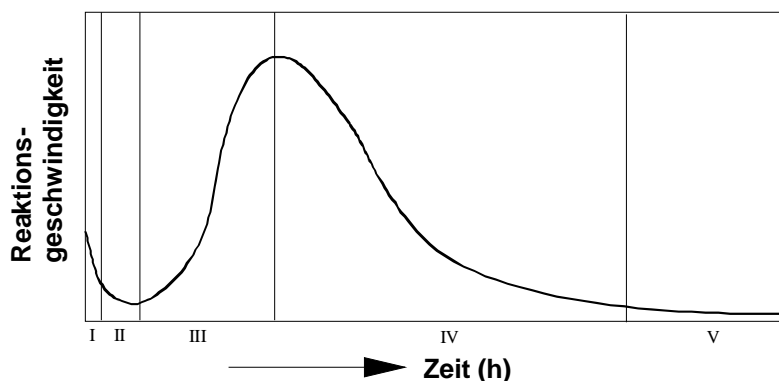


Abbildung 1: Zeitlicher Verlauf der Wärmefreisetzung bei der Zementhydratation nach Kondo und Ueda [48]

Zeitlich läuft die Reaktion von Zement wie in Abbildung 1 dargestellt ab. Die einzelnen Perioden werden durch folgende Erscheinungen charakterisiert [49]:

I. Induktionsperiode (0 bis 0,5 h): Die Oberfläche der Klinkerteilchen überzieht sich mit einer gelartigen Schicht aus Hydratationsprodukten. Dadurch wird der Zutritt von Wasser behindert. Die weitere Reaktion der Zementbestandteile wird stark verlangsamt. Bei der Benetzung der Zementteilchen mit Wasser wird Energie freigesetzt. Dadurch ist in dieser Zeit eine starke Wärmeentwicklung nachweisbar, die von

der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung und der Gestalt und Größe der reaktiven Oberfläche der Teilchen abhängig ist. Bei einer Modifikation des Anmachwassers mit z.B. Salzen wird die Benetzung und damit die Dynamik und der Betrag der Energiefreisetzung beeinflusst.

II. Dormante Periode (0,5 bis 5 h): Die Geschwindigkeit der Reaktion geht von einer kinetischen Kontrolle in eine Diffusionskontrolle über. Es bilden sich erste Kristallisationskeime der Silikathydrate im Gel. Unterhalb einer kritischen Größe der Keime ist ihr Zerfall thermodynamisch sinnvoller als ihr Wachstum, da in diesem Stadium die Oberflächenenergie größer ist als der Energiegewinn beim Übergang in einen stabilen Zustand. Ab der kritischen Größe jedoch ist das Kristallwachstum energetisch sinnvoller. Die gesamte Änderung der freien Energie des Mikrosystems ΔF ist gleich der Differenz der Änderung der Oberflächenenergie und der Änderung der Energie im Zusammenhang mit der Änderung der freien Energie des Volumens beim Übergang vom flüssigen in den kristallinen Zustand:

$$\Delta F = 4\pi r^2 \Delta f_s - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_v \quad \text{Gleichung 42}$$

Dabei ist r der Radius des Keims; Δf_s die Änderung der freien Energie je Flächeneinheit der Phasengrenzfläche und Δf_v die Änderung der freien Energie der Phasenumwandlung je Volumeneinheit. Bei der Bildung kleiner sphärischer Kristallkeime überwiegt der rechte Term. Mit dem Wachstum der Keime wird dieser Term immer größer. Ab einer kritischen Größe jedoch beginnt der linke Term den rechten zu überwiegen – die Keime sind stabil und fangen an zu wachsen [14].

Die Kristalle wachsen, was zu Spannungen im Gel und zu Rissen führt. Dadurch gelangt erneut Wasser an die Oberfläche der Klinkerteilchen.

III. Akzelerationsperiode (5 bis 10 h): Die Kristalle wachsen weiter und verhindern die erneute Bildung einer dicht schließenden Gelschicht um die Zementteilchen.

IV. Dezelerationsperiode (10 bis 20 h): Langsam verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Kristalle der Calciumsilikathydrate weisen eine Größe von nur 0,1 μm auf.

V. Finalperiode (20 h bis 1 Jahr): Alle Reaktionen klingen ab.

Die Kristallitgröße der Klinkerphasen, speziell von C_3S , hat bis zu einer kritischen Größe von ca. 30 μm keinen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion. Die Geschwindigkeit der Umsetzung in den aktiven Abschnitten korreliert dagegen mit der Teilchengröße [50].

Nach ca. einem Jahr haben die Kristalle der silikatischen Hydratphasen noch immer nur eine Größe von wenigen Mikrometern. Damit besitzen sie eine sehr große spezifische Oberfläche (gesamte Oberfläche aller Teilchen in einem Gramm Material) von 350 bis 450 m^2/g . Zum Vergleich - Zement hat eine spezifische Oberfläche von nur 0,3 bis 0,4 m^2/g . Dementsprechend sind auch die Hydrate sehr feinkörnig. Darauf beruht auch ihre festigkeitsbildende Wirkung: Durch Verzahnen der nadelförmigen Teilchen werden diese wie bei einem Klettverschluss miteinander verbunden. Je kleiner und dünner die Kristallnadeln, desto größer die Festigkeit. Allerdings ist für die Ausbildung eines festen Zementsteines die Überbrückung der Porenräume zwischen den Teilchen notwendig. Daher steigt die Festigkeit des Zementsteines erst mit dem Anwachsen der Kristallgröße über die Porengröße [37].

Die Hydratation der Zementbestandteile verlangsamt sich immer weiter, kommt jedoch auch nach langer Zeit nicht zum Stillstand. Jung [51] führte Untersuchungen zum Hydratationsgrad von Zement nach 40 Jahren Hydratationsdauer durch. Es zeigte sich, dass auch nach dieser Zeit etwas über 2 % nicht hydratisierter Bestandteile im Zementstein zu finden sind [52], [53].

Die Anteile der einzelnen Zementphasen und -bestandteile bestimmen den Erhärtungsverlauf. Eine Erhöhung des Anteils an C_2S führt zu einer deutlichen Verlangsamung der Erhärtung. Dieser Einfluss ist im frühen Hydratationsstadium (1 bis 7 Tage) stärker ausgeprägt. Zu späteren Zeitpunkten ist der Einfluss höherer Belitgehalte dagegen positiv. Die Kristallitgröße von Belit hat nur geringen Einfluss auf die Kinetik des Erstarrens und der Festigkeitsentwicklung der Zemente.

Eine Erhöhung des Anteils an C_3S hat deutlich komplexere Auswirkungen auf die Hydratation des Zements. Zum einen wird bei der Reaktion von Alit mit Wasser sehr viel Calciumhydroxid freigesetzt. Dadurch wird die flüssige Phase im Zementleim mit Ca^{2+} -Ionen gesättigt und übersättigt. Dies verlangsamt nach dem Prinzip von Le Chatelier die Hydratation der anderen Klinkerphasen. Zum anderen werden bei der Hydrolyse von C_3S Silikathydrate mit ähnlicher stöchiometrischer Zusammensetzung

wie bei C_2S , jedoch mit anderem Calcium/Silizium-Verhältnis gebildet. Weiterhin hydratisiert C_3S sehr schnell. Dadurch verlieren die Zementteilchen ihren Zusammenhalt, was die Zersetzung weiter beschleunigt. Somit ist in den frühen Erhärtungsstadien (1 bis 7 Tage) ein deutlicher Festigkeitszuwachs zu beobachten. Andererseits werden durch die schnellere Abreaktion der Zementteilchen auch die Trägerpunkte des wachsenden Zementsteines, die nicht hydratisierten Zementbestandteile vernichtet, wodurch ein schnelleres Erstarren des Leimes ausbleibt. Im späteren Verlauf der Erhärtung führt ein erhöhter Alitanteil in jedem Fall zu Festigkeitsgewinn.

Das schnell hydratisierende reine C_3A verhält sich im Zement ähnlich. Die Kristalle des Calciumaluminathydrats, welches sofort bei Kontakt mit Wasser gebildet wird, binden große Mengen an Wasser durch chemische Bindung wie durch Adsorption. Dadurch steift der Zementleim deutlich an, was gewöhnlich durch eine Erhöhung des Wasser/Zement-Verhältnisses ausgeglichen wird. Dadurch wie durch die geringe Eigenfestigkeit der Kristalle des Calciumaluminathydrates wird die Festigkeit des Zements negativ beeinflusst.

Ähnlich wie erhöhte Anteile von C_2S und C_3S , führt auch die Erhöhung des Anteils an C_4AF zu keiner Änderung des Widerstandes beim Mischen des Leimes. Auch die erzielten Festigkeiten in den frühen Erhärtungsstadien zeigen ähnliche Tendenzen wie bei Zugabe von C_2S und C_3S . Im späteren Verlauf der Erhärtung wird die geringere Hydratationsneigung von C_4AF jedoch deutlich [54].

Die Festigkeit des Zementsteins, der sich aus polymineralen Bestandteilen zusammensetzt, folgt nicht dem additiven Gesetz. Man kann daher die Festigkeit der Zemente nicht aus den Einzelfestigkeiten der einzelnen Mineralphasen berechnen. Die Festigkeit des Zementsteines wird zusätzlich durch seine physikalische Struktur bestimmt. Limitiert wird die Festigkeit durch die neu gebildeten festen Phasen und vor allem durch seine Porosität, meist jedoch durch beide [16], [54], [55], [56], [57], [58], [59], [60].

Nicht zuletzt hat das Wasser/Zement-Verhältnis wesentlichen Einfluss auf die Reaktion. Durch einen Verdünnungseffekt wird bei Erhöhung des Wasseranteils der Anteil der Klinkerphasen verringert. Andererseits werden die Konzentrationen der in der flüssigen Phase gelösten Stoffe bei Änderung des Wasseranteils im System we-

sentlich verändert. Folglich wird die Kinetik der Zementhydratation deutlich beeinflusst [61].

1.3.3 Modellierung der Hydratation von Zement

Teilreaktionen der Hydratation von Zement wurden in der Literatur beschrieben. Avrami beschrieb die Hydratation von Zement während der Dormanten Periode und der Akzelerationsperiode als kinetisch bestimmt mit [62], [63]

$$-\ln(1-\alpha) = [k(t-t_0)]^m \quad \text{Gleichung 43}$$

Die Dezelerationsperiode wird mit der Jander-Gleichung als Diffusions-kontrolliert beschrieben [64]:

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k_D \quad \text{Gleichung 44}$$

Die Hydratation wird von Bentz auf Basis der zur Verfügung stehenden wasser-gefüllten Poren (ϕ_w) [61]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k_1 \phi_w(t) \quad \text{Gleichung 45}$$

Andere Modelle beziehen die Kinetik der Hydratation auf die Änderung des Radius der idealisierten Zementpartikel oder der Partikelradienverteilung [65], [66], [67].

Odler et al. untersuchten die Porenstruktur im Laufe der Hydratation von Portlandzementen und die daraus folgende Festigkeitsentwicklung [68]. Nonat et al. entwickelten ein räumliches Modell der Hydratationsreaktionen von Zement [69]. Geiker modellierte das chemische Schwinden im Laufe der Hydratation von Zement [70].

Auf Basis dieser Arbeiten entwickelte Bentz eine Computersimulation der Hydratation von Portlandzement [71]. Er verarbeitet bei dieser Modellierung neben den prinzipiellen Mechanismen aus der ihm zur Verfügung stehenden Literatur ebenso die Partikelgrößenverteilung der einzelnen Phasenbestandteile von Portlandzement aus Bildern der Rasterelektronenmikroskopie [72]. In späteren Versionen bindet er weitere Hauptbestandteile von Zement, wie Hüttensand und Flugasche mit ein [73]. Jedoch verwendet Bentz in seinen Modellen empirische Formeln für die Beschreibung

der kinetischen Abläufe, die er an zwei ausgewählten Portlandzementen mit isothermer Kalorimetrie kalibriert hat. Die Modellierung liefert somit plausible Beschreibungen der Entwicklung der Struktur von Zementstein. Sie basiert jedoch auf der Freisetzung der Hydratationswärme, nicht auf den chemischen und mineralogischen Prozessen. Die relativ gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Modellierungen von Bentz beruht auf einem sehr aufwendigen, zum Teil empirischen Modell. Ein ähnliches Modell beschreiben Navi et al. in [74].

Einen anderen Weg der Modellierung der Hydratation von Zement beschreiben Matschei et al. [75]. Auf Basis grundlegender thermodynamischer Daten, wie Löslichkeiten und freie Gibbs'sche Energien, bestimmen sie die thermodynamisch stabilen Phasen im Gleichgewichtszustand. Durch schrittweise (empirische) Freigabe von Teilsystemen wird der Prozess der Hydratation von Zement simuliert [76].

2 Methoden zur Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeit

Der zeitliche Ablauf chemischer Reaktionen kann mit Hilfe der Reaktionsdauer charakterisiert werden. Darunter wird die Zeit verstanden, nach der eine Reaktion nach außen hin beendet ist, bzw. nach der sich ein chemischer Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Die Reaktionsdauer kann, je nach Art der Reaktion, von verschiedenen Faktoren abhängen:

- Art der beteiligten Stoffe
- Größe der reaktiven Oberfläche (Feinheit)
- Konzentration der beteiligten Stoffe
- Temperatur
- Katalysatoren
- Licht
- Druck
- Lösungsmittel

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird als Verhältnis von Stoffmengenänderung je Zeitintervall beschrieben [6]:

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \text{Gleichung 46}$$

2.1 Stoffmengenbestimmung

2.1.1 Chemische Methoden

Die Konzentration eines Stoffes kann u.a. direkt chemisch z.B. durch Titration, Gravimetrie o.a. Methoden bestimmt werden. Allen chemischen Verfahren gemeinsam ist, dass der zu analysierende Stoff ganz oder teilweise aus dem reagierenden System entfernt bzw. das System aufgeteilt wird. Dadurch werden für längere Beobachtungen einer Reaktion große Anzahlen von Proben bzw. große Probemengen benötigt.

Der Zeitaufwand für chemische Analysen ist hoch. Aufgrund der in vielen Fällen notwendigen Probenvorbereitung erfolgt die Bestimmung z.T. zeitlich sehr verzögert. Reproduzierbarkeit und Genauigkeit sind beeinträchtigt.

2.1.2 Physikalische Methoden

Bei der Betrachtung dynamischer Systeme werden heute fast ausschließlich physikalische Methoden zur Bestimmung der Stoffmengenkonzentration verwendet. Alle verwendbaren physikalischen Methoden beruhen auf der Messung physikalischer Parameter, die in einem mathematischen Zusammenhang mit der Konzentration stehen. Die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) ist ein Beispiel für ein physikalisches Verfahren zur direkten Stoffmengenbestimmung. Moderne Analysengeräte und Computer erlauben eine schnelle Messung und quantitative Auswertung von Röntgenbeugungsanalysen. Dieses Verfahren eignet sich für die quantitative Verfolgung der Hydratation von Zementen [77], [78].

2.2 Indirekte Methoden

Bei diesen Methoden wird nicht die Stoffmengenkonzentration, sondern deren Änderung bestimmt. Man bedient sich hierzu meist physikalischer Größen, die proportional zur Änderung der Stoffmenge einer oder mehrerer Komponenten des Systems sind. Im Folgenden sind einige für die Zementtechnologie relevante Beispiele aufgeführt.

2.2.1 Kalorimetrie

Wie in Pkt. 1.2.1 beschrieben zeigen die meisten Reaktionen einen thermischen Effekt. Diese Wärmemenge ist spezifisch für jede stöchiometrische Umsetzung. Das heißt, aus der freigesetzten oder aufgenommenen Wärme kann auf die umgesetzten Stoffmengen, nicht jedoch direkt auf die Konzentrationen eines Stoffes geschlossen werden. Der Wärmefluss aus einem System oder in ein System ist somit proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit [79], [80], [81], [82].

Die Bestandteile von Zement setzen bei ihrer Reaktion mit Wasser teilweise beträchtliche Wärmemengen frei. Somit ist die Kalorimetrie sehr gut geeignet, die Geschwindigkeit der Hydratationsreaktion von Zement zu beschreiben. Jedoch ist dieses Verfahren nicht selektiv für einzelne Stoffe im Mehrstoffsystem Zement. Damit ist diese Methode nicht geeignet, die Reaktion einzelner Bestandteile des Zements mit Wasser im Beisein anderer Bestandteile sowie deren Hydratationsprodukte aufzuzeichnen.

2.2.2 Festigkeitsprüfung

Durch die chemische Reaktion des Zementes mit Wasser erstarrt und erhärtet das System Zement-Wasser. Somit ist auch die Entwicklung der mechanischen Festigkeit ein Ergebnis der Menge der umgesetzten Ausgangsstoffe.

Allerdings haben sehr viele Randbedingungen einen wesentlichen Einfluss auf die Festigkeit des Zementsteines. So spielen physikalische Parameter, wie die Packungsdichte des Gefüges aus Zementteilchen und Wasser, die Filmbildung des Wassers auf der Oberfläche einzelner Teilchen und damit den mechanischen Verbund zwischen Kristallen, Kapillarkräfte durch Austrocknungs- bzw. Durchfeuchtungsprozesse eine nicht zu vernachlässigende Rolle.

Die Größe des Einflusses dieser Parameter kann nur unzureichend kontrolliert werden. Die Festigkeitsentwicklung ist ein Ausdruck des Verbundes innerhalb des Gesamtsystems aller Zementbestandteile, deren Hydratationsprodukten und Wasser (und gegebenenfalls inerter Zusätze). Sie ist also ebenfalls nicht selektiv. Mit ihrer Hilfe kann nicht auf die Umsetzung einzelner Komponenten geschlossen werden.

3 Problemstellung

Die Hydratation von Zement ist ein sehr komplexer Prozess. Viele physikalische, chemische und mineralogische Umwandlungen laufen zeitgleich wie auch nacheinander ab. Schon geringfügige Änderungen der inneren wie auch äußeren Reaktionsbedingungen verändern den Verlauf und vor allem die Dynamik der Hydratation und der Festigkeitsentwicklung des Zementsteines.

Um für den Anwender möglichst gut brauchbare Bindemittel zu erzeugen, ist es der Wissenschaft seit Anbeginn ein Anliegen, die Mechanismen der Erhärtung von Zement zu erforschen. Auf Grund der Konsistenz von Zementleim im Anwendungszustand – einer steifen Paste, welche mit der sie umgebenden Atmosphäre in Wechselwirkung tritt – ist es jedoch schwierig, den Prozess der Hydratation von Zement zu beobachten. Gleichzeitig geben aber Momentaufnahmen (unterbrochene Reaktionen) nur einen sehr begrenzten Einblick in die zeitlichen Verläufe der Umwandlungen. Zur Untersuchung der Umsetzungsgeschwindigkeit und –raten wurden daher zumeist indirekte Methoden, wie die Messung des ungebundenen Wassers oder die Wärmeentwicklung im reagierenden System, angewendet [83]. Diese Kenngrößen ergeben sich jedoch oft aus den überlagerten Signalen mehrerer Reaktionen.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ist es möglich, zerstörungsfrei und quantitativ Phasengehalte von Materialien zu ermitteln. Moderne Geräte erlauben eine schnelle Erfassung des gesamten für die Reaktion relevanten Bereichs. Mit Hilfe der Quantifizierung nach Rietveld wird die Analyse deutlich sicherer als bei der Quantifizierung mit Peak/Untergrund-Verhältnissen. Die quantitative Rietveld-Diffraktometrie ist heute eine sehr zuverlässige Methode für die Verfolgung der Hydratation von Zement. Copeland und Kantro untersuchten auf diese Weise die Reaktion von Portlandzementen in Abhängigkeit vom Wasser/Zement-Verhältnis im Zeitraum von 1 Tag bis 6,5 Jahre [84]. Hierbei ergab sich, dass die Umsetzungsraten bei höherem Wasserangebot höher lagen. Die kalorimetrische Untersuchung unterstützt diese Aussage. Locher fand bei der Verwendung von reinem C_3S jedoch, dass die Hydratation bei geringeren Wasser/Zement-Verhältnissen schneller abläuft [85].

Diese Arbeit soll deshalb einen Beitrag zur Aufklärung des zeitlichen Verlaufs der stofflichen Umwandlungen im erhärtenden Zementleim leisten. Ziel ist es, die Verläufe der Gehalte einzelner der bei der Zementhydratation verbrauchten und gleichzeitig

neu gebildeten Mineralien zu bestimmen und durch Anwendung bekannter Geschwindigkeitsgesetze die Reaktionskinetik mathematisch zu beschreiben. So soll der Reaktionstyp (Ordnung) der entsprechenden Umwandlung aufgeklärt werden. Hauptanliegen dieser Arbeit war die kinetische Betrachtung der Reaktion der einzelnen Bestandteile der Zemente mit XRD. Die Ergebnisse sollen mit den bekannten stöchiometrischen Formeln und kinetischen Beschreibungen der Prozesse basierend auf anderen Methoden (z.B. der Wärmeflusskalorimetrie) verglichen werden.

Es wird versucht, die einzelnen durch Röntgendiffraktometrie bestimmten Phasengehalte jeweils einem der in Tabelle 2 dargestellten Gesetze zuzuordnen.

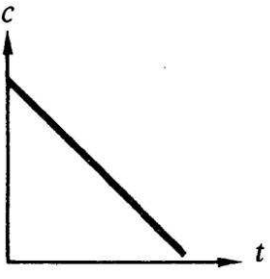
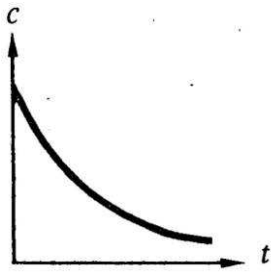
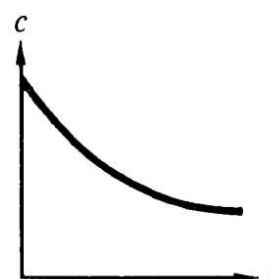
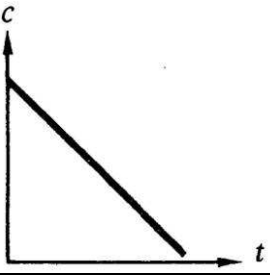
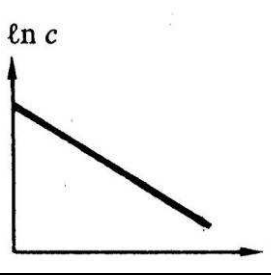
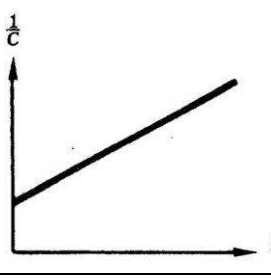
Zeitgesetz	0. Ordnung	1. Ordnung	2. Ordnung
Konzentrations-Zeit-Diagramm (c-t-Diagramm)	$c = c_0 - k \cdot t$ 	$c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ 	$c = \frac{c_0}{c_0 \cdot k \cdot t + 1}$ 
Überprüfung der Ordnung			
Geschwindigkeitskonstante k	$k = \frac{c_0}{2 \cdot t_{1/2}}$	$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$	$k = \frac{1}{c_0 \cdot t_{1/2}}$

Tabelle 2: Übersicht zu den Geschwindigkeitsgesetzen chemischer Reaktionen 0. bis 2. Ordnung

Die Hydratation von Zement stellt dessen chemische Reaktion mit Wasser dar. Für die Charakterisierung der Dynamik dieses Prozesses wurden verschiedene Verfahren angewendet. Hierzu wurden Zementleime aus Wasser und Zement hergestellt. Als Zemente wurden verschiedene Portland- und Hochofenzemente der Fes-

tigkeitsklassen 32,5 sowie 42,5 verwendet. Das Anmischen der Zementleime erfolgte bei verschiedenen W/Z-Werten. Eine Aufstellung der untersuchten Systeme ist in Tabelle 8 gegeben. Diese wurden in einen mit einer Folie verschlossenen Probenträger aus Edelstahl präpariert. Die Veränderung der Gehalte der Minerale im untersuchten System wurde mit Röntgendiffraktometrie durch die Folie hindurch gemessen. Eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit der Ergebnisse war, dass der Zementleim einerseits kaum Wasser infolge Diffusion durch die Folie verliert und gleichzeitig kein CO₂ aus der Luft aufnehmen konnte. Demzufolge kam der Folienauswahl große Bedeutung zu. Als Folien wurden sowohl Mylar als auch Polycarbonat verwendet.

4 Analytische Methoden

4.1 Methanol-Salicylsäure-Auszug

Bei diesem Anreicherungsverfahren für die Aluminate wird die Tatsache genutzt, dass Calciumsilikate in Salicylsäure löslich sind, Calciumaluminate und –alumoferrite jedoch nicht. Ebenfalls nicht in Lösung gehen Calciumsulfate. Um Verluste durch Hydratation zu vermeiden, wird der Auszug nicht im wässrigen, sondern im alkoholischen Milieu durchgeführt. Der Rückstand des Salicylsäureauszugs erlaubt meist eine besonders genaue quantitative Bestimmung des C₃A-Gehalts im Zement.

Folgende Methodik wurde angewendet:

7,500 g ± 0,001 g Klinker oder Zement werden auf der Analysenwaage eingewogen und zusammen mit 270 mL ± 1 mL Methanol-Salicylsäure-Gemisch (5:1) in eine Standard-Rührapparatur gegeben. Das Gemisch wird mittels einer Heizhaube und Vorschaltgerät auf 60 °C ± 3 °C erhitzt und 1 Std. unter Rühren am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf der Zeit wird die Suspension an der Luft abgekühlt und über einen Membranfilter aus PES (0,45 mm) in einer Saugnutsche mittels Wasserstrahl-Pumpe abfiltriert. Hierbei wäscht man mit ca. 200 mL Methanol nach. Das Filtrat kann verworfen werden.

Filterkuchen und Membranfilter werden der Nutsche entnommen und anschließend im Exsikkator getrocknet. Am darauf folgenden Tag wird der Filterkuchen vom Filter abgekratzt und in einem vorher auf 0,001 g genau gewogenen Gefäß ausgewogen [86].

4.2 Borsäure-Auszug

Calciumaluminate sind in wässriger Zuckerlösung löslich, Calciumalumoferrite jedoch nicht. Somit können aus den nach 4.1. hergestellten Präparaten die Calciumaluminate abgetrennt werden.

Folgende Methodik wurde angewendet:

In einen 500 mL Stand-Rundkolben werden 100 mL ± 1 mL einer 2,5 %-igen wässrigen Borsäurelösung vorgelegt und mit 1,000 g ± 0,001 g Material aus dem Methanol-Salicylsäure-Auszug versetzt. Anschließend werden noch 250 mL ± 1 mL Bor-

säurelösung (2,5 %) dazu gegeben, das Gefäß mit Stopfen versehen und das Gemisch 1 Std. lang mit einem Schüttler durchmischt.

Danach wird das Gemisch mit einem Weißbandfilter (evtl. vorher mit Borsäurelösung (2,5 %) anfeuchten) unter Zuhilfenahme einer Saugnutsche und Wasserstrahlpumpe abfiltriert. Mit ca. 200 mL 2,5 %-iger Borsäurelösung und ca. 200 mL 10 %-iger Zuckerlösung wird nachgewaschen. Das Filtrat kann verworfen werden.

Filterkuchen und Filter werden der Nutsche entnommen und 1 Tag im Exsikkator getrocknet. Nach 24 Std. wird der Filter verascht und der Rückstand bei 950 °C geglüht. Das gewonnene, abgekühlte Material wird dann mit einem Achat-Mörser pulverisiert und in einem vorher auf 0,001 g genau gewogenen Gefäß ausgewogen und die Ausbeute berechnet.

4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, deren Wellenlänge kürzer ist als die des sichtbaren Lichtes und in der Größenordnung atomarer Abstände in Kristallen liegt (ca. 100 pm). Sie bilden die Grundlage für eine Reihe verschiedener Untersuchungsverfahren. In dieser Arbeit wurden die Röntgenbeugungsanalyse oder Röntgendiffraktometrie (x-ray diffraction - XRD) und die Röntgenfluoreszenzanalyse (x-ray fluorescence – XRF, Pkt. 4.4) angewendet.

Werden Elektronen regelmäßig angeordneter Atome innerhalb eines Kristalls durch Röntgenstrahlen zu periodischen Schwingungen angeregt, so entsteht eine Vielzahl von Strahlungsquellen derselben Frequenz und Wellenlänge wie die einfallende Strahlung. Von jedem Elektron breiten sich kugelförmig Wellenfronten aus, die sich überlagern und Anlass zum Auftreten von Interferenz-Erscheinungen geben. Damit bei der Beugung von Wellen an einem Gitter Verstärkung auftreten kann, müssen ganz bestimmte geometrische Bedingungen erfüllt sein, die mit Hilfe der drei Laue-Gleichungen oder der Bragg'schen Reflexionsgesetze beschrieben werden können.

Bragg ging von der Voraussetzung aus, dass Kristalle aus Ebenen aufgebaut sind, die mehr oder weniger dicht mit Atomen besetzt sind und die stets von gleichwertigen parallelen Ebenen in einem konstanten Abstand d (Netzebenenabstand) begleitet werden. Trifft ein Röntgenstrahl auf eine Netzebene im Kristall, so erfolgt Beugung (Reflexion). Der Röntgenstrahl durchdringt im Allgemeinen einige Millionen

Netzebenen, bis er gänzlich absorbiert wird. An jeder einzelnen Netzebene wird dabei ein Teil der Strahlung reflektiert. Es tritt dadurch eine Überlagerung von Wellen auf, wobei sich die Wellen in ganz bestimmten Richtungen, die durch geometrische Bedingungen festgelegt sind, verstärken, während in allen anderen Richtungen Auslöschung erfolgt.

Nach den Gesetzen der Reflexion werden die Wellen im gleichen Winkel von der Reflexionsebene abgestrahlt, in dem sie auf die Ebene auftreffen. Beim Auftreffen (nahezu) paralleler gleichphasig schwingender Strahlen auf Ebenen mit konstantem Abstand zueinander ergibt sich bei der Reflexion eine Phasenverschiebung zwischen den Strahlen. Wenn der Phasenunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt, schwingen die Wellen nach der Reflexion wieder gleich, die Wellen verstärken sich. Die Bragg'schen Reflexionsbedingungen formulieren sich daher:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta$$

Gleichung 47

Der Aufbau des Kristallgitters und die Wellenlänge der Röntgenstrahlungsquelle bestimmen somit den Beugungswinkel, unter dem es zur Interferenz kommt.

Werden feine kristalline Pulver von einem monochromatischen Röntgenstrahl getroffen, so werden die Röntgenstrahlen an allen Netzebenen, für die die Bragg'sche Beziehung erfüllt ist, gebeugt. Die gebeugten Strahlen bilden sowohl Durchstrahl- als auch Rückstrahl-Kegel mit dem halben Öffnungswinkel 2Θ . Die Interferenzkegel werden mit Hilfe von Filmen, Zählrohren oder Halbleiterdetektoren registriert. Bei sehr feinen Kristallpulvern oder bei Rotation der Probe sind die Beugungskegel homogen. In diesem Fall genügt es, einen kleinen Ausschnitt (eine Linie) der Kegel zu erfassen [87].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Diffraktometer vom Typ D4 Endeavor der Fa. Bruker-AXS mit feststehender Röhre, drehbarem Probenhalter und beweglichem LynxEye-Detektor verwendet. Das verwendete Diffraktometer ist mit einem automatischen Probenwechsler ausgestattet.

4.3.1 Präparation

Die Ausgangsstoffe dieser Arbeit wurden nach dem Pulver-Pressverfahren präpariert. Die Materialien wurden 60 Sekunden mit 200 kPa in Stahlringe vom Typ Polysi-

us gepresst. Die Vorzugsorientierung einzelner Phasen wurde rechnerisch (siehe Pkt. 4.3.4) korrigiert.

Für die Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Hydratation wurde ein spezielles Präparationsverfahren eingesetzt (siehe Pkt. 4.3.3).

4.3.2 Einfacher Scan

Für die quantitative Analyse der Ausgangszemente wurde jeweils ein einfacher Scan durchgeführt. Die Peaks der für Zement und dessen Hydratphasen relevanten Minerale liegen im Bereich zwischen 10 und 60 ° 2 Θ . Die Messungen in diesem Intervall erfolgten mit einer Auflösung (Schrittweite) von 0,016 ° 2 Θ (die hohe Genauigkeit ist software-technisch bedingt) bei einer theoretischen Verweildauer von 0,5 s je Schritt. Auf Grund der gleichzeitigen Messung eines Fensters von 6 ° 2 Θ betrug die gesamte Messdauer jedoch nur ca. 30 Minuten je Probe.

4.3.3 Zyklische Langzeitmessungen

Zur Untersuchung des Hydratationsverlaufs der Zementpasten wurden diese zu bestimmten Zeiten nach dem Anmischen mehrfach vermessen. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

Es wurden Probenbehälter aus Edelstahl nach Abbildung 2 verwendet. Der innere Ring wurde auf der Schmalseite mit einer Kunststoffolie überspannt und in den äußeren Ring eingesetzt. In Vorversuchen wurden verschiedene Folientypen geprüft. Die Kunststoffolien weisen einen eigenen Diffraktionspeak auf, der das Diagramm der darunter liegenden Probe überlagert. Die Folie Mylar zeigte einen starken Diffraktionspeak im Bereich der Haupt-Klinkerphasen. Für die Versuchsserien wurde eine 5 μm dicke Polycarbonatfolie ausgewählt, deren charakteristischer Reflex nur einen Peak von Portlandit wesentlich überlagert. Da dieser überlagerte Peak jedoch sehr stark ausgeprägt ist, konnten die Reflexe durch rechnerische Korrektur (siehe Pkt. 4.3.4) gut voneinander getrennt werden. Die Quantifizierung wurde nicht nennenswert beeinträchtigt.



Abbildung 2: Aufbau und Beladung des Probenträgers aus Edelstahl („back loading“) für die zyklischen XRD-Langzeitmessungen während der Zementhydratation (Großes Bild links: Probenträger komplett zerlegt; Mitte: Probenträger leer montiert; rechts: Probenträger mit Zementpaste beladen, hintere Abdeckung offen; kleines Bild: Probenträger gefüllt, mit Folie abgedeckt und komplett montiert in Messlage)

Für die Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie wurden Zementleime aus 80 g Bindemittel und der dem vorgegebenen Wasser/Zement-Verhältnis entsprechenden Menge entionisiertem Wasser hergestellt. Die erforderlichen Mengen der Stoffe wurden auf 0,01 g genau eingewogen. Die Mischung wurde 2 Minuten lang bei ca. 600 min^{-1} mit einem Propellerrührer in einem 120 mL Kunststoffbecher homogenisiert. Anschließend wurde der Leim in einen Probenbehälter gemäß Abbildung 2 eingefüllt. Bei der Befüllung zeigte die Folie nach unten. In dieser Lage wurde die Probe 2 Stunden belassen, so dass der Zementleim erstarren konnte. Ein Absenken der zu messenden Oberfläche konnte so vermieden werden.

Das Gerät ist Bestandteil eines automatischen Labors. Über den Leitreechner des Labors wurden die Messserien gesteuert. Nach Ablauf der vorgegebenen Erstarrungszeit wurden die Probenhalter mit der Folie nach oben in den Probenwechsler des Diffraktometers eingesetzt und stündliche Messungen gestartet.

Bei Mylar handelt es sich um Polyethylenterephthalat-Polyester der Firma DuPont mit einer Dicke von 6,0 μm (0,24 mil). Die Dampfdurchlässigkeit für Kohlendioxid beträgt 16 cc/100 in²/24 h/atm/mil entsprechend ca. 0,02 g CO₂/24 h, bezogen auf die Oberfläche des verwendeten Proben-trägers, und für Wasser 1,8 g/100 in²/24 h/mil entsprechend ca. 0,1 g/24 h, bezogen auf die Oberfläche des verwendeten Proben-trägers. Die Versuche mit Mylar zeigten zwar gute Intensitäten (d.h. ein gutes Signal/Rauschverhältnis), jedoch überlagerten sich analytisch bedeutsame Peaks sehr stark mit dem für das Folienmaterial typischen Diffraktionsreflex. Durch Wechsel zu Polycarbonat-Folie konnte die Überlagerung vermieden werden. Häufig werden in der Röntgenanalytik auch Kapton-Folien eingesetzt. Hierbei handelt es sich um ein Polyimid der Firma DuPont. Diese Folien zeigen im üblicherweise untersuchten Messbereich der Diffraktometrie keinen Peak. Durch die Folie wird jedoch der Untergrund des Messsignals angehoben. Die Dampfdurchlässigkeit für Kohlendioxid beträgt 45 cc/100 in²/24 h/atm/mil entsprechend ca. 0,06 g CO₂/24 h, bezogen auf die Oberfläche des verwendeten Proben-trägers, und für Wasser bei einer Dicke von 2,5 μm 1,3 g/100 in²/24 h/mil entsprechend ca. 0,1 g/24 h, bezogen auf die Oberfläche des verwendeten Proben-trägers. Kapton-Folien standen zum Zeitpunkt der Untersuchungen nicht in ausreichender Menge zur Verfügung. Daher wurden die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche im wesentlichen mit Polycarbonat-Folie durchgeführt.

Der Einfluss der Folienoberfläche auf die Kristallisationsvorgänge (Keimbildung) wurde qualitativ untersucht. Es wurden jedoch keine Anzeichen für eine bevorzugte Kristallisation zur oder von der Folien-Oberfläche weg gefunden.

Die Messungen während der Hydratation erfolgten im Intervall von 10 bis 55 °2 Θ mit einer Auflösung (Schrittweite) von 0,04 °2 Θ (die hohe Genauigkeit ist software-technisch bedingt) bei einer theoretischen Verweildauer von 0,5 s je Schritt. die gesamte Messdauer betrug ca. 11 Minuten je Probe (gleichzeitige Messung eines Fensters von 6 °2 Θ).

Die quantitative Auswertung erfolgte gemäß Pkt. 4.3.4 nach Abschluss aller Messungen durch ein Visual Basic for Applications Script. Die Aufbereitung der Daten wurde in MS Excel durchgeführt und ist in Pkt. 4.3.5 ausführlich beschrieben.

4.3.4 Quantitative Rietveldanalyse

H.M. Rietveld sammelte in den 1960-er Jahren anhand von Kern- und Magnetresonanzspektren die Funktionen, die die physikalischen Abhängigkeiten der Intensitäten der gemessenen Strahlungen von den apparativen Gegebenheiten und der Probenmatrix beschreiben. Durch Verknüpfung der Funktionen miteinander schuf er eine mathematische Beschreibung der Intensität in Abhängigkeit von Messapparatur und Probe. Nach diesem Modell ist es möglich, aus vorgegebenen Eigenschaften der Messapparatur und vorgegebenen Probeneigenschaften die Intensitätsspektren zu berechnen. Durch Variation einzelner Parameter werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Ausgangsparameter so verändert, dass die gemessenen Intensitätsspektren mit den berechneten übereinstimmen [88].

In der Folgezeit wurden aufbauend auf diesem Modell verschiedene Computerprogramme entwickelt, welche eine quantitative Auswertung von Diffraktogrammen erlauben [89].

Es haben sich zwei prinzipielle Methoden etabliert:

a) die empirische Methode. Hier werden die einzelnen Peaks durch mathematische Funktionen (Gauß, PseudoVoigt u.a.) beschrieben. Detaillierte Kenntnisse über die kristallographische Struktur der Probe wie auch den physikalischen Aufbau der Messapparatur sind nicht erforderlich. Durch Überlagerungen und Randeinflüsse von Peaks ergeben sich teilweise große Unsicherheiten [90].

b) die Fundamental-Parameter-Methode. Bei diesem Verfahren werden die realen physikalisch-mathematischen Funktionen zur Beschreibung der Messapparatur wie auch der Probe genutzt. Unter Vorgabe der genauen Parameter von Mess-Apparatur und Probeneigenschaften lässt sich das Diffraktionsspektrum exakt berechnen. Aus den gemessenen Spektren werden einzelne Parameter, wie Massegehalte und Gitterparameter der Probenbestandteile als Unbekannte nach dem von Rietveld beschriebenen Verfahren berechnet.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren des Fundamental-Parameter-Ansatzes angewendet. Verwendet wurde das Programmpaket „Topas 2.1“ der Fa. Bruker-AXS. Zur Steuerung wurden im Anhang wiedergegebene Input-Files sowie selbst entwickelte Visual Basic for Applications Scripte verwendet. Die Steuerfiles wurden auf Basis folgender Strukturen zusammengestellt: C₃S monoklin nach Nishi;

C₂S beta nach Mumme; C₃A kubisch; C₄AF nach Colville; Anhydrit und Bassanit nach Bezou et al. [91]; Gips nach Schofield [92]; Portlandit nach Henderson und Gutowski [93]; Calcit nach Markgraf [94]; Ettringit nach ICSD Nummer 411451. Für die Berechnung des Diffraktionspeaks der Polycarbonatfolie wurde eine kubische Struktur der Raumgruppe p23 zu Grunde gelegt, die auf Basis einer separaten Messung verfeinert und bei den eigentlichen Messungen fixiert wurde.

Da die Intensitäten der in-situ XRD-Messungen für die Auswertung mit Rietveld sehr schwach waren, wurden die Parameter der Strukturen weitestgehend fixiert. Nur Kristallitgröße und Phasenanteil wurden zur Verfeinerung freigegeben, während die Gitterparameter (Abmessungen und Winkel der Elementarzelle) nicht freigegeben wurden. Die rechnerische Freigabe der Gitterparameter von Ettringit ergab eine sehr starke Korrelation mit der Kristallitgröße ($R^2 > 98 \%$). Das deutet auf die unzureichende Datenqualität für eine solche Verfeinerung hin. Daher wurde im weiteren auf die Prüfung des Einbaus von Fremdatomen in Ettringit bzw. AFt im Verlauf der Reaktion verzichtet.

Aus den mathematischen Vorgaben des Programmpakets heraus ergibt sich eine Normierung der kristallinen Bestandteile der Probe auf 100 %.[95] Dies entspricht jedoch keineswegs der Realität in frischen und erhärtenden Zementleimen. Die Gehalte der nichtkristallinen bzw. röntgenamorphen Bestandteile lassen sich annäherungsweise auf Basis stöchiometrischer Formeln (Gleichung 36 und 37) berechnen. Auf dieser Grundlage wurde, nach einer Empfehlung von Neubauer et al. [78], der Gehalt an C_xS_yH_z Phase nach der Formel

$$c_{\text{CSH}} = \frac{193}{1,3 \cdot 74} \cdot c_{\text{Ca(OH)}_2} \quad \text{Gleichung 48}$$

berechnet. Im weiteren wurden die Gehalte wasserhaltiger Phasen (Calciumsulfat-Halbhydrat, Calciumsulfatdihydrat, Calciumhydroxid, Ettringit und C_xS_yH_z Phase) in wasserfreie Gehalte umgerechnet:

$$c_{\text{wf}} = \frac{M_{\text{wf}}}{M_{\text{wh}}} \cdot c_{\text{wh}} \quad \text{Gleichung 49}$$

Die so erhaltenen wasserfreien Gehalte wurden auf 100 % normiert und auf den Anteil der Feststoffeinwaage korrigiert:

$$c_{i, \text{wf, normiert}} = \frac{c_{i, \text{wf}}}{\sum c_{j, \text{wf}}} \cdot \frac{m_{\text{Zement}}}{m_{\text{Zement}} + m_{\text{Wasser}}} \quad \text{Gleichung 50}$$

Der Gehalt an Wasser im System ergibt sich analog aus

$$c_{\text{Wasser}} = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Zement}} \cdot m_{\text{Wasser}}} \quad \text{Gleichung 51}$$

Die normierten wasserfreien Gehalte der eigentlich wasserhaltigen Phasen (Calciumsulfat-Halbhydrat, Calciumsulfatdihydrat, Calciumhydroxid, Ettringit und $C_xS_yH_z$ Phase) wurden in die normierten wasserhaltigen Gehalte umgerechnet nach:

$$c_{\text{wh, normiert}} = \frac{M_{\text{wh}}}{M_{\text{wf}}} \cdot c_{\text{wf, normiert}} \quad \text{Gleichung 52}$$

Der Wasseranteil der einzelnen wasserhaltigen Phasen i errechnet sich als

$$c_{\text{Wasser}_i} = c_{i, \text{wh}} - c_{i, \text{wf}} \quad \text{Gleichung 53}$$

Der Anteil freien Wassers im System errechnet sich folglich nach

$$c_{\text{Wasser frei}} = c_{\text{Wasser}} - \sum c_{\text{Wasser}_i} \quad \text{Gleichung 54}$$

Das System wird auf diese Weise zu 100 % beschrieben. Die Richtigkeit der Analyse kann nicht mit ausreichender Sicherheit überprüft werden, da sich die bekannten analytischen Methoden (XRF, DTA, selektive Lösungsverfahren, Mikroskopie u.a.) z.T. widersprechen. Es kann daher kein sicheres Verfahren als Referenz angegeben werden. Für diese Arbeit ist ein systematischer Fehler in der Quantifizierung jedoch nicht relevant. Relative Änderungen der Phasenanteile im System reichen zur Beschreibung der Reaktionskinetik bei der Zementhydratation aus. In der verwendeten analytischen Strategie wird, wie im folgenden Abschnitt detailliert beschrieben, der Korrelationsgrad der Konzentrationen und der Zeit in verschiedenen skalierten Systemen verwendet um den Reaktionsgrad zu bestimmen.

4.3.5 Bestimmung der Reaktionsordnung

Nach Pkt. 1.2.3.1 und Pkt. 1.2.3.2 ist für die jeweilige Reaktionsordnung ein linearer Zusammenhang im System

$c = k \cdot t$	0. Ordnung
$\ln(c) = k \cdot t$	1. Ordnung
$1/c = k \cdot t$	2. Ordnung
$c = k \cdot \sqrt{t}$	Diffusion

gegeben. Es wurde geprüft, ob ein funktionaler Zusammenhang nach einer dieser Gleichungen nachgewiesen werden kann. Hierzu wurden die Datenmengen der einzelnen Versuche statistisch ausgewertet.

Aus den vorhandenen Datenpunkten wurde durch lineare Regression das Bestimmtheitsmaß R^2 in den genannten Funktionen ermittelt. Die Stabilität der Messwerte in den einzelnen Abschnitten der Reaktionen war teilweise nicht befriedigend. Eine rechnerische Ermittlung der Zeitpunkte der Abschnittswechsel durch Differenzieren war nicht möglich. Die Begrenzung der verwendeten Bereiche erfolgte daher subjektiv visuell aus dem jeweiligen grafischen Zusammenhang der Funktion $c = f(t)$. In allen vier funktionalen Zusammenhängen wurde jedoch gleich derselbe Start- und der Endpunkt für den betrachteten Abschnitt verwendet. Die ermittelten Bestimmtheitsmaße wurden miteinander verglichen. Der jeweils betrachteten Reaktion wurde die Reaktionsordnung zugewiesen, deren Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz das höchste Bestimmtheitsmaß ergab.

4.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Bei der Absorption von Strahlen genügender Energie werden einzelne Elektronen in den Atome angeregt. Die angeregten Elektronen senden beim „Zurückfallen“ in tiefer liegende Energiezustände Röntgenstrahlen aus, die charakteristisch sind für jedes Element. Zur Anregung verwendet man in modernen Röntgenspektrometern Elektronenstrahlen (Elektronenstrahl-Mikrosonde, geeignet zur Untersuchung kleiner Punkte) oder Röntgenstrahlen hoher Intensität (Kaltanregung).

Die Bestimmung der Wellenlänge der entstehenden Röntgenstrahlung ermöglicht eine Identifizierung der vorhandenen Elemente. Die Intensität ist zwar dem Mengenanteil des Elementes in der Probe proportional, doch beeinflussen sich die verschie-

denen Atome gegenseitig. Für quantitative Analysen ist es daher notwendig, Kalibrierkurven aufzunehmen oder rechnerische Korrekturen durchzuführen [87].

Aus Röntgen-optischen Bedingungen müssen die zu messenden Proben eine ebene Oberfläche aufweisen. Es eignen sich für die Untersuchung Presslinge aus Pulver der zu analysierenden Substanz wie auch Gläser, die aus der zu analysierenden Substanz und einem geeigneten Schmelzmittel hergestellt wurden. Da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen auf wenige μm begrenzt ist, muss die Zusammensetzung der zu messenden Oberfläche der gesamten Probe entsprechen. Gläser sind bei richtiger Herstellung sehr homogen. Glastabletten eignen sich daher sehr gut für eine Röntgenfluoreszenzanalyse.

4.5 Festigkeitsprüfungen

Die Festigkeitsprüfungen erfolgten nach DIN EN 196. In Abweichung von dieser Norm wurden die Proben z.T. nur über Wasser, nicht unter Wasser gelagert, um den Einfluss der unterschiedlichen Lagerungsart zu untersuchen. Die Lagerung über Wasser entspricht mehr den Bedingungen der Baupraxis, sie kann jedoch u.U. zu vorzeitigem Austrocknen der Oberfläche führen.

4.6 Kalorimetrie

Beton, aber auch Mörtel stellen mikroskopisch sehr inhomogene Systeme aus Teilchen des Zuschlags, des Bindemittels, Wasser und Luftporen dar. Auf die Wärmefreisetzung bei der Hydratation des Bindemittels haben alle Komponenten dieses Systems Einfluss. Wasser und Luftporen beeinflussen die Reaktion chemisch durch Bereitstellung oder Entzug von Ausgangsstoffen bzw. durch Abführen von Reaktionsprodukten. Alle beteiligten Komponenten nehmen die bei der Hydratation freigesetzte Wärme auf. Die Temperatur der Komponenten und dadurch des gesamten Systems erhöht sich. Um den Einfluss lokaler Inhomogenitäten auf das Messergebnis gering zu halten, muss eine ausreichend große Anzahl Teilchen betrachtet werden [96].

Ein weiteres Problem stellt die Wärmekapazität der Zemente und des Wassers dar. Durch die große Wärmemenge, welche die Hydratation der Zemente freisetzt, wird bei geringen Wasser/Zement-Verhältnissen aufgrund der adiabatischen Bedingungen die Temperatur des Systems bis zum Siedepunkt der flüssigen Phase er-

hört. Das System wird durch Verdampfen von Wasser in seiner Zusammensetzung verändert. Ein Rückschluss aus den Beobachtungen auf die Eigenschaften der Komponenten ist dadurch nicht möglich. Durch Zusatz inerter Komponenten, die Wärme aufnehmen, kann die Temperaturerhöhung verringert werden.

Aus diesen Gründen wurde für die kalorimetrischen Messungen der Normmörtel nach DIN EN 196 gewählt. Dieser Mörtel setzt sich zusammen aus 1350 g Quarzsand, 450 g Zement und einer für das geforderte Wasser/Zement-Verhältnis entsprechenden Menge entionisierten Wassers. Der nach dem in DIN EN 196 festgelegten Mischregime hergestellte Mörtel wurde in Weißblechdosen ($\varnothing = 100 \text{ mm}$; $h = 100 \text{ mm}$) eingefüllt.

Zur Kontrolle des Wärmeabflusses wurden die gefüllten Dosen in Styropor-Behältnissen platziert, die an allen Stellen eine Mindestdicke von 5 cm aufweisen. Durch die Isolierung hindurch wurde ein Widerstandsthermometer PT100 mit der Messstelle im Zentrum der Probe angeordnet. Der Temperaturverlauf im Mörtel wurde bis zum Ausgleich mit der Raumtemperatur aufgezeichnet.

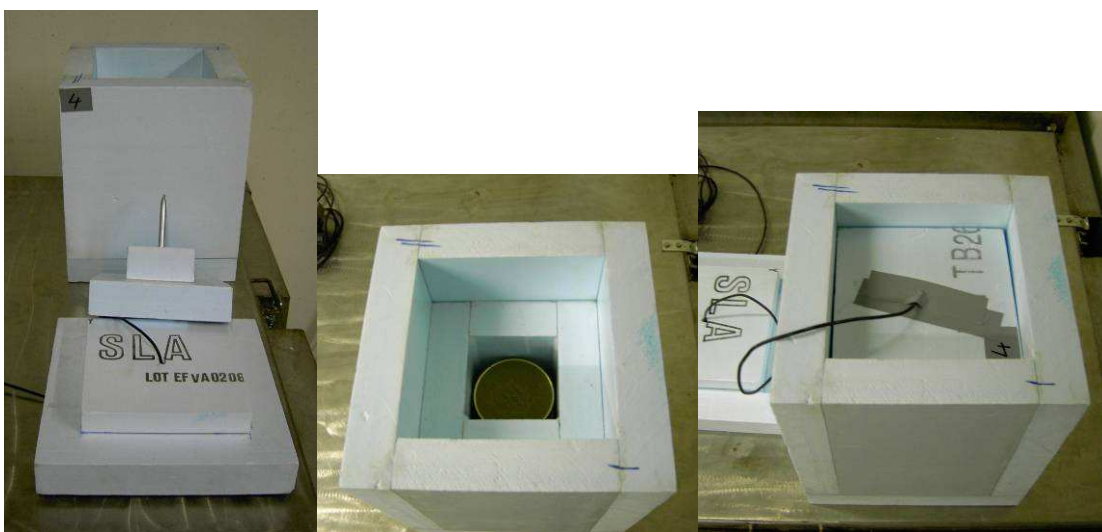


Abbildung 3: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wärmefreisetzung bei der Hydratation von Zementen

Bei der Betrachtung der Freisetzung der Hydratationswärme blieben mehrere Punkte unberücksichtigt:

- (a) Sofort nach Kontakt des Zementes mit Wasser reagieren diese beiden Stoffe miteinander. In dieser Anfangsreaktion wird eine sehr beträchtliche

Wärmemenge freigesetzt, die zur Erwärmung des Mörtels führt. Durch die fehlende Isolierung beim Anmischen wird ein Teil dieser Wärme an die Umgebung abgegeben und wird nicht als Temperaturdifferenz zur Raumtemperatur erfasst.

- (b) Durch die Erhöhung der Temperatur des Systems wird die Reaktion des Zements mit dem Wasser nach dem Gesetz von Arrhenius beschleunigt. Dadurch unterliegt die in der Auswertung ermittelte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Systems einem systematischen Fehler. Der akzeptierte Fehler stellt einen Kompromiss zu Messungen unter konstanter Temperatur bzw. vollständiger Isolierung (adiabatisches System) dar. Beide Systeme weisen unterschiedliche systematische Fehler auf. Ein großer Vorteil des gewählten Verfahrens besteht darin, dass es die Reaktion in der Praxis (Massivbeton) am besten beschreibt.
- (c) Die Isolierung der gewählten Versuchsanordnung weist eine geringe Wärmedurchlässigkeit auf. Der Abfluss von Wärme durch die Isolierung ist nicht an allen Stellen des Systems gleich groß. Dadurch entsteht eine zusätzliche Inhomogenität im System. Diese Ungleichmäßigkeit ist jedoch vernachlässigbar gering.

Die gemessenen Temperaturverläufe können unter Annahme einiger Modellbedingungen als Wärmefluss angegeben werden. Hierzu wurden folgende Vereinfachungen angewendet:

- (a) Die Prüfanordnung besteht aus zwei Körpern: Dem äußeren Quader aus Styropor, und dem inneren Zylinder aus dem hydratisierenden Zementleim. Die Differenz beider Körper ergibt das Volumen des das System umhüllenden Styropor-Körpers.
- (b) Unter Annahme einer an allen Stellen der Oberfläche des untersuchten Systems gleichen Wanddicke ergibt sich als Gestalt für den Modell-Körper eine Kugel, und für die Gestalt der Isolationsschicht eine Kugelhülle mit einer Wanddicke l .
- (c) Die Differenz der Oberflächen des realen und des Modell-Körpers wird vernachlässigt. Die Wärmeübergangswiderstände zwischen Zementleim und

Metalloberfläche der Dose und dieser zu Styropor sowie zwischen Styropor und umgebender Luft werden vernachlässigt.

(d) Die spezifische Wärmekapazität von Zementleim wird in Anlehnung an [97]

mit $c_p = 920 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ und die Wärmeleitfähigkeit des Styropor mit

$\lambda = 0,02 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ angenommen.

Der äußere Körper hat die Gestalt eines Quaders. Sein Volumen ergibt sich aus der Formel:

$$V_Q = a \cdot b \cdot h = 0,201 \text{ m} \cdot 0,201 \text{ m} \cdot 0,250 \text{ m} = 0,01010 \text{ m}^3. \quad \text{Gleichung 55}$$

Der Radius der angenommenen äußeren Kugel errechnet sich nach der Formel:

$$r_{\text{außen}} = \sqrt[3]{\frac{V_Q \cdot 3}{4 \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{0,01010 \text{ m}^3 \cdot 3}{4 \cdot 3,14}} = 0,1341 \text{ m}. \quad \text{Gleichung 56}$$

Der innere Körper hat die Gestalt eines Zylinders. Sein Volumen errechnet sich nach der Formel:

$$V_Z = A \cdot h = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h = \frac{3,14 \cdot (0,105 \text{ m})^2}{4} \cdot 0,150 \text{ m} = 0,001298 \text{ m}^3. \quad \text{Gleichung 57}$$

Der Radius der angenommenen inneren Kugel errechnet sich nach der Formel:

$$r_{\text{innen}} = \sqrt[3]{\frac{V_Z \cdot 3}{4 \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{0,001298 \text{ m}^3 \cdot 3}{4 \cdot 3,14}} = 0,06768 \text{ m}. \quad \text{Gleichung 58}$$

Die mittlere Wanddicke der Styropor-Kugel-Hülle ergibt sich als Differenz zwischen äußerem und inneren Radius. Sie beträgt 0,06641 m.

Die Richtigkeit dieses Modells wurde anhand der Abkühlung eines ausreagierten Systems geprüft. Hierzu wurde ein System aus einem beendeten Versuch auf ca. 65 °C erhitzt. Das warme Prüfsystem wurde an die Stelle eines hydratisierenden Systems gesetzt. Der Temperaturverlauf des abkühlenden Systems wurde bis zum Ausgleich mit der Raumtemperatur aufgezeichnet.

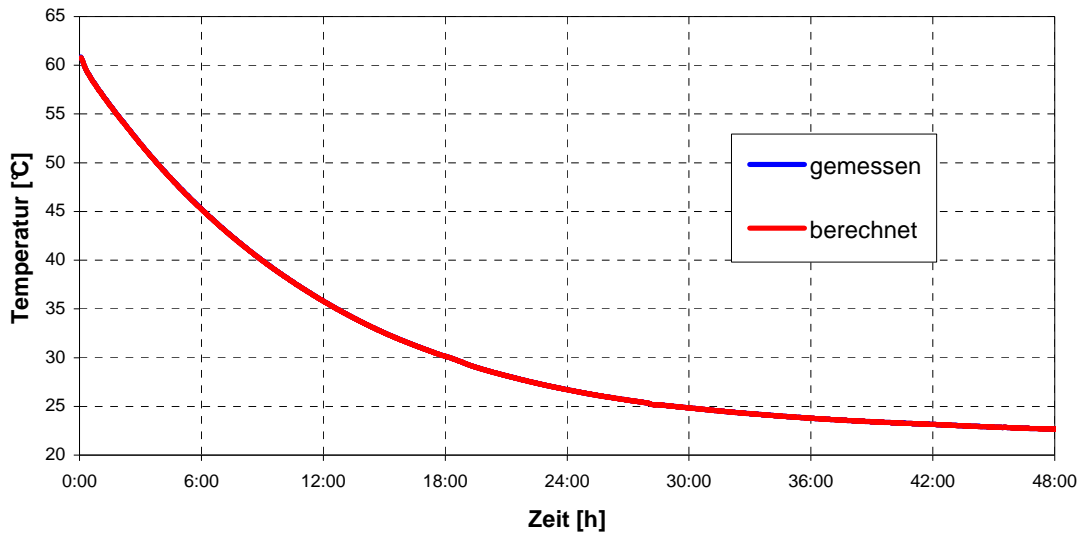


Abbildung 4: Vergleich von gemessenem und berechnetem Temperaturverlauf bei der Abkühlung eines ausreagierten Zementsystems (fast vollständige Überlagerung)

Aus der Temperatur im Inneren des Systems wurde nach der Formel für den Wärmedurchgang:

$$Q = \frac{\lambda}{l} \cdot A \cdot \Delta t \cdot \Delta T_{\text{System/Raum}} \quad \text{Gleichung 59}$$

der Wärmefluss durch die Isolierung berechnet. Dieser Wärmefluss wurde als Verlust im auskühlenden System verwendet, um nach der Formel:

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T_{\Delta t} \quad \text{Gleichung 60}$$

die resultierende Temperatur des Systems nach dem Zeitintervall Δt zu berechnen.

Der Vergleich des gemessenen und des berechneten Temperaturverlaufes zeigen eine gute Übereinstimmung. Das Modell stimmt mit ausreichender Genauigkeit mit dem realen System überein.

4.7 Erstarren

Zemente ergeben mit Wasser vermischt eine sehr steife Suspension, den Zementleim. Durch physikalische und chemische Prozesse verändert sich die Viskosität des

Leims. Innerhalb weniger Stunden steift der Leim so stark an, dass er nicht mehr ohne Bruch des Gefüges verformbar ist. Man spricht vom Erstarren des Leims.

Durch verschiedene Verformungsversuche kann die Viskositätsänderung (sog. „Rücksteifen“) des Zementleims beobachtet werden. In dieser Arbeit wurde das Verfahren nach Vicat gemäß DIN EN 196 angewendet. Hierzu wird ein Zementleim mit einer in dieser Norm festgelegten Viskosität hergestellt. In Zeitabständen von 5 Minuten wird eine Nadel mit einer Druckfläche von 1 mm² und einer Masse von 300 g auf den Zementleim aufgesetzt. Es wird gemessen, wie tief die Nadel in den Leim einsinkt. Als Erstarrungsbeginn wird in diesem Verfahren der Zeitpunkt angegeben, zu dem die Nadel mindestens 1 mm weniger in den Leim eindringt, als die Höhe des Leimkuchens beträgt. Als Erstarrungsende wird der Zeitpunkt angegeben, zu dem die Nadel weniger als 1 mm in den Leimkuchen eindringt.

4.8 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe eines REM vom Typ 500 der Firma Leica wurden die Hydratationsstadien der beschriebenen Mischungen beobachtet.

Gearbeitet wurde mit Gold-bedampften Proben unter Hochvakuum. Die Proben wurden zur Verringerung der Evakuierungszeiten im REM zuvor in der Vakuumkammer eines Röntgenspektrometers schockartig im Vakuum getrocknet.

4.9 Korngrößenanalyse (Lasergranulometrie)

Die pulverförmigen Ausgangsstoffe wurden mit einem Lasergranulometer mit Trockendispergierung untersucht.

Bei diesem Analysenverfahren werden die Teilchen eines pulverförmigen Stoffes dispergiert durch eine optische Messzelle geleitet. In der Zelle wird ein Laserstrahl an der Oberfläche der einzelnen Körner gestreut. Auf der Rückseite der Zelle entstehen Interferenzringe, welche durch entsprechende Fotodetektoren aufgezeichnet werden. Unter Berücksichtigung von spezifischer Lichtabsorption des untersuchten Stoffes wird aus der Anordnung der Interferenzringe die Korngröße des einzelnen Teilchens bestimmt.

Von großer Bedeutung ist die Tatsache, dass es sich quasi um die eindimensionale Abbildung eines 3-dimensionalen Gebildes handelt. Bei diesem Analysenverfahren können dementsprechend z.B. längliche, plättchenförmige oder sphärische Teilchen

nicht voneinander unterschieden werden. Bei der Integration der Korngrößen zur Korngrößenverteilung (nach Volumen oder unter Berücksichtigung der Reindichte nach Masse) wird davon ausgegangen, dass der Kornradius in allen Raumrichtungen gleichgroß ist, es sich bei den Teilchen also um Kugeln handelt.

Bei sphärischen Teilchen entsprechen die gemessenen Korngrößen annäherungsweise der Realität. Für die plättchenförmigen Teilchen ergibt sich eine gewisse Unschärfe, so dass diese Ergebnisse nur einer groben Abschätzung der Korngrößenverteilung dienen können.

5 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 3 typische Zemente der Rohrdorfer Baustoffgruppe untersucht. Im einzelnen wurden ein Portlandzement CEM I 42,5 R, bestehend aus Portlandzement-Klinker und Sulfatträger, ein hochsulfatbeständiger Zement CEM I 42,5 R-HS aus dem Werk Eiberg, bestehend aus nahezu C_3A -freiem Klinker und Sulfatträger, sowie ein Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-LH aus dem Werk Rohrdorf, bestehend aus Portlandzementklinker, Sulfatträger und Hochofenschlacke verwendet. Alle genannten Zemente wurden der laufenden Produktion, namentlich den Verkaufsilos entnommen. Es handelt sich um typische Zemente ihrer Art.

Als Anmachwasser für die Zementleime und Mörtel wurde entionisiertes Wasser verwendet. Für die chemischen Untersuchungen wurde destilliertes Wasser verwendet.

Alle übrigen verwendeten Reagenzien entsprachen in ihrer Reinheit der Qualität „zur Analyse“.

Im folgenden wird die analytische Bestimmung der Phasenzusammensetzung dieser Zemente beschrieben.

5.1 Oxidische Zusammensetzung der Zemente

Die in dieser Arbeit verwendeten Zemente wurden einer Standardprüfung mittels Röntgenfluoreszenz unterzogen. Die Bindemittel wurden zu Pulverpresslingen in Stahlringen präpariert. In folgender Tabelle ist die oxidische Zusammensetzung der Zemente wiedergegeben:

Tabelle 3: Oxidische Zusammensetzung der verwendeten Zemente, ermittelt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

Element bzw. Oxid, (%)	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R-HS	CEM III/A
CaO	62,85	62,87	49,15
SiO ₂	19,09	19,69	27,75
Al ₂ O ₃	6,50	4,51	9,47
Fe ₂ O ₃	2,79	6,31	1,47
SO ₃	3,74	3,06	3,76
MgO	3,02	2,08	6,35
K ₂ O	0,85	0,56	0,89

Na₂O wurde nasschemisch bestimmt. Der Gehalt betrug 0,29 % (Portlandzement), 0,31 % (HS-Zement) und 0,27 % (Hochofenzement). Auf eine Analyse der Spurenelemente wurde verzichtet, da der Einfluss derselben auf die im Rahmen dieser Arbeit geprüften Eigenschaften vernachlässigbar gering ist.

Die stöchiometrische Umrechnung der gemäß Tabelle 5 diffraktometrisch ermittelten Sulfatträgergehalte ergibt die SO₃-Gehalte, die in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind:

Tabelle 4: Umrechnung der mit XRD ermittelten Sulfatträgergehalte in SO₃-Gehalte der drei Zemente

Element bzw. Oxid, (%)	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R-HS	CEM III/A
SO ₃	3,60	3,46	3,67

Für den CEM I 42,5 R und Hochofenzement ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den ermittelten Calciumsulfatgehalten. Für den hochsulfatbeständigen Zement ist der Gehalt an Sulfatträger mit XRD über- oder mit XRF unterbewertet.

5.2 Zementzusammensetzung mittels Rietveld-Analytik

Die Ausgangszemente wie auch die erhaltenen Rückstände wurden nach Rietveld auf ihre mineralogische Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5: Mineralogische Zusammensetzung der Ausgangszemente und Auszüge, ermittelt mittels Pulverdiffraktometrie und Rietveld-Verfeinerung

Probe \ Mineral	CEM I 42,5 R			CEM I 42,5 R-HS			CEM III/A
	roh	MSV ¹	BSV ²	roh	MSV	BSV	roh
Alit	59,73	0,27	3,45	70,51	2,54	4,17	27,77
Belit	10,07	1,08	3,18	3,39	0,37	n.n.	4,78
C ₃ A cub.	9,75	13,39	0,05	0,42	0,52	n.n.	5,12
C ₃ A orth.	1,95	16,23	0,48	n.n.	0,30	0,03	1,02
Brownmillerit	6,44	24,86	49,83	17,32	58,49	81,59	3,76
Periclas	3,40	9,61	14,17	1,50	4,30	4,41	1,56
Lime	0,04	0,02	0,45	0,07	0,23	0,44	n.n.
Quartz	0,13	1,36	0,06	n.n.	0,34	0,14	n.n.
Mayenite	1,22	2,82	17,31	0,33	6,42	1,32	0,71
Syngenit	0,95	11,59	4,80	n.a.	5,54	5,52	0,42
Bassanit	1,26	4,89	0,71	2,01	4,26	0,71	2,13
Anhydrit	3,53	9,72	0,44	2,75	11,56	0,79	3,22
Gips	1,79	4,13	5,06	1,58	5,14	0,87	1,30
Rest ³	-	-	-	-	-	-	48,21

¹ Salicylsäure-Auszug; ² Borsäure-Auszug; ³ Hüttensand, bestimmt durch Korrektur mit Rutil als innerem Standard

Alle Zemente wurden zunächst unverändert („roh“) diffraktometrisch vermessen und ihre Phasengehalte mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in den Spalten „roh“ von Tabelle 5 angegeben. Wie bereits vorher beschrieben, liefert dieses Verfahren bei Phasen mit geringem Gehalt (z.B. C₃A, C₁₂A₇ usw.) relativ ungenaue Werte.

Zur genaueren Charakterisierung der Zemente wurden einzelne Phasen aus der Matrix selektive herausgelöst. Somit ist es möglich, im ersten Schritt die Calciumsilikate und im zweiten Schritt das Calciumaluminat zu lösen. Die Calciumsulfate werden dabei teilweise gelöst. Auf die Quantifizierung der gelösten Calciumsulfate wurde mit Rücksicht auf das Ziel der Analyse, der Bestimmung der Calciumaluminat- und –

alumoferrite, an dieser Stelle verzichtet. Dadurch werden die jeweils verbleibenden Phasen ohne störende Überlagerungen messbar. Auf diesem Wege wurden die Bestandteile der untersuchten Zemente qualitativ und teilweise auch quantitativ untersucht.

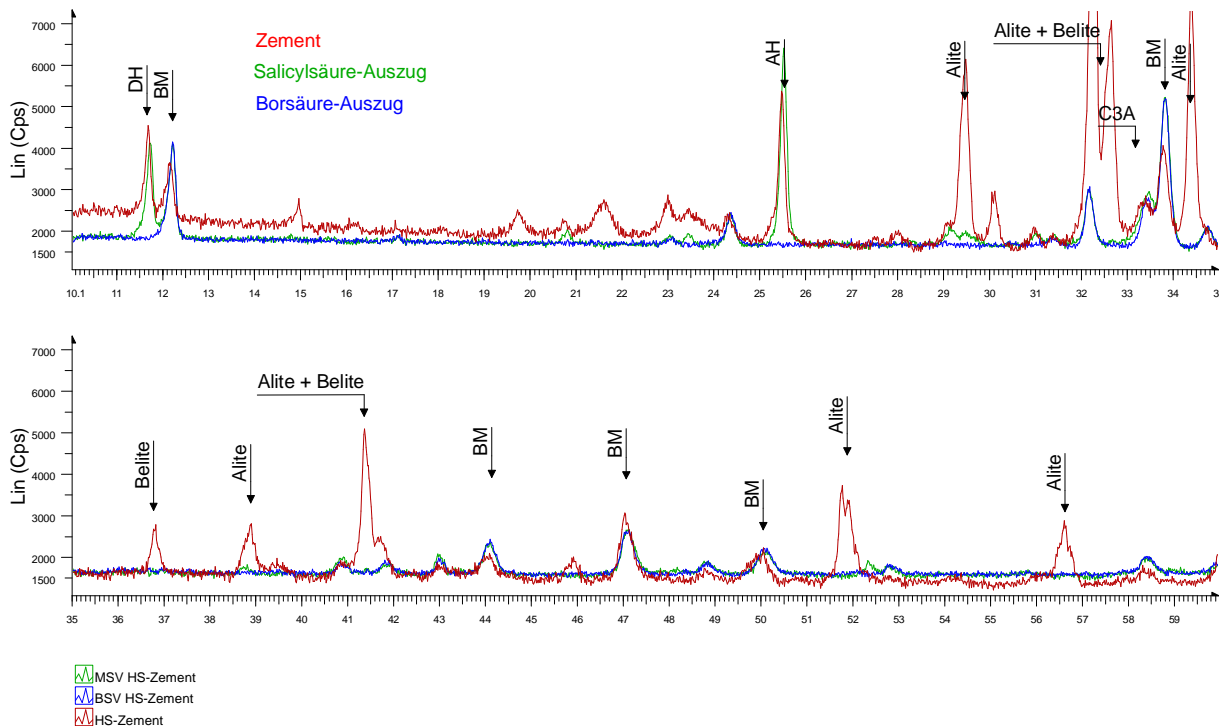


Abbildung 5: Röntgenbeugungsdiffraktogramme des CEM I 42,5 R-HS: [rot] – Originalsubstanz; [grün] – Rückstand des Salicylsäure-Auszug; [blau] – Rückstand des Borsäure-Auszug (DH – Calciumsulfatdihydrat; BM – Brownmillerit; AH – Anhydrit)

Abbildung 5 zeigt am Beispiel des CEM I 42,5 R die mit den verschiedenen Proben („roher“ Zement bzw. Rückstände des Salicylsäure- und Borsäure-Auszüge) erhaltenen Diffraktogramme. Die für Zement typischen Mineralien sind alle gut nachweisbar. Vielfach überlagern sich jedoch analytisch wichtige Reflexe. Daher wurde zur Quantifizierung das Verfahren nach Rietveld verwendet.

In Abbildung 5 ist deutlich zu erkennen, dass durch den Methanol-Salicylsäure-Auszug die Calciumsilikate C_3S und C_2S nahezu vollständig gelöst werden. Dagegen reichern sich die anderen Phasen deutlich an. Die Calciumsulfate, wie auch Mayenite und Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) werden zum Teil gelöst. Zu erkennen ist diese Tatsache am Verlust in der Massebilanz der jeweiligen Minerale zwischen Beginn

und am Ende der Auszüge. Somit ist eine genauere Quantifizierung dieser Phasen auch mit dieser Methode leider nicht möglich.

Die Auswaage der Auszüge ergab eine Zusammensetzung der Zemente, die in Tabelle 6 dargestellt ist.

Tabelle 6: Mineralogische Zusammensetzung der Zemente nach den Lösungsversuchen

Probe	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R-HS
Calciumsilikate	71,0 %	74,0 %
Calciumaluminat und z.T. Calciumsulfat	13,5 %	7,9 %
Calciumaluminoferrite, Periclas, z.T. Mayenit und z.T. Calciumsulfat	15,33 %	18,1 %

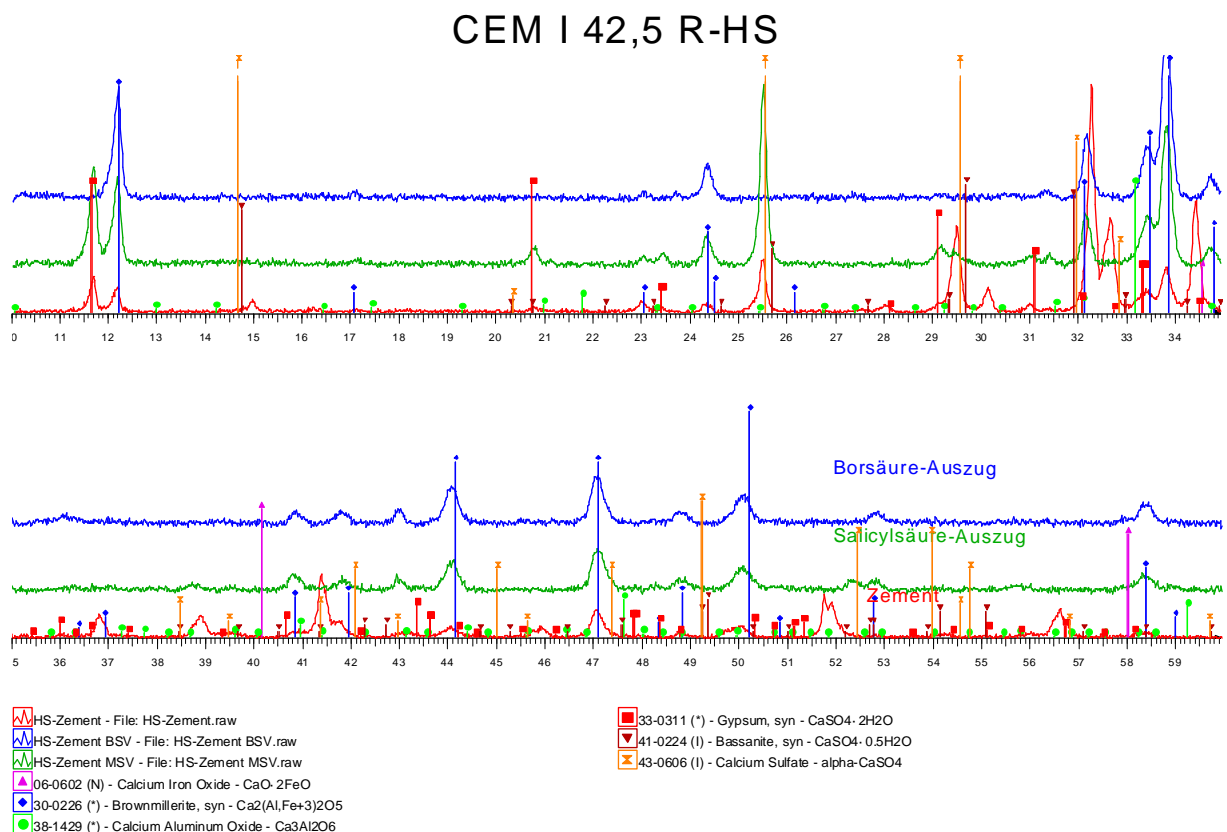


Abbildung 6: Auszüge des CEM I 42,5 R-HS mit hinterlegten Mineralien

Der CEM III besteht aus 48 M-% Hüttensand (geprüft nach DIN EN 196 – mikroskopische Auszählung), Portlandzementklinker, natürlichem Anhydrit und REA-Gips.

Als Hochofenschlacke wurde Hüttensand der Firma Voest aus Linz zur Herstellung des Zements verwendet. Der F-Wert¹ des Hüttensandes beträgt 1,33. Es handelt sich demnach um einen für die Anwendung in Zement wenig reaktiven Hüttensand.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Ergebnissen der quantitativen Auswertung der rohen Zemente nach Rietveld überein.

In ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung entsprechen die verwendeten Zemente nach dieser Untersuchung typischen Vertretern ihrer Art. Der Gehalt an Calciumsilikaten stimmt in den zwei schlackefreien Zementen gut überein. Im hochsulfatbeständigen Zement ist fast kein Calciumaluminat enthalten. Dagegen ist der Gehalt an Calciumalumatferrit im CEM I 42,5 R-HS deutlich höher als im CEM I 42,5 R. Der hochsulfatbeständige Zement enthält deutlich weniger freies Periclas als der Portlandzement. Ein direkter Einfluss auf die Reaktivität anderer Phasen ist aber nicht bekannt. Daher wird dem Unterschied im MgO-Gehalt zwischen den Zementen keine Bedeutung beigemessen. Die Gehalte der Sulfatträger (Anhydrit, Bassanit und Gips) unterscheiden sich, da die Zemente jeweils auf ein optimales Erstarren eingestellt sind. Die Sulfatträger haben jedoch weniger Einfluss auf die Reaktion der Calciumsilikate. Durch den Eintrag von Calciumionen in die Porenlösung wird das Angebot von Kalk zum Einbau in die Hydratphasen beeinflusst. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch nicht weiter auf den Einfluss der verschiedenen Sulfatträger auf die Silikathydratation eingegangen. Dagegen wird die Reaktion der Calciumaluminat-, -alumoferrite sowie der Schlacke von den Calciumsulfaten sicherlich stark qualitativ und quantitativ beeinflusst. Die Calciumsulfate teilen sich ungleichmäßig auf Anhydrit, Bassanit und Gips auf. Anhydrit überwiegt in jedem Fall. Das bei der Herstellung der Zemente zugegebene Dihydrat wurde bei der Mahlung in den Kugelmühlen teilweise zu Halbhydrat (Bassanit) entwässert. In allen untersuchten Zementen wurden Sulfatträger derselben Quelle (natürlicher Anhydrit und REA-Gips) verwendet. Die Zemente wurden jedoch auf verschiedenen Mühlen gemahlen. Die Unterschiede im Sulfatangebot bei der Hydratation der Zemente beruhen demnach auf der unterschiedlichen Dosierung im Zement und der unterschied-

$$^1 F = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \cdot \text{MgO} + 0,5 \cdot \text{CaS}}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}$$

lichen Entwässerung bei der Vermahlung. Es bestehen jedoch keine wesentlichen Unterschiede in der Art und den Mengenanteilen der Sulfatträger.

5.3 Festigkeitsentwicklung nach DIN EN 196

Die verwendeten Zemente wurden nach der oben genannten Norm auf ihre Festigkeitsentwicklung untersucht. Es wurden für diese Zemente typische Werte gefunden. Die ermittelten Werte wurden im Rahmen der weitergehenden Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet und sind später als Festigkeitsentwicklung mit angegeben.

5.4 Erstarren

Die Prüfung des Erstarrens nach Vicat ergab folgende Werte:

Tabelle 7: Erstarrungszeiten in Minuten der verwendeten Zemente nach Vicat

Probe	Beginn	Ende
CEM I 42,5 R	155	195
CEM I 42,5 R-HS	170	230
CEM III/A	195	290

Auf Grund der gegenüber dem Normalzement CEM I 42,5 R unterschiedlichen mineralogischen Zusammensetzung (C_3A -Gehalt) erstarrt der CEM I 42,5 R-HS deutlich langsamer. Der Erstarrungsbeginn tritt nur wenig später ein als beim Portlandzement, das Erstarrungsende verzögert sich.

Die im CEM III/A enthaltene Hochofenschlacke reagiert zu Beginn der Hydratation nur sehr langsam. Daher ist ihr Beitrag zum Erstarren des Zementes eher gering. Es ergibt sich ein Verdünnungseffekt im erstarrenden Zementleim. Die für die Indikation erforderliche Viskosität des Leimes wird daher deutlich später als beim Normal- und hochsulfatbeständigen Zement erreicht.

5.5 Kornverteilung und Feinheit

Die Ergebnisse der Analyse der Korngrößenverteilung sind in Abbildung 7 bis Abbildung 9 wiedergegeben.

Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %
0.010	100.00	5.000	74.52	63.000	2.96	200.000	0.89	1000.000	0.00		
0.100	100.00	10.000	55.74	90.000	1.32	250.000	0.52	1400.000	0.00		
1.000	97.53	32.000	15.67	100.000	1.22	500.000	0.00	2000.000	0.00		
4.000	79.34	45.000	7.53	125.000	1.18	714.000	0.00	3150.000	0.00		

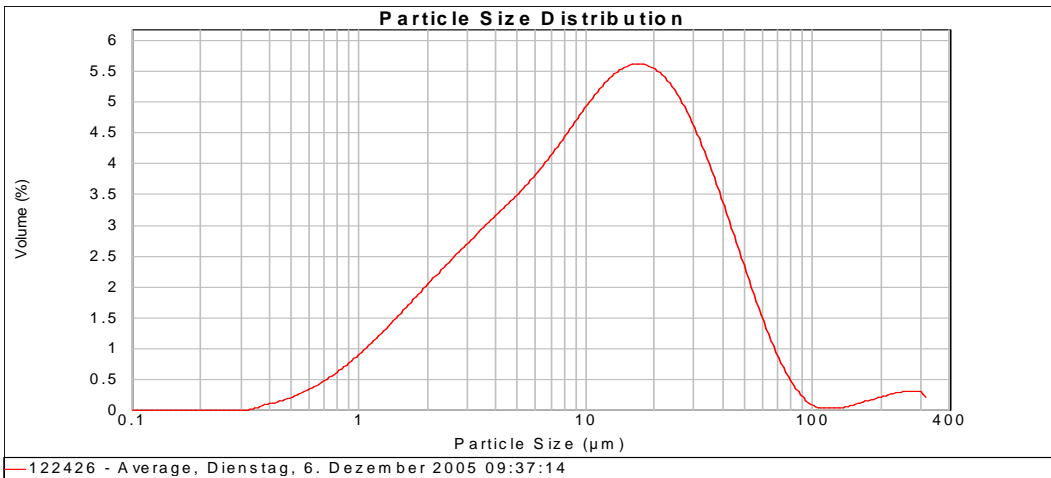


Abbildung 7: Lasergranulometrisch bestimmte Korngrößenverteilung des CEM I 42,5 R-HS

Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %
0.010	100.00	5.000	71.13	63.000	0.00	200.000	0.00	1000.000	0.00		
0.100	100.00	10.000	52.13	90.000	0.00	250.000	0.00	1400.000	0.00		
1.000	94.23	32.000	10.49	100.000	0.00	500.000	0.00	2000.000	0.00		
4.000	76.37	45.000	2.81	125.000	0.00	714.000	0.00	3150.000	0.00		

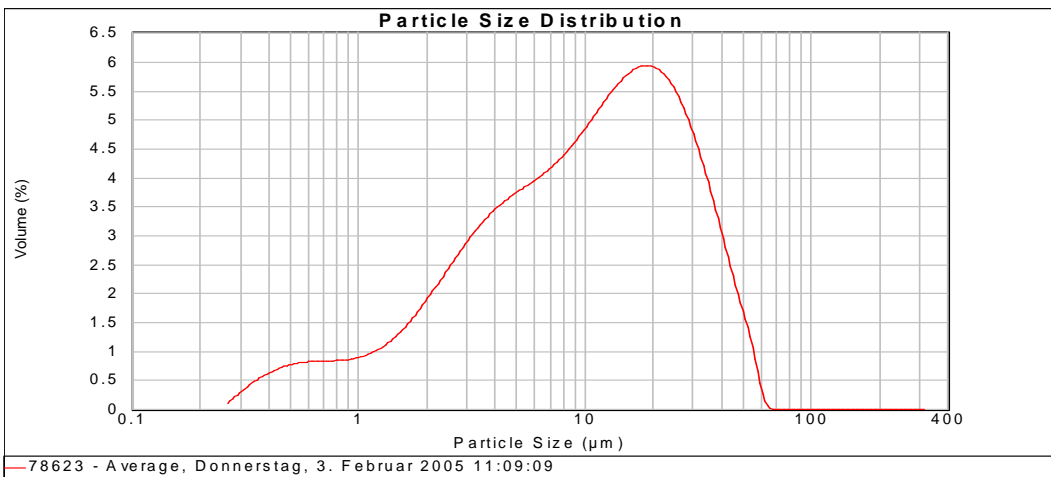


Abbildung 8: Lasergranulometrisch bestimmte Korngrößenverteilung des CEM I 42,5 R

Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %	Size (µm)	Vol Over %
0.010	100.00	5.000	74.15	63.000	2.99	200.000	1.06	1000.000	0.00		
0.100	100.00	10.000	55.66	90.000	1.28	250.000	0.67	1400.000	0.00		
1.000	97.48	32.000	15.70	100.000	1.20	500.000	0.00	2000.000	0.00		
4.000	79.03	45.000	7.51	125.000	1.20	714.000	0.00	3150.000	0.00		

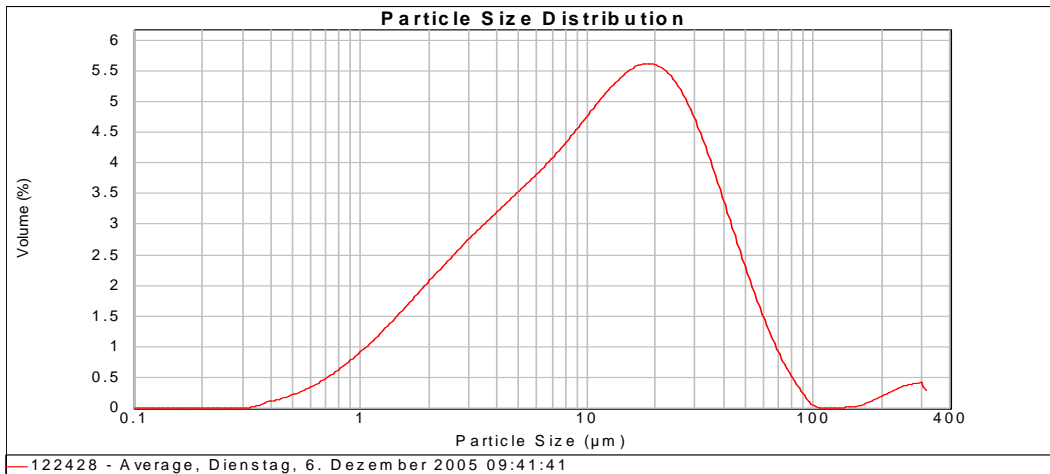


Abbildung 9: Lasergranulometrisch bestimmte Korngrößenverteilung des CEM III/A 32,5 N

Die Zemente weisen eine für ihre Art typische Korngrößenverteilung und Feinheit auf. Der CEM I 42,5 R ist etwas feiner als die anderen zwei Zemente. Sein mittlerer Korndurchmesser (Durchgang 50 %) beträgt 10,7 µm. Die maximale Korngröße liegt unterhalb 63 µm. Der hochsulfatbeständige Zement ist etwas gröber. Der mittlere Korndurchmesser beträgt 11,9 µm. Dieser Zement enthält Teilchen bis ca. 100 µm. Der Hochofenzement entspricht in der Korngrößenverteilung dem hochsulfatbeständigen Zement. Der mittlere Korndurchmesser und der Durchmesser der größten enthaltenen Partikel entsprechen denen des CEM I 42,5 R-HS. Die Korngrößenverteilungen der untersuchten Zemente stimmen relativ gut überein. Der Einfluss der Korngrößen auf die Reaktivität der Zemente wird daher vernachlässigt.

6 Ergebnisse

Das Auflösen bzw. Aufbauen von Kristallen stellt einen Prozess dar, bei dem in einem binären System von einer Kristalloberfläche Teilchen in die Lösung übergehen bzw. auf dem Kristall sich abscheiden. Mit Beginn der Reaktion gehen verschiedene Ionen in Lösung. Beim Zement wird innerhalb weniger Minuten das Anmachwasser mit Calciumionen übersättigt. Nach einigen Stunden geht die Konzentration an Calciumionen in der Lösung wieder auf die Konzentration des Löslichkeitsprodukts von Calciumhydroxid zurück. Natrium- und Kaliumionen werden in großer Menge gelöst. Dadurch steigt der pH-Wert der Lösung auf deutlich über 12,4 (pH einer gesättigten Calciumhydroxidlösung). Auch Sulfat wird in den ersten Stunden in sehr großer Menge gelöst. Kieselsäure, Aluminium- und Eisenionen werden wenig gelöst.

Die räumliche Lage der Grenzfläche zwischen den zwei beteiligten Phasen (Feststoff/Flüssigkeit) ist nicht konstant. Die zeitliche Änderung ihrer Position ist jedoch um Größenordnungen geringer als die Transportgeschwindigkeit der Teilchen in der flüssigen Phase. Diese wird durch Konzentrationsunterschiede (Diffusion) bestimmt.

Mit diesen Verschiebungen im System ändern sich die Gehalte der Minerale wie auch die makroskopischen Eigenschaften des Zementleims.

6.1 Festigkeitsentwicklung der Zemente

Die Haupteigenschaft von Bindemitteln, speziell auch von Zementen, ist der Übergang aus einer formbaren Konsistenz in einen festen, erhärteten Zustand. Bindemittel sollen andere Materialien verbinden und Kräfte übertragen. Die Fähigkeit mechanische Kräfte weiterzuleiten, drückt sich in der Festigkeit eines Materials aus. Auf Grund der relativ langsam verlaufenden chemischen Reaktion von Zement mit Wasser wird auch die Festigkeit über einen Zeitraum von mehreren Tagen bzw. Wochen entwickelt. Um die großtechnische Produktion von Zement bzw. seinen Vorprodukten zu steuern, wird seit Beginn der Zementherstellung versucht, die Festigkeitsentwicklung vorherzubestimmen. Hierzu werden verschiedene Ansätze verfolgt. So werden bei relativ gleich bleibenden Zementen empirische Funktionen der Festigkeiten zu 28 Tagen und später zu den Festigkeiten nach 1 und 2 Tagen erstellt. Zum anderen wurde von verschiedenen Autoren versucht, aus der chemischen Zusammensetzung und/oder physikalischen Eigenschaften der untersuchten Zemente auf die Festigkeiten zu schließen. In diesem Zusammenhang werden je nach Verfügbarkeit z.B. die

Korngrößenverteilungen bzw. Feinheiten und die Zusammensetzung der Zemente (Gehalte der Oxide der Hauptelemente) als Variablen für die empirischen Funktionen der Festigkeitsprognosen verwendet [98], [99]. Eine mathematische Berechnung auf Basis real im erhärtenden Zementstein bzw. Beton ablaufender Prozesse (Lösung, chemische Umsetzung, Kristallisation, Absorptions- und Resorptionsprozesse) wurde in der Literatur nicht gefunden [100], [101]. Es liegen jedoch allgemeine Aussagen über die Festigkeitsentwicklung der separaten Hauptphasen des Portlandzements vor [18], [102]. Ebenso liegen Untersuchungsergebnisse zur Korrelation zwischen Hydratationsgrad und Festigkeit bzw. zwischen früher und später Festigkeit vor [103].

Auf Basis der Modellierung der Mikrostruktur des hydratisierenden Zementleims (vergleiche 1.3.3) und der Gel-Poren Theorie von Powers und Brownyard entwickelte Bentz ein Computermodell, das die Festigkeitsentwicklung von Zement simuliert [71]. Das Modell bezieht neben der empirischen Modellierung der einzelnen Hydrationsreaktionen auf Basis der isothermen Kalorimetrie die räumliche und mechanische Struktur des Zementsteins mit ein. Dadurch gelingt es, mit diesem Modell die Festigkeit von Zementstein und Beton in guter Übereinstimmung mit der Praxis vorauszusagen [104].

Die Festigkeit von zementären Systemen basiert auf dem Vorhandensein von für die Festigkeitsbildung geeigneten festen Phasen. Hierzu zählen vor allem die CSH-Phasen. Calciumaluminathydrat und Ettringit spielen vor allem in den früheren Stadien der Hydratation eine Rolle. Portlandit und andere kristalline Phasen tragen kaum zur Festigkeit des Zementsteins bei. Die Festigkeit des zementären Systems hängt direkt von der Konzentration der festigkeitsbildenden Phasen ab. Die Festigkeit steht in direktem Zusammenhang mit der Konzentration der Kraftübertragungspunkte:

$$\beta_{DF} = F(c_{Pkt}) \quad \text{Gleichung 61}$$

Die Kraftübertragungspunkte entstehen durch die Hydratation der Zementbestandteile mit Wasser zu den entsprechenden Hydratphasen.

Zu Beginn der Hydratation liegt eine Paste vor, die einer Verformung kaum Widerstand entgegensetzt. Diese Paste erstarrt nach wenigen Stunden. Es entsteht ein

steifer Körper. Die Bruchfestigkeit dieses Körpers nimmt bei ungestörter Reaktion mit der Zeit zu. Die Festigkeit von Zementstein ist abhängig von der Zeit.

$$\beta_{DF} = f(t) \quad \text{Gleichung 62}$$

Demnach gilt

$$F(c_{Pkt}) = f(t) \text{ oder } c_{Pkt} = F'(f(t)) \text{ bzw. } c_{Pkt} = \Phi(t) \quad \text{Gleichung 63}$$

Im folgenden Model wurde geprüft, ob ein Zusammenhang nach den Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen vorliegt. Die Funktion nach Gleichung 58 wurde als konstant vorausgesetzt. Die Druckfestigkeit wurde als Ausdruck für die Konzentration der festigkeitsübertragenden Kontaktpunkte im Zementstein verwendet.

$$\beta_{DF} \rightarrow c_{Pkt}$$

In den nachstehenden Bildern ist die Festigkeitsentwicklung der Zemente bei einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,5 wiedergegeben. Die Prüfzeitpunkte wurden so festgelegt, dass eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Messpunkte erhalten wurde.

Es wurde beobachtet, dass die Erhärtung in zwei Phasen abläuft – einer schnellen Anfangsreaktion in den ersten Stunden und, offenbar verbunden mit einem Wechsel des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes, einem langsamer verlaufenden anschließenden Festigkeitszuwachs.

6.1.1 Portlandzement CEM I 42,5 R

Aus den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen der Calciumsilikate (Gleichung 36 bis 38) folgt jeweils ein Reaktionsverlauf 1. Ordnung bezogen auf den Ausgangsstoff. Würde die Festigkeitsentwicklung des Zementleimes nur auf der Reaktion einer einzigen Komponente beruhen, sollte die Festigkeitsentwicklung der Gleichung

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{Gleichung 64}$$

folgen.

Die Erhärtung des Portlandzementes verläuft jedoch in den ersten 24 Stunden sehr rasch. Der Anstieg der Kurve im $\ln(c)$ - $\ln(t)$ -Diagramm (Abbildung 10) ist in dieser Zeit linear. Demnach gilt tatsächlich:

$$\ln(c) = \ln(c_0) + k \cdot \ln(t) \quad \text{Gleichung 65}$$

, wobei c für die Druckfestigkeit steht.

Durch Umformen dieser Gleichung ergibt sich:

$$k = \frac{\ln(c) - \ln(c_0)}{\ln(t)} \quad \text{Gleichung 66}$$

bzw. nach den Logarithmengesetzen [105]:

$$k = \log_t\left(\frac{c}{c_0}\right) \text{ bzw. } t^k = \frac{c}{c_0}. \quad \text{Gleichung 67}$$

Daraus wiederum ergibt sich als allgemeine Formel für die Abhängigkeit der Festigkeit von der Zeit:

$$c = c_0 \cdot t^k. \quad \text{Gleichung 68}$$

Der Reaktionsverlauf bezogen auf die Festigkeitsentwicklung entspricht somit einer Ordnung größer als 2 (vgl. Seite 8).

Die Geschwindigkeitskonstante k entspricht im Falle der Festigkeitsentwicklung des Portlandzementleimes dem Anstieg der Kurve (Geraden) im ersten Abschnitt der Hydratation (Abbildung 10). Eine Gerade wird durch mindestens zwei Punkte durch die Formel

$$\frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \quad \text{Gleichung 69}$$

beschrieben. Unter Einbeziehung der vorhandenen Messpunkte ergibt sich durch Mittelung der so erhaltenen Konstanten die mittlere Geschwindigkeitskonstante der Erhärtung von Portlandzement bei einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,5 zu

$$k = 2,644$$

Gemäß diesem Ergebnis ist die Ordnung der Reaktion bei der Anfangshydratation von Zement größer als 2. Die Festigkeitsentwicklung wird demnach durch die Reaktion mehrerer Minerale beeinflusst.

Die Ausgangskonzentration, also die Festigkeit zum Zeitpunkt t_0 , berechnet sich zu:

$$c_0 = 0,0072 \text{ MPa}$$

Sie ist also vernachlässigbar klein. Dieser Wert stimmt mit der Tatsache überein, dass der Zementleim zu Beginn der Hydratation keine messbare Festigkeit aufweist, vielmehr ist er pastös.

Nach dieser schnellen Anfangsreaktion wechselt die Kinetik der Reaktion schlagartig. Ab 28 Stunden verläuft der Anstieg der Festigkeit linear mit der Quadratwurzel der Zeit (Abbildung 11). Somit liegt eine Abhängigkeit vor, die auf eine diffusionskontrollierte Reaktion hindeutet. Ein oder mehrere Stoffe diffundieren durch eine Schicht eines oder mehrerer anderer Stoffe. Ob der oder die diffundierenden Stoffe den Ausgangsstoffen oder den Reaktionsprodukten zuzuordnen sind, kann aus diesen Ergebnissen nicht gefolgert werden.

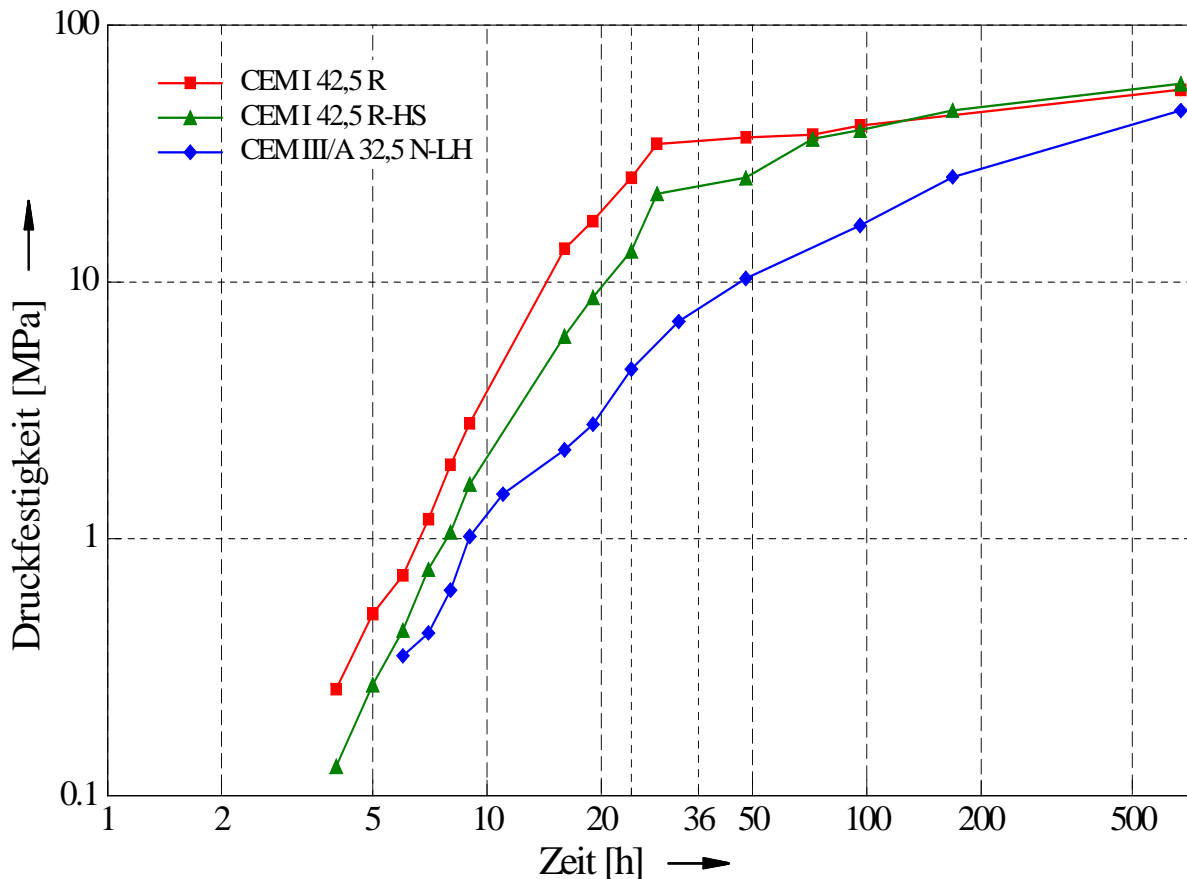


Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf der Festigkeitsentwicklung der Zemente in logarithmischer Darstellung, ermittelt durch Druckfestigkeit von Normmörtel-Prismen in Anlehnung an EN 196-1

6.1.2 Hochsulfatbeständiger Zement CEM I 42,5 R-HS

Ähnlich wie der normale Portlandzement reagiert auch der hochsulfatbeständige Zement zu Beginn sehr schnell. Die Festigkeitsentwicklung entspricht auch bei diesem Zement einer Reaktion höherer Ordnung.

Unter Einbeziehung der vorhandenen Messpunkte ergibt sich durch Mittelung der so erhaltenen Konstanten als mittlere Geschwindigkeitskonstante der Erhärtung von hochsulfatbeständigem Zement bei einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,5 zu $k = 2,577$. Sie ist also etwas niedriger als die Konstante für normalen Portlandzement.

Die Ausgangskonzentration, also die Festigkeit zum Zeitpunkt t_0 , berechnet sich zu $c_0 = 0,0045$ MPa. Sie ist ebenfalls vernachlässigbar klein.

Im Gegensatz zur Festigkeitsentwicklung des Normalzementes verläuft der Festigkeitszuwachs des hochsulfatbeständigen Zementes nach den ersten 24 Stunden weder rein kinetisch kontrolliert noch rein diffusionskontrolliert. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass die Ordnung der Reaktion mehrmals wechselt. Jedoch überwiegt im ersten Abschnitt eindeutig die kinetische Kontrolle.

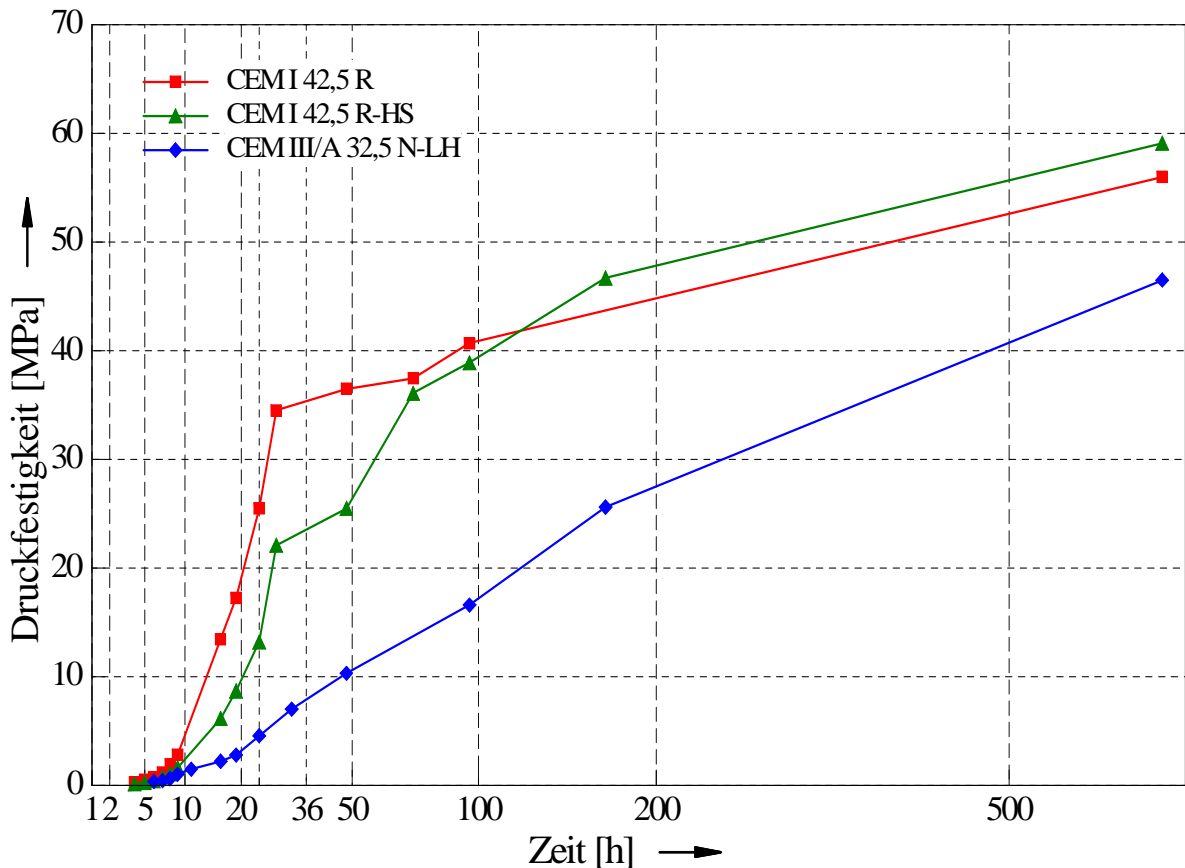


Abbildung 11: Festigkeitsentwicklung der Zemente als Funktion der Quadratwurzel der Zeit, ermittelt in Anlehnung an EN 196-1

6.1.3 Hochofenzement

Die Festigkeitsentwicklung des Hochofenzementes verläuft im logarithmischen System nur bis 9 Stunden annähernd linear. Nach dieser Zeit ist eine lineare Abhängigkeit für die Festigkeit = $f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$ gegeben. Die Kinetik der Reaktion wechselt also sehr früh zur Kontrolle durch Diffusion.

Die Streuung der Messwerte im Bereich der kinetischen Kontrolle ist zu groß für verlässliche Berechnung der Geschwindigkeitskonstante.

Ebenso wie bei den hauptsächlich aus Klinker bestehenden Portlandzementen kann aus den Versuchen zur Festigkeitsentwicklung des schlackehaltigen Hochofenzementes keine direkte Aussage über die an der Hydratation beteiligten Mineralien (Ausgangsphasen oder bereits Reaktionsprodukte) getroffen werden.

6.2 Kalorimetrie

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wird bei der Untersuchung der Hydratation von Zementen oft der Wärmefluss des reagierenden Systems herangezogen [106], [107]. So hat Kuzel ein Kalorimeter beschrieben, mit dem es möglich ist, die Freisetzung der Hydratationswärme vom Zeitpunkt des Kontaktes des Wassers mit dem zu untersuchenden Material zu erfassen [78], [108]. Solche Systeme sind gut geeignet, um geringe Wärmeflüsse bei sehr geringen gerätetechnischen Messunsicherheiten nachzuweisen. Als Problem erweisen sich aber bei vielen Geräten die geringen Größen der untersuchten Systeme (Einwaagen). Die Wechselwirkung mit der Umgebung kann ebenfalls meistens nicht ausgeschlossen werden. Aus diesen Gründen wurde auf eine einfache Apparatur zurückgegriffen, die zwar nicht die Empfindlichkeit der oben beschriebenen Kalorimeter aufweist, für die kinetische Betrachtung des Reaktionsverlaufs aber genügen sollte.

In der Zeit des Anmischens des Mörtels finden vor allem Zerkleinerungs- und Benetzungsprozesse statt. Erste Lösungsvorgänge sind zu beobachten. Neubauer [78] zeigte röntgenographisch, dass zu diesem Zeitpunkt erste Ettringitkristalle entstehen. Diese Prozesse laufen ausnahmslos an den Oberflächen der beteiligten Komponenten des Systems ab. Sie werden durch die Konzentration der beteiligten Phasen an den Oberflächen (und der durch das Mischregime vorgegebenen Bewegung der Phasen zueinander) bestimmt.

Die untersuchten Zemente wurden jeweils mit Wasser/Zement-Verhältnissen von 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 und 0,55 als Mörtel nach DIN EN 196-1 ($W/Z = 0,5$; 450 g Zement + 1350 g Normsand + 225 g VE-Wasser) angesetzt. Die Ausgangstemperatur aller Materialien und Geräte betrug 20 °C. Die Freisetzung der Hydratationswärme wurde über den Verlauf der Temperatur im reagierenden System verfolgt. Über die Charakteristik des Wärmeausgleichs mit der Umgebung wurde aus dem Temperaturverlauf der einzelnen Messungen der jeweilige Wärmefluss berechnet.

6.2.1 Normaler Portlandzement (CEM I 42,5 R)

In den ersten Minuten nach Wasserzugabe ist eine Erhöhung der Temperatur um 5 bis 7 K zu beobachten. Mit fallendem Wasser/Zement-Verhältnis steigt der Betrag des Temperaturanstiegs an (Abbildung 12).

Anschließend bleibt die Temperatur des Systems für ca. 2 Stunden konstant. Danach steigt die Temperatur exponentiell mit der Zeit an. Mit fallendem Wasser/Zement-Verhältnis nimmt die Geschwindigkeit des Anstiegs wie auch die erreichte Höchsttemperatur von 55 bis 60 °C zu.

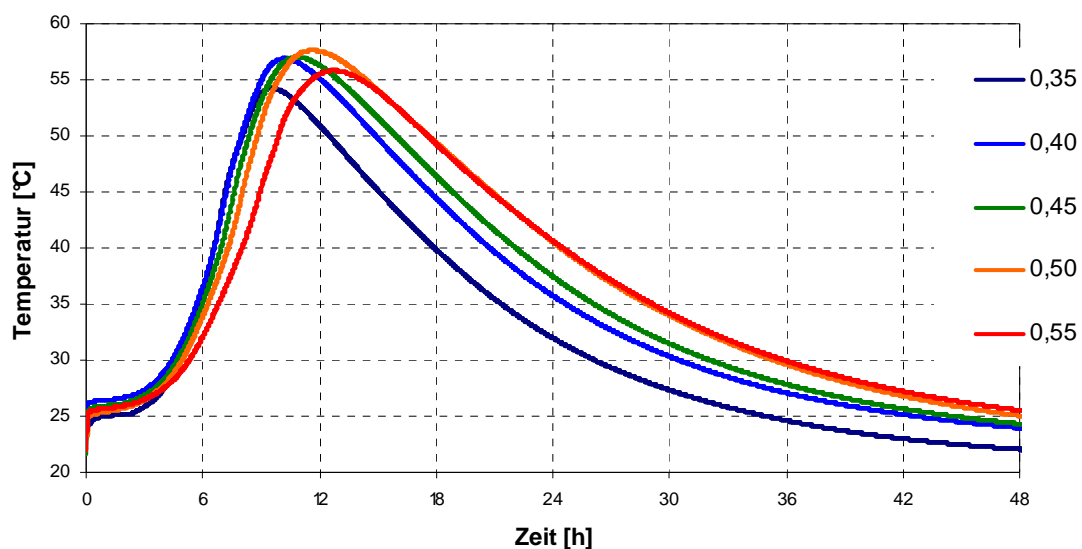


Abbildung 12: Zeitlicher Temperaturverlauf beim Abbinden der Mörtel aus CEM I 42,5 R in Abhängigkeit vom Wasser/Zement-Wert

Nach 8 bis 12 Stunden endet die schnelle Wärmefreisetzung, das System kühlt aus.

Bei bekannter Masse der Probe kann man von der Temperaturentwicklung auf den Wärmefluss schließen. Der zeitliche Verlauf des Wärmeflusses bei der Hydratation des CEM I 42,5 R ist in Abbildung 13 dargestellt. Als Wärmeentwicklung ausgedrückt, ergibt sich bei der Betrachtung des Temperaturverlaufes ein etwas anderes Bild: Innerhalb der ersten Minuten ist eine sehr große Wärmefreisetzung zu beobachten. Diese kann nicht genau quantifiziert werden, da ein unbestimmter Teil der Wärme beim Anmischen durch das Mischbehältnis, den Rührer und an die Umgebung abgegeben wird. Nach dem Abfall der Wärmeentwicklung auf 2 bis 3 mW/g beginnt ein langsamer Anstieg der Wärmefreisetzung. Nach 5 bis 8 Stunden (variiert in Ab-

hängigkeit vom W/Z) wird ein erster Wendepunkt durchlaufen. Die Wärmefreisetzung nimmt kurz ab, anschließend nimmt sie wieder zu. Nach 7 bis 10 Stunden wird ein 2. Maximum der Wärmefreisetzung erreicht. Mit steigendem Wasser/Zement-Verhältnis nimmt die Zeit bis zum Erreichen dieses Maximums zu und der Wert der maximalen Wärmefreisetzung ab.

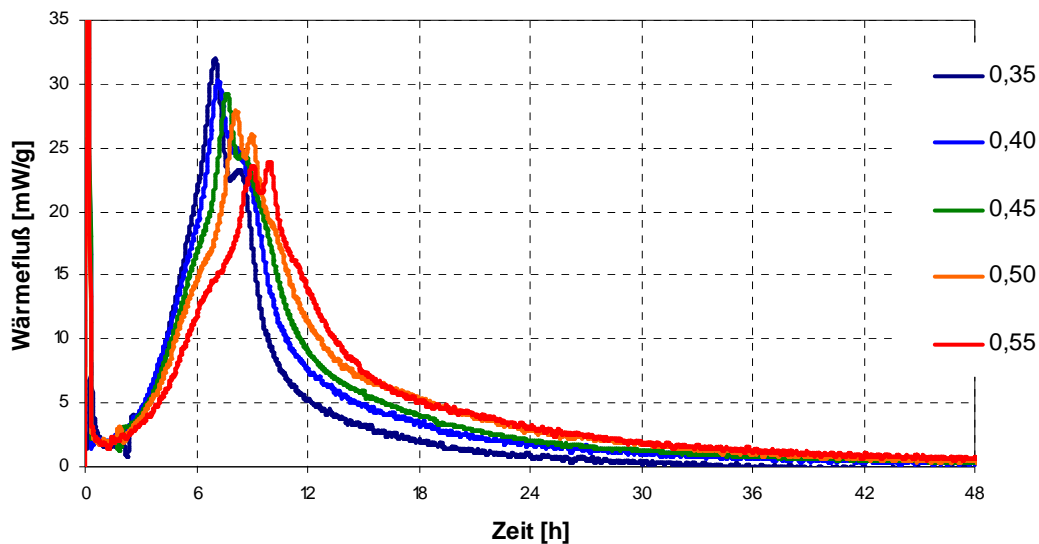


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf des Wärmeflusses beim Abbinden von Mörteln aus CEM I 42,5 R

6.2.2 Hochsulfatbeständiger Zement (CEM I 42,5 R-HS)

Wie beim CEM I 42,5 R, steigt auch bei diesem Zement die Temperatur in den ersten Minuten um mehrere Grad K an.

Das System verharrt bei gleichen Bedingungen deutlich länger bei gleicher Temperatur als das System mit CEM I 42,5 R (Abbildung 14). Die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs ist ebenfalls geringer als beim normalen Portlandzement. Die erreichten Höchsttemperaturen liegen mit ca. 50 °C deutlich niedriger. Dieses Verhalten ist auf den wesentlich geringeren C₃A-Gehalt des hochsulfatbeständigen Zements zurückzuführen. Die Abhängigkeit der Reaktivität vom Wasser/Zement-Verhältnis entspricht der des Systems mit normalem Portlandzement. Jedoch folgt die maximale Temperatur nicht dieser Abhängigkeit.

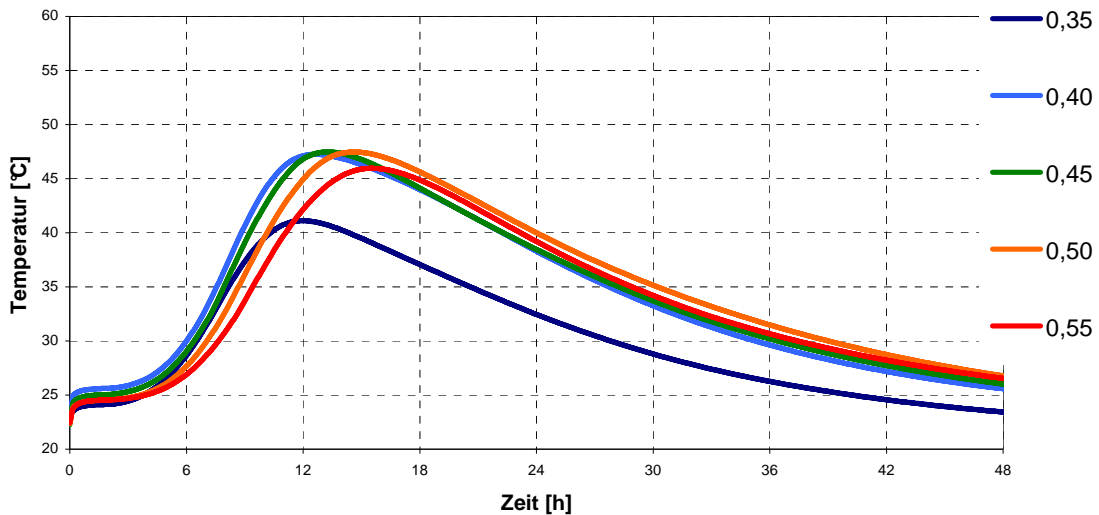


Abbildung 14: Zeitlicher Temperaturverlauf beim Abbinden der Mörtel aus hochsulfatbeständigem Zement CEM I 42,5 R-HS in Abhängigkeit vom W/Z-Wert

Der Abfall der Temperatur nach Ende der schnellen Wärmefreisetzung erfolgt etwa gleichschnell wie im System mit CEM I 42,5 R.

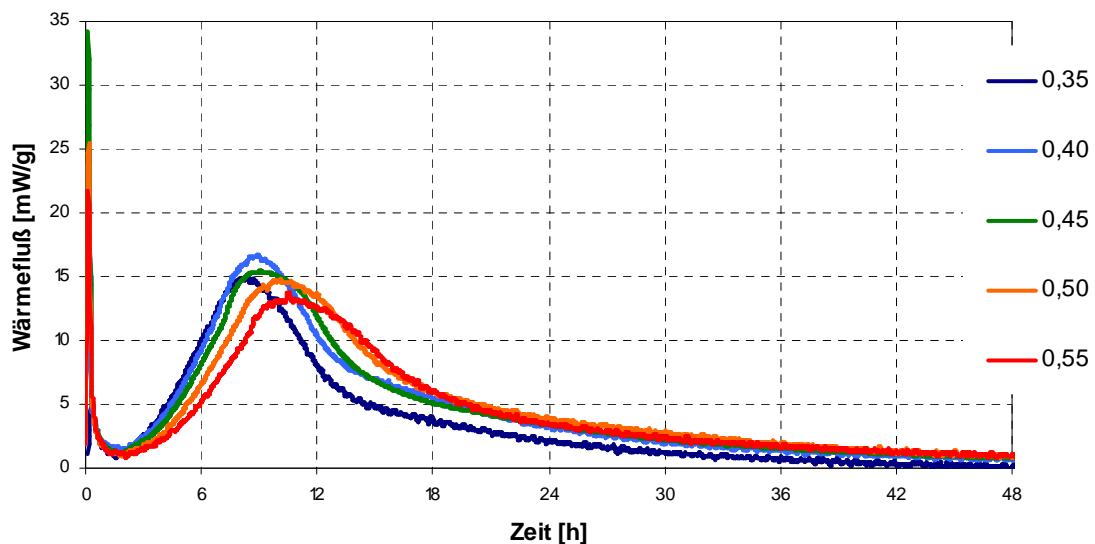


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf des Wärmeflusses beim Abbinden von Mörteln aus hochsulfatbeständigem Zement CEM I 42,5 R-HS

Berechnet als Wärmefluss zeigt sich ein sehr hoher Wärmefluss in den ersten Minuten der Versuche. Danach fällt die Wärmefreisetzung zurück auf ca. 2 mW/g. Anschließend steigt der Wärmefluss aus dem untersuchten System auf bis zu 17 mW/g

an (dies ist nur etwa halb soviel wie beim CEM I 42,5 R) und fällt dann langsam auf nicht mehr messbare Werte ab. Das Minimum des Wärmeflusses liegt bei ca. 2 Stunden. Dieser Punkt hängt nicht vom Wasser/Zement-Verhältnis ab. Das Maximum der Wärmeentwicklung liegt zwischen 8 Stunden und 11 Stunden. Mit zunehmendem Wasser/Zement-Verhältnis nimmt auch die Zeit bis zum Erreichen des maximalen Wärmeflusses zu.

Die Messung mit $W/Z=0,35$ fällt aus der Reihe. Bei diesem Versuch war der frisch hergestellte Mörtel auch bei wiederholtem Anmischen zu steif für eine ausreichende Verdichtung, eine vollständige Entlüftung war nicht möglich. Der Wärmefluss war durch Lufteinschlüsse gestört. Die Rohdichte dieses Mörtels war geringer als bei den restlichen Versuchen. Dadurch ergab sich ein zu geringer Wärmefluss.

6.2.3 Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-LH

Wie bei den zusatzstofffreien Zementen steigt auch im System mit CEM III/A 32,5 N-LH die Temperatur in den ersten Minuten um 2 bis 5 K an (Abbildung 16).

Die Ruheperiode ist generell nicht gut ausgeprägt. Mit steigendem Wasser/Zement-Verhältnis nimmt die Ausprägung der Ruheperiode noch weiter ab. Bei $W/Z = 0,30$ kommt der Temperaturanstieg noch für ca. 1 Stunde zum Stillstand. Bei $W/Z = 0,35$ und $0,40$ ist dieser Stillstand nicht mehr zu beobachten.

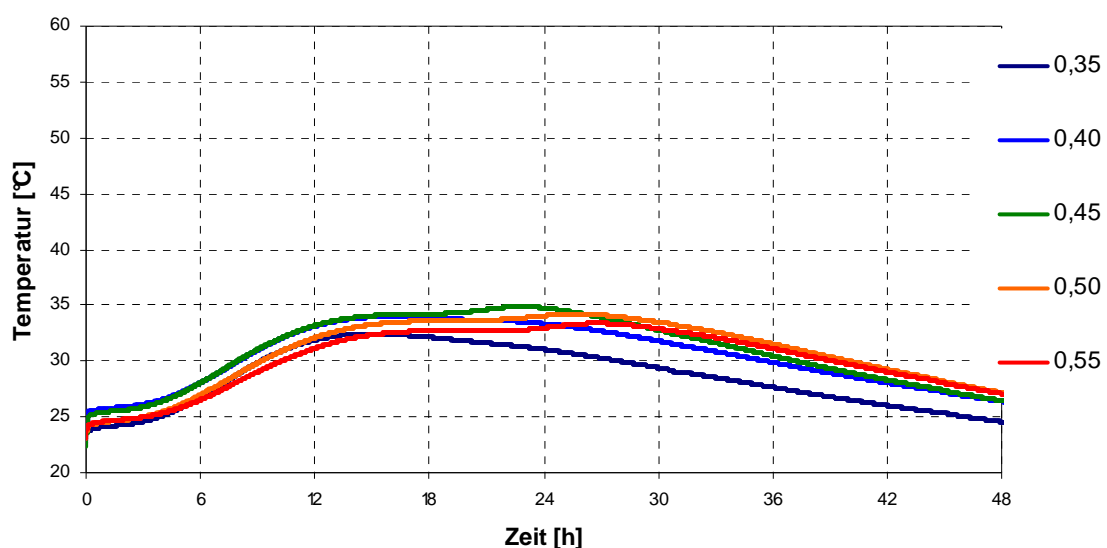


Abbildung 16: Zeitlicher Temperaturverlauf beim Abbinden der Mörtel aus Hochofenzement CEM III/A 32,5N-LH in Abhängigkeit vom W/Z-Wert

Die Geschwindigkeit des anschließenden Temperaturanstieges wie auch die maximale Temperatur (30 bis 35 °C) steigen mit fallen dem Wasser/Zement-Verhältnis.

Der in Abbildung 17 dargestellte zeitliche Verlauf des Wärmeflusses bestätigt, dass dieser Hochofenzement im Vergleich zu den reinen Portlandzementen deutlich langsamer hydratisiert. Dieses Ergebnis steht im völligen Einklang mit den im Pkt. 6.1.3 beschriebenen Werten für die Festigkeitsentwicklung (Abbildung 11).

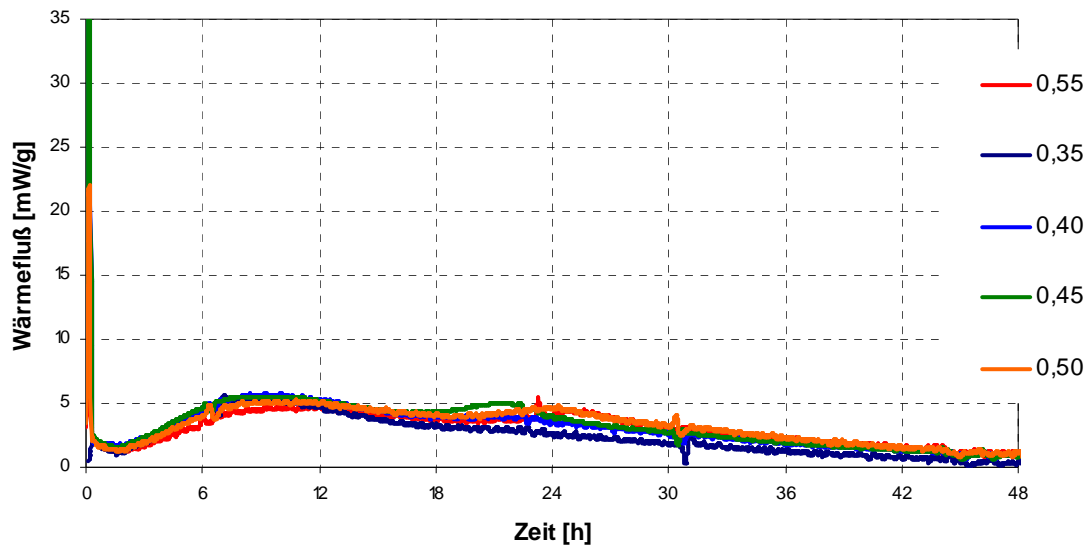


Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf des Wärmeflusses beim Abbinden von Mörteln aus Hochofenzement

6.3 Mineralogische Veränderungen

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) stellt ein physikalisches Verfahren dar, mit dessen Hilfe die Konzentration einzelner Stoffe in einem Stoffgemisch bestimmt werden kann (vergleiche Pkt. 2.1.2).

Der Verlauf der Hydratation von Zementleimen wurde, wie in Pkt. 4.3 beschrieben, bei Raumtemperatur mit XRD beobachtet und ausgewertet. Die Veränderung der Masseanteile der einzelnen Minerale wurde in Abhängigkeit von der Zementart und dem Wasser/Zement-Verhältnis betrachtet. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Versuchen wurden in diesen Versuchsreihen die Gehalte einzelner Komponenten des Systems quantitativ in Abhängigkeit von der Zeit erfasst.

Ziel dieser Arbeit war u.a. die Klärung des Geschwindigkeitsgesetzes für die jeweilige Teilreaktion und der Reaktionsordnung bezogen auf einzelne spezifische Reakti-

onen. Hierzu wurde die Korrelation zwischen Gehalt einer Komponente und der Zeit in der für die jeweilige Reaktionsordnung gültigen Funktion (vgl. Kapitel „Grundlagen der chemischen Kinetik“) mit linearer Regression mit Microsoft Excel[®] untersucht. Die Festlegung der Reaktionsordnung erfolgte über das Bestimmtheitsmaß R^2 des jeweiligen Systems.

Folgende Kombinationen wurden betrachtet:

Nummer	Zementsorte	W/Z	Folie
1	CEM I 42,5 R	0,45	Mylar
2	CEM I 42,5 R	0,50	Mylar
3	CEM I 42,5 R	0,60	Mylar
4	CEM III/A 32,5 N	0,30	Mylar
5	CEM III/A 32,5 N	0,40	Mylar
6	CEM III/A 32,5 N	0,35	Polycarbonat
7	CEM I 42,5 R-HS	0,30	Polycarbonat
8	CEM I 42,5 R-HS	0,35	Polycarbonat
9	CEM I 42,5 R-HS	0,40	Polycarbonat
10	CEM I 42,5 R-HS	0,50	Polycarbonat
11	CEM I 42,5 R	0,30	Polycarbonat
12	CEM I 42,5 R	0,35	Polycarbonat
13	CEM I 42,5 R	0,40	Polycarbonat
14	CEM I 42,5 R	0,50	Polycarbonat
15	CEM III/A 32,5 N	0,30	Polycarbonat
16	CEM III/A 32,5 N	0,35	Polycarbonat
17	CEM III/A 32,5 N	0,40	Polycarbonat
18	CEM III/A 32,5 N	0,45	Polycarbonat
19	CEM I 42,5 R	0,50	Polycarbonat

Tabelle 8: Auflistung der untersuchten Zemente, der jeweiligen Wasser/Zement-Werte sowie der verwendeten Folien in Langzeit-Diffraktometrie-Versuchen

6.3.1 Portlandzement CEM I 42,5 R

Abbildung 18 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Zementpaste des Versuches Nr. 13, CEM I 42,5 bei $W/Z=0,40$, gemessen als in-situ Messung über einen Zeitraum von 300 h, im Winkelbereich von $27^\circ \theta$ bis $37^\circ \theta$. In diesem Bereich sind die

stärksten Reflexe der Hauptklinkerminerale des Portlandzementes zu beobachten. Es ist gut zu erkennen, dass nach einer schnellen Anfangsreaktion (hintere Diffraktogramme) sich die Umsetzung der Ausgangsminerale zu Hydratphasen sehr stark verlangsamt, um anschließend mit geringer Geschwindigkeit fortzuschreiten. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die analytisch bedeutenden Peaks stark überlagern, was eine traditionelle Quantifizierung mit Peak/Untergrund- bzw. Flächen-Auswertung unmöglich macht.

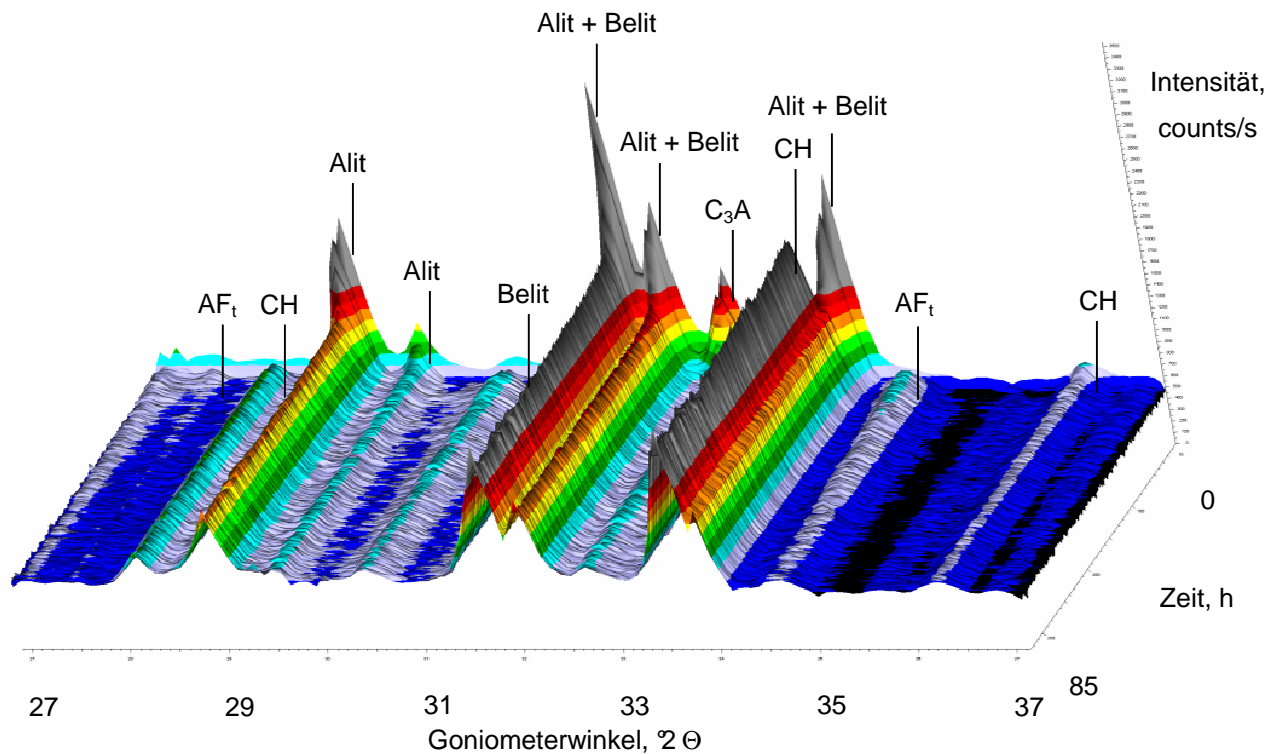


Abbildung 18: Zeitliche Entwicklung des Röntgendiffraktogramms von Zementleim aus CEM I 42,5 R bei $W/Z = 0,40$, aufgenommen über eine Hydratationszeit von 0 bis 85 h

Mit Fortschreiten der Hydratation steigt der röntgenamorphe Untergrund kontinuierlich an. Hervorgerufen wird dies durch die Zunahme der Konzentration feinsten, z.T. nanoskaliger $C_xS_yH_z$ Phasen in der Probe. Diese Phasen weisen keine ausreichend regelmäßige Struktur bzw. Kristallitgrößen auf, um mit XRD erfasst zu werden.

Abbildung 19 zeigt im Vergleich die 1. und die letzte Messung der Versuchsserie 13. Die Intensität der Reflexe der Ausgangsminerale hat im beobachteten Zeitraum

deutlich abgenommen. Stattdessen sind neue Reflexe durch neu gebildete Hydratphasen, speziell Portlandit ($33,6^\circ$, $36,1^\circ$) und Ettringit ($28,0^\circ$, $34,5^\circ$) hinzugekommen.

Versuch 13 - Start & Ende

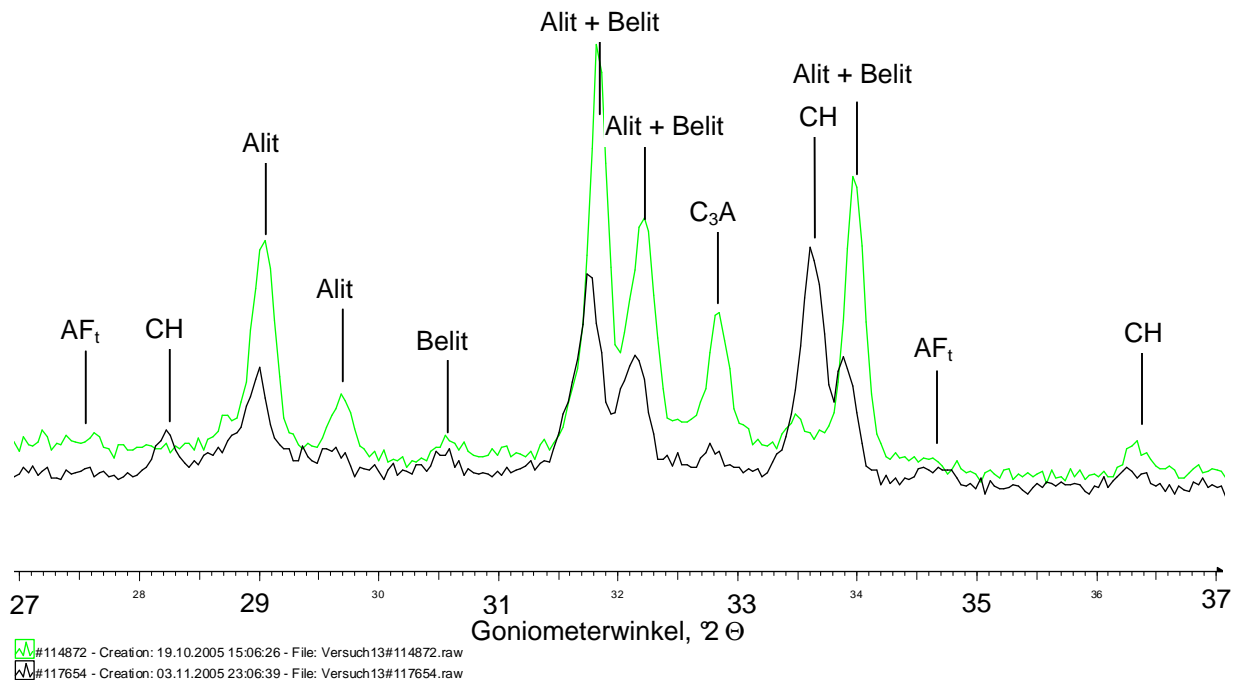


Abbildung 19: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Zementleim aus CEM I 42,5 R und $W/Z = 0,40$ am Beginn (t_0) und am Ende ($t_{ca. 85 h}$) der Hydratations-Experimente

Im beobachteten Zeitraum werden nicht alle Ausgangsstoffe (-minerale) zu Hydratationsprodukten umgesetzt. Es verbleibt ein Anteil nicht hydratisierter Stoffe. Die Reaktion der Klinkerminerale mit Wasser verlangsamt sich mit der Zeit.

Die Intensitäten der einzelnen Reflexe in den Diffraktogrammen verändern sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Daraus ist zu schließen, dass die Gehalte der neu gebildeten Mineralien sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten entwickeln. Im folgenden wird deshalb der zeitliche Verlauf bei der Bildung einzelner spezifischer Hydratphasen untersucht und dargelegt.

6.3.1.1 Portlandit

Zum Zeitpunkt t_0 liegt im betrachteten System kein Portlandit vor. Sofort beim Zusammentreffen des Zementes mit Wasser beginnt nach den stöchiometrischen Gleichungen

chungen der Hydratation der Calciumsilikate jedoch die Bildung von Calciumhydroxid, welches in die wässrige Phase des Systems gelöst wird. Beim Erreichen der Sättigung der wässrigen Phase mit Ca^{2+} und OH^- beginnt die Ausfällung von Portlandit, welches mit XRD quantitativ erfasst werden kann. Mit fortschreitender Hydratation wird weiter Calciumhydroxid gebildet. Parallel zur Auskristallisation der C-S-H-Phasen wird die äquivalente Menge Portlandit nahezu gleichzeitig ausgefällt, der Masseanteil des Portlandits im erhärtenden Zement-System wächst mit der Menge der hydratisierten Calciumsilikate. Bei parallel dazu verlaufenden Weiterreaktionen der Calciumsilikathydrate mit Bestandteilen der flüssigen Phase sowie bei der Hydratation der Calciumaluminat- und des Calciumaluminatferrits wird ungünstigerweise ein Teil des Calciumhydroxids aus der Lösung in kalkreiches CSH(II) und im Calciumaluminathydrate chemisch gebunden. Daher korreliert der Gehalt des kristallinen, röntgenographisch detektierten Calciumhydroxids nicht direkt mit dem Gehalt an C-S-H-Phasen oder anderer Minerale im erhärteten Zement.

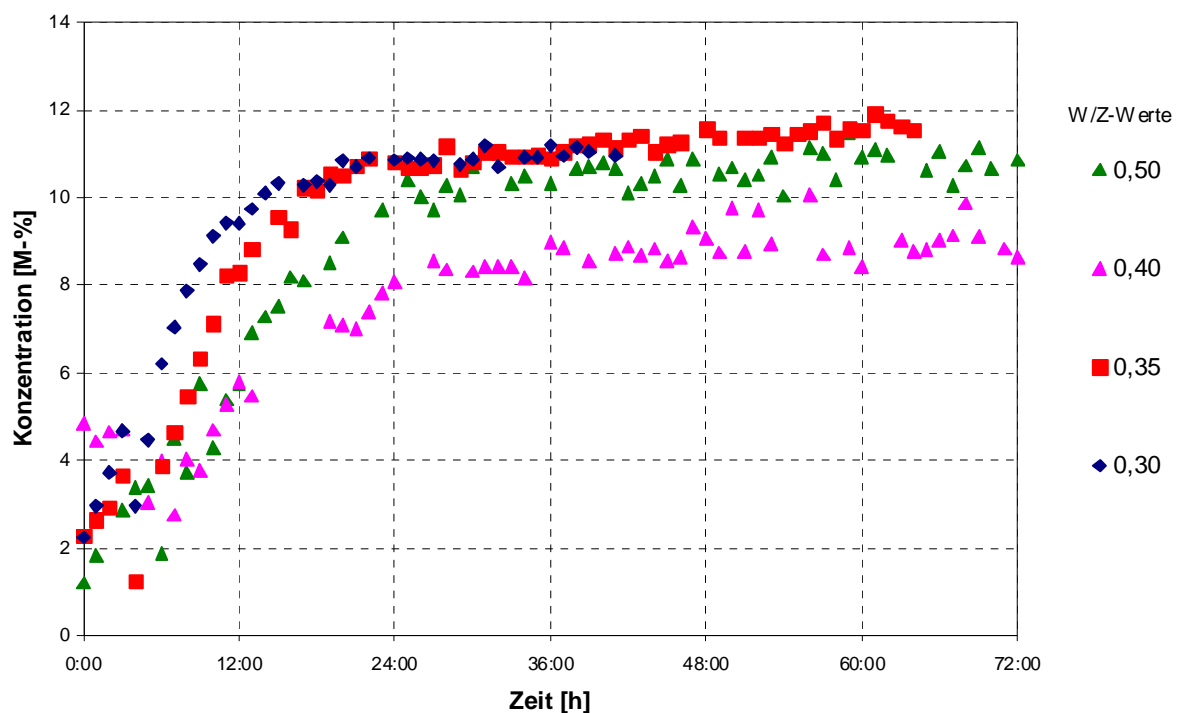


Abbildung 20: Zeitliche Entwicklung des Portlanditgehaltes im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten, ermittelt mittels Röntgendiffraktometrie

Der zeitliche Verlauf des Portlanditgehalts in Zementleim aus CEM I 42,5 R ist in Abbildung 20 dargestellt. Demnach tritt bei der Bildung von Portlandit nach 10 bis 24 h ein Wechsel in der Kinetik der Portlanditbildung auf. Mit steigendem Wassergehalt im Leim liegt der Zeitpunkt des Wechsels des Reaktionsmechanismus bei späteren Zeitpunkten. Der maximale Gehalt an Portlandit wird im beobachteten Zeitraum durch die Veränderung des Wasser/Zement-Verhältnisses nicht systematisch beeinflusst.

In den ersten Stunden streuen die ermittelten Portlanditgehalte noch sehr stark. Daher ist eine genaue Bestimmung der Reaktionsordnung für die ersten Stunden nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich.

6.3.1.2 Alit

Der Alit-Gehalt nimmt unabhängig vom Wasser-Gehalt im System von Beginn der Reaktion an ab. In den ersten 10 bis 18 Stunden ist der Abfall sehr stark.

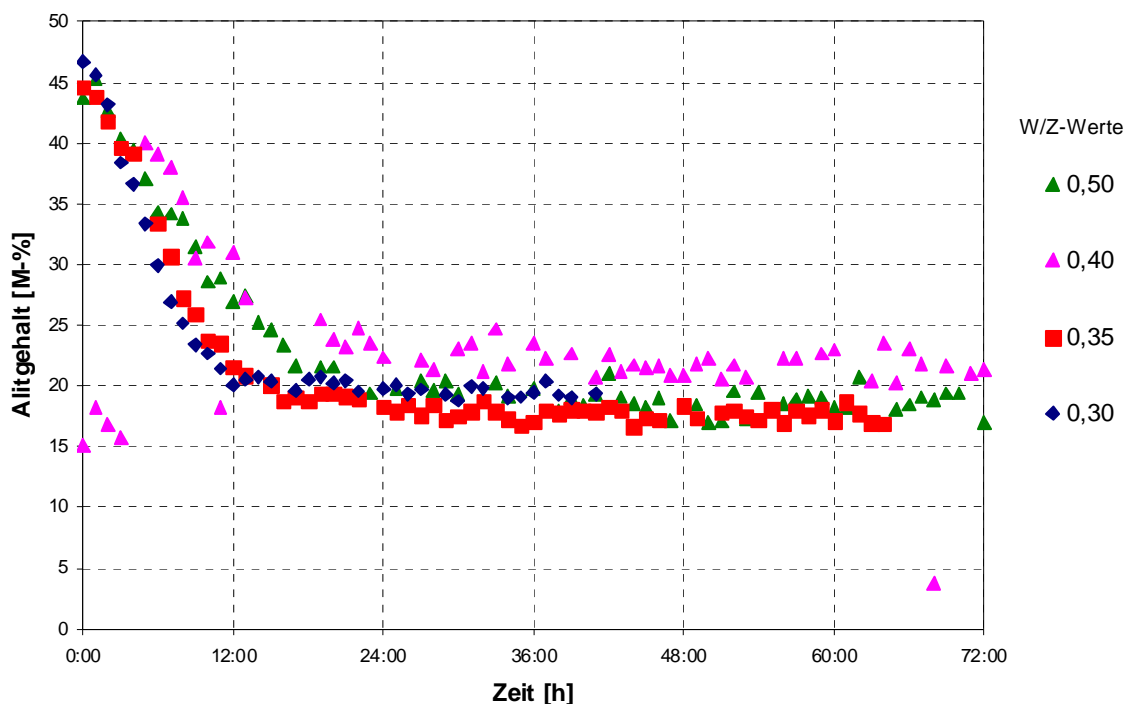


Abbildung 21: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten, ermittelt mittels Röntgendiffraktometrie

Nach einer anfänglich schnellen Reaktion verlangsamt sich der Abfall des Gehaltes an Alit sehr stark. Nach ca. 18 Stunden Hydratation ist ein deutlicher Wechsel der

Reaktionsgeschwindigkeit erkennbar. Zu diesem Zeitpunkt wechselt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion.

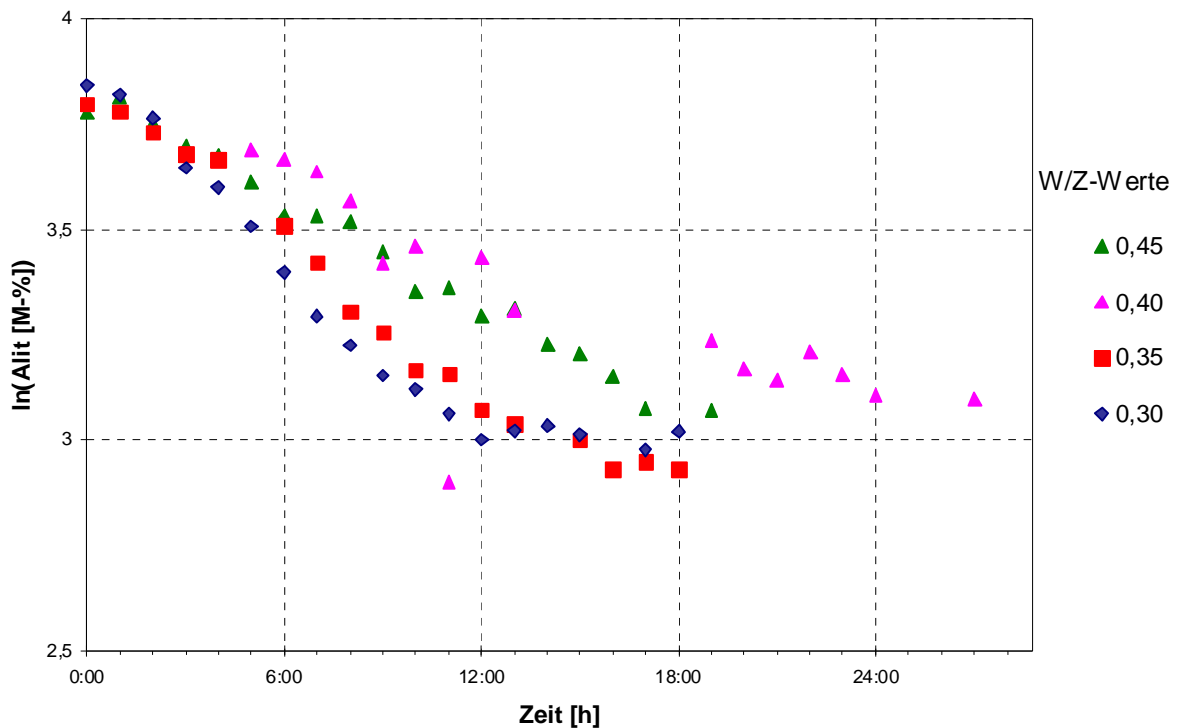


Abbildung 22: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten in logarithmischer Darstellung

Die Funktion $\ln(c_{\text{Alit}})=f(t)$ ist im Abschnitt zwischen 2 bis 4 und 10 bis ca. 24 Stunden annähernd linear (Abbildung 22). Der Beginn des linearen Bereiches dieser Funktion variiert nur sehr gering. Es ist kein systematischer Einfluss des Wasser/Zement-Verhältnisses erkennbar. Das Ende dieses Bereiches verlagert sich mit steigendem W/Z-Wert zu deutlich späteren Zeiten.

Für diesen Bereich folgt der Gehalt des Alit der Funktion

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-k \cdot t}$$

Gleichung 70

Es handelt sich somit um eine Reaktion erster Ordnung, bezogen auf Alit. Durch lineare Regression im beschriebenen System wurden die Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

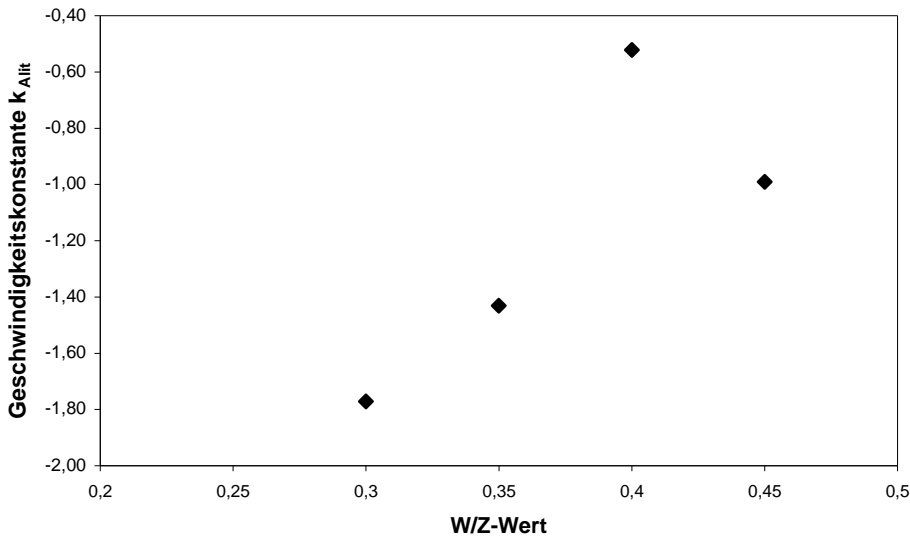


Abbildung 23: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für die Umsetzung von Alit vom W/Z-Wert

Die ermittelten Konstanten sind - wie erwartet - abhängig vom Wasser/Zement-Verhältnis (Abbildung 23). Mit steigendem W/Z-Wert nehmen die Werte der Geschwindigkeitskonstanten generell zu. Für eine ausreichend genaue Bestimmung der Funktion $k = f(\text{W/Z-Wert})$ reichen die vorliegenden 4 Datenpunkte allerdings nicht aus.

In den Beziehungen $1/c_{Alit} = f(\text{Zeit})$ (Abbildung 24) sowie $c_{Alit} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$ (Abbildung 25) ist kein linearer Zusammenhang zwischen den einzelnen Größen erkennbar. Die Hydratation von Alit wird also zu keinem Zeitpunkt durch eine Reaktion 2. Ordnung bzw. durch Diffusion, bezogen auf Alit beschrieben.

Die Gesamthydratation von Portlandzement wird nur im Bereich von 2 bis 4 und 10 bis ca. 24 Stunden von der Konzentration an Alit im Zementleim wesentlich beeinflusst. Im Bereich unterhalb 2 Stunden konnte keine eindeutige Abhängigkeit festgestellt werden. Es ist jedoch ein genereller Rückgang der Konzentration von Alit zu beobachten. Die in der Literatur beschriebene Ruheperiode konnte nicht identifiziert werden. In der Zeit von 10 bis ca. 24 Stunden verlangsamt sich die Reaktion so stark, dass der Umsatz von Alit kaum noch vom Rauschen des Untergrunds getrennt

werden kann. Eine klare Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit konnte nicht mehr hergestellt werden.

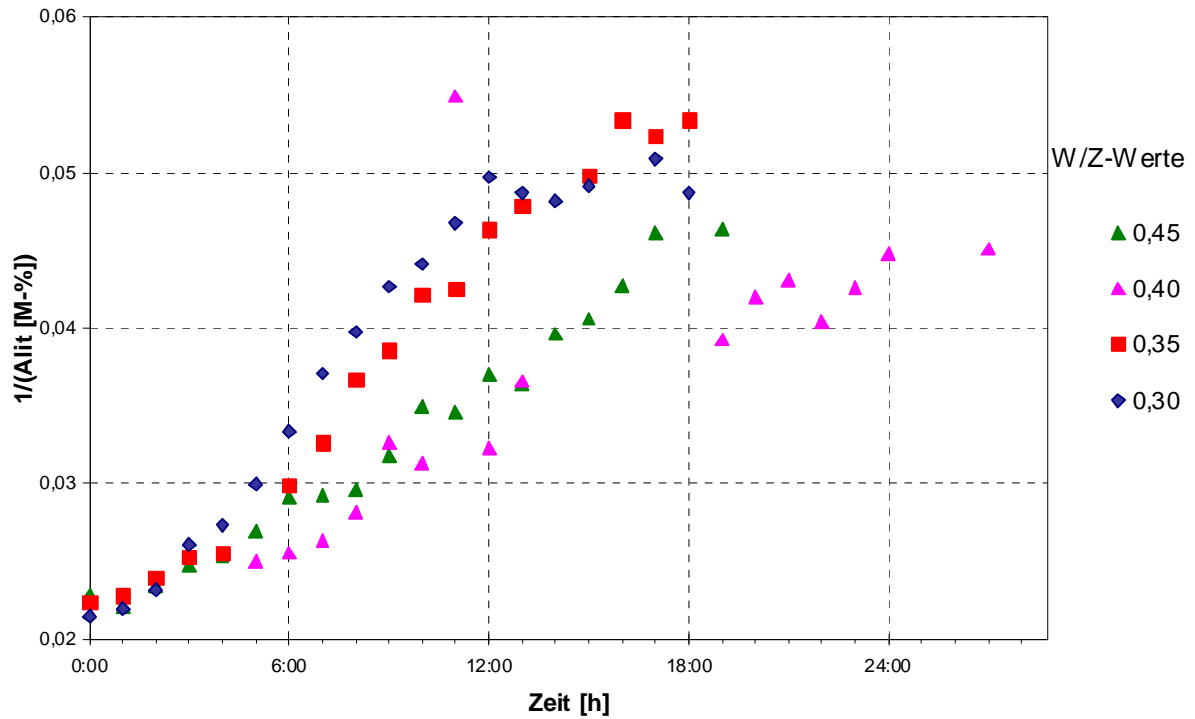


Abbildung 24: Zeitliche Entwicklung des reziproken Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten

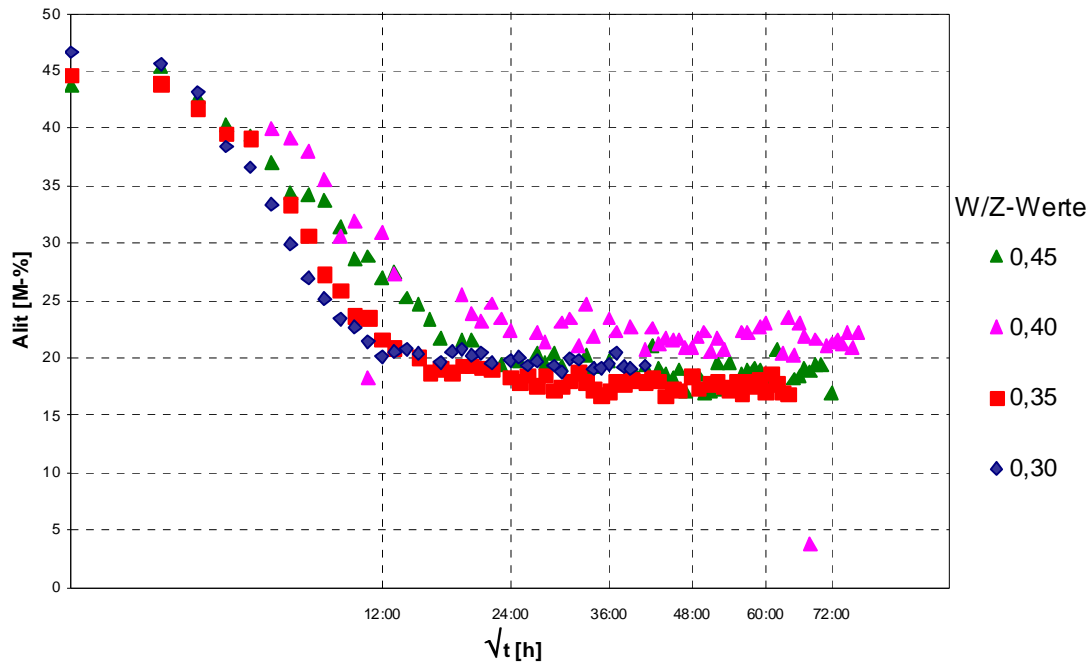


Abbildung 25: Quadratwurzel der zeitlichen Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R, bei verschiedenen W/Z-Werten

6.3.1.3 Ettringit

Mit Beginn der Hydratation des Portlandzementes setzt sofort die Reaktion von C_3A unter Bildung von Calciumaluminatrisulfathydrat (AFt), Ettringit, ein. Der Ettringit-Gehalt steigt von ca. 5 bis 10 M-% wenige Minuten nach Reaktionsbeginn auf 15 bis 22 M-% nach 9 bis 14 Stunden. Anschließend nimmt der Gehalt langsam wieder ab (Abbildung 26).

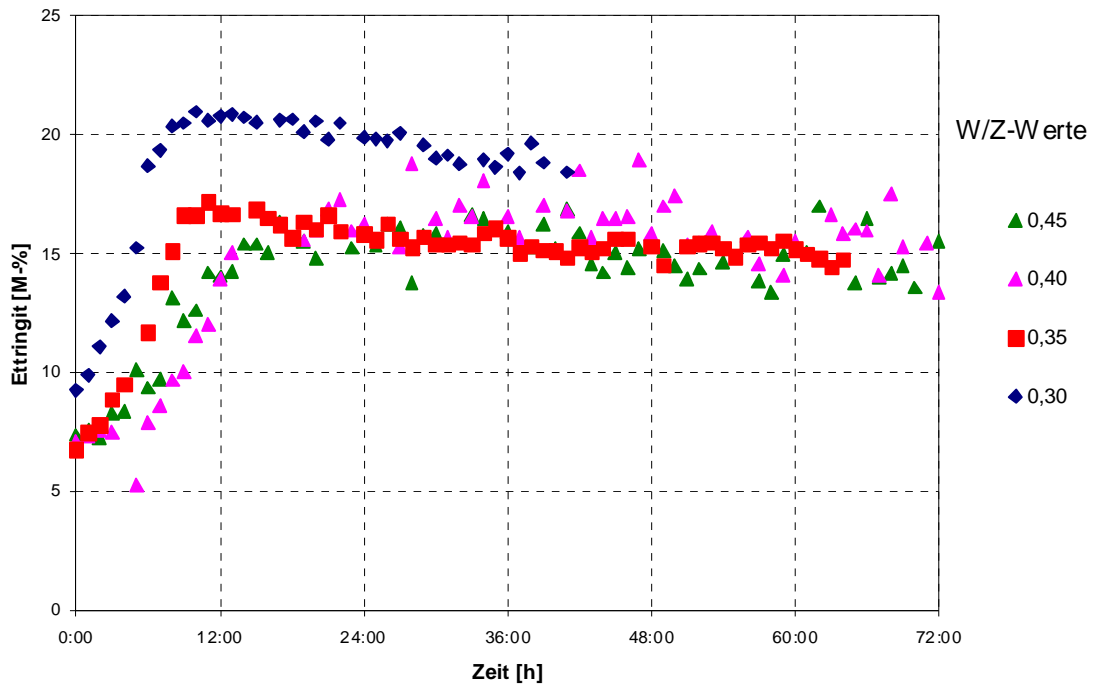


Abbildung 26: Zeitliche Entwicklung des Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten

Während der Anstiegsphase wechselt die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit zweimal. Der Prozess der Ettringit-Bildung wird von variierenden Reaktionsbedingungen stark beeinflusst. Da Ettringit aus drei Komponenten (C_3A , Calciumsulfat und Wasser) gebildet wird, kann ein Mangel oder Überschuss jeder einzelnen dieser Phasen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. In dieser Periode liegt Wasser jedoch stets im Überschuss vor. Die Lösungsgeschwindigkeit von Calciumaluminat und das Angebot an Calciumsulfat in der Lösung bestimmen somit die Bildung von Ettringit. Die einzelnen Abschnitte der verschiedenen Reaktionsschritte können jedoch zeitlich und mathematisch nicht genau voneinander abgegrenzt werden. Die Übergänge sind verwischt. Das Ende der Ettringit-Bildung verlagert sich jedoch mit zunehmenden W/Z-Werten zu späteren Zeiten.

Die in der Literatur beschriebene und in der Kalorimetrie augenscheinlich auftretende Ruheperiode kann bei der Bildung von Ettringit nicht beobachtet werden. Es wird mit Beginn der Hydratation Ettringit gebildet, wobei die Geschwindigkeit der Ettringit-Bildung auch während der Zeit, die in der Literatur als Ruheperiode beschrieben wird, weiter konstant ansteigt (Abbildung 27).

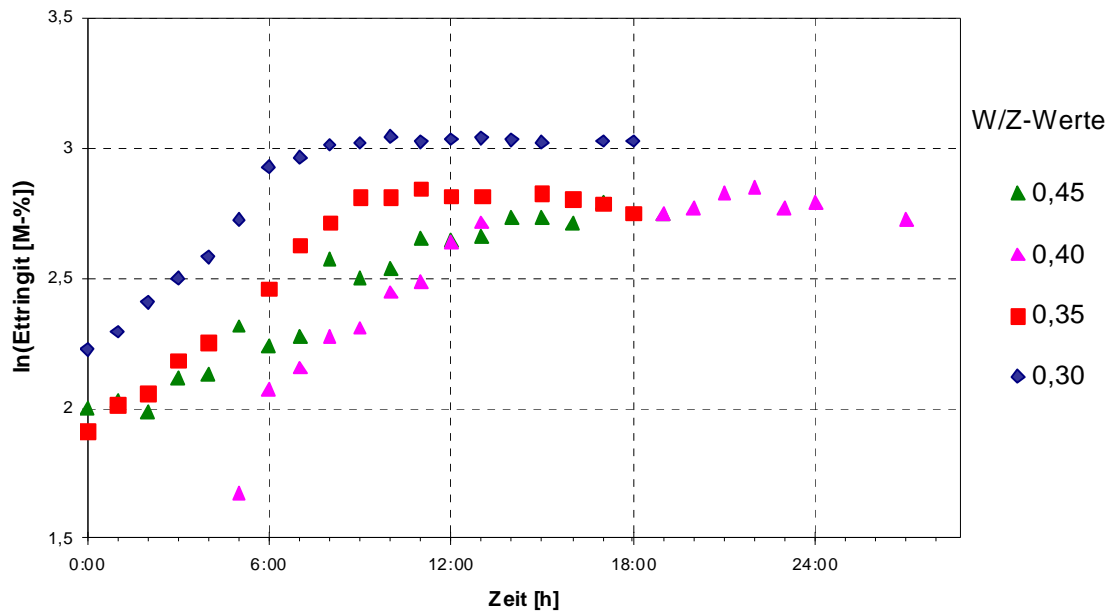


Abbildung 27: Zeitliche Entwicklung des Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten in logarithmischer Darstellung

Mit der Zeit lässt die Lösungsgeschwindigkeit von C_3A und Calciumsulfat nach. Die Ionen müssen durch zunehmend dickere Schichten aus Hydratphasen diffundieren. Gleichzeitig beginnt die Umbildung von Ettringit in Tricalciumaluminatmonosulfathydrat, kurz Monosulfat (AFm). Sie ist am beginnenden Abfall des Ettringit-Gehalts zu erkennen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die herausdiffundierenden Calcium- und Sulfationen bestimmt. Aus den vorliegenden Konzentrationswerten kann zwar mathematisch eine Diffusionskonstante berechnet werden. Jedoch kann sich dieser Wert aus mehreren Diffusionskonstanten zusammensetzen.

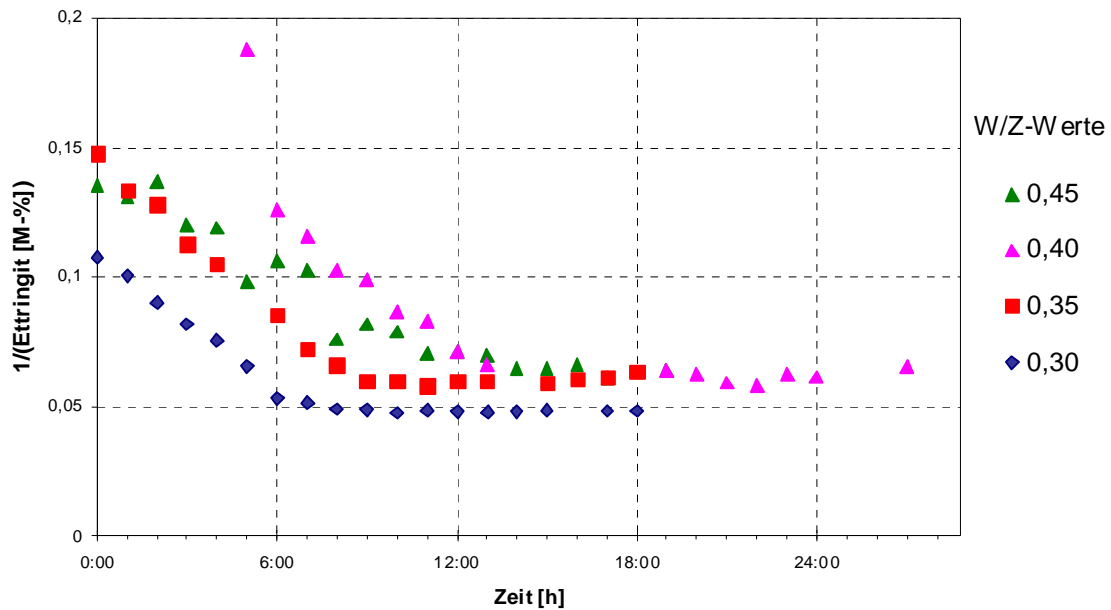


Abbildung 28: Zeitliche Entwicklung des reziproken Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten

Im Intervall vom Beginn der Reaktion bis 6 bzw. 14 Stunden ist je nach W/Z-Wert die Abhängigkeit $1/c_{\text{Ettringit}} = f(\text{Zeit})$ linear (Abbildung 28). Die Konzentration von Ettringit im Zementleim folgt somit der allgemeinen Formel

$$\frac{1}{c(A)} = \frac{1}{c_0(A)} + k \cdot t. \quad \text{Gleichung 71}$$

Die Ettringit-Bildung wird in diesem Zeitraum bestimmt durch eine Reaktion 2. Ordnung, bezogen auf Ettringit.

Durch lineare Regression wurden die Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten sind abhängig vom Wasser/Zement-Verhältnis (Abbildung 29). Aus den vorliegenden 4 Datenpunkten ergibt sich eine polynomische Funktion 2. Ordnung mit einem Minimum bei $W/Z = 0,35$. Dies könnte jedoch auch auf Messungenauigkeiten beruhen (vergleiche Abbildung 23).

In den Systemen der Abhängigkeiten $\ln(c_{\text{Ettringit}}) = f(\text{Zeit})$ (Abbildung 27) sowie $c_{\text{Ettringit}} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$ (Abbildung 30) ist kein linearer Zusammenhang zwischen den Größen erkennbar. Die Bildung von Ettringit wird also zu keinem Zeitpunkt durch eine Reaktion 1. Ordnung bzw. durch Diffusion, bezogen auf Ettringit, beschrieben.

Nur für den beschriebenen Bereich von 6 bis 14 h konnte eindeutig eine Reaktion 2. Ordnung gefunden werden. In den anderen Abschnitten überlagern sich verschiedene Reaktionen und Prozesse, woraus sich eine Reaktion höher als 2. Ordnung ergibt, oder die Reaktionsordnung wechselt schnell und mehrfach.

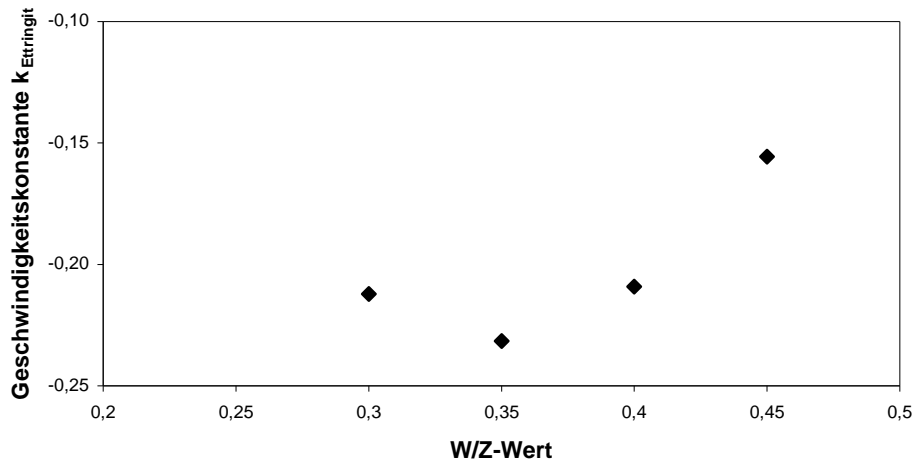


Abbildung 29: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Bildung von Ettringit vom W/Z-Wert

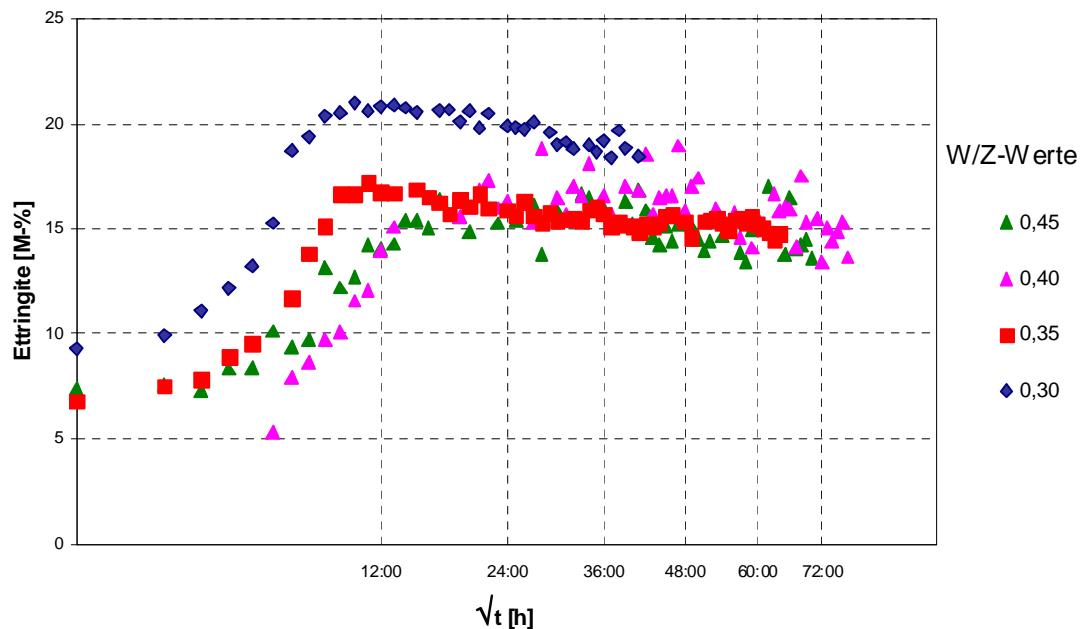


Abbildung 30: Quadratwurzel der zeitlichen Entwicklung des Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten

6.3.1.4 Anhydrit

Anhydrit ist zu 3,5 % im Ausgangsstoff CEM I 42,5 R enthalten. Innerhalb der ersten 6 bis 8 Stunden nach Reaktionsbeginn fällt der Anhydritanteil im Zementleim von ca. 3,5 M-% auf Werte unter 1,5 % (Abbildung 31). Diese Werte liegen im Bereich der analytischen Nachweisgrenze dieser Methode. Die Messwerte streuen stark. Eine Differenzierung der Abhängigkeiten der Konzentration von der Zeit ist nicht eindeutig möglich.

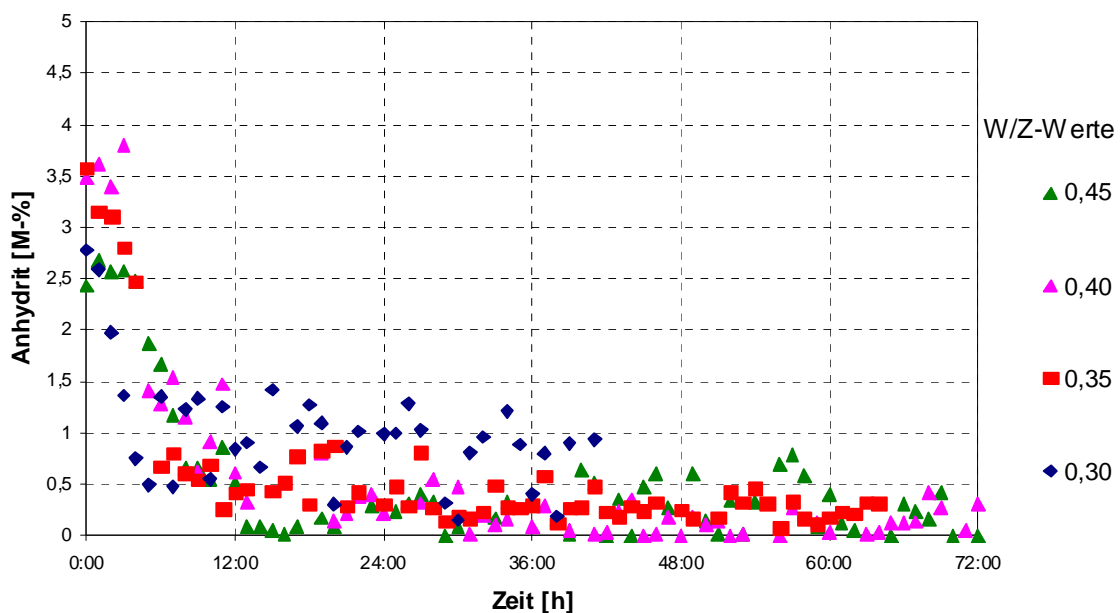


Abbildung 31: Zeitliche Entwicklung des Anhydritgehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten

Anhydrit, chemisch Calciumsulfat, ist wasserlöslich. Ab dem Zeitpunkt der Wasserzugabe gehen Calcium- und Sulfationen in Lösung. Aus der Lösung werden verschiedene Calcium- und sulfathaltige Phasen ausgefällt. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und den festen Phasen ein. Es überlagern sich mehrere Prozesse. Auf Grund der unsicheren Daten ist die Bestimmung der Reaktionsordnung weder im Anfangsstadium noch zu späteren Zeiten möglich.

6.3.1.5 Zusammenfassung CEM I 42,5 R

Bei der Hydratation von CEM I 42,5 R laufen die in der Literatur beschriebenen mineralogischen Umwandlungen ab. Der zeitliche Verlauf der mineralogischen Veränderungen stimmt jedoch nicht mit den Interpretationen der kalorimetrischen Unter-

suchungen in der Literatur überein. Bei der Hydratation von Zement ist eine heftige Wärmefreisetzung zu Beginn der Reaktion zu beobachten. Es schließt sich eine Periode mit sehr geringer Wärmeentwicklung an. Nach mehreren Stunden setzt wieder eine verstärkte Wärmeentwicklung ein. Die Wärmefreisetzung fällt je nach Zementart nach 12 bis 30 Stunden wieder ab. Die Wärmefreisetzung wird allgemein als Reaktionsintensität bzw. Reaktionsgeschwindigkeit interpretiert. Daraus folgt die Annahme, dass die Reaktionen im hydratisierenden Zement zwischen der heftigen Startreaktion und der starken Wärmefreisetzung im mittleren Teil die Umsetzung der Ausgangsphasen zu Hydratphasen für mehrere Stunden fast zum Stillstand kommt (vergleiche 1.3.2). Die vorliegenden Ergebnisse zeigen ein ähnliches Bild. Die Reaktionen mit der höchsten Wärmefreisetzung sind die Hydratation von Alit und die Hydratation von C_3A . Da eine große Menge Sulfat im Zementleim vorliegt, wird bei der Hydratation von C_3A die stöchiometrisch entsprechende Menge Ettringit gebildet. Mit Beginn der Hydratation setzt die Reaktion von Alit mit hoher Geschwindigkeit ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in den ersten Stunden zu. 5 bis 7 Stunden nach Beginn der Reaktion wird die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Anschließend geht die Reaktionsgeschwindigkeit wieder zurück. 17 bis 20 Stunden nach Reaktionsbeginn kommt die Umsetzung von Alit fast zum Stillstand. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Ettringit ändert sich analog. Es konnte keine ausgeprägte Dormante Periode bei der Hydratation von Alit oder der Bildung von Ettringit nachgewiesen werden. Die Wärmefreisetzung aus dem hydratisierenden Zementleim korreliert demnach nicht direkt mit den Umsetzungsraten der Reaktionen mit der höchsten spezifischen Hydratationswärme.

Aus den Messwerten wurden die Geschwindigkeitsgesetze für die Umsetzung von Alit und für die Bildung von Ettringit aus CEM I 42,5 R bestimmt. Die Reaktionsordnung der Bildung von Portlandit konnte nicht bestimmt werden. Die Reaktionsgleichung der Hydratation von C_3S bzw. Alit enthält C_3S mit dem stöchiometrischen Faktor 1. Portlandit wird sowohl bei der Umsetzung von Alit als auch bei der Hydratation von Belit gebildet. Im betrachteten Zeitraum dominiert jedoch Alit stoffmengenbezogen die Hydratation der Silikate. Daher ist anzunehmen, dass auch die Bildung von Calciumhydroxid durch die Hydratation von Alit dominiert wird. Die Reaktionsordnung entspricht somit den Angaben in der Literatur (vergleiche 1.3).

Die Bildung von Ettringit erfolgt nach einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung. Die Reaktionsgleichung der Bildung von Ettringit nimmt daher etwa diese Form an:



Die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion in diesem Prozess konnte nicht geklärt werden.

6.3.2 Hochsulfatbeständiger Zement CEM I 42,5 R-HS

6.3.2.1 Portlandit

Zu Beginn der Reaktion liegt kein Portlandit vor. Sofort nach Kontakt mit Wasser wird die flüssige Phase mit Calciumhydroxid gesättigt, erstes Portlandit fällt aus. Diese Anfangsreaktion ist nach wenigen Minuten abgeschlossen (Abbildung 32). Es tritt eine Ruhephase von mehreren Stunden ein. Nach 4 bis 6 Stunden setzt eine sehr massive Bildung von Portlandit ein, welche allmählich abklingt. Nach ca. 48 Stunden kommt die Reaktion scheinbar zum Stillstand, die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Vergleich zur beschleunigten Phase sehr stark abgefallen.

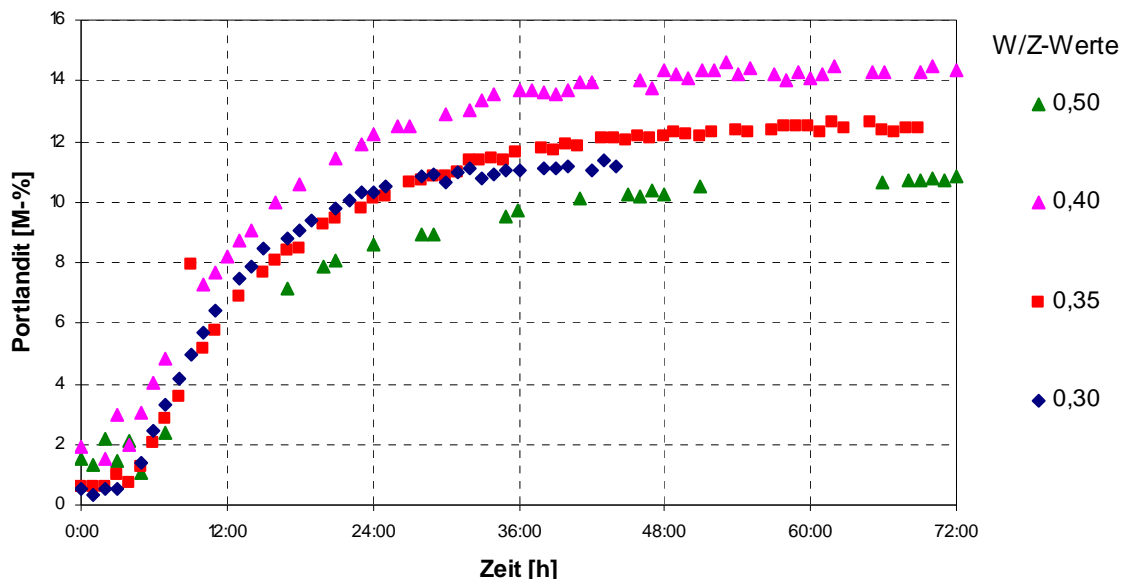


Abbildung 32: Zeitliche Entwicklung des Portlanditgehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten

Im Gegensatz zur Hydratation von CEM I 42,5 R ist der Wechsel der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion nicht so deutlich abgegrenzt. In keiner der untersuchten Beziehungen $c_{CH} = f(\text{Zeit})$, $\ln(c_{CH}) = f(\text{Zeit})$, $1/c_{CH} = f(\text{Zeit})$ und $c_{CH} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$ ist ein signifikanter linearer Zusammenhang erkennbar (Abbildung 33).

Es liegt demnach ein Mechanismus höherer Ordnung vor oder es überlagern sich mehrere Prozesse gleichzeitig.

Die erreichten Maxima des Portlandit-Gehalts sind unterschiedlich. Eine systematische Abhängigkeit zwischen dem Wasser/Zement-Verhältnis und der Reaktionsgeschwindigkeit und/oder dem maximalen Portlandit-Gehalt ist erstaunlicherweise nicht erkennbar.

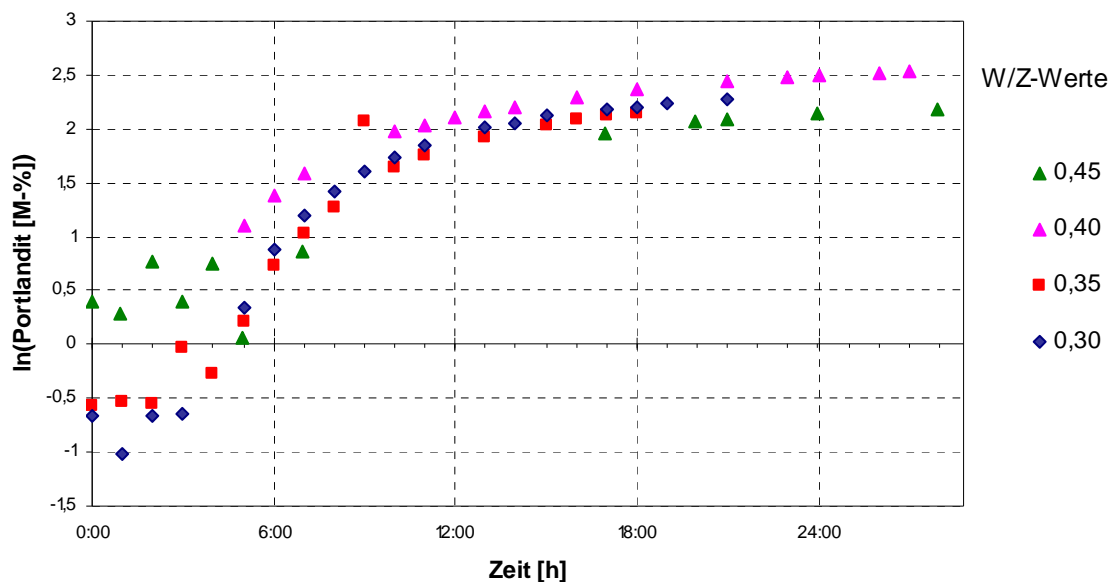


Abbildung 33: Zeitliche Entwicklung des Portlanditgehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten in logarithmischer Darstellung

6.3.2.2 Alit

Der Gehalt an Alit nimmt bei allen Wasser/Zement-Verhältnissen innerhalb der ersten 20 h nach Hydratationsbeginn stark ab (Abbildung 34). Zwischen 5 und 20 Stunden korreliert das Reziprok der Konzentration von Alit bei jedem Wasser/Zement-Wert mit der Zeit (Abbildung 35). Die Korrelation zwischen dem natürlichen Logarithmus der Konzentration von Alit mit der Zeit ist weniger ausgeprägt. Für die Abhängigkeit der Alit-Konzentration von der Zeit gilt folgende Formel:

$$\frac{1}{c_{C_3S}} = k \cdot t$$

Gleichung 73

Die Reaktion folgt demnach weitgehend einem Mechanismus 2. Ordnung bezogen auf Tricalciumsilikat. Der Unterschied zum CEM I 42,5 R (Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung) ist jedoch nicht sehr deutlich. Der Korrelationskoeffizient k hängt dabei vom Wasser/Zement-Verhältnis ab. Mit steigendem Wassergehalt im System sinkt tendenziell die Geschwindigkeitskonstante k von 30 bei $W/Z = 0,30$ auf < 25 bei $W/Z = 0,50$ (Abbildung 36).

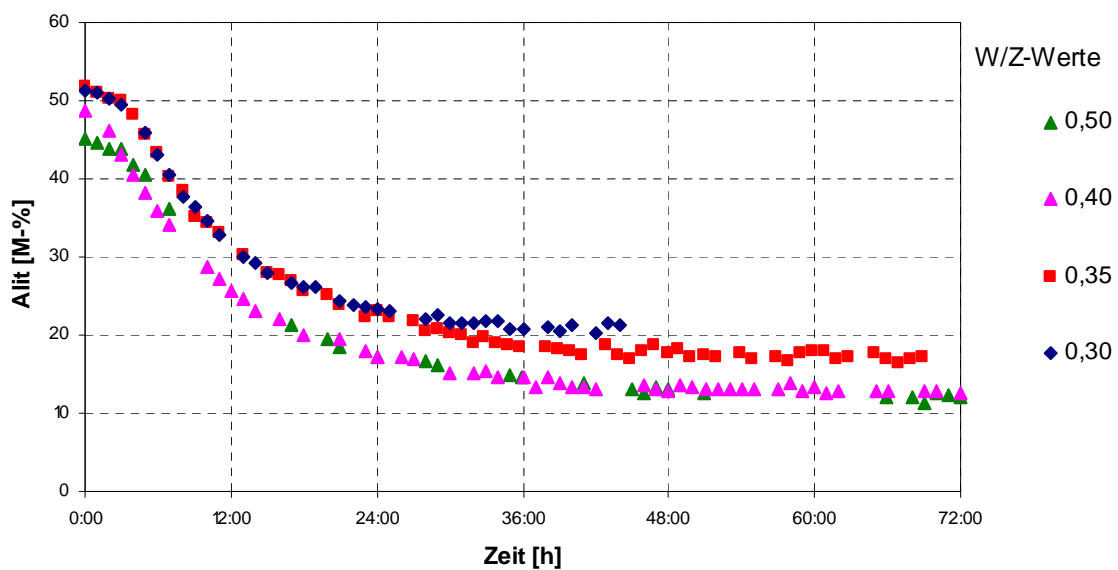


Abbildung 34: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten

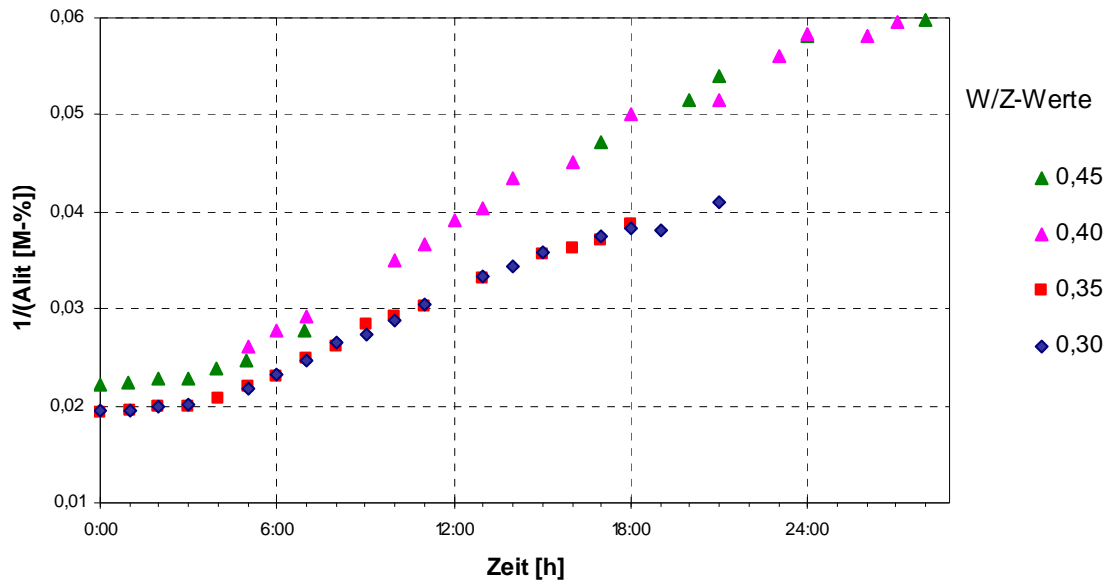


Abbildung 35: Zeitliche Entwicklung des reziproken Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten

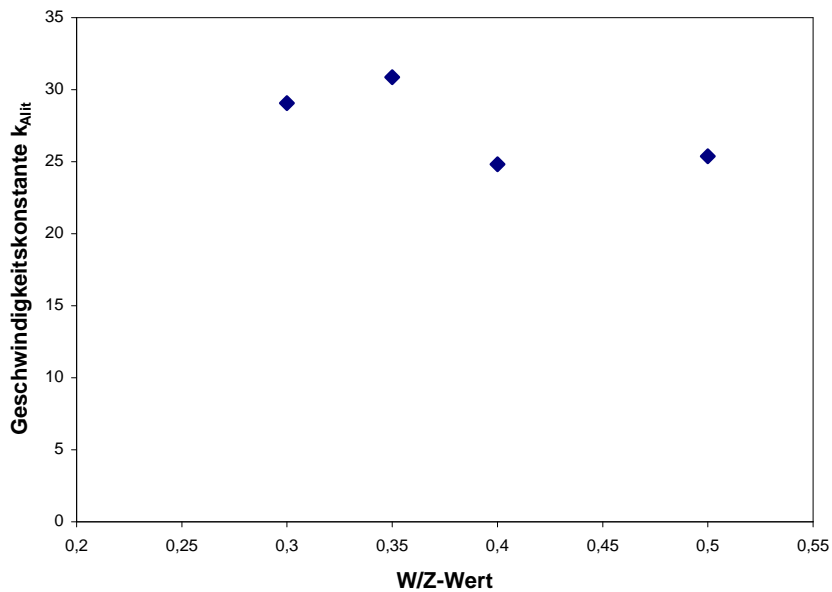


Abbildung 36: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Hydratation von Alit im CEM I 42,5 R-HS vom Wasser/Zement-Verhältnis

Zu späteren Zeitpunkten (Hydratation deutlich länger als 48 h) ist der Abfall der Konzentration von Tricalciumsilikat kaum noch messbar. In diesem Abschnitt der Reaktion hängt demnach die Konzentration nicht mehr messbar von der Zeit ab.

6.3.2.3 AF_t (Eisen-Ettringit)

Der vorliegende HS-Zement enthält kaum Tricalciumaluminat. Rezepturbedingt enthält dieser Zement jedoch eine sehr hohe Menge an Brownmillerit (C₄AF). Dieses bildet nach der derzeit anerkannten Theorie bei der Hydratation ein dem Ettringit ähnliches Mineral, die so genannte AF_t-Phase. Bei diesem Mineral sind die Gitterparameter (Abmessungen und Winkel der Elementarzelle) in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad des Aluminium durch Eisen verändert. Es wurde daher geprüft, ob auf Basis unterschiedlicher Gitterkonstanten der Einbau von Eisen in die Kristallstruktur von AF_t nachgewiesen werden kann. Hierzu wurden jeweils die Proben der Systeme aus Zement bei einem W/Z-Wert von 0,40 nach 48 Stunden Hydratation separat ausgewertet. In diesem Schritt wurde die Veränderung der Gitterparameter a und c freigegeben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Die Gitterkonstanten des Ettringits im HS-Zement unterscheiden sich nach 48 Stunden Hydratation nicht wesentlich von denen bei Portlandzement und Hochofenzement.

Tabelle 9: Gitterparameter von Ettringit bzw. AF_t, erhalten aus verschiedenen Zementen nach 48 Stunden Hydratation bei W/Z = 0,40

Zement	Gitterparameter von Ettringit	
	a [Å]	c [Å]
Portlandzement	11,15	21,53
HS-Zement	11,13	21,68
Hochofenzement	11,18	21,55

An denselben Messdaten wurde die Änderung der Gitterkonstanten mit der Zeit untersucht. Bei allen Zementen ändert sich die Länge der Elementarzelle a mit Beginn der Reaktion von ca. 11,15 Å bis zum Endwert von ca. 11,20 Å. Die Breite der Elementarzelle c ändert sich im CEM I 42,5 R im Verlauf der Hydratation von 21,53 Å auf ca. 21,47 Å. Im CEM I 42,5 R-HS variiert die Breite c über den gesamten Verlauf der Hydratation unverändert zwischen 21,55 Å und 21,60 Å. Es ist keine Abhängigkeit der Breite c von der Zeit erkennbar. Im CEM III/A 32,5 N-LH liegt der Wert der Breite c zu Beginn der Reaktion bei ca. 21,53 Å. 72 Stunden nach Beginn der Hydratation beträgt die Breite c noch ca. 21,49 Å. Die Beträge der Änderungen der Gitter-

konstanten sind gering. Bei genauer Auswertung dieser Ergebnisse ergab sich zusätzlich eine relativ hohe Korrelation zwischen den sich ändernden Gitterparametern und der Kristallitgröße. Auch mit dem Gehalt von AF_t korrelieren die Gitterparameter dieser Versuche. Das deutet auf geringe Qualität der Messdaten für diese Auswertung hin. Eine wesentliche Verschiebung der Gitterparameter, die beim Einbau von Eisen in das Kristallgitter erfolgt, konnte jedoch ausgeschlossen werden. Die bei der Hydratation von Calciumalumatferrit aus CEM I 42,5 R-HS entstehende Hydratphase ist Ettringit. Im weiteren wird dessen unberücksichtigt die in der Literatur übliche Bezeichnung AF_t für Calciumaluminatferrattrisulfathydrat, einer Ettringit-Struktur bei der Aluminium teilweise durch Eisen substituiert sein kann, verwendet.

Im Vergleich zur Bildung von Ettringit bei der Hydratation von CEM I 42,5 R, wird die AF_t -Phase nach den bisher vorliegenden Theorien deutlich langsamer und länger anhaltend gebildet (Abbildung 37). Sofort nach Kontakt des Zements mit Wasser startet die Bildung mit relativ hoher Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Bildung von AF_t nimmt kontinuierlich ab. Die Reaktion kommt nach ca. 24 Stunden scheinbar zum Stillstand.

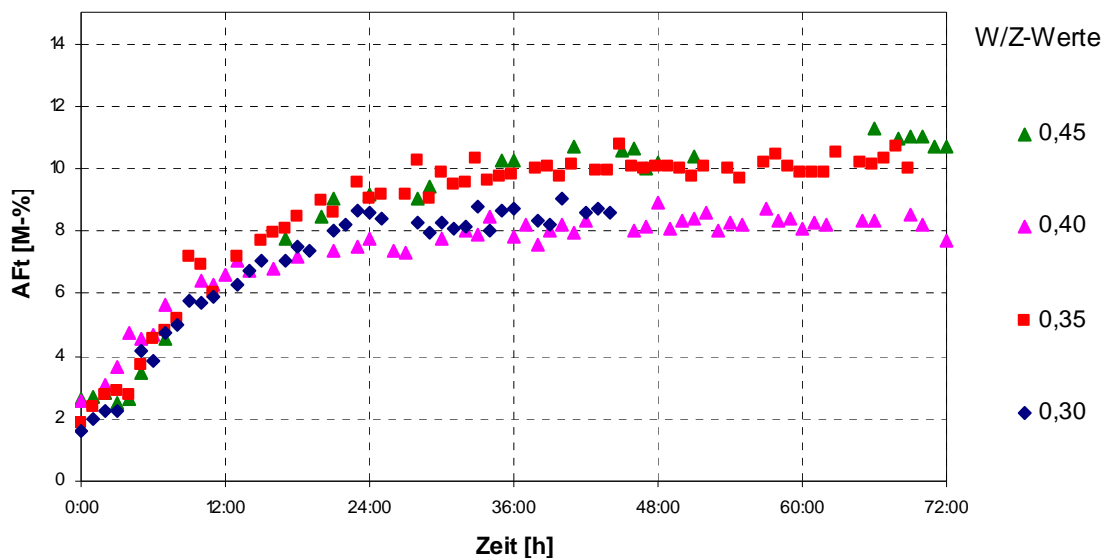


Abbildung 37: Zeitliche Entwicklung des AF_t -Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten

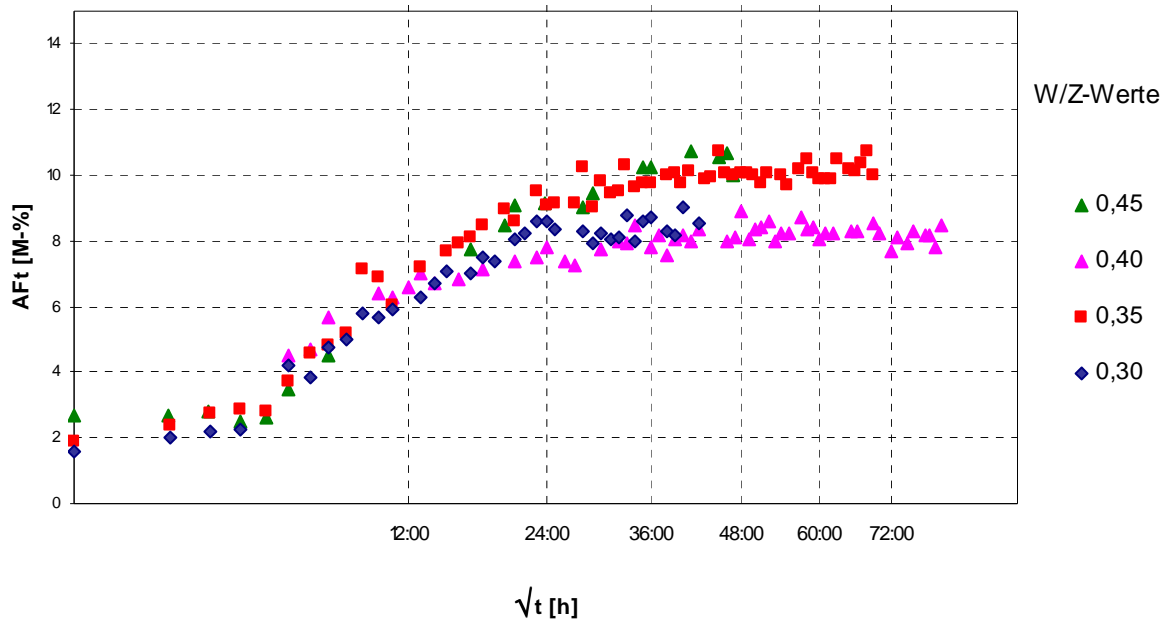


Abbildung 38: Entwicklung des AFt-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS als Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit

Die Abhängigkeit $c_{AFt} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$ folgt zwischen 10 und 20 Stunden einem linearen Zusammenhang (Abbildung 38). Es gilt die Formel

$$c = c_0 + k \cdot \sqrt{t} . \quad \text{Gleichung 74}$$

Das heißt, die Geschwindigkeit der Bildung von AFt-Phase wird bei der Hydratation von HS-Zement im Gegensatz zum CEM I 42,5 R durch Diffusion kontrolliert.

Durch lineare Regression im beschriebenen System wurden die Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten sind abhängig vom Wasser/Zement-Verhältnis (Abbildung 39). Aus den vorliegenden 4 Datenpunkten ergibt sich eine ungefähre lineare Abhängigkeit mit sehr starker Streuung. Für eine ausreichend genaue Bestimmung der Funktion $k=f(\text{W/Z-Wert})$ reichen die vorliegenden 4 Datenpunkte nicht aus.

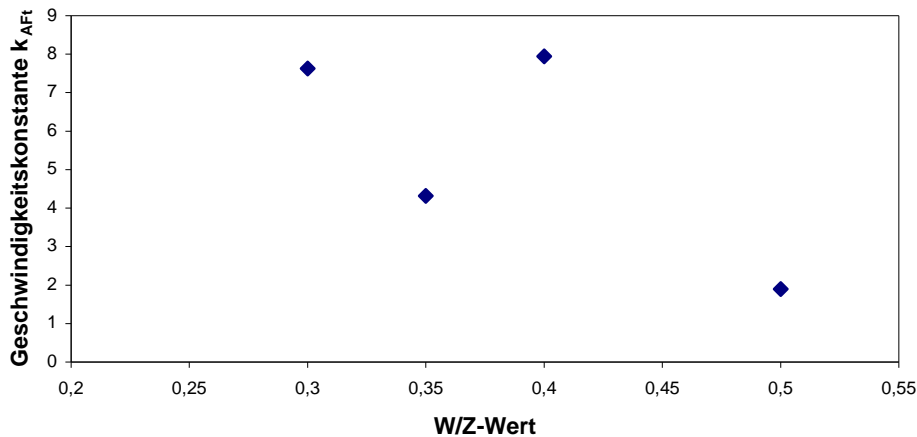


Abbildung 39: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{AFt} vom W/Z-Wert bei CEM I 42,5 R-HS

6.3.2.4 Anhydrit

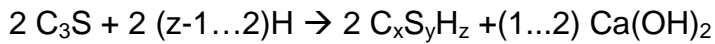
Der Gehalt an Anhydrit ist im hochsulfatbeständigen Zement noch etwas geringer als bei Portlandzement.

In den ersten 6 Stunden nimmt der Anhydritgehalt langsam ab. Danach beschleunigt sich die Abnahme plötzlich. Anschließend nimmt die Umsetzungsgeschwindigkeit nur noch allmählich ab. Nach ca. 24 Stunden kommt die Reaktion scheinbar zum Stillstand.

Auf Grund der starken Streuung der ermittelten Werte ist eine zuverlässige Auswertung der Abhängigkeit der Anhydrit-Konzentration von der Zeit nicht möglich. Es kann daher keine Aussage über das gültigen Geschwindigkeitsgesetz getroffen werden.

6.3.2.5 Zusammenfassung CEM I 42,5 R-HS

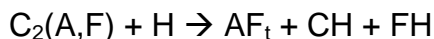
Die Reaktionen der Hydratation von CEM I 42,5 R-HS unterscheiden sich deutlich vom Hydratationsverlauf der Reaktion von normalem CEM I 42,5 R. Die Umsetzung von Alit folgt bei der Hydratation von CEM I 42,5 R-HS einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Die Reaktionsordnung der Bildung von Portlandit konnte nicht bestimmt werden, sie liegt jedoch zwischen 1 und 2. Es ergibt sich somit für die Hydratation von Alit eine Reaktionsgleichung der angenäherten Form



Gleichung 75

Die stöchiometrischen Faktoren weichen von den aus der Literatur bekannten Faktoren ab (vergleiche Gleichung 36). Der konkurrierende Prozess, der das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz im Vergleich zur Hydratation von CEM I 42,5 R verändert, konnte nicht identifiziert werden.

Die Bildung von Ettringit wird bei der Hydratation von CEM I 42,5 R-HS durch Diffusion bestimmt. Nach dem gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz diffundiert mindestens ein Stoff bei dieser Reaktion durch eine Schicht eines anderen Stoffes. AF_t bzw. Ettringit entsteht bei der Hydratation von Calciumaluminatferrat. Da, wie in 6.3.2.3 beschrieben, kein eisenhaltiges AF_t , sondern Aluminium-Ettringit entsteht, verbleibt nach der stöchiometrischen Formel von Calciumaluminatferrat Calcium und Eisen. Diese Elemente können in der vorliegenden Porenlösung die jeweiligen Hydroxide $Ca(OH)_2$ (Portlandit) und $FeO(OH)$ (Goethit) bilden. Die Reaktionsgleichung der Hydratation von Brownmillerit nimmt folgende Form an:



Die stöchiometrischen Faktoren in dieser Gleichung konnten nicht bestimmt werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion kontrolliert wird. Eisenhydroxid ist in Wasser fast unlöslich. Es verbleibt daher als ungelöste Matrix bei der Hydratation von Calciumaluminatferrat, durch die die Aluminium- und Calciumionen heraus diffundieren.

6.3.3 Hochofenzement

Hochofenzement CEM III reagiert erfahrungsgemäß deutlich langsamer mit Wasser als CEM I 42,5 R und hochsulfatbeständiger Zement. Erklärt wird diese Tatsache mit der geringeren Reaktivität des enthaltenen Hüttensandes.

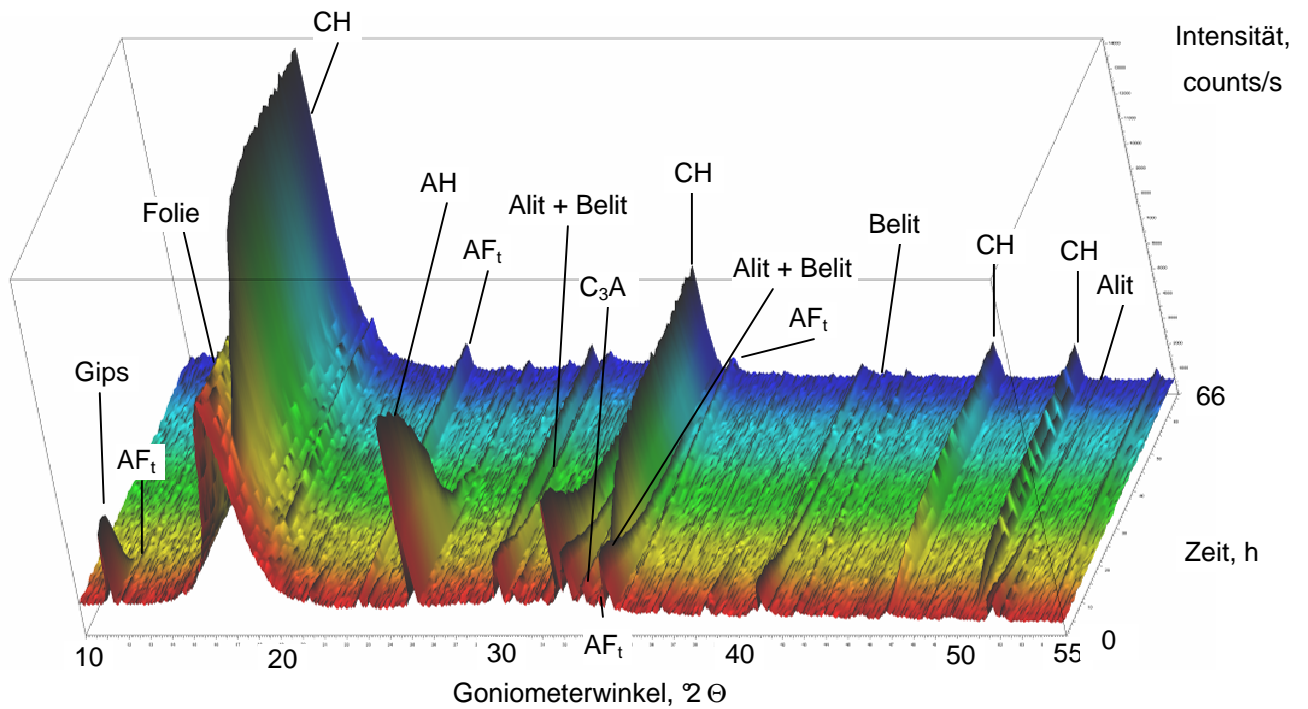


Abbildung 40: Zeitliche Entwicklung des Röntgendiffraktogramms von Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH und W/Z=0,30, aufgenommen über eine Hydratationszeit von 0 bis 66 Stunden

Die Diffraktogramme zum Reaktionsverlauf bei W/Z-Werten von 0,35; 0,40 und 0,45 sind im Anhang wiedergegeben.

Im Gegensatz zum CEM I 42,5 R und zum hochsulfatbeständigen Zement sind die Reflexe der Klinkerminerale deutlich kleiner. Bedingt wird die geringere Intensität der Peaks von C_3S , C_2S , C_3A und Brownmillerit durch den mit 45 M-% deutlich geringeren Gehalt an Klinker im Zement. Die Sulfatträger sind dagegen in vergleichbarer Menge enthalten. Die Reflexe dieser Mineralien sind daher etwa ebenso intensiv wie in den anderen Zementen.

6.3.3.1 Portlandit

Bei der Hydratation der Calciumsilikate aus dem Klinker entsteht Calciumhydroxid. Dieses wird bei Überschreiten der Sättigungskonzentration in der Porenlösung als Portlandit ausgefällt. Bei der Hydratation von Hochofenschlacke dagegen wird Calciumhydroxid aus der Porenlösung verbraucht. Bei Unterschreitung der Sättigungskonzentration kann vorher ausgefallener Portlandit wieder gelöst werden.

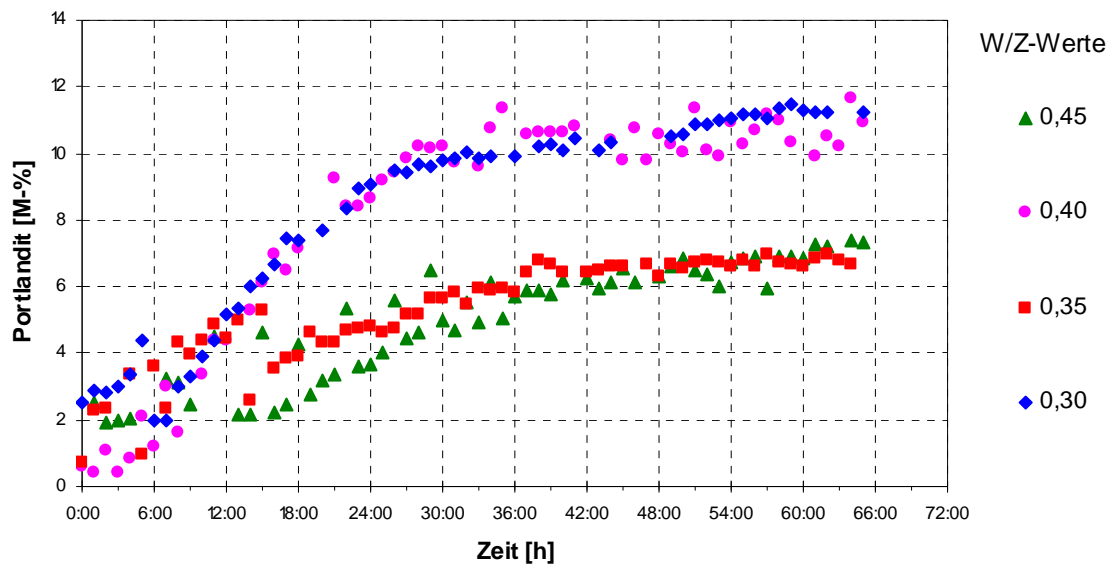


Abbildung 41: Zeitliche Entwicklung des Portlanditgehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z-Werten

In den hydratisierenden Hochofen-Zementleimen steigt die gemessene Konzentration von Portlandit in den ersten Tagen stark an. Die Geschwindigkeit der Portlanditbildung nimmt mit steigendem Wasser/Zement-Verhältnis ab (Abbildung 41).

Bei $W/Z=0,30$ steigt der Portlandit-Gehalt in den ersten 24 Stunden stark an. Anschließend verringert sich der Anstieg. Nach 60 Stunden erreicht der Portlandit-Gehalt einen konstanten Endwert. Bei $W/Z=0,35$ und $W/Z=0,40$ dauert der starke Anstieg des Portlandit-Gehalts ca. 36 Stunden. Danach ist der Gleichgewichtszustand eingestellt. Bei $W/Z=0,45$ dagegen wird in den ersten 12 Stunden nur wenig Portlandit gebildet. Der nachfolgende Anstieg des Gehaltes an kristallinem Calciumhydroxid dauert bis 60 Stunden nach Hydratationsbeginn an.

Die Änderung der Konzentration von Portlandit verläuft in den ersten Stunden proportional zur Zeit (Abbildung 41). Es gilt demnach die Funktion

$$c = c_0 - k \cdot t$$

Gleichung 76

Die Bildungsgeschwindigkeit ist demnach unabhängig von der Konzentration des Portlandits im untersuchten System. Es handelt sich in diesem Stadium um eine Reaktion nullter Ordnung bezogen auf Portlandit.

Im Laufe der Reaktion wechselt die Abhängigkeit von der Konzentration des Portlandits. Bei Erhöhung des Wasser/Zement-Verhältnisses wird der Wechsel der Abhängigkeit zu späteren Zeitpunkten verschoben (Abbildung 42).

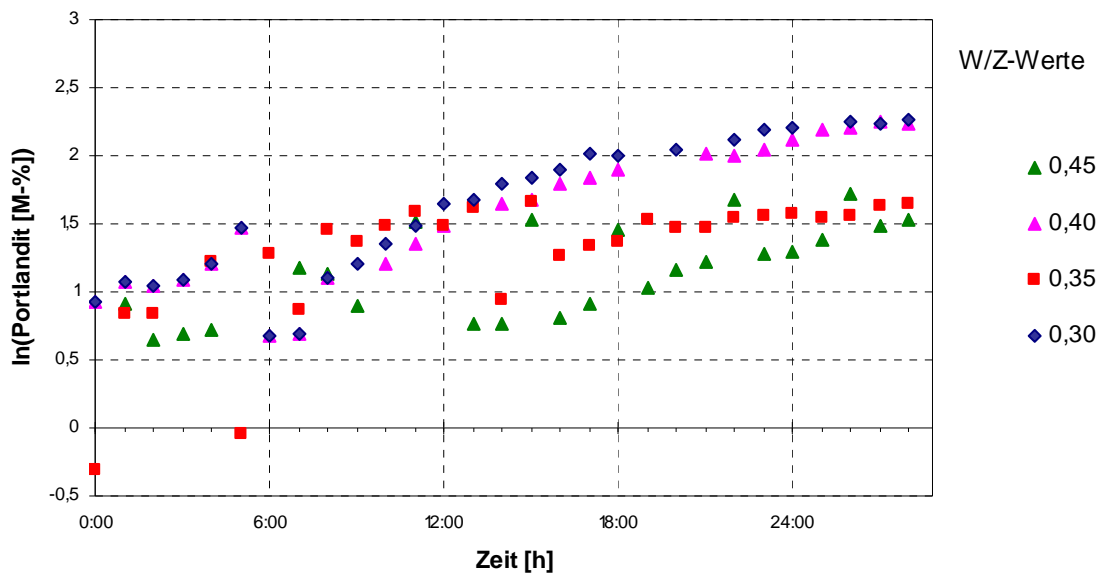


Abbildung 42: Zeitliche Entwicklung des Portlandit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z-Werten in logarithmischer Darstellung

Auf Grund des ungünstigen Verhältnisses zwischen Neigung der Kurve und Streuung der gemessenen Intensität kann die Ordnung der Reaktion im 2. Stadium der Reaktion nicht mehr sicher bestimmt werden.

6.3.3.2 Alit

Der Gehalt an Alit nimmt innerhalb der ersten 15 bis 20 Stunden schnell ab. In dieser Zeit wird etwa die Hälfte des zur Verfügung stehenden C_3S verbraucht. Anschließend verlangsamt sich die Umsetzung sehr stark (Abbildung 43).

Von Beginn der Hydratation bis 6 Stunden beschleunigt die Reaktion. Von 14 bis 24 Stunden verlangsamt sich die Umsetzung wieder.

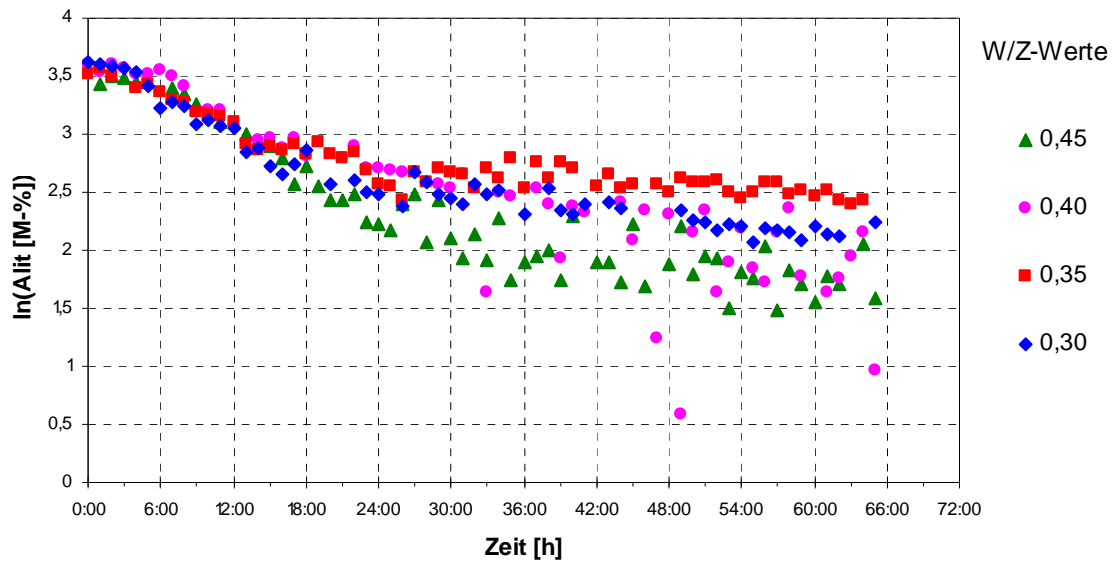


Abbildung 43: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z-Werten in logarithmischer Darstellung

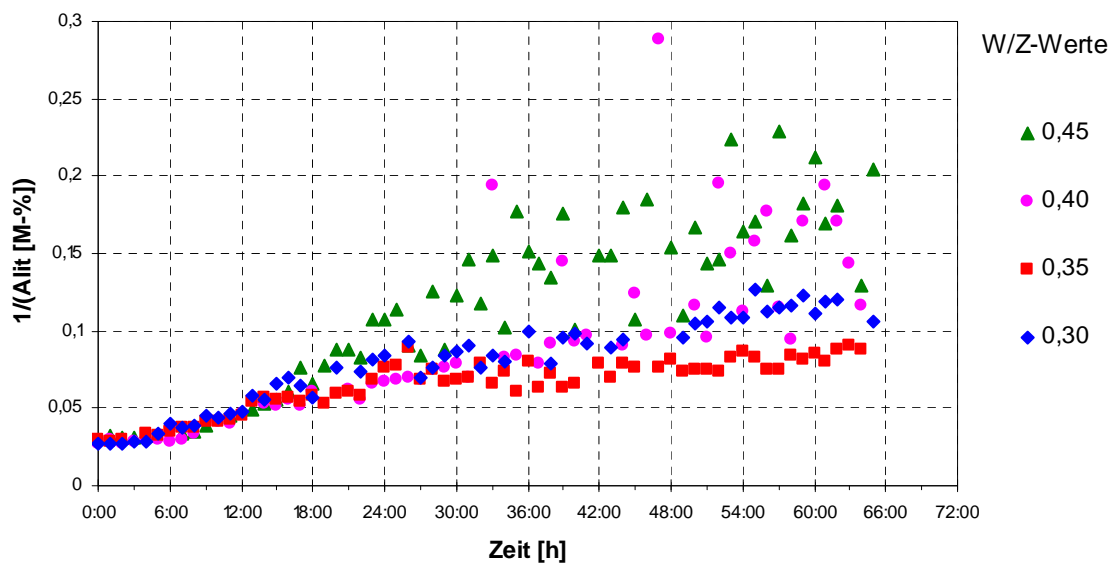


Abbildung 44: Zeitliche Entwicklung des reziproken Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z-Werten

In keinem der untersuchten Systeme $c_{C3S} = f(\text{Zeit})$ (Abbildung 73, siehe Anhang; 0-te Ordnung); $\ln(c_{C3S}) = f(\text{Zeit})$ (Abbildung 43; 1. Ordnung); $1/c_{C3S} = f(\text{Zeit})$ (Abbildung 44; 2. Ordnung) und $c_{C3S} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$ (Abbildung 45; Diffusion) ist ein eindeutig linearer Zusammenhang zu erkennen. Es ist daher kein ausschließlicher

Mechanismus nachweisbar. Es ist möglich, dass sich mehrere Reaktionen überlagern oder dass eine Reaktion höheren Typs vorliegt.

Bei Erhöhung des Wasser/Zement-Verhältnisses wird der Wechsel in der Abhängigkeit des Alit-Gehalts von der Zeit zu späteren Zeitpunkten verschoben.

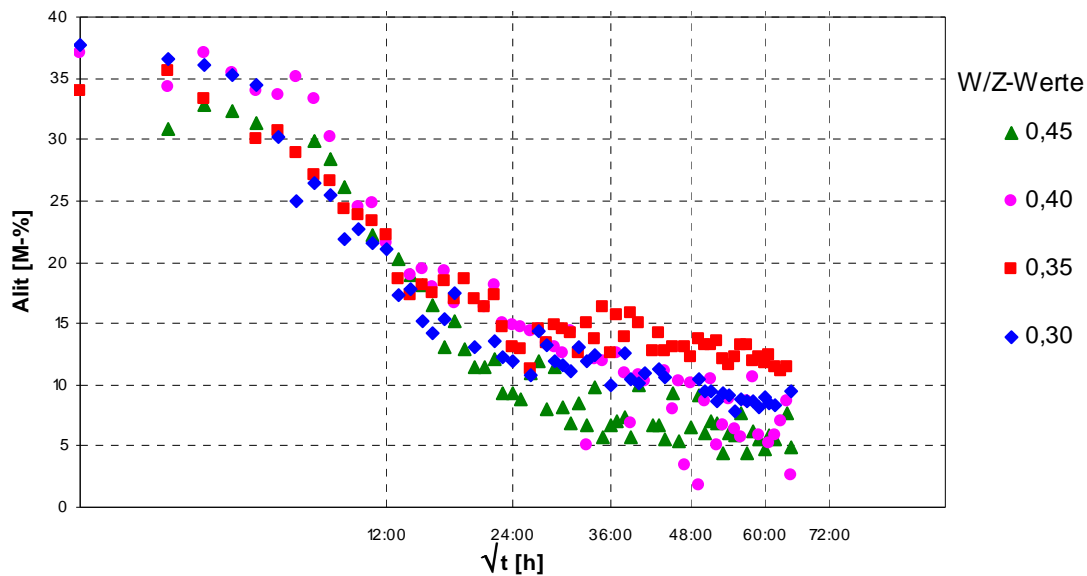


Abbildung 45: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z-Werten als Funktion der Quadratwurzel der Zeit

Da keine eindeutige Abhängigkeit der Alit-Konzentration von der Zeit bestimmt werden konnte, entfällt die Bestimmung der Reaktionskonstanten und ihrer Abhängigkeit vom Wasser/Zement-Verhältnis.

Es konnte keine eindeutige Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit vom Wasser/Zement-Verhältnis gefunden werden.

6.3.3.3 Ettringit

Sofort nach Beginn der Hydratation von Hochofenzement beginnt auch die Bildung von Ettringit. Die Konzentration von Ettringit nimmt im Laufe der Reaktion stetig zu. In den ersten 9 Stunden ab Wasserzugabe beschleunigt sich die Ettringitbildung leicht (Abbildung 46). Anschließend lässt die Bildungsgeschwindigkeit wieder leicht nach.

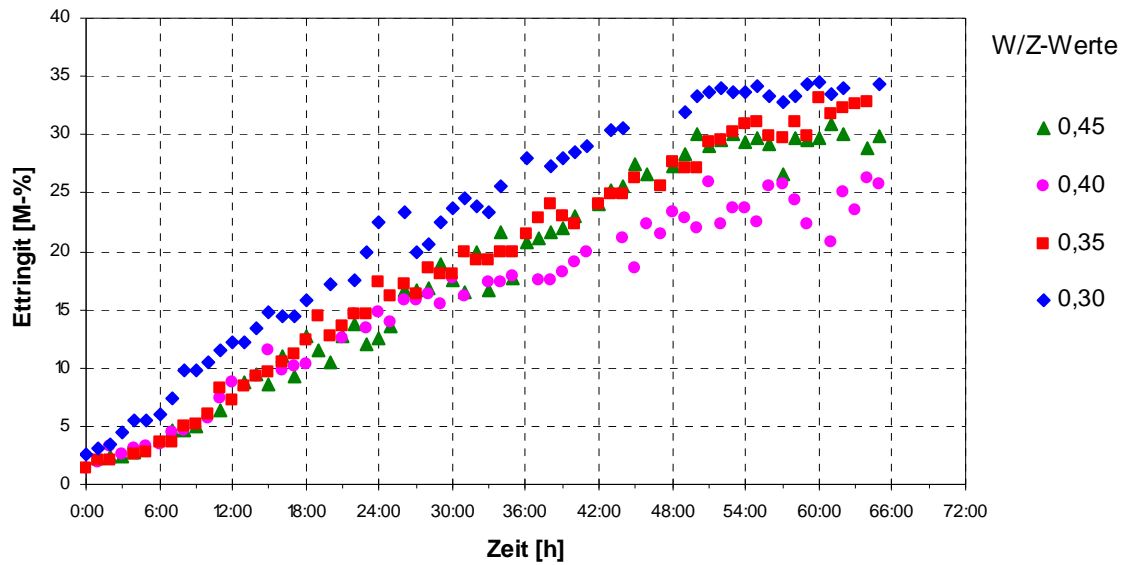


Abbildung 46: Zeitliche Entwicklung des Ettringitgehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z-Werten

Die Konzentration von Ettringit im Hochofenzementleim nimmt in der Zeit zwischen 14 und 50 Stunden nach Beginn der Reaktion proportional zur Wurzel der Zeit zu (Abbildung 47). Es gilt die Formel

$$c = c_0 + k \cdot \sqrt{t} . \quad \text{Gleichung 77}$$

Das heißt, die Geschwindigkeit der Bildung von Ettringit wird durch Diffusion kontrolliert.

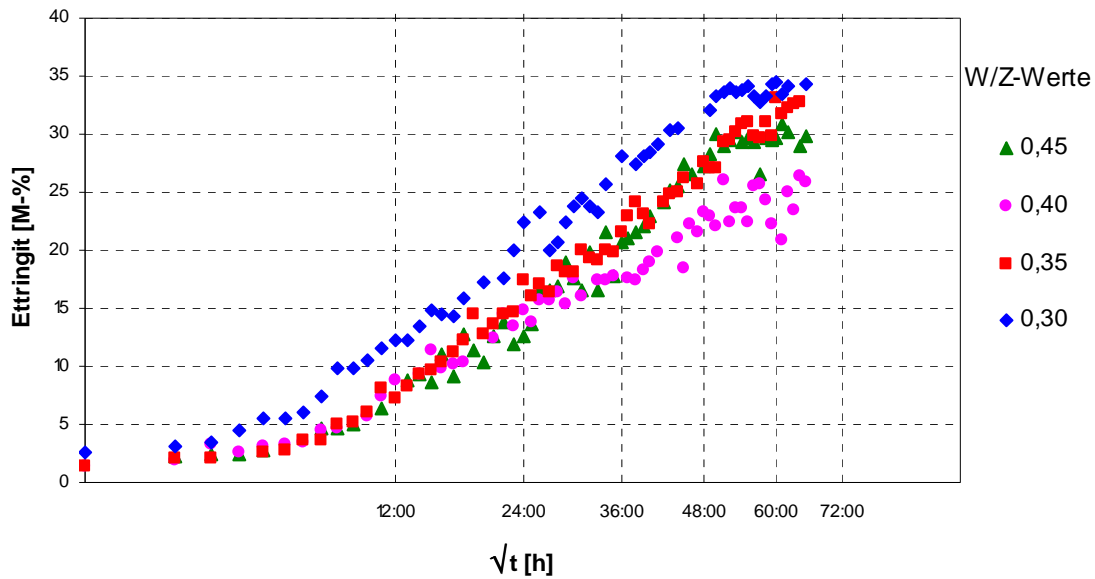


Abbildung 47: Zeitliche Entwicklung des Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z-Werten als Funktion der Quadratwurzel der Zeit

Durch lineare Regression im beschriebenen System wurden die Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten sind abhängig vom Wasser/Zement-Verhältnis (Abbildung 48). Aus den vorliegenden 4 Datenpunkten ergibt sich eine polynomische Funktion 2. Ordnung mit einem Minimum bei $W/Z = 0,40$.

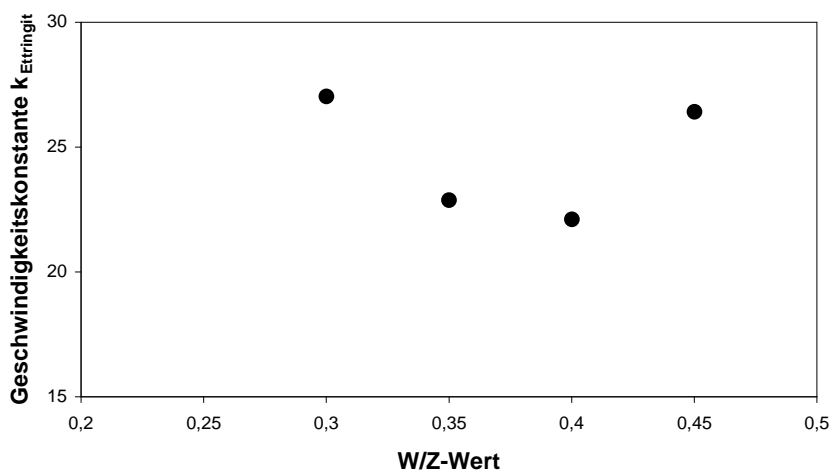


Abbildung 48: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Ettringit-Bildung vom W/Z-Wert in Hochofenzementleimen

Die Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten Reaktion durchläuft ein Minimum beim W/Z-Wert von ca. 0,38. Welche Parameter im untersuchten System (Packungsdichte, Flüssigkeitsangebot, Ionengehalte bzw. –aktivitäten, u.a.) für die Entstehung des Minimums verantwortlich sind, konnte in den vorgestellten Versuchen nicht geklärt werden.

6.3.3.4 Anhydrit

Der gemessene Gehalt an Calciumsulfat (Anhydrit) liegt im Hochofenzement mit 10 bis 12 M-% (bezogen auf das Gesamtsystem inklusive Wasser) deutlich über dem Gehalt des CEM I 42,5 R und des hochsulfatbeständigen Zements (vergleiche Tabelle 4). Dieser hohe Wert wird jedoch durch den in der Quantifizierung mit Rietveld nicht erfassten amorphen Hüttensand vorgetäuscht. Der tatsächliche Gehalt liegt, um den Hüttensandgehalt (ca. 50 M-% bezogen auf die Zementmasse) korrigiert, wesentlich niedriger, nämlich bei nur 4 bis 5 M-%. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war jedoch nicht die genaue Quantifizierung der Gehalte, sondern vielmehr die Erfassung und Beschreibung ihrer Änderungen. Daher wurde auf eine genauere Bestimmung der absoluten Gehalte verzichtet.

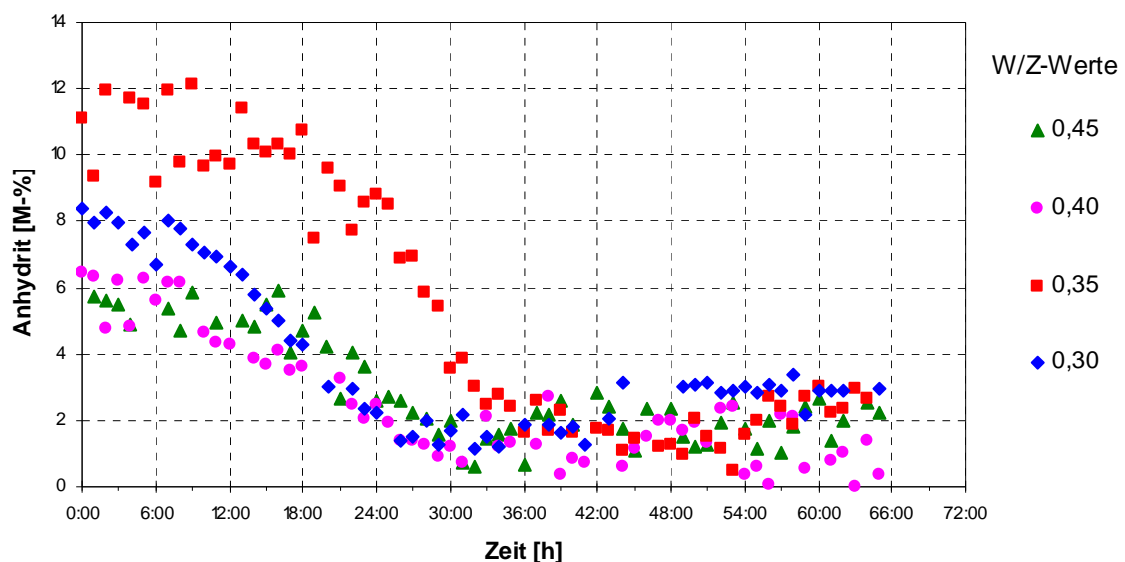


Abbildung 49: Zeitliche Entwicklung des Anhydritgehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z-Werten

Der Gehalt an Anhydrit nimmt in den ersten 36 Stunden der Hydratation stark ab (Abbildung 49). Innerhalb der ersten ca. 8 Stunden der Hydratation des Hochofen-

zements wird Anhydrit nur relativ langsam abgebaut. Von 8 bis ca. 30 Stunden der Hydratation nimmt die Konzentration an Anhydrit proportional zur Zeit ab. Es gilt annähernd eine Abhängigkeit des Anhydrit-Gehalts von der Zeit der Form:

$$c = c_0 - k \cdot t$$

Gleichung 78

Es handelt sich demnach tendenziell um eine Reaktion 0-ter Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Anhydrit hängt somit nicht von der Konzentration seines Ausgangsstoffes ab.

Bekanntermaßen wird Calciumsulfat im Anmachwasser des Zementleimes gelöst. Je nach Ionengehalt des Anmachwassers bzw. des Porenwassers nach Beginn der Reaktion und je nach räumlicher Verfügbarkeit und kristallographischer Modifikation des Calciumsulfates ist die Lösungsgeschwindigkeit unterschiedlich. Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit der Calciumsulfate hängen auch von der Temperatur ab.

Durch die unterschiedlichen Angebote an Wasser in den untersuchten Systemen ist auch die sich einstellende Ionenkonzentration in den Porenlösungen unterschiedlich. Je mehr Wasser das System enthält, desto geringer fällt die sich einstellende Konzentration an Calcium- und Sulfationen aus.

Bei der Bildung von Calciumaluminatsulfathydraten (Ettringit, Monosulfat) wie auch bei der Reaktion von Hochofenschlacke mit Wasser werden Calcium- und Sulfationen der Lösung entzogen. Somit laufen bei der Hydratation von Zement mehrere Reaktionen ab, an denen Calciumsulfat, speziell auch Anhydrit, beteiligt ist.

Die gemessenen Konzentrationen von Anhydrit in den hydratisierenden Hochofenzementleimen streuen, wie beim CEM I 42,5 R und hochsulfatbeständigen Zement auch, sehr stark. Aus dem Verlauf der Anhydritgehalte kann geschlossen werden, dass die Ordnung der Reaktion im Verlauf der Hydratation wechselt. Der Zeitpunkt dieses Wechsels liegt zwischen ca. 24 und 36 h. Eine systematische Abhängigkeit der Reaktionsordnung vom gewählten Wasser/Zement-Verhältnis konnte nicht festgestellt werden.

6.3.3.5 Zusammenfassung CEM III/A 32,5 N-LH

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze bei der Hydratation von CEM III/A 32,5 N-LH unterscheiden sich wesentlich von den Reaktionen bei der Hydratation von nor-

malem CEM I 42,5 R. Die Reaktionsordnung der Hydratation von Alit konnte nicht bestimmt werden. Die Bildung von Portlandit erfolgt in einer Reaktion 0. Ordnung, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung steht in keinem Zusammenhang mit der Konzentration der Ausgangsstoffe und des gebildeten Portlandits. In CEM III/A 32,5N-LH wird demnach die Hydratation der Calciumsilikate gegenüber der Hydratation von normalem CEM I 42,5 R stark beeinflusst. Die Ettringit-Bildung verläuft deutlich langsamer als bei normalem CEM I 42,5 R, sie hält jedoch deutlich länger an. Der Unterschied in den Ausgangsstoffen des CEM III/A 32,5 N-LH besteht in der zusätzlich zu Klinker und Calciumsulfat vorhandenen Hochofenschlacke. Die deutliche Änderung der Reaktionsordnungen im Hochofenzementleim zeigen, dass die Hochofenschlacke die chemischen Reaktionen stark beeinflusst. Die Annahme aus der Literatur, dass Hochofenschlacke in den ersten Tagen nicht angegriffen wird, trifft demnach nicht zu.

6.3.4 Qualitative Rasterelektronenmikroskopie

Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden mittels REM sowohl hinsichtlich der qualitativen als auch der quantitativen Phasenbildung überprüft. Es sollte herausgefunden werden, ob zusätzliche Phasen gebildet werden.

Bei der Röntgendiffraktometrie traten innerhalb der betrachteten Phasen eine Reihe von Überlagerungen mehrerer Peaks auf. Teilweise sind die Hauptreflexe vollständig durch die Peaks anderer Minerale überdeckt. So konnte z.B. über den gesamten untersuchten Zeitraum kaum Calcit detektiert werden, welches aber bei Zutritt von Luft zum bei der Hydratation gebildeten Calciumhydroxid entstehen würde. Calcit bildet jedoch im Rasterelektronenmikroskop gut erkennbare trigonale Kristalle. Selbst bei geringer Menge an Calcit sollte dieses gut zu erkennen sein.

Daher wurden erhärtete Proben von Zementleimen aus CEM I 42,5 R mit $W/Z = 0,40$ und $W/Z = 0,50$ nach Abschluss der jeweiligen XRD-Messreihe im REM auf die Bildung nicht erfasster Phasen, speziell Calcit, untersucht. Die Proben wurden sowohl an der Oberfläche (Abbildung 50) als auch an einer Bruchfläche (Abbildung 85, siehe Anhang) untersucht.

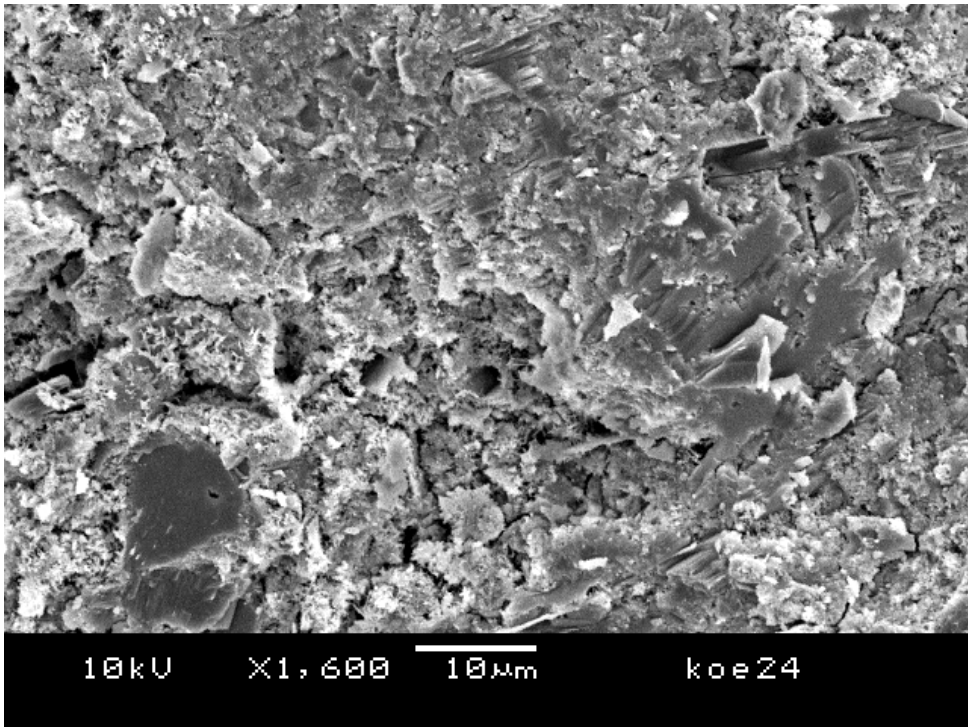


Abbildung 50: Rasterelektronische Aufnahme des Zementsteingefüges aus CEM I 42,5 R mit W/Z = 0,40 nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche

Es ist gut zu erkennen, dass die neu gebildeten Phasen eine sehr feine Struktur aufweisen. Die Matrix ist sehr dicht. Es wurden keine Separation oder größere Kristalle auf der Oberfläche und an den Bruchflächen gefunden, die auf Präparations-Artefakte hindeuten würden.

Gut erkennbar sind gleichmäßig gebildete $C_xS_yH_z$ -Phasen mit scheinbaren Kristallitgrößen $\ll 1 \mu\text{m}$. In den Zwischenräumen haben sich nadelige Minerale, wahrscheinlich Ettringit, zum Teil mit Kristallitlängen bis zu $5 \mu\text{m}$ gebildet. Es konnten jedoch bei der gegebenen Auflösung der Aufnahmen keine weiteren Phasen identifiziert werden.

Zusätzlich wurde von jedem Zement eine Probe bei einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,35 untersucht. Die Zementleime wurden in einen Probenträger für die XRD präpariert. Nach 2 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurden die Proben durch Schockfrieren getrocknet. Nach einem weiteren Tag Lagerung im Exsikkator wurden die Proben gesputtert und im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

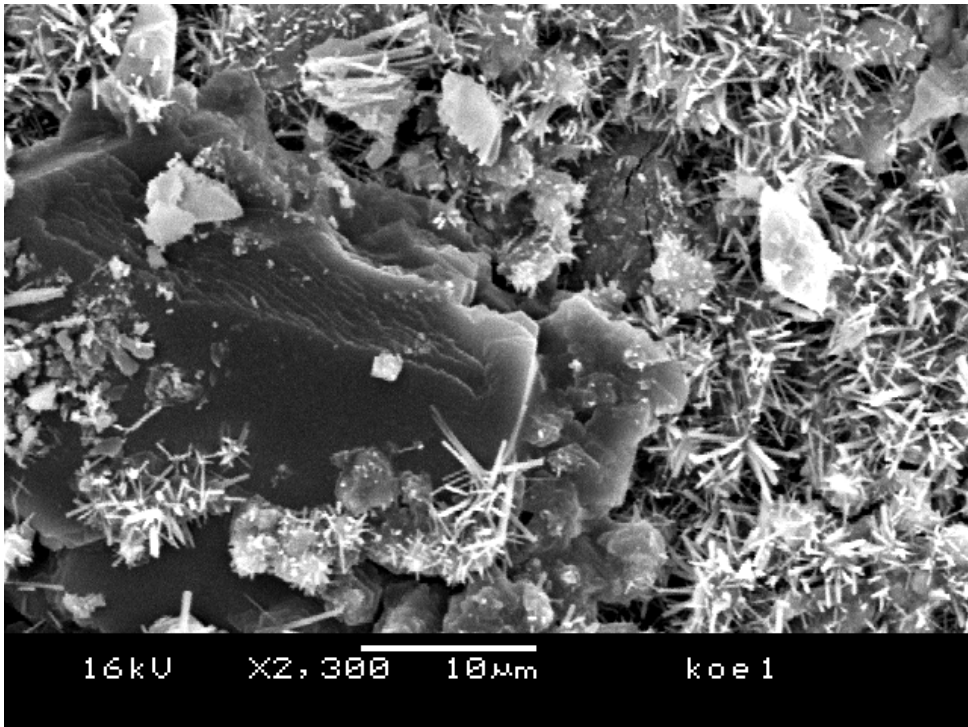


Abbildung 51: Rasterelektronische Aufnahme des Zementsteingefüges aus CEM I 42,5 R mit W/Z = 0,35 nach 2 Tagen Hydratation – Oberfläche

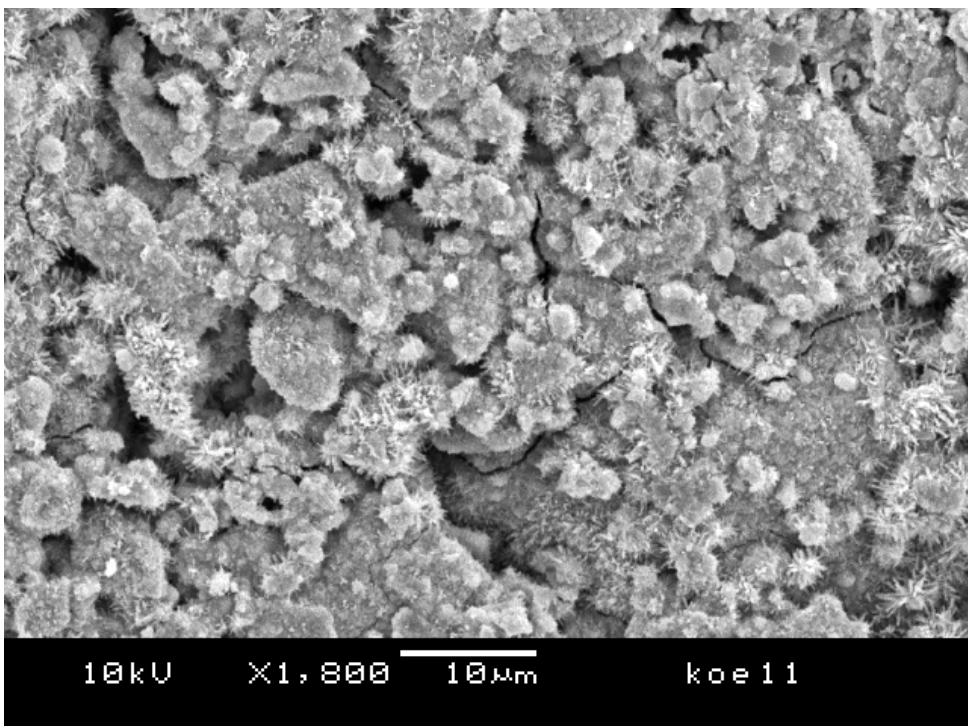


Abbildung 52: Rasterelektronische Aufnahme des Zementsteingefüges aus CEM I 42,5 R-HS mit W/Z = 0,35 nach 2 Tagen Hydratation – Oberfläche

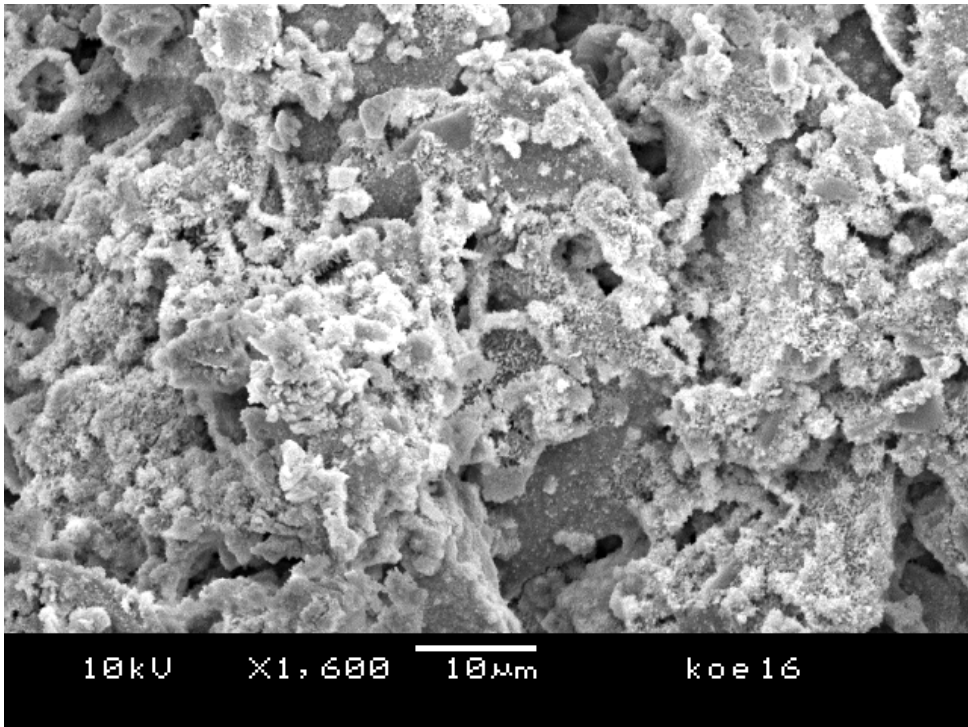


Abbildung 53: Rasterelektronische Aufnahme des Zementsteingefüges aus CEM III/A 32,5 N-LH mit $W/Z = 0,35$ nach 2 Tagen Hydratation – Oberfläche

Alle drei untersuchten Zementleime waren gemäß den Bildern der Rasterelektronenmikroskopie gleichmäßig durchhydratisiert. Es konnten in dieser Untersuchung keine signifikanten Segregationen festgestellt werden. Die Klinker- und Schlacketeilchen waren mit Hydratationsprodukten überwachsen. Deutlich zu erkennen sind nadelige Kristalle von Ettringit, die aus den Oberflächen heraus gewachsen sind. Ausfällungen aus der Lösung in Form von zwischen den Partikeln liegenden Kristallen konnten nicht beobachtet werden.

Aus den Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen ergaben sich keine Hinweise, welche die Aussagen der Röntgendiffraktometrie gefährden. Vielmehr wurden die Ergebnisse der Diffraktometrie, besonders die hohen Gehalte an Ettringit, qualitativ bestätigt.

7 Diskussion der Ergebnisse

Der Verlauf der Hydratation verschiedener Zemente wurde unter dem Aspekt der Bestimmung der Reaktionskinetik untersucht. Als Zemente wurden zwei Portland- und ein Hochofenzement eingesetzt.

Nach der bisher anerkannten Theorie zur Hydratation von Zementen läuft die Reaktion in 5 Stufen ab: In einer stürmischen Anfangsreaktion (wenige Minuten, meist während des Anmischvorgang weitgehend abgeschlossen) werden die Zementpartikel innerhalb kürzester Zeit von einer gelartigen Schicht aus Hydratationsprodukten umhüllt. Da keine Barrieren zwischen den reagierenden Stoffen vorhanden sind, verläuft dieser Abschnitt der Hydratation kinetisch kontrolliert. Durch den Aufbau einer Barriere aus Hydratationsprodukten ändert sich im zweiten Abschnitt (bis ca. 0,5 Stunden) die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von der Zeit von kinetischer Kontrolle hin zur Diffusionskontrolle. Die Reaktion verlangsamt sich. In der anschließenden beschleunigten Periode (bis 8...12 Stunden) wird die Schicht aus Hydratationsprodukten durch deren Kristallwachstum aufgebrochen. Die Umsetzungsgeschwindigkeit steigt wieder. Diese Beobachtung wird mit einer erneut kinetisch bzw. Konzentrations-kontrollierten Reaktion erklärt. Im letzten Abschnitt (nach mehreren Tagen) klingt die Reaktion wieder ab. Als Ursache wird die steigende Dicke der Hydratphasenschicht und die damit sinkende Diffusionsgeschwindigkeit aufgeführt. Diese Einteilung beruht auf der Zeitabhängigkeit der Wärmefreisetzung bei der Hydratation von C_3S [48].

In vorangegangenen Arbeiten anderer Autoren wurde entweder aus der chemischen Analyse der flüssigen Phase des hydratisierenden Systems oder aus physikalischen Erscheinungen, wie z.B. dem Wärmefluss, auf entstandene neue Phasen im System geschlossen. Wenige Autoren befassen sich mit der in-situ Untersuchung der Hydratation von Zement. Scrivener et al. [77] untersuchten hydratisierende Portlandzement-Leime mit Röntgendiffraktometrie. Die vorliegende Arbeit bestätigt die gefundenen zeitlichen Verläufe der Mineralgehalte in den Leimen. Die gefundenen Daten wurden jedoch um den Vergleich mit hochsulfatbeständigem und Hochofenzement sowie um die mathematische Modellierung der Reaktionskinetik in den jeweiligen Hydratationsabschnitten ergänzt.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion von Zementbestandteilen mit Wasser Perioden mit kinetischer Kontrolle durch solche mit Diffusionskontrolle abgelöst werden. Die erzielten Ergebnisse liefern ein im Vergleich zur bisherigen Literatur über die 5 Abschnitte unterschiedliches Bild.

Anhand der experimentell bestimmten Konzentrationsänderungen während der Hydratation konnte die Reaktionsordnung bestimmt werden. Tabelle 10 gibt an, für welche Mineralphasen in welchen Zementen die Konzentrationsänderungen für die Bestimmung ausreichend waren.

Tabelle 10: Zeitabschnitte, in denen starke Konzentrationsänderungen der untersuchten Minerale auftreten, bei der Hydratation der drei Zemente

Zement	Zeitabschnitte (h) der Konzentrationsänderung			
	Alit	Portlandit	Ettringit bzw. AFt	Anhydrit
CEM I 42,5 R	4 bis 10 bzw. 24	nicht ausreichend	0 bis 6 bzw. 14	nicht ausreichend
CEM I 42,5 R-HS	5 bis 20	0 bis 6 bzw. 36	10 bis 20	6 bis 24
CEM III/A 32,5 N-LH	0 bis 6 und 14 bis 24	0 bis 30	14 bis 50	8 bis 30

Mittels Röntgendiffraktometrie wurden folgende Reaktionsordnungen bezüglich des Verbrauchs bzw. der Bildung der Phasen festgestellt.

Tabelle 11: Experimentell ermittelte Reaktionsordnungen für den Verbrauch wichtiger Zement- bzw. die Bildung wichtiger Zementhydratphasen

Zement	Reaktionsordnung beim Verbrauch bzw. der Bildung von			
	Alit	Portlandit	Ettringit bzw. AFt	Anhydrit
CEM I 42,5 R	1.	ungeklärt	2.	ungeklärt
CEM I 42,5 R-HS	2.	nicht eindeutig	Diffusion	ungeklärt
CEM III/A 32,5 N-LH	nicht eindeutig	0.	Diffusion	0.

Zu Beginn der Reaktion finden vor allem Lösungs- und erste Kristallisationsvorgänge statt. Die Geschwindigkeit dieser Prozesse wird durch das Angebot an reaktionsfähigen Klinkerphasen begrenzt. Danach folgen Reaktionen unterschiedlicher Natur. Es treten Reaktionen 1. und 2. Ordnung, aber auch diffusionsgesteuerte Prozesse auf. Die Reaktionskinetik hängt deutlich vom Zementtyp ab. Nach 20 bis 30 Stunden haben sich ausreichend dichte Schichten aus Hydratphasen auf der Oberfläche der Zementbestandteile gebildet, so dass das Wasser bzw. im Wasser gelöste Stoffe nicht mehr ungehindert zu reaktiven Zentren durchdringen können. Das Wasser bzw. im Wasser gelöste Stoffe müssen diese Schichten durchdringen, um mit den reaktiven Zentren in Kontakt zu kommen. Die treibende Kraft für diese Bewegung durch die Schichten aus Hydratphasen ist die Brown'sche Bewegung der Teilchen in der Matrix. Die Teilchen bewegen sich mit dem Gradienten der Konzentration dieser Teilchen. Somit folgt dieser Prozess den Gesetzen der Diffusion. Die Geschwindigkeit der Diffusion der mobilen Teilchen begrenzt die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses der Zementhydratation in dieser Phase.

Im Einzelnen reagieren die Mineralien jedoch nach unterschiedlichen Mechanismen und Reaktionsordnungen. Diese wird im Folgenden dargestellt.

7.1 *Tricalciumsilikat (Alit)*

Alit ist die für die Festigkeitsentwicklung des Zementsteins bedeutendste Phase. Gleichzeitig hat sie im Klinker den größten Massenanteil.

In den verschiedenen Zementen hydratisiert das Tricalciumsilikat nach unterschiedlichen Mechanismen. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit wird im frühen Hydratationsstadium nach einer mehrstündigen Ruhephase und bis ca. 24 bis 48 Stunden erreicht. Im CEM I 42,5 R stellt die Reaktion von Alit mit Wasser in dieser Phase eine Reaktion 1. Ordnung dar. Die Konzentration von Alit folgt der Gleichung

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-k \cdot t} . \quad \text{Gleichung 79}$$

Je nach Wasser/Zement-Verhältnis nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Alit nach ca. 12 bis 24 Stunden sehr stark ab. Die Reaktion kommt fast zum Stillstand.

Dagegen folgt die Konzentration von Alit im hochsulfatbeständigen Zement der Gleichung

$$\frac{1}{c_{Alit}} = k \cdot t . \quad \text{Gleichung 80}$$

In diesem System reagiert Alit nach einem Mechanismus 2. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich deutlich langsamer als beim CEM I 42,5 R. Die Umsetzung von Alit stagniert erst nach 36 bis 48 Stunden.

Im Hochofenzement kann die Reaktionsordnung nicht eindeutig bestimmt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich jedoch, wie beim CEM I 42,5 R, nach 12 bis 24 Stunden sehr stark.

Portlandzement und Hochofenzement werden aus dem gleichen Klinker hergestellt. Das Verhältnis der Klinkermineralien zueinander ist in beiden Zementen gleich. Unterschiedlich ist dagegen in den untersuchten Systemen das Wasser/Klinker-Verhältnis. Die zeitlichen Verläufe der Umsetzung von Alit unterscheiden sich in beiden Systemen wenig. Die Reaktionsordnung der Umsetzung von Tricalciumsilikat im Hochofenzement konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Es konnte somit nicht geklärt werden, welche Unterschiede in den Mechanismen vorliegen.

Entgegen der in einer früheren Literatur angegebenen Reaktionsgleichung 2. Ordnung (Pkt. 1.3.1.1) folgt die Reaktion einem Mechanismus 1. Ordnung bezogen auf Alit. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt somit von der Konzentration an Alit nach folgender Gleichung ab:

$$v = k \cdot c_{Alit}$$

Gleichung 81

Dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten der Versuche von Ludwig und Singh [35] überein. Diese Autoren geben für die Akzelerationsperiode ebenfalls eine Reaktion erster Ordnung an. Die Hydratation von Alit wird durch die Keimbildung der $C_xS_yH_z$ -Phasen limitiert. Die anderen limitierenden Prozesse (Auflösungsgeschwindigkeit des C_3S , Transport durch die Lösung, Kristallwachstum) sind sämtlich diffusionskontrolliert. Sie laufen nach den vorliegenden Ergebnissen schneller ab als die Keimbildung. Paulini legt dar, dass in der Ruheperiode das System Volumenarbeit verrichtet (quillt) und dabei die durch chemische Reaktionen freigesetzte Wärme durch verstärkte Lösungsvorgänge teilweise wieder aufnimmt. Dieser Effekt [36] konnte weder bestätigt noch widerlegt werden. Die Genauigkeit der Messergebnisse im betroffenen Bereich war nicht ausreichend, um Veränderungen der Gitterparameter zuverlässig zu bestimmen.

Im Unterschied zu normalem Portland- und Hochofenzement liegt im hochsulfatbeständigen Zement ein verändertes Verhältnis der Klinkerminerale zueinander vor. Der hochsulfatbeständige Klinker enthält kaum C_3A . Dagegen ist der Anteil an Brownmillerit (C_4AF) in diesem Zement sehr hoch.

Der Gehalt an C_3S liegt bei Portland- und hochsulfatbeständigem Zement zu Beginn der Reaktion und nach Abschluss des schnellen Abschnitts etwa auf gleichem Niveau. Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit werden demnach nicht durch unterschiedliche Konzentrationen von Alit in den Zementen bedingt. Da sich Alit in beiden Zementen nicht unterscheidet, muss der Unterschied hinsichtlich der Reaktionsordnung in einer konkurrierenden Reaktion bei der Hydratation liegen. Welche Reaktion den Abbau von Alit verzögert oder beschleunigt, konnte nicht geklärt werden.

7.2 Portlandit

Die Bildung von Portlandit verläuft weitgehend analog zur Umsetzung von Alit. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Portlandit hängt direkt von der Umsetzungsgeschwindigkeit des Alit ab. Dieser Zusammenhang wird durch die bekannten stöchiometrischen Gleichungen zur Umsetzung von Calciumsilikaten unter Bildung

von Calciumhydroxid gestützt. Die Reaktionsordnungen von Alit und Portlandit stimmen jedoch nicht überein. Das kann wie folgt begründet werden:

- a) Die stöchiometrischen Koeffizienten von C_3S und Calciumhydroxid in den entsprechenden chemischen Gleichungen sind für verschiedene Zemente unterschiedlich.
- b) Die chemischen Gleichungen beruhen auf Versuchen mit reinem Tricalciumsilikat und nicht Alit.
- c) C_3S wird direkt als kristalline Phase abgebaut, Portlandit dagegen über die Lösung ausgefällt. Beim Portlandit findet also ein zusätzlicher Schritt bei der Umwandlung statt.

Allerdings wird bei der Hydratation von hochsulfatbeständigem Zement tendenziell mehr Portlandit gebildet, als bei der Reaktion von normalem Portlandzement und Hochofenzement mit Wasser. Als mögliche Quelle für zusätzlich gebildetes Portlandit kann die Hydratation von Calciumaluminatferrat angeführt werden, bei der neben Aluminium-Ettringit auch Portlandit und Goethit entstehen können.

Der Unterschied zwischen den zwei verwendeten Klinkern besteht im Gehalt an C_3A und Brownmillerit. Im normalen Portlandzement und Hochofenzement wird fast das gesamte C_3A innerhalb von 48 Stunden verbraucht. Im HS-Zementleim wird dagegen nur ein Teil des Brownmillerits abgebaut (Abbildung 54). Dadurch verringert sich auch die Bildung von Portlandit aus dieser Reaktion mit der Zeit.

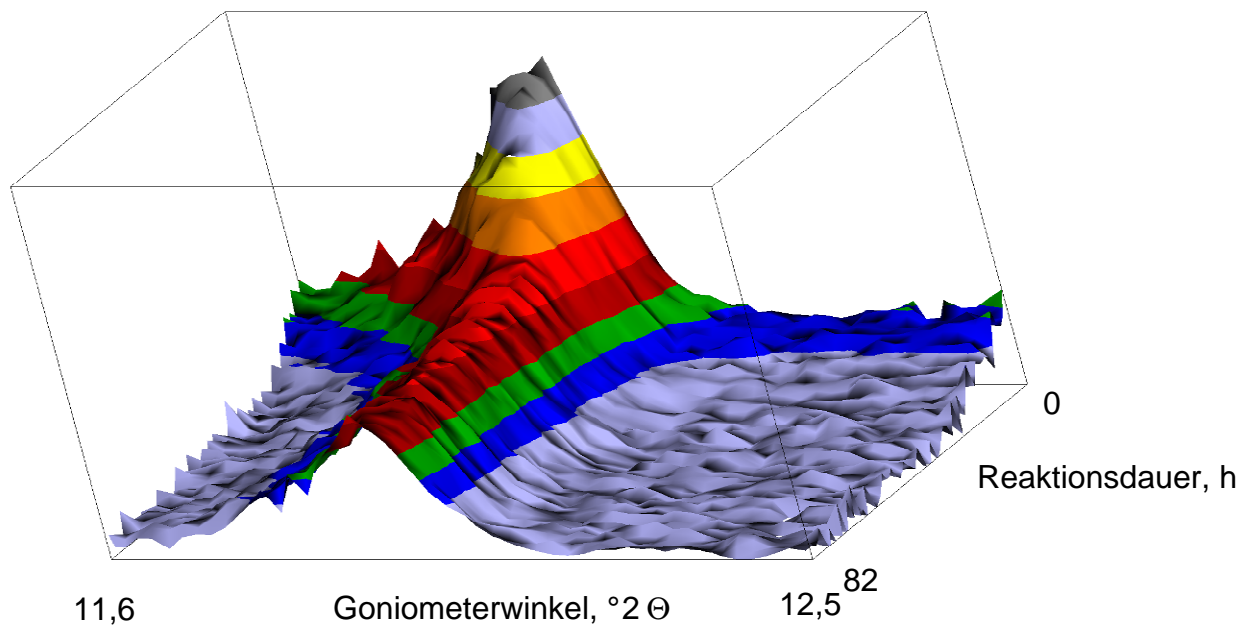


Abbildung 54: Änderung der Intensität des Peaks von Brownmillerit im Laufe der Hydratation von Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei $W/Z = 0,40$, aufgenommen über eine Hydratationszeit von 82 Stunden

Im Zementleim des hochsulfatbeständigen Zements läuft die Reaktion von Calciumsilikat unter Bildung von Calciumhydroxid ungestört ab. Im normalen Portlandzement ist das Angebot an sehr reaktivem Calciumaluminat sehr hoch. Für eine vollständige Bindung des Tricalciumaluminats aus dem Klinker wären im untersuchten Portlandzement 7,3 M-% SO_3 erforderlich. Das C_3A aus dem Portlandzementklinker wird sehr schnell gelöst. Neben der Bildung des gut mit XRD messbaren Ettringits entstehen vermutlich auch schlecht kristallisiertes Monosulfat und Calciumaluminathydrat. Dieser Verlauf wird von Stark et al. [109] ebenfalls angegeben. Ein direkter Nachweis von Monosulfat und/oder kristallinem Calciumaluminathydrat konnte nicht erbracht werden. Die Hydratation von Calciumaluminat kann auf diese Weise die Umsetzung von Alit über den Verbrauch des Reaktionsproduktes Calciumhydroxid aus der Lösung beschleunigen.

Bei der Hydratation von Hochofenzement wird wesentlich weniger Portlandit gebildet als bei der Hydratation des normalen Portlandzements. In den quantitativen Auswertungen nach Rietveld ist der amorphe Anteil, der zu Beginn der Reaktion ca. 48 M-% beträgt nicht berücksichtigt. Der Portlandit-Gehalt im Hochofenzementleim ist deshalb um den Faktor $(1 - \text{amorpher Anteil})$ zu verringern.

7.3 Ettringit (AFt)

Die Bildung von Ettringit bzw. der AFt-Phase verläuft bei den untersuchten Zementleimen sehr unterschiedlich. Die Mechanismen der Bildung und des Verbrauchs von Ettringit im späteren Verlauf der Zementhydratation unterscheiden sich wesentlich voneinander.

Bei CEM I (Portlandzement) wird innerhalb der ersten 12 bis 20 Stunden sehr schnell viel Ettringit gebildet. Dabei nimmt die gebildete Menge mit zunehmendem Wasser/Zement-Verhältnis ab. Gleichzeitig verlängert sich die Dauer der Ettringit-Bildung mit zunehmendem Wasser/Zement-Verhältnis. Nach Erreichen eines Maximums nimmt der Ettringit-Gehalt im Portlandzementleim langsam, aber merklich ab. Auf Grund der Streuung der Versuchsergebnisse kann nicht genau unterschieden werden, ob es sich um eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung handelt. Dagegen kann Diffusion ausgeschlossen werden. Die Diffusion von Ausgangsstoffen oder Hydratationsprodukten durch eine Schicht spielt in der Zeit der schnellen Anfangsreaktion keine limitierende Rolle. Im nachfolgenden Abschnitt des langsamen Ettringitabbaus kann auf Grund der geringen Änderung keine Aussage zur Reaktionskinetik getroffen werden.

Aus der Literatur ist die These bekannt, dass in einer schnellen Anfangsreaktion aus C_3A und Calciumsulfat, dem Erstarrungsregler, sowie Wasser Ettringit gebildet wird, der eine schützende Hülle um die Klinkerteilchen bildet und so den Wasserzutritt und die weitere Hydratation behindert. Aufgrund der Versuchsergebnisse kann jedoch Diffusion als limitierender Schritt bei der Bildung von Ettringit ausgeschlossen werden. Somit kann diese Theorie nicht zutreffen. Dafür sprechen auch ESEM-Untersuchungen, die am Lehrstuhl für Bauchemie der TU München unabhängig von dieser Arbeit durchgeführt wurden. Sie zeigen, dass die Oberfläche von hydratisierendem Zement keineswegs vollständig mit Ettringitkristallen bedeckt ist. Calciumaluminathydrat bildet Plättchen und somit räumliche Gebilde. Ettringit entwickelt nadelartige Kristalle mit unterschiedlichem Aspektverhältnis. Dadurch ist Ettringit in der Lage, in Hohlräume zu wachsen und bei kurzen Nadeln oberflächliche Beläge auf den Ausgangsphasen zu bilden. Ettringit bildet dadurch im Gegensatz zu Calciumaluminathydrat weniger stabile Brücken zwischen den Zementkörnern. Somit bleiben bei der Bildung von Ettringit statt Calciumaluminathydrat die Zementteilchen zueinander verschiebbar.

Nach den vorliegenden Modellen zur Hydratation [110] wird der in den ersten 24 Stunden gebildete Ettringit anschließend in Calciumaluminatmonosulfathydrat umgewandelt. Der langsame Abfall des Ettringitgehalts im Portlandzementleim nach dem Maximum bestätigt dieses Modell. Ein direkter Nachweis des Monosulfats war mit der verwendeten Methode nicht zweifelsfrei möglich.

Bei der Hydratation von hochsulfatbeständigem Zement sollte, wie in 6.3.2.3 beschrieben, nicht reiner Ettringit sondern Eisenettringit (AFt-Phase) entstehen. In ihm sollte gegenüber Ettringit ein Teil des Aluminiums durch Eisen substituiert sein. Es entsteht jedoch, wie an der selben Stelle beschrieben, relativ reiner Aluminium-Ettringit. Es verbleiben stöchiometrisch Calcium und Eisen, welche als Hydroxide ausfallen [111]. Untersuchungen von Fukuhara et al. [112] und Lothenbach, welche zu der Aussage über die Entstehung von Eisen-Ettringit bei der Hydratation von Zement führten, basieren auf isolierten C_4AF -Phasen, nicht auf Zementpasten [113].

Die Bildung dieser Phase hält im Gegensatz zu Portlandzementleimen deutlich länger an. Die Menge und die Dauer der Bildung von AFt-Phase ist dabei nicht signifikant vom Wasser/Zement-Verhältnis abhängig. Die Gesamtmenge der gebildeten AFt-Phase ist geringer als die in Portlandzementleim gebildete Ettringitmenge. Die Bildung von AFt-Phase wird durch einen Diffusionsprozess bestimmt.

Im Gegensatz zu Portlandzementleim konnte im System aus hochsulfatbeständigem Zement und Wasser nach Erreichen des maximalen AFt-Gehalts kein signifikanter Abfall beobachtet werden. Die Umwandlung von Trisulfat in Monosulfat verläuft demnach sehr langsam oder gar nicht.

Der Einbau von Eisen oder Silizium in die AFt-Phase konnte somit nicht nachgewiesen werden. Die gleiche Erfahrung wird in [109] geschildert. Die Autoren fanden bei der Hydratation von Brownmillerit in Portlandzementen, dass die Körner von C_4AF als eisenangereicherte und aluminiumarme (ausgelaugte) Reste im Gerüst verbleiben. Es bildet sich demnach trotz eines hohen Eisenangebots reiner Aluminium-Ettringit. Die absolute Menge an AFt-Phase ist in den HS-Zementleimen deutlich niedriger als in Portlandzement. Die Bildung von AFt bzw. Ettringit wird jedoch nicht vollständig vermieden.

In Hochofenzementleimen beginnt, wie in den Leimen aus Portland- und hochsulfatbeständigem Zement, sofort nach Kontakt mit Wasser die Bildung von Ettringit

(bzw. AFt-Phase). Nach 6 bis 8 Stunden beschleunigt sich die Bildung von Ettringit und nimmt anschließend allmählich ab. Der Gehalt an Ettringit im Leim nimmt stetig zu. Die Bildung von Ettringit wird in diesem Zeitraum durch einen Diffusionsprozess bestimmt. Nach 48 bis 60 Stunden kommt die Reaktion zum Stillstand. Gegenüber Portlandzement wird deutlich mehr und länger Ettringit gebildet.

Die Hydratation des Klinkers im Hochofenzement läuft prinzipiell so ab wie im Portlandzementleim. Durch das gebildete Calciumhydroxid, die Alkalihydroxide und das Calciumsulfat in der flüssigen Phase des Leims wird jedoch auch die glasige Schlacke chemisch angegriffen. Aus dem Verbund des Glases werden verschiedene Ionen herausgelöst. Diese tragen zur Bildung von Hydratphasen bei. Obwohl nach praktischen Erfahrungen ein Beitrag der Hochofenschlacke zur Festigkeitsbildung des Zementsteins erst zu späteren Zeitpunkten (28 Tage und später) erfolgt, nehmen die gelösten Bestandteile des Hüttensandglases an der Bildung früher Hydratationsprodukte teil. Die alkalischen und sulfatischen Bestandteile der wässrigen Lösung im Leim lösen in frühen Hydratationsphasen bevorzugt Aluminiumionen aus dem Glasverbund. Diese diffundieren durch das Gerüst des Glases an die Oberfläche und bilden anschließend Ettringit. Es liegt demnach im Vergleich zu Portlandzement eine zusätzliche Aluminiumquelle vor, die jedoch durch Diffusion limitiert Aluminium zur Bildung von Ettringit zur Verfügung stellt.

Die Lösungsgeschwindigkeit von Aluminium aus der Hochofenschlacke ist jedoch deutlich geringer als die Lösungsgeschwindigkeit aus Klinker. Die Bildungsgeschwindigkeit von Ettringit ist größer als die Diffusion von Aluminium durch das verbleibende Glasgerüst. Das Aluminium kann deshalb rasch zu Ettringit umgesetzt werden.

Die von Tenoutasse [42] angegebene Diffusionskontrolle konnte für hochsulfatbeständigen Zement und Hochofenzement bestätigt werden. Bei der Hydratation von normalem Portlandzement wird diese Abhängigkeit nicht erfüllt. In Zementleimen aus Portlandzement wird die Bildung von Ettringit kinetisch kontrolliert. Als Begründung kann möglicherweise ein deutlicher Unterschied in der Zusammensetzung der flüssigen Phase (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , pH) der Systeme mit Portlandzement im Gegensatz zu Systemen aus hochsulfatbeständigem Zement, Hochofenzement und reinen C_3A /Gips-Systemen angeführt werden.

7.4 Anhydrit

Neben Calciumsulfatdihydrat (Gips) und –Halbhydrat (Bassanit) ist Anhydrit im Zement als Teil des Erstarrungsreglers enthalten. Nach der in der Literatur aktuell vertretenen Theorie zum Erstarren von Zement [110] gehen das Calciumsulfat-Halbhydrat nach der Wasserzugabe schnell, -dihydrat etwas langsamer und Anhydrit sehr langsam in Lösung. Sie bilden mit dem Calciumaluminat aus dem Klinker Calciumaluminatsulfathydrat.

Für eine ausreichende Erstarrungsverzögerung von Zement sind nach praktischen Erfahrungen 3 bis 4 M-% SO_3 in Form von Calciumsulfat erforderlich. Das Verhältnis von Anhydrit/Gips wird nach der gewünschten Verzögerungswirkung und den Frühfestigkeiten eingestellt. Die in dieser Arbeit untersuchten Zemente enthielten Anhydrit, Halbhydrat und Gips. Daneben liegen Alkalisulfate vor. Arcanit K_2SO_4 ist mit XRD/Rietveld deutlich nachweisbar.

Tabelle 12: Sulfatphasen in den untersuchten Zementen, bestimmt mit XRD und DTA.

Probe	Sulfatphasen [M-%]				SO_3 -Gehalt [M-%] (berechnet)			
	AH*	HH**	DH**	Σ	AH	HH	DH	Σ
CEM III/A 32,5 N-LH	2,8	0,5	2,4	8,6	1,65	0,28	1,12	3,05
CEM I 42,5 R	3,3	1,9	0,1	5,3	1,94	1,05	0,05	3,04
CEM I 42,5 R-HS	1,8	1,0	3,1	5,9	1,06	0,55	1,44	3,05

* mittels XRD ermittelt; ** - mittels DTA ermittelt

Die Probe CEM III/A 32,5 N-NA enthält noch eine geringe Menge an Syngenit (Entwässerung im Intervall 260 °C -290 °C).

Der Erstarrungsbeginn der verwendeten Zemente liegt bei ca. 3 Stunden (vgl. Pkt. 5.4). Die erwünschte Wirkung der Sulfatträger in Bezug auf die Erstarrungsverzögerung beschränkt sich demnach auf die ersten 3 Stunden der Reaktion von Zement mit Wasser.

Die Abreaktion des Abbaus von Anhydrit aus dem Zementleim läuft dagegen über einen deutlich längeren Zeitraum ab. Die Reaktionsordnungen konnten auf Grund der starken Streuung der Messwerte jedoch nicht genau bestimmt werden.

Im Portlandzement wird fast unabhängig vom gewählten Wasser/Zement-Verhältnis in den ersten 6 bis 8 Stunden fast aller Anhydrit umgesetzt. Er steht demnach fast vollständig für die Erstarrungsverzögerung zur Verfügung.

Der Verbrauch von Anhydrit im hochsulfatbeständigen Zement beginnt verhalten. Erst nach 6 bis 8 Stunden beschleunigt sich der Umsatz. Nach ca. 24 Stunden ist Anhydrit vollständig umgewandelt. Es kommt nur ein geringer Teil des zur Verfügung stehenden Anhydrits für die Erstarrungsverzögerung zur Wirkung. Der größte Teil des Anhydrits reagiert erst nach dem Erstarren des Zementleims.

Im Hochofenzement hält der Abbau von Anhydrit bis ca. 30 Stunden nach Reaktionsbeginn an. Wie auch bei hochsulfatbeständigem Zement beginnt die Umsetzung verhalten. Die beschleunigte Phase des Verbrauchs von Anhydrit beginnt 8 bis 12 Stunden nach dem Hydratationsbeginn. Nach 30 bis 36 Stunden ist der Anhydrit weitestgehend verbraucht. Eine signifikante Abhängigkeit der Reaktion vom Wasser/Zement-Verhältnis kann nicht festgestellt werden.

Bekanntermaßen fördert Sulfat die Festigkeitsentwicklung von Zementstein bei Anwesenheit glasiger Hochofenschlacke. Insofern wirkt das nach dem Erstarren verbrauchte Sulfat lösend auf das Glas des Hüttensandes und führt zur Bildung erster Hydratphasen aus der Hochofenschlacke.

Bei allen untersuchten Zementen verläuft der Verbrauch von Anhydrit analog zur Bildung von Ettringit bzw. AFt-Phase im Zementleim. Es besteht demnach ein direkter Zusammenhang zwischen den beiden Reaktionen.

Calciumsulfat ist in Wasser löslich. Die Menge der gelösten SO_4^{2-} -Ionen wird dabei durch die Konzentration an Ca^{2+} - und anderer Ionen aus weiteren Bestandteilen des Zements bestimmt. Calciumaluminat und deren Hydrate sind dagegen in Wasser weniger löslich. Bevorzugt lagern sich daher Sulfat- und Calciumionen gemeinsam mit Wassermolekülen in das Gitter von Calciumaluminaten ein, Ettringit bzw. AFt-Phase wachsen als Nadeln aus der Oberfläche der Klinkerteilchen heraus. In dem Maße, in dem Sulfationen aus der Lösung zur Bildung von Calciumaluminatfer-rathydrat verbraucht wird, kann neues Sulfat in Lösung gehen. Gleichzeitig müssen

die gelösten Ionen durch die an der Oberfläche des C₃A bzw. des Calciumaluminatferrat gebildeten Hydratphasen diffundieren.

Der Verbrauch von Calciumsulfat aus dem Zement wird nur in den ersten Minuten durch seine Lösungsgeschwindigkeit limitiert. Nach Sättigung der flüssigen Phase des Leims mit Calciumsulfat wird die Umsetzung des Sulfatträgers dagegen durch die Geschwindigkeit der Neubildung von Calciumaluminat(/ferrat)-Calciumsulfat-Hydraten limitiert. Da neben Anhydrit noch Bassanit und Gips zum Sulfatgehalt der Lösung und der Bildung von Ettringit bzw. AFt beitragen, ist eine direkte Abhängigkeit zwischen den Reaktionsordnungen der Bildung von Ettringit bzw. AFt und dem Verbrauch von Anhydrit nicht zu erwarten.

Bei Hochofenzement ist eine positive Wirkung des verbleibenden Sulfatträgers zur Aktivierung der Hochofenschlacke anzunehmen. Im hochsulfatbeständigen Zement ist der Verbrauch des Calciumsulfates nach dem Erstarren zwar chemisch erklärbar, ein technologischer Nutzen ist jedoch nicht erkennbar.

7.5 Praktische Aspekte

7.5.1 Beschleunigung der Hydratation

Die Verringerung der Konzentration der Hydratationsprodukte stellt eine gute Möglichkeit der Beschleunigung der Hydratation dar. So werden der wässrigen Phase des Zementleims durch Alkalien Hydroxidionen entzogen. Durch Aluminate wird Calciumhydroxid zeitweise in Calciumaluminathydraten gebunden. Nach diesem Prinzip wirken die kommerziell erhältlichen Beschleuniger für Beton. Eine Bindung von Calciumhydroxid durch gasförmiges Kohlendioxid nach der Gleichung



bewirkt dagegen keine Festigungssteigerung [114]. Eine beschleunigte Umsetzung konnte auf Grund der Versuchsbedingungen (Spritzbeton) nicht nachgewiesen werden. Trotzdem wurde dieses Verfahren von der Fa. Linde patentiert [115], [116], [117].

7.5.2 Verzögerung der Hydratation

Die Umsetzung zu Hydratationsprodukten kann durch chemische oder räumliche Blockade der Ausgangsstoffe oder durch Zugabe von Reaktionsprodukten gehemmt werden.

Bei chemischer Blockade werden die reaktiven Zentren der Hydratation durch Reaktionspartner belegt, welche die reagierenden Ionen der Klinkermineralien nicht aus ihrem Verbund, der Kristallstruktur, lösen. So wird ein Fortschreiten der Hydratationsfront in das Innere der Zementpartikel unterbunden. Beispielsweise werden Alkohole ebenso wie Wasser von der Oberfläche der Klinkerkristalle gebunden. Eine chemische Bindung von Alkohol durch die Klinkermineralien mit Alkohol unterbleibt aber.

Durch Zugabe von bestimmten Reaktionspartnern können Reaktionsprodukte erzeugt werden, die eine schützende Schicht um die Ausgangsstoffe bilden. Nach diesem Prinzip wird die Verzögerung von Portlandzementklinker mit Sulfaten erklärt. Nach neuen Erkenntnissen wird jedoch entgegen dieser Theorie nicht die komplette Oberfläche der Klinker-Partikel bedeckt. Vielmehr wachsen AF_r -Phasen gezielt auf den reaktiven Zentren der Aluminatphasen. Dadurch werden während der Hydratation nur diese Bereiche durch Sulfat-haltige Phasen in ihrer Reaktion beeinflusst.

Die sterische Abstoßung der Klinkerteilchen mit den aufwachsenden Hydratationsprodukten durch Fließmittel bewirkt dagegen keine Blockade der Hydratation. Durch die zeitweilige Belegung von Adsorptionszentren kann aber der Wasserzutritt zeitlich verzögert werden.

7.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die prinzipielle Eignung der quantitativen Röntgenstrukturanalyse nach Rietveld zur Beurteilung der kinetischen Gesetze bei der Hydratation von Zementen konnte gezeigt werden. Die in der Zementanalytik vorhandenen Diffraktometer sind bei der erforderlichen Empfindlichkeit schnell genug, um die Hydratation einzelner Zementphasen zeitaufgelöst beobachten zu können.

In der vorliegenden Arbeit konnten erste Vergleiche zwischen unterschiedlichen Zementtypen hinsichtlich der Reaktionskinetik und den Geschwindigkeitsgesetzen während der Hydratation der einzelnen Zementbestandteile getroffen werden.

Interessant erscheint die weitere Untersuchung gleicher Zementtypen aus Klinkern mit unterschiedlichen Erhärtungs- und Erstarrungscharakteristiken. Ebenso untersuchenswert ist das komplette Spektrum der Zusatzmittel im Bereich der frühen Hydratation. Dagegen können methodenbedingt Untersuchungen im Bereich der Startreaktion (Sekunden- und Minutenbereich) mit diesem Verfahren nicht durchgeführt werden.

Durch die weitere Erhöhung der Empfindlichkeit der verwendeten Röntgendetektoren könnten weitere Zementminerale wie z.B. Arcanit, Syngenit u.a. in die Untersuchungen einbezogen werden.

7.7 Summary and outlook

The principle suitability of quantitative X-ray diffraction for discussion of kinetic relations in hydration of cements was shown. The existing in cement analytics XRD instruments are of sufficient sensitivity and allow short analyze durations to observe the hydration of several cement phases in time.

In the current work first compares between different cement types regarding reaction kinetics and reaction speed during hydration of several components of cement are done.

It looks promising to investigate further different clinkers in comparable cement types to find the reasons for different macroscopic cement respective clinker properties. At the same time it will be interesting to investigate the interaction of admixtures on the clinker hydration on the early hydration of cement. Caused by methodic disad-

vantages the very early reaction (in the range of seconds and minutes) can't be analyzed in quantitative way.

By further improvement of the X-ray detectors it will be possible to include additional phases as e.g. Arcanite and Syngenite into the investigations.

8 Anhang

8.1 Hydratation von Portland-Zementleim

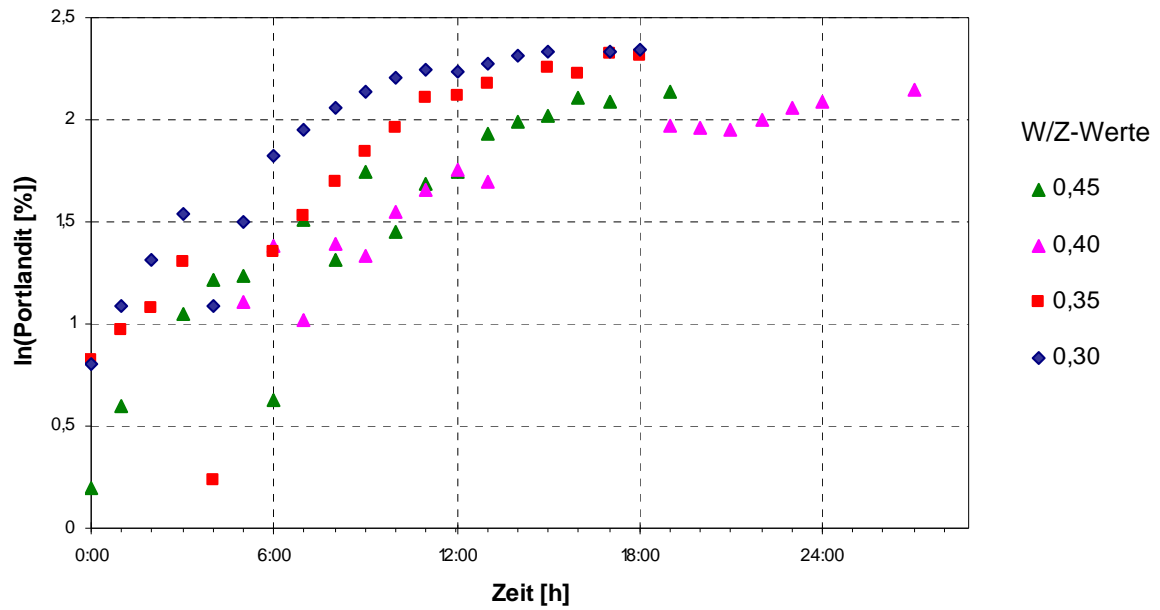


Abbildung 55: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlandit-Gehalts in Portlandzementleimen als Abhängigkeit $\ln(c_{CH}) = f(\text{Zeit})$

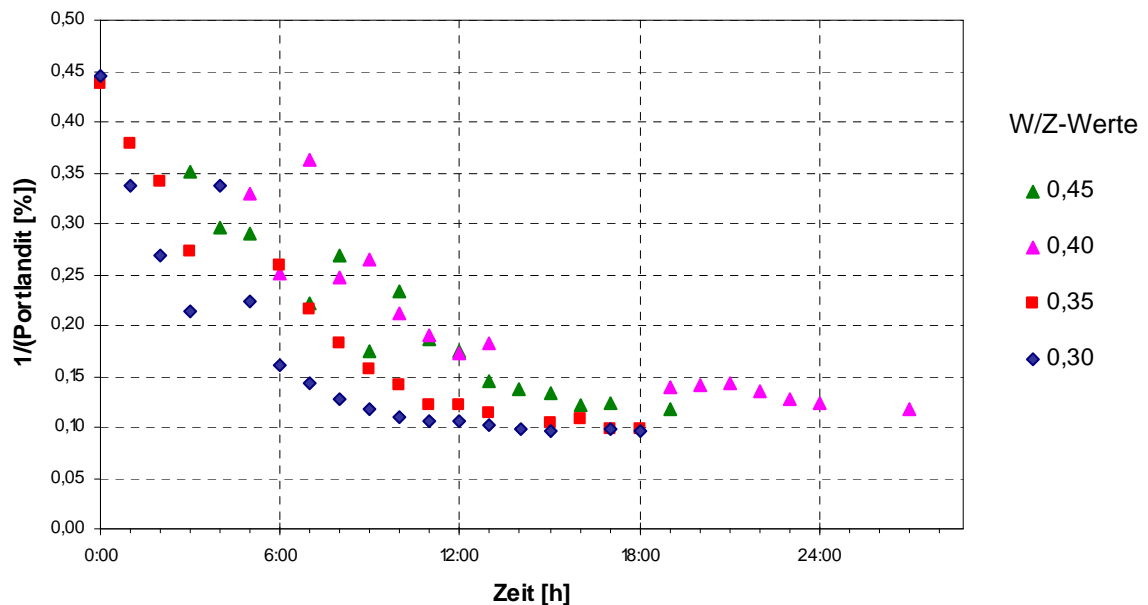


Abbildung 56: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlandit-Gehalts in Portlandzementleimen als Abhängigkeit $1/c_{CH} = f(\text{Zeit})$

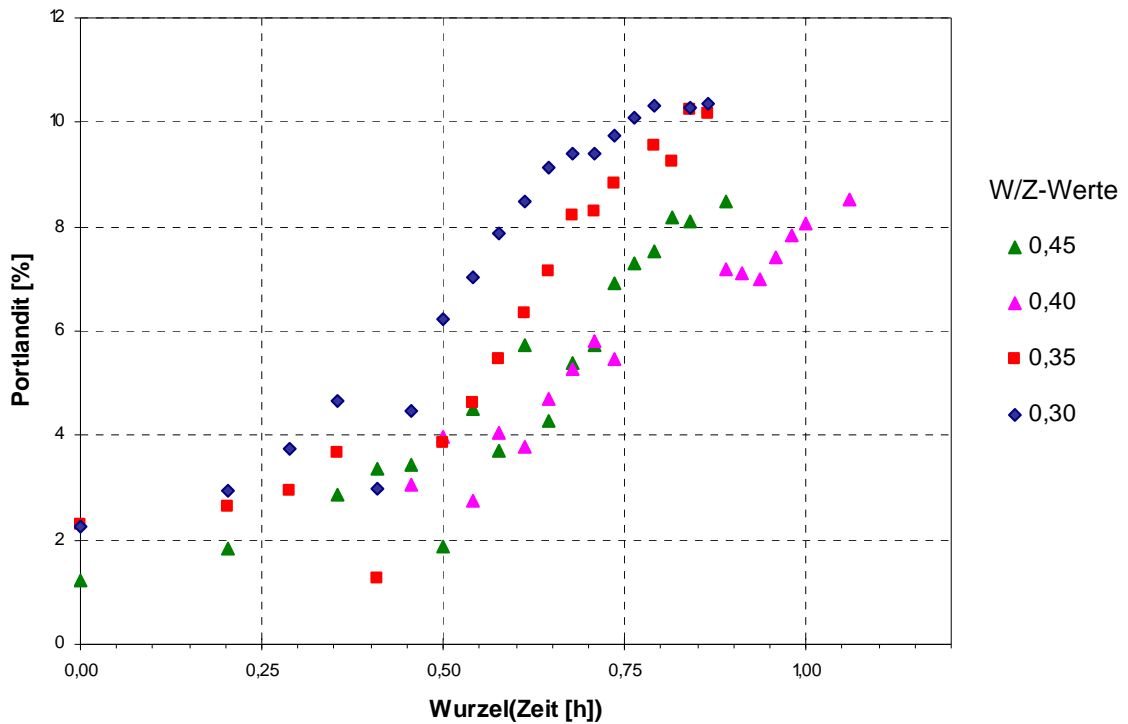


Abbildung 57: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlanditgehalts in Portlandzementleimen als Abhängigkeit $c_{CH} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$

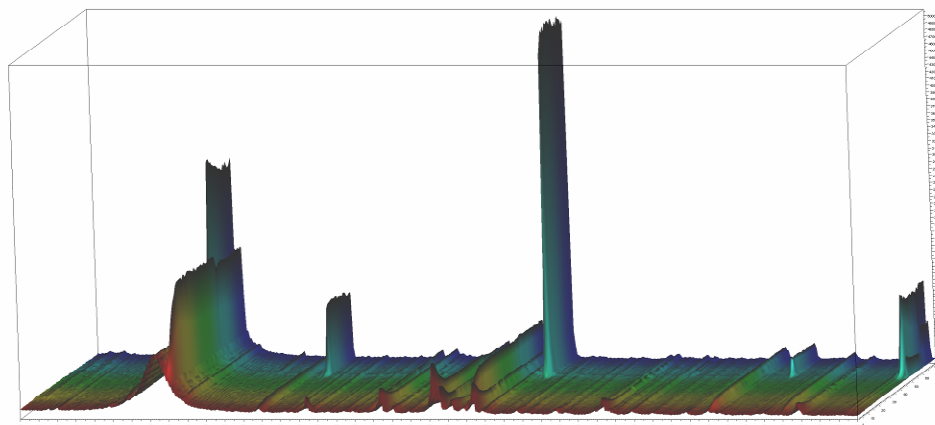


Abbildung 58: Zeitlicher Ablauf der Hydratation von Portlandzement CEM I 42,5 R bei $W/Z=0,30$ (in-situ XRD Aufnahme, durch Abrieb an den Laufrollen des Diffraktometers wurde nach ca. 2/3 der Laufzeit eine Verschmutzung eingeschleppt, die jedoch durch Rietveld herausgerechnet wurde.)

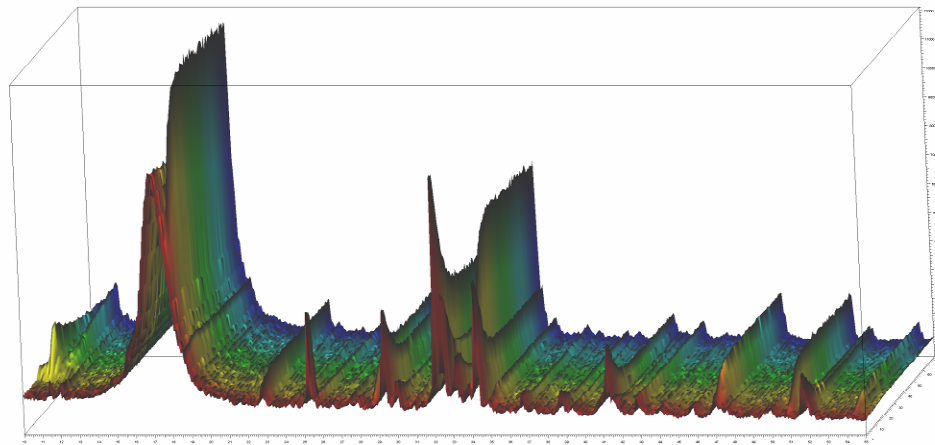


Abbildung 59: Zeitlicher Ablauf der Hydratation von Portlandzement CEM I 42,5 R bei W/Z=0,35 (in-situ XRD Aufnahme)

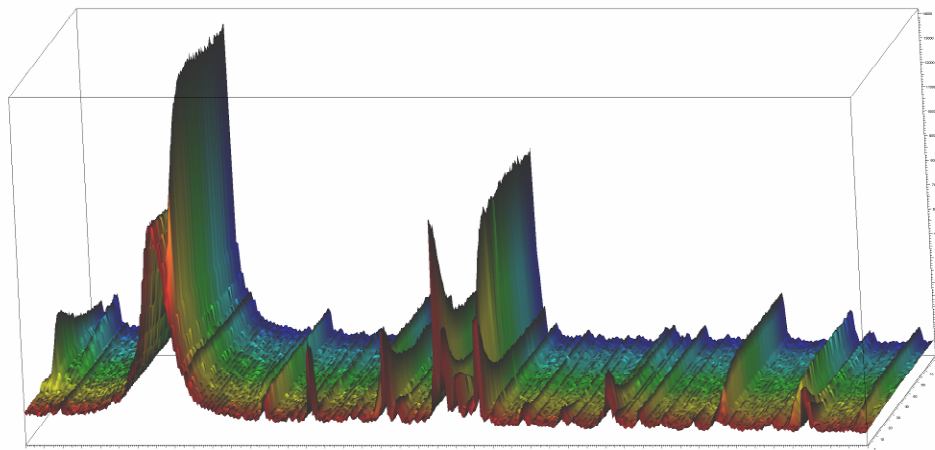


Abbildung 60: Zeitlicher Ablauf der Hydratation von Portlandzement CEM I 42,5 R bei W/Z=0,40 (in-situ XRD Aufnahme)

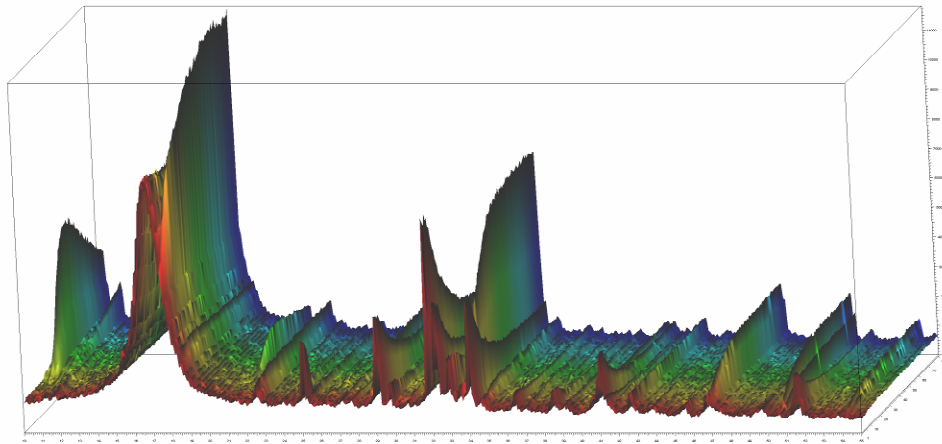


Abbildung 61: Zeitlicher Ablauf der Hydratation von Portlandzement CEM I 42,5 R bei W/Z=0,50 (in-situ XRD Aufnahme)

8.2 Hydratation von Leim des hochsulfatbeständigen Zementes

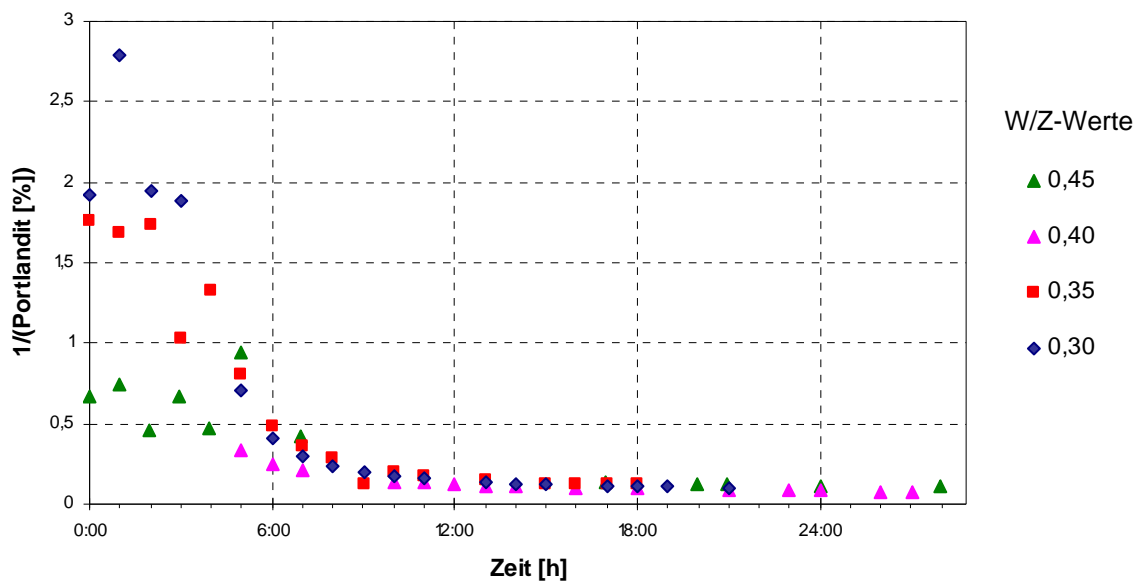


Abbildung 62: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlandit-Gehalts in HS-Zementleimen (reziprok)

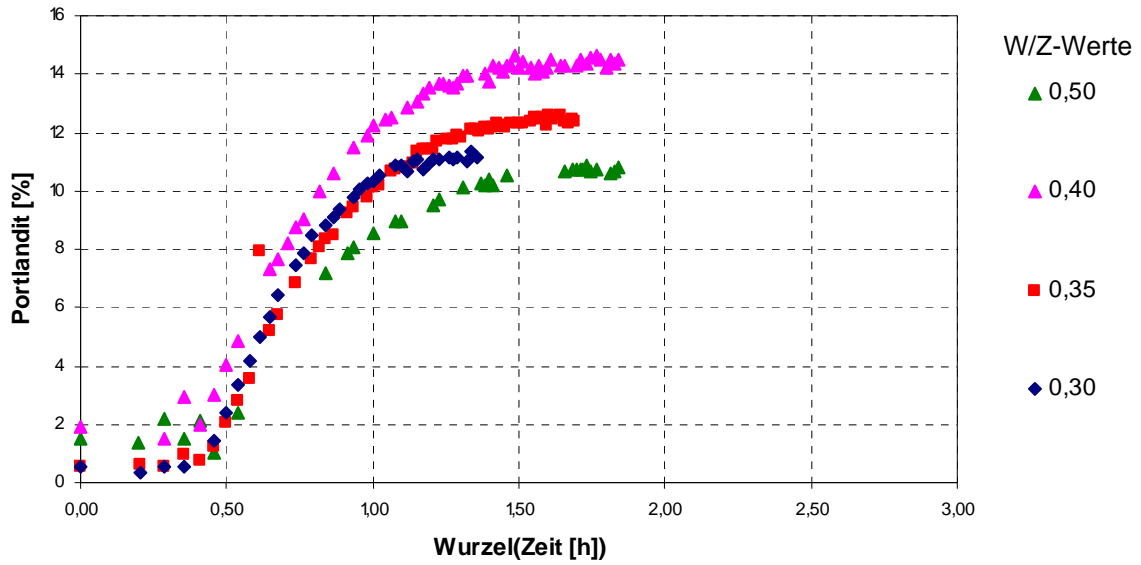


Abbildung 63: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlanditgehalts in HS-Zementleimen als Abhängigkeit $c_{CH} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$

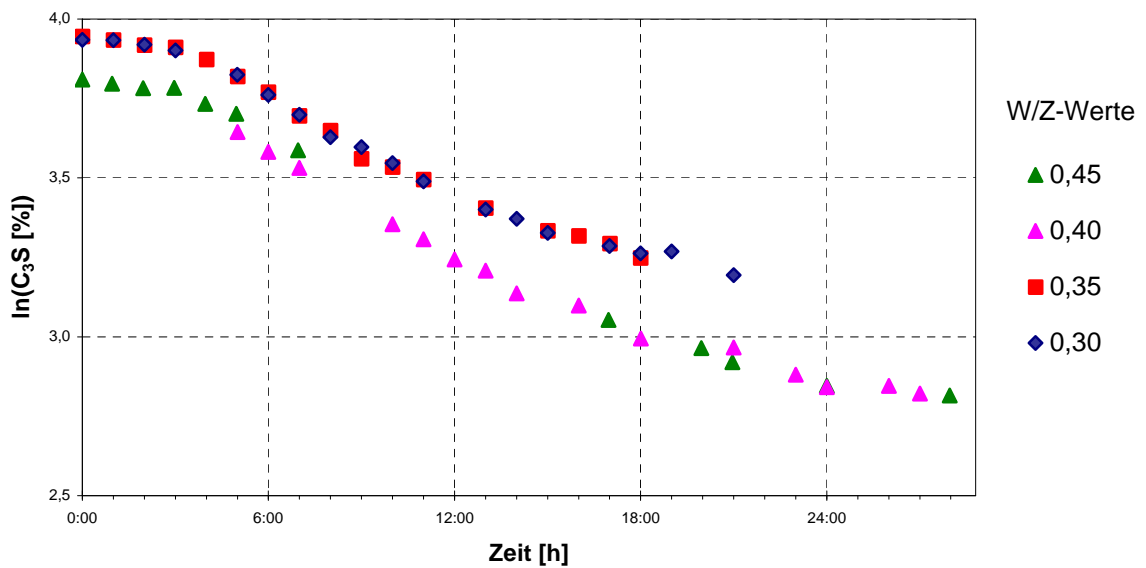


Abbildung 64: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Alitgehalts in HS-Zementleimen als Abhängigkeit $\ln(c_{C_3S}) = f(\text{Zeit})$

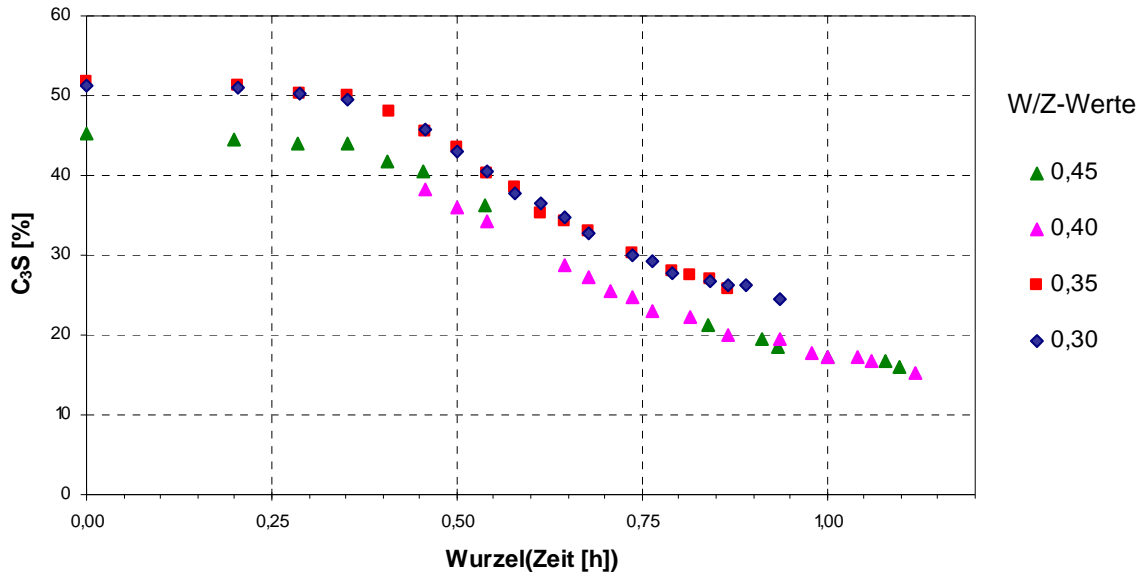


Abbildung 65: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Alit-Gehalts in HS-Zementleimen als Abhängigkeit $c_{C3S} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$

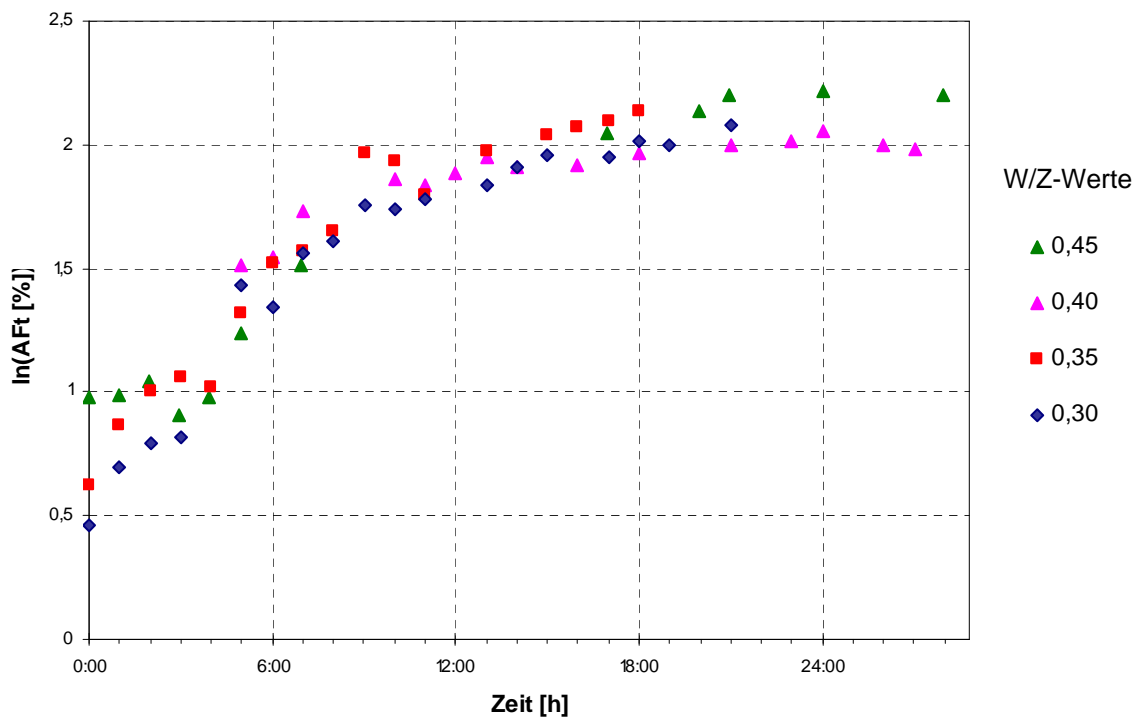


Abbildung 66: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des AFt-Gehalts in HS-Zementleimen (logarithmisch)

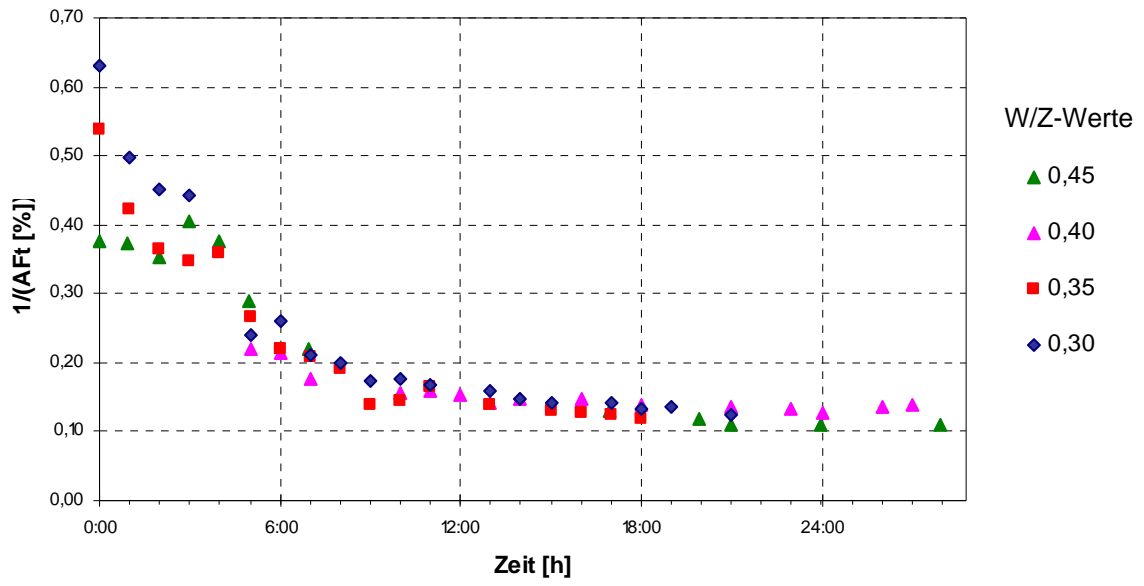


Abbildung 67: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des AFt-Gehalts in HS-Zementleimen (reziprok)

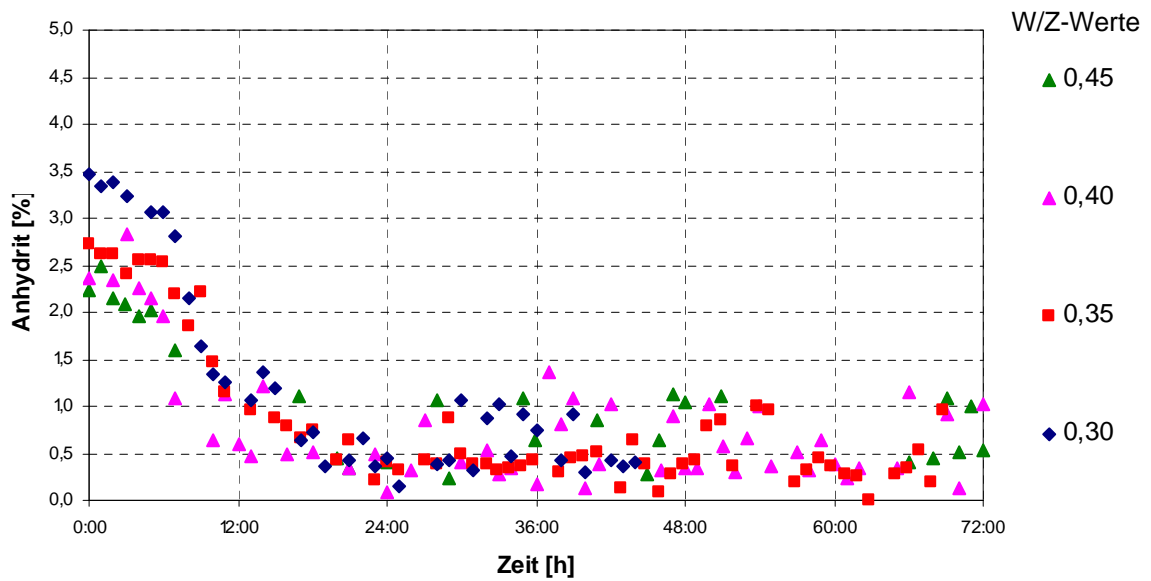


Abbildung 68: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Anhydrit-Gehalts bei der Hydratation von HS-Zementleimen

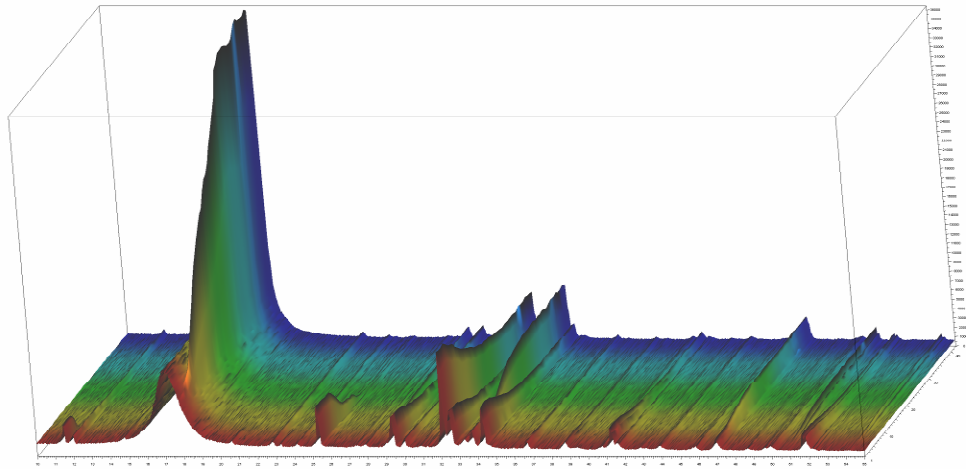


Abbildung 69: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des hochsulfatbeständigen Zements CEM I 42,5 R-HS bei $W/Z = 0,30$ (in-situ XRD Aufnahme)

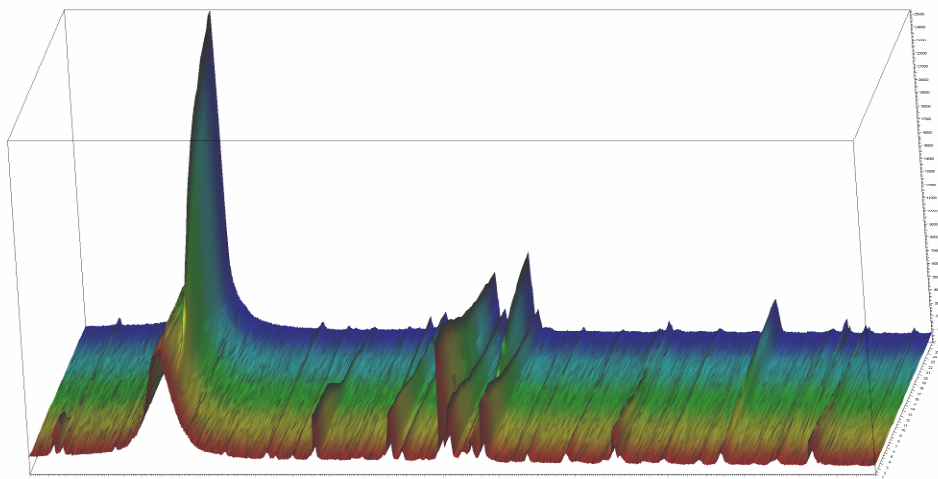


Abbildung 70: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des hochsulfatbeständigen Zements CEM I 42,5 R-HS bei $W/Z = 0,35$ (in-situ XRD Aufnahme)

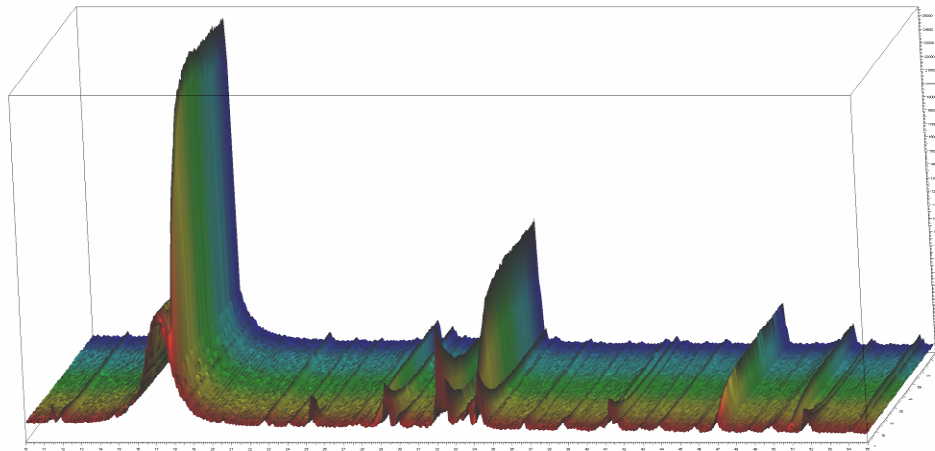


Abbildung 71: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des hochsulfatbeständigen Zements CEM I 42,5 R-HS bei W/Z = 0,40 (in-situ XRD Aufnahme)

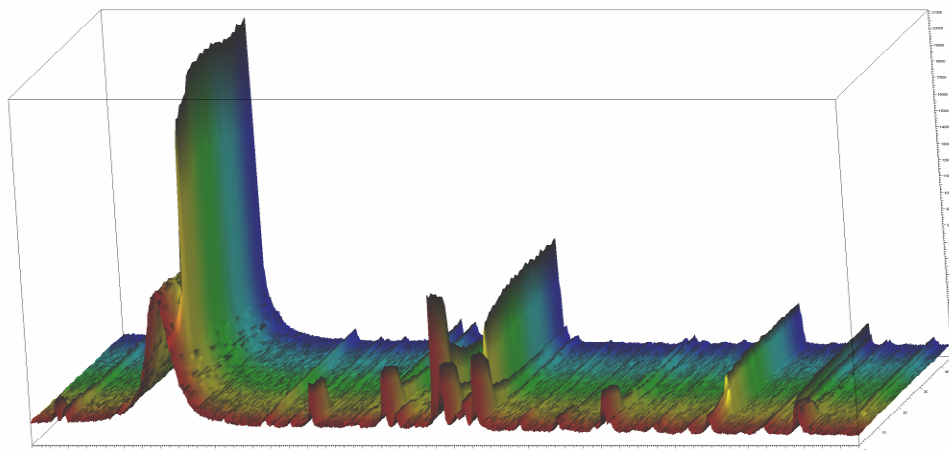


Abbildung 72: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des hochsulfatbeständigen Zements CEM I 42,5 R-HS bei W/Z = 0,50 (in-situ XRD Aufnahme)

8.3 Hydratation von Hochofen-Zementleim

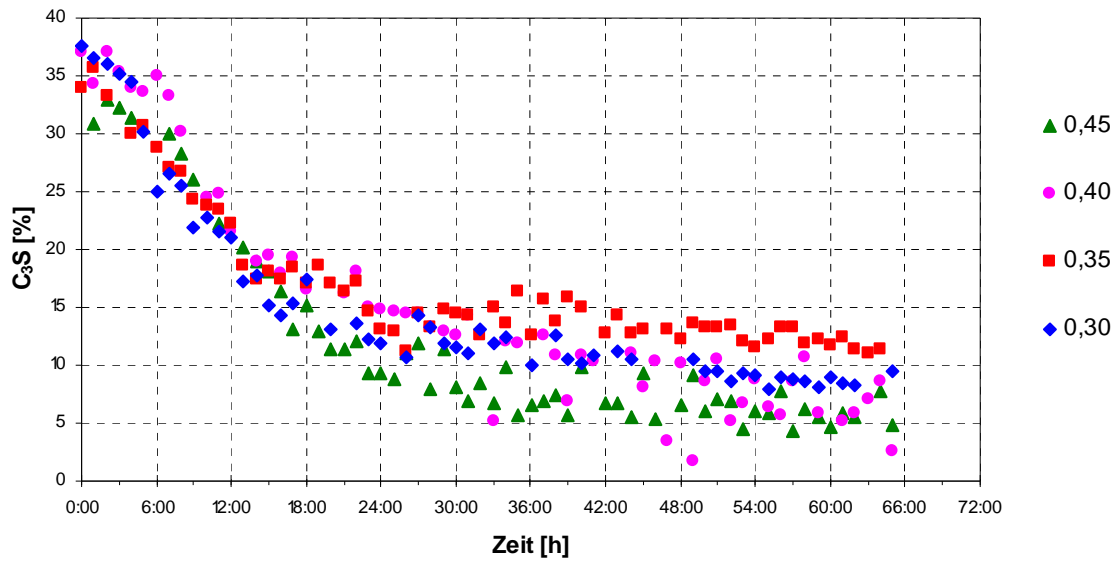


Abbildung 73: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Abnahme des C₃S-Gehalts bei der Hydratation von Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-NW bei verschiedenen W/Z-Werten

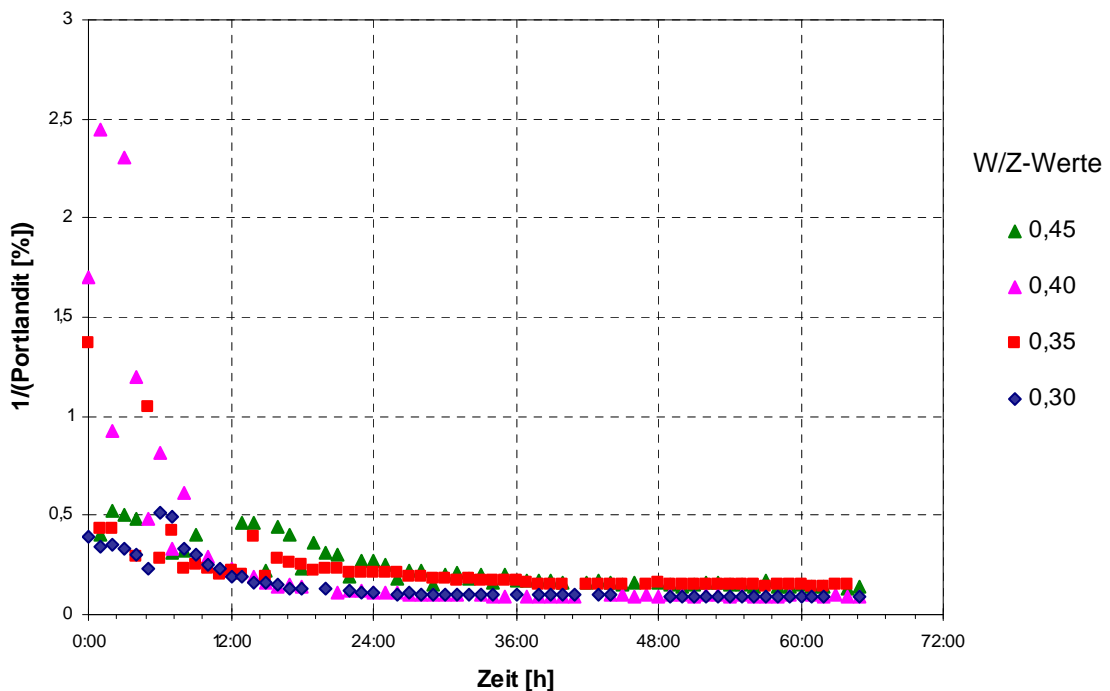


Abbildung 74: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Abnahme des Portlandit-Gehalts bei der Hydratation von Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-NW als Abhängigkeit $1/c_{CH} = f(\text{Zeit})$

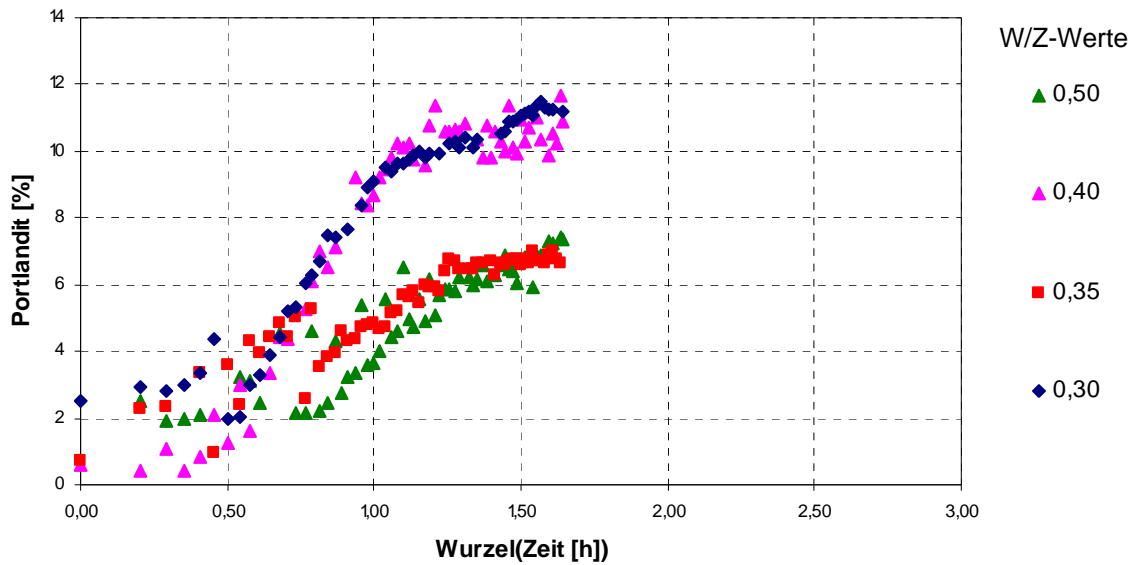


Abbildung 75: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlandit-Gehalts bei der Hydratation von Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-NW als Abhängigkeit $c_{CH} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$

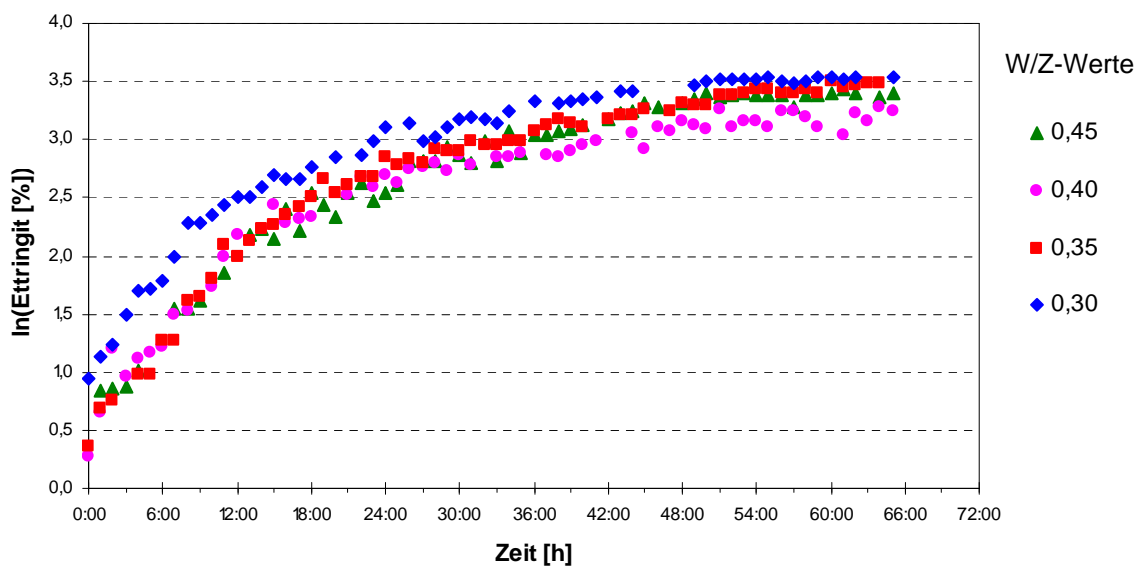


Abbildung 76: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Ettringit-Gehalts bei der Hydratation von Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-NW bei verschiedenen W/Z-Werten (logarithmisch)

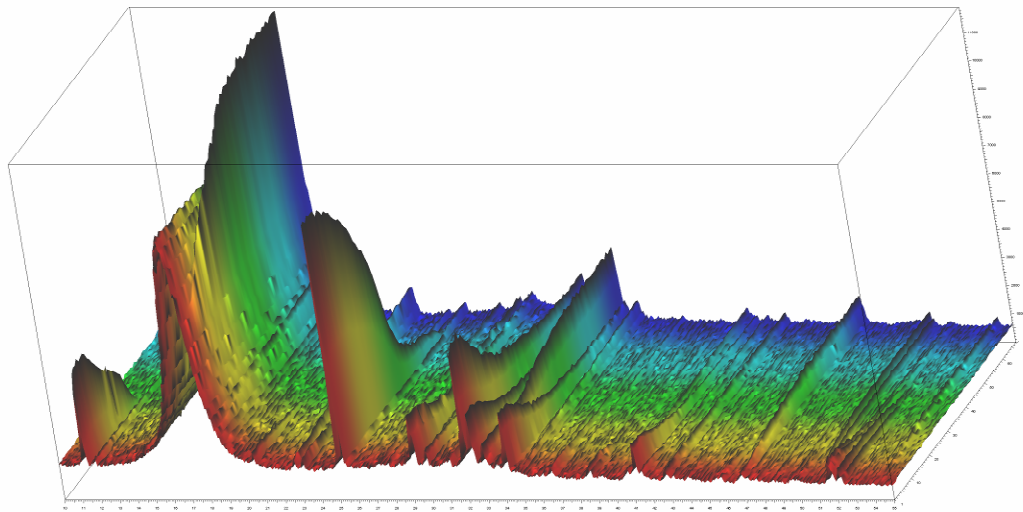


Abbildung 77: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des Hochofenzements CEM III/A 32,5 N-LH bei $W/Z = 0,35$ (in-situ XRD Aufnahme)

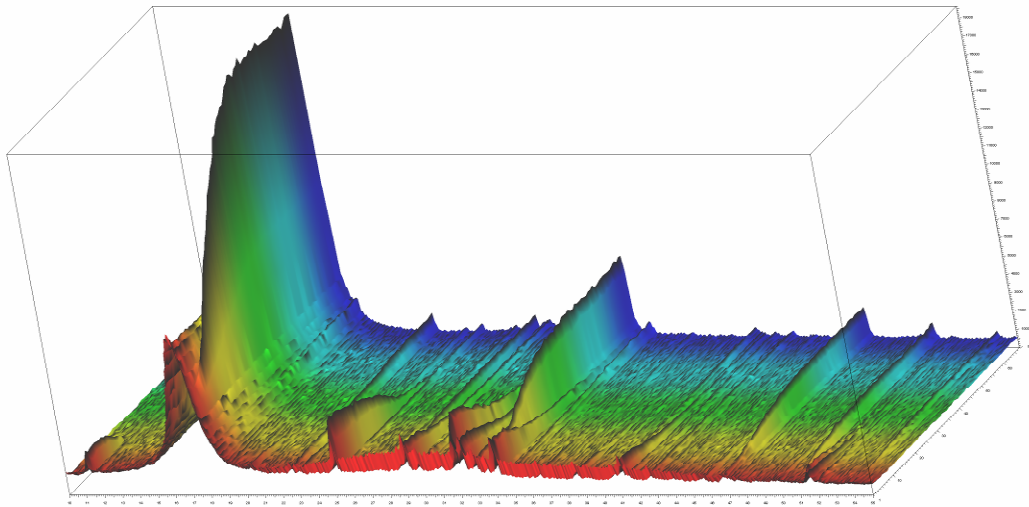


Abbildung 78: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des Hochofenzements CEM III/A 32,5 N-LH bei $W/Z = 0,40$ (in-situ XRD Aufnahme)

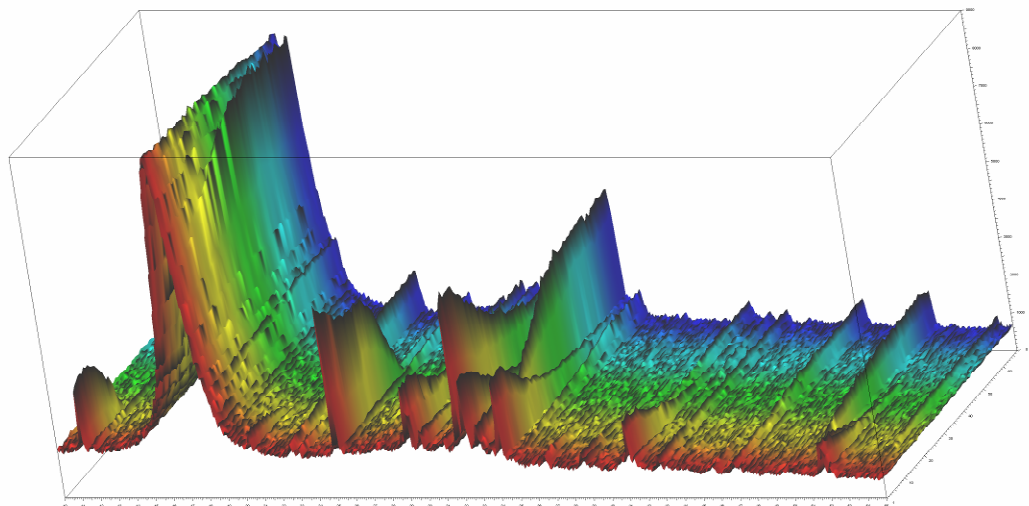


Abbildung 79: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des Hochofenzements CEM III/A 32,5 N-LH bei $W/Z = 0,45$ (in-situ XRD Aufnahme)

8.4 Kontrolle der XRD Resultate mit REM

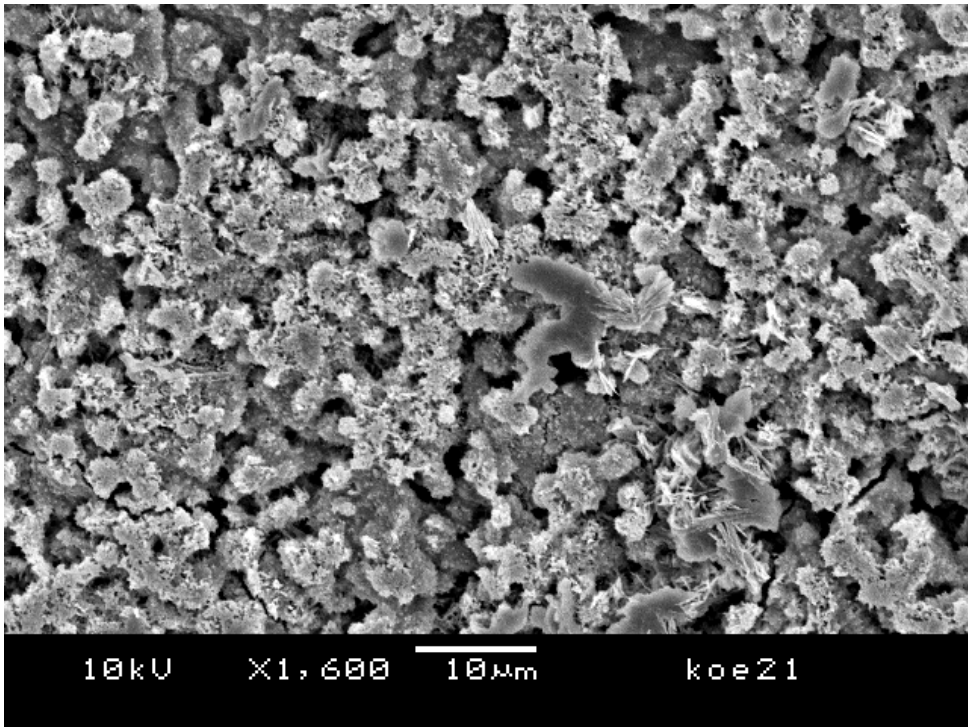


Abbildung 80: Versuch Nr. 13 (Portlandzement W/Z = 0,40) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche

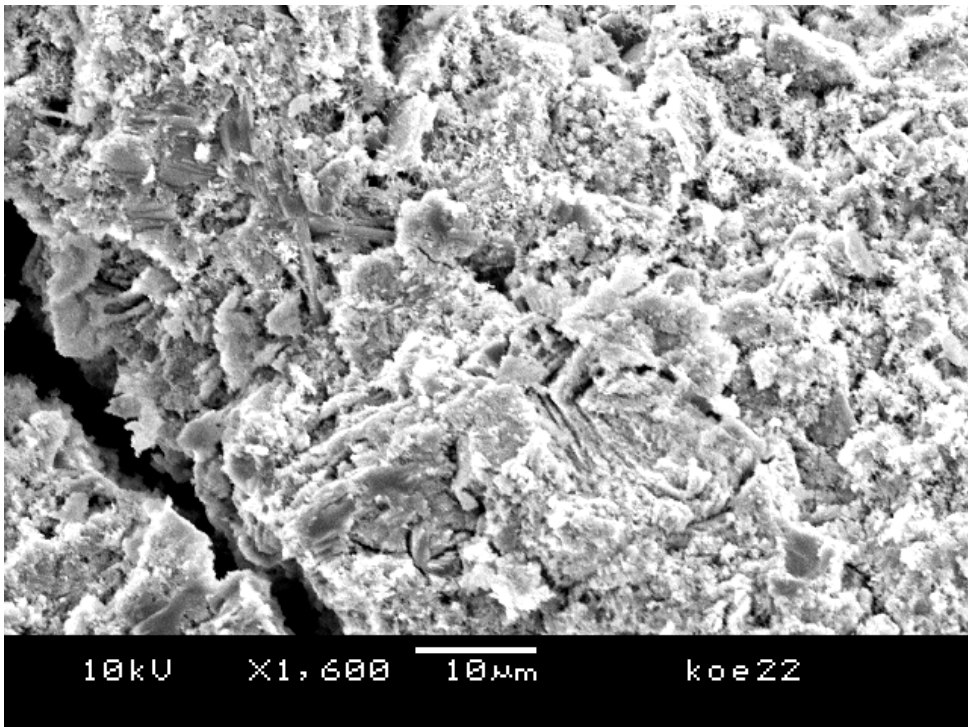


Abbildung 81: Versuch Nr. 13 (Portlandzement W/Z = 0,40) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche

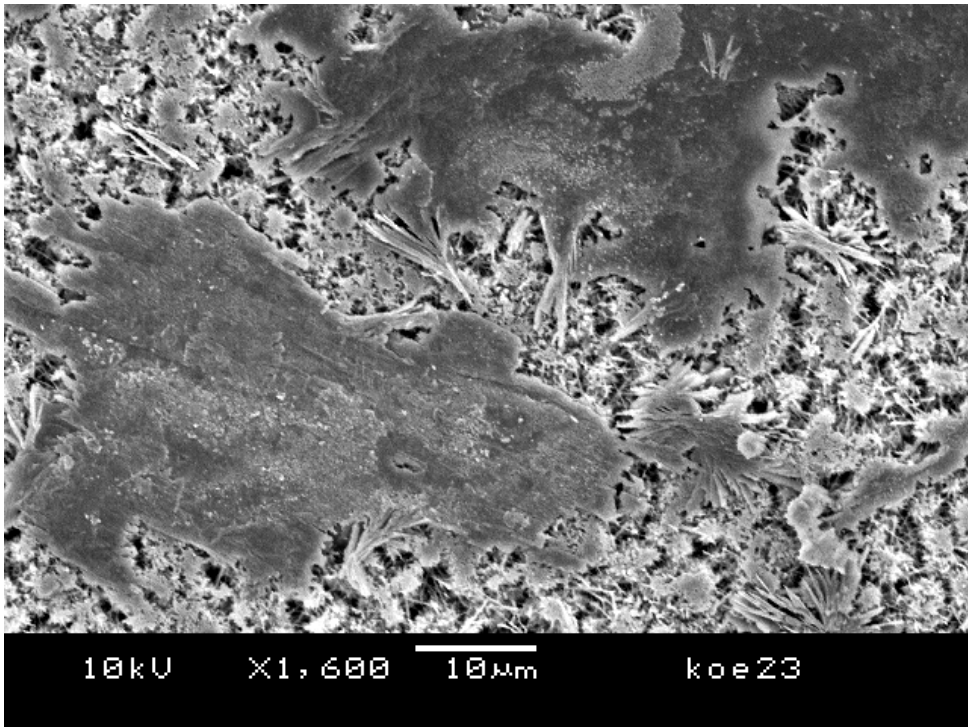


Abbildung 82: Versuch Nr. 13 (Portlandzement W/Z = 0,40) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche

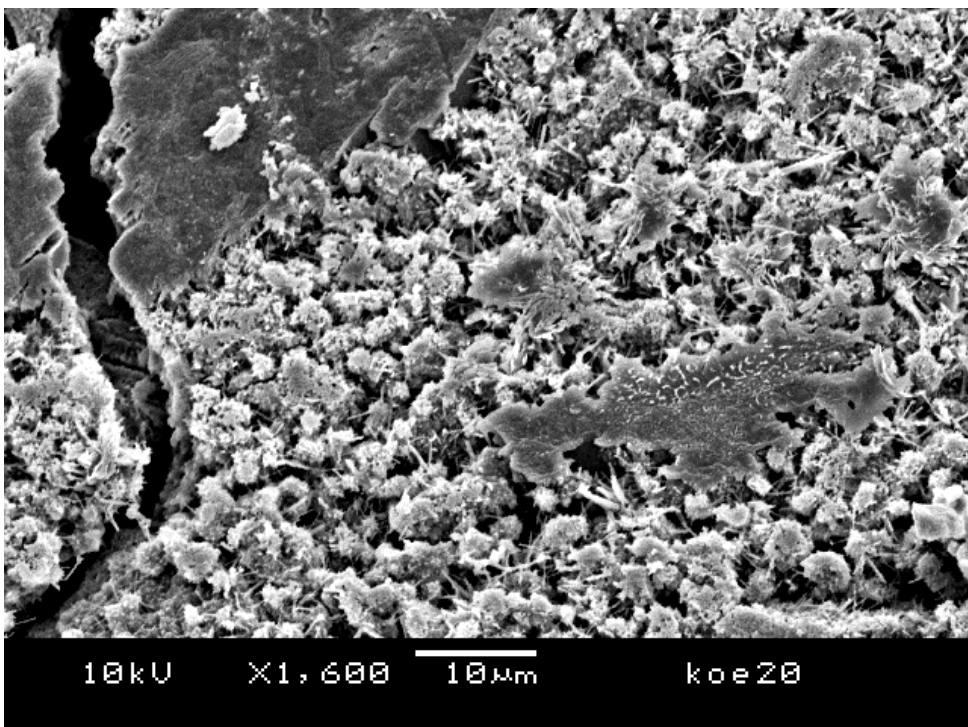


Abbildung 83: Versuch Nr. 14 (Portlandzement W/Z = 0,50) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche

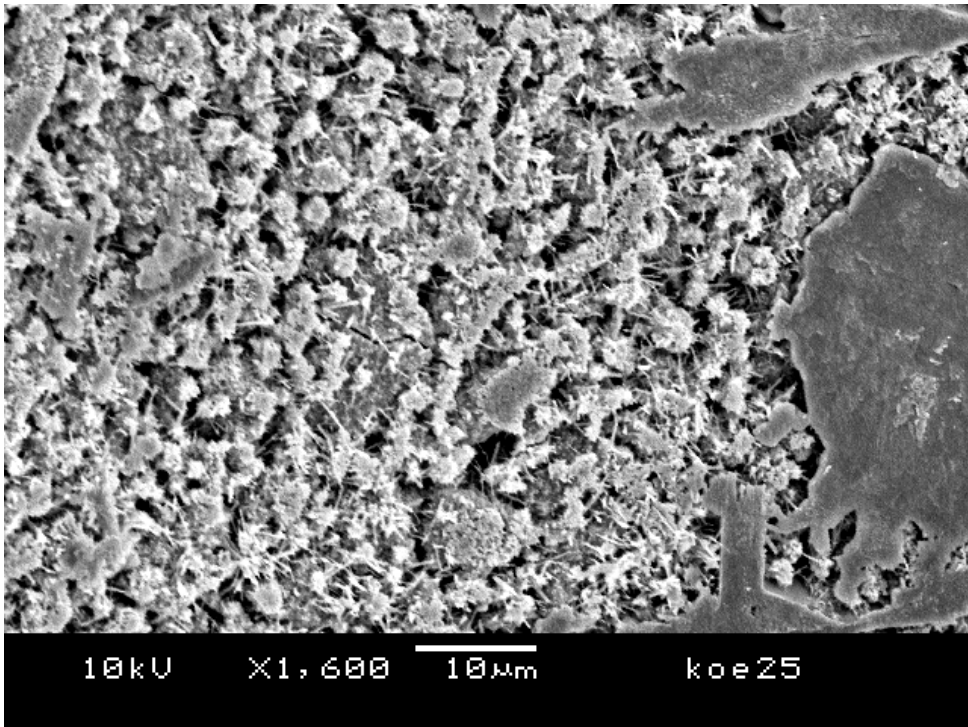


Abbildung 84: Versuch Nr. 14 (Portlandzement $W/Z = 0,50$) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche

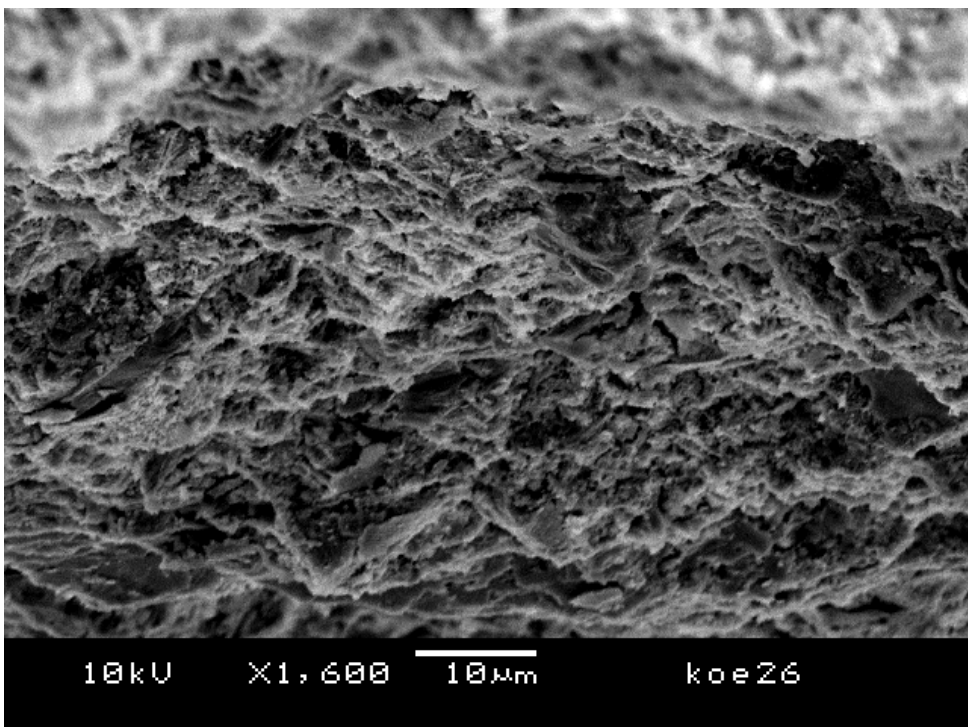


Abbildung 85: Versuch Nr. 14 (Portlandzement $W/Z = 0,50$) nach 20 Tagen Hydratation – Bruchfläche

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zeitlicher Verlauf der Wärmefreisetzung bei der Zementhydratation nach Kondo und Ueda []	19
Abbildung 2: Aufbau und Beladung des Probenträgers aus Edelstahl („back loading“) für die zyklischen XRD-Langzeitmessungen während der Zementhydratation (Großes Bild links: Probenträger komplett zerlegt; Mitte: Probenträger leer montiert; rechts: Probenträger mit Zementpaste beladen, hintere Abdeckung offen; kleines Bild: Probenträger gefüllt, mit Folie abgedeckt und komplett montiert in Messlage)	35
Abbildung 3: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wärmefreisetzung bei der Hydratation von Zementen	42
Abbildung 4: Vergleich von gemessenem und berechnetem Temperaturverlauf bei der Abkühlung eines ausreagierten Zementsystems (fast vollständige Überlagerung)	45
Abbildung 5: Röntgenbeugungsdiffraktogramme des CEM I 42,5 R-HS: [rot] – Originalsubstanz; [grün] – Rückstand des Salicylsäure-Auszug; [blau] – Rückstand des Borsäure-Auszug (DH – Calciumsulfatdihydrat; BM – Brownmillerit; AH – Anhydrit)	51
Abbildung 6: Auszüge des CEM I 42,5 R-HS mit hinterlegten Mineralien	52
Abbildung 7: Lasergranulometrisch bestimmte Korngrößenverteilung des CEM I 42,5 R-HS.....	55
Abbildung 8: Lasergranulometrisch bestimmte Korngrößenverteilung des CEM I 42,5 R.....	55
Abbildung 9: Lasergranulometrisch bestimmte Korngrößenverteilung des CEM III/A 32,5 N.....	56
Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf der Festigkeitsentwicklung der Zemente in logarithmischer Darstellung, ermittelt durch Druckfestigkeit von Normmörtel-Prismen in Anlehnung an EN 196-1.....	62
Abbildung 11: Festigkeitsentwicklung der Zemente als Funktion der Quadratwurzel der Zeit, ermittelt in Anlehnung an EN 196-1.....	63

Abbildung 12: Zeitlicher Temperaturverlauf beim Abbinden der Mörtel aus CEM I 42,5 R in Abhängigkeit vom Wasser/Zement-Wert.....	65
Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf des Wärmeflusses beim Abbinden von Mörteln aus CEM I 42,5 R	66
Abbildung 14: Zeitlicher Temperaturverlauf beim Abbinden der Mörtel aus hochsulfatbeständigem Zement CEM I 42,5 R-HS in Abhängigkeit vom W/Z-Wert..	67
Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf des Wärmeflusses beim Abbinden von Mörteln aus hochsulfatbeständigem Zement CEM I 42,5 R-HS	67
Abbildung 16: Zeitlicher Temperaturverlauf beim Abbinden der Mörtel aus Hochofenzement CEM III/A 32,5N-LH in Abhängigkeit vom W/Z-Wert	68
Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf des Wärmeflusses beim Abbinden von Mörteln aus Hochofenzement.....	69
Abbildung 18: Zeitliche Entwicklung des Röntgendiffraktogramms von Zementleim aus CEM I 42,5 R bei W/Z = 0,40, aufgenommen über eine Hydratationszeit von 0 bis 85 h.....	71
Abbildung 19: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Zementleim aus CEM I 42,5 R und W/Z = 0,40 am Beginn (t_0) und am Ende ($t_{ca. 85 h}$) der Hydratations-Experimente	72
Abbildung 20: Zeitliche Entwicklung des Portlanditgehaltes im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten, ermittelt mittels Röntgendiffraktometrie	73
Abbildung 21: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten, ermittelt mittels Röntgendiffraktometrie	74
Abbildung 22: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten in logarithmischer Darstellung.....	75
Abbildung 23: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für die Umsetzung von Alit vom W/Z-Wert.....	76
Abbildung 24: Zeitliche Entwicklung des reziproken Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten	77

Abbildung 25: Quadratwurzel der zeitlichen Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R, bei verschiedenen W/Z-Werten	78
Abbildung 26: Zeitliche Entwicklung des Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten.....	79
Abbildung 27: Zeitliche Entwicklung des Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten in logarithmischer Darstellung.....	80
Abbildung 28: Zeitliche Entwicklung des reziproken Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten	81
Abbildung 29: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Bildung von Ettringit vom W/Z-Wert.....	82
Abbildung 30: Quadratwurzel der zeitlichen Entwicklung des Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten	82
Abbildung 31: Zeitliche Entwicklung des Anhydritgehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R bei verschiedenen W/Z-Werten.....	83
Abbildung 32: Zeitliche Entwicklung des Portlanditgehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten.....	85
Abbildung 33: Zeitliche Entwicklung des Portlanditgehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten in logarithmischer Darstellung....	86
Abbildung 34: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten.....	87
Abbildung 35: Zeitliche Entwicklung des reziproken Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten.....	88
Abbildung 36: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Hydratation von Alit im CEM I 42,5 R-HS vom Wasser/Zement-Verhältnis	88
Abbildung 37: Zeitliche Entwicklung des AFt-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei verschiedenen W/Z-Werten.....	90
Abbildung 38: Entwicklung des AFt-Gehalts im Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS als Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit.....	91
Abbildung 39: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{AFt} vom W/Z-Wert bei CEM I 42,5 R-HS.....	92

Abbildung 40: Zeitliche Entwicklung des Röntgendiffraktogramms von Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH und $W/Z=0,30$, aufgenommen über eine Hydratationszeit von 0 bis 66 Stunden.....	94
Abbildung 41: Zeitliche Entwicklung des Portlanditgehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z -Werten.....	95
Abbildung 42: Zeitliche Entwicklung des Portlandit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z -Werten in logarithmischer Darstellung.....	96
Abbildung 43: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z -Werten in logarithmischer Darstellung.....	97
Abbildung 44: Zeitliche Entwicklung des reziproken Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z -Werten.....	97
Abbildung 45: Zeitliche Entwicklung des Alit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z -Werten als Funktion der Quadratwurzel der Zeit.....	98
Abbildung 46: Zeitliche Entwicklung des Ettringitgehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z -Werten.....	99
Abbildung 47: Zeitliche Entwicklung des Ettringit-Gehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z -Werten als Funktion der Quadratwurzel der Zeit.....	100
Abbildung 48: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Ettringit-Bildung vom W/Z -Wert in Hochofenzementleimen.....	100
Abbildung 49: Zeitliche Entwicklung des Anhydritgehalts im Zementleim aus CEM III/A 32,5 N-LH bei verschiedenen W/Z -Werten.....	101
Abbildung 50: Rasterelektronische Aufnahme des Zementsteingefüges aus CEM I 42,5 R mit $W/Z = 0,40$ nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche.....	104
Abbildung 51: Rasterelektronische Aufnahme des Zementsteingefüges aus CEM I 42,5 R mit $W/Z = 0,35$ nach 2 Tagen Hydratation – Oberfläche.....	105
Abbildung 52: Rasterelektronische Aufnahme des Zementsteingefüges aus CEM I 42,5 R-HS mit $W/Z = 0,35$ nach 2 Tagen Hydratation – Oberfläche.....	105

Abbildung 53: Rasterelektronische Aufnahme des Zementsteingefüges aus CEM III/A 32,5 N-LH mit $W/Z = 0,35$ nach 2 Tagen Hydratation – Oberfläche.....	106
Abbildung 54: Änderung der Intensität des Peaks von Brownmillerit im Laufe der Hydratation von Zementleim aus CEM I 42,5 R-HS bei $W/Z = 0,40$, aufgenommen über eine Hydratationszeit von 82 Stunden.....	113
Abbildung 55: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlandit-Gehalts in Portlandzementleimen als Abhängigkeit $\ln(c_{CH}) = f(\text{Zeit})$	123
Abbildung 56: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlandit-Gehalts in Portlandzementleimen als Abhängigkeit $1/c_{CH} = f(\text{Zeit})$	123
Abbildung 57: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlanditgehalts in Portlandzementleimen als Abhängigkeit $c_{CH} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$	124
Abbildung 58: Zeitlicher Ablauf der Hydratation von Portlandzement CEM I 42,5 R bei $W/Z=0,30$ (in-situ XRD Aufnahme, durch Abrieb an den Laufrollen des Diffraktometers wurde nach ca. 2/3 der Laufzeit eine Verschmutzung eingeschleppt, die jedoch durch Rietveld herausgerechnet wurde.).....	124
Abbildung 59: Zeitlicher Ablauf der Hydratation von Portlandzement CEM I 42,5 R bei $W/Z=0,35$ (in-situ XRD Aufnahme)	125
Abbildung 60: Zeitlicher Ablauf der Hydratation von Portlandzement CEM I 42,5 R bei $W/Z=0,40$ (in-situ XRD Aufnahme)	125
Abbildung 61: Zeitlicher Ablauf der Hydratation von Portlandzement CEM I 42,5 R bei $W/Z=0,50$ (in-situ XRD Aufnahme)	126
Abbildung 62: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlandit-Gehalts in HS-Zementleimen (reziprok)	126
Abbildung 63: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlanditgehalts in HS-Zementleimen als Abhängigkeit $c_{CH} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$	127
Abbildung 64: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Alit-Gehalts in HS-Zementleimen als Abhängigkeit $\ln(c_{C3S}) = f(\text{Zeit})$	127
Abbildung 65: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Alit-Gehalts in HS-Zementleimen als Abhängigkeit $c_{C3S} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$	128

Abbildung 66: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des AFt-Gehalts in HS-Zementleimen (logarithmisch)	128
Abbildung 67: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des AFt-Gehalts in HS-Zementleimen (reziprok)	129
Abbildung 68: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Anhydrit-Gehalts bei der Hydratation von HS-Zementleimen	129
Abbildung 69: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des hochsulfatbeständigen Zements CEM I 42,5 R-HS bei W/Z = 0,30 (in-situ XRD Aufnahme).....	130
Abbildung 70: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des hochsulfatbeständigen Zements CEM I 42,5 R-HS bei W/Z = 0,35 (in-situ XRD Aufnahme).....	130
Abbildung 71: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des hochsulfatbeständigen Zements CEM I 42,5 R-HS bei W/Z = 0,40 (in-situ XRD Aufnahme).....	131
Abbildung 72: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des hochsulfatbeständigen Zements CEM I 42,5 R-HS bei W/Z = 0,50 (in-situ XRD Aufnahme).....	131
Abbildung 73: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Abnahme des C ₃ S-Gehalts bei der Hydratation von Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-NW bei verschiedenen W/Z-Werten	132
Abbildung 74: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Abnahme des Portlandit-Gehalts bei der Hydratation von Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-NW als Abhängigkeit $1/c_{CH} = f(\text{Zeit})$	132
Abbildung 75: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Portlandit-Gehalts bei der Hydratation von Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-NW als Abhängigkeit $c_{CH} = f(\text{Wurzel}(\text{Zeit}))$	133
Abbildung 76: Diffraktometrische Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Ettringit-Gehalts bei der Hydratation von Hochofenzement CEM III/A 32,5 N-NW bei verschiedenen W/Z-Werten (logarithmisch).....	133

Abbildung 77: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des Hochofenzements CEM III/A 32,5 N-LH bei W/Z = 0,35 (in-situ XRD Aufnahme).....	134
Abbildung 78: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des Hochofenzements CEM III/A 32,5 N-LH bei W/Z = 0,40 (in-situ XRD Aufnahme).....	135
Abbildung 79: Diffraktometrische Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation des Hochofenzements CEM III/A 32,5 N-LH bei W/Z = 0,45 (in-situ XRD Aufnahme).....	135
Abbildung 80: Versuch Nr. 13 (Portlandzement W/Z = 0,40) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche	136
Abbildung 81: Versuch Nr. 13 (Portlandzement W/Z = 0,40) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche	136
Abbildung 82: Versuch Nr. 13 (Portlandzement W/Z = 0,40) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche	137
Abbildung 83: Versuch Nr. 14 (Portlandzement W/Z = 0,50) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche	137
Abbildung 84: Versuch Nr. 14 (Portlandzement W/Z = 0,50) nach 20 Tagen Hydratation - Oberfläche	138
Abbildung 85: Versuch Nr. 14 (Portlandzement W/Z = 0,50) nach 20 Tagen Hydratation – Bruchfläche	138

Literaturverzeichnis

- [1] J. Stark, B. Wicht: *Geschichte der Baustoffe*. Wiesbaden und Berlin: Bauverlag. (1998)
- [2] R. Benedix: *Bauchemie*; Wiesbaden, Vieweg + Teubner. (2008)
- [3] H. E. Schwiete: *Zementchemische Arbeiten aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde*. Zement-Kalk-Gips. Heft-Nr. 09/1961 S.400-409
- [4] Schimanovich, Pavlovich, Tikavy, Malaschko: *Obschaya Khimiya*. 1.Aufl. Minsk: Universitätskae. (1996)
- [5] H. R. Christen: *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. 2.Aufl. Aarau: Verlag Sauerländer Aarau; Salle Verlag Frankfurt a.M.. (1969)
- [6] G. Lang: *Reaktionskinetik*. 1. Aufl. Frankfurt am Main, Aarau: Moritz Diesterweg GmbH, Sauerländer Verlag. (1990)
- [7] H. Schmalzried: *Chemical Kinetics of Solids*. Weilheim. New York Basel Cambridge Tokio: VCH Verlagsgesellschaft mbH. (1995)
- [8] E. S. Swinbourne: *Auswertung und Analyse kinetischer Messungen*. Weinheim: Verlag Chemie GmbH. (1975)
- [9] W. Jost, K. Hauffe: *Diffusion - Methoden der Messung und Auswertung*. 2.Aufl. Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopf Verlag. (1972)
- [10] J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*. second edition.Aufl. Oxford: Clarendon Press. (1975)
- [11] D.A. Frank-Kamenetzki: *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer. (1959)
- [12] B.F. Johannesson: *Prestudy on diffusion and transient condensation of water vapor in cement mortar*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 32/2002 pp. 955-962

-
-
- [13] D. P. Bentz, E. J. Garboczi, C. J. Haecker, O. M. Jensen: *Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 29/1999 pp. 1663-1671
- [14] Paschenko A.A.: *Physikalische Chemie der Silikate*. Moskau: Vysshaya Schkola. (1986)
- [15] V. Johansen, N.H. Christensen: Rate of formation of C3S in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-MgO with addition of CaF₂. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 01/1979 pp. 1-5
- [16] F. Häussler, M. Hempel, H. Baumbach: Long-time monitoring of the microstructural change in hardening cement paste by SANS. *Advances in Cement Research*. Heft-Nr. 10/1997
- [17] H. M. Jennings: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*. Heft-Nr. 30/2000 pp. 101-116
- [18] A. Eckart; H.-M. Ludwig; J. Stark: *Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzements*. ZKG International. Heft-Nr. 8/1995 S.443-452
- [19] J. J. Thomas, H. M. Jennings, A. J. Allen: *Determination of the Neutron Scattering Contrast of Hydrated Portland Cement Paste using H₂O/D₂O Exchange*. *Advn. Cem. Bas. Mat.*. Heft-Nr. 07/1998 pp. 119-122
- [20] S.A. FitzGerald, J.J. Thomas, D.A. Neumann, R.A. Livingston: *A neutron scattering study of the role of diffusion in the hydration of tricalcium silicate*. *Cement and Concrete Research*. Heft-Nr. 32/2002 pp. 409-413
- [21] A. J. Allen, J. J. Thomas, H. M. Jennings: *Composition and density of nano-scale calcium-silicate-hydrate in cement*. *nature materials*. Heft-Nr. vol. 6 April 2007
- [22] J.Plank, C.Hirsch, D.Stephan; *Construction chemicals and materials*, in: Winnacker-Küchler: *Chemische Technik* (5. Auflage); Wiley-VCH; 2004
- [23] K. Kurtis: *Portland Cement Hydration*. Atlanta: School of Civil Engineering, Lectures online. (2007)
- [24] F. W. Locher: *Stöchiometrie der Hydratation von Tricalciumsilikat*. *Zement-Kalk-Gips*. Heft-Nr. 9/1967 S. 402

-
- [25] R. Berliner; M. Popovici; K.W. Herwig; M. Berliner; H.M. Jennings; J.J. Thomas: *Quasielastic neutron scattering study of the effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate*. Cement and concrete research. Heft-Nr. 02/1998 pp. 231-243
- [26] K. Fujii; W. Kondo: *Kinetics of the hydration of tricalcium silicate*; J. Am. Ceram. Soc.. Heft-Nr. 57 (1974) p. 492
- [27] H.F.W. Taylor: *Nanostructure of C--S--H: Current status*. Adv. Cem. Based Mat.. Heft-Nr. 1/1/1993 pp. 38-46
- [28] J. S. Schweitzer, R.A. Livingston, C. Rolfs, H.-W. Becker, S. Kubsky: *Ion beam analysis of the hydration of tricalcium silicate*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Heft-Nr. B 207/2003 pp. 80-84
- [29] J. Zelic, D. Rusic, D. Veza, R. Krstulovic: *The role of silica fume in the kinetics and mechanism during the early stage of cement hydration*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 30/2000 pp. 1655-1662
- [30] A.J. Allen, J.J. Thomas, H.M. Jennings: *Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement*. nature materials. Heft-Nr. VOL 6 APRIL 2007 pp. 311-316
- [31] K.S. Jewstropjew, N.A. Toropow: *Einführung in die Silikatchemie*. Wiesbaden: Bauverlag GmbH. (1958)
- [32] K.O. Kjellsen. B. Lagerblad: *Microstructure of tricalcium silicate and Portland cement systems at middle periods of hydration-development of Hadley-grains*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 01/2007 pp. 13-20
- [33] F. Häussler, Karen Friedmann: *SANS and calorimetry - useful combinable methods for applied basic research on hydrating C3S and cement pastes*. Lacer. Heft-Nr. 07/2002
- [34] H. M. Jennings: *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 30/2000 pp. 101-116
- [35] U. Ludwig, N.B. Singh: *Kinetics and mechanism of alite hydration*. Zement-Kalk-Gips. Heft-Nr. 12/1968 pp. 688-692

-
- [36] P. Paulini: *Kinetische Reaktionsmessungen der Zementhydratation mit dem Tauchwägeverfahren*. Zement-Kalk-Gips. Heft-Nr. 10/1988 pp. 525-531
- [37] J. Stark, B. Wicht: *Anorganische Bindemittel*. Weimar: Universitätsverlag Bauhaus-Universität Weimar. (1998)
- [38] A. Eckart, J. Stark: *Betrachtung der Hydratationsprodukte des Calciumaluminats und des Calciumferrits mit ESEM-FEG; Tagungsband der 13. ibausil*. Weimar: HAB Weimar. (1997)
- [39] C. Plowman, J.G. Cabrera: *Mechanism and kinetics of hydration of C3A and C4AF extracted from cement*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 03/1984 pp. 238-248
- [40] M.R. Hartman, R. Berliner: *In situ neutron powder diffraction investigation of the hydration of tricalcium aluminate in the presence of gypsum*. Journal of solid state chemistry. Heft-Nr. 178/2005 pp. 3256-3264
- [41] Katrin Bollmann: *Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen*. Dissertation. Aufl. Weimar: Bauhaus-Universität Weimar. (2000)
- [42] N. Tenoutasse: *Untersuchungen über die Kinetik der Hydratation des Tricalciumaluminats in Gegenwart von Calciumsulfat und Calciumchlorid*. Zement-Kalk-Gips. Heft-Nr. 10/1967 S. 435
- [43] T. Liang, Y. Naru: *Hydration Products of Calcium Aluminoferrite in the presence of Gypsum*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 24 (1993) S. 150-158
- [44] A. Emanuelson, S. Hansen, E. Henderson, A. Landa-Canovas, E. Sjöstedt: *Ferrite - Microstructure in Clinker and Hydration of Synthetic Phases and Sulfate Resisting Cements*. Papers of the 10. ICCG in Göteborg. Heft-Nr. Vol. 1 li060 8pp
- [45] N. Meller, C. Hall, A.C. Jupe, S.L. Colston, S.D.M. Jacques, P. Barnes, J. Phipps: *The paste hydration of brownmillerite with and without gypsum: A time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70, 100 and 150 °C*. Journal of Materials Chemistry. Heft-Nr. 14/2004 pp.428-435
- [46] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser: *The AFm-phase in Portland Cement*. persönlich vom Autor - nicht veröffentlicht.

-
- [47] J. W. Bullard, E. J. Garboczi: *A model investigation of the influence of particle shape on portland cement hydration*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 36/2006 pp. 1007-1015
- [48] Kondo, R.; Ueda, S.: *Kinetics and mechanism of hydration of cements*. Bd. II. Tokyo: 5. Intern. Symps. Chem. Cem. (1968)
- [49] Ingo Müller: *Influence of cellulose ethers on the Kinetics of early Portland cement hydration*. Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte, Karlsruhe: Universitätsverlag Karlsruhe. (2006)
- [50] Timashev V.V.: Einfluss der physikalischen Struktur des Zementsteines auf seine Festigkeit. Zement. Heft-Nr. 2/1979
- [51] Jung V.N.: *Grundlagen der Technologie der Bindemittel*. Moskau: Promstroizdat. (1951)
- [52] F. Häußler, F. Eichhorn, S. Röhling, H. Baumbach: *Monitoring of the hydration process of hardening cement pastes by small-angle neutron scattering*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 20/1990 pp. 644-654
- [53] F. Häußler, S. Palzer, A. Eckart: *Mikrostrukturuntersuchungen an hydratisierenden Zementklinkerphasen mittels Neutronenkleinwinkelstreuung*. Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar. Heft-Nr. 5/6(2001)
- [54] Timashev V.V.: *Synthese und Hydratation von Bindemitteln*. Moskau: Nauka. (1986)
- [55] A. Bezjak: *Kinetic analysis of cement hydration including various mechanistic concepts*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 05/1983 pp. 305-318
- [56] S. Popovics: *Model for the quantitative description of the kinetics of hardening of portland cements*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 09/1987 pp. 821-838
- [57] F. Häußler, M. Hempel, H. Baumbach, J. Tritthart: *Nanostructural investigations of hydrating cement pastes produced from cement with different fineness levels*. Advances in Cement Research. Heft-Nr. 04/2001
- [58] Qi X., J. Stark: *Quantifizierung der Zementhydratation bei der Verwendung eines alkalifreien Erstarrungsbeschleunigers*. ZKG International. Heft-Nr. 10/2005 pp. 68-79

-
-
- [59] *Dem Geheimnis des "schlafenden" Betons auf der Spur.* VDZ-Mitteilungen. Heft-Nr. 124 (Mai 2004)
- [60] H. Hilbig, F. H. Köhler, P. Schießl: *Hydratation von Hochleistungsbetonen - NMR-spektroskopische Untersuchungen.* Poster, Jahrestagung GDCh FG Bauchemie 2004.
- [61] D. P. Bentz: *Influence of the water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spatial considerations.* Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 36/2006 pp. 238-244
- [62] M. Avrami: J. Phys. Chem. Heft-Nr. 7, (1938) p. 1103 and 8, (1940) p. 212
- [63] Thomas, Jennings: *Effects of D2O and Mixing on the Early Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate;* Chem. Mat.. Heft-Nr. 11:, 1999 pp. 1907-1914
- [64] Jelenic: *Kinetics of hydration of cement phases;* Adv. Cem. Techn. Gosh (Ed). Pergamon. (1987)
- [65] J.M. Pommersheim, J.R. Clifton: *Mathematical modelling of tricalcium silicate hydration.* Cem. Concr. Res. Heft-Nr. 9/1979 pp. 765-770
- [66] T. Knudsen: *The dispersion model for hydration of portland cement: 1. General concept.* Cem. Concr. Res.. Heft-Nr. 14/1984 pp. 622-630
- [67] B. Osbeak, V. Johansen: *Particle size distribution and rate of strength development of portland cement.* J. Am. Ceram. Soc. Heft-Nr. 72 (2/1989) pp. 197-201
- [68] L. Odler, S. Abdul-Maula: *Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated Portland cement pastes III. Effect of clinker composition and gypsum addition.* Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 17/1987 pp. 22-30
- [69] Sandrine Garrault, André Nonat: *Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations.* Langmuir. Heft-Nr. 2001, 17 pp. 8131-8138
- [70] M. Geiker: *Studies of Portland Cement Hydration: Measurements of Chemical Shrinkage and a Systematic Evaluation of Hydration Curves of the Dispersion Model.* Lyngby: Ph. D Thesis, Technical University of Denmark. (1983)

-
- [71] D.P. Bentz: *A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Program. I. Hydration Rate, Heat of Hydration, and Chemical Shrinkage*. NISTIR 5756, U.S. Department of Commerce. Heft-Nr. November 1995
- [72] D.P. Bentz, E.J. Garboczi, H.M. Jennings, D.A. Quenard: *Multi-scale digital-image-based modelling of cement-based materials*. Materials Research Society. Heft-Nr. 370/1995 pp. 33-41
- [73] D.P. Bentz: *CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration*. U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology. NISTIR. Heft-Nr. 6485, April 2000
- [74] P. Navi, C. Pignat: *Simulation of cement hydration and the connectivity of the capillary pore space*. Adv. Cem. Based Mat.. Heft-Nr. 4/2/1996 pp. 58-67
- [75] B. Lothenbach, F. Winnefeld: *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*. Cem. Concr. Res.. Heft-Nr. 36/2006 pp. 209-226
- [76] B. Lothenbach: *at Nanocem workshop on "Computing Hydrate Phase Assemblies of Portland Pastes"*. Dübendorf: November 19-20, 2007. (2007)
- [77] K.L. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo: *Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 34/2004 pp. 1541-1547
- [78] J. Neubauer; F. Götz-Neunhoeffler: *In-situ XRD-Analyse und Wärmeflusskalorimetrie am Beispiel der Zementhydratation*. Berlin: GDCh Monographie. Heft-Nr. Bd. 35 (2005)
- [79] M. Kaszynska: *Early age properties of high-strength/high-performance concrete*. Cement & Concrete Composites. Heft-Nr. 24/2002 pp. 253-261
- [80] R. Krstulovic, P. Dabic: *A conceptual model of the cement hydration process*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 30/2000 pp. 693-698
- [81] P. Dabic, R. Krstulovic, D. Rusic: *A new approach in mathematical modelling of cement hydration development*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 30/2000 pp. 1017-1021
- [82] W. Hemminger, Günter Höhne: *Grundlagen der Kalorimetrie*. Weinheim: Verlag Chemie GmbH. (1979)

-
- [83] Taylor: *Cement Chemistry*. 2.Aufl. London: Academic Press. (1992)
- [84] L.E.Copeland, D.L. Kantro and G. Verbeck: *Chemistry of Hydration of Portland-cement*, 4th International Symposium on the chemistry of cement, Vol. I, pp. 429-465, 1960
- [85] Locher, F. W., *Zement*, Düsseldorf, 2000, Verlag Bau und Technik
- [86] I. Odler, S. Abdul-Maula: *Die Möglichkeiten der Trennung der einzelnen Bestandteile des Portlandzements durch selektive Lösungsmittel*. Zement-Kalk-Gips. Heft-Nr. 10/1979
- [87] Harald Krischner: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. 2..Aufl. Braunschweig/Wiesbaden: Freidr. Vieweg & Sohn. (1980)
- [88] H.M. Rietveld: *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. J. Appl. Cryst.. Heft-Nr. 2/1969 pp. 65-71
- [89] D.B. Wiles and R.A. Young: *A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns*. J. Appl. Cryst.. Heft-Nr. 14/1981 pp. 149-151
- [90] G. Walenta; T. Füllmann: *Advances in quantitative XRD Analysis for Clinker, Cements and cementitious Additions*. ICDD, Advances in X-ray Analysis. Heft-Nr. 47/2004 pp. 287-296
- [91] C. Bezou; A. Nonat; J.C. Mutin; A.N. Norlund Christiansen; M.S. Lehmann: *Of the crystal structure of gamma-CaSO₄, CaSO₄*0,5(H₂O), and CaSO₄*0,6(H₂O) by powder diffraction methods*. Journal of solid state chemistry. Heft-Nr. 117/1995 pp. 165-176
- [92] Paul F. Schofield, Kevin S. Knight, Iona Stretton: *Thermal expansion of gypsum investigated by neutron powder diffraction*. American Mineralogist. Heft-Nr. 81/1996 pp. 847-851
- [93] Henderson D. M.: *A nuclear magnetic resonance determination of the hydrogen positions in Ca(OH)₂*. American Mineralogist. Heft-Nr. 47/1962 pp. 1231-1251
- [94] Markgraf S.A.: *High-temperature structure refinements of calcite and magnesite* American Mineralogist. Heft-Nr. 70/1985 pp. 590-600

-
-
- [95] Rainer Schmidt: *Rietveldanalyse: Stand der Technik*. ZKG International. Heft-Nr. 12/2005 pp. 62-69
- [96] Wadsö L.: *Application of an eight-channel isothermal conduction calorimeter for cement hydration studies*. Cement International. Heft-Nr. 5/2005 pp. 94-101
- [97] Horst Kuchling: *Physik*. 17.Aufl. Leipzig: VEB Fachbuchverlag. (1985)
- [98] MC Agrawal; Bimal K Modi: *Vorhersage der Zementfestigkeit*. ZKG International. Heft-Nr. 6/2006 pp. 39-45
- [99] Verein Deutscher Zementhersteller e.V.: *Von der Korngrößenverteilung zur Normdruckfestigkeit*. VDZ-Mitteilungen - Mitteilungen des Forschungsinstituts der Zementindustrie. Heft-Nr. Mai 2005
- [100] Bunke, N.: *Prüfung von Beton - Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048*. Berlin: Beuth. (1991)
- [101] Hintzen, W.: *Zum Verhalten des jungen Betons unter Zwang beim Abfließen der Hydratationswärme*. Düsseldorf: Bau + Technik. (1998)
- [102] Bogue, R.H.: *The Chemistry of Portland Cement*. 2..Aufl. New York: Reinhold Publishing Corp.. (1955)
- [103] J. Zelic, D. Rusic, R. Krstulovic: *A mathematical model for prediction of compressive strength in cement-silica fume blends*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 34/2004 pp. 2319-2328
- [104] D.P. Bentz, C.J. Haecker, X.P. Feng, P.E. Stutzman: *Prediction of Cement Physical Properties by Virtual Testing*. Düsseldorf: Fifth International VDZ Congress, Düsseldorf, September 23-27, 2002. (2003, pp. 53-63)
- [105] Alfred Hilbert: *Mathematik*. 2.Aufl. Leipzig: VEB Fachbuchverlag. (1989)
- [106] L. Buffo-Lacariere, A. Sellier, G. Escadeillas, A. Turatsinze: *Multiphasic finite element modeling of concrete hydration*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 37/2007 pp. 131-138
- [107] L.D. Aloia, G. Chanvillard: *Determining the "apparent" activation energy of concrete E_a -numerical simulation of the heat of hydration of cement*. Cement and Concrete Research. Heft-Nr. 32/2002 pp. 1277-1289

[108] H.J. Kuzel: *Ein einfaches Wärmeleitungs kalorimeter mit hoher Empfindlichkeit*, Fortschr. Min. 60 (1982), pp. 128-129.

[109] J. Stark, B. Möser, A. Eckart: *Neue Ansätze zur Zementhydratation - Teil 1*. Zement-Kalk-Gips. Heft-Nr. 01/2001 pp. 52-60

[110] Locher, F.W.; Richardtz, W.; Sprung, S.: *Erstarren von Zement - Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung*. Zement-Kalk-Gips. Heft-Nr. 10/1976 pp. 435-442

[111] J. Rose, A. Bernard, A. Masion, P. Chaurand, I. Moulin, J-Y Bottero: *Iron-heavy metal interactions in cement: a positive impact for the long term release of inorganic pollutants ?*. Villingen: CEMNET Workshop: Cement Research on Large-Scale Facilities, September 10, 2007. (2007)

[112] M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon, R. Kondo: *Mechanism and kinetics of C4AF hydration with gypsum*. Cem. Concr. Res.. Heft-Nr. 11/1981 pp. 407-414

[113] B. Lothenbach: *Diskussion zu [111]*. Villingen: (2007)

[114] Schwarzenlander Johann, Linde AG: *Versuche zur Beschleunigung von Beton mit CO2*. Rohrdorf: (2006)

[115] EP 1785246 ; Buinger Alexander; Kimbacher Alfred; Rebhan Dieter; Schmand Ralf; Werthmann Eckart ; *Method to dissolve carbon dioxide in water used for sprayable concrete* ; Linde AG ; 2005-12-29

[116] EP 1785245 ; Buinger Alexander, Kimbacher Alfred, Rebhan Dieter, Schmand Ralf, Werthmann Eckart; *Method to control the amount of carbon dioxide dissolved in water for sprayable concrete* ; Linde AG ; 2005-12-29

[117] DE 10310599 ; Rebhan Dieter ; *Spraying concrete spray onto an object via nozzles with addition of carbon dioxide to the concrete useful as a safety measure in tunnel and side wall construction and for construction of mine walls* ; Linde AG ; 2003-03-11