

UB Braunschweig

84



2871-700-3

BA N 601

2871 - 7003

iBMB **MPA**
TU BRAUNSCHWEIG

Institut für Baustoffe | Materialprüfanstalt
Massivbau und Brandschutz | für das Bauwesen

Hydratations- und Strukturmodell für Zementstein

von

Reinhard Nothnagel

Heft 200

·

BRAUNSCHWEIG

·

2007

ISBN 978-3-89288-182-7

ISSN 1439-3875

Von der Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften der
Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig zur Erlangung des
Grades eines Dr.-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation

Eingereicht am: 11. April 2007
Mündliche Prüfung am: 18. Juli 2007
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H. Budelmann
Prof. Dr.-Ing. H.S. Müller



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Information bibliographique de la Deutsche Nationalbibliothek

La Deutsche Nationalbibliothek a répertorié cette publication dans la Deutsche Nationalbibliografie; les données bibliographiques détaillées peuvent être consultées sur Internet à l'adresse <http://dnb.d-nb.de>.

*Der Blick des Forschers fand nicht selten mehr,
als er zu finden wünschte.*

Gotthold Ephraim Lessing

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB) der Technischen Universität Braunschweig. Sie basiert auf einem Forschungsvorhaben, das in dankenswerter Weise im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 1122 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert wurde.

Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Budelmann betreut. Ich danke ihm besonders für die gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit, das Interesse und die Unterstützung, welche auch den notwendigen Freiraum für die forschende Tätigkeit und damit verbundene Entscheidungen einräumte.

Mein Dank gilt Herrn em. Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.-Ing. E.h. Ferdinand S. Rostásy für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes, die stets anregenden Diskussionen, die wertvollen Hinweise und die interessanten Gespräche während des Entstehens der Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller danke ich für die Übernahme des Koreferats sowie den damit verbundenen zusätzlichen Arbeitsaufwand und die wertvolle Diskussion. Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter Dinkler möchte ich für die Mitwirkung an der Prüfung und die fachlichen Hinweise danken.

Für den freundschaftlichen Rat und den offenen Gedankenaustausch bin ich speziell Dr.-Ing. Matias Krauß und Dr.-Ing. Karim Hariri zu Dank verpflichtet. Ich danke den Mitarbeitern des Instituts und der Materialprüfanstalt für die Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Ich möchte hier Herrn Karl-Heinz Sprenger für die Hilfe bei der Planung und Durchführung der experimentellen Arbeiten danken. Die studentischen Mitarbeiter Danny Wagenführ und Christoph Müller unterstützten mich bei der Auswertung und Durchführung der Versuche. Hierfür ein herzliches Dankeschön!

Meiner Frau Juliane danke ich herzlich für die Geduld sowie das Verständnis und nicht zuletzt meinen Eltern für die zuverlässige Unterstützung in allen Phasen der Arbeit.

Braunschweig, September 2007

Reinhard Nothnagel

Model for the Hydration and Formation of Structure in Cement Paste

Abstract. A simulation model for the hydration and formation of microstructure in cement paste is presented. The model renders a three-dimensional description of the porous space and its development during hydration. The formulation of the hydration process is based upon the constitutive volumetric approach of Powers and Brownard. The hydration was described by coupled sub-processes. These processes are the solution of non-reacted cement, the transport of this material and the formation of products in the capillary pore space. It was implemented by means of finite elements method. The porous structure is presented by the simulation model as a local porosity distribution which includes a more detailed information on the capillary pore space than given by existing models. Taking the results of mercury intrusion porosimetry into account the local porosity distributions can be transformed into distributions of cylindrical capillary pores. By help of this procedure a state description depending on the hydration time is given for an advanced modelling of the materials behaviour starting at the scale of microstructure.

Introduction. Many chemical reactions, transport and damage processes take place within the capillary pore space. The pore space and its structure have a decisive influence on material behaviour. Transport and damage models used to describe the behaviour of a material during its lifetime often have to start from a simplified status description at the beginning of its lifetime. With a more precise description of the material status, it will be possible to predict the behaviour and durability of the material under actual-use conditions more accurately. The pore space is formed during the hydration phase. Initial condition, and hardening conditions and processes are factors that influence both hydration and pore-space formation and structure. With the models available today for these hydration and structuring processes it is not possible to adequately describe the relevant capillary pore space. This paper proposes a model that allows hydration and structuring processes to be considered as a closely linked phenomenon and to represent the capillary pore space within a wide range of pore radiuses.

Model basis. The model starts on the basis of the volumetric model of cement hydration proposed by Powers and Brownyard. Instead of considering the hardening reactions of the Portland cement clinker in detail, a simplified overall balance is drawn up, which only relates to the model phases non-hydrated cement, water and resultant product, while the mineralogical composition of the cement is only considered in a smeared manner. The water is not bound, or it is chemically or physically bound in the products as hydration progresses. This approach provides the mass and volume balance of the hydration model.

Hydration model. In the cement paste, hydration takes place in three sub-processes. The cement is dissolved on the surface of the non-hydrated cement particle. In its stead inner products of a gel-porous structure form. The dissolved cement moves with the concentration gradient into the free pore space, which is where another sub-process takes place: the formation of the outer products. These sub-processes cannot be considered independently. In the model describing the condition variables 'concentration of the dissolved cement' and 'structure of the pore space', these sub-processes are linked.

The transport process is formulated as a diffusion process on the basis of the Fourier differential equation. The dissolution of the non-hydrated cement increases the concentration and is considered to be a source. The formation of product reduces the amount of available dissolved non-hydrated cement, and is hence considered to be a sink. The formation of products reduces the porosity, and the pore space is increasingly filled with products. This has a very direct influence on the transport and product formation processes. Changes in the transport process have an effect on the concentration and thus, indirectly, on the dissolution process and also on the product formation process.

For practical application, the finite-element method is used. The effectiveness of the three sub-processes is adjusted with the aid of model parameters. These parameters are determined in an adaptation calculation, i.e. by comparing the measured and the calculated hydration rate. The analytical model is applied with the aid of a three-dimensional representative volume element (RVE). The RVE contains the cement paste with the components water and spherical cement particles. The number of particles and their diameter are determined on the basis of particle size distribution, water/cement ratio and RVE size. As a first step, the particles are distributed in the RVE at random. As a second step, an agglomeration process is considered. Under normal conditions (e.g. no superplasticizers), van-der-Waals attraction forces favour the formation of particle clusters in the cement paste. In the simplified analytical model, the particles are moved along resultant forces between neighbouring particles. This restructuring process simulates flocculation. This distribution describes the condition in the cement paste much more accurately than a random distribution. After that, the RVE is discretized into individual cubic elements. This discretization is about 1 μ m edge length at an RVE edge length of 100 μ m. No clear distinction is made into solids and pore space. The individual elements may at the

same time contain parts of non-hydrated cement, pore space, and (at a later stage) also products. The RVE now describes the initial status of commencing hydration. This is the point at which the FEM-based hydration model starts. The cement dissolves, is transported and forms products in the empty pore space.

Local porosity distribution representation of the structure. The result of the simulation calculation is a three-dimensional local porosity distribution as a function of time. In this local porosity distribution, porosity characteristics are assigned to individual elements but no element-specific binary distinction is made into solids or pore volume. Therefore additional information is available on the structure. In this respect, the model differs from the way distribution is represented in other available models. Two widely used models are CEMHYD3D [5] and HYMOSTRUC [15]. The cellular CEMHYD3D automaton is more detailed in the hydration reaction, but it classifies the volume elements (voxels) very clearly into solids or pores. This is why this model cannot supply any information on structure below the resolution used in the calculation (approx. 1 μm). The HYMOSTRUC model is a hard-core soft-shell model, in which the outer products are shown as compact shells. The model proposed here differs in its much more realistic representation with diffuse outer capillary product layers in the local porosity distributions.

The computed local porosity distribution cannot directly be compared with measured results. The necessary analytical methods and the processes for data preparation have as yet not been fully developed or such methods and processes are not available at all. This is another reason why the model parameters have to be calibrated indirectly, using the degree of hydration as a function of time.

Transformed representation of the structure. For some advanced models and the intended comparison with results obtained with mercury intrusion porosimetry (MIP), representation of the capillary pore space that assumes the pores to be cylinder pores offers certain advantages. It is, for instance, easier to start from cylinder pores for the description of transport processes in more advanced models. The calculated local porosity distributions can be transformed into local pore radius distributions. They can then also be used for comparison with measured values. The idea underlying transformation is to assign a pore spectrum to the different element porosities, which is specific to this particular porosity. Unfortunately, a direct approach (for instance a geometric approach) is not available for this assignment. The assignment of the (porosity-) specific radius spectra is derived from measured data. This implies that the transformation process is calibrated on the basis of MIP measurements. MIP is often used as a method for determination of the pore radius distribution in macroscopic samples. This method supplies information on a wide spectrum of radiuses, but there are some uncertainties that follow from sample preparation and the measuring method used. The result is, in particular, influenced by the

effect of ink-bottle pores, which is due to the three-dimensional pore arrangement. Large pore radiuses can often only be identified by a smaller intrusion radius, and their volumes are thus not correctly represented in the pore spectrum. In how far the pores are identified can be determined by approximation with information obtained in a structural analysis from the calculated RVE. This information will partly correct the distortion produced by ink-bottle pores. Since this additional information on the porosity distribution is only available on the element level, the compensation is only an approximate compensation and is limited to large pore radiuses.

Transformation now also makes porosity-specific radius spectra available, in addition to local porosity distributions. On this basis, radius distributions can be determined cumulatively for the hardened cement paste, approximatively corrected by the effect of ink-bottle pores. Effects that originate in the measuring process (MIP) and sample preparation cannot be eliminated. With transformation calibration, these effects enter the computed result.

Extension and application. As a first extension, the model was applied to hardening under sealed conditions. Since the free water becomes bound in the course of hydration, the hydrated cement is subject to a self-drying process. Pore desiccation starts with the large pore radiuses. To calculate the radiuses, the transformation process that has been calibrated before is used in the model. In the desiccated pores, the hydration sub-processes come to a standstill. These pores can, therefore, not be filled with hydration products, and fairly large interconnected capillary regions with large pore radiuses remain.

In another application, the formation of the microstructure was analytically simulated in the interfacial transition zone (ITZ) between aggregate and hardened cement paste. For this purpose, the wall effect in the ITZ was considered with an adjusted particle arrangement. Because of this effect, the ITZ is characterized by a high porosity right at the start of the hardening phase. Results show that this zone is not completely filled with product throughout the entire hydration phase. In particular under sealed conditions, the porosity in the ITZ has to be expected to be high, since the larger pores are because of the self-drying effect desiccated during the hydration phase already. The ITZ, which is determined by factors such as the water/cement ratio, can be effective for several micrometres. Calculations have identified the ITZ to be a weak point, and this has been confirmed under real conditions.

Summary and perspectives. The proposed model allows a large part of the capillary porosity in the hardened cement paste, which has a decisive influence on the material behaviour, to be shown as a three-dimensional structure. Starting from the cement paste, the structure is calculated regarding the hydration process and the hardening conditions (moisture saturation, temperature).

The calculation combines three model processes: cement dissolution, diffusion-induced transport of the dissolved cement in the pore space, and product formation in the free pore space. The calculations made are transferred to a discrete lattice by means of the FEM. The model is called *HydraFE* as a abbreviation for the modelling of the hydration process by means of the finite-element-method.

The first discrete analytical result is a spatial porosity distribution. Although this distribution is linked to the dissolution of the FE lattice, it makes no clear distinction into solids or pore space. This is why individual elements differing in porosity and phase composition are possible.

In a second computation process, the three-dimensional porosity distribution can be used to calculate the distribution of radiuses. For this purpose, the spatial porosity distribution is transformed into an equally spatial radius distribution. Radius distributions can thus also be determined from the porosity of individual elements or from larger pore structures.

This work is intended as a contribution to a virtual laboratory for building material research and development. In particular the measuring instrumentation required to determine and describe the multi-scale pore structure is a field requiring additional development work. It would also be desirable to develop a realistic and generally applicable micro-structure model. This model should, on the one hand, be available without restrictions for additional models developed on its basis and it should, on the other hand, permit validations on the structure level, which is at the moment not possible at all or only with certain reservations.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Zementhhydratation | 5 |
| 2.1 | Grundlagen | 5 |
| 2.1.1 | Bestandteile des Portlandzementes | 5 |
| 2.1.2 | Hydratation der Klinkerphasen | 6 |
| 2.1.3 | Verlauf der Hydratation | 7 |
| 2.1.4 | Hydratationsgrad | 9 |
| 2.2 | Volumetrische Betrachtung der Hydratation | 11 |
| 2.2.1 | Modell von Powers und Brownyard | 11 |
| 2.2.2 | Chemisch gebundenes Wasser | 12 |
| 2.2.3 | Physikalisch gebundenes Wasser | 17 |
| 2.2.4 | Chemisches Schwinden | 22 |
| 2.2.5 | Gelporosität und Kapillarporosität | 25 |
| 2.2.6 | Hydratationsgradabhängige Beschreibung der Volumenanteile | 29 |
| 2.3 | Reaktionsmechanismus der Hydratation | 30 |
| 2.3.1 | Mechanismen | 30 |
| 2.3.2 | Einfluss der Mahlfeinheit des Zementes | 33 |
| 2.3.3 | Einfluss von Temperatur und Feuchte | 33 |
| 2.4 | Porenstruktur und Modelle | 37 |
| 2.4.1 | Porengrößen | 37 |
| 2.4.2 | Gelporosität | 38 |
| 2.4.3 | Kapillarporen | 41 |
| 2.4.4 | Porenmodelle | 42 |
| 3 | Strukturmodelle für Zementstein | 43 |
| 3.1 | Der zelluläre Automat CEMHYD3D | 44 |
| 3.2 | Kern-Schalen-Modelle | 45 |
| 3.3 | Vergleich der Modelle | 48 |
| 4 | Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente | 51 |
| 4.1 | Ziel und Modellansatz | 51 |
| 4.2 | Teilmodelle | 52 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.2.1 | Beschreibung der Ausgangssituation | 52 |
| 4.2.1.1 | Partikelgrößen und Volumen | 52 |
| 4.2.1.2 | Partikelanordnung in der Kontaktzone | 55 |
| 4.2.1.3 | Partikelanordnung infolge Agglomeration | 56 |
| 4.2.1.4 | Transformation der Partikel in ein räumliches Gitter | 62 |
| 4.2.2 | Hydratationsmodell | 65 |
| 4.2.2.1 | Die Lösung und somit Mobilisierung von Zement | 66 |
| 4.2.2.2 | Der Transport von gelöstem Zement | 68 |
| 4.2.2.3 | Die Bildung von Produkten | 71 |
| 4.2.3 | Die Kopplung der Teilprozesse | 74 |
| 4.3 | Umsetzung in der FEM | 75 |
| 4.3.1 | Aufstellen der Finiten-Elemente-Lösung | 76 |
| 4.3.2 | Zeitliche Lösung des Gleichungssystems | 78 |
| 4.4 | Numerische Umsetzung | 79 |
| 4.4.1 | Abfolge und Struktur des Programmkerns | 79 |
| 4.4.2 | Berechnung der reaktiven Oberfläche | 81 |
| 5 | Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse | 83 |
| 5.1 | Zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades | 84 |
| 5.1.1 | Wärmefreisetzung | 85 |
| 5.1.1.1 | Versuchsaufbau und Vorgehensweise | 85 |
| 5.1.1.2 | Versuchsauswertung und Ergebnisse | 86 |
| 5.1.2 | Chemisch gebundene Wassermenge | 90 |
| 5.1.3 | Vergleich der Messmethoden | 92 |
| 5.2 | Anpassung der Modellfreiwerte | 93 |
| 5.2.1 | Parameter zur Beschreibung der Ruhephase | 94 |
| 5.2.2 | Parameter zur Beschreibung der Modellprozesse | 95 |
| 5.3 | Chemisches Schwinden | 98 |
| 5.4 | Quecksilberdruckporosimetrie | 101 |
| 5.4.1 | Einschränkungen und Vorteile der Methode | 101 |
| 5.4.2 | Probenherstellung | 103 |
| 5.4.3 | Ergebnisse – Gesamtporosität | 103 |
| 5.4.4 | Ergebnisse – Porenradienverteilung | 108 |
| 5.4.5 | Hydratationsgradabhängige Beschreibung der MIP-Ergebnisse | 112 |
| 6 | Gemessene und berechnete Strukturen | 121 |
| 6.1 | Porositäten und Porenradienverteilung | 122 |
| 6.1.1 | Geometrische und fraktale Ansätze | 123 |
| 6.1.2 | Ansatz porositätsspezifischer Porenradienverteilungen | 124 |
| 6.2 | Virtuelle Quecksilberdruckporosimetrie | 128 |
| 6.2.1 | Methode und Vorgehensweise | 129 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.2.2 | Einfluss der Größe des RVE | 131 |
| 6.3 | Kombination der VMIP und des Ansatzes porositätsspezifischer RV | 135 |
| 6.3.1 | Bestimmung des Einflusses der Flaschenhalsporen | 135 |
| 6.3.2 | Umsetzung der Transformation | 137 |
| 6.3.3 | Ergebnisse der Transformation | 139 |
| 6.4 | Übertragbarkeit der Transformation | 143 |
| 7 | Erweiterungen und Anwendungen | 149 |
| 7.1 | Versiegelte Lagerung | 149 |
| 7.1.1 | Ansatz | 150 |
| 7.1.2 | Modellierung und Berechnung des Hydratationsgrades | 153 |
| 7.1.3 | Ergebnisse | 155 |
| 7.2 | Struktur der Kontaktzone | 162 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 171 |
| 8.1 | Zusammenfassung | 171 |
| 8.2 | Ausblick | 174 |

Zeichenerklärung

Große lateinische Buchstaben

| | |
|-----------------|--|
| A | ... Verhältnis der Massen von nicht verdampfbarem Wasser zu hydratisiertem Zement |
| A_z | ... Oberfläche des Zementes |
| $A_{z,r}$ | ... reaktive Oberfläche des Zementes |
| δA | ... Arbeit auf Systemebene (Prinzip der virtuellen Konzentrationen) |
| δA_{el} | ... Arbeit auf Elementebene |
| B | ... $B' + 1$, Verhältnis der Massen von gebundenem Wasser zu nicht verdampfbarem Wasser |
| B' | ... Masse des Gelwassers zu der des nicht verdampfaren Wassers |
| C, C_q | ... Kapazitätsmatrix, K. im Quellen-/Senkenterm |
| D | ... Durchmesser eines Partikels |
| D | ... Diffusionskoeffizient, (anisotrop auch D_x, D_y, D_z) |
| D_0 | ... Diffusionskoeffizient in freier Lösung, Freiwert des Hydratationsmodells |
| D_{eff} | ... Diffusionskoeffizient, effektiver |
| E_A | ... Aktivierungsenergie |
| F | ... Formationsfaktor |
| F, F_b | ... Verteilungen zur empirischen Beschreibung der gemessenen Radienverteilungen |
| F_{PSD} | ... Partikelgrößenverteilung |
| F_r | ... resultierende Kraft an einem Partikel |
| H_r | ... Matrix der porositätsspezifischen Radienspektren |
| K | ... Leitfähigkeits-, Diffusionsmatrix |
| M_{C_2S} | ... Molare Masse des C_2S |
| M_{C_3S} | ... Molare Masse des C_3S |
| M_{CSH} | ... Molare Masse der CSH |
| N | ... Anzahl |
| N_Φ | ... Anzahl der Porositätsklassen in der Matrix der porositätsspezifischen Radienspektren |

Zeichenerklärung

| | |
|---------------------|---|
| N_r | ... Anzahl der Radienklassen in der Matrix der porositätsspezifischen Radienspektren |
| $P(r)$ | ... kumulative Porosität, Porensumme der Radienverteilung |
| Q | ... Wärme |
| Q_h | ... Hydratationswärme |
| Q_{\max} | ... Hydratationswärme, maximal |
| Q_v | ... abgeflossene Wärme |
| R | ... Gaskonstante, spezifische |
| R_r | ... Freiwert der empirischen Beschreibung der gemessenen Porenradienverteilungen |
| R, R_b | ... Lageparameter der Radienverteilungen in der empirischen Beschreibung der MIP-Ergebnisse |
| S_p | ... Oberfläche der Produkte |
| T | ... Temperatur, absolut |
| T_B | ... Badtemperatur |
| ΔT | ... Temperaturdifferenz |
| ΔT_h | ... Temperaturänderung durch Hydratationswärme |
| ΔT_{PB} | ... Temperaturdifferenz zwischen Probe und Bad |
| T_{Ref} | ... Referenztemperatur, 283,15 K (20°C) |
| ΔT_v | ... Temperaturänderung durch abgeflossene Wärme |
| V | ... Volumen |
| $V_{\text{au,por}}$ | ... Volumen der gelporösen äußeren Produkte |
| $V_{\text{au,up}}$ | ... Volumen der unporösen äußeren Produkte |
| V_c | ... Volumen des kapillaren Porenraumes |
| V_g | ... Volumen der Gelporen |
| $V_{\text{in,por}}$ | ... Volumen der gelporösen inneren Produkte |
| V_m | ... Volumen des Wassers einer Monoschicht auf der Oberfläche |
| V_p | ... Volumen der gelporösen Produkte |
| $V_{\text{p,unp}}$ | ... Volumen der unporösen Produkte |
| V_{RVE} | ... Volumen des repräsentativen Volumenelementes |
| V_s | ... chemisches Schwindvolumen |
| $V_{w,0}$ | ... Volumen des Wassers im Zementleim |
| V_{wn} | ... Volumen des nicht verdampfbareren Wassers |
| V_z | ... Volumen des Zementes |
| $V_{z,0}$ | ... Volumen des Zementes im Zementleim |
| $V_{z,h}$ | ... Volumen des hydratisierten Zementes |
| $V_{z,u}$ | ... Volumen des unhydratisierten Zementes |
| X | ... Struktureigenschaft zur Bestimmung der fraktalen Dimension |

Kleine lateinische Buchstaben

| | |
|-------------------------|---|
| a_c, a_{rb}, a_{cb} | ... Freiwerte der empirischen Beschreibung der gemessenen Porenradienverteilungen |
| a_g | ... Wichtungsfaktoren zur Berechnung des Verhältnisses der Gelwassermasse zur nicht verdampfenden Wassermasse |
| a_{g,C_3A} | ... Wichtungsfaktor a_g des C_3A |
| a_{g,C_4AF} | ... Wichtungsfaktor a_g des C_4AF |
| a_{g,C_2S} | ... Wichtungsfaktor a_g des C_2S und des C_3S |
| a_n | ... Wichtungsfaktoren zur Berechnung des Verhältnisses der nicht verdampfenden Wassermasse zur Zementmasse |
| a_{n,C_2S} | ... Wichtungsfaktor a_n des C_2S |
| a_{n,C_3A} | ... Wichtungsfaktor a_n des C_3A |
| a_{n,C_3S} | ... Wichtungsfaktor a_n des C_3S |
| a_{n,C_4AF} | ... Wichtungsfaktor a_n des C_4AF |
| b_c, b_{rb} | ... Freiwert der empirischen Beschreibung der gemessenen Porenradienverteilungen |
| c | ... Kapazität |
| c_1 | ... Parameter des Modells zur Entwicklung des Hydratationsgrades nach Jonasson |
| c_d | ... Modellfreiwert, Exponent der zeitlich abklingenden Ruhephase |
| c_r, c_{cb} | ... Freiwert der empirischen Beschreibung der gemessenen Porenradienverteilungen |
| c_t | ... Freiwert der Extrapolationsfunktion zur Bestimmung der Eingangsporositäten, Exponent |
| c_w | ... Wärmekapazität des Wassers |
| c_z | ... Wärmekapazität des Zementes |
| d | ... Partikelabstand |
| d_0, d_1 | ... Intervallgrenzen der abschnittsweise definierten Partikelgrößenverteilung |
| f, f_r | ... Lastvektor, resultierender L. |
| f | ... Wichtungsfaktoren der Verteilungsfunktionen einer Summe aus Radienverteilungen |
| $\Delta f_{\max}(\phi)$ | ... Freiwert der Extrapolationsfunktion zur Bestimmung der Eingangsporositäten der Porosität ϕ |
| $f(\phi, t)$ | ... Extrapolationsfunktion zur Bestimmung der Eingangsporositäten der Porosität ϕ in der Tiefe t |
| f_l | ... Quellenfunktion |
| f_s | ... Senkenfunktion |

Zeichenerklärung

| | |
|---------------------------|---|
| f_{zp} | ... Verhältnis der Volumina von unporösen Produkten zu hydratisiertem Zement |
| h_n | ... Porosität im Porositätsspektrum, elementbezogen |
| h_p | ... Porosität im Porositätsspektrum, porenvolumenbezogen |
| h_p | ... gesamtes Porositätsspektrum, porenvolumenbezogen |
| h_p^* | ... gesamtes Porositätsspektrum, porenvolumenbezogen bei nur teilweiser Erreichbarkeit der Gelporosität |
| k | ... Wichtungsfaktoren zur Berechnung der Gelwassermasse im Verhältnis zur nicht verdampfbaren Wassermasse |
| k_0 | ... Wasser, chemisch gebunden, relativ zum Zementgewicht (grob) |
| k_1 | ... Wasser, physikalisch gebunden, relativ zum Zementgewicht (grob) |
| k_b | ... Freiwert des Hydratationsmodells, Reaktionskonstante des Produktbildungsprozesses |
| k_{C_3A} | ... Wichtungsfaktor k des C_3A |
| k_{C_4AF} | ... Wichtungsfaktor k des C_4AF |
| k_{C_2S} | ... Wichtungsfaktor k des C_2S und des C_3S |
| k_D | ... Rate eines diffusionskontrollierten Prozesses |
| k_g | ... Anteil der Gelporosität, der vom Quecksilber bei der MIP erreicht wird |
| k_g^* | ... Anteil der Gelporosität, der vom Quecksilber bei der MIP erreicht wird, modifizierte Betrachtung |
| k_i | ... Quellenfunktion, linearer Anteil |
| k_m | ... maximale Reaktionskonstante |
| k_m | ... Freiwert des Hydratationsmodells, Lösungsprozess |
| k_n | ... Proportionalitätsfaktor zur Berechnung der Monoschicht |
| k_N | ... Rate eines Nukleationsprozesses |
| k_r, k_r^*, \tilde{k}_r | ... Reaktionskonstanten |
| $k(\Delta T)$ | ... Funktion zur Beschreibung des Wärmeüberganges: Probe – Bad |
| m | ... Masse od. Massenanteile der Klinkerphasen |
| m | ... Exponent in Archies Gesetz |
| m | ... Reaktionsordnung |
| m_{C_3S} | ... Masse des C_3S |
| m_{C_3A} | ... Masse des C_3A |
| m_{C_3A} | ... Masse der Produkte des C_3A |
| m_{C_2S} | ... Masse des C_2S |
| m_{C_4AF} | ... Masse des C_4AF |
| m_{C_4AF} | ... Masse der Produkte des C_4AF |
| m_{chem} | ... Masse des chemisch gebundenen Wassers |
| m_{C_2S} | ... Masse der Produkte des C_2S und des C_3S |
| m_p | ... Masse der Hydratationsprodukte |

| | |
|-------------------|---|
| m_z | ... Zementmasse |
| $m_{z,0}$ | ... Zementmasse im Zementleim |
| p | ... Dampfdruck |
| p_0 | ... Porosität des Zementleims – Volumenanteil des Wassers im Zementleim |
| p_c | ... Kapillarporosität |
| p_g | ... Gelporosität |
| $p_{g,au}$ | ... Gelporosität der äußeren Produkte |
| p_{mip} | ... MIP-detektierbare Porosität, Messwert |
| $p_{mip,mod}$ | ... MIP-detektierbare Porosität, Modellwert |
| p_{mip}^* | ... MIP-detektierbare Porosität, Rechenwert in modifizierter Betrachtung |
| p_r, p_{cb} | ... Freiwert der empirischen Beschreibung der gemessenen Porenradialverteilungen |
| p_r | ... Porosität in einer Radialklasse |
| $\mathbf{p_r}$ | ... Porositäten aller betrachteten Radialklassen |
| p_s | ... Sättigungsdampfdruck |
| p_s | ... ungesättigte Porosität, durch chemisches Schwinden (Schrumpfpoporosität) |
| p_{tot} | ... Gesamtporosität |
| q | ... Stromdichte |
| q_h | ... spezifische Hydratationswärmemenge der Klinkerphasen |
| q_i | ... Quellenfunktion, konstanter Anteil |
| q_l | ... Quelle |
| q_s | ... Senke |
| r | ... Radius, Porenradius |
| r | ... Reaktionsgeschwindigkeit |
| r_h | ... hydraulischer Radius |
| r_k | ... Krümmungsradius des Meniskus |
| \vec{r} | ... Richtungsvektor, Abstand zweier benachbarter Partikel |
| Δt | ... ein Zeitschritt |
| t | ... die Zeit |
| t_0 | ... Freiwert der Extrapolationsfunktion zur Bestimmung der Eingangspoporositäten, Tiefe |
| t_d | ... Modellfreiwert, Zeitkonstante der zeitlich abklingenden Ruhephase |
| t_e | ... äquivalentes Alter, Reife |
| t_k | ... Parameter des Modells zur Entwicklung des Hydratationsgrades nach Jonasson |
| t_k | ... Zeitpunkt in der Abkühlkurve einer Probe |
| $\mathbf{u, u_e}$ | ... Ansatzfunktionen, Freiwerte der linearen A. |

Zeichenerklärung

| | |
|----------------------------|---|
| v_0 | ... spezifisches Volumen, freies Wasser |
| v_c | ... spezifisches Volumen, Kapillarwasser |
| v_d | ... spezifisches Volumen, gebundenes Wasser |
| v_g | ... spezifisches Volumen, Gelwasser |
| v_n | ... spezifisches Volumen, nicht verdampfbares Wasser |
| $v_{s,max}$ | ... Maximalwert des chemischen Schwindvolumens, relativ zur umgesetzten Zementmasse |
| $v_{s,max,meas}$ | ... Maximalwert des chemischen Schwindvolumens, relativ zur umgesetzten Zementmasse, gemessen |
| v_t | ... spezifisches Volumen, gesamtes Wasser |
| v_z | ... spezifisches Volumen, Zement |
| $v_{z,m}$ | ... Volumenkonzentration des gelösten Zementes |
| $\max v_{z,m}$ | ... maximale Volumenkonzentration des gelösten Zementes |
| w | ... Masse des Wassers |
| \mathbf{w}, \mathbf{w}_e | ... virtuelle Ansatzfunktionen, Freiwerte der virtuellen A. |
| w_c | ... Masse des Kapillarwassers |
| w_d | ... gebundene Wassermasse |
| w_g | ... Masse des Gelwassers |
| w_n | ... nicht verdampfbare Wassermasse |
| w_t | ... gesamte Wassermasse |
| x, x_m, y, z | ... Koordinaten |
| z | ... Masse des Zementes |

Griechische Buchstaben

| | |
|-------------------------|--|
| α | ... Hydratationsgrad |
| α, β, γ | ... Reaktionsordnungen |
| α_{∞} | ... rechnerisch maximaler Hydratationsgrad |
| ζ | ... Konzentrationen |
| Ω | ... lineare Ansatzfunktionen |
| φ | ... relative Feuchte |
| Φ | ... Porosität, allgemein |
| ϕ | ... Elementporosität, klassifiziert |
| Φ_c | ... Kapillarporosität, allgemein |
| ϕ_c | ... kapillarporöser Anteil der Elementporosität |
| ϕ_{ein} | ... Eingangsporosität zu einer Elementporosität |
| $\phi_{\text{ein,ext}}$ | ... Eingangsporosität zu einer Elementporosität, extrapoliert für eine Probertiefe |
| Φ_g | ... Gelporosität, uniformer Ansatz für alle Produkte, zementabhängig |
| ϕ_g | ... gelporöser Anteil der Elementporosität |
| ϕ^* | ... Elementporosität, unter Berücksichtigung der darin enthaltenen MIP-intrudierbaren Gelporosität |
| ρ, ρ_w | ... Dichte des Wassers |
| ρ_z | ... Dichte des Zementes |
| σ | ... Oberflächenspannung des Wassers |
| σ, σ_b | ... Lageparameter der Radienverteilungen im empirischen Modell |
| σ_0 | ... Leitfähigkeit eines Elektrolyten |
| σ_{eff} | ... effektive Leitfähigkeit eines Elektrolyten im porösen Medium |
| ϑ | ... Temperatur in °C |
| θ | ... Randwinkel der Grenzfläche Wasser/Feststoff |
| Υ | ... Tortuosität |
| ζ | ... Zeit während der Abkühlung einer Probe |

1 Einleitung

Der Porenraum von Beton und Zementstein bestimmt das Verhalten des Materials wesentlich. Viele Vorgänge, welche die Materialeigenschaften prägen, laufen im kapillarporösen Raum ab. Der Transport von Stoffen und die Speicherung von Feuchte sind von der Porosität abhängig. Chemische Reaktion und Schädigungsprozesse laufen im Porenraum ab und stehen mit diesen in Interaktion. Sie beeinflussen das Materialverhalten unter Nutzungsbedingungen maßgeblich. Einige existierende Modelle beschreiben die Hydratation auf der Skala der Mikrostruktur. Sie konzentrieren sich zum einen auf eine möglichst exakte Wiedergabe der chemischen Prozesse, sind aber durch die Art des Modells und die binäre Unterscheidung zwischen Feststoffen und Porenraum in einem Gitter fest an eine Rechenaufösung gebunden. Dadurch ist es diesen Modellen nur bedingt möglich, die kapillare Struktur des Zementsteins zu erkennen. Andere Modelle betrachten in vereinfachter Weise die Bildung uniformer Produkthüllen um die Zementpartikel und liefern so nur ungenaue Strukturinformationen.

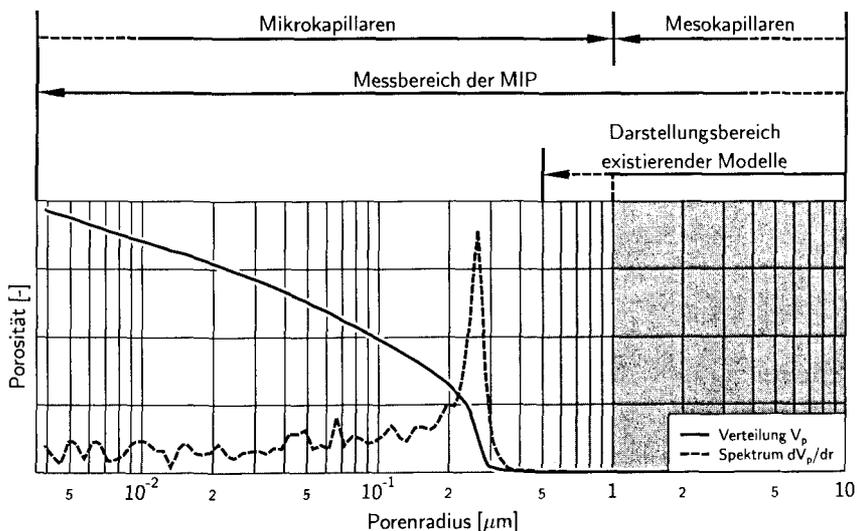


Abb. 1.1: Messbare Porenradienverteilung des Zementsteins im Vergleich mit dem Darstellungsbereich existierender Modelle und der Klassifizierung nach Stark (in [111])

1 Einleitung

Es existieren daher nur wenige Ansätze, welche insbesondere den Kapillarporenraum auf der mikrostrukturellen Ebene erfassen oder realitätsnahe Darstellungen für weitergehende numerische Modellierungen liefern können. In der Abbildung 1.1 ist die typische Radienverteilung eines Zementsteins dem Darstellungsbereich der hier relevanten, existierenden Mikrostrukturmodelle vergleichend gegenübergestellt. Auch unter dem Gesichtspunkt, dass die Quecksilberdruckporosimetrie gerade die größeren Radien nur schwer erfassen kann (s. Abs. 5.4), ist erkennbar, dass ein wesentlicher Teil nicht oder verzerrt wiedergegeben wird. Ein Schritt, die Mikrostrukturbildung während der Hydratation besser zu beschreiben, soll mit dem hier vorgestellten Modell gemacht werden.

Ziel der Arbeit ist es, ein Modell zu erstellen, welches in der Lage ist, einen weiten Bereich des bedeutsamen kapillaren Porenraumes im Zementstein zu beschreiben. Ausgehend vom Zementleim soll dabei die Formation der Struktur während der Hydratation im Mittelpunkt stehen. Unter Einbeziehung der wesentlichen Einflüsse während der Erhärtung – gesättigte/ungesättigte Lagerung und Temperatur – wird eine Vorhersage der Strukturentwicklung in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer entwickelt. Diese kann später anderen numerischen Beschreibungen von Schädigungen als Status zu Beginn der Nutzung oder auch als Grundlage zur Modellierung frühzeitiger Schädigungsmechanismen dienen. Das Strukturmodell wird den Fragestellungen entsprechend dreidimensional angelegt. Die Parameter des Modells werden möglichst weitreichend durch Vorabinformationen gewonnen. Für die notwendigen experimentellen Untersuchungsmethoden werden Verfahren mit einem überschaubaren Aufwand gewählt, um dem Charakter eines Vorhersagemodells gerecht zu werden. Als ein Rechenergebnis des Hydratations- und Strukturmodells liegt die Struktur als eine dreidimensionale lokale Porositätsverteilung in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer vor. Diese Form der Strukturdarstellung kann kaum direkt von weiterführenden Modellierungen aufgenommen werden. In einem weiteren Schritt soll daher die berechnete lokale Porositätsverteilung in ein Zylinderporenmodell transformiert werden und somit auch eine Porenradienverteilung zur berechneten Struktur vorliegen.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte: Zunächst wird kurz auf die Grundlagen der Zementhydratation eingegangen (Kap. 2). Dazu gehört die Vorstellung der hier relevanten volumetrischen Ansätze von Powers und Brownyard, welche die Basis des Modells darstellen. Für die Modellierung wesentliche Reaktionsmechanismen, Einflussfaktoren und Porenmodelle werden erläutert.

Bevor im Kapitel 4 der Kern der Arbeit, das eigentliche Hydratationsmodell, genauer vorgestellt wird, werden im Kapitel 3 die beiden existierenden Grundtypen von strukturabbildenden Hydratationsmodellen kurz beschrieben und verglichen.

Die experimentellen Untersuchungen wurden zur Kalibrierung des Modells über den zeitlichen Verlauf des Hydratationsgrades, zur Ergänzung und Überprüfung von Eingangsparametern (z.B. chemisches Schwinden) und zur späteren Berechnung von Porenradien

durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen und die berechneten Hydratationsverläufe werden im Kapitel 5 dargestellt. Weitergehend wird dort eine empirische Beschreibungsmöglichkeit für die gemessenen MIP-Porenradienverteilungen entwickelt, um die Messergebnisse für die folgenden Berechnungen zu parametrisieren.

Das Kapitel 6 widmet sich vollständig der Berechnung von Porenradienverteilungen. Die Porenradienverteilungen werden durch eine Transformation der berechneten Struktur aus dem Hydratationsmodell, welche in Form einer lokalen Porositätsverteilung vorliegt, in einer Nachlaufrechnung gewonnen. Zur Kalibrierung der Transformationsvorschrift werden experimentell bestimmte Radienverteilungen aus der MIP genutzt. Um die Verzerrungen der Radiendarstellung aus der MIP z.T. zu bestimmen und danach in der Transformation zu eliminieren wird eine virtuelle Quecksilberdruckporosimetrie an der berechneten Struktur ausgeführt. Der Ansatz und die Vorgehensweise werden beschrieben.

Im Kapitel 7 wird das Hydratationsmodell für die Berechnung von Zementstein unter versiegelten Bedingungen erweitert. Durch die Einbeziehung der im vorherigen Kapitel erläuterten Berechnung von Porenradien kann die Selbstaustrocknung von Poren in der Struktur lokalisiert und berücksichtigt werden. Weitergehend wird das Modell für die Berechnung der Kontaktzone zwischen Zuschlag und Zementstein angewandt.

Kapitel 8 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen, erläutert offene Fragen und geht auf mögliches Entwicklungspotential ein.

2 Zementhydratation

Im folgenden Kapitel werden einige Grundlagen der Hydratation des Portlandzementes und der Struktur des Zementsteins vorgestellt. Die Arbeiten beschreiben die Reaktionen der Portlandzementklinker mit Wasser und die Entstehung der Hydratationsprodukte. Die Beschreibungen sind für die spätere Modellierung der Hydratation von Bedeutung. Sie stellen die Basis des Hydratationsmodells in Form der Massen- und Volumenbilanz dar.

Desweiteren wird auf die Reaktionsmechanismen und -kinetik der Hydratation, sowie deren Eingangsgrößen eingegangen. Diese werden z.T. vereinfachend in der Formulierung der Modellprozesse aufgegriffen. Der letzte Abschnitt des Kapitels widmet sich der Beschreibung der Porenstruktur des Zementsteins. Hierbei wird auf die Beschreibungsmöglichkeit der Porosität durch Zylinderporen eingegangen, welche in der später vorgestellten eigenen Strukturmodellierung und in den experimentellen Arbeiten eine Rolle spielt.

2.1 Grundlagen

Im Bauwesen finden hauptsächlich die in der DIN EN 197 genormten Zemente Verwendung. Ein üblicher Zement ist der Portlandzement, dessen Hauptbestandteile, die Portlandzementklinker, zumeist auch in anderen Zementen vorkommen. Hinsichtlich der Beschreibung der Erhärtung und der Entwicklung der Eigenschaften ist der Portlandzement einer der bisher am weitesten untersuchten Zemente. Auch aus diesem Grund wird er in dieser Arbeit ausgewählt. Die chemische Reaktion des nicht hydratisierten Zementes mit Wasser wird als Hydratation bezeichnet. Die Hydratation ist mit chemischen, physikalischen und mechanischen Änderungen des Systems verbunden, so dem Erstarren und der Erhärtung. Mit der Zugabe von Anmachwasser beginnt die exotherme Reaktion.

2.1.1 Bestandteile des Portlandzementes

Portlandzement wird durch das Brennen einer Mischung aus Kalkstein, Tonen und anderen ähnlich zusammengesetzten Stoffen hergestellt. Der entstehende Zementklinker wird mit einem geringen Prozentsatz Kalziumsulfat versetzt und aufgemahlen. Das Kalzium-

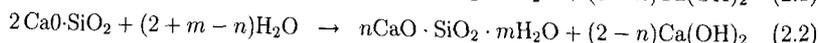
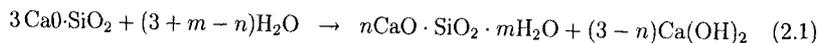
2 Zementhydratation

sulfat kontrolliert die Erstarrungsgeschwindigkeit und beeinflusst damit den frühen Verlauf der Erhärtung. Üblicherweise wird das Kalziumsulfat als Gips bezeichnet, obwohl es teilweise oder ganz durch andere Formen ersetzt wird [116].

Typische Zusammensetzungen von Portlandzementklinker enthalten 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ und andere Bestandteile. Zu den wichtigen Nebenbestandteilen gehören Magnesiumoxid, Kaliumoxid und Natriumoxid. Von untergeordneter Bedeutung im Zuge dieser Arbeit sind Nebenbestandteile wie TiO₂, Mn₂O₃, Pb₂O₅. Die vier Hauptphasen sind Alit (Trikalziumsilikat: Ca₃SiO₅, kurz C₃S) mit 50-70%, Belit (Dikalziumsilikat: Ca₂SiO₄, kurz C₂S) mit 15-30%, Trikalziumaluminat (Ca₃Al₂O₆, kurz C₃A) mit 5-10% und Kalziumaluminatferrit (Ca₂AlFeO₅, kurz C₄AF) mit einem Gehalt von 5-15%. Die Phasenzusammensetzung eines Zementes wird üblicherweise mit Hilfe der Bogue-Rechnung (z.B. [63]) oder darauf basierenden Varianten bestimmt. Die Kurzbezeichnungen ergeben sich aus den in der Zementchemie üblichen Abkürzungen: C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃ und weitergehend CH=Ca(OH)₂, H=H₂O.

2.1.2 Hydratation der Klinkerphasen

Die Klinkerminerale liegen im Portlandzement in mehr oder weniger reiner Form vor, wobei die Verunreinigungen zum Teil den Verlauf der Hydratation beeinflussen. Die chemischen Reaktionen der einzelnen Komponenten des Portlandzements laufen parallel und nacheinander ab, sie stehen zum Teil in gegenseitiger Abhängigkeit und sollten daher nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Aus diesen Gründen sind Kennwerte zur Beschreibung der Hydratation, welche aus den reinen Klinkermineralen gewonnen wurden, oft nur näherungsweise auf praktisch verwendete Portlandzemente übertragbar. Die Eigenschaften der Zemente werden weitergehend auch vom Herstellungsprozess, beispielsweise dem Abkühlen des Klinkers und dem Aufmahlen, geprägt [15]. Das im Folgenden Beschriebene bezieht sich auf das Verhalten bei praxisüblichen Umgebungsbedingungen und Rezepturen. Dabei sollen weniger mineralogische Aspekte beleuchtet werden, die Darstellungen konzentrieren sich auf den verallgemeinerten Reaktionsablauf und die Bilanz der beteiligten Stoffe. C₃S ist der Hauptbestandteil des Portlandzementes und kontrolliert wesentlich das Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten. Die Hydratation des C₃S ist ein sehr komplexer Vorgang und kann nicht vollständig erklärt werden [94]. Bei der Reaktion von C₃S mit Wasser werden als Produkt die amorphen Silikathydratphasen (CSH-Phasen) gebildet und Kalziumhydroxid (CH) freigesetzt. Die Hydratation von C₂S ähnelt der des C₃S, verläuft jedoch langsamer.



Für die anderen hauptsächlich an der Hydratation beteiligten Phasen lassen sich die Reaktionsgleichungen vereinfacht wie folgt anschreiben [15, 16]:



Das Verhältnis CaO/SiO_2 in den CSH-Phasen ist nicht konstant, jedoch kleiner als drei. Die veröffentlichten Daten geben Werte zwischen 1,4 und 2,0 an, Werte um 1,7 können als gute Näherung angenommen werden [94]. Einige Autoren befassen sich ausführlich mit der Zusammensetzung der entstehenden CSH-Phasen [93, 116]. In [27] werden Untersuchungen vorgestellt, welche einen Einfluss von Temperatur und w/z -Wert sowie eine zeitliche Abhängigkeit zeigen.

2.1.3 Verlauf der Hydratation

Der Verlauf der Hydratation des Portlandzementes ähnelt dem der im Einzelnen beteiligten Phasen und wird durch diese geprägt. Speziell für C_3S kann die Hydratation in vier unterschiedliche Stufen eingeteilt werden [94], welche in ähnlicher Weise auch den Prozess im Portlandzement charakterisieren.

Die Anfangsphase beginnt direkt nach dem Kontakt mit Wasser und ist durch eine starke aber kurze Wärmeentwicklung gekennzeichnet. Sie dauert nur einige Minuten. Die Ruhephase zeichnet sich durch einen sehr geringen Hydratationsfortschritt aus und ist entsprechend mit einer sehr geringen Wärmeentwicklung verbunden. Die Ruhephase kann bis zu einigen Stunden andauern.

Die Beschleunigungsphase schließt sich mit einem plötzlichen Anstieg der Aktivität an und erreicht ein Maximum zwischen 5 und 10 Stunden. Die Kinetik in dieser Phase kann als ein keimbildungsgesteuerter Prozess beschrieben werden. Innerhalb der Phase tritt entsprechend dem starken Reaktionsfortschritt die zweite Spitze in der Wärmefreisetzung auf. Die Abklingphase folgt, die Hydratation verläuft immer langsamer, kann aber noch über Monate messbar weiter fortschreiten und eventuell andauern bis das gesamte C_3S aufgebraucht ist. Die Kinetik dieser Phase lässt sich als ein diffusionskontrollierter Prozess beschreiben.

Für das Auftreten der Ruhephase nach schnellem Beginn und die darauf folgende Beschleunigung der Hydratation kann keine einfache Erklärung gegeben werden. Das Phänomen wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht. Einige Ansätze werden in Abschnitt 2.3.1 näher beschrieben. Im Grundprinzip wird die Ruhephase mit einer Blockade der Oberflächen der Klinker erklärt, welche sich gegen Ende dieser Phase löst.

2 Zementhydratation

Der Hydratationsverlauf des C_2S ähnelt dem des C_3S , jedoch verläuft der Prozess viel langsamer. Das Verhältnis von Ca/Si kann in den gebildeten CSH-Phasen näherungsweise mit 1,4 angegeben werden. Entsprechend ist die Menge an freigesetztem $Ca(OH)_2$ geringer als beim C_3S .

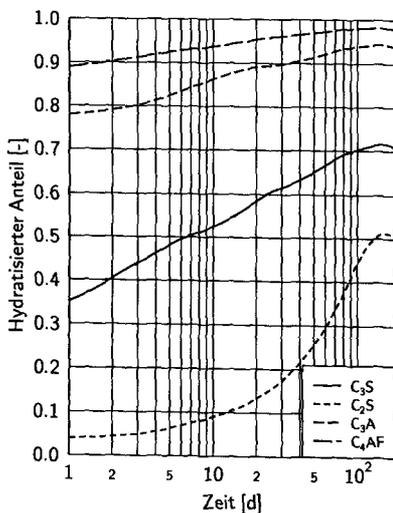


Abb. 2.1: Hydratation der einzelnen Klinkerphasen (nach[92])

Die Hydratation des C_3A wird entscheidend von der Menge des Kalziumsulfats beeinflusst. Während der ersten Phase der Hydratation verläuft die Reaktion des C_3A unter Anwesenheit von $CaSO_4$ deutlich gebremster als ohne. Als Hauptprodukt wird zunächst Ettringit gebildet. Neben dem Ettringit können auch kleine Mengen an Monosulfat oder C_4AH_{19} entstehen. Während der zunächst schnellen Reaktion wird eine erhebliche Wärmemenge freigesetzt, bevor sich die Prozessgeschwindigkeit deutlich verlangsamt. Die anschließende Ruheperiode verlängert sich mit dem Angebot an Kalziumsulfat in der Mischung. Wenn das $CaSO_4$ verbraucht ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, verbunden mit einem zweiten Maximum der Wärmefreisetzung, zu. Das Ettringit reagiert weitergehend mit dem C_3A und bildet Monosulfat. Ist das Ettringit verbraucht, so bildet sich als Hydratationsprodukt C_4AH_{19} . Die Umwandlung des Ettringit zu Monosulfat kann als lösungsgesteuerte Reaktion beschrieben werden. Als Hydratationsprodukte des C_4AF bilden sich je nach Sulfatangebot die AFm- oder AFt-Phasen [94]. Die Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Reaktionsfortschritt der einzelnen reinen Klinkerminerale.

Tab. 2.1: Spezifische Hydratationswärmemengen der Klinkerminerale

| Klinkerphase | C_3S | C_2S | C_3A | C_4AF | fr. CaO | fr. MgO |
|------------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-----------|
| Hydratationswärme [J/g] [80] | 500 | 250 | 1340 | 420 | 1150 | 840 |
| Hydratationswärme [J/g] [19] | 502 | 259 | 866 | 419 | 1168 | 850 |

Die freigesetzten spezifischen Wärmemengen unterscheiden sich naturgemäß für die unterschiedlichen Hydratationsreaktionen. In der Tabelle 2.1 sind diese Wärmemengen für die Klinkerminerale dargestellt.

2.1.4 Hydratationsgrad

Zur Beschreibung des Fortschritts der Hydratation wird der Hydratationsgrad α genutzt. Definiert ist der Hydratationsgrad als Quotient aus bereits reagierter Zementmenge m_z und anfänglich vorhandener, unreaktierter Zementmenge $m_{z,0}$ (Gl. 2.5).

$$\alpha(t) = \frac{m_z(t)}{m_{z,0}} \quad (2.5)$$

Dabei wird vereinfachend von einer gleichmäßigen Hydratation aller Klinkerphasen ausgegangen und der Hydratationsgrad als eine verschmierte Größe zur Beschreibung des Hydratationsgrades aller Klinkerphasen ausgedrückt. Die Bestimmung streng nach der Definition (Gl. 2.5) ist jedoch unpraktikabel, da der Anteil des hydratisierten bzw. unhydratisierten Zements nur schwer direkt erfasst werden kann. Aus diesem Grund wird auf leichter bestimmbare Größen ausgewichen. Das Voranschreiten der Hydratation geht mit der Freisetzung von Wärme, der chemischen Bindung von Wasser, dem chemischen Schwinden, der Entstehung von Kalziumhydroxid, der mit Bildung von Produkten verbundenen Erhöhung der spezifischen Oberfläche, der Entwicklung der Festigkeit und der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einher. Entsprechend können diese veränderlichen Größen bestimmt und anhand der Entwicklung der Hydratationsgrad näherungsweise berechnet werden [15].

Im Rahmen dieser Arbeit wird die freigesetzte Wärmemenge und die chemisch gebundene Wassermenge (s. Abs. 2.2.2) zur Bestimmung des Hydratationsgrades genutzt, daher sollen diese Methoden näher erläutert werden. Andere Größen, wie physikalisch gebundenes Wasser, chemisches Schwindvolumen und die spezifische Oberfläche, eignen sich ebenfalls zur Kennzeichnung des Hydratationsfortschritts, werden hier aber unter anderen Aspekten genauer betrachtet. Zunächst soll auf die Bestimmung des Hydratationsgrades aus der freigesetzten Wärmemenge eingegangen werden. Dazu wird die folgende Gleichung verwendet:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} \quad (2.6)$$

mit $Q(t)$... freigesetzte Wärmemenge zum Zeitpunkt t ,
 Q_{\max} ... maximal freigesetzte Wärmemenge ($Q(t \rightarrow \infty)$).

2 Zementhydratation

Die maximal freigesetzte Wärme Q_{\max} kann direkt aus den Massenanteilen der Klinkerminerale des Zementes m_i und deren spezifischen Hydratationswärmemengen $q_{h,i}$ (s. Tab. 2.1) berechnet werden (Gl. 2.7). Die zeitliche Wärmefreisetzung wird experimentell kalorimetrisch bestimmt. Je nach Zielsetzung kommen adiabatische Kalorimeter für Beton oder Differentialkalorimeter für Zement zum Einsatz. Die Anwendung und die Auswertung experimentell gewonnener Daten werden ausführlich im Abschnitt 5 behandelt.

$$Q_{\max} = \sum m_i q_{h,i} \quad (2.7)$$

Der erreichbare Endwert des Hydratationsgrades liegt keinesfalls immer bei 1,0. Er wird durch das Verhältnis von Wasser und Zement sowie durch die Lagerungsbedingungen bestimmt. Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass ein Wasserzementwert w/z von mindestens 0,4 erforderlich ist, um eine komplette Hydratation zu ermöglichen. Zwei Grundbedingungen müssen erfüllt sein: Es muss genügend Wasser zur Verfügung stehen, um gesättigte CSH-Phasen zu bilden und es muss genügend Platz – freier Porenraum – zur Bildung der Produkte vorhanden sein. Auch wenn diese Bedingungen erfüllt sind, dauert es mehrere Jahre, bis eine vollständige Umsetzung des Zementes erfolgt ist. In [90] wird festgestellt, dass die Hydratation selbst bei $w/z = 5$ mehr als zehn Jahre dauert und bei praxisnahen w/z -Werten ein Zement normaler Mahlfeinheit bis zu 100 Jahren für eine komplette Hydratation benötigt. Bei frühzeitiger Austrocknung verlangsamt sich die Reaktion ab einer relativen Feuchte von 70-80% stark. Bei Feuchten unter 30% verläuft die Hydratation vernachlässigbar langsam. Eine einfache Wiederaufnahme der Prozesse nach Austrocknung und folgender erneuter Befeuchtung ohne Auswirkungen auf den abschließenden Hydratationsprozess ist zu bezweifeln. Die Ursache dafür wird in einer starken Verdichtung der Produkte infolge der Trocknung vermutet [52, 98].

Unter abgeschlossenen Bedingungen bestimmt der w/z -Wert den erreichbaren Hydratationsgrad. In [15] wird hierfür eine einfache Gleichung angegeben:

$$\alpha_{\infty} = \frac{w}{z(k_0 + k_1)} \quad (2.8)$$

α_{∞} ... maximal erreichbarer Hydratationsgrad,

mit k_0 ... chemisch gebundenes Wasser, relativ zum Zementgewicht (0,25),

k_1 ... physikalisch gebundenes Wasser, relativ zum Zementgewicht (0,15).

Für wassergesättigte Lagerung wird ein Mindestwert $w/z = 0,3375$ für eine komplette Hydratation berechnet. Powers und Brownyard geben für diesen Fall einen experimentell ermittelten Wert für w/z von ungefähr 0,38 an. Es wurde festgestellt, dass der Zement während der Nachbehandlung weiter Wasser aufnimmt. Wird dieser zusätzliche Anteil berücksichtigt, so ist ein Wasserzementwert von 0,44 für die vollständige Hydratation notwendig [101]. Die hier genannten Werte sind nur beschränkt gültig und sollen im Abschnitt 2.2.5 erläutert und präzisiert werden.

Die Größen freier Porenraum, chemisch und physikalisch gebundenes Wasser sind direkt mit der Bildung der Hydratationsprodukte und der Entstehung der Porenstruktur verbunden. Diese Vorgänge und die dazu existierenden Beschreibungen werden im folgenden Abschnitt behandelt.

2.2 Volumetrische Betrachtung der Hydratation

Eine Grundlage zur Beschreibung der Struktur und Zusammensetzung des Zementsteins von Portlandzement stellen die Arbeiten von Powers und Brownard [101] dar. Auch wenn dieses Modell bereits in der Mitte des vorigen Jahrhunderts vorgestellt wurde, so behalten die Aussagen grundsätzlich weiterhin Gültigkeit und wurden von zahlreichen Autoren aufgegriffen, fortentwickelt oder auch immer wieder experimentell bestätigt. In [16] wurden das Modell und die Messdaten aus heutiger Sicht betrachtet und überarbeitet. Es wurden Teilaspekte nach dem Kenntnisstand ergänzt und erweitert – die Kernpunkte des Modells blieben jedoch unverändert erhalten. Die Ansätze von Powers und Brownard stellen die Basis für einige Hydratationsmodelle dar. Auch für das hier im Weiteren vorgestellte Hydratationsmodell sind diese unverzichtbar, deshalb sollen die Grundzüge und einige Erweiterungen des Modells von Powers und Brownard vorgestellt und diskutiert werden.

2.2.1 Modell von Powers und Brownard

Grob unterteilt, besteht Zementstein aus Wasser, den Hydratationsprodukten, in denen Wasser chemisch und physikalisch gebunden ist, und unreaktiertem Zement.

Powers und Brownard [101] unterscheiden grundsätzlich drei Phasen: Unreagierte Zement, Kapillarwasser – das ist freies Wasser, welches nicht reagiert ist und Zementgel. Das Zementgel besteht aus festem hydratisierten Zement und den zumeist wassergefüllten Gelporen. Aufgrund der Größenordnung bzw. der Feinheit der Gelporen steht das Gelwasser unter Einfluss von Oberflächenkräften, welche aus der Nähe zur Oberfläche des hydratisierten Zementes resultieren. Das Gelwasser ist absorptiv an die Oberflächen gebunden und kann im Gegensatz zum Kapillarwasser nicht als weitgehend frei betrachtet werden. Aufgrund der Interaktion von Gelwasser und Hydratationsprodukten wird das so gebundene Wasser als komprimiert betrachtet. Die Hydratationsprodukte bestehen volumetrisch gesehen aus hydratisiertem Zement und meist wassergefüllter Gelporosität. Der hydratisierte Zement setzt sich aus dem reagierten Zement und dem dort chemisch gebundenen Wasser zusammen.

Hinsichtlich ihrer Untersuchungen teilen Powers und Brownard die gesamte Wassermenge des Zementsteins in verdampfbares (austreibbares) und nicht verdampfbares Wasser

2 Zementhydratation

ein. Naturgemäß ist diese Unterscheidung nicht besonders scharf, da sie an die angewandte Trocknungsmethode und zum Teil auch an die Trocknungsdauer gebunden ist. Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass eine Trocknung bis zu einer Gewichtskonstanz durchgeführt wird. In ihren Untersuchungen griffen Powers und Brownyard hauptsächlich auf eine Trocknung unter Vakuum über dem Trocknungsmittel Magnesiumperchlorat ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) zurück, um die verdampfbare Wassermenge auszutreiben. Diese Trocknungsmethode wird als „P-drying“ bezeichnet. Eine weitere oft angewandte Methode ist die Trocknung unter Vakuum über Trockeneis. Sie wird als „D-drying“ bezeichnet, stellt einen geringeren Sättigungsdampfdruck her und ist somit härter. Ausgehend von gesättigten Proben wird das austreibbare Wasser den Proben entzogen. Das restliche verbliebene nicht verdampfbare Wasser kann durch eine Ofentrocknung bei 1000°C getrennt ermittelt werden.

Das nicht verdampfbare Wasser enthält einen Großteil des chemisch oder durch Kristallisation gebundenen Wassers. Leider werden während der vorhergehenden Trocknung bereits erste Teile der Hydrate (speziell Ettringit) teilweise oder ganz zerstört, auch wenn die Proben dadurch nicht zerstört werden. Aus diesem Grund kann der Anteil an konstitutionellem Wasser nicht völlig durch das Glühen erfasst werden.

Grundsätzlich muss beim Begriff des nicht verdampfbaren Wassers erläutert werden, welche Anteile noch enthalten sind. Durch thermogravimetrische Untersuchungen an hydratisierten Portlandzementen und separat hydratisierten Klinkerphasen können die Eigenschaften der Hydratationsprodukte hinsichtlich der Stabilität der Wasserbindung bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Sättigungsdampfdrücken genauer geklärt werden. Nach dem Trocknen über Trockeneis sind große Teile des Interlayerwassers der CSH-Phasen und Wasser, welches im Ettringit, dem Gips und in den AFm und AFt-Strukturen gebunden ist, ausgetrieben [116, 72]. Das Kalziumhydroxid wird bei den üblichen Trocknungsverfahren nicht zersetzt. Die dort gebundene Wassermenge verbleibt im Anteil des nicht verdampfbaren Wassers.

2.2.2 Chemisch gebundenes Wasser

Die Bestimmung der rein chemisch gebundenen Wassermenge auf experimentellem Weg ist in direkter Art nicht möglich. Powers und Brownyard betrachten das nicht verdampfbare Wasser näherungsweise als das chemisch gebundene und untersuchten den Zementstein von Zementen unterschiedlicher mineralischer Komposition. Durch eine Anpassungsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde den hauptsächlich beteiligten Phasen jeweils eine spezifische nicht verdampfbare Wassermenge zugeordnet. Demnach kann die Gesamtmenge an nicht verdampfbarem Wasser durch Addition der beteiligten

Komponenten erfolgen und aus der Komposition des Zementes abgeschätzt werden:

$$\frac{w_n}{m_z} = \sum_i a_{n,i} \frac{m_i}{m_z} \quad (2.9)$$

$$= a_{n,C_3S} \frac{m_{C_3S}}{m_z} + a_{n,C_2S} \frac{m_{C_2S}}{m_z} + a_{n,C_3A} \frac{m_{C_3A}}{m_z} + a_{n,C_4AF} \frac{m_{C_4AF}}{m_z} \quad (2.10)$$

Die Proben wurden sechs Monate unter Wasser gelagert. Es wird darauf hingewiesen, dass größere Zementpartikel nach dieser Zeit möglicherweise nicht vollständig hydratisiert sind und das Ergebnis durch diesen Umstand beeinflusst wird. Copeland und andere stellen in [28] ähnliche Untersuchungen zur Bestimmung des nicht verdampfenden Wassers vor und ordnen den Klinkerphasen ebenfalls spezifisch gebundene Wassermengen zu. Im Unterschied zu Powers und Brownard werden Langzeitversuche an Proben im Alter von einem bis zu 13 Jahren ausgewertet. Den Proben wurde unter Vakuum über Magnesiumperchlorat oder Trockeneis das verdampfbare Wasser entzogen. Weitergehend wurde die Analyse und somit die Gleichung 2.10 um den Anteil an Kalziumsulfat erweitert. Die verbleibende nicht verdampfbare Wassermenge bei Trocknung über Trockeneis ist geringer als über Magnesiumperchlorat, was den niedrigeren Sättigungsdampfdruck und die entsprechend härteren Trocknungsbedingungen widerspiegelt. In der Tabelle 2.2 sind Ergebnisse aus [101] und [28] zusammengefasst und den Einflussfaktoren entsprechend zugeordnet.

Tab. 2.2: Koeffizienten der Klinkerphasen zur Bestimmung des spezifischen Anteils an nicht verdampfbarem Wasser relativ zur Zementmasse im Hydratationsprodukt (nach [101, 28])

| Probenalter | $\frac{w}{z}$ | Koeffizienten a_n | | | | | Trockn. | Quelle |
|---|---------------|---------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|---------|-----------------------|
| | | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | CaSO ₄ | | |
| Einfluss des Alters | | | | | | | | |
| 6 Monate | 0,5 | 0,187 | 0,158 | 0,665 | 0,213 | n.b. | P | Powers/Brownard [101] |
| 1 Jahr | 0,4 | 0,228 | 0,168 | 0,420 | 0,132 | n.b. | P | Copeland et al. [28] |
| 6½ Jahre | | 0,234 | 0,178 | 0,504 | 0,158 | | | |
| 13 Jahre | | 0,230 | 0,196 | 0,522 | 0,109 | | | |
| Einfluss des Wasserzementwertes | | | | | | | | |
| 6½ Jahre | 0,4 | 0,228 | 0,168 | 0,420 | 0,132 | n.b. | P | Copeland et al. |
| | 0,6 | 0,238 | 0,198 | 0,477 | 0,142 | | | |
| | 0,8 | 0,234 | 0,197 | 0,509 | 0,184 | | | |
| Einfluss der Trocknung | | | | | | | | |
| 6½ Jahre | 0,6 | 0,228 | 0,188 | 0,412 | 0,091 | 0,607 | P | Copeland et al. |
| | | 0,204 | 0,147 | 0,470 | 0,129 | 0,243 | D | |
| Maximal angegebene Standardabweichung der Koeffizienten a_n | | | | | | | | |
| | | 0,022 | 0,020 | 0,097 | 0,097 | 0,460 | | Copeland et al. |

n.b. ... nicht bestimmt; P ... Magnesiumperchlorat; D ... Trockeneis

Die Ergebnisse aus Tabelle 2.2 sollen hinsichtlich der Einflussfaktoren diskutiert werden. Die Interpretation der Wasserbindung von Aluminaten, Ferriten und Sulfaten ist schwierig. In erster Linie liegt dies an den verschiedenen möglichen Hydratationsprodukten. Die

2 Zementhydratation

Abweichungen der Koeffizienten der Wasserbindung sind erheblich höher als für C_3S und C_2S . Durch die Berücksichtigung der Sulfate in der Rechnung zur Bestimmung der spezifischen Wasserbindung werden die anderen Beiwerte stark beeinflusst [28]. Daher werden die beiden Hauptbestandteile des Portlandzements C_3S und C_2S genauer betrachtet. Auf die Berücksichtigung des Gipsanteils wird verzichtet.

Der Einfluss des Probenalters auf die Menge des gebundenen Wassers ist offensichtlich. Mit zunehmendem Alter und Hydratationsgrad wird mehr Wasser gebunden. Die Koeffizienten, welche von Copeland berechnet wurden, ändern sich für C_3S im Alter von einem Jahr praktisch kaum noch. Es kann davon ausgegangen werden, dass das C_3S nahezu vollständig hydratisiert ist. Der Wert von Powers und Brownyard liegt unterhalb der angegebenen Streuung und weicht um etwa 19% vom Mittelwert nach Copeland ab. Ein Grund hierfür ist im geringeren Hydratationsgrad zu finden.

Die ansteigenden Koeffizienten der Wasserbindung für C_2S deuten auf die lange andauernde Hydratation hin. Die Hydratationsgrade werden in [28] auf 81% nach einem Jahr und 98% nach 13 Jahren abgeschätzt. Werden diese Werte auf das Alter von sechs Monaten extrapoliert, so kann der Hydratationsgrad des C_2S nach dieser Zeit etwas unter 80% liegen. Die Werte der Wasserbindung für C_2S von Powers und Brownyard und Copeland sind unter Berücksichtigung des Probenalters als näherungsweise gleich zu werten. Der Anteil an gebundenem, nicht verdampfbarem Wasser in den CSH-Phasen des C_2S und C_3S kann im oberen Bereich der Hydratationsgrade als vom Alter unabhängig betrachtet werden.

Diese Feststellung beinhaltet keine Aussage zur Menge an gebundenem Wasser zu früheren, geringeren Hydratationsgraden. Somit muss geklärt werden, ob die gefundenen Koeffizienten der Wasserbindung über den Hydratationsverlauf näherungsweise als konstant angenommen werden können. Mit dieser Fragestellung ist die Gültigkeit von zwei später genutzten Modellansätzen verbunden:

1. Die Menge an nicht verdampfbarem Wasser kann näherungsweise zur Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers und somit zur Abschätzung des Hydratationsgrades genutzt werden, wobei zwischen beiden ein direkter Zusammenhang hergestellt wird. Dies kann nur statthaft sein, wenn der Anteil an nicht verdampfbarem Wasser relativ zur umgesetzten Zementmenge ungefähr konstant bleibt.
2. Ändert sich die Zusammensetzung und/oder die Struktur zu einer früheren Phase der Hydratation dramatisch, so kann zu diesem Zeitpunkt nicht von einem direkten Zusammenhang von umgesetzter Zementmenge und nicht verdampfbarem, chemisch gebundenem Wasser ausgegangen werden. Insbesondere kann dies nicht unter Beibehaltung konstanter Koeffizienten der Wasserbindung erfolgen.

Das C/S-Verhältnis der gebildeten CSH-Phasen, die Mengen an Kalziumhydroxid und

das insgesamt gebundene Wasser sind miteinander verbunden. Um die stöchiometrisch noch unvollständigen Gleichungen 2.2 und 2.1 für C_3S und C_2S zu komplettieren und näherungsweise anzugeben, können die Werte für das chemisch gebundene Wasser aus dem nicht verdampfbaren Wasser und das Verhältnis von C/S in den CSH-Phasen eingesetzt werden. Eine ähnliche Vorgehensweise wird in [28] und [16] vorgeschlagen.

In [116] wird darauf hingewiesen, dass das nicht verdampfbare Wasser eben nicht der Menge an chemisch gebundenem Wasser entspricht, demzufolge ist auch die Bestimmung des Hydratationsgrades über diesen Weg nur eine Näherung, auch weil die Klinkerphasen mit unterschiedlichen Reaktionsraten zu Produkten mit unterschiedlicher Zusammensetzung führen. Weitergehend wird dort eine Trocknung bei einer relativen Feuchte von 11% empfohlen, um die tatsächliche Menge an chemisch gebundenem Wasser zu bestimmen. Dazu dürfen die Proben nicht vorher getrocknet werden, sondern müssen vom gesättigten Zustand ausgehend bis zur Ausgleichsfeuchte gebracht werden. Eine vorherige stärkere Trocknung würde bereits irreversible Änderungen zur Folge haben. Dieser zeitaufwendige Prozess ist nicht immer ausführbar, speziell wenn die Hydratation zu einem bestimmten Zeitpunkt gestoppt und dieser Zustand untersucht werden soll.

Die Abschätzung des chemisch gebundenem Wassers aus der Menge an nicht verdampfbarem Wasser ist daher eine oft angewandte und daher auch akzeptierte Methode [27, 101, 16, 24, 26]. In [72] wird eine gute Korrelation zwischen der Menge an nicht verdampfbarem Wasser und der Abnahme an nicht hydratisiertem C_3S festgestellt. Diese Aussage gilt über weite Bereiche der Hydratation, kann aber auf besonders frühe Zeitpunkte nicht angewandt werden. In [35] wird dieser Zusammenhang für Portlandzemente und hüttensandmodifizierte Zemente bestätigt.

Während der ersten 24 Stunden ändert sich die Stöchiometrie der Produkte. Das Verhältnis von C/S innerhalb der CSH-Phasen und damit auch das Verhältnis von chemisch gebundenem Wasser zu SiO_2 verhält sich in diesem Zeitraum sehr unregelmäßig. Diese frühe Phase umfasst die Zeit von der Wasserzugabe bis hinein in die Beschleunigungsphase. Die Prozesse, welche mit Beginn der Beschleunigungsphase das Hydratationsverhalten mehr und mehr bestimmen, unterscheiden sich von denen in der Ruheperiode. Sie verlaufen im Portlandzement in ähnlicher Weise wie in reinen C_3S -Pasten [116]. Mit dem Wechsel im Reaktionsprozess gegen Ende der Ruhephase ist die Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte verbunden und zu erklären.

Das C/S -Verhältnis in den CSH-Phasen wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Eine Aufstellung der Ergebnisse unter Berücksichtigung verschiedener Einflussfaktoren wird in [116] gegeben. Im Speziellen wurde der Einfluss von Alter, Wassorzementwert und Temperatur betrachtet. Die Untersuchungen sind generell merklichen Streuungen unterworfen, daher sollen hier nur als signifikant beschriebene Einflüsse beachtet und diskutiert werden. Brouwers legt seinen Berechnungen in [16] einen allgemein anerkannten Mittel-

2 Zementhydratation

wert von $C/S=1,7$ zugrunde. Copeland setzt in [28] vereinfachend den Wert $C/S=1,5$ an. In [27] wird der Temperatureinfluss zwischen 5°C und 50°C auf das C/S -Verhältnis in den CSH-Phasen, welche aus $C_3\text{S}$ entstehen als vernachlässigbar beschrieben, bei $C_2\text{S}$ steigt das Verhältnis leicht mit der Temperatur an. Zu Beginn der Hydratation liegt der Wert in der Nähe der unhydratisierten Klinkerzusammensetzung, sinkt aber im Verlauf der frühen Phase auf den Endwert ab. Demzufolge kann die zeitliche Entwicklung von C/S ab einem frühen Zeitpunkt näherungsweise als konstant betrachtet werden. Taylor [116] folgert aus den Untersuchungen der Mikrostruktur, der Kalorimetrie und anderen Quellen, dass die Prozesse der Hydratation von Portlandzementen und $C_3\text{S}$ im Wesentlichen ähnlich sind und sich nur in der sehr frühen Phase und zu Beginn der Produktbildung unterscheiden. In [94] werden die starken Änderungen im C/S -Verhältnis in $C_3\text{S}$ -Pasten zeitlich auf die erste Stunde beschränkt, danach sinken die C/S -Werte unter zwei.

Nonat [93] untersucht die Zusammensetzung der CSH-Phasen genauer und kommt zu dem Schluss, dass diese von der Kalziumkonzentration in der Porenlösung bestimmt wird. Es wird vermutet, dass die Produkte in der freien Porenlösung und in der Nähe der Oberflächen der unhydratisierten Partikel eine unterschiedliche Zusammensetzung haben. Die Messergebnisse stützen eine bimodale Verteilung der CSH-Typen. Dieses Modell wird jedoch kontrovers diskutiert. Es kann hier letztlich nicht das Ziel sein, die Komposition der CSH-Phasen detailliert darzustellen, daher wird das C/S -Verhältnis unter Vernachlässigung der sehr frühen Hydratationsphase in Übereinstimmung mit vielen Autoren näherungsweise als zeitlich konstant und temperaturunabhängig beschrieben.

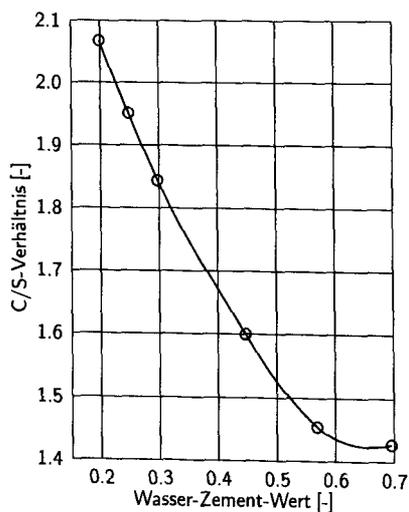


Abb. 2.2: Zusammenhang zwischen Wasserzementwert und C/S -Verhältnis der Produkte nach [27])

In [27] wird von einem signifikanten Einfluss des w/z -Wertes auf den C/S -Wert der Produkte berichtet. Mit abnehmendem Wasserzementwert erhöht sich C/S deutlich. Der

Zusammenhang wird in Abbildung 2.2 dargestellt. Wird der dort untersuchte Bereich an w/z -Werten auf den Ausschnitt der üblichen Betone begrenzt, so liegen die C/S-Verhältnisse im Bereich von 1,7 bis 1,45 und stützen die allgemein angenommenen Mittelwerte.

Die CSH-Phasen, welche aus C_2S gebildet werden, sind den Produkten des C_3S ähnlich, jedoch streuen die stöchiometrischen Daten erheblich [94]. Die C/S-Verhältnisse in den Produkten des C_3S sollen vereinfachend auf die des C_2S übertragen werden. In der Tabelle 2.3 sind die aus den Daten der Autoren Powers/Brownyard und Copeland resultierenden Gleichungen angegeben. Die Koeffizienten der Wasserbindung nach Copeland [28] wurden für den Fall einer vollständigen Hydratation aus den Werten nach Tabelle 2.2 abgeschätzt. Das C/S-Verhältnis der Produkte wird einheitlich mit 1,6 vorgegeben. Die Trocknungsmethode ist für beide Autoren gleich angegeben.

Tab. 2.3: Stöchiometrische Gleichungen für die Hydratation von C_3S und C_2S auf der Basis des nicht verdampfenden Wassers nach [101, 28]

| | C_3S | C_2S |
|-------------------------------|--|--|
| Alter 6 Monate | nach Powers/Brownyard [101] | |
| Koeffizient der Wasserbindung | 0,187 g/g | 0,158 g/g |
| | $C_3S + 2,37 H$ $\rightarrow C_{1,6}SH_{0,97} + 1,4 CH$ | $C_2S + 1,51 H$ $\rightarrow C_{1,6}SH_{1,11} + 0,4 CH$ |
| vollständige Hydratation | nach Copeland et al. | |
| Koeffizient der Wasserbindung | 0,230 g/g | 0,200 g/g |
| | $C_3S + 2,91 H$ $\rightarrow C_{1,6}SH_{1,51} + 1,4 CH$ | $C_2S + 1,91 H$ $\rightarrow C_{1,6}SH_{1,51} + 0,4 CH$ |

$M(C_3S) = 228,33 \text{ g/mol}$; $M(C_2S) = 172,25 \text{ g/mol}$; $M(H_2O) = 18,02 \text{ g/mol}$

Für eine vollständige Hydratation der Zementmenge m_z kann das Verhältnis w_n/m_z näherungsweise wie folgt bestimmt und vereinfachend mit A bezeichnet werden:

$$\frac{w_n}{m_z} = A = 0,23 \frac{m_{C_3S}}{m_z} + 0,20 \frac{m_{C_2S}}{m_z} + 0,48 \frac{m_{C_3A}}{m_z} + 0,13 \frac{m_{C_4AF}}{m_z} \quad (2.11)$$

2.2.3 Physikalisch gebundenes Wasser

Das Gelwasser ist in den feinen Gelporen der Hydratationsprodukte enthalten. Es steht unter Einwirkung der Oberflächenkräfte der festen Phasen. Powers und Brownyard gehen davon aus, dass es daher ein geringeres spezifisches Volumen als das freie Wasser beispielsweise in den Kapillarporen besitzt.

Die Eigenschaften des Gelwassers werden in [101] durch die Messung der Wasserdampfsorption an erhärtetem Zementstein untersucht. Es wurde festgestellt, dass bis zu einer relativen Feuchte von etwa 0,4 die Menge des aufgenommenen Wassers proportional zur Menge des nicht verdampfenden Wassers ist. Diese Wassermenge ist physikalisch gebun-

2 Zementhydratation

den und wird als verdampfbares Wasser bezeichnet. Die Proportionalität von verdampfbarem Wasser und nicht verdampfbarem Wasser kann durch einen Faktor ausgedrückt werden, welcher zementspezifisch ist. Wird Wasser oberhalb dieser Feuchten aufgenommen, so wird angenommen, dass dieses innerhalb der Kapillarporen als Kapillarwasser kondensiert und somit nicht mehr in direkter Abhängigkeit von der nicht verdampfbaren Wassermenge ausgedrückt werden kann.

Powers und Brownard [101] untersuchten das Sorptionsverhalten des Zementsteins weitergehend und bestimmten unter Anwendung der BET-Theorie (s. [17]) das Volumen V_m an Wasser, das zur Ausbildung einer geschlossenen Monoschicht auf der Oberfläche des Zementsteins notwendig ist. Das Volumen V_m wurde relativ zur Menge an nicht verdampfbarem Wasser in den Proben betrachtet. Wie schon für das Gelwasser, wurde für das Verhältnis von V_m zu nicht verdampfbarem Wasser w_n festgestellt, dass die Zementkomposition den Betrag V_m/w_n beeinflusst. Es zeigte sich jedoch bei den Probenvariationen kein Einfluss des ursprünglichen w/z -Wertes oder des Probenalters auf die relative Größe V_m/w_n . Frühe Zeitpunkte der Hydratation werden bei dieser Feststellung ausgeschlossen.

Die Masse an nicht verdampfbarem Wasser ist eine zementspezifische Größe und näherungsweise proportional zur hydratisierten Zementmasse bzw. der Masse der Hydratationsprodukte. Es liegt daher nahe, auch die Größe V_m als zementspezifische Beschreibung der inneren Oberfläche der Hydratationsprodukte aufzufassen und näherungsweise von einer Unabhängigkeit von w/z und dem Hydratationsgrad auszugehen. Die Betrachtung von V_m/w_n als relative Größe zur Kennzeichnung der Wassermonoschicht auf den Produkten ist ein entscheidender Vorzug. Wird die Menge an nicht verdampfbarem Wasser als zementspezifisches Maß für die Menge an entstehenden Produkten aufgefasst, so wird durch das Verhältnis V_m/w_n das Volumen der Monoschicht direkt auf die Produktmenge bezogen und nicht mehr auf die reagierte Zementmenge. Daher wird das Verhältnis V_m/w_n im Modell näherungsweise unabhängig vom tatsächlichen Hydratationsgrad.

Wie schon bei der Diskussion zur Beschreibung des nicht verdampfbaren Wassers muss hier auf die unterschiedlichen Reaktionsraten und Reaktionszeiten der Klinkerminerale hingewiesen werden, welche eine hydratationsgradunabhängige Betrachtung nur näherungsweise gestatten. Jedoch stützt die Feststellung, dass das physikalisch gebundene Gelwasser und das nicht verdampfbare Wasser zueinander proportional sind, die Annahme, dass der Fortschritt in der Hydratation der einzelnen Klinkerphasen näherungsweise dem gesamten Hydratationsfortschritt entspricht.

Powers und Brownard ordnen den Klinkerphasen spezifische V_m/w_n -Anteile zu und gehen dabei von einer gleichmäßigen Hydratation der beteiligten Stoffe aus (Gl. 2.12). Die Berechnung dieser Werte erfolgt in einer Ausgleichsrechnung, wie schon zuvor bei der Beschreibung der nicht verdampfbaren Wassermenge. Die Werte für die aluminathaltigen

Phasen weisen größere Unsicherheiten auf als die des C_3S und C_2S .

$$\frac{V_m}{w_n} = \frac{0,230 m_{C_3S} + 0,320 m_{C_2S} + 0,317 m_{C_3A} + 0,368 m_{C_4AF}}{m_z} \quad (2.12)$$

Nach der Komplettierung der Monoschicht wird mit steigender Feuchte weiteres Gelwasser bis zur Sättigung der Gelporen aufgenommen. Es wurde festgestellt, dass sich das Gelwasser und die Wassermenge bei Komplettierung der Monoschicht direkt ineinander übertragen lassen [101]. Powers und Brownyard stellten dazu die folgende Beziehung auf:

$$\frac{w_g}{w_n} = k_n \frac{V_m}{w_n} \quad (2.13)$$

Der Proportionalitätsfaktor k_n kann nach [101] mit ≈ 4 angegeben werden, ist jedoch zementspezifisch. Der Zusammenhang lässt sich physikalisch durch die Anlagerung weiterer Wasserschichten bis zur Sättigung des Gels erklären. Da der Einfluss der Oberflächenkräfte des Solids mit wachsender Schichtdicke abnimmt, werden auf die Monoschicht folgende Schichten weniger strukturiert und komprimiert. Von unterschiedlichen Autoren werden die Schichtenanzahlen mit fünf bis sechs angegeben, die entsprechende Wassermenge bei Sättigung entspricht dem vier bis fünffachen der Wassermenge bei geschlossener Monoschicht V_m [16].

Brouwers [16] erweitert mit Hilfe der Daten von Powers und Brownyard den Ansatz zur Beschreibung der spezifischen Wasserbindung der Klinkerphasen um den Anteil des Gipses. Dabei wird jedoch das insgesamt gebundene Wasser – Summe aus nicht verdampfbarem Wasser und Gelwasser – auf die Zementmasse bezogen und nicht strikt dem Gedanken von Powers und Brownyard gefolgt, die das Gelwasser auf die nicht verdampfbare Wassermenge beziehen. Es wird darauf hingewiesen, dass die Menge an insgesamt gebundenem Wasser durchaus von der Menge des Gipses beeinflusst wird. Jedoch reagiert der Gips wesentlich schneller als die Zementklinker. Trotzdem kann die Näherung einer insgesamt gleichmäßigen Hydratation der Stoffe aufrechterhalten werden, da der Sulfatanteil nicht losgelöst von der Hydratation der übrigen Zementbestandteile gesehen werden kann. Die Sulfate werden zu Teilen in die Produktbildung, z.B. des C_3A mit einbezogen.

Die rechnerische Bestimmung der spezifischen Anteile der Klinkerphasen am insgesamt gebundenen Wasser von Brouwers [16] führt zu einer guten Übereinstimmung mit den Messergebnissen. Trotzdem soll das Ergebnis kritisch betrachtet werden. Während die Anpassungsrechnung für den Quotienten von Gelwasser zu Zement w_g/m_z auf der Grundlage der dort verwendeten Datenbasis gute Übereinstimmung erzielt, wird der berechnete Quotient von nicht verdampfbarem Wasser zu Zement w_n/m_z nicht ohne größere Abweichungen zwischen Modell und Messung wiedergegeben. Dies ist vermutlich auch ein Grund für die Betrachtung des Quotienten von gebundenem Wasser zu Zementmasse w_d/m_z in [16], anstelle des von Powers und Brownyard vorgeschlagenen Weges, die Gelwassermenge

2 Zementhydratation

auf das nicht verdampfbare Wasser zu beziehen.

Das ursprüngliche Modell in [101] erscheint in diesem Punkt schlüssiger – das nicht verdampfbare Wasser ist ein Maß für die Menge an entstandenem Hydratationsprodukt und direkt mit dem gebildeten Gelporenraum verbunden. Daher soll auf Grundlage der Daten, welche in [16] verwendet wurden, der Zusammenhang zwischen Gelwasser und nicht verdampfbarer Wassermenge genauer untersucht werden. Hinsichtlich der gesamten Datenmenge von Powers und Brownyard sind die 39 ausgewählten Zemente eine eingeschränkte Basis. Dennoch können sie stellvertretend, unter Hinweis auf eine zwangsläufig größere Unsicherheit, betrachtet werden.

Zunächst soll untersucht werden, ob die die Einbeziehung des Gipsanteils an der Gelwassermenge tatsächlich eine notwendige rechnerische Verbesserung darstellt. Anhand der Messwerte kann die Aussage von Powers und Brownyard bestätigt werden, dass die Gelwassermenge von der Zementkomposition beeinflusst wird. Werden die spezifischen Anteile der Klinkerminerale an der Gelwasserbindung in einer Anpassungsrechnung des Quotienten w_g/w_n bestimmt, so kann dem fünfparametrigem Ansatz (Gl. 2.15) mit Berücksichtigung von CaSO_4 ein vierparametrigem Ansatz (Gl. 2.14) ohne direkte Berücksichtigung der Sulfate gegenübergestellt werden (s. Tab. 2.4).

$$\frac{w_g}{w_n} = a_{g,C_3S} \frac{m_{C_3S}}{m_z} + a_{g,C_2S} \frac{m_{C_2S}}{m_z} + a_{g,C_3A} \frac{m_{C_3A}}{m_z} + a_{g,C_4AF} \frac{m_{C_4AF}}{m_z} \quad (2.14)$$

$$\frac{w_g}{w_n} = a_{g,C_3S} \frac{m_{C_3S}}{m_z} + a_{g,C_2S} \frac{m_{C_2S}}{m_z} + \dots + a_{g,CaSO_4} \frac{m_{CaSO_4}}{m_z} \quad (2.15)$$

Beide unterscheiden sich hinsichtlich der Güte der Anpassung nur unwesentlich. Jedoch

Tab. 2.4: Vergleich von vierparametrigem und fünfparametrigem Modellansatz zur Berechnung der spezifischen Anteile der Klinkerphasen am Verhältnis w_g/w_n

| Koeffizienten a_g | 5 Parameter | | | 4 Parameter | | |
|------------------------|-------------|--------|-------|-------------|--------|-------|
| | Wert | min. | max. | Wert | min. | max. |
| C_3S | 1,341 | 1,132 | 1,550 | 1,260 | 1,101 | 1,419 |
| C_2S | 1,466 | 1,332 | 1,600 | 1,433 | 1,311 | 1,555 |
| C_3A | 0,331 | -0,122 | 0,784 | 0,417 | -0,013 | 0,846 |
| C_4AF | 0,591 | 0,070 | 1,112 | 0,689 | 0,195 | 1,183 |
| $CaSO_4$ | -1,049 | -2,802 | 0,703 | | | |
| R^2 | | 0,491 | | | 0,476 | |

Die angegebenen minimalen bzw. maximalen Werte entsprechen den unteren bzw. oberen Grenzwerten bei einem Vertrauensintervall von 90%.

ergibt sich im fünfparametrigem Ansatz für den Wichtungsfaktor des Gipses ein physikalisch nicht interpretierbarer negativer Wert mit großer Streuung. Die Ergebnisse des t -Tests zeigen, dass dieser Parameter für ein aussagekräftiges Modell nicht unbedingt

notwendig ist. Zum Ersten wirken sich auf den insgesamt geringen Beitrag des CaSO_4 die Ungenauigkeiten der Messung aus; außerdem werden, wie bereits angedeutet, die Sulfate in die Hydratation des C_3A einbezogen und können daher auch in diesem Anteil verschmiert berücksichtigt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wird zunächst ein vierparametrischer Ansatz ohne CaSO_4 -Berücksichtigung bevorzugt.

Weitergehend kann überprüft werden, ob die Gelwasserbindung auch mit einem dreiparametrischen Modell noch ausreichend genau beschrieben werden kann, in dem die Gelwasseranteile von CSH-Phasen aus dem C_3S und C_2S zusammengefasst werden. Dieser Ansatz folgt aus der Feststellung, dass C_3S und C_2S ähnliche CSH-Phasen bilden (siehe Tab. 2.3). Es existieren keine Untersuchungen, in denen gezeigt wird, dass sich die Produkte hinsichtlich der Gelporosität wesentlich unterscheiden. Darum sollen die spezifisch gebundenen Gelwassermengen in Anlehnung an die Stöchiometrie, welche aus der chemisch gebundenen Wassermenge abgeleitet wurde, gekoppelt betrachtet werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Produkte einen definierten Anteil k_i ihrer Masse $m_{p,i}$ als Gelwasser binden und zwischen den Produkten des C_3S und C_2S kein struktureller Unterschied besteht.

$$w_{g,i} = k_i m_{p,i} \text{ und } w_g = k_{\text{C}_3\text{S}} \left(m_{p,\text{C}_3\text{S}} + m_{p,\text{C}_2\text{S}} \right) + k_{\text{C}_3\text{A}} m_{p,\text{C}_3\text{A}} + k_{\text{C}_4\text{AF}} m_{p,\text{C}_4\text{AF}}$$

Ausgehend von den Reaktionsgleichungen auf der Basis der Daten von Copeland et al. (Tab. 2.3) können für C_3S und C_2S massenbasierend Verhältnisse zwischen entstehenden CSH-Phasen und ursprünglichem Zementklinker bestimmt werden. Das Kalziumhydroxid wird in dieser Rechnung ausgeschlossen, da es zum größten Teil in kristalliner Form als Portlandit vorliegt und nur einen unwesentlichen Beitrag zum Gelwasser liefert.

$$\frac{m_{p,\text{C}_3\text{S}}}{m_{\text{C}_3\text{S}}} = \frac{M_{\text{CSH}}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} \quad \text{und} \quad \frac{m_{p,\text{C}_2\text{S}}}{m_{\text{C}_2\text{S}}} = \frac{M_{\text{CSH}}}{M_{\text{C}_2\text{S}}}$$

Die Reaktionsgleichungen des C_3A und C_4AF sind relativ unsicher, daher sollen diese nicht näher betrachtet werden. Hier wird allgemein der Faktor $k'_{\text{C}_3\text{A}}$ bzw. $k'_{\text{C}_4\text{AF}}$ zur Beschreibung des spezifisch gebundenen Gelwassers bezüglich der Masse der ursprünglichen Klinkerphase eingesetzt. Etwas spezieller wird mit dem Verhältnis der molaren Massen $M_{\text{C}_3\text{S}}/M_{\text{C}_2\text{S}} = 1,325$ das von Powers und Brownyard experimentell bestimmte Verhältnis w_g/w_n in der Modellgleichung beschrieben:

$$\frac{w_g}{w_n} = \left(\frac{k_{\text{C}_3\text{S}} M_{\text{CSH}}}{w_n M_{\text{C}_3\text{S}}} \right) \left(\frac{m_{\text{C}_3\text{S}}}{m_z} + 1,325 \frac{m_{\text{C}_2\text{S}}}{m_z} \right) + \frac{k'_{\text{C}_3\text{A}}}{w_n} \frac{m_{\text{C}_3\text{A}}}{m_z} + \frac{k'_{\text{C}_4\text{AF}}}{w_n} \frac{m_{\text{C}_4\text{AF}}}{m_z}$$

Das Verhältnis der molaren Massen des C_3S und C_2S kennzeichnet die Effektivität der Teilreaktionen bei der CSH-Phasenbildung und somit auch bei der Gelwasserbindung. Der hier verwendete Wert von 1,325 kann mit den Werten von Powers und Brownyard (1,39 – siehe Beschreibung V_n/w_n , Gl. 2.12) und den Berechnungen von Brouwers (1,47

2 Zementhydratation

– Modellierung mit Berücksichtigung des CaSO_4 -Anteils [16]) verglichen werden, welche in direkten Anpassungsrechnungen der Messdaten ermittelt wurden. In beiden Fällen stimmen die Werte mit dem hier aus der Stöchiometrie abgeleiteten Wert gut überein.

Durch Vereinfachungen ergibt sich die Modellgleichung mit drei Parametern $a_{g,i}$ (Gl. 2.16), welche mit Hilfe der Anpassungsrechnung bestimmt werden. Die Parameter und ihre oberen und unteren Grenzen sind in Tabelle 2.5 dargestellt. Grundlage der Anpassungsrechnung sind wieder die Daten aus [16].

$$\frac{w_g}{w_n} = a_{g,C_2S} \left(\frac{m_{C_3S}}{m_z} + 1,325 \frac{m_{C_2S}}{m_z} \right) + a_{g,C_3A} \frac{m_{C_3A}}{m_z} + a_{g,C_4AF} \frac{m_{C_4AF}}{m_z} \quad (2.16)$$

| a_g | C_2S | C_3A | C_4AF |
|---------------|--------|--------|---------|
| Wert | 1,123 | 0,615 | 0,999 |
| untere Grenze | 1,038 | 0,382 | 0,763 |
| obere Grenze | 1,173 | 0,849 | 1,236 |

Tab. 2.5: Dreiparametrischer Modellansatz zur Berechnung der spezifischen Anteile der Klinkerphasen am Verhältnis w_g/w_n

Die unteren bzw. oberen Grenzwerte entsprechen einem Vertrauensintervall von 90%, $R^2 = 0,43$.

Wie schon bei der Bestimmung der Koeffizienten a_n , zur Beschreibung der spezifischen Anteile der Klinkerphasen an der Menge des nicht verdampfenden Wassers, sind die Koeffizienten a_g zur Beschreibung des spezifischen Gelwasseranteils von Mess- und Modellunsicherheiten beeinflusst. Das zeigt sich besonders bei den Koeffizienten für C_3A und C_4AF . Die Messunsicherheiten wirken sich auf die Streubreiten der Freiwerte des drei-, vier- und fünfparametrischen Modells aus. Dies zeigt sich an den Beiwerten der anteilsmäßig geringer beteiligten Phasen C_3A , C_4AF und des Gipses. Hinsichtlich der Genauigkeit haben die vier- und fünfparametrischen Ansätze keine entscheidenden Vorteile gegenüber dem dreiparametrischen Modell. Das dreiparametrische Modell soll hier bevorzugt werden. Alle Parameter liegen innerhalb physikalisch sinnvoller Grenzen. Die Reduzierung der Parameteranzahl wird durch das Einbeziehen zusätzlicher Informationen aus der Stöchiometrie möglich.

2.2.4 Chemisches Schwinden

Powers und Brownard beschreiben sowohl das nicht verdampfende Wasser, als auch das Gelwasser als komprimiert. Das geringere spezifische Volumen der insgesamt gebundenen Wassermenge zeigt sich als Volumenverlust des erhärtenden Zementsteins, bezogen auf das Volumen der Ausgangsstoffe – das chemische Schwinden. Bei gesättigter Lagerung der Proben und einem hinreichend verbundenen Porenraum kann die Volumenverringering durch Wasseraufnahme von außen ausgeglichen werden. Bei versiegelter Lagerung und/oder sehr dichtem Zementstein führt der Vorgang mit abnehmender freier Wassermenge zu einer Selbstaustrocknung. Die Folge der Selbstaustrocknung ist eine äußerlich messbare Schwindverformung – das autogene Schwinden.

Die spezifischen Volumen bzw. Dichten von Gelwasser und nicht verdampfbarem Wasser lassen sich nur schwer auf direktem experimentellem Weg bestimmen. Der Volumenverlust infolge des chemischen Schwindens kann anhand der Messung des zusätzlich aufgenommenen Wassers während der Hydratation erfolgen. Verschiedene Methoden und Ergebnisse werden in [117] vorgestellt. Je nach unterschiedlich ausgerichteten Fragestellungen und Beobachtungsmethoden, werden externes und totales chemisches Schwinden unterschieden, wobei hier das totale chemische Schwinden von Interesse ist, während das externe chemische Schwinden als äußerer Volumenverlust versiegelt gelagerter Probekörper bestimmt wird. Das totale chemische Schwinden kann direkt aus den Anteilen des Gelwassers und des nicht verdampfenden Wassers und den zugehörigen spezifischen Volumina berechnet werden. Powers, Brownyard [101], Copeland et al. [23, 25] schlugen zur Ermittlung der spezifischen Volumen verschiedene Wege ein. In einem Vergleich, unter Berücksichtigung von Korrekturen auf der Basis des heutigen Wissensstands, können die Ergebnisse von Powers und Brownyard verbessert und mit denen von Copeland in Übereinstimmung gebracht werden [16]. Im Folgenden soll die Herangehensweise aus [23] kurz vorgestellt werden, um die Grundlage der dort ermittelten spezifischen Volumina kurz zu erläutern. Die Grundidee folgt dem Ansatz aus [101], beruhend auf der Betrachtung der Summe der beteiligten Wasseranteile:

$$w_t v_t = w_d v_d + w_c v_c \quad (\text{und } w_c = w_t - w_d). \quad (2.17)$$

mit $w_t, w_c, w_d \dots$ gesamte Wassermasse, Kapillarwasser, gebundenes Wasser
 $v_t, v_c, v_d \dots$ zugehörige spezifische Volumina.

Das gebundene Wasser w_d umfasst das nicht verdampfbare Wasser w_n und das Gelwasser w_g . Das Verhältnis aus beiden kann durch den zementabhängigen Beiwert B' beschrieben werden:

$$w_g = B' w_n \quad (2.18)$$

$$w_d = w_n (1 + B') \quad (2.19)$$

$$B = 1 + B' \quad (2.20)$$

Aus den Gleichungen 2.17 bis 2.20 ergibt sich für das spezifische Volumen des gesamten Wassers v_t :

$$v_t = v_c - B (v_c - v_d) \frac{w_n}{w_t}. \quad (2.21)$$

Copeland fand in seinen Versuchen bei Verwendung unterschiedlicher Portlandzemente die folgende Anpassung:

$$v_t = 0,988 \text{ cm}^3/\text{g} - 0,251 \text{ cm}^3/\text{g} \frac{w_n}{w_t}. \quad (2.22)$$

2 Zementhydratation

Bei Betrachtung der Extremalwerte $w_n/w_t \rightarrow 1$, gesamte Wassermenge existiert als nicht verdampfbares Wasser, und $w_n/w_t \rightarrow 0$, nur Gel- bzw. Kapillarwasser vorhanden, ergeben sich die spezifischen Volumen des nicht verdampfbareren Wassers $v_n = 0,737 \text{ cm}^3/\text{g}$ und des verdampfbareren Wassers $v_e = 0,988 \text{ cm}^3/\text{g}$. Aus der linearen Beziehung von v_t zu w_n/w_t kann nach [23] die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das Wasser nur in zwei Formen vorliegt – als verdampfbares und nicht verdampfbares Wasser. Beide Wasserformen besitzen ein konstantes charakteristisches spezifisches Volumen. Aus der Feststellung wäre weiterhin abzuleiten, dass Kapillarwasser und Gelwasser das gleiche spezifische Volumen haben, welches in etwa dem von Wasser in einer gesättigten Porenlösung entspricht.

Diese Schlussfolgerung muss kritisch betrachtet werden. Hinsichtlich der Unterscheidung zwischen verdampfbareren und nicht verdampfbareren Wasser erscheint die Argumentation nicht völlig richtig. Das verdampfbarere Wasser beinhaltet das Gelwasser, welches an das nicht verdampfbarere Wasser gekoppelt ist. Modellseitig kann dies durch den zementspezifischen Faktor B' erfolgen. Die beiden gebundenen Wasseranteile sind nicht unabhängig voneinander vorhanden und treten im gleichbleibenden Verhältnis auf, die Linearität der v_t - w_n/w_t -Darstellung ist demnach kein sicherer Beleg für das gleiche spezifische Volumen von Gelwasser und Kapillarwasser. Das kann durch Erweiterung der Gleichung 2.21 gezeigt werden. Auch bei Einbeziehung des Gelwassers bleibt die v_t - w_n/w_t -Beziehung linear:

$$v_t = v_c - (Bv_c - [B'v_g + v_n]) \frac{w_n}{w_t}. \quad (2.23)$$

Durch die Messungen wurde bestätigt, dass die Werte nach Gl. 2.22 von der Zementzusammensetzung abhängig sind. Jedoch konnte keine direkte Beziehung zwischen mineralischer Komposition und den Freiwerten hergestellt werden, da die Variation der Zusammensetzung gering, die messbaren w_n/w_t -Bereiche schmal sind und somit die Unterschiede in den Bereich des Messfehlers fallen. Der relativ schmale Bereich der Werte w_n/w_t beeinflusst die Genauigkeit der Anpassung und dadurch auch die für die Extremalwerte abschätzbaren spezifischen Volumina [23].

Die gesuchten Werte v_n und v_g können durch Abschätzung von B bzw. B' näherungsweise bestimmt werden. Den Untersuchungen von Powers und Brownard [101] zufolge ist das Verhältnis aus Gelwasser und nicht verdampfbareren Wasser für Portlandzemente nahezu gleichbleibend mit $B' = 1,0$ anzugeben. Mit Gleichung 2.23 und den Parametern aus Gleichung 2.22 ergibt sich eine direkte Beziehung zwischen v_n und v_g .

$$v_n \approx 0,737 \text{ cm}^3/\text{g} + B'(0,988 \text{ cm}^3/\text{g} - v_g) \approx 1,725 \text{ cm}^3/\text{g} - v_g$$

Nach [25] kann v_n und v_g aus dem chemischen Schwinden bestimmt werden. Während der Hydratation nimmt der Zementstein unter gesättigten Bedingungen als Ausgleich zum chemischen Schwinden eine zusätzliche Wassermenge auf. Schwindvolumen V_s und aufgenommene Wasservolumen sind gleich, die Masse des Wassers entspricht ungefähr

dem 0,25-fachen der nicht verdampfbaren Wassermenge w_n :

$$V_s = 0,254 w_n v_0 = (w_n + w_g) v_0 - w_g v_g - w_n v_n \quad (v_0 \dots \text{spez. V. freies H}_2\text{O}).$$

Die weitere Verwendung der Gleichungen 2.18 bis 2.20 liefert eine nahezu gleiche Beziehung:

$$v_n = (1 + B' - 0,254) v_0 - B' v_g \approx 1,726 \text{ cm}^3/\text{g} - v_g.$$

Brouwers [16] gibt auf der Basis von molekulardynamischen Simulationen des Wasserdampfsorptionsverhaltens und der Auswertung von Sorptionsdaten anderer Quellen ein spezifisches Volumen des Gelwassers von $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ an, was sich mit der Vorstellung von Powers und Brownyard vom „komprimierten“ Gelwasser deckt, jedoch von Copeland [23] angezweifelt wurde. In der Tabelle 2.6 werden die spezifischen Volumina v_n und v_g nach unterschiedlichen Quellen dargestellt.

| v_n [cm ³ /g] | v_g [cm ³ /g] | Quelle |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 0,82 | 0,90 | Powers & Brownyard [101] |
| 0,72 | 0,90 | Brouwers [16] |
| 0,74 | 0,99 | Copeland [23] |

Tab. 2.6: Spezifische Volumina des nichtverdampfbaren Wassers v_n und des Gelwassers v_g

Grundsätzlich wird in den Modellen der Gedanke verfolgt, die spezifischen Volumina unabhängig von der mineralischen Komposition des Zementes als mittlere Werte zu betrachten. Hinsichtlich der verschiedenen Hydratationsprodukte ist diese Näherung günstig, da es nicht möglich ist, allen oder zumindest den hauptsächlich beteiligten Stoffen jeweils spezifische Eigenschaften zuzuordnen. Die Werte von Powers und Brownyard beruhen auf Messungen mit Hilfe der Pyknometrie und sind daher mit Unsicherheiten behaftet. Copeland ermittelt die Werte mit Hilfe einer Extremalwertbetrachtung und weist Unsicherheiten in der Bestimmung des spezifischen Volumens des Gelwasser auf. Schlüssig erscheint die Argumentation von Brouwers, der auf die Ansätze und Daten der Vorgänger zurückgreift und die Werte mit den Ergebnissen anderer Methoden unterstützt.

2.2.5 Gelporosität und Kapillarporosität

Die Gelporosität umfasst den unter gesättigten Bedingungen mit Gelwasser gefüllten Porenraum der Hydratationsprodukte. In Analogie zu den bereits erläuterten Ansätzen, unter Annahme einer gleichmäßigen Hydratation der Klinkerminerale, kann die Gelporosität als eine mittlere zementspezifische Eigenschaft aller Hydratationsprodukte bestimmt werden. Die Gelporosität Φ_g entspricht dem Anteil der gelwassergefüllten Porenvolumen am gesamten gelporösen Produktvolumen.

2 Zementhydratation

Das gesamte Produktvolumen wird aus dem hydratisierten Zement, dem chemisch gebundenen Wasser und dem physikalisch gebundenen Wasser gebildet. Das chemisch gebundene Wasser wird näherungsweise dem nicht verdampfbaren Wasser gleich gesetzt, welches in Abhängigkeit von der Zementkomposition bestimmt wird und nimmt ein geringeres spezifisches Volumen als freies Wasser ein. Der Anteil des Gelwassers ist von der Art der Produkte und somit von den Klinkermineralen abhängig. Das spezifische Volumen des Gelwassers ist etwas kleiner als das von freiem Wasser.

$$\Phi_g = \frac{w_g v_g}{w_n v_n + w_g v_g + m_z v_z} = \frac{(w_g/w_n)v_g(w_n/m_z)}{v_z + (w_n/m_z)v_n + (w_g/w_n)(w_n/m_z)v_g} \quad (2.24)$$

Mit den vereinfachenden Schreibweisen $A = w_n/m_z$ und $B' = w_g/w_n$ folgt für die Gelporosität der Produkte:

$$\Phi_g = \left(1 + \frac{v_z + Av_n}{AB'v_g} \right)^{-1}. \quad (2.25)$$

Mit Hilfe der Gleichung 2.25 lässt sich überschläglich eine Gelporosität von 28% unter Annahme von $B' = 1$ und $A = 0,2$ angeben. Dieser Wert deckt sich mit den Werten aus der Literatur [15, 115, 101, 21, 16]. Genauere Werte können unter Beachtung der Zementkomposition berechnet werden.

In [16] wird die Gelporosität der Reaktionsprodukte von C_2S und C_3S über die Betrachtung der molaren Volumen bestimmt. Letzlich lassen sich die Beiträge der einzelnen Klinkerphasen zur Gelporosität auch mit Hilfe der Gleichung 2.24 abschätzen, wenn dort die jeweils den Klinkerphasen entsprechenden Parameter eingesetzt werden. Eine weiterführende Rechnung auf dieser Grundlage kann zur Bestimmung der reinen CSH-Gelporosität genutzt werden, wenn das Produktvolumen ohne den Anteil an Kalziumhydroxid in Rechnung gestellt wird. Die letzteren Untersuchungen sind hier nicht von Interesse und werden nicht weiter verfolgt.

Die Kapillarporosität p_c umfasst das Volumen des freien Porenraums, das nicht von den gelporösen Produkten V_p und dem unhydratisierten Zement $V_{z,u}$ eingenommen wird. Das Ausgangsvolumen V_0 beschreibt den Zementleim zu Beginn der Hydratation, bestehend aus dem Anmachwasser und dem anfänglich unhydratisierten Zementvolumen $V_{z,0}$. Vom Anmachwasser ist Wasser, das durch Bluten abgesondert wird, abzuziehen und nur das korrigierte Anmachwasservolumen $V_{w,0}$ zu betrachten.

$$p_c = \frac{V_0 - V_p - V_{z,u}}{V_0} = 1 - \frac{V_p + V_{z,u}}{V_{z,0} + V_{w,0}} \quad (2.26)$$

Im Vergleich zu den Ausgangsvolumen erfahren die Produkte eine Volumenreduktion um das chemische Schwindvolumen (s. Abschnitt 2.2.4). In der Betrachtung nach Gl. 2.26 geht dieser Anteil vollständig in den kapillaren Porenraum ein. Das Schwindvolumen kann

unter wassergesättigten Bedingungen durch Wasseraufnahme von außen ausgeglichen werden. Unter versiegelten (abgeschlossenen) Bedingungen wird die Volumenreduktion zu einer Austrocknung führen, welche infolge der resultierenden Kräfte Verformungen des Probekörpers verursacht. Die Verformungen sind als Dehnungen (autogenes Schwinden) oder als makroskopische Volumenänderung (externes chemisches Schwinden) messbar [117].

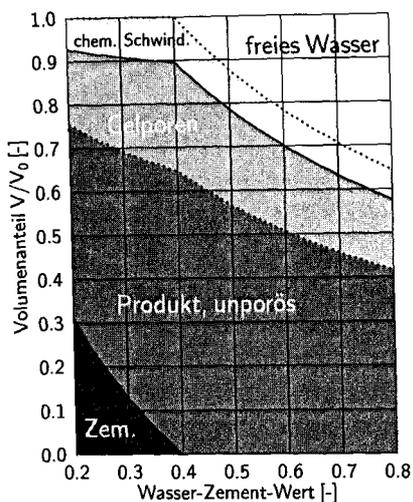
Die Größe der Verformungen wird von der Struktur des Porenraums, dem mechanischen Widerstand der Struktur und der Austrocknung selbst bestimmt und kann ohne detailliertes Wissen nicht abgeschätzt werden. Selbst unter gesättigten Lagerungsbedingungen kann nicht immer davon ausgegangen werden, dass der Feuchtestrom speziell in den Kern der Probekörper effektiv genug ist, um eine teilweise Austrocknung zu verhindern. Eine hydrationsbedingte Verformung der Struktur stellt eine Beeinflussung des Porenraums dar. Die Gleichung 2.26 ist somit eine Vereinfachung, die eine Hydratation unter gesättigten Bedingungen besser erfasst als unter abgeschlossenen Bedingungen mit geringem Wasserangebot. Die Einbeziehung versiegelter Lagerungsbedingungen wird im Abschnitt 7.1 erläutert.

Zwischen dem Wasserzementwert und der Kapillarporosität besteht ein enger Zusammenhang, der vom Wasserangebot während der Hydratation beeinflusst wird. Zunächst wird die Wassermenge betrachtet, welche zur Hydratation notwendig ist und der Menge entspricht, die chemisch und physikalisch gebunden wird (nicht verdampfbare Wasser und Gelwasser): $w_0 = w_n + w_g$. Die beiden Anteile können anhand der Zementkomposition abgeschätzt werden. Die Betrachtung liefert einen Wasserzementwert, der die Bedingung $w/z = AB$ rechnerisch erfüllt. Dabei stehen die Faktoren A und B verkürzend für $A = w_n/m_z$ und $B = 1 + (w_g/w_n)$. Überschläglich kann der w/z -Wert mit 0,4 angegeben werden. Auch wenn unter dieser Bedingung kein Wasser zur Bildung von Kapillarporen vorhanden ist, so wird sich doch ein poröser Raum aus dem Schwindvolumen bilden. Es kann nicht völlig geklärt werden, inwieweit Kapillarwasser, Gelwasser und chemisch gebundenes Wasser während der Hydratation im Austausch sind bzw. in Konkurrenz zueinander stehen. Die Hydratation nähert sich auch bei rechnerisch gerade ausreichendem Wasserangebot nur sehr langsam ihrem Endpunkt. Im Folgenden sollen die Fälle versiegelte und gesättigte Lagerung hinsichtlich des theoretisch erreichbaren Endpunktes der Hydratation und der rechnerisch dort vorherrschenden Volumenbestandteile in Abhängigkeit vom Wasserzementwert erläutert werden. Dabei wird vereinfachend von einer Volumenkonstanz des Probekörpers – das Schwindvolumen wird Bestandteil der Porosität – und von einer ausreichenden Erreichbarkeit aller Bereiche des Probekörpervolumens durch externes Wasser bei gesättigter Lagerung ausgegangen.

In [49] werden vereinfachend zwei Grundbedingungen für eine vollständige Hydratation aufgestellt: Es muss ausreichend freier Porenraum zur Bildung der Produkte und genügend Wasser für die Hydratation zur Verfügung stehen. Unter Verwendung der volumetrischen Zusammenhänge und dieser beiden Grundbedingungen lassen sich die am Ende

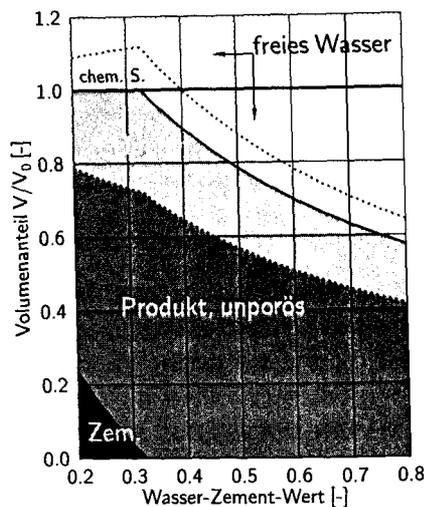
2 Zementhydratation

der Hydratation zu erwartenden Volumenanteile berechnen. Diese sind für eine versiegelte Lagerung in Abbildung 2.3 und für eine Lagerung unter gesättigten Bedingungen in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Anteile sind auf das Ausgangsvolumen V_0 bezogen und in Abhängigkeit vom w/z -Wert aufgetragen. Die berechneten Werte unterscheiden sich von denen aus [49] nur unwesentlich. Die den Berechnungen zugrunde liegenden Beziehungen werden in den Gl. 2.27 bis Gl. 2.30 zusammengefasst (S. 30).



vereinfachend $A=0,2$; $B=2,0$

Abb. 2.3: Volumenanteile bei Ende der Hydratation unter versiegelter Lagerung



vereinfachend $A=0,2$; $B=2,0$

Abb. 2.4: Volumenanteile bei Ende der Hydratation unter gesättigter Lagerung

Unter versiegelten Bedingungen ist rechnerisch ein Wasserzementwert von 0,4 notwendig, um genügend Wasser für eine vollständige Hydratation zur Verfügung zu stellen. Das chemische Schwindvolumen verursacht eine Porenbildung. Diese Poren werden zum Kapillarporenraum gezählt und sind bei vorhandenem freiem Wasser teilweise oder ganz gefüllt. Grundsätzlich ist hinsichtlich der Größe der Porenradien von einem fließenden Übergang zwischen Gelporen und Kapillarporen auszugehen. Modellmäßig wird die Gelporosität als eine produkt- bzw. zementspezifische Größe unabhängig vom w/z -Wert betrachtet. Die Messungen von Powers und Brownyard unterstützen diese Auffassung, da kein signifikanter Einfluss auf das Verhältnis von Gelwasser und nicht verdampfbares Wasser durch den w/z -Wert gefunden werden konnte [101]. Das Verhältnis w_g/w_n kann im Modell auf das Gelporenvolumen und die Produktmenge übertragen werden. Wird dieser Ansatz zugrundegelegt, so ist die Gelporosität unabhängig vom Schwindvolumen und stets mit Gelwasser gefüllt. Die Berücksichtigung der Volumenreduktion kann durch eine Entstehung von geleertem kapillaren Porenraum erfasst werden (s. Abs. 7.1).

Für den Fall der Lagerung unter gesättigten Bedingungen wird rechnerisch ein w/z -Wert von 0,324 für eine komplette Hydratation notwendig. Das Schwindvolumen kann durch freies Wasser von außen gefüllt werden und mit noch unhydratisiertem Zement Produkte bilden. Powers und Brownyard fanden in ihren Auswertungen einen ähnlichen oberen Grenzwert ($w/z \approx 0,32$), bei dem das gesamte Wasser als Gelwasser und nicht verdampfbares Wasser vorliegt.

Die Menge des zusätzlich aufgenommenen Wassers entspricht dem Schwindvolumen. Bei einem w/z -Wert von 0,4 wird zur vollständigen Hydratation ein Anteil von 19% der ursprünglichen Wassermenge aufgenommen. Das entspricht etwa 9,5% des gesamten Zementleimvolumens. Diese überschläglichen Werte decken sich mit gemessenen Werten. In [62] wird beispielsweise nach 14 Tagen ein relatives Schwindvolumen von etwa 7% für einen Portlandzement mit Wasserzementwerten von 0,25 bis 0,30 angegeben, wobei nicht von einer vollständigen Hydratation auszugehen ist. Die Messung des chemischen Schwindens ist insbesondere bei höheren Hydratationsgraden schwierig. Die Erreichbarkeit des Porenraumes für zusätzliches Wasser wird durch die fortschreitende Produktbildung erschwert und ist daher von Probengeometrie und Wasserzementwert abhängig. Die Rechenwerte des Volumenmodells stellen als theoretische Endwerte eine Obergrenze des tatsächlich messbaren Schwindvolumens dar.

Bislang wurden die Volumen von Kapillar- und Gelporen nur volumetrisch getrennt betrachtet. Kapillarporen und Gelporen können mit Hilfe von geometrischen Modellen Porenradien zugeordnet werden. Diese Modelle und daraus resultierende geometrische Beschreibungen der Poren werden unter Abschnitt 2.4 näher erläutert.

2.2.6 Hydratationsgradabhängige Beschreibung der Volumenanteile

Mit der Näherung einer gleichmäßigen Hydratation der Zementbestandteile und somit dem Ausschluss ganz früher Phasen der Hydratation können die Volumenanteile in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad α berechnet werden. Dabei ist je nach w/z -Wert und Lagerung zu beachten, dass möglicherweise nicht die gesamte Zementmenge hydratisiert – der Hydratationsgrad niemals den Wert 1,0 erreicht. Der Endwert des Hydratationsgra-

Tab. 2.7: Endwert des Hydratationsgrades α_∞

| Lagerung | gesättigt | versiegelt |
|-----------------|--|---|
| Kriterium | Platzangebot für Produktbildung | Wasserangebot für Produktbildung |
| α_∞ | $w/z \geq A(v_n + (B-1)v_g)/v_0 \rightarrow 1,0$, sonst $(w/z)v_0/(A(v_n + (B-1)v_g))$ | $w/z \geq AB \rightarrow 1,0$, sonst $(w/z)/(AB)$ |
| Schätzung | $w/z \geq 0,324 \rightarrow 1,0$, sonst $(w/z)/0,324$ | $w/z \geq 0,4 \rightarrow 1,0$, sonst $(w/z)/0,4$ |

Schätzung mit $A = 0,2$; $B = 2,0$; $v_n = 0,72$; $v_g = 0,90$

2 Zementhydratation

des α_∞ muss für die Gültigkeit der Beziehungen (Gl. 2.27-2.30) stets größer oder gleich α sein und kann nach Tabelle 2.7 abgeschätzt werden.

Die Volumenanteile ergeben sich wie folgt:

$$V_p = \alpha \cdot z [v_z + A (v_n + (B - 1) v_g)] \quad (\text{gelporöse Produkte}) \quad (2.27)$$

$$V_{z,u} = (1 - \alpha) \cdot z v_z \quad (\text{unhydratisierter Zement}) \quad (2.28)$$

$$V_c = z \left[\frac{w}{z} v_0 - \alpha A (v_n + (B - 1) v_g) \right] \quad (\text{kapillarer Porenraum}) \quad (2.29)$$

$$V_g = \alpha \cdot z [A (B - 1) v_g] \quad (\text{Gelporenvolumen}) \quad (2.30)$$

2.3 Reaktionsmechanismus der Hydratation

Unter dem Begriff Reaktionsmechanismus der Hydratation werden hier der zeitliche Verlauf und die Beschreibung der zugehörigen bestimmenden Prozesse zusammengefasst. Es sollen keine Details der Prozesse aus chemischer Sicht diskutiert werden, Ziel ist die Charakterisierung der physikalischen Prozesse als Erklärung der zeitlichen Entwicklung und die Beschreibung wichtiger physikalischer Einflussgrößen.

2.3.1 Mechanismen

Die Ruhephase kann speziell für C_3S durch die folgenden Prozesse bzw. Modelle erklärt werden [94]. Prinzipiell gehen alle von einer zeitlich begrenzten Blockade der reaktiven Oberflächen der Klinker aus.

Die Theorie einer undurchlässigen Hydratschicht geht zunächst von der Bildung von ersten Produkten auf der C_3S -Oberfläche aus. Diese Schicht blockiert das weitere Vorschreiten der Hydratation. Gegen Ende der Ruhephase wird diese Schicht mehr und mehr durchlässig. Vorgänge wie Alterung und dadurch bedingte Phasenumwandlungen oder morphologische Änderungen könnten als Ursache dafür in Betracht kommen. Es wird auch davon ausgegangen, dass die erste Produktschicht eine semipermeable Membran darstellt und unter dem steigenden osmotischen Druck zusammenbricht.

Die elektrische Doppelschicht-Theorie macht die Anlagerung von Ca^{2+} -Ionen und die daraus folgende Ladung und Blockade der Oberfläche für die Migration weiterer Ionen und somit für die Entstehung der Ruhephase verantwortlich. Die folgende Beschleunigung wird auf den langsamen Zusammenbruch der Schicht zurückgeführt.

Die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Keimbildungstheorie geht davon aus, dass die früh entstehenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Keime durch Silikationen blockiert werden. Da die Hydratation des C_3S mit der Freisetzung von weiterem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verbunden ist und dieses nicht weiter kristallisiert, erreicht die Konzentration schnell eine Sättigung und die Reaktion nähert sich dem Stillstand. Steigt die Konzentration von Ca^{2+} und OH^- weiter an, so kann die Blockade durch die Silikationen eventuell aufgelöst werden und die Bildung von kristallinem Kalziumhydroxid fungiert als Ca^{2+} -Senke. Dadurch kann die Bildung von CSH-Phasen wieder aufgenommen werden. Die Ruhephase des C_3A ist vom Gipsgehalt abhängig. Ohne Gipszusatz entstehen im freien Porenraum sehr rasch tafelförmige Kalziumaluminathydrate, welche Brücken zwischen den Partikeln darstellen und so ein schnelles Ansteifen des Zementleims bewirken. In Gegenwart von Kalziumsulfat entsteht Ettringit, welches sich weniger im freien Porenraum verteilt, sondern auf der Partikeloberfläche bildet. Die Bildung dieser Reaktionsprodukte stellt kaum Brücken zwischen den Partikeln her, das Ansteifen wird daher verzögert [81].

Die anschließende Beschleunigungsphase ist durch die Keimbildung und das Wachsen der Hydratationsprodukte gekennzeichnet. Die Reaktion des C_3S wird beschleunigt und die des C_2S beginnt. Kalziumhydroxid fällt in Kristallen aus [94]. Die Produkte des C_3S bilden folienartige (CSH-Typ-I) oder netz- und wabenartige (CSH-Typ-II) Strukturen. Die CSH-Phasen formen eine zunehmend dickere Schicht um die Zementkörner, welche auch die Produkte der Aluminatphasen umschließt und einhüllt. Die Hüllen wachsen und verschmelzen miteinander.

Zum Teil sind Lücken zwischen unhydratisierten Kernen und den Produktschichten zu beobachten, welche bis zu $0,5 \mu\text{m}$ groß werden. Das wird als Zeichen für eine fortschreitende Hydratation durch Lösung von unhydratisiertem Zement und Produktbildung gedeutet. Durch die Produktschicht können offenbar Ionen wandern und äußere Produkte bilden [94]. Diese Produkte lagern sich an den Oberflächen an. Schließen sich die Lücken zwischen Kern und Produktschicht später nicht mit Produkten, so entstehen sogenannte *Hadley-Grains*, Produkthüllen, welche im Inneren hohl sind. Mit der Beobachtung dieses Effektes beschäftigte sich Kjellsen in [67].

In [72] werden zwei grundlegende Mechanismen der Hydratation unterschieden: Die Produktbildung aus der Lösung und die topochemische Reaktion. Die Produktbildung aus der Lösung erfolgt im freien Porenraum. Zuvor gelöste Ionen diffundieren durch die Produktschichten und bilden Produkte, die sich an bestehende Produkte anlagern und diese umschließen. Diese Prozesse werden auch von Brunauer und Greenberg in [18] beschrieben. Es wird darauf hingewiesen, dass Hydratationsprodukte, welche an der Oberfläche der Klinker gebildet werden, als Keime für die Produktbildung aus der Lösung zur Verfügung stehen und daher ein Wachstum der Produktschicht begünstigen. Von einer rein topochemischen Reaktion kann nicht ausgegangen werden, da unter dem Mikroskop auch in merklichem Abstand von den Zementkörnern eine Bildung von Gel beobachtet wird.

2 Zementhydratation

Der topochemische Prozess verläuft an der Oberfläche des unhydratisierten Zementsteins. Nach [72] lösen sich Ca^{2+} -Ionen aus dem Klinker und hinterlassen so ein poröses Skelett, durch das die gelösten Ionen hindurch diffundieren. Im weiteren Verlauf verschiebt sich die Reaktionsgrenze ins Innere des Zementpartikels und formt so eine innere Produktschicht. Die nach innen fortschreitende, topochemische Reaktion verläuft gleichzeitig mit der Bildung von Produkten im freien Porenraum. Diese Produkte werden als äußere Produkte bezeichnet. Beide Prozesse beeinflussen sich gegenseitig. Die Bildung äußeren Produkte ist vom Angebot der gelösten Ionen abhängig. Gleichzeitig behindern die wachsenden Produktschichten die Diffusion von der unhydratisierten Zementoberfläche in den freien Porenraum.

Die Beschleunigungsphase ist durch eine zunehmende Erreichbarkeit der Zementoberfläche nach der Blockade während der Ruhephase zu erklären. Solange die Schichtdicke der Produkte klein genug ist, um den Transport nicht wirksam zu behindern, vergrößert sich die Reaktionsrate. Mit zunehmender Schichtdicke und der Ausbildung großer Kalziumhydroxidkristalle nimmt die Rate schnell ab. In der Abklingphase wird die Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Diffusion durch die immer stärker und dichter werdenden Produktschichten gesteuert.

Für die Teilprozesse können vereinfachend Modelle zur Abschätzung der Hydratationsrate aufgestellt werden. In [94] wird für die Beschleunigungsphase eine Modellierung auf Basis der Avrami-Gleichung empfohlen. Dies ist eine übliche Vorgehensweise zur Beschreibung von Reaktionen, wie Rekristallisation, Keimbildung oder Phasenumwandlungen. Die spezielle Form der Gleichung 2.31 dient der Beschreibung eines dreidimensionalen Nukleationsprozesses mit der Reaktionskonstanten k_N und dem Reaktionsfortschritt α ($0 \dots 1$) über die Zeit t .

$$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}} = k_N t \quad (2.31)$$

Zur Modellierung einer diffusionsgesteuerten Reaktion kann nach [94, 2] die Jander-Gleichung (Gl. 2.32) für den dreidimensionalen Fall herangezogen werden, wobei k_D die Rate des diffusionskontrollierten Prozesses ist.

$$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = k_D t \quad (2.32)$$

Die beiden Modellgleichungen betrachten den Vorgang der Zementhydratation aus makroskopischer Sicht. Strukturelle Aspekte oder genauer zu spezifizierende Zementeigenschaften können bei direkter Anwendung dieser Modelle nur verschmiert in die Prozessparameter eingehen. Die Hydratation ist ein komplexer Vorgang, dem diese Beschreibungen höchstens näherungsweise gerecht werden. Um die Hydratation genauer zu modellieren, ist die Beachtung maßgeblicher Einflüsse und eine gekoppelte Beschreibung der Teilprozesse notwendig. Die hauptsächlichsten Vorgänge bzw. Parameter, welche die Hydratation

kontrollieren, sind nach Feldman [39] die Reaktivität des Feststoffes, die Keimbildung und das Produktwachstum sowie die Transportprozesse durch das poröse Produkt. Die Teilprozesse werden von der räumlichen Struktur und deren Eigenschaften beeinflusst, weshalb eine genauere Modellierung Informationen oder zumindest Annahmen zu strukturellen Eigenschaften enthalten muss.

Das Kirschkernelmodell (*hard core – soft shell model*) wird als Modellvorstellung der Struktur hydratisierender Zementpartikel genutzt. Es ist das Grundprinzip einiger Hydratationsmodelle (siehe Abschnitt 4), die diesen Ansatz in unterschiedlicher Form aufgreifen und abwandeln. Für das Kirschkernelmodell ist die Betrachtung der Hydratation an einem kugeligen Zementpartikel charakteristisch. Der Kern wird durch den unhydratisierten Zement gebildet. An der anfänglichen Korngrenze beginnend, bildet sich nach innen fortschreitend eine innere Produktschicht. Nach außen wächst die Schicht der äußeren Produkte. Die Produktschichten werden als porös betrachtet.

2.3.2 Einfluss der Mahlfineinheit des Zementes

Neben der chemischen Zusammensetzung des Zementes und dem Verhältnis von Wasser und Zement im Zementleim bestimmt die Mahlfineinheit und die Partikelanordnung den Ablauf der Hydratation und somit die Entstehung der Struktur.

Zemente gleicher Zusammensetzung reagieren bei größerer Mahlfineinheit bedeutend schneller. Die größere Mahlfineinheit bewirkt eine höhere reaktive Oberfläche des Zementes. Üblicherweise wird als Maß für die Mahlfineinheit die massebezogene Oberfläche nach Blaine anhand von Luftdurchlässigkeitsmessungen angegeben. Grobe Zemente haben eine Mahlfineinheit nach Blaine von um $2800 \text{ cm}^2/\text{g}$, feine Zemente um $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$, sehr feine um $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Eine detaillierte Information über die Feinheit des Zementes liefert die, zumeist mittels Laser-Granulometer bestimmte, Korngrößenverteilung. Die Korngrößenverteilung kann durch eine Rosin-Rammler-Verteilung angenähert werden. Typische Werte für Portlandzemente sind z.B. in [122] zu finden.

Die räumliche Anordnung der Zementpartikel im Zementleim ist ein Ausgangspunkt für die Struktursimulation in Hydratationsmodellen. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 3 genauer behandelt.

2.3.3 Einfluss von Temperatur und Feuchte

Der Einfluss der Temperatur auf die Hydratationsgeschwindigkeit ist beträchtlich. Wird die Hydratation vereinfachend als eine chemische Reaktion aufgefasst, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit anhand des Fortschritts des Hydratationsgrades bestimmt werden [61]. Für eine bekannte Temperatur $T(t)$ lässt sich die zeitliche Entwicklung des Hydra-

2 Zementhydratation

tationsgrades mit Hilfe der Gleichung 2.33 mit den Modellparametern c_1 und t_k nach Jonasson abschätzen.

$$\alpha(t_e(T(t))) = \exp \left[- \left(\ln \left(1 + \frac{t_e(T(t))}{t_k} \right) \right)^{c_1} \right] \quad (2.33)$$

Die Reife t_e stellt eine um die Temperatur korrigierte zeitliche Basis der Reaktion dar. Sie kann mit Hilfe eines Ansatzes nach Arrhenius und Freiesleben Hansen bestimmt werden (Gl. 2.34).

$$t_e(t, T(t)) = \int_0^t \exp \left(\frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{Ref}}} - \frac{1}{T(t)} \right] \right) dt \quad (2.34)$$

Die Temperatur T_{Ref} ist eine Referenztemperatur, bei der die Reife $t_e(t)$ gleich der Zeit t ist. Diese Temperatur beträgt unter standardisierten Lagerungsbedingungen beispielsweise 283,25 K. Die beide Gleichungen umfassende, makroskopische Beschreibung des zeitlichen Hydratationsverlaufs beinhaltet einen Ansatz zur Berücksichtigung der Prozesstemperatur, welcher der folgenden Form nach Arrhenius ähnelt:

$$k_r = k_m \cdot \exp \left(- \frac{E_A}{RT} \right). \quad (2.35)$$

Es handelt um einen reaktionskinetischen Ansatz. Die Reaktionskonstante k_r und eine maximale Reaktionskonstante k_m werden durch die Berücksichtigung der Aktivierungsenergie E_A mit der Prozesstemperatur gekoppelt (s. z.B. [14]). Ähnliche Beschreibungen existieren auch für die Abschätzung der zeitlichen Entwicklung von mechanischen Eigenschaften des Betons. Weitergehend sind im Modell Teilsätze zu finden, die zur Berücksichtigung von Reaktionstypen, wie Keimbildung und diffusionsgesteuerten Prozessen, geeignet sind (z.B. [128]).

Das makroskopische Modell zeigt einige Einschränkungen. Parameter der Hydratation, wie Wasserzementwert, Zementkomposition und Mahlfineinheit, werden in den Modellfreiwerten nicht direkt berücksichtigt. Untersuchungen zur Quantifizierung des Einflusses dieser Größen auf die Freiwerte können nur mit mäßigem Erfolg durchgeführt werden [74, 48, 73].

Eine Beschreibung des Temperatureinflusses auf makroskopisch messbare Größen kann mit dem Konzept der Aktivierungsenergie erfolgen. Die Prozesstemperatur beeinflusst die Teilprozesse der Hydratation unterschiedlich. Es ist daher unsicher, ein auf makroskopische Eigenschaften geschärftes Modell auf die Strukturbildung anzuwenden. Auch wenn direkt messbare Größen bei unterschiedlichen Erhärtungstemperaturen verglichen werden können und mit Hilfe einer jeweils zu bestimmenden Aktivierungsenergie der Einfluss der Temperatur auf die Entwicklung dieser Eigenschaft zu modellieren ist, so ist nicht zwangsläufig von einer gleichen Struktur bei gleichen Eigenschaften auszugehen.

In [29] wird ein Modell vorgestellt, welches die Reaktion der wichtigsten Phasenbestandteile getrennt erfasst. Auf der Basis der Avrami-Gleichung werden den Phasen unterschiedliche Reaktionstypen bzw. Reaktionsordnungen zugeordnet und die Temperaturabhängigkeit durch eine reaktions- bzw. phasenspezifische Aktivierungsenergie ermittelt. D'Aloia ermittelt aus den Teilprozessen die freiwerdende Wärme und fasst diese zu einem Modellprozess der Hydratation mit einer resultierenden hydratationsgradabhängigen Aktivierungsenergie zusammen. Die beobachteten Unsicherheiten im Modell werden auf den experimentell nicht exakt bestimmbareren Hydratationsgrad und die Beeinflussung der Hydratation durch Nebenreaktionen (Sulfate, Alkalien, Gips) zurückgeführt. Zur Erweiterung und Verbesserung des Modells sollten Mahlfeinheit, Partikelgrößenverteilung und mikrostrukturelle Aspekte einbezogen werden, diese Parameter beeinflussen den Hydratationsverlauf erheblich [29].

Mit Hilfe des hydratationsgradabhängigen Werkstoffmodells [75] werden mechanische Eigenschaften von Beton, wie Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und Druckfestigkeit, in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad beschrieben. Die mechanischen Eigenschaften werden direkt von der strukturellen Beschaffenheit des Betons bestimmt. Indirekt wird daher im hydratationsgradabhängigen Modell von näherungsweise ähnlicher Struktur bei gleichem Hydratationsgrad ausgegangen. Die gemessenen mechanischen Eigenschaften unterstützen diese Annahme [48, 78, 50]. Andere, auch mikrostrukturell basierte Untersuchungen, widersprechen jedoch diesem Bild.

Kjellsen [67] untersuchte u.a. den Einfluss der Erhärtungstemperatur auf die Druckfestigkeit von Mörteln. Die Ergebnisse zeigten einen signifikanten Abfall der Festigkeiten bei höheren Erhärtungstemperaturen ($20^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C}$) bei gleichem Hydratationsgrad. Bei geringeren Lagerungstemperaturen (5°C) war dieser Einfluss wesentlich geringer, eine Festigkeitssteigerung konnte festgestellt werden. Bis zu einem Hydratationsgrad von von 30 bis 40% bewirken Änderungen der Lagerungstemperatur keine wesentlichen Unterschiede in der Druckfestigkeit. Bei nicht isothermer Lagerung wirken sich Temperaturerhöhungen über 20°C ab Hydratationsgraden von etwa 30% festigkeitsmindernd aus.

Als mögliche Ursache gibt Kjellsen temperaturabhängige Änderungen der (räumlichen) CSH-Verteilung in den Produkten zu mittleren und späten Phase der Hydratation an und weist darauf hin, dass die gemessenen Festigkeiten auch von Temperaturspannungen beeinflusst werden [65, 64]. Weitere Untersuchungen mit Hilfe von Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (BEI) unterstützen die Vermutung, dass die Ursachen in mikrostrukturellen Veränderungen zu finden sind. Die CSH-Verteilung wird bei geringen Hydratationsgraden ($< 30\%$) nicht von der Temperatur beeinflusst. Ein Grund wird in der relativ freien Bewegung der Ionen durch die Matrix vermutet. Bei hohen Temperaturen (50°C) sind die CSH-Phasen inhomogener verteilt, als dies bei geringeren Temperaturen der Fall ist. Es zeigen sich erhöhte Porenvolumen in den äußeren Produkten im Bereich von 0,25 bis $1,25\ \mu\text{m}$. Kjellsen schließt

2 Zementhydratation

daraus, dass die Produktbildung bei höheren Temperaturen vorzugsweise topochemisch erfolgt. Bei Temperaturen von 20°C wurden zu frühen und mittleren Hydratationsgraden ausgeprägte Hadley-Grains beobachtet – ein Anzeichen für die bevorzugte Bildung von Produkten aus der Lösung. Die Hadley-Grains werden bei höheren Temperaturen durch dichtere innere Produkte zugesetzt. Sie sind daher undeutlicher ausgeprägt. Beide Untersuchungsmethoden, MIP und BEI, zeigten die Vergrößerung der Mikrostruktur mit zunehmender Temperatur. Auf die Schwächen der MIP wird in Abschnitt 5.4 hingewiesen.

Kjellsen nutzte die Menge an chemisch gebundenem Wasser zur Bestimmung des Hydratationsgrades. Diese und die Menge an nicht hydratisiertem Zement wurden im untersuchten Temperaturbereich von 5°C und 50°C nicht beeinflusst.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen werden in [66] analysiert. Die Form des entstehenden festen Kalziumhydroxids wird bei niedrigen Temperaturen als kristallin und plattig, bei höheren Temperaturen als eher kompakt und klumpig beschrieben. Da es bereits zu frühen Stadien der Hydratation entsteht, bleibt die Form während des Prozesses erhalten. Die hüllenförmige Struktur der Hydratationsprodukte ist bei hohen Erhärtungstemperaturen (50°C) deutlicher ausgeprägt und bei geringen Temperaturen (5°C) wenig erkennbar. In [125] wird als Ursache für die Bildung dichter Produktschichten bei hohen Temperaturen eine hohe Hydratationsrate genannt. Die Produkte werden verstärkt in der Nähe der Zementkörner gebildet und können nicht ausreichend abtransportiert werden.

Die Feuchte beeinflusst das Reaktionsverhalten erheblich. Schon bei geringfügigem Abfall der Feuchte leeren sich die größeren Kapillarporen und die Hydratation verlangsamt sich. Es gibt keine Hinweise darauf, dass sich der Charakter der Reaktionen selbst ändert, da sich die Anteile von gebundenem Wasser und umgesetzter Zementmenge nicht ändern. Es wird daher angenommen, dass die chemische Zusammensetzung der Produkte von der Feuchte nicht beeinflusst wird [98]. Thomas und Jennings untersuchten den Einfluss der Temperatur auf die Mikrostruktur von z.T. erhärtetem Zementstein. Sie stellten fest, dass eine Wärmebehandlung bei 60°C die Porenstruktur bereits vergrößert. Im Gegensatz zu Parrott wird für die Verdichtung der Hydratationsprodukte eine Verringerung des Anteils an gebundenem Wasser in den CSH-Phasen als Ursache vermutet [118].

Bei teilweiser Sättigung stehen geleerte Kapillarporen als Transport- und Reaktionsraum nicht mehr zur Verfügung. Es zeigt sich eine Verringerung der Porenradienteile unterhalb von 4 nm bzw. 37 nm [98, 99]. Hierfür werden der Fortschritt der Hydratation in den kleinen noch wassergefüllten Poren und ein teilweiser Zusammenbruch der Struktur infolge der Austrocknung verantwortlich gemacht. Verallgemeinert führt eine frühe Austrocknung oder die Hydratation unter nur teilweise gesättigten Bedingungen zu einer Verschiebung der Porenradienverteilung zu den größeren Kapillarporen hin, also zu einer Vergrößerung und Inhomogenisierung der Struktur.

Die Beeinflussung der Struktur reicht einige Zentimeter tief von der trocknenden Ober-

fläche in Probekörper aus Mörtel und Beton. Parrott gibt eine empirische Beziehung zur Berücksichtigung der Feuchte auf den Hydratationsfortschritt an. Dabei handelt es sich um die rechnerische Abminderung der Hydratationsrate bei sinkender Feuchte φ durch einen Faktor, der erst bei Feuchten von unter 55% einen totalen Stillstand der Hydratation bewirkt [98]. In [10] wird darauf hingewiesen, dass eine Absenkung der Feuchte auf 90% nach 6 bis 12 h den Hydratationsprozess effektiv beenden kann, da das verbliebene Kapillarwasser verdunstet wird. Bei feuchtebezogenen Angaben stellt sich stets die Frage, ob die Feuchte im Porenraum oder in der Umgebung gemessen wird, da das Erreichen der Ausgleichsfeuchte im Probekörper verzögert eintreten wird. Aus praktischer Sicht wird daher eine feuchtegesättigte Nachbehandlung empfohlen, bis die Kapillarporen nur wenig zusammenhängende Bereiche bilden und die äußere Nachbehandlung nur noch oberflächlich wirksam werden kann.

Experimentell sind Beobachtungen des Feuchteinflusses auf die Hydratation nur schwierig durchzuführen, da sich der Feuchte-transport, die Feuchtespeicherung und die Strukturbildung gegenseitig beeinflussen. Zusätzlich auftretende Karbonatisierung verändert die Porenstruktur der Proben erheblich [99]. Die Auswirkungen von teilweiser Austrocknung und Wiederbefeuchtung auf die Porosität und den weiteren Verlauf der Hydratation sind nur unzureichend geklärt.

2.4 Porenstruktur und Modelle

2.4.1 Porengrößen

Powers und Brownard unterscheiden in ihren Betrachtungen des Zementsteins die Gel- und Kapillarporosität [101]. Luftporen und Verdichtungs-poren folgen in der Größe nach aufsteigenden Reihe. Diese Klassifizierung der Poren nach der Größe ist unscharf, da die Bereiche fließend ineinander übergehen. Dennoch ist eine Festlegung üblich. Nach der IUPAC¹ werden Mikroporen ($\varnothing < 2$ nm), Mesoporen ($2 \text{ nm} < \varnothing < 50$ nm) und Makroporen ($\varnothing > 50$ nm) unterschieden. Diese Unterscheidung erfolgt weniger nach physikalischen Gesichtspunkten, sondern nach den Grenzen der angewandten Untersuchungsmethoden. Eine Zusammenstellung von Größenbereichen, Untersuchungsmethoden und deren Prinzipien ist in [106] zu finden. Je nach Vorgehensweise und Auswertung können direkte (bildgebende) und indirekte Verfahren (z.B. Quecksilberdruckporosimetrie oder Adsorptionsmessungen) unterschieden werden. Die unterschiedlichen Verfahren liefern Ergebnisse, die sich gegenseitig ergänzen, jedoch selten ersetzen können. Zur Interpretation der Messergebnisse bei indirekten Verfahren sind oftmals Annahmen oder Strukturmodelle notwendig. Bildgebende Verfahren erfassen die Struktur oftmals nur zweidimensional

¹International Union of Pure and Applied Physics

2 Zementhydratation

und sind auflösungsbedingt in der Größe beschränkt. Je nach Porendurchmesser oder näherungsweise bestimmtem hydraulischen Radius r_h bestimmen unterschiedliche Mechanismen die Eigenschaften des porösen Mediums. Setzer klassifiziert die Poren im Beton nach dem hydraulischen Radius und der Beweglichkeit bzw. dem Gefrierpunkt des darin enthaltenen Wassers (Tab. 2.8).

Tab. 2.8: Porengrößeneinteilung (nach Stark [111])

| | Mikro- gelporen | Meso- gelporen | Mikro- kapillaren | Meso- kapillaren | Makro- kapillaren | Grob- poren |
|-------|--------------------|-------------------|------------------------------|---|------------------------------|----------------|
| r_h | < 1 nm | 1 nm ... 30 nm | 30 nm ... 1 μm | 1 μm ... 30 μm | 30 μm ... 1 mm | > 1 mm |

2.4.2 Gelporosität

Powers und Brownyard geben auf der Grundlage von Sorptionsmessungen und Porositäten einen mittleren hydraulischen Radius der Gelporen mit 1 nm an. Der hydraulische Radius r_h wird nach Gleichung 2.36 aus der volumenbezogenen spezifischen Oberfläche S_p der Gelporen und der Gelporosität Φ_g bestimmt. Werden vereinfachend elliptische oder kreisförmige Porenquerschnitte angenommen, so liegt der Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 4 nm.

$$r_h = \frac{\Phi_g}{S_p} \quad (2.36)$$

Die Gelporosität wurde von Powers & Brownyard aus der Menge des in den Gelporen gebundenen Wassers bestimmt (Gl. 2.25). Die spezifische Oberfläche der Gelporen wurde aus Wasserdampfsorptionmessungen mit Hilfe der BET-Theorie berechnet. Die Messergebnisse für die spezifische Oberfläche sind von der Messmethode beeinflusst und liefern signifikant unterschiedliche Werte, daher ist die Berechnung von Porenradien oder ersatzweise hydraulischen Radien aus der Oberfläche und dem Porenvolumen unter Beachtung der Messmethode, der Probenherstellung und Probenvorbereitung zu interpretieren. Die Oberfläche des Zementsteins wird mit Adsorptionsmessungen, SAXS, SANS und NMR-Techniken untersucht. Vergleiche der Methoden und Ergebnisse sind z.B. in [119, 95] zu finden. Die durch Wasseradsorption gemessene spezifische Oberfläche sinkt mit steigender Erhärtungstemperatur leicht ab [97]. In [96] wird eine Abnahme der Oberfläche um 20% bei einer Erhärtungstemperatur von 90°C im Vergleich zu 20°C bestimmt. Diese Feststellung unterstützt die Annahme von einer Vergrößerung der Porenstruktur bei erhöhten Erhärtungstemperaturen. Durch die Feuchteänderungen quillt bzw. schwindet der Zementstein, Anteile der Gelporosität öffnen bzw. schließen sich für eine Belegung mit Wasser. Entsprechend werden bei geringeren Feuchten auch kleinere spezifische Oberflächen gemessen [123]. Näherungsweise kann von einer Oberfläche S_g von 200 m² je Gramm

trockener Produktmasse des Portlandzements ausgegangen werden [119, 40]. Dieser Wert wird durch Wasseradsorptionsmessungen [119] und SAXS [123] unterstützt. Stickstoffadsorptionsmessungen zeigen einen deutlichen Einfluss des Wasserzementwertes auf das Ergebnis und liefern stets kleinere Werte als die Wasserasorption. Als Grund wird angenommen, dass die feinere Gelporenstruktur für N_2 -Moleküle eine geringere Erreichbarkeit aufweist. Dies gilt insbesondere für die Poren der inneren Produkte und für Teile der äußeren Produkte, von denen angenommen wird, dass sie durch N_2 überhaupt nicht erreicht werden. [58, 59, 95, 60].

Unter Verwendung der massebezogenen Oberfläche der trockenen Produkte S_g kann im Vergleich zu dem von Powers & Brownyard berechneten Wert ein mittlerer hydraulischer Radius r_h der Gelporen abgeschätzt werden (Gl. 2.37), indem S_g in die volumenbezogenen Oberfläche S_p der Gelporen übertragen wird.

$$r_h = \frac{\Phi_g}{S_p} = \frac{\Phi_g}{S_g \varrho_p (1 - \Phi_g)} \quad (2.37)$$

Die Dichte des unporösen Gels ϱ_p beträgt näherungsweise $2,0 \text{ g/cm}^3$, die Gelporosität überschläglich 28%. Es ergibt sich ein hydraulischer Radius von etwa 1 nm, der mit dem Wert von Powers und Brownyard identisch ist.

Eine andere Möglichkeit der Abschätzung des Porenradius kann auf der Basis der Gleichung von Kelvin/Thomson (Gl. 2.38) erfolgen [101, 14, 113]. Die Beziehung stellt den Zusammenhang zwischen dem Grenzzradius der gefüllten Poren und dem Relativpartialdruck her. Sie wird für die Modellierung der Sorptionsisotherme im Bereich der Kapillarkondensation genutzt.

$$\ln \left(\frac{p}{p_s} \right) = - \frac{2 \sigma}{\varrho R T r_k} \quad (2.38)$$

p ... Dampfdruck über der Oberfläche des Fluids

p_s ... Sättigungsdampfdruck

σ ... Oberflächenspannung des Fluids

mit ϱ ... Dichte des Fluids

R ... spezifische Gaskonstante

T ... Temperatur

r_k ... Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche ($r_k > 0$)

Der Krümmungsradius r_k der Flüssigkeitsoberfläche wird häufig sphärisch angenommen. Im allgemeinen Fall kann der Wert aus den Hauptkrümmungsradien unter Berücksichtigung des Randwinkels bestimmt werden [88]. Die Gültigkeit dieser Näherung ist beschränkt. In [88] wird der Größenbereich mit 1 nm bis 100 nm angegeben. Unterhalb dieses Bereiches bestimmt die Physisorption das hygrische Verhalten. Oberhalb des Bereiches kann nicht mehr von sphärischen Oberflächen ausgegangen werden. Für die Anwendung

2 Zementhydratation

der Kelvin-Gleichung werden oft zylindrische Poren angenommen. Diese Notwendigkeit besteht, da die Berücksichtigung realer Porengeometrien zu kompliziert ist und nur in wenigen Fällen ausreichend Informationen vorliegen.

Powers und Brownard bestimmten die relative Feuchte, bei der die Gelporen gesättigt sind, mit etwa 45%. Unter der Annahme zylindrischer Gelporen ergibt sich ein Grenz-durchmesser von 2,7 nm (s. auch [16]). Die Oberflächenspannung des Wassers kann mit $\sigma = 72,6 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}^2$ angenommen werden. Bei von Wasser nahezu vollständig benetzbaren Stoffen wird vereinfachend von einem Randwinkel $\theta = 0^\circ$ ausgegangen.

Die Rechnung weist hinsichtlich der Annahmen einige Unsicherheiten auf. Die Oberflächenspannung der Porenlösung wird gleich der von reinem Wasser gesetzt, der Randwinkel des Meniskus wird sowohl von der Oberflächenspannung des Fluids, als auch von der des Festkörpers und dem Gas bestimmt. Der Randwinkel ist stark von lokalen Rauigkeiten des Festkörpers beeinflusst. Nach [88, 77] ist die Anwendung der Kelvin-Gleichung auf die vorliegenden Porenradien und Feuchten nur eingeschränkt möglich. Die Werte liegen an der unteren Grenze des Gültigkeitsbereiches. Eine grobe Näherung stellt zudem die Annahme von zylinderischen Porengeometrien dar. Richartz und Locher [81, 103] beschreiben die Form der Hydratationsprodukte als tafelig, faserig oder als aufgerollte röhrenförmige Schichten. Entsprechend der Form und der Größe der Hydratationsprodukte, speziell der CSH-Phasen (ca. 5 nm-100 nm), ist auch der Zwischenraum nicht einheitlich. Es ergibt sich für die Poren des Zementsteins eine kontinuierliche Größenverteilung. Eine Vorstellung der Gelstruktur und des gebundenen Wassers liefert Abbildung 2.5 von Feldman und Sereda [38].

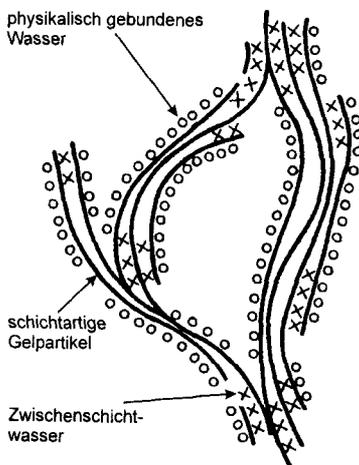


Abb. 2.5: Strukturmodell des Zementgels (nach [38])

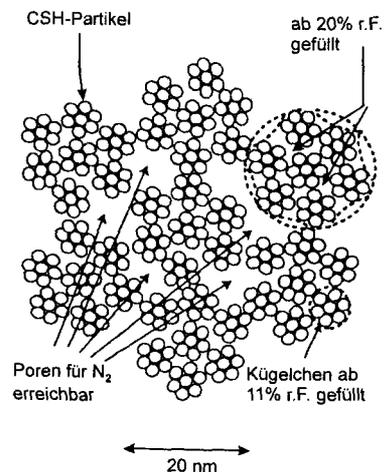


Abb. 2.6: Strukturmodell der äußeren Produkte des CSH-Gels (nach [58])

Thomas et al. untersuchten die Oberfläche des Zementsteins mit Hilfe von SANS [120]. Die Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass zwei unterschiedliche CSH-Formen in den Produkten existieren. Eine Form mit hoher Oberfläche, welche sich im freien Porenraum bildet und eine zweite mit niedriger Oberfläche, welche als inneres Produkt interpretiert werden kann. In [58] wird ein Kolloid-Modell für das CSH-Gel, getrennt nach äußeren und inneren Produkten, aufgestellt (s. Abb. 2.6). Das fraktale Strukturmodell für die inneren Produkte entsteht auf der Basis von gemessenen Oberflächen und Dichten und setzt das Gel aus sphärischen Grundpartikeln zusammen, welche durch Clusterbildung jeweils die Poren- und Oberflächenstruktur der nächsten Größenebene bilden. Die Idee, die Feststoffe als Kugeln aufzufassen deren Zwischenräume den Porenraum bilden, geht auf die Arbeiten von Powers und Brownard zurück. Das Kolloid-Strukturmodell wird in [59] aufgegriffen, um die Viskoelastizität, Alterungsvorgänge und das Schwinden zu erklären.

2.4.3 Kapillarporen

Der Gelporenbereich geht mit zunehmendem Porenradius in den kapillarporösen Bereich über. Die Frage nach einer scharfen Grenze kann auf der Basis der physikalischen Poreneigenschaften (z.B. Feuchteaufnahme) nicht beantwortet werden, da die Eigenschaften fließend ineinander übergehen. Die Annahme eines Porenradius beruht, wie schon für die Gelporen, auf der Vorstellung eines vereinfachten Porenmodells. In [70] wird die Grenze zwischen Gel- und Kapillarporosität bei einem Porenradius von 1 nm gezogen. Zum Teil bestimmen die technischen Grenzen der Untersuchungsmethode die Wahl/Festlegung des Grenzdurchmessers. Im unteren Bereich der Kapillarporen werden indirekte Verfahren (z.B. MIP) angewandt, im oberen Bereich ($>0,1 \mu\text{m}$) kommen direkte, bildgebende Verfahren zum Einsatz (z.B. Rasterelektronenmikroskopie). Die Auswertung der MIP erfolgt auf Basis der Washburn-Gleichung (Gl. 2.39), welche den aufgebrachtten Druck p und den für das Quecksilber zu erreichenden Poreneintrittsradius r unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung des Quecksilbers σ und des Randwinkels θ in Beziehung setzt.

$$r = -2 \frac{\sigma \cos \theta}{p} \quad (2.39)$$

Die Fehler und Einschränkungen der MIP sind bekannt, zahlreiche Autoren weisen auf die Schwächen hinsichtlich der Erreichbarkeit von Flaschenhalsporen, der angenommenen Porenform und auf die eventuelle Zerstörung der Mikrostruktur durch den aufgebrachtten Druck hin. Die Probenvorbereitung, die Trocknung oder ein eventuelles Abstoppen der Hydratation beeinflussen die Ergebnisse nicht unwesentlich. Bildgebende Verfahren liefern eine bessere Vorstellung von der wirklichen Porengeometrie, bedürfen aber auch der Probenvorbereitung. Sie sind in der Auflösung und im erfassbaren Probenausschnitt eingeschränkter als die integrativen indirekten Messverfahren. Auf die MIP wird bei der Erläuterung der experimentellen Arbeiten eingegangen (s. Abs. 5.4).

2.4.4 Porenmodelle

Porenmodelle beschreiben die Geometrie und Eigenschaften der einzelnen Poren und die Verknüpfung der Poren zu einem Netzwerk. Die gewählte Form wird den Zielsetzungen des Modells angepasst. Die zu modellierenden physikalischen Eigenschaften, beispielsweise Transportparameter oder Leitfähigkeit eines Porensystems, können zumeist nur an vereinfachenden Modellen bestimmt werden. Näherungen, wie die Unterstellung von zylindrischen Poren, sind weitgehend akzeptiert und die Grundlage der Anwendung von einfachen Beziehungen, wie der Kelvin- oder Washburn-Gleichung. An Hinweisen darauf, dass die Modelle die wirkliche Geometrie oder Struktur nur näherungsweise darstellen, fehlt es in der Literatur nicht.

In [124] wird ein hierarchisches Strukturmodell zur Simulation der Quecksilberdruckporosimetrie vorgestellt. Mit Hilfe dieses Modells kann die Erreichbarkeit der Kapillarporen und die Auswirkung auf das Ergebnis der MIP erfasst werden. Die Poren werden im Gittermodell als Zylinder unterschiedlichen Durchmessers dargestellt, welche an den Gitterpunkten miteinander verbunden sind. Derartige Modelle werden als Netzwerkmodelle bezeichnet. Sie finden auch bei der Simulation von Transportvorgängen im Boden Verwendung [20]. Es werden zwei Vorgehensweisen bei der Modellierung von porösen Materialien auf der strukturellen Ebene eingeschlagen: die Idealisierung des Festkörpers (z.B. [43]) oder die Idealisierung des Porenraums durch mathematisch einfacher zu beschreibende Objekte. Einige Modellansätze zur Beschreibung der Struktur und der darin ablaufenden Transportprozesse werden in [32] vorgestellt.

Neben den Strukturmodellen existieren Ansätze zur Beschreibung der Porenradienverteilung auf der Basis von Verteilungs- oder Dichtefunktionen. Dabei werden die Ergebnisse der MIP oder anderer Verfahren mit statistischen Mitteln untersucht und durch Summen (Gl. 2.40) oder auch einfache Verteilungen approximiert [104].

$$\Phi(r) = \sum_i f_i \log n(r_i, \sigma_i) \quad (2.40)$$

In der Gleichung 2.40 wird die resultierende Porenradienverteilung durch logarithmische Normalverteilungen ($\log n$) angenähert. Die r_i sind die Erwartungswerte, die σ_i stellen die Varianzen der mit dem Wichtungsfaktor f_i beteiligten Verteilungen dar.

3 Strukturmodelle für Zementstein

Im diesem Kapitel werden existierende Hydratations- und Strukturmodelle vorgestellt. Diese Modelle, welche die Bildung der Struktur des Zementsteins während der Hydratation beschreiben, verbinden Modelle zur Morphologie der Mikrostruktur und kinetische Ansätze zum Fortschritt der Teilreaktionen. Die hier vorgestellten Beschreibungen unterscheiden sich sowohl in der Erfassung der Hydratation, als auch in der damit z.T. verbundenen Strukturabbildung. Bevor im Kapitel 4 das hier entwickelte Hydratations- und Strukturmodell beschrieben wird, sollen zunächst die verbreiteten, bereits existierenden Modelle und ihre Eigenschaften kurz vorgestellt werden. Sie unterscheiden sich von den zumeist rein makroskopischen, oft phänomenologischen Hydratationsmodellen durch eine gleichzeitige direkte Berücksichtigung von Eingangsgrößen, wie Partikelgröße und -anordnung des Zementes, des Wasserzementwertes und der mineralogischen Zementkomposition.

Schlüßler [105] beschreibt Möglichkeiten der Modellierung des zeitlichen Hydratationsverlaufs, welche sich auf die genauere Erfassung des Charakters der Reaktionen auf der Basis von adäquaten mathematischen Beschreibungen konzentrieren, ohne eine Strukturdarstellung zu liefern.

In [41] wird ein numerisches Reaktions-Diffusions-Modell in diskreten Elementen (2D) und Zeitschritten vorgestellt. Das Modell beschränkt sich auf die Hydratation von C_3S unter gesättigten Bedingungen. Die einzelnen Volumenelemente werden einem Schlibbild entsprechend mit C_3S oder Wasser initialisiert. Die Hydratation wird mit Berücksichtigung der Auflösung von C_3S , der Ausfällung und Auflösung von CSH und CH formuliert. Die Kinetik der Teilprozesse wird auf Grundlage der stöchiometrischen Gleichungen und zugehörigen Reaktionskonstanten beschrieben. Der Austausch von Ionen zwischen Nachbar-elementen geschieht durch Diffusion und kann mit Hilfe eines Diffusionswiderstandes und dem Konzentrationsgefälle rechnerisch bestimmt werden. Wasser und feste Stoffe werden nicht transportiert. Beim Transport werden konvektive Effekte, welche bei hohen Ionenkonzentrationen speziell an der Oberfläche des C_3S auftreten können, durch die übliche Diffusionsgleichung nicht berücksichtigt. Infolge der Produktbildung und der Auflösung kommt es zu Volumenänderungen. Diese Volumenänderung bedingen advective Ionentransporte, welche die Konzentration in den Zellen verändern. Durch das relativ geringe molare Volumen des Zementes ist dieser Transport im Vergleich zur Diffusion uneffektiv [41] und wird daher nicht berücksichtigt.

Ein ungelöstes Problem in der vorliegenden Form des Modell liegt in der Bestimmung der Freiwerte. Zum Teil konnte diese anhand von experimentellen Untersuchungen aus anderen Quellen gewonnen werden. Die Reaktionskonstanten der drei Teilprozesse konnten nicht anhand der Daten bestimmt werden. Hier liegt den Autoren zufolge eine der Hauptursachen für die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Hydratationsverläufen. Die berechneten Volumenanteile – Zement, CSH, CH – der einzelnen Zellen können als Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines der beteiligten Stoffe gedeutet werden. Anhand der Ergebnisse werden keine Ableitungen zur Charakterisierung der Mikrostruktur unternommen.

Besonders hervorzuheben sind zwei weitgehend anerkannte, komplexe Modelle, die in ihrem Ansatz auch die Basis einiger weiterer Hydratationsmodelle darstellen. Die Grundideen beruhen auf zwei verschiedenen Prinzipien. Das pixel-/voxelorientierte Modell CEMHYD3D kann als zellulärer Automat beschrieben werden. Das Modell HYMOSTRUC bildet die Hydratation von kugeligen Zementpartikeln auf der Basis eines Kern-Schalen-Modells ab. Beide Modelle wurden in der Vergangenheit auf verschiedenste Problemstellungen angepasst und werden auch heute noch erweitert. Sie sollen genauer vorgestellt werden.

3.1 Der zelluläre Automat CEMHYD3D

CEMHYD3D (Garboczi, Bentz et al. [45, 5, 7]) wurde am amerikanischen NIST entwickelt. Es basiert auf der computergestützten Darstellung des Zementsteingefüges in Pixeln (2D) oder sogenannten Voxeln (3D) - das sind diskrete Volumenelemente, angeordnet in einem zwei- oder dreidimensionalen Gitter, welche die unterschiedlichen Phasenbestandteile des Zementes und der Hydratationsprodukte im Zementstein darstellen. Der Status zu Beginn der Hydratation wird, von einer zufälligen Verteilung der Zementpartikel ausgehend, anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und auch mit Hilfe der Röntgentechnik hinsichtlich der vorherrschenden Partikelform und der Phasenbestandteile korrigiert. Das Gitter umfasst üblicherweise 100-200 Elemente pro Kante, wobei die Elemente Kantenlängen um 1 μm haben. Es wird periodisch über die Ränder fortgesetzt. Das Modell arbeitet mit Partikeln von Größenordnung der Pixel und somit nicht auf molekularer Ebene. Das Grundprinzip kann verkürzt wie folgt beschrieben werden:

Von den Zementoberflächen löst sich bei Kontakt mit Wasser Material, Ionen werden in der Lösung freigesetzt. Die Ionen diffundieren durch den wassergefüllten Porenraum und reagieren zu den Produkten. Dabei entstehen unterschiedliche Produktformen. Amorphes CSH entsteht an der ursprünglichen Oberfläche der Zementpartikel und mehr kristalline Produkte (wie z.B. CH) bilden sich im freien Porenraum durch Keimbildung und Wachstum.

Im Modell löst sich ein „Zement-Pixel“ von der Oberfläche und vollführt zufällige Bewegungen von Pixel zu Pixel im verfügbaren Porenraum bis eine Reaktion geschieht. Das Oberflächenprodukt entsteht an der Stelle, an der das Pixel gelöst wurde. Aus der Lösung im freien Porenraum wird der zweite Produktanteil gebildet. Die Bewegungen und Reaktionen erfolgen nach vordefinierten Regeln. Die Regeln repräsentieren vereinfachend Vorgänge und Reaktionen, welche während der Hydratation ablaufen. Der Volumenverlust durch chemisches Schwinden wird durch die Generierung leerer Pixel berücksichtigt. Die Hydratation kommt zum Stillstand, wenn die Zementpartikel vom Produkt umschlossen sind und keine Lösung mehr stattfinden kann.

Die Ausrichtung des CEMHYD-Rechenmodells liegt in einer Erfassung der chemischen Vorgänge und der damit verbundenen Strukturbildung. Der räumliche Auflösungsbereich der Poren wird durch die Größe der Voxel vorgegeben und erfasst die wirkliche Produktmorphologie nicht. Ursprünglich wurde das Simulationswerkzeug zur Zementoptimierung entwickelt.

3.2 Kern-Schalen-Modelle

Kern-Schalen-Modelle beschreiben die Hydratation von kugeligen Zementpartikeln. In [72] werden theoretische Überlegungen zur Modellierung des Hydratationsgeschehens an sphärischen Zementpartikeln vorgestellt. Sie konzentrieren sich auf die Beschreibung der einzelnen Hydratationsstufen unter Beachtung der dominierenden physikalisch-chemischen Prozesse. Die Ansätze sind zum Teil in den später entwickelten numerischen Modellen wiederzufinden. Die Grundzüge können anhand eines einzelnen Partikels auch ohne Beachtung der Interaktion mit benachbarten Zementpartikeln beschrieben werden. Hinweise auf die Berücksichtigung der Interaktion werden in [15, 115] gegeben.

Von der Oberfläche des unhydratisierten Zementkerns ausgehend, wächst die Schale der äußeren Produkte nach außen und eine Schale der inneren Produkte nach innen in den unhydratisierten Kern. Van Breugel beschreibt mit dem HYMOSTRUC-Modell [15] die Hydratation zunächst als Phasengrenzreaktion. Mit zunehmendem Wachstum der Produktschalen gelangt das Wasser langsamer an den unhydratisierten Kern. Ab einer bestimmten Dicke der Produktschichten wird die Reaktionsgeschwindigkeit von einem Diffusionsprozess gesteuert und verlangsamt sich mit weiterem Fortschritt der Hydratation.

Das Volumen der Produkte wird direkt aus der Menge des hydratisierten Zements abgeleitet. Das Verhältnis von Produkt zu Zement bleibt zeitlich konstant und ist von der Zusammensetzung der Klinkerphasen abhängig – die gebundene Wassermenge ist proportional zur umgesetzten Zementmenge. Die Ansätze hierzu können in Anlehnung an die Untersuchungen von Powers & Brownyard abgeleitet werden (s. Abschn. 2.2.1). Zwischen chemisch und physikalisch gebundenem Wasser muss nicht unterschieden werden. Es wird

3 Strukturmodelle für Zementstein

vereinfachend angenommen, dass beide Phasen gleichermaßen während der Hydratation gebunden werden. Das chemische Schwindvolumen wird als reduziertes Gelvolumen berücksichtigt und ist somit Teil des freien Porenraums.

Ein erstes numerisches Kern-Schalen-Modell wurde von Jennings und Johnson in [56] vorgestellt. Die kugeligen Zementpartikel werden zufällig im Volumen platziert. Überschneiden sich die Partikel, so werden diese auf einen freien Platz geschoben oder nach einer zweiten Möglichkeit eine neue zufällige Position gesucht. Im ersten Fall entstehen zum Teil Partikelanhäufungen, im Zweiten ein dispergiertes System. Die Hydratation wird in kleinen Rechenschritten partikelweise simuliert. Der unhydratisierte Kern wird im Durchmesser reduziert, poröse (innere) Produkte nehmen den Platz des Zements ein und weitere (äußere) Produkte erhöhen den Radius des Partikels. Zwei benachbarte Partikel können um den verfügbaren Platz konkurrieren. Sind die Rechenschritte klein genug, so kommt die sequentielle Berechnung der Partikel einer gleichzeitigen nahe. Überschneidende Produktvolumina können auf Bereiche mit freier Ausdehnung umgelagert werden. Die Hydratation stoppt, wenn das unhydratisierte Material verbraucht oder eine kritische Produktschichtdicke erreicht ist. Die Hydratationsrate wird üblicherweise von einem Diffusionsprozess abhängig gemacht. Die bestimmende Größe ist die Schichtdicke der Produkte.

Das HYMOSTRUC-Modell beschreibt die Strukturbildung während der Hydratation ausgehend von einer zufälligen Verteilung von kugeligen Zementpartikeln. Die Struktur der beiden Produktschichten wird als uniform und rein gelporös festgelegt. Das SPACE-Modell von Stroeven [115] stellt eine Weiterentwicklung des HYMOSTRUC-Modells dar. Die Formulierung des Hydratationsprozesses bleibt weitgehend erhalten. Er wird vereinfachend als heterogenes Reaktionsschema - Wasser + Zement \rightarrow Produkt - aufgefasst.

Die gegenseitige Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit durch benachbarte Partikel wird genauer erklärt. Stroeven unterscheidet die Mechanismen Wasseraufnahme, -entzug, -verknappung und -abschirmung durch teilweise oder ganz eingebettete Produkte bzw. unhydratisierte Kerne des Nachbarn sowie eine gegenseitige Produktüberschneidung und die Verringerung der aktiven reaktiven Oberfläche durch benachbarte Partikel. Die verfügbare und die insgesamt gebundene Wassermenge ist besonders unter versiegelten Bedingungen zu berücksichtigen, bei denen mit fortschreitender Hydratation zunehmend Wassermangel den Prozess zum Stillstand bringen kann. Im SPACE-Modell wird das Wasserangebot für jedes einzelne Partikel mit Hilfe einer weiteren konzentrisch angeordneten Schicht bestimmt, welche die Menge des jeweils gebundenen Wassers umfasst. Mit Hilfe dieser Schicht kann die Verfügbarkeit von freiem Wasser unter Berücksichtigung der konkurrierenden benachbarten Partikel modelliert werden.

In [15] wird auf die unterschiedliche Morphologie der Produkte infolge verschiedener Erhärtungstemperaturen eingegangen (s. Abschnitt 2.3.3). Die Temperaturabhängigkeit des

Prozesses und somit das veränderte Voranschreiten der Reaktionsfront in die Partikel kann auf Basis der Arrhenius-Funktion in Abhängigkeit von einer Aktivierungsenergie erfasst werden. Die genauen morphologischen Veränderungen werden dadurch nicht berücksichtigt. Auf der Grundlage von gemessenen Daten und der Feststellung: Je höher die Erhärtungstemperatur, je größer die Kapillarporosität bei gleichem Hydratationsgrad - empfiehlt van Breugel eine temperaturkorrigierte Modellierung des Verhältnisses von Produkt zu Zement. Bei höheren Erhärtungstemperaturen wird das Produkt dichter, es bleibt mehr freier Porenraum. Die Konsequenzen werden in zweifacher Hinsicht betrachtet. Dichtere Produkte bedeuten dünnere Produktschichten, die Diffusion durch die Produktschichten wird effektiver, die Reaktionsrate steigt. Andererseits stellen dichtere Produkte einen höheren Diffusionswiderstand dar, die Reaktionsrate sinkt. Mangels detaillierter, direkt anwendbarer Daten wird auf eine empirische Beziehung zur Berücksichtigung des Effekts zurückgegriffen.

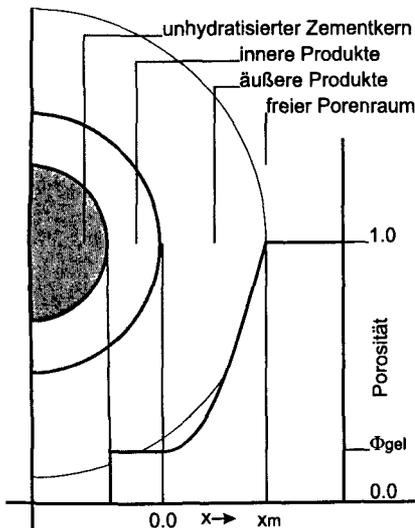


Abb. 3.1: Porositätsverteilung in inneren und äußeren Produkten im DUCOM-Modell [21]

Das DUCOM-Modell [21, 84] orientiert sich bei der Beschreibung der Struktur ebenfalls am Kern-Schalen-Modell, jedoch beschränkt sich die Betrachtung auf ein einzelnes Zementpartikel mittleren Durchmessers im kubischen Wasservolumen. Es ist zu vermuten, dass Interaktionen mit benachbarten Partikeln und der Einfluss der gesamten Partikelverteilung deshalb kaum wiedergegeben werden können. Im Gegensatz zu den zuvor geschilderten Ansätzen werden die inneren Produkte als rein gelporös und die äußeren Produkte nach außen hin mit steigender Porosität bis in den freien Porenraum berücksichtigt. Diese Betrachtung führt zu einer äußeren Produkthülle, welche sowohl die gelporösen Produkte als auch eine Kapillarporosität aufweist. Abbildung 3.1 stellt dieses Modell schematisch dar. Die Strukturbildung ist in DUCOM vom Hydratationsgrad abhängig.

3 Strukturmodelle für Zementstein

Die Porositätsverteilung $\Phi(x)$ an einer Stelle $0 \leq x \leq x_m$ in der äußeren Produktschicht kann durch die Potenzfunktion in Gleichung 3.1 beschrieben werden.

$$\Phi(x) = [\Phi(x = x_m) - \Phi(x = 0)] \left(\frac{x}{x_m} \right)^n + \Phi(x = 0) \quad (3.1)$$

Für die Porosität der inneren Produkte $\Phi(x \leq 0)$ kann die Gelporosität angenommen werden. Die maximale Porosität der äußeren Produkte $\Phi(x = x_m)$ ist bei freier Ausdehnung im Porenraum 1,0, unter dem Einfluss benachbarter Partikel geringer. Der Exponent n kann nach [21] zur Berücksichtigung eines bestimmten Musters der Produktformation oder auch zur Berücksichtigung des Temperatureinflusses genutzt werden. In [21] wird vereinfachend $n = 1$ angenommen. Die Feststellung, dass das CSH nicht gleichförmig verteilt ist, wird speziell für den unteren Porenradienbereich in [57] durch Untersuchungen der messbaren spezifischen Oberfläche unterstützt. Jennings und Tennis vertreten die Ansicht, dass die Produkte in der Nähe des freien Porenraums (der Kapillarporosität) eine größere Porosität aufweisen und mit steigendem Abstand weniger zugänglich sind.

3.3 Vergleich der Modelle

Die Hydratationsmodelle können in Kern-Schalen-Modelle, welche wie HYMOSTRUC oder SPACE auf der Partikelebene arbeiten, und in Gittermodelle, welche die Struktur diskretisiert, oft anhand von Schlibbildern (CEMHYD3D) beschreiben, unterteilt werden. Gittermodelle sind in den Grenzen der Rechenaufösung in der Lage, Strukturinformationen zu liefern.

Die Modelle sind entsprechend ihrer Zielsetzung verschieden. Sie berücksichtigen aus diesem Grund Ausgangssituationen und Prozesse während der Hydratation in unterschiedlicher Art. Die Simulationsergebnisse sind vom Modellcharakter geprägt, deshalb eignen sich nicht alle Werkzeuge gleichermaßen zur Verfolgung spezieller Zielsetzungen - es existieren Stärken und Schwächen.

Die Kern-Schalen-Modelle auf der Partikelebene konzentrieren sich zumeist auf die Beschreibung der Kinetik. Sie sind gut geeignet, um beispielsweise die Auswirkungen der Partikelgröße zu untersuchen. Die strenge Aufteilung des Volumens in freien Porenraum, kompakte Produktschichten und unhydratisierten Zement, gestattet die Ermittlung von Kapillarporosität, Gelporosität und deren räumliche Verteilung auf einfache Weise. Die Ableitung von Porenradien und die Bestimmung des konnektiven Porenraums liefert dagegen widersprüchliche Ergebnisse im Vergleich mit anderen Simulationen oder Messungen [130]. Eine Ursache ist in der Darstellung der Produkte als kompakte, rein gelporöse Schicht zu finden. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die Porenstruktur und die Porenradien eine kontinuierliche Verteilung aufweisen (z.B. [56]). Die Verteilung der

Produkte sollte zur genaueren Beschreibung des Porenraums vielmehr diffuse Strukturen erfassen können. Dies ist in Übereinstimmung mit der Vorstellung, dass die Bildung der äußeren Produkte aus der Lösung im freien Porenraum erfolgt. Die partikelorientierte Darstellung macht die Ableitung physikalischer Größen, beispielsweise der Permeabilität, oder auch mechanischer Eigenschaften aus der Mikrostruktur schwierig.

Die gitterbasierten Modelle, beispielsweise CEMHYD3D, gestatten die Berücksichtigung nicht kugelliger Partikel verschiedenster Größe im Rahmen der Rechenaufösung. Mit der Ausrichtung von CEMHYD3D auf die Beschreibung der Kinetik, wird die Untersuchung unterschiedlicher Phasenzusammensetzungen möglich. Die Struktur wird im Gitter dargestellt und unterliegt so den Beschränkungen der Rechenaufösung. Weitergehende, an dieser Darstellung orientierte Simulationen, können physikalische Eigenschaften des Porenraumes relativ komfortabel untersuchen. Dazu gehören die Ermittlung der Konnektivität oder der Permeabilität. Die Struktur spiegelt mit einer diffusen Verteilung der Produkte die Produktbildung aus der Lösung wider und wird der experimentell vorgefundenen Situation – kontinuierlich verteilte Porenradien – gerechter. Durch die beschränkte räumliche Auflösung des Modells in der Größenordnung von 1 μm bleiben große Anteile der Kapillarporenradien unberücksichtigt bzw. werden den größeren, darstellbaren Radien zugerechnet. Aus diesem Grund können Parameter, die Prozesse beschreiben, welche hauptsächlich in kleineren Poren ablaufen, nicht sicher aus der Darstellung bestimmt werden.

Direkte Vergleiche der Strukturdarstellung der Modelle HYMOSTRUC und CEMHYD3D wurden in [130] angestellt. Die Unterschiede im dort speziell untersuchten Anteil des konnektiven Porenraums, können durch die jeweilig implementierten Ansätze zur Strukturbildung erklärt werden. Die als kompakt vorausgesetzte Produktbildung im HYMOSTRUC-Modell führt zu größeren, zusammenhängenden Porenanteilen als in den CEMHYD3D-Simulationen.

4 Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente

Im vorhergehenden Kapitel wurden existierende Modelle beschrieben, in diesem Kapitel wird das in dieser Arbeit entwickelte Hydratationsmodell vorgestellt. Dabei werden die Unterschiede, insbesondere in der Strukturabbildung, zu den anderen Modellen erklärt. Weitergehend wird die Beschreibung des Hydratationsprozesses erläutert, in welchen die Massen- und Volumenbilanz nach Powers und Brownyard (s. Abs. 2.2) und vereinfachend Ansätze zur Erfassung der Kinetik (Abs. 2.3) eingehen. Abschließend wird die Umsetzung in der FEM beschrieben.

4.1 Ziel und Modellansatz

Bisherige Modellierungen der Hydratation und der Strukturbildung im Zementstein beruhen z.T. auf der Annahme von kompakten Produktschichten um die hydratisierenden Zementpartikel. Diese Strukturbeschreibungen stoßen bei der Ableitung von Eigenschaften aus der simulierten Struktur, wie z.B. der Bestimmung von Porenradialverteilungen an ihre Grenzen. Ein anderes Modell löst sich von der Vorstellung einer kompakten Produktschicht und beschreibt die Vorgänge in einem räumlich-diskretisierten Gitter. Die resultierende diffuse Darstellung der entstehenden Produkte steht z.T. in Übereinstimmung mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Dieses Modell ist auf eine genauere Beschreibung der Kinetik ausgerichtet und an die Auflösung des Gitters gebunden. Diese liegt zum gegenwärtigen Zeitpunkt im Bereich um $1\ \mu\text{m}$.

Viele Prozesse laufen in den kleineren Kapillarporen unterhalb von $1\ \mu\text{m}$ ab oder werden maßgeblich von diesem Porenradialbereich bestimmt. Ein Großteil der Porosität des Zementsteins liegt in diesem Porenradialbereich vor. Aus diesem Grund ist es ein wesentliches Ziel der hier vorgestellten Arbeit, die Struktur über ein weiter gespanntes Porenradialspektrum zu modellieren, ohne diese in einem FE-Netz zu diskretisieren. Die Strukturbildung soll während der Hydratation unter Beachtung der wichtigsten erfassbaren Ausgangsparameter beschrieben werden. Mit dieser Ausrichtung wird eine genauere Beschreibung des sich bildenden Porenraums angestrebt, auf die detaillierte Erfassung der Reaktionskinetik muss verzichtet werden. Vielmehr dient die volumetrische Beschrei-

4 Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente

bung von Powers und Brownard der vereinfacht zusammengefassten Phasen: Zement, Produkt, Gel- und Kapillarporosität als Grundlage des Modells. Die chemische Komposition des Zementes wird daher nur verschmiert berücksichtigt und das Modell bleibt auf der Grundlage der vorliegenden Datenbasis auf Portlandzemente beschränkt. Die Modellierung erfolgt anhand eines repräsentativen Volumenelementes (RVE).

Der Hydratationsprozess wird anhand von Teilprozessen, welche die Auflösung bzw. Mobilisierung des unhydratisierten Zementes, dessen Transport und die Bildung der Reaktionsprodukte erfassen, beschrieben. Die Umsetzung erfolgt in einem dreidimensionalen räumlichen Gittermodell mit Hilfe der Finiten-Elemente-Methode. Das Modell ist somit zwar an eine Feinheit der Diskretisierung gebunden, ordnet aber das Volumen der Einzelemente nicht entweder dem Feststoff oder dem Porenraum zu. Die Elemente können somit gleichzeitig sowohl Zement als auch Produkt oder Poren enthalten. Somit wird eine dreidimensionale Information über die Porositätsverteilung geliefert, die keiner binären Zuordnung der Einzelemente – Porenraum oder Feststoff – entspricht. Eine derartige Information wird von einigen Autoren als Beschreibung des Porenraumes bevorzugt (z.B. [54, 13]).

Die in der Simulationsrechnung bestimmte Porositätsverteilung kann für unterschiedliche Hydratationsgrade bzw. Zeitpunkte in eine entsprechende Porenradienverteilung transformiert werden. Diese Transformation wird als Nachlaufrechnung unter Aufarbeitung der Simulationsergebnisse, der Nutzung von Messdaten der Quecksilberdruckporosimetrie und eines zur Verknüpfung dieser Daten notwendigen Beschreibungsansatzes möglich. Endergebnis ist somit eine Porositätsverteilung und eine räumlich vorliegende Porenradienverteilung, welche als Ausgangsmaterial zur weitergehenden Beschreibung von Eigenschaften des Porenraums und darin ablaufender Prozesse genutzt werden kann.

4.2 Teilmodelle

4.2.1 Beschreibung der Ausgangssituation

4.2.1.1 Partikelgrößen und Volumen

Der Ausgangszustand im kubischen RVE wird zu allererst vom Wasserzementwert und der Mahlfeinheit des Zementes bestimmt. Die Zementpartikel werden als kugelig und chemisch uniform angenommen. Das heißt, es wird nicht zwischen den mineralischen Komponenten unterschieden. Die Partikelgrößenverteilung des Zementes ist entscheidend für den Hydratationsverlauf und die entstehende Porenstruktur. Die Partikelgrößen können experimentell mit Hilfe der Lasergranulometrie bestimmt oder anhand von Literaturwerten abgeschätzt werden, wobei als Verteilungsfunktion mit guter Näherung die Rosin-

Rammler-Verteilung angenommen werden kann.

Die Größe des RVE wird unter Berücksichtigung des w/z -Wertes und der größten Partikeldurchmesser im Zement festgelegt, die im RVE platziert werden sollen. Kantnlängen um $100\ \mu\text{m}$ erfüllen für übliche Portlandzemente diese Bedingung bei gebräuchlichen w/z -Werten (auch in CEMHYD3D üblich). Die Wahl der notwendigen RVE-Größe bedeutet auch immer eine Abwägung von Rechenaufwand und Informationszugewinn. Ist die Größe des RVE festgelegt, werden dem w/z -Wert und der Partikelgrößenverteilung entsprechend Zementpartikel generiert. Masse, Volumen und damit auch die Anzahl der Partikel werden bestimmt.

Das gesamte Zementvolumen V_z im RVE beträgt:

$$V_z = V_{\text{RVE}} \frac{\varrho_w}{\varrho_z w/z + \varrho_w} \quad (4.1)$$

$V_{\text{RVE}} \dots$ Volumen des RVE,
mit $\varrho_z \dots$ Dichte des Zementes,
 $\varrho_w \dots$ Dichte des Wassers,
 $w/z \dots$ Wasserzementwert.

Dieses Volumen wird durch eine Anzahl N an kugeligen Partikeln – einen Partikelsatz – gebildet, welche einer Partikelgrößenverteilung (PSD) F_{PSD} genügt. Die massenbasierte PSD muss zur Ermittlung der im RVE vorhandenen Partikeldurchmesser in eine anzahlbasierte Darstellung transformiert werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Partikelzahl umgekehrt proportional zur dritten Potenz der Durchmesser ist (Gl. 4.4). Daher ist es z.T. notwendig, einen minimalen Durchmesser d_{min} für die zu generierenden Partikel festzulegen. Sehr kleine Partikel, welche unterhalb der Auflösung des FE-Gitters liegen, nehmen eine große Anzahl an, ohne dabei maßgeblich Volumen an Zement zu belegen. Der kleinste berücksichtigte Durchmesser wird deshalb im Bereich der späteren FE-Gitterauflösung gewählt. Die Partikelgrößenverteilung soll als Messung mit N_{PSD} Werten zwischen d_{min} und d_{max} vorliegen. Der Zementanteil, welcher durch die Beschneidung der PSD vernachlässigt wird, wird in einem späteren Schritt als Korrektur berücksichtigt (siehe Abs. 4.2.1.4).

Bei der Bestimmung des Partikelsatzes kann von Intervall zu Intervall der PSD vorgegangen werden. Dabei wird jedes Intervall i mit dem Beginn d_0 und dem Ende d_1 für sich betrachtet und dessen Partikelanzahl N_i sowie die zugehörigen Realisationen der Durchmesser D_i für das Zementvolumen $V_{z,i}$ des Intervalls berechnet.

$$V_z = \sum_i V_{z,i}, \quad N = \sum_i N_i \quad (4.2)$$

$$V_{z,i} = V_z [F_{\text{PSD}}(d_1) - F_{\text{PSD}}(d_0)] \approx \frac{\pi}{6} \sum_{j=1}^{j=N_i} D_{i,j}^3 \quad (4.3)$$

4 Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente

Für die Dichten F'_{PSD} der PSD und die gesuchten anzahlbasierten Dichten p gilt:

$$p(d) = k \cdot \frac{F'_{\text{PSD}}}{d^3}, \quad (4.4)$$

wobei über den Anteil k die Normierung erfolgt. Die PSD wird jeweils in dem Bereich eines Intervalls als linear angenommen. Somit kann die Dichte der PSD für ein Intervall normiert mit $F'_{\text{PSD},i} = 1/(d_1 - d_0)$ angegeben werden. Die anzahlbasierte Verteilung $F(d)$ im Intervall (d_0, d_1) kann unter Verwendung von Gleichung 4.4 wie folgt normiert angegeben werden:

$$F(d) = \frac{d_1^2}{d_1^2 - d_0^2} - \frac{d_0^2 d_1^2}{d_1^2 - d_0^2} \cdot \frac{1}{d^2}. \quad (4.5)$$

Zum Generieren des Partikelsatzes des Intervalls wird der Wertebereich $(0, 1)$ der Verteilung $F(d)$ in eine der Partikelanzahl entsprechende Anzahl von N_i Intervallen geteilt. Über die Umkehrfunktion von $F(d)$ werden die Realisationen $D_{i,j}$ für die Partikeldurchmesser bestimmt (Gl. 4.6).

$$D_{i,j} = \left[\frac{1}{d_0^2} - \frac{2j}{2N_i + 1} \frac{d_1^2 - d_0^2}{d_0^2 d_1^2} \right]^{-2} \quad (4.6)$$

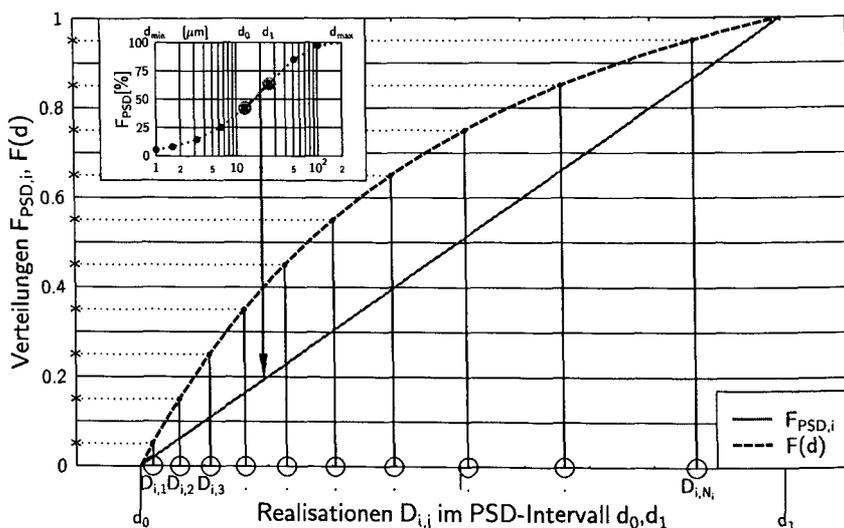


Abb. 4.1: Partikelgenerierung nach abschnittsweise definierter PSD

Die Partikelzahl wird durch das Zementvolumen für das Intervall der PSD vorgegeben (Gl. 4.3). Diese Vorgabe ist nicht exakt zu erfüllen. Eine optimale Lösung für die Parti-

kelzahl N_i kann schnell iterativ gefunden werden. Als Differenz zwischen Partikelvolumen und Zementvolumen wird ein Rest bleiben. Dieser wird auf benachbarte Intervalle übertragen. Das Vorgehen bei der Partikelgenerierung ist schematisch in Abb. 4.1 dargestellt. Einen Vergleich von gemessener und danach generierter PSD zeigt Abb. 4.2. Die Darstellung verdeutlicht die Problematik. Bei der Partikelgenerierung muss ein Kompromiss zwischen möglichst vollständiger Erfassung des gesamten Bereiches der PSD und einem ausreichend großen Volumenelement gefunden werden – die besonders großen Durchmesser können aufgrund des relativ seltenen Auftretens nicht immer genau erfasst werden. Der Einfluss des Gesamtvolumens des RVE's auf die Genauigkeit der Rekonstruktion der Partikelgrößenverteilung sinkt jedoch mit zunehmender Mahlfeinheit des Zementes. Hohe Genauigkeiten können nur durch die Verwendung sehr großer Volumenelemente und somit auch mit erheblich größeren Partikelanzahlen erreicht werden.

Für stetige PSD, welche als Modellfunktionen gegeben sind, existieren z.T. direktere Möglichkeiten der Bestimmung eines Partikelsatzes (s. z.B. [115]).

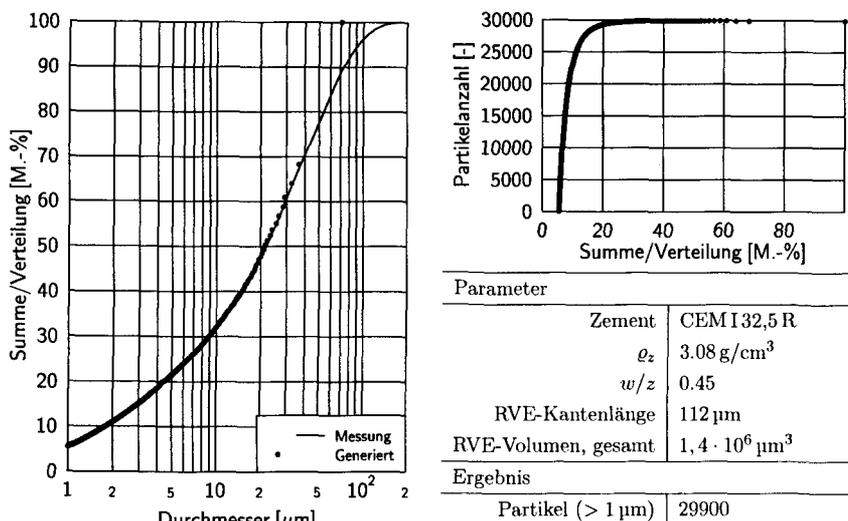


Abb. 4.2: Partikelgrößenverteilung – Vergleich von Messung und Generierung

4.2.1.2 Anordnung der Partikel – Kontaktzone und ungestörter Zementleim

Der Partikelsatz wird im kubischen RVE platziert. Zunächst wird von einer zufälligen Platzierung ausgegangen. Dabei sollte mit den großen Partikeln begonnen werden, um zwischen diesen weitergehend kleine Partikel platzieren zu können. Hinsichtlich der Plat-

zierung der kugelige Partikel an den Grenzen des RVE sind zwei Methoden zu unterscheiden:

1. Gestatten eines Überschneiden des Randes und weitergehend Fortsetzung am gegenüberliegenden Rand, oder
2. Überschneiden eines Randes oder (mehrerer Ränder) nicht möglich, woraus eine Beeinflussung der lokalen Partikelanordnung folgt (weiteres s. Abs. 7.2).

Die zweite Methode ermöglicht das Generieren von Partikelanordnungen über die Berücksichtigung des *wall*-Effektes, wie sie zur Modellierung der Kontaktzone zwischen Zementstein und Zuschlag verwendet werden. Die Erste modelliert einen Zustand im ungestörten Zementleim durch eine Fortsetzung über alle Ränder.

4.2.1.3 Anordnung der Partikel – Berücksichtigung der Agglomeration

Eine zufällige Anordnung der Partikel im RVE beschreibt die wirklichen Verhältnisse im Zementleim oft nicht ausreichend. Während und besonders nach Abschluss des Mischvorganges wird eine Agglomeration, d.h. eine Gruppierung der Zementpartikel stattfinden. Die zunächst dispergierten feinen Bestandteile lagern sich um und bilden so dichtere Ansammlungen. Diese Cluster führen zu einer ungleichmäßigeren Feststoffverteilung und somit zur Veränderung des lokalen Wasserzementwertes. Die Umlagerung der Partikel bestimmt auch den Hydratationsprozess, da größere Partikel von kleineren umgeben werden und die Bildung der Hydratationsprodukte unter gegenseitiger Beeinflussung steht. Die hydratisierenden Partikel konkurrieren um freies Wasser und Platz zur Bildung der Produkte. Weitergehend führt die Bildung der Cluster zu einer Vergrößerung des freien Porenraumes – ausgedehntere zusammenhängende Porenvolumina entstehen, welche erst mit weiterem Fortschritt der Hydratation mit Produkten gefüllt werden oder zum Teil auch bestehen bleiben.

Die Agglomeration von Partikeln (oder auch Molekülen) kann in eine Koagulation und in Flocculation (Flockenbildung) unterschieden werden. Nach [36] sind die beiden Effekte jedoch schwer zu trennen. Daher bleibt es schwierig, eine scharfe Trennung nach Definitionen abzugeben. An dieser Stelle soll daher, der Empfehlung aus [36] folgend, die Verwendung der Begrifflichkeiten kurz erläutert werden. Von einer Koagulation wird gesprochen, wenn eine strenge Bindung der Partikel vorliegt, welche i.A. nicht einfach zu trennen ist. Eine Flockenbildung führt zur Bildung von z.T. makroskopisch zu beobachtenden Gruppen – oder eben Flocken, welche auch wieder getrennt werden können. Auf den Portlandzementleim bezogen, wird davon ausgegangen, dass sich recht schnell größere Flocken bilden, die mit einem erneuten Energieeintrag (Mischen) wieder getrennt werden können. Daher soll die Agglomeration der Zementpartikel als Flockenbildung beschrieben werden.

Die Flockung der Zementteilchen wird von der Interaktion der Partikel bestimmt. Um diese Einflüsse abzuschätzen, wird der Zementleim als eine kolloide Suspension aufgefasst. Zwischen den Partikeln bestehen anziehende und abstoßende Kräfte. Die anziehenden Kräfte unterstützen die Neigung zu einer Clusterbildung. Bilden sich größere zusammenhängende Cluster, so kommt es zum Absetzen dieser Flocken.

Als Folge kann es zum Bluten des Zementleims kommen, es setzen sich die ausgeflockten Partikel unter dem Einfluss der Schwerkraft und von kapillaren Kräften ab [22]. Der Vorgang führt nur zu einer etwas dichteren Packung, da sich die zusammenhängenden Partikel gegenseitig behindern. Durch erneutes Rühren oder Mischen können die Partikel zunächst wieder dispergiert werden. Mit fortschreitender Hydratation bilden sich jedoch festere Brücken an den Kontaktzonen zwischen den Partikeln. Mit der Zunahme dieser Verbindungen wird es immer schwerer möglich, die Flockung und das Bluten des Zementleims rückgängig zu machen.

Handelt es sich jedoch um eine Zementsuspension ohne Neigung zur Flockenbildung, so setzen sich, der Schwerkraft folgend, die größeren Partikel zuerst ab. Kleinere Partikel können aufgrund der Brownschen Bewegung in der Schwebelage bleiben. Einfache Sedimentationsversuche können nach [129] Aufschluss über die Neigung der Suspension geben. Flocken die feinen Bestandteile aus, so setzen sich diese mit den Flocken ab – das Blutwasser erscheint ungetrübt. Kommt es hingegen nicht zur Flockenbildung, so trüben die feinen Bestandteile das aufstehende Wasser ein und durch das schnellere Absetzen der größeren Partikel können über die Probenhöhe signifikante Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung gemessen werden.

Die abstoßenden Kräfte zwischen den Partikeln wirken den Mechanismen der Koagulation und Flockung entgegen. Sie erhöhen den Abstand zwischen den Teilchen und behindern somit die Bildung von Clustern. Ein Gleichgewicht von Anziehung und Abstoßung wird innerhalb des Systems angestrebt. Die abstoßenden Kräfte werden von den Ladungsverteilungen an den Oberflächen bestimmt und sind daher elektrostatischer Natur. Die Oberflächenladung in der Umgebung der Partikel ist abhängig von der Art und Zusammensetzung der Feststoffe und des Fluids. Eine Vorstellung liefert das Doppelschicht-Modell (siehe Abb. 4.3), auf das hier nur vereinfachend eingegangen wird [121].

Ausgehend von einer beispielsweise negativ geladenen Feststoffoberfläche werden zunächst positiv geladene Ionen aus der Lösung angelagert. Diese Schicht wird als Stern-Schicht bezeichnet und ist stark an die Oberfläche gebunden. In einer folgenden mehr diffusen Schicht werden positiv geladene Ionen sowohl von der Stern-Schicht und von weiteren zum Feststoff strebenden Ionen abgestoßen, als auch von der Feststoffoberfläche angezogen. In dieser Schicht wird ein dynamisches Gleichgewicht der Ladungsträger hergestellt. Der Einfluss klingt mit wachsendem Abstand ab, bis sich die Konzentration der Ionen der des umgebenden Fluids angleicht. In Anlehnung lässt sich auch der Verlauf der Konzentra-

4 Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente

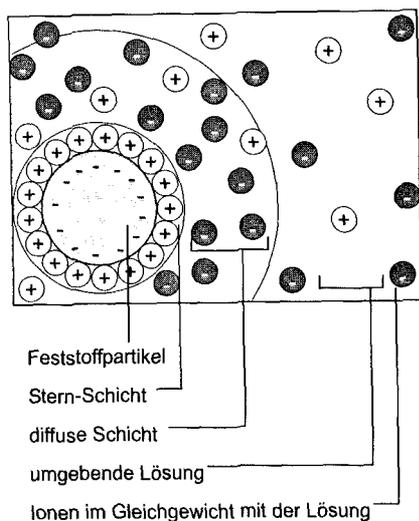


Abb. 4.3: Doppelschichtmodell der Ladungsverteilung (nach [121, 129])

tion gleichgeladener negativer Ionen erklären, welche sowohl von der Feststoffoberfläche abgestoßen, als auch von den positiv geladenen Schichten angezogen werden. Die so von der Oberfläche beeinflussten Ionen bilden eine geladene Atmosphäre.

Die DLVO-Theorie bietet eine Möglichkeit, das Gleichgewicht der elektrostatischen abstoßenden und der anziehenden van-der-Waals-Kräfte zwischen den Partikeln in einem Kolloid einzuschätzen und somit Auskunft über dessen Stabilität und Neigung zur Agglomeration zu geben [129]. Die Ladungen der Ionen erzeugen ein elektrisches Potential zwischen der Stern-Schicht und der diffusen Schicht. An der Grenze dieser Schichten - der Scherebene - wird das elektrische Potential als Zeta-Potential bezeichnet, welches mit zunehmender Entfernung von der Scherebene mit exponentiellem Verlauf abnimmt. Die Stärke und Reichweite hängt von der Art und der Konzentration der Ionen in der Lösung, der Temperatur und von der Ladung der Feststoffoberfläche ab. Je stärker die Ionen in der Lösung sind, desto komprimierter und somit auch kleiner wird die diffuse Schicht. In Zementsuspensionen kann im Allgemeinen von einer hohen Konzentration der Ionen ausgegangen werden. Es wird angegeben, dass die diffuse Schicht um die Partikel im Zementleim nur einige Nanometer dick ist [129].

Die Stabilität der Suspension wird auf der Basis der DLVO-Theorie vereinfachend an zwei kugelförmigen Partikeln betrachtet. Durch die elektrostatischen Kräfte zwischen geladenen Teilchen entstehen abstoßende Kräfte, welche als ein Potential in Abhängigkeit vom Partikelabstand ausgedrückt werden kann. Die anziehenden Kräfte (van-der-Waals-Kräfte) sind diesen entgegengerichtet und können als Potential mit entgegengesetztem Vorzeichen betrachtet werden. Es ist von der Partikelgröße, dem Material und der umge-

benden Flüssigkeit abhängig. Das abstoßende Potential wird als positiv betrachtet und verringert sich exponentiell mit wachsendem Abstand. Das anziehende Potential nimmt mit dem Abstand r der Partikel ab, es verhält sich proportional zu $1/(r^6)$ und fällt somit langsamer als das abstoßende Potential. Die Addition der Potentiale beschreibt den Energiezustand im System in Abhängigkeit vom Partikelabstand, der theoretisch angestrebte Zustand entspricht dem Partikelabstand im Energieminimum. Für den Verlauf des Potentials lassen sich prinzipiell drei unterschiedliche Fälle angeben [129], welche in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt sind. Wird nun vereinfachend von konstanten Zeta-Potentialen und Partikeldurchmessern sowie identischen Materialien ausgegangen, so hängt die Potentialkurve nur noch von der Ausprägung der diffusen Schicht und somit von der Ionenstärke in der Lösung ab.

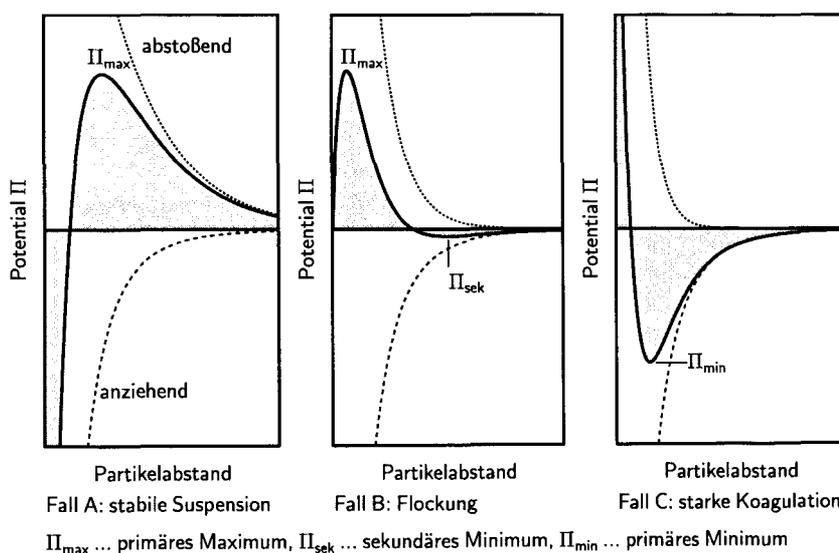


Abb. 4.4: Potentiale zwischen zwei Partikeln (nach[129])

Für den Fall einer stabilen Suspension der Partikel in einer Lösung mit geringer Ionenstärke (Abb. 4.4 – Fall A) überwiegen die abstoßenden Kräfte in einem weiten Bereich. Um zu koagulieren oder zu flocken, müssen die Partikel mit zunehmender Annäherung eine „Energiebarriere“, dargestellt als Potential Π_{\max} , überwinden. Mit zunehmender Ionenstärke sinkt der Einfluss der abstoßenden Kräfte. Es kann sich ein sekundäres Minimum Π_{sek} in der Potentialkurve einstellen (Abb. 4.4 – Fall B). In diesem Fall überwiegen die anziehenden Kräfte im Bereich des Potentialminimums und bei größeren Partikelabständen. Es kommt zu einer Flockung der Partikel. Die Stärke der Bindung zwischen den Partikeln ist abhängig von der Ausprägung des sekundären Minimums. Flockungen mit einer schwachen Bindung, also mit einem breiten sekundären Minimum, können einfach

wieder rückgängig gemacht werden. Überschreitet die Ionenstärke eine kritische Konzentration, verschwindet das sekundäre Minimum und ein primäres Minimum Π_{\min} stellt sich ein (Abb. 4.4 – Fall C). In diesem Fall überwiegen die anziehenden Kräfte in einem weiten Bereich bis zu einem geringen Partikelabstand. Die Partikel streben diesen Zustand rasch an und bilden stabile Gruppierungen. Die Bindung ist ab Überschreiten der kritischen Konzentration stark, eine weitere Erhöhung der Konzentration ändert den angestrebten Zustand nicht. In [129] werden kritische Konzentrationen für unterschiedliche Zeta-Potentiale in Zementsuspensionen rechnerisch bestimmt. Dabei wird näherungsweise von einem Zeta-Potential ausgegangen, welches für Portlandzementsuspensionen üblich ist, auch wenn sich dieses mit der Bildung der Hydratationsprodukte ändert. Es wird festgestellt, dass die anhand von Messungen in Zementsuspensionen bestimmte Ionenstärke stets eine Größenordnung höher ist, als die rechnerisch kritische Konzentration.

Die Feststellung, dass in üblichen reinen Zementsuspensionen, die für eine Flockung oder Koagulation notwendige kritische Konzentration der Ionen überschritten wird, unterstützt die Annahme, dass die Partikel im Zementleim stets koagulieren bzw. Flocken bilden. Mit Hilfe von Sedimentationsversuchen wird diese Annahme in [129] überprüft und bestätigt. Da die praktische Erfahrung zeigt, dass sich der Zementleim zu Beginn wieder aufrühren und suspendieren lässt, soll hier vereinfachend von einer Flockung ausgegangen werden.

Unter Berücksichtigung von Fließmitteln und anderen Zusatzmitteln ändert sich die Stabilität der Zementsuspensionen oft erheblich. Nach [91] haben die Zusatzmittel Einfluss auf das Zeta-Potential des Zementes, da sich Zusatzmittel an den Oberflächen des Zementes anlagern. Die Untersuchungen zeigen aber auch, dass die hohe Ionenkonzentration und das Zeta-Potential eine Ausflockung der Partikel nach DLVO-Theorie begünstigen. Speziell beim Einsatz von hochwirksamen Fließmitteln bewirken die an den Feststoffoberflächen gebundenen Moleküle eine sterische Abstoßung, die feinen Partikel bleiben auf gegenseitigem Abstand und flocken nicht aus. Die Dauer der Wirksamkeit der Zusatzmittel bleibt jedoch beschränkt.

Der Einsatz von Fließmitteln und anderen Zusätzen, deren Wirkungen auf die Partikelanordnung und die folgende Hydratation, sollen im Modell nicht weiter berücksichtigt werden. Es wird von einer Mischung aus Portlandzement und Wasser ausgegangen. Mit den zuvor erläuterten Feststellungen zur Agglomeration können vereinfachend folgende Annahmen getroffen werden: Die Partikel im Zementleim streben immer eine Flockenbildung an. Die anziehenden van-der-Waals-Kräfte überwiegen die abstoßenden elektrostatischen Kräfte in einem großen Bereich. Die abstoßenden Kräfte überwiegen nur in einem Abstand, der in der Größenordnung der diffusen Schicht liegt. Für Zementleim kann dabei von einigen Nanometern ausgegangen werden. Die anziehenden Kräfte wirken in einem Bereich, der um ein Vielfaches größer ist. Sie nehmen mit zunehmendem Partikelabstand umgekehrt proportional quadratisch ab.

Auf diesen Vereinfachungen basierend wird ein phänomenologisches Modell vorgestellt, welches die zunächst zufällige Partikelanordnung im RVE in eine agglomerierte Anordnung überführt und den wirklichen Zustand besser widerspiegelt. Gedanklich folgt dieser Ansatz der Annahme von einer zunächst ungeordneten Brownschen Bewegung der Teilchen, die zufällig zu energetisch günstigeren Anordnungen führt, welche dann vom System beibehalten werden. Dazu werden die einzelnen Partikel durch Positionsänderungen näher aneinander gerückt. Bei der Bestimmung der angestrebten Position eines Partikels wird wie folgt vorgegangen: Die Teilchen werden einzeln betrachtet. Zunächst lässt sich für jedes eine resultierende Kraft \vec{F}_r bestimmen. Diese resultiert aus den anziehenden Kräften der benachbarten Partikel. Für jeweils zwei kugelige Teilchen wird nach einem Gravitationsansatz eine Kraft bestimmt, welche zwischen diesen wirkt. Die resultierende Kraft ergibt sich durch die Aufsummierung dieser Kräfte zu den Nachbarn eines Partikels.

$$\vec{F}_r = \sum_{i=1}^N \frac{D \cdot D_i}{d_i^2} \frac{\vec{r}_i}{|\vec{r}_i|} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} \vec{F}_r \dots \text{resultierende Kraft,} \\ D \dots \text{Durchmesser des Partikels,} \\ D_i \dots \text{Durchmesser des Nachbarn,} \\ d_i \dots \text{Abstand zum Nachbarn,} \\ \vec{r}_i \dots \text{Richtung zum Nachbarn,} \\ N \dots \text{Anzahl der Nachbarn} \end{array} \quad (4.7)$$

Mit der resultierenden Kraft ist die bevorzugte Richtung der Bewegung des Partikels festgelegt. Der Betrag der Positionsänderung wird durch die benachbarten Partikel begrenzt, um Überschneidungen auszuschließen. Nach dem folgenden Algorithmus werden alle Partikelpositionen iterativ geändert. Die Prozedur wird mehrmals für alle Partikel ausgeführt, bis sich die Partikelpositionen nur noch geringfügig ändern. Es kann angenommen werden, dass die so gefundene Anordnung näherungsweise einem agglomerierten Zustand entspricht. Dieser Zustand stellt keine vollständige Koagulation, sondern eine Flockung dar.

In Abbildung 4.5 wird der partikelweise angewandte Algorithmus zur Umordnung der Partikel dargestellt. In einem ersten Schritt wird nach Gleichung 4.7 die von den Nachbarn ausgeübte Kraft bestimmt. Das Partikel wird in Richtung der resultierenden Kraft bewegt. Der Bewegungsradius bleibt auf den Abstand zum nächsten Nachbarn A1 beschränkt, um eine Kollision zu verhindern (Abb. 4.5 – Bewegung A). Das Partikel erreicht die Position P₁. Die Bewegung B wird senkrecht zum nun nächsten Nachbarn B1 ausgeführt. Der Betrag wird auf die somit festgelegte Komponente des Abstandes zum zweitnächsten Nachbarn beschränkt. Damit werden Kollisionen mit diesen Nachbarn verhindert. Die Richtung der Bewegung weist nicht zwangsläufig zum zweitnächsten Nachbarn. Sie wird durch die Resultierende festgelegt und kann daher auch das Vorzeichen wechseln. Das Partikel bewegt sich auf Position P₂. Die dritte Bewegung C wird senkrecht zu den nun nächsten Nachbarn C1 und C2 ausgeführt. Der Betrag bleibt auf die Komponente

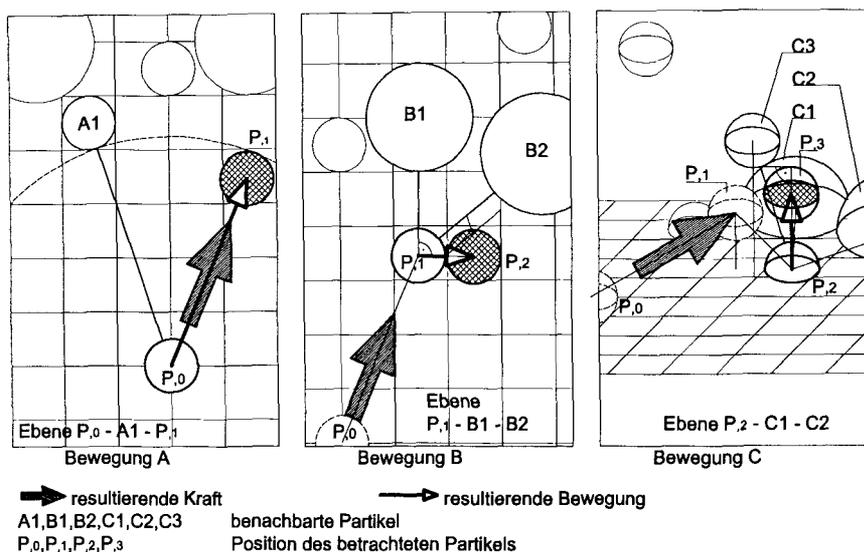


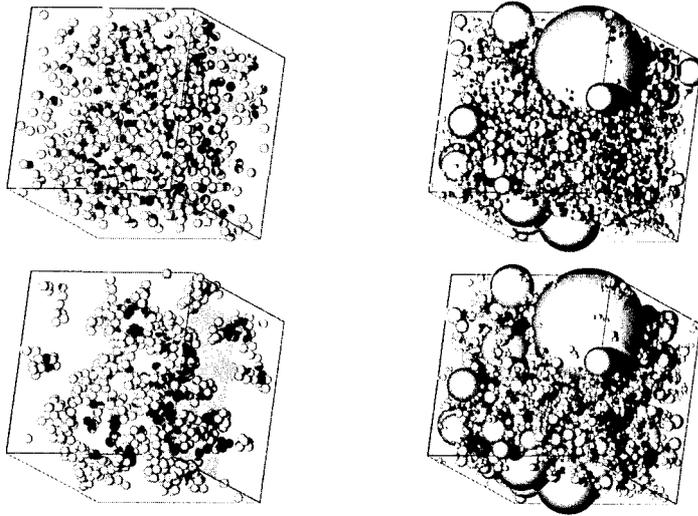
Abb. 4.5: Positionsänderungen eines Partikels innerhalb eines Iterationsschrittes

des Abstandes zum drittnächsten Nachbarn C3 beschränkt. Das Vorzeichen wird, wie bei Bewegung B, durch die Resultierende bestimmt. Das Partikel erreicht die Position P₃. Nach diesem Algorithmus werden alle Partikel behandelt. Die drei unterschiedlichen Bewegungen werden einbezogen, da mit dieser Vorgehensweise eine bevorzugte Pärchen- oder Kettenbildung der Partikel verhindert wird.

In Abbildung 4.6 sind zur Verdeutlichung der Auswirkungen der Flockenbildung zwei verschiedene Situationen im Ausgangszustand mit zufälliger Partikelanordnung und nach rechnerischer Simulation der Flockung dargestellt. Um die Umordnung besonders deutlich zu machen, wurde im Bild links ein konstanter Partikeldurchmesser und ein sehr hoher Wasserzementwert gewählt. Der Situation im Bild rechts liegen die PSD eines Portlandzementes und ein üblicher Wasserzementwert zugrunde. In beiden Fällen ist zu beobachten, dass durch das „Zusammenrücken“ der Partikel größere, grob strukturierte, zusammenhängende Porenräume entstehen. Größere Partikel ändern ihre Position innerhalb des Elementes kaum, da sie stets von einer großen Anzahl von Nachbarn in ihrer Bewegung begrenzt werden.

4.2.1.4 Transformation der Partikel in ein räumliches Gitter

Die Simulation der Hydratation soll auf der Basis einer Finiten-Elemente-Methode umgesetzt werden. Aus diesem Grund muss das RVE mit den darin vorhandenen Partikeln in ein räumliches Gitter transferiert werden. Das RVE wird dazu in kubische Elemente un-



oben: zufällige Anordnung; unten: Simulation der Koagulation,
links: konstanter Partikeldurchmesser, hoher w/z -Wert; rechts: Portlandzement, $w/z = 0.6$ -Wert

Abb. 4.6: Partikelanordnung im RVE ohne/mit Berücksichtigung einer Flockenbildung

teilt. Die Rechenauflösung liegt im Bereich der kleinsten noch berücksichtigten Partikel der PSD. Für einen üblichen Portlandzement sind dies Partikel mit einem Durchmesser von etwa $1\ \mu\text{m}$. Die Gesamtgröße des RVE wurde zuvor unter Beachtung der größten Partikel der PSD festgelegt. Entsprechend ergeben sich bei einem Gesamtvolumen von beispielsweise $100 \times 100 \times 100\ \mu\text{m}^3$ und Rechenaufösungen von einem Mikrometer je Einzelement eine Million Einzelemente. Auf die Wahl und den Einfluss höherer Rechenaufösungen wird in Abschnitt 6 genauer eingegangen. Die Einzelemente können im Ausgangszustand sowohl Wasser als auch Zement und später auch Hydratationsprodukte enthalten. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu dem in Abschnitt 3 erwähnten zellulären Automaten-Modell CEMHYD3D.

Das dreidimensionale Raster wird gleichmäßig über das Volumenelement gelegt. Für die einzelnen Elemente wird, anhand der daran beteiligten Partikel, das Zementvolumen bestimmt. Die Ermittlung der zu berechnenden Schnittmenge aus kubischen Einzelementen und kugeligen Partikeln kann iterativ in einem Näherungsverfahren erfolgen. Dazu wird das kubische Element, wenn es sich weder vollständig innerhalb oder außerhalb eines Zementpartikels befindet – also auf der Partikelgrenze, durch weitere Teilung verfeinert, bis die Schnittmenge ausreichend genau ermittelt ist. In Abbildung 4.7 wird das Vorgehen schematisch als 2D-Schnitt für die ersten sechs Iterationen dargestellt. Die dort angegebene Volumenauflösung gibt das Volumen der kleinsten Verfeinerung an und ist somit ein Maß für die Genauigkeit der Näherungslösung.

4 Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente

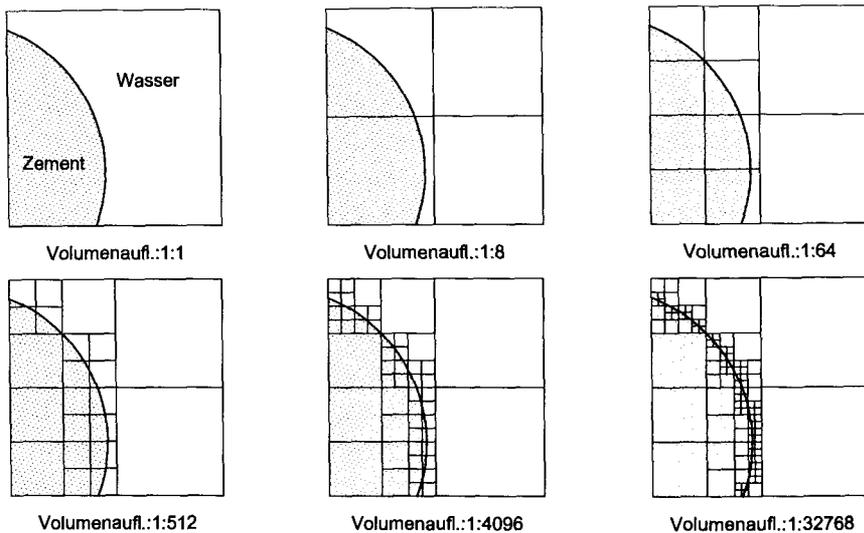


Abb. 4.7: Iterative Bestimmung des Zementvolumens in einem Einzelement

In einem anschließenden Schritt wird die Gesamtzementmenge nochmals korrigiert. Dieser Schritt ist zumeist notwendig, da bei der Erstellung der Partikel aus der Partikelgrößenverteilung einige sehr kleine Zementpartikel nicht berücksichtigt werden. Diese Zementpartikel wurden durch die Vorgabe eines Mindestdurchmessers vernachlässigt. Um den Wasserzementwert jedoch nach der Vorgabe einzustellen, muss die nicht berücksichtigte Zementmenge jetzt im RVE verteilt werden. Diese sehr kleinen Zementpartikel sollen an den Oberflächen der im RVE vorhandenen Partikel platziert werden. Vereinfachend geschieht dies durch die Verteilung des Zementrestes auf noch nicht vollkommen zementgefüllte Einzelemente.

Das so aufbereitete Gittermodell ist der Ausgangszustand für die folgende Modellierung der Hydratation auf der Basis der Finiten-Elemente-Methode. Im Gegensatz zu der recht groben Diskretisierung der reaktiven Zementoberfläche der kugeligen Zementpartikel (s. Abs. 4.4.2) wird hier der Zementvolumengehalt der Einzelemente zu Beginn der Hydratation genauer bestimmt. Abgesehen von der noch zu beschreibenden Berechnung der reaktiven Zementoberfläche, welche auch nur für die Statusbeschreibung zu Beginn der Hydratation auf Kugelpartikel zurückgreift, kann die weitere Modellierung nun unabhängig von der Partikelform weitergehen. Das eigentliche Hydratationsmodell ist nicht an kugelige Partikel gebunden, lediglich die Beschreibung des Ausgangszustands im Zementleim erfolgt über diese Vereinfachung der Partikelform.

4.2.2 Hydratationsmodell

Die Hydratation wird durch drei gekoppelte Teilprozesse beschrieben. Die Teilprozesse erfassen die Lösung und somit Mobilisierung von nicht hydratisiertem Zement, den Transport des gelösten Zementes und die Produktbildung. Die Prozesse beeinflussen sich gegenseitig. In Abbildung 4.8 werden die Vorgänge schematisch dargestellt. Der Zement wird als chemisch uniform betrachtet. Die einzelnen Klinkerphasen werden in der Modellierung nicht unterschieden. Dennoch wird die mineralische Komposition verschmiert erfasst. Dies geschieht auf der Basis des Modells von Powers und Brownyard. Dabei wird davon ausgegangen, dass das entstehende unporöse Produktvolumen stets proportional zum hydratisierten Zementvolumen und unabhängig von der Temperatur und dem Hydratationsgrad ist. Diese Annahme ist eine Näherung und stützt sich auf die Aussagen im Abschnitt 2.2. Dementsprechend bleibt die Gültigkeit des Modells, wie auch weitestgehend die Feststellungen von Powers et al., auf Portlandzemente und Portlandzementstein beschränkt. Weitergehend wird die Gelporosität nur in Abhängigkeit von der mineralischen Zementkomposition beschrieben. Diese ist damit unabhängig vom Hydratationsgrad und der Erhärtungstemperatur.

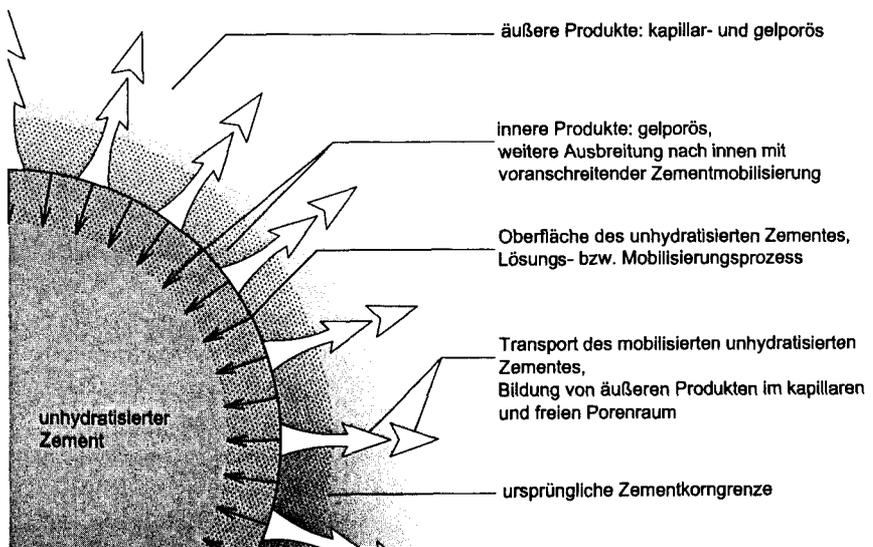


Abb. 4.8: Schematische Darstellung der Teilprozesse am Zementkorn

Der Hydratationsprozess, welcher in seinem Fortschritt zunächst durch die Produktbildung aus der Lösung und auf der Oberfläche bestehender Feststoffe und dann zunehmend vom Transport reaktiver Bestandteile durch poröse Produktschichten bestimmt wird, ist auch im Hydratationsmodell so charakterisiert. Zu Beginn bestimmen die Lösungsge-

4 Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente

schwindigkeit des Zementes und die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte aus der Lösung das Geschehen – die Hydratation verläuft reaktionskontrolliert. Die Produktbildung erfolgt nicht nur aus der Lösung im freien Porenraum. Anstelle des gelösten Zementes bilden sich sofort die inneren gelporösen Produkte. Mit der Zunahme der Produkte bestimmt der Transport von gelöstem Zement durch die porösen Produktschichten das Angebot für die Produktbildung – die Hydratation verläuft diffusionskontrolliert. Die sehr kurze Anfangsphase bleibt unberücksichtigt. Die darauf folgende Ruhephase wird durch eine zeitlich abklingende Blockade der reaktiven, unhydratisierten Zementoberfläche implementiert (s. Abs. 4.4.2).

Das Modell ist volumenbasiert. Die beteiligten Modell-Phasen: unhydratisierter Zement, Produkt, gelöster (unhydratisierter) Zement und Porenraum werden rechnerisch als Volumen erfasst. Diese Betrachtungsweise bietet sich an, da die Umwandlung von Zement in Hydratationsprodukte und die Porosität auf der Basis von Volumen einfach formuliert werden kann.

Die Modellierung und Kopplung der Teilprozesse sowie die Umsetzung mit Hilfe der FEM wird im Folgenden detailliert beschrieben. Auf die Bestimmung der Modellfreiwerte wird im Abschnitt 5.2 eingegangen. Die Freiwerte sind, wie im Folgenden ersichtlich, zwar nicht durch direkte Messung zu bestimmen, aber durch die getrennte Beschreibung der Teilprozesse und deren absichtlich vereinfachte Modellierung physikalisch deutbare Größen.

4.2.2.1 Die Lösung und somit Mobilisierung von Zement

Der Lösungsprozess stellt vereinfacht den Übergang von Ionen aus der Oberfläche des unhydratisierten Zementes dar. Dabei schreitet die Hydratationsfront von der Oberfläche des Partikels zum Kern voran. Es wird angenommen, dass das Volumen des gelösten Zementes mit inneren Produkten gefüllt wird [15]. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen von unvollständig hydratisiertem Zementstein ist die ursprüngliche Partikelgrenze als Trennung der Schichten äußerer und innerer Produkte zu erkennen. Weitergehend ist auch eine nahezu scharfe Grenze zwischen den inneren Produkten und dem unhydratisierten Zement zu finden (z.B. in [107]). Abweichend davon wurden auch Produkthüllen beobachtet, bei denen der Kern nach Abschluss der Hydratation leer blieb (s. Abs. 2.3). Da die Entstehungsursachen jedoch nicht geklärt werden konnten, bleibt diese Beobachtung in der Modellierung unberücksichtigt. Den Beobachtungen entsprechend wird auch im Modell das gelöste Zementvolumen durch ein gelporöses inneres Produktvolumen ersetzt.

Der Volumenumsatz an unhydratisiertem Zement des Lösungsprozesses dV_z kann in Abhängigkeit von der Zeit in einem Intervall dt ausgedrückt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Prozess sich verlangsamt, wenn bereits Zement in der umgebenden Lösung ist und zum Stillstand kommt, wenn die umgebende Lösung gesättigt ist.

Dementsprechend kann der Prozess analog zu einem Lösungsvorgang eines Feststoffes im Lösemittel aufgefasst werden. Der gelöste Zement wird relativ zum zur Verfügung stehenden freien wassergesättigten Volumen als Volumenkonzentration $v_{z,m}$ ausgedrückt. Mit Fortschritt des Lösungsprozesses verringert sich das Volumen des unhydratisierten Zementpartikels und damit auch seine reaktive Oberfläche $A_{z,r}$. Die reaktive Oberfläche beeinflusst den Umsatz des Prozesses proportional.

$$\frac{dV_z}{dt} = -k_m A_{z,r} (\max v_{z,m} - v_{z,m}) \quad (4.8)$$

$$\frac{dV_z}{dt} = -k_m A_{z,r} \exp\left(-\frac{v_{z,m}}{\max v_{z,m}}\right) \quad (4.9)$$

In Gleichung 4.8 wird der Einfluss der umgebenden Konzentration an gelöstem Zement als linear erfasst oder in einer Modifikation (Gl. 4.9) über eine Exponentialfunktion ausgedrückt. Beide Modellfunktionen sind geeignet, die Modifikation erweist sich als vorteilhaft, wenn lokale Übersättigungen auftreten. Die Sättigungskonzentration $\max v_{z,m}$ wird in den späteren Simulationen für den Modellprozess mit dem Wert 1,0 vorgegeben. Diese Wahl entspricht einem Zustand bei maximaler Sättigung, bei dem das gesamte freie Volumen mit gelöstem Zement besetzt wird. Der Freiwert k_m kennzeichnet die Lösungsrate und ist nunmehr von der Prozesstemperatur abhängig. Er kann im eindimensionalen Fall als maximale Fortschrittstiefe je Zeiteinheit gedeutet werden. Auf die Bestimmung der reaktiven Oberfläche wird in Abschnitt 4.4.2 eingegangen.

Das gelöste Zementvolumen wird ohne eine zeitliche Verzögerung durch ein Volumen $V_{in,por}$ an inneren Produkten ersetzt. Dazu wird bereits gelöster Zement in innere Produkte umgesetzt. Das innere Produkt ist rein gelporös und unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nicht von den äußeren Produkten.

$$dV_{in,por} = -dV_z \quad (4.10)$$

Aus dem in Abschnitt 2.2 vorgestellten volumetrischen Hydratationsmodell lässt sich ableiten, dass die hydratisierte Zementmenge $V_{z,h}$ proportional zum entstehenden Produkt ist. Das Produkt ist stets mit einer von der Zementzusammensetzung abhängigen Gelporosität Φ_g (s. Gl. 2.25, S. 26) verbunden. Der Proportionalitätsfaktor f_{zp} , welcher das Volumenverhältnis von unporösem Produkt $V_{p,unp}$ und hydratisiertem Zement kennzeichnet, kann ebenso näherungsweise aus der mineralischen Komposition hergeleitet werden (s. Gl. 2.27, S. 30).

$$f_{zp} = \frac{V_{p,unp}}{V_{z,h}} = \frac{V_{z,h} + V_{wn}}{V_{z,h}} = \frac{V_{z,h} (1 + w_n/m_z \cdot v_n/v_z)}{V_{z,h}} = \left(1 + A \frac{v_n}{v_z}\right) \quad (4.11)$$

mit w_n ... nicht verdampfbare Wassermasse,
 m_z ... hydratisierte Zementmasse,
 A ... verkürzend für w_n/m_z ,
 v_n, v_z ... zugehörige spezifische Volumina.

Mit den Gleichungen 4.8-4.11 kann das gelöste Zementvolumen $dV_{z,m}$ unter Berücksichtigung der Bildung innerer Produkte bestimmt werden.

$$dV_{z,m} = -dV_z - \frac{-dV_z(1 - \Phi_g)}{f_{zp}} = -dV_z \left(1 - \frac{(1 - \Phi_g)}{f_{zp}}\right) \quad (4.12)$$

$$= \left(1 - \frac{(1 - \Phi_g)}{f_{zp}}\right) k_m A_{z,r} \exp\left(-\frac{v_{z,m}}{\max v_{z,m}}\right) \cdot dt \quad (4.13)$$

Mit der Modellgleichung 4.13 ist der Lösungsprozess, welcher die Lösung des unhydratisierten Zementes an der Partikeloberfläche und die Bildung der inneren Produkte erfasst, beschrieben. Der gelöste Zement im Modell stellt in vereinfachter Weise die aus dem Feststoff gelösten Ionen dar. Im Vielstoffsystem Portlandzement, speziell an den Oberflächen des Zementes, laufen erheblich komplexere Vorgänge ab. Dieses Modell stellt sich zum Ziel, die wirklichen Prozesse „verschmiert“ und vereinfacht zu erfassen.

Der gelöste Zement kann durch den Porenraum transportiert werden. Dieser Transportprozess wird im Folgenden beschrieben.

4.2.2.2 Der Transport von gelöstem Zement

Die Ionen der Porenlösung bewegen sich und bilden im freien Porenraum Hydratationsprodukte. Der Transport der Ionen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Ohne auf die unterschiedlichen Prozesse einzugehen, wird auch hier stellvertretend auf einen Modellprozess zurückgegriffen. Der gelöste Zement kann als eine virtuelle Größe, die sich nicht messtechnisch direkt überprüfen lässt, aufgefasst werden. Es handelt sich um eine Volumenkonzentration: Das gelöste Zementvolumen wird auf den vorhandenen, wassergefüllten Porenraum bezogen und als Konzentration betrachtet. Der Transportprozess wird in Anlehnung an übliche Diffusionsmodelle auf der Basis des Fickschen Gesetzes beschrieben. Dementsprechend wird der Transport des gelösten Zementes in Richtung eines Konzentrationsgefälles erfolgen. Die Erläuterungen an dieser Stelle beziehen sich ausschließlich auf den Transportprozess, die weiteren Teilprozesse werden später mit berücksichtigt (s. Abs. 4.2.3). Daher reduziert sich die Grundgleichung auf:

$$\dot{q} = -D_{\text{eff}} \cdot \nabla v_{z,m} \quad (4.14)$$

\dot{q} ... Stromdichte,

mit D_{eff} ... effektiver Diffusionskoeffizient,

$v_{z,m}$... Konzentration des gelösten Zementes.

Der effektive Diffusionskoeffizient ist abhängig vom transportierten Stoff und vom Material, in dem der Prozess stattfindet. Da zwischen den verschiedenen Ionen in der Porenlösung nicht unterschieden wird, reduziert sich die Formulierung des diffusiven Transports vereinfachend auf den einheitlich betrachteten gelösten Zement. Der gegenseitige Einfluss der einzelnen Stoffe und ihre Ionenstärke in der Lösung wird außer Betracht gelassen. Der Diffusionsprozess ist somit in der Modellierung nur noch vom Porenraum abhängig, in dem er abläuft.

Zur Charakterisierung des porösen Mediums muss die effektive Fläche – die Porosität – und die Tortuosität erfasst werden. Die Tortuosität Υ beschreibt als Faktor die Wegverlängerung beim Durchwandern des Porenraums. Snyder stellt in [110] Ergebnisse von Leitfähigkeitsuntersuchungen vor, welche einen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ und dem Diffusionskoeffizienten D eines Elektrolyten in einem porösen Körper herstellen. Die elektrische Leitfähigkeit σ_0 des Elektrolyten in der freien Lösung ist wie der Diffusionskoeffizient D_0 von der Beweglichkeit der Ionen abhängig. Die Leitfähigkeit σ_{eff} des elektrolytgefüllten porösen Mediums ist geringer, wenn davon ausgegangen wird, dass der Feststoff nicht leitend ist. Analoge Feststellungen können für die Diffusion (Koeffizient D_{eff}) gemacht werden. Daher können Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizient in einfacher Form in Verbindung gebracht werden:

$$\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_0} = \frac{D_{\text{eff}}}{D_0} = F \quad (4.15)$$

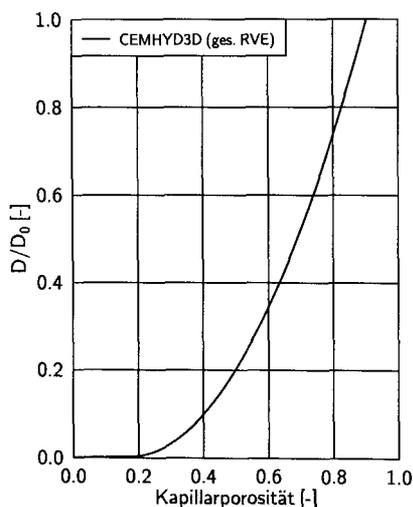
Das Verhältnis der Größen in der Gleichung ist porositätsspezifisch und wird als Formationsfaktor F bezeichnet. Die Tortuosität kann direkt aus dem Formationsfaktor F abgeleitet werden. Eine empirische Beziehung zwischen Porosität und Formationsfaktor bzw. der Tortuosität wurde von Archie (1942) aufgestellt (Gl. 4.16). Das Gesetz findet zumeist Anwendung in der Geotechnik.

$$F(\Phi) = \frac{\Upsilon}{\Phi} = \frac{\Phi^m}{a} \quad (4.16)$$

Da Leitfähigkeit und Diffusivität bei einer Porosität von eins der Leitfähigkeit oder Diffusivität des Elektrolyten selbst entsprechen, wird der Formationsfaktor zu eins und der Freiwert a in Archies Gesetz ergibt sich zu 1. Für den Exponenten werden Werte zwischen 1,8 und 2,0 beispielsweise für Sandstein angegeben. In [3] wurden für Zementstein Exponenten zwischen 1,4 im jungen Alter und 3,2 im erhärteten Zustand zusammenge-

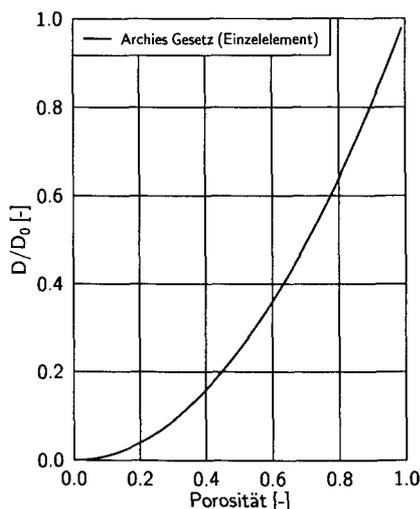
4 Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente

tragen. Diese Exponenten wurden auf der Basis makroskopischer Beobachtungen erzielt. Für das hier aufgestellte Modell ist es notwendig, porositätsabhängige Transportkenngrößen zu formulieren, welche eine Schätzung für die Einzelemente des Rechenmodells in der Größenordnung von $1\ \mu\text{m}$ darstellen. Die makroskopisch festzustellende Kenngröße ist das Resultat der Kombination vieler Einzelemente. Aus diesem Grund können die zuvor dargestellten Werte nicht direkt zum Vergleich herangezogen werden.



$$F = 0.001 + 0.07\Phi_c^2 + H(\Phi_c - 0.18) \cdot 1.8(\Phi_c - 0.18)^2$$

Abb. 4.9: Formationsfaktor im RVE in Abhängigkeit von der Kapillarporosität (nach [44])



$$F = \Phi^2$$

Abb. 4.10: Formationsfaktor in Abhängigkeit von der Gesamtporosität des Einzelementes

In [44] wird auf der Basis des CEMHYD3D-Modells und einigen experimentellen Untersuchungen der Formationsfaktor für Zementstein bestimmt. Anhand der berechneten Struktur wurde festgestellt, dass nach Unterschreiten einer Kapillarporosität von 18% die Diffusivität gegen null tendiert, also kaum ein durchgängiger Weg durch die Struktur führt. Dabei muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass die im Modell dargestellte Kapillarporosität an die räumliche Auflösung gebunden ist. Die daraus folgende Struktur kann feinere Kapillarporen kaum berücksichtigen. Der Exponent für die Bestimmung des Formationsfaktors in Archie's Gesetz wurde mit 2,0 bestimmt. Weitergehend schlagen Garboczi und Bentz einen Zusammenhang für $F(\Phi)$ vor, wie er in der Abbildung 4.9 dargestellt ist. Auch dieser Zusammenhang erfasst die Struktur eines gesamten RVE und somit die Kombination vieler Einzelemente.

Die in dem hier vorgestellten Modell verwendete Formulierung basiert strikt auf dem empirischen Gesetz von Archie (s. Abb. 4.10). Da auch durch die gelporösen Schichten

der Transport von gelöstem, unhydratisiertem Zement stattfindet, wird der gesamte Porositätsbereich abgedeckt und nicht von einer Grenzporosität ausgegangen, ab der keine Diffusion mehr stattfindet. In Anlehnung an [44] wird der Exponent mit zwei festgelegt. In [112] wird dieser Wert universell als gute Schätzung für poröse Materialien empfohlen. Der Transport kann nun unter Verwendung der Gleichungen 4.15 und 4.16 mit der Gleichung 4.17 im Modell formuliert werden:

$$\dot{q} = -D_0 \cdot F(\Phi) \cdot \nabla v_{z,m} = -D_0 \cdot \Phi^2 \cdot \nabla v_{z,m} \quad (4.17)$$

Der Diffusionskoeffizient D_0 ist der Modellfreiwert, welcher den Transport des gelösten Zementes, also den der gelösten Ionen, in der freien Porenlösung ersatzweise beschreibt. Die Anpassung des Freiwertes wird in Abschnitt 5.2 erläutert. Die zunächst gelösten und im Porenraum transportierten Ionen des unhydratisierten Zementes bilden Produkte. Dieser Modellprozess wird im folgenden Abschnitt erläutert.

4.2.2.3 Die Bildung von Produkten

Die Bildung der inneren Produkte wird modellmäßig an die Lösung des unhydratisierten Zementes gekoppelt. Die rein gelporösen inneren Produkte nehmen sofort das Volumen des gelösten Zementes ein. Die Bildung der äußeren Produkte ist ein komplexer chemischer Prozess, der im Modell vereinfachend wiedergegeben wird. Wie schon bei den beiden vorhergehend beschriebenen Teilprozessen wird auch die Produktbildung ersatzweise als ein Vorgang betrachtet, bei dem nicht zwischen den einzelnen beteiligten Stoffen unterschieden wird. Der Einfluss der mineralischen Zusammensetzung des Zementes auf die entstehenden Produkte wird daher, wie auch bei der Bildung der inneren Produkte, verschmiert einheitlich betrachtet. Er wird durch das Verhältnis f_{zp} des entstehenden Produktvolumens zum Volumen des umgesetzten Zementes und durch die Gelporosität Φ_g berücksichtigt.

Die Produktbildung erfolgt sowohl topochemisch an den Oberflächen der existierenden Feststoffe als auch aus der Lösung im freien Porenraum. In [46] wird der Vorgang zunächst als Nukleationsprozess betrachtet. Hinsichtlich der Anwesenheit von Keimen in einer übersättigten Lösung wird zwischen homogener und heterogener Nukleation unterschieden. In einem Zementleim/-stein muss aufgrund des hohen Feststoffanteils von einer heterogenen Nukleation ausgegangen werden. Bei einer homogenen Nukleation ist die Keimbildungsrate und das weitergehende Wachstum der (kristallinen) Produkte in hohem Maße von der Übersättigung der Lösung abhängig. Bei heterogener Keimbildung setzen sich die Keime schnell an Partikeln oder Oberflächen ab. Die Keimbildungshäufigkeit hängt von der Keimbildungsenergie ab, welche im heterogenen Fall wesentlich geringer ist und somit eine hohe Rate begünstigt. In einigen Fällen führt dies bereits zu einer Kondensation, selbst wenn die entsprechende Phase noch nicht übersättigt ist.

4 Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente

Die Keimbildungstheorie ist für den heterogenen Fall in Kombination mit Übersättigung kaum noch anwendbar [69]. Daher soll zur Beschreibung der Produktbildung nicht auf die Modelle für Nukleationsprozesse zurückgegriffen werden.

In [46] wird die Beschleunigungsphase näher betrachtet. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass in dieser Periode der Produktbildungsprozess und somit das CSH-Wachstum maßgeblich den Fortschritt der Hydratation bestimmt. Kalziumionen sind während dieser Phase in hoher Konzentration in der Lösung und somit kaum ein begrenzender Faktor. Silikationen weisen eine 10-100fache geringere Konzentration als die Kalziumionen auf. Gartner [46] weist vereinfachend nach, dass die Diffusion der Silikationen von der Zementpartikeloberfläche in den Porenraum effektiv genug ist, um nicht bestimmend für die Hydratationsrate zu sein. Die diffusionsgesteuerte Hydratation erfolgt erst, wenn die Produktschichten anwachsen und den Transportprozess verlangsamen. Dabei ändert sich die Diffusion der Ca^{2+} -Ionen in ähnlicher Weise wie die der SiO_4^{3-} -Ionen, woraus zu schließen ist, dass das Kalziumionenangebot auch zu dieser späteren Phase nicht ausschlaggebend wird.

Für die Formulierung des Modellprozesses soll angenommen werden, dass dieser anhand einer einheitlichen Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit kennzeichnet den Umsatz des gelösten Zementes in Hydratationsprodukte je Zeiteinheit. In der wässrigen Porenlösung sind Kalziumionen und Silikationen vorhanden, aus denen sich die Hauptprodukte der Hydratation bilden – CSH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. In Anlehnung an Modellformulierungen, wie sie für chemische Reaktionen vereinfacht aufgestellt können (siehe z.B. [53]), soll auch hier vorgegangen werden. Zusammenfassend soll für den komplexen Vorgang der Produktbildung eine Reaktionsgeschwindigkeit r definiert werden, welche von den Konzentrationen ζ , der Reaktionsordnung m und der Reaktionskonstanten k_r abhängig ist:

$$r = k_r \zeta_{\text{Ca}^{2+}}^\alpha \zeta_{\text{SiO}_4^{3-}}^\beta \zeta_{\text{H}_2\text{O}}^\gamma \quad \text{und} \quad m = \alpha + \beta + \gamma.$$

Unter der Voraussetzung, dass Ca^{2+} -Ionen und Wasser stets ausreichend zur Verfügung stehen und sich deren Angebot nicht wesentlich durch die Reaktion vermindert, können diese Einflüsse mit in die Konstante k_r^* gezogen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit nur noch von der Konzentration der Silikationen und der Pseudo-Reaktionsordnung β abhängig.

$$r = k_r^* \zeta_{\text{SiO}_4^{3-}}^\beta$$

Die Reaktionsordnung kann bei komplexen oder aufeinander folgenden Reaktionen nicht aus der Stöchiometrie oder Molekularität abgeleitet werden, bei Reaktionsketten ist die langsamste Komponente für den Verlauf entscheidend [53]. Bei der hier gewählten, vereinfachten Vorgehensweise, wird eine Pseudo-Reaktionsordnung von eins angenommen.

Die Silikationen sind Bestandteil des gelösten Zementes und werden aufgrund der verschmierten Betrachtung aller Zementbestandteile auch proportional zur gelösten Zementmenge freigesetzt. Daher wird im Modell anstelle der Konzentration der Silikationen die Volumenkonzentration des gelösten Zementes zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit genutzt. Der Proportionalitätsfaktor geht wiederum in die Reaktionskonstante \tilde{k}_r ein.

$$r = \tilde{k}_r v_{z,m}$$

Für den Hydratationsverlauf, speziell die CSH-Bildung, existieren oft kompliziertere Berechnungsansätze [46, 72]. Diese zumeist empirischen Modelle können anhand von gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten aufgestellt werden. Dabei wird auch auf reine Klinkerphasen, vorzugsweise C_3S , zurückgegriffen. Bei dieser Vorgehensweise beinhalten die Ansätze zwangsläufig auch Einflüsse aus der Partikelgröße, bzw. der reaktiven Oberfläche des Zementes. Weitergehend wird darauf hingewiesen, dass einige Beschreibungen auch den zunehmend diffusionskontrollierten Charakter der Reaktion erfassen. Dies geschieht z.T. auf der Basis theoretischer Betrachtungen. Aus diesen Gründen können die dort verwendeten Ansätze nicht direkt mit dem hier vorgestellten Modell verglichen werden, welches die Teilprozesse mit den jeweiligen Einflussfaktoren zunächst getrennt formuliert und erst später im Gesamtmodell koppelt.

Aus der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich die entstandene Menge an äußeren Produkten direkt bestimmen. Sie ist proportional zur umgesetzten Zementmenge. Da die Reaktion im kapillaren Porenraum stattfindet, ist das entstehende äußere gelporöse Produktvolumen $dV_{\text{au,por}}$ auch proportional zum kapillaren Porenvolumen des betrachteten Volumens V . Die Produktbildung kommt somit zum Stillstand, wenn kein Reaktionsraum – keine Kapillarporosität $\Phi_c(V)$ – zur Verfügung steht.

$$\frac{dV_{\text{au,por}}}{dt} = -\tilde{k}_r v_{z,m} \cdot \Phi_c(V) \cdot V$$

Somit kann nun auch das gebildete reine, unporöse Produktvolumen $dV_{\text{au,up}}$ angegeben werden:

$$\frac{dV_{\text{au,up}}}{dt} = \frac{dV_{\text{au,por}}}{dt} (1 - \Phi_g) = -\tilde{k}_r v_{z,m} \cdot \Phi_c(V) \cdot V \cdot (1 - \Phi_g) = k_b \cdot v_{z,m} \cdot \Phi_c(V) \cdot V \quad (4.18)$$

Der Freiwert k_b kennzeichnet die Bildungsrate der Produkte, getrennt von den anderen hier berücksichtigten Einflüssen. Er kann als Modellfreiwert des Teilprozesses angepasst werden.

4.2.3 Die Kopplung der Teilprozesse

Die Kopplung der bisher unabhängig voneinander betrachteten Teilprozesse erfolgt auf der Basis des zweiten Fickschen Gesetzes, welches Diffusionsströme im instationären Fall beschreibt. Um das Gesetz auf die Problemstellung anzuwenden, müssen Erweiterungen erfolgen, die schrittweise erläutert werden. Ein Überblick über die Anwendung der FEM auf Diffusionsprobleme wird beispielsweise in [4] gegeben.

Die Betrachtung erfolgt an einem differentiellen Volumenelement. Durch einen Diffusionsstrom ändert sich die volumenbezogene Konzentration $v_{z,m}$ des gelösten Zementes im Element, der Transport erfolgt entsprechend dem Gradienten der Konzentration. Seine Effektivität richtet sich nach dem Diffusionsbeiwert D , welcher in den drei Koordinatenrichtungen als D_x , D_y , D_z bezeichnet wird. Die zeitliche Änderung der Konzentration im Element ist außerdem von der Kapazität c des Elementes abhängig. Poren- und Feststoffvolumen bestimmen das effektiv zur Verfügung stehende Volumen und bestimmt somit die Gesamtmenge des gelösten Zementes mit der Konzentration $v_{z,m}$ in der Lösung. Durch die Einführung der zeitlich veränderlichen Kapazität wird der Massenerhaltungssatz ins Modell einbezogen.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial v_{z,m}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial v_{z,m}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial v_{z,m}}{\partial z} \right) + q = \frac{d(v_{z,m} \cdot c)}{dt} \quad (4.19)$$

Die zunächst allgemein formulierte Quelle q wird später zur Implementierung der Lösungs- und Produktbildungsprozesse genutzt. Auf den Oberflächen O des Volumenelementes müssen die Randbedingungen

$$v_{z,m} \Big|_{O_v} = v_{z,m}^O \quad \text{und} \quad D_n \frac{\partial v_{z,m}}{\partial n} \Big|_{O_q} = q^O \quad (4.20)$$

erfüllt sein, dabei ist $v_{z,m}^O$ eine bekannte Konzentration auf einem Abschnitt der Oberfläche O_v und q^O ein vorgeschriebener Diffusionsstrom in Richtung der Oberflächennormalen auf dem anderen Abschnitt O_q . Im Speziellen werden für die hier vorliegenden Problemstellung periodische Randbedingungen zur Modellierung eines ungestörten Zementsteins oder homogene Neumann-Randbedingungen ($q^O = 0$) für die Modellierung der Kontaktzone zu einem anschließenden, kompakten, diffusionsdichten Zuschlagskorn angewandt.

Die Kapazität eines Elementes ist zeitlich nicht konstant, da die Auflösung von unhydratisiertem Zement und die Bildung der Hydratationsprodukte den Feststoffgehalt und somit auch die Konzentration ändern. Von einer daraus resultierenden Druckänderung wird nicht ausgegangen und aus diesem Grund auch kein permeativer Transport im Modell berücksichtigt. Aus der zeitlichen Änderung der Kapazität ergibt sich

$$\frac{d(v_{z,m} \cdot c)}{dt} = c \frac{dv_{z,m}}{dt} + v_{z,m} \frac{dc}{dt},$$

wobei die Anfangsbedingungen für die Volumenkonzentration $v_{z,m}(t=0) = v_{z,m,0}$ und für die Kapazität $c(t=0) = c_0$ bekannt sind. In der hier vorliegenden Anwendung wird die Konzentration zu Beginn zu Null und die Kapazität der Porosität gleichgesetzt.

Durch die Lösungs- und Bildungsprozesse ändert sich nicht nur der Feststoffgehalt sondern auch die Konzentration im Element. Der Lösungsprozess setzt Ionen frei und wird als Quelle q_l berücksichtigt, die Produkte binden Ionen aus der Lösung und werden als Senke q_s bezeichnet. Beide sind unter anderem von der Konzentration selbst abhängig und treten anstelle des allgemeinen Quellterms q .

$$q = q_l(v_{z,m}, \dots) + q_s(v_{z,m}, \dots)$$

Mit diesen Ergänzungen ist die Modellgleichung bereits aufgestellt. Im Folgenden wird diese durch eine genaue Formulierung der Quellen, Senken, Diffusionsbeiwerte und Kapazitäten etwas genauer spezifiziert. Die Quellen und Senken können aus den Gleichungen 4.13 und 4.18 abgeleitet und wie folgt angeschrieben werden:

$$q_l = k_m A_{z,r} \exp\left(-\frac{v_{z,m}}{\max v_{z,m}}\right) \left(1 - \frac{(1 - \Phi_g)}{f_{zp}}\right) = k_m \cdot f_l(v_{z,m}, A_{z,r})$$

$$q_s = -k_b \cdot v_{z,m} \cdot \frac{\Phi_c}{f_{zp}} = -k_b \cdot f_s(v_{z,m}, \Phi_c)$$

Die Kapazität c ist durch den Anteil des lösungsgefüllten Volumens gegeben und entspricht somit der Porosität Φ . Der Diffusionsbeiwert wird aus der Transportmodellgleichung 4.17 übernommen. Somit ergibt sich die Gesamtgleichung 4.21 mit den drei Modellparametern D_0 , k_m und k_b und den Randbedingungen nach Gl. 4.20 und den Anfangsbedingungen $v_{z,m}(t=0) = v_{z,m,0}$ und $\Phi(t=0) = \Phi_0$.

$$D_0 \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\Phi^2 \frac{\partial v_{z,m}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Phi^2 \frac{\partial v_{z,m}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Phi^2 \frac{\partial v_{z,m}}{\partial z} \right) \right] - \Phi \frac{dv_{z,m}}{dt} - v_{z,m} \frac{d\Phi}{dt} + k_m f_l(v_{z,m}, A_{z,r}) - k_b f_s(v_{z,m}, \Phi_c) = 0 \quad (4.21)$$

4.3 Umsetzung in der FEM

In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise zur Bestimmung einer numerischen Lösung für das aufgestellte Modell mit Hilfe der Finiten-Elemente-Methode beschrieben. Es wird dabei nicht auf die Grundzüge der FEM eingegangen, vielmehr soll die Umsetzung und somit der Lösungsweg verdeutlicht werden. Ein Überblick über das genaue Vorgehen wird beispielsweise in [4], [1] oder [114] gegeben.

4.3.1 Aufstellen der Finiten-Elemente-Lösung

Ausgehend von der um Quellen und Senken erweiterten allgemeinen Modellgleichung 4.19 wird zunächst die schwache Form der Differentialgleichung als Arbeitsgleichung aufgestellt. Die gesuchte Lösung u wird hier verkürzend anstelle der Volumenkonzentration des gelösten Zementes $v_{z,m}$ geschrieben. Die Ansätze w stellen die virtuellen Konzentrationen dar.

$$\begin{aligned}
 -\delta A = & \iiint_G \left(\frac{\partial w}{\partial x} D_x \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial y} D_y \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} D_z \frac{\partial u}{\partial z} \right) dx dy dz \\
 & + \iiint_G \left(w c \frac{du}{dt} \right) dx dy dz + \iiint_G \left(w \frac{dc}{dt} u \right) dx dy dz \\
 & - \iiint_G (w [q_l(u) + q_s(u)]) dx dy dz - \int_{O_q} (w q^O) dO \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

Der Term zur Beschreibung der Quellen und Senken, welche aus den Prozessen Lösung und Produktbildung folgen, kann näherungsweise in eine linearisierte Form gebracht werden. Daher werden die Quellen und Senken eines Elementes als von u linear abhängige Funktion $a_q + b_q u$ zusammengefasst. Für den Anteil der Quellen und Senken folgt:

$$\iiint_G (w [q_l(u) + q_s(u)]) dx dy dz \approx \iiint_G (w a_q) dx dy dz + \iiint_G (w b_q u) dx dy dz.$$

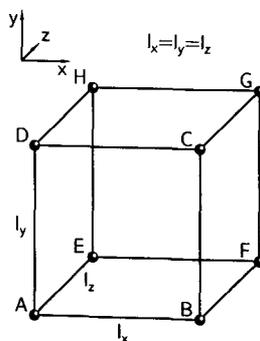


Abb. 4.11: Kubisches Element mit 8 Freiwerten

Auf den Oberflächen/Rändern sind unter den hier zu beachtenden Randbedingungen – periodische Fortsetzung oder diffusionsdichter Abschluss – keine Randdiffusionsströme zu berücksichtigen. Es gilt somit: $q^O = 0$. Die Elementierung des RVE erfolgt mit kubischen

Elementen mit jeweils 8 Knoten (s. Abb. 4.11). Mit linearen Ansatzfunktionen Ω lassen sich die Ansätze u und die virtuellen Konzentrationen w in vektorieller Schreibweise darstellen. Dabei stellt der Vektor \mathbf{u}_e die tatsächlich gesuchten Freiwerte eines Elementes dar. Die virtuellen Knotenkonzentrationen \mathbf{w}_e sind beliebig klein, aber endlich.

$$\mathbf{u} = [\phi_A \dots \phi_H] \begin{bmatrix} u_A \\ \vdots \\ u_H \end{bmatrix} = \Omega \cdot \mathbf{u}_e \quad \text{und} \quad \mathbf{w} = \Omega \cdot \mathbf{w}_e \quad (4.23)$$

Die Arbeitsgleichung für ein Einzelement G_i lautet in Matrixschreibweise:

$$\begin{aligned} -\delta A_{el} &= \iiint_{G_i} (\mathbf{w}^T \mathbf{D} \mathbf{u}') \, dx \, dy \, dz \\ &+ \iiint_{G_i} (\mathbf{w}^T c \dot{\mathbf{u}}) \, dx \, dy \, dz + \iiint_{G_i} (\mathbf{w}^T \dot{c} \mathbf{u}) \, dx \, dy \, dz \\ &- \iiint_{G_i} (\mathbf{w}^T b_q \mathbf{u}) \, dx \, dy \, dz \\ &- \iiint_{G_i} (a_q \mathbf{w}^T) \, dx \, dy \, dz \end{aligned} \quad (4.24)$$

Dabei sind:

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{bmatrix}, \quad \mathbf{w}^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{u}' = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} \end{bmatrix}$$

Es erfolgt nun die Auswertung der Integrale der Gleichung 4.24.

$$\iiint_{G_i} (\mathbf{w}^T \mathbf{D} \mathbf{u}') \, dx \, dy \, dz = \mathbf{w}_e^T \mathbf{K} \mathbf{u}_e \quad (4.25)$$

$$\iiint_{G_i} (\mathbf{w}^T c \dot{\mathbf{u}}) \, dx \, dy \, dz = \mathbf{w}_e^T \mathbf{C} \dot{\mathbf{u}}_e \quad (4.26)$$

$$\iiint_{G_i} (\mathbf{w}^T \dot{c} \mathbf{u}) \, dx \, dy \, dz = \mathbf{w}_e^T \dot{\mathbf{C}} \mathbf{u}_e \quad (4.27)$$

$$\iiint_{G_i} (\mathbf{w}^T b_q \mathbf{u}) \, dx \, dy \, dz = \mathbf{w}_e^T \mathbf{C}_q \mathbf{u}_e \quad (4.28)$$

$$\iiint_{G_i} (a_q \mathbf{w}^T) \, dx \, dy \, dz = \mathbf{w}_e^T \mathbf{f} \quad (4.29)$$

In Anlehnung an die Bezeichnungen in [4] werden die somit von den Veränderlichen getrennten \mathbf{K} als Leitfähigkeitsmatrix (Diffusionsmatrix), \mathbf{C} als Kapazitätsmatrix und \mathbf{f} nach [1] als Elementlastvektor bezeichnet. Das Gesamtgleichungssystem folgt aus der Summe über die Einzelemente und ergibt die Arbeitsgleichung auf Systemebene.

$$-\delta A = \mathbf{w}_e^T \left(\mathbf{K} \mathbf{u}_e + \mathbf{C} \dot{\mathbf{u}}_e + \dot{\mathbf{C}} \mathbf{u}_e - \mathbf{C}_q \mathbf{u}_e - \mathbf{f} \right) = 0 \quad (4.30)$$

Die einzelnen Anteile des Gleichungssystems enthalten örtlich und zeitlich abhängige Komponenten. Im folgenden Abschnitt wird die zeitliche Lösung des GLS mit Hilfe eines Differenzenverfahrens erläutert.

4.3.2 Zeitliche Lösung des Gleichungssystems

Die zeitliche Lösung des Gleichungssystems 4.30 kann mit Hilfe des Differenzenverfahrens erfolgen. In diesem Fall wird beispielhaft das Euler-Verfahren gewählt. Die Lösung erfolgt somit schrittweise von einem Zeitpunkt t zum folgenden $t + \Delta t$ mit der Schrittweite Δt . Für die auftretenden zeitlichen Ableitungen wird daher näherungsweise die Beschreibung über einen Differenzenquotienten eingesetzt:

$$\dot{\mathbf{u}}_e(t) \approx \frac{1}{\Delta t} [\mathbf{u}_e(t + \Delta t) - \mathbf{u}_e(t)] \quad (4.31)$$

$$\dot{\mathbf{C}}(t) \approx \frac{1}{\Delta t} [\mathbf{C}(t + \Delta t) - \mathbf{C}(t)] \quad (4.32)$$

Das resultierende Gleichungssystem lautet nun wie folgt:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}(t) \mathbf{u}_e(t) + \frac{1}{\Delta t} [\mathbf{C}(t) (\mathbf{u}_e(t + \Delta t) - \mathbf{u}_e(t)) + (\mathbf{C}(t + \Delta t) - \mathbf{C}(t)) \mathbf{u}_e(t)] \\ - \mathbf{C}_q(t) \mathbf{u}_e(t) - \mathbf{f}(t) = 0 \end{aligned} \quad (4.33)$$

Die Gleichung 4.33 beinhaltet die Quellen und Senken aus Produktbildung und Auflösung des unhydratisierten Zementes. Die Quellen und Senken werden in der späteren numerischen Umsetzung im Zuge der Volumenbilanz der Einzelemente elementweise von Zeitschritt zu Zeitschritt bestimmt. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, beide Komponenten als eine resultierende Elementquelle für den jeweiligen Zeitschritt zu bestimmen. Vereinfachend ergibt sich dadurch ein resultierender Lastvektor \mathbf{f}_r :

$$\mathbf{C}_q(t) \mathbf{u}_e(t) + \mathbf{f}(t) = \mathbf{f}_r(t)$$

Das Gleichungssystem für den Zeitschritt t nach $t + \Delta t$ lautet somit:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(t + \Delta t)\mathbf{u}_e(t + \Delta t) &= \mathbf{C}(t)\mathbf{u}_e(t) - \Delta t [\mathbf{K}(t)\mathbf{u}_e(t) - \mathbf{f}_r(t)] \\ &+ \underbrace{[\mathbf{C}(t + \Delta t) - \mathbf{C}(t)]}_{\Delta \mathbf{C} \Delta \mathbf{u}_e} [\mathbf{u}_e(t + \Delta t) - \mathbf{u}_e(t)] \end{aligned} \quad (4.34)$$

Das Gleichungssystem wird unter Vorgabe der Anfangsbedingungen $\mathbf{u}_e(t = 0) = 0$ und der Schrittweite des Zeitschritts iterativ gelöst. Weitergehend kann auch die folgende Vereinfachung implementiert werden: Das Produkt der zeitlichen Änderung der Kapazitäten $\Delta \mathbf{C}$ und der zeitlichen Änderung der Unbekannten $\Delta \mathbf{u}_e$ ist von höherer Ordnung klein. Es kann näherungsweise zu Null gesetzt werden. Somit ergibt ein Gleichungssystem, welches explizit von Zeitschritt zu Zeitschritt zu lösen ist.

$$\mathbf{C}(t + \Delta t)\mathbf{u}_e(t + \Delta t) = \mathbf{C}(t)\mathbf{u}_e(t) - \Delta t [\mathbf{K}(t)\mathbf{u}_e(t) - \mathbf{f}_r(t)] \quad (4.35)$$

Im Folgenden wird ein Überblick über die numerische Umsetzung des Modells gegeben. Dabei wird speziell auf den Ablauf des Programmes und die Bestimmung der reaktiven Oberfläche des Zementes zu jedem Zeitschritt eingegangen, welche zur Berechnung der Quellen im System notwendig ist.

4.4 Numerische Umsetzung

4.4.1 Abfolge und Struktur des Programmkerns

In der Abbildung 4.12 ist die Vorgehensweise bei der numerischen Umsetzung des FE-Modells schematisch dargestellt. Die Darstellung verdeutlicht den Lösungsweg für das Modellgleichungssystem 4.34. Vorbereitend werden die Kapazitätsmatrix $\mathbf{C}(t)$ und die Leitfähigkeitsmatrix $\mathbf{K}(t)$ für einen Zeitschritt aufgestellt. Hierzu werden aus den Porositäten der Einzelemente die Diffusionskoeffizienten und Kapazitäten (Porenvolumen) bestimmt.

Danach werden die Volumenänderungen aus der Lösung des unhydratisierten Zementes und der Produktbildung im freien Porenraum für den nächsten Zeitschritt berechnet. Diese sind unter anderem von der Konzentration des gelösten Zementes \mathbf{u} und der Zeitschrittweite abhängig. Da die Konzentration \mathbf{u} in den einzelnen Elementen im folgenden Zeitschritt unbekannt ist, wird diese zunächst anhand der Konzentration im letzten Zeitschritt abgeschätzt. Mit den Volumina des gelösten Zementes und des neu gebildeten Produkts sind auch die Elementquellen und -senken bestimmt. Unter Berücksichtigung des nunmehr geänderten Porenvolumens der Elemente kann die aktualisierte Kapazitätsmatrix $\mathbf{C}(t + \Delta t)$ berechnet werden. Hinweise zur speichertechnischen Behandlung derart

4 Hydratations- und Strukturmodell auf der Basis finiter Elemente

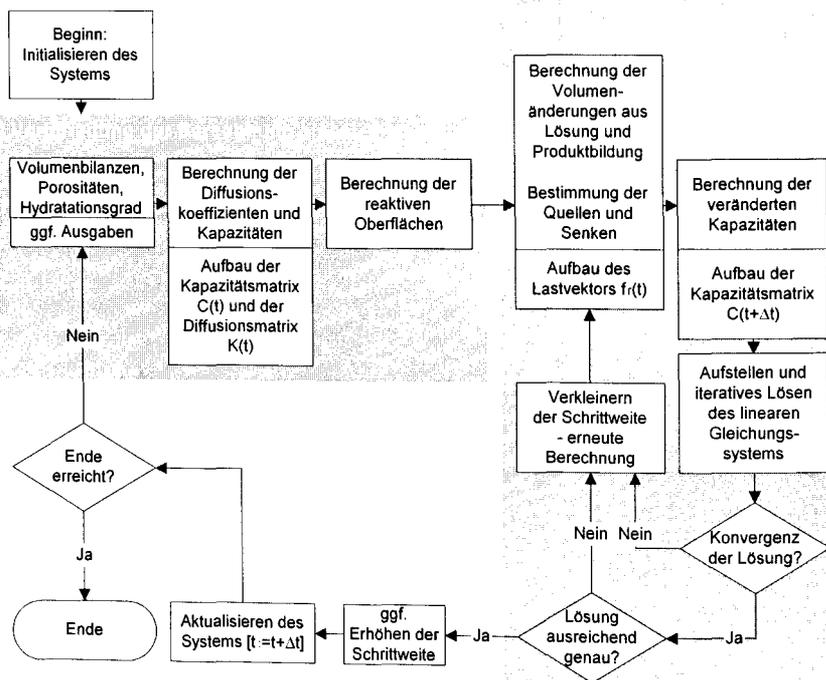


Abb. 4.12: Schematische Darstellung der Programmstruktur

schwach besetzter Matrizen werden beispielsweise in [102] gegeben. Das resultierende Gleichungssystem wird iterativ mit Hilfe des SOR-Verfahrens [34] gelöst (Relaxationsparameter $\omega = 1$). Konvergiert die Lösung innerhalb einer vorgegebenen Anzahl von Iterationen nicht, so wird mit verringerter Zeitschrittweite erneut berechnet. Dazu müssen die Quellen und Senken sowie die aktualisierte Massenmatrix erneut bestimmt werden. Ist die Lösung des GLS erfolgt, so werden die Änderungen der Konzentrationen mit der vorherigen Schätzung verglichen – sind diese zu groß, so wird der Schritt bei geänderter Zeitschrittweite erneut berechnet. Ist die Lösung akzeptabel, so wird geprüft, ob eine Zeitschrittweitenvergrößerung möglich ist. Die weitere Berechnung erfolgt nach Übernahme und Aktualisierung des Zustandes des Elementes für den nächsten Zeitschritt.

4.4.2 Berechnung der reaktiven Oberfläche

Die Berechnung der Elementquellen aus dem Lösungsprozess des unhydratisierten Zements erfordert die Angabe der reaktiven Zementoberfläche für jedes Element. Nach der Diskretisierung des RVE in das FE-Gitter sind die Informationen über die Oberfläche der Zementpartikel jedoch nicht mehr verfügbar, es werden nur die Volumina auf die Einzelemente übertragen. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Partikeloberflächen in einem zweiten System gleichzeitig mit der FE-Rechnung zu bestimmen. Hierzu werden die Zementpartikel und die Zementanteile aus den sehr kleinen Partikeln, welche nicht bei der Partikelgenerierung berücksichtigt werden können, in einem zweiten, feiner diskretisierten Gitter betrachtet (s. Abb. 4.13).

Dieses Gitter erfasst nur die Zementvolumina als Voxel, Produkte und Porenraum werden nicht abgebildet. Anhand dieser Darstellung kann nun auf einfache Weise die im Modell geometrisch vorhandene Zementoberfläche in jedem Element rechnerisch bestimmt werden. Die Oberfläche eines Elementes wird durch die Anzahl der Voxel, die sich am Rand des unhydratisierten Zementes befinden (Oberflächenvoxel), bestimmt. Um die so bestimmte gesamte Zementoberfläche im Modell mit Messungen vergleichbar zu machen und den Einfluss der Diskretisierungsgenauigkeit des Gitters zu minimieren, wird die Gesamtoberfläche vor Beginn der Hydratation auf den vorzugsweise gemessenen Blaine-Wert normiert.

Mit dem Beginn der Hydratation wird die gelöste Zementmenge anhand des FE-Modells berechnet. Die abnehmenden Zementvolumen in den Einzelementen werden auf das Gitter mit den Zementvoxeln übertragen, indem zufällig Voxel an der Oberfläche entfernt werden bis das Zementvolumen näherungsweise übereinstimmt. Entsprechend müssen die Oberflächenvoxel nach jedem Rechenschritt neu bestimmt werden.

Zu Beginn verläuft die Hydratation während der Ruhephase sehr langsam. Einige Modellvorstellungen begründen dieses Verhalten mit einer temporären Blockade der reaktiven

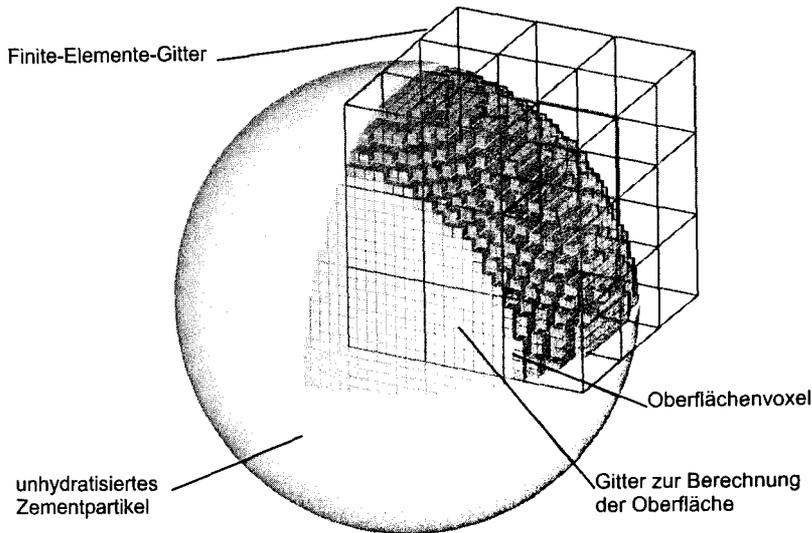


Abb. 4.13: FE-Gitter und Gitter zur Bestimmung der Zementoberfläche

Zementoberflächen. Auf dieser Basis wird die Ruhephase auch im Modell vereinfacht umgesetzt. Die für den Lösungsprozess bestimmende reaktive Zementoberfläche $A_{z,r}$ wird durch eine Abminderung der geometrisch vorhandenen Zementoberfläche A_z rechnerisch bestimmt. Der Abminderungsfaktor (Gl. 4.36) ist zeitlich veränderlich und nähert sich mit fortschreitender Hydratationszeit schnell gegen eins. Die beiden Freiwerte t_d und c_d können aus der Hydratationsentwicklung zu Beginn näherungsweise abgeschätzt werden.

$$A_{z,r} = A_z \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_d}\right) \right]^{c_d} \quad (4.36)$$

Die zeitliche Entwicklung des Abminderungsfaktors und die anhand von Messdaten abgeschätzten Freiwerte werden im Abschnitt 5.2.1 genauer erläutert.

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

Im vorhergehenden Kapitel wurde das Hydratations- und Strukturmodell für den Zementstein und seine Umsetzung mit der FEM erläutert. Zur Beschreibung der Hydratation wurden Teilprozesse gekoppelt, deren Effektivität über Modellparameter gesteuert wird. Die Parameter müssen anhand von Versuchsergebnissen kalibriert werden. Sie erfolgt indirekt anhand des Vergleichs von berechneten und gemessenen zeitlichen Hydratationsgradiententwicklungen. Auf die Kalibrierung selbst wird im Abschnitt 5.2 ausführlich eingegangen. Zuvor werden die gewählten Messmethoden zur Bestimmung des Hydratationsgrades und die Ergebnisse dargestellt.

Eine Kalibrierung über den direkten Vergleich von Messung und Simulation auf der Strukturebene wäre ohne Zweifel anzustreben. Dies ist jedoch zum derzeitigen Erkenntnisstand bestenfalls theoretisch denkbar, da die berechneten Strukturdaten mit keinem Resultat einer derzeit existierenden Messmethode direkt verglichen werden können. Dazu müssen die anhand des Modells bestimmten, dreidimensionalen Porositätsverteilungen in eine vergleichbare Darstellungsweise transformiert werden. Als Darstellung wird hier ein Zylinderporenmodell und als Messmethode die Quecksilberdruckporosimetrie gewählt. Die Transformation wird in Kapitel 6 beschrieben. Zur Schärfung der Transformationsvorschrift werden experimentell ermittelte Porenradienverteilungen genutzt. Die experimentellen Untersuchungen mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie und die anschließende Aufarbeitung der Ergebnisse mit einem empirischen Modell sind Gegenstand dieses Kapitels. Das empirische Modell liefert eine verallgemeinerte Beschreibung der gemessenen Radienverteilungen in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad als Grundlage der Transformation.

Weitergehend wurden Messungen des chemischen Schwindens durchgeführt. Die Ergebnisse bieten einerseits die Möglichkeit des Vergleichs mit den Prognosen nach dem volumetrischen Ansatz nach Abschnitt 2.2, zeigen außerdem den Hydratationsfortschritt und können zur Schärfung der Eingangsparameter für die Berechnung unter versiegelten Bedingungen im Abschnitt 7.1 genutzt werden.

Bei den experimentellen Untersuchungen des Zementsteins wurden unterschiedliche Erhärtungstemperaturen und Wasserzementwerte untersucht (s. Tab. 5.1). Die Proben wur-

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

den unter versiegelten Bedingungen gelagert, die sich abtrennende Blutwassermenge wurde bestimmt, aber nicht von den Proben entfernt. Daher können die versiegelten Proben bei den hier gewählten Wasserzementwerten und Hydratationsgraden auch als weitgehend gesättigt betrachtet werden. Der für die Kapillarporosität der Struktur entscheidende Wasserzementwert beinhaltet die Blutwassermenge nicht. Nach dem Absetzen steht das Blutwasser oben auf und schafft keine Kapillarporosität in der Zementsteinstruktur. Daher wird die Porosität in den folgenden Rechnungen stets unter Berücksichtigung des resultierenden Wasserzementwertes, also unter Abzug des Blutwassers bestimmt. Die Untersuchungsmethoden werden in den folgenden Teilabschnitten beschrieben. Die Zusammensetzung des Portlandzementes ist der Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Tab. 5.1: Untersuchte Erhärtungstemperaturen und resultierende w/z-Werte nach Abzug der Blutwassermenge

| Temperatur | 5°C | 20°C | 40°C |
|---------------------|------|------|------|
| w/z bei Herstellung | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| w/z resultierend | 0,42 | 0,42 | 0,45 |

Tab. 5.2: Mittelwerte der Klinkerphasenanalyse des verwendeten Portlandzementes (CEMI32,5 R)

| Klinkerphase | C ₂ S | C ₃ S | C ₃ A | C ₄ AF | CaO (frei) | MgO (frei) |
|--------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------|------------|
| Anteil [M-%] | 60,17 | 13,93 | 12,36 | 5,00 | 1,34 | 0,97 |

5.1 Zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades

Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, kann der Hydratationsgrad durch verschiedene Verfahren experimentell bestimmt werden. Die experimentellen Methoden geben näherungsweise Aufschluss über die Hydratation aller am Prozess beteiligten Phasen und erlauben kaum Rückschlüsse auf das Verhalten einzelner Bestandteile. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden gewählt. Zunächst wurde unter näherungsweise isothermen Bedingungen die zeitliche Wärmefreisetzung des Zementsteins während der Erhärtung gemessen. Anhand dieser Messdaten konnten näherungsweise Zeitpunkte festgelegt werden, an denen Proben zur weiteren Bestimmung der chemisch gebundenen Wassermenge und der Porosität entnommen wurden. Die gemessene chemisch gebundene Wassermenge wird als zweite Methode zur genaueren Bestimmung des Hydratationsgrades herangezogen. Der Grund liegt in der angestrebten Vergleichbarkeit zwischen Messung und Simulation. Das Hydratationsmodell beruht, wie auch die Ansätze von Powers und Brownyard, auf der Betrachtung der gebundenen Wassermengen und der damit einhergehenden Änderung der beteiligten Volumina bzw. Massen im Zementstein.

5.1.1 Wärmefreisetzung

5.1.1.1 Versuchsaufbau und Vorgehensweise

Der Versuchsaufbau und die Vorgehensweise sind an die differentialkalorimetrischen Untersuchungen von Zement bzw. andere isotherme Kalorimeter angelehnt. Der Aufbau ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Die Zementsteinprobe wird unter versiegelten Bedingungen in einem Acrylglaszylinder gelagert. Der Probenbehälter wird in einem temperierten Wasserbad umströmt. Die Geometrie der Probe und der Probenbehälter entspricht den Abmessungen der später für die Porosimetrie und die Bestimmung der chemisch gebundenen Wassermenge hergestellten Versuchskörper. Dadurch werden hier nahezu identische Erhärtingsbedingungen geschaffen. Der Zementleim wurde zuvor mit dem gewählten Wasserzementwert hergestellt. Die vortemperierten Ausgangsstoffe wurden mit dem Handrührer vermischt.

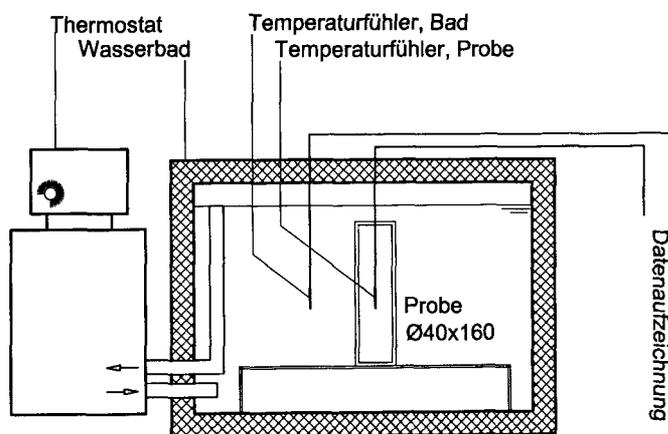


Abb. 5.1: Aufbau zur Messung der quasi-isothermen Wärmeentwicklung

Im Zentrum der Proben ist zur Temperaturmessung ein Temperaturfühler platziert. Ein weiterer Fühler überwacht die Badtemperatur, die von einem Thermostaten konstant gehalten wird. Die Messung erfolgt über mehrere Tage und die Werte werden in Intervallen kleiner 30 Sekunden aufgezeichnet. Da die Aufzeichnung nicht direkt nach dem Anmachen des Zementes gestartet werden kann, kann auch der erste sprungartige Temperaturanstieg, wie er mit einem Differentialkalorimeter zu beobachten ist, bei dem die Wasserzugabe im Gerät erfolgt, nicht erfasst werden. Dieser Anteil ist für den hier verfolgten Zweck – die Bestimmung des zeitlichen Hydratationsverlaufs – jedoch unbedeutend und wird daher vernachlässigt. Der Hydratationsverlauf wird anhand des aufgezeichneten Temperaturverlaufs in der Mitte der Probe beurteilt. Der maximale Temperaturanstieg

stieg in der Probenmitte sollte nicht zu groß sein, um nahezu isotherme Bedingungen aufrechtzuerhalten. Für die hier vorgestellten Versuche wurden kurzzeitige Temperaturerhöhungen von bis zu 2,5 Kelvin akzeptiert. Eine Steuerung ist über die Wandstärke der Acrylglasschalung möglich. Daher müssen für unterschiedliche Erhärtungstemperaturen gegebenenfalls unterschiedliche Schalungen verwendet werden.

5.1.1.2 Versuchsauswertung und Ergebnisse

Die Auswertung der Versuche erfolgt anhand eines vereinfachten Wärmeflussmodells. Das Modell reduziert den Probekörper auf einen Punkt. Es wird davon ausgegangen, dass sich innerhalb des Körpers ein geringer, zu vernachlässigender Temperaturgradient einstellt und daher überall die gemessene Kerntemperatur vorherrscht. Dass diese Vereinfachung nur näherungsweise den tatsächlichen Verhältnissen in der Probe entspricht, kann in Kauf genommen werden, da nur näherungsweise über den Hydratationsverlauf Auskunft gegeben werden soll.

Der Verlauf wird anhand der Wärmefreisetzung $\Delta Q_h(t)$ im Zement abgeschätzt. Dabei wird die Wärmekapazität des Probekörpers über die Versuchsdauer als konstant und somit unabhängig von der Hydratation angenommen. Der Hydratationsgrad lässt sich somit direkt aus der Temperaturänderung ΔT_h relativ zur maximalen Temperaturänderung infolge freigesetzter Hydratationswärme berechnen.

$$\alpha(t) \approx \frac{\Delta Q_h(t)}{\Delta Q_h(t \rightarrow \infty)} \approx \frac{\Delta T_h(t)}{\Delta T_h(t \rightarrow \infty)} \quad (5.1)$$

In dem hier vorliegenden Versuchsaufbau wird die Wärmeentwicklung unter quasiisothermen Bedingungen bestimmt. Der Temperaturanstieg ΔT_h infolge der Hydratationswärme lässt sich daher nicht direkt messen, er muss aus der Wärmebilanz bestimmt werden. Die Änderung der Wärmeenergie ΔQ in der Probe wird nach Gleichung 5.2 berechnet, wobei ΔQ_v den Wärmeaustausch zwischen Probe und Bad kennzeichnet.

$$\Delta Q(t) = \Delta Q_h(t) + \Delta Q_v(t) \quad (5.2)$$

Mit der Näherung konstanter Wärmekapazitäten lassen sich die Wärmeänderungen direkt als Temperaturänderungen auffassen. Die direkt messbare Änderung der Probentemperatur ΔT ergibt sich aus der Temperaturänderung infolge Hydratationswärme und der durch Temperaturengleich mit dem Wasserbad ΔT_v .

$$\Delta T(t) = \Delta T_h(t) + \Delta T_v(t) \quad (5.3)$$

Die Temperaturänderung durch den Austausch mit dem Wasserbad (Temperatur T_B) kann in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Wasserbad durch

die Funktion k ausgedrückt werden.

$$\Delta T_v(t) = \int_0^t k(T(\zeta) - T_B(\zeta)) d\zeta = \int_0^t k(\Delta T_{PB}(\zeta)) d\zeta \quad (5.4)$$

Die Funktion k ist nur abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Bad ΔT_{PB} . Sie wird anhand eines Abkühlversuches unter gleichen Bedingungen an der erhärteten Probe ermittelt. Dazu wird die erhärtete Probe inklusive der Schalung nach der Messung aufgeheizt und die Abkühlung im Wasserbad gemessen. Die zu diesem späten Zeitpunkt noch geringfügig freiwerdende Hydratationswärme wird vernachlässigt. Daher vereinfacht sich die Wärmebilanz im Abkühlversuch, wiederum durch die Temperaturen ausgedrückt, in Gleichung 5.5.

$$\Delta T(t_k) = \Delta T_v(t_k) = \int_0^{t_k} k(\Delta T_{PB}(\zeta)) d\zeta \quad (5.5)$$

Die Funktion k zur Kennzeichnung des Wärmeaustauschs zwischen Probe und Bad wird aus der Temperaturkurve im Abkühlversuch ermittelt. Sie wird durch den Anstieg (hier eher Abfall) der Kurve zum Zeitpunkt $t(\Delta T_{PB})$ in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Bad ermittelt und dann in der Berechnung der freiwerdenden Hydratationswärme aus den aufgezeichneten Temperaturen während der Hydratation für die dort auftretenden Temperaturdifferenzen ΔT_{PB} eingesetzt.

$$\frac{d(\Delta T_v(t_k = t(\Delta T_{PB})))}{dt} = k(\Delta T_{PB}(t_k)) \quad (5.6)$$

Die zeitliche Änderung der Proben temperatur an einer bestimmten Stelle der Kühlkurve kann näherungsweise aus dem Differenzenquotienten bestimmt werden. Da jedoch die gemessenen Temperaturen streuen und die Zeitintervalle klein sind, wird die Funktion auf diese Weise oft ungenau bestimmt.

Daher wurde der folgende Ansatz implementiert: Die Kühlkurve kann innerhalb eines gewählten Zeitintervalls ($t_k - \Delta t < t_k < t_k + \Delta t$) näherungsweise durch eine logarithmische Funktion beschrieben werden. Diese Funktion approximiert die gemessenen Daten in diesem Intervall. Die Parameter werden durch eine Regression bestimmt. Der gesuchte Funktionswert $k(\Delta T_{PB})$ an der Stelle t_k wird dann für die zugehörige Temperaturdifferenz zwischen Probe und Bad mit Hilfe der ersten zeitlichen Ableitung der Approximation ermittelt.

$$\Delta T_v(t) = \Delta T(t) \approx a \cdot \log(t) + b \quad \text{für ein Intervall } (t_k - \Delta t, t_k + \Delta t) \quad (5.7)$$

$$k(\Delta T_{PB}(t_k)) = \frac{a}{t_k} \quad \text{für ein Intervall } (t_k - \Delta t, t_k + \Delta t) \quad (5.8)$$

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

Der zur Hydratationswärme äquivalente gesuchte Temperaturanstieg ΔT_h lässt sich nun zeitschrittweise aus der gemessenen Proben temperatur berechnen. Die Kühlkurve liefert nach dem zuvor beschriebenen Verfahren die notwendigen Funktionswerte k zur Bestimmung des Temperaturengleichs zwischen Probe und Bad.

$$\Delta T_h(t_N) = \Delta T(t_N) - \sum_{i=0}^N k(\Delta T_{PB}(t_i)) \cdot \Delta t_i \quad (5.9)$$

Der zur Berechnung des Hydratationsgrades notwendige maximale Temperaturanstieg (s. Gl. 5.1) am Ende der Hydratation lässt sich messtechnisch auf diesem Weg nicht erfassen. Daher wird der Wert aus der Zusammensetzung des Zementleims, den Klinkerphasenanteilen des Zementes sowie deren Reaktionsenthalpien (s. Tab. 2.1, S. 8) berechnet.

$$\Delta T_h(t \rightarrow \infty) = \frac{\sum m_i \cdot q_{h,i}}{c_z + (w/z) c_w} \quad (5.10)$$

- m_i ... relativer Anteil der Klinkerphase an der Zementmasse,
 $q_{h,i}$... spezifische Hydratationswärmemenge der Klinkerphase,
 mit c_z ... spezifische Wärmekapazität des Zementes,
 c_w ... spezifische Wärmekapazität des Wassers,
 w/z ... Wasserzementwert.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Portlandzement werden für einen Wasserzementwert von 0,5 maximale Temperaturerhöhungen $\Delta T_h(t \rightarrow \infty)$ von etwa 176,5 K berechnet. Der Wasserzementwert wurde bei der Herstellung der Proben einheitlich mit 0,5 gewählt. Durch das Absetzen und die daraus folgende Blutwassermenge müssen die Wasserzementwerte im Zementstein für die späteren strukturellen Untersuchungen geringer angesetzt werden. Im Fall der quasiisothermen Kalorimetrie verbleibt das Blutwasser jedoch in den versiegelten Schalungen und muss somit auch in der Berechnung der maximalen Temperaturerhöhung berücksichtigt werden. Es wird daher mit $w/z = 0,5$ gerechnet.

In der Abbildung 5.2 sind die gemessenen Temperaturentwicklungen im Probenkern für unterschiedliche Erhärtungstemperaturen dargestellt. Die Abbildung 5.3 zeigt die zugehörigen Abkühlkurven im relevanten Temperaturbereich. Während die Abkühlkurven weitgehend ähnlich verlaufen, zeigen die Temperaturen während der Hydratation erwartungsgemäß Unterschiede. Die mit steigender Ausgangstemperatur schneller ablaufende Reaktion der Klinkerphasen äußert sich in einem früheren Temperaturanstieg. Weitergehend fallen dadurch auch die Temperaturerhöhungen mit höherer Anfangstemperatur größer aus. Die schnellere Reaktion führt zu einem früheren Abklingen der Reaktionsprozesse und damit zu einer geringeren Zeitspanne, über die sich die Phase der starken Wärmeentwicklung streckt.

5.1 Zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades

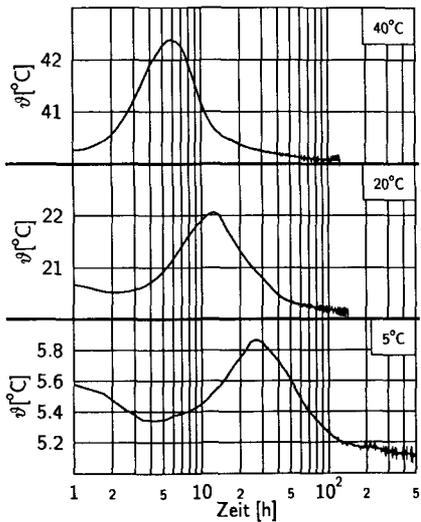


Abb. 5.2: Gemessene Temperaturentwicklungen während der Hydratation

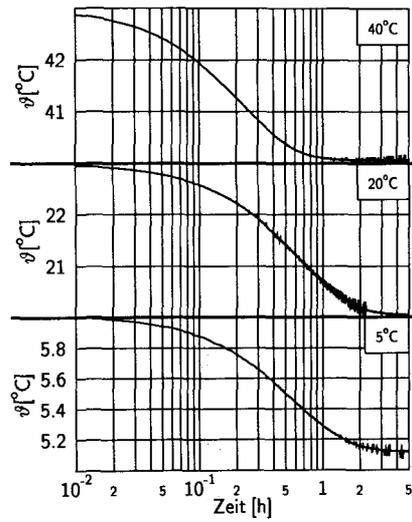


Abb. 5.3: Gemessene Abkühlkurven im relevanten Temperaturbereich

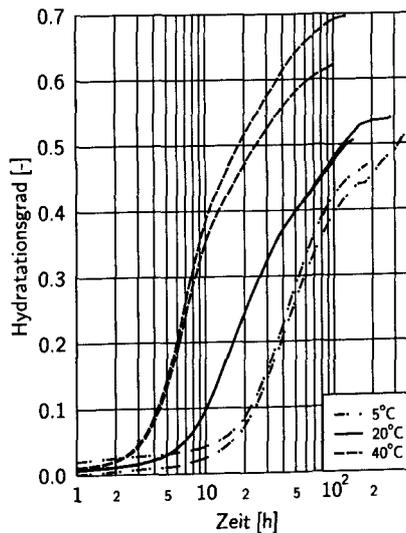


Abb. 5.4: Zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades, berechnet auf Basis der quasi-isothermen Kalorimetrie

Aus den gemessenen Daten wurde die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades auf Basis der Wärmefreisetzung ermittelt. In Abbildung 5.4 ist die Hydratationsgradentwicklung für unterschiedliche Erhärtungstemperaturen dargestellt. Auch hier zeigt sich der zu erwartende Einfluss der Temperatur. Die Dauer der Ruhephase verringert sich erheblich mit steigender Erhärtungstemperatur. Die danach folgende Beschleunigungsphase und der ihr zuzuordnende Hydratationsfortschritt wird ebenfalls von der Temperatur bestimmt. Bei höheren Temperaturen wird die Beschleunigungsphase deutlich verkürzt, erreicht jedoch ähnliche Hydratationsgrade beim Übergang in die Abklingphase (hier: 15...20%). Der Übergang korrespondiert zeitlich mit dem Maximum der aufgezeichneten Temperaturen. In der Darstellung in Abb. 5.4 mit logarithmischer Zeitskala zeigt sich anschließend ein näherungsweise linearer Zuwachs des Hydratationsgrades zu Beginn der Abklingphase. Der Hydratationsfortschritt verlangsamt sich später.

Die berechneten absoluten Werte für den Hydratationsgrad werden im Abschnitt 5.1.3 den Werten, welche aus der chemisch gebundenen Wassermenge bestimmt wurden, vergleichend gegenübergestellt. An der Stelle werden auch die Vor- und Nachteile des hier gewählten Verfahrens zur Bestimmung des Hydratationsgrades diskutiert.

5.1.2 Chemisch gebundene Wassermenge

Neben der Bestimmung des Hydratationsgrades aus den freigesetzten Wärmemengen ist die Bestimmung über das nicht verdampfbare Wasser im Zementstein auf der Basis des Modells von Powers & Brownyard (Abs. 2.2) eine übliche Methode. Das nicht verdampfbare Wasser wird näherungsweise gleich der chemisch gebundenen Wassermenge gesetzt (s. Abs. 2.2.2) und zu unterschiedlichen Zeitpunkten bestimmt. Der Hydratationsgrad wird dann nach Gleichung 5.11 berechnet.

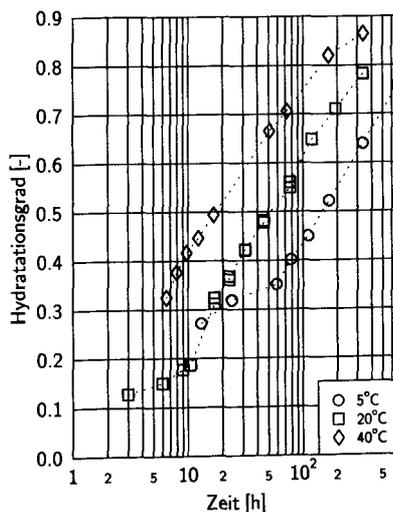
$$\alpha(t) \approx \frac{m_{\text{chem}}(t)}{m_{\text{chem}}(t \rightarrow \infty)} \approx \frac{m_{w_n}(t)}{w_n} \quad (5.11)$$

m_{chem} ... Masse des chemisch gebundenen Wassers,
mit m_{w_n} ... Masse des nicht verdampfenden Wassers,
 w_n ... Masse des nicht verdampfenden Wassers, vollständig hydr.

Die Trennung der Wasseranteile in den Zementsteinproben nach unterschiedlichen Methoden und deren Auswirkungen auf das Messergebnis wurden bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben. Zur Auswertung der Versuche wurde hier die folgende Vorgehensweise gewählt: Die Proben wurden zu den bestimmten Zeitpunkten aus dem temperierten Wasserbad entnommen, ausgeschalt und gesägt bzw. gespalten. Für die Wahl der Zeitpunkte lieferte der anhand der Wärmeentwicklung bestimmte Hydratationsgrad Anhaltspunkte. Die Trocknung erfolgte unter Vakuum mit Abtrennung des Wassers in einer Kühlfalle. Die Vakuumtrocknung zur Trennung des verdampfenden Wasseranteils von den Proben

wurde näherungsweise bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt. Ein Großteil des Wassers konnte durch die Trocknung sehr schnell ausgetrieben werden, wobei es sich dabei mit hoher Sicherheit um das freie Wasser in den Proben handelte. Durch den schnellen Entzug des freien Wassers und die damit verbundene Absenkung der relativen Feuchte in der Probe ist davon auszugehen, dass die Proben nicht wesentlich nachhydratisierten. Die somit getrockneten Proben wurden gewogen und danach durch Glühen bei 1000°C der nicht verdampfbare Wasseranteil ausgetrieben. Nach der folgenden Wägung der Proben wurde zur Kontrolle das Glühen wiederholt. Der Anteil des nicht verdampfbaren Wassers bestimmt sich aus der Differenz der Massen Δm vor und nach dem Glühen. Die Masse der Probe nach dem Glühen liefert die Zementmasse m_z . Der Anteil des nicht verdampfbaren Wassers bei vollständiger Hydratation ist experimentell auf diesem Wege schwer zu bestimmen. Daher wird hier auf die Gleichung 2.11 (Abs. 2.2.2) zurückgegriffen. Diese Gleichung liefert die auf die Zementmasse bezogene Masse an nicht verdampfbarem Wassers in Abhängigkeit von den Klinkerphasen bei vollständiger Hydratation.

$$\alpha(t) \approx \frac{\Delta m(t)/m_z}{A}, \quad \text{mit } A = \left(\frac{w_n}{m_z} \right) \quad (5.12)$$



Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert mehrerer Einzelmessungen.

Abb. 5.5: Zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades, berechnet auf Basis der nicht verdampfbaren Wassermenge

In der Abbildung 5.5 werden Versuchsergebnisse für unterschiedliche Erhärtungstemperaturen dargestellt. Sehr früh untersuchte Proben weisen Abweichungen vom erwarteten

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

Hydratationsverlauf auf. Die Vorgänge und damit auch die Produkte in der frühen Phase der Hydratation unterscheiden sich von denen im späteren Verlauf. Der Ansatz zur Bestimmung des Hydratationsgrades über die nicht verdampfbare Wassermenge sollte hier ($\alpha < 0,30$) nur mit Einschränkungen verfolgt werden. Der zu erwartende Unterschied zwischen den verschiedenen Erhärtungstemperaturen wird von den Messungen deutlich gezeigt.

5.1.3 Vergleich der Messmethoden

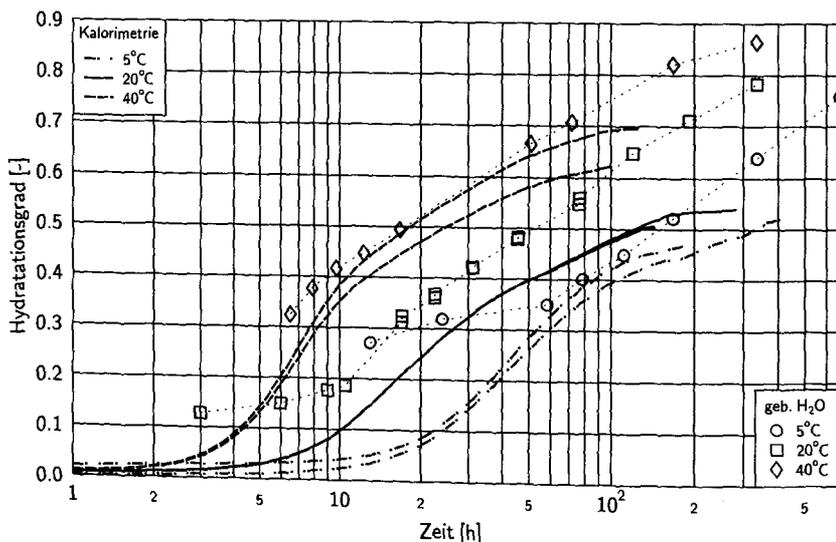


Abb. 5.6: Zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades, berechnet auf Basis der quasi-isothermen Kalorimetrie und der nicht verdampfbaren Wassermenge

Die berechneten zeitlichen Verläufe des Hydratationsgrades zeigen zwischen den beiden angewandten Messmethoden Unterschiede (Abb. 5.6). Für die Ergebnisse, welche auf Basis der Kalorimetrie gewonnen wurden, kann festgestellt werden, dass tendenziell geringere Hydratationsgrade gegenüber der nicht verdampfbaren Wassermenge bestimmt werden. Im frühen Bereich der Hydratation wird die zeitliche Entwicklung jedoch besser erfasst. Der Grund für diesen Vorteil liegt in der Messmethode. Mit weiterem Abklingen der Reaktionen im Zement wird weniger Hydratationswärme freigesetzt. Die zu messenden Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Bad werden geringer. Somit werden auch die zeitlich aufintegrierten Wärmemengen gering. Der Wärmefluss aus der Probe wird anhand des Abkühlversuchs bestimmt, er wird nur durch die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Bad bestimmt. Werden die Temperaturdifferenzen gering, so wirken sich Unsicher-

heiten in der Erfassung der Temperaturen stark auf die berechneten Werte aus. Größere Temperaturdifferenzen führen somit zu einer geringeren Abweichung, woraus folgt, dass der Verlauf im Bereich der Beschleunigungsphase und zu Beginn der Abklingphase gut erfasst wird.

Auf die Unsicherheit der Berechnung aus den nicht verdampfbaren Wassermengen im frühen Bereich der Hydratation wurde bereits hingewiesen. Dies zeigt sich auch im Vergleich der beiden Vorgehensweisen. Zum späteren Zeitpunkt liefert diese Messmethode verlässlichere Daten. Beide Verfahren liefern im Bereich zwischen 30 und 40% Hydratationsgrad die beste Übereinstimmung für alle untersuchten Erhärtungstemperaturen. Die größten absoluten Abweichungen liegen hier bei 10% und zeigen sich hauptsächlich bei der Erhärtungstemperatur 20°C, bei der die kalorimetrisch bestimmten Werte stets dem anderen Verfahren hinterherhinken. Ein Grund für den speziell dort auftretenden Unterschied kann nicht angegeben werden.

Problematisch bleibt die Beurteilung der absolut berechneten Werte für beide Methoden, da beide den Hydratationsgrad anhand der zeitlichen Entwicklung von Messgrößen im Verhältnis zu ihrem Endwert, welcher nicht direkt bestimmt wird, errechnen. Der Endwert wird in beiden Fällen aus der mineralischen Komposition des Zementes mittels Modellrechnung bestimmt. Er ist somit auch mit Unsicherheiten behaftet und liefert für beide Vorgehensweisen unterschiedliche Werte, deren Verlässlichkeit hier nicht bewertet werden kann.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die frühe Hydratationsgradentwicklung besser mittels Kalorimetrie und die spätere anhand der gebundenen Wassermasse zu bestimmen ist. Im Folgenden wird die Kalibrierung der Modellfreiwerte des Hydratationsmodells anhand der hier vorgestellten gemessenen zeitlichen Hydratationsgradentwicklung erläutert.

5.2 Anpassung der Modellfreiwerte über die zeitliche Hydratationsgradentwicklung

Die Kalibrierung der Modellfreiwerte erfolgt anhand der gemessenen zeitlichen Hydratationsgradentwicklung. Dabei werden zunächst die Parameter zur Erfassung der frühen Vorgänge – speziell der Ruhephase – mit Hilfe des kalorimetrisch bestimmten Hydratationsfortschritts abgeschätzt. Die Freiwerte der Modellprozesse: Lösung, Transport, Produktbildung prägen besonders den weiteren Verlauf und werden durch den Vergleich von simulierten und gemessenen Hydratationsgraden abgestimmt, wobei hier der Hydratationsfortschritt durch die nicht verdampfbare Wassermenge im Zementstein bestimmt wird.

5.2.1 Parameter zur Beschreibung der Ruhephase

Das Modell implementiert die Ruhephase durch eine zeitlich abklingende Blockade der reaktiven Zementoberfläche (s. Abs. 4.4.2). Da die Prozesse in der Ruhephase und der sich anschließenden Beschleunigungsperiode sich gegenseitig beeinflussen und ein allmählicher Übergang stattfindet, kann auch keine scharfe Grenze bzw. kein Zeitpunkt für den Übergang angegeben werden. Die Bestimmung der Parameter soll daher auf der Grundlage der vorliegenden Daten durch eine Schätzung erfolgen.

Zu Beginn der Ruhephase ist die Hydratationsrate näherungsweise null und die Zementoberfläche im Modell vollständig blockiert. Die Beschleunigungsphase ist zunächst durch einen zeitlich überproportionalen Anstieg der Hydratationsrate gekennzeichnet. In diesem Abschnitt wird eine starke Zunahme der reaktiven Zementoberfläche angenommen – die Blockade verliert rasch an Wirkung. Im späteren Verlauf wird die Hydratationsrate näherungsweise zeitlich konstant. Es wird hier davon ausgegangen, dass zu diesem Zeitpunkt ein Großteil der Zementoberfläche reaktiv ist. Der nicht reaktive Anteil im Modell erfasst nur noch 10-20% der Oberfläche. Weitergehend sinkt die Hydratationsrate wieder, ein Teil des Zementes ist bereits hydratisiert, erste Produkte haben sich gebildet und die im Modell vereinfachend angesetzte Blockade der Zementoberfläche ist abgeklungen.

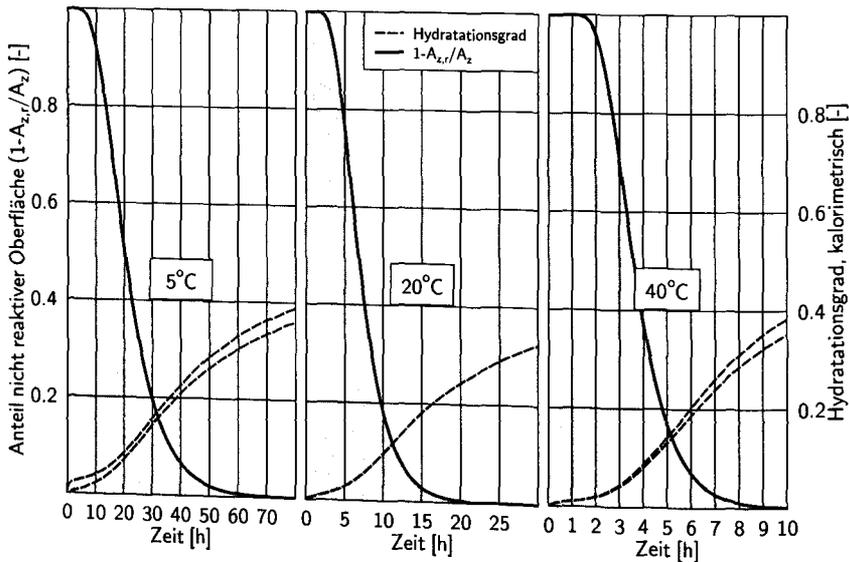


Abb. 5.7: Zeitlicher Verlauf des Anteils der nicht reaktiven Zementoberfläche und zugehöriger Hydratationsgradentwicklung

Der Anteil der nicht reaktiven Oberfläche des Zementes ist in Abbildung 5.7 mit den zugehörigen gemessenen frühen Hydratationsverläufen dargestellt. Für die hier unter-

suchten Erhärtungstemperaturen kann auf Grundlage der dargestellten Charakteristik der Hydratation während der Ruhephase und dem Beginn der anschließenden Beschleunigungsperiode jeweils das zugehörige Paar Freiwerte abgeschätzt werden. Die Parameter werden dabei so abgestimmt, dass sie die jeweilige Hydratationsrate in der frühen Phase durch das Angebot an reaktiver Zementoberfläche bestimmen. Die Freiwerte sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tab. 5.3: Modellfreiwerte zur Erfassung des zeitlichen Verlaufs der Ruheperiode über die relative reaktive Zementoberfläche

| Temperatur | 5°C | 20°C | 40°C | $A_{z,r} = A_z \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_d}\right) \right]^{c_d}$ |
|---------------------|------|------|-------|--|
| Parameter t_d [h] | 8,72 | 2,62 | 1,08 | |
| Parameter c_d [-] | 6,74 | 8,96 | 19,16 | |

5.2.2 Parameter zur Beschreibung der Modellprozesse Lösung, Transport und Produktbildung

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die Freiwerte zur Modellierung des frühen Abschnitts der Hydratation während der Ruhephase und im Übergang zur Beschleunigungsphase beschrieben. Nach dieser Periode wird die Hydratationsrate nur noch von den Modellprozessen Lösung des unhydratisierten Zementes, dessen Transport und der Bildung der Produkte bestimmt. Diese Modellprozesse sind im Kern des FE-Modells integriert und beeinflussen sich gegenseitig. Der Ablauf der Vorgänge bestimmt die Strukturbildung entscheidend. Die Prozesse und daher auch die Parameter können nicht voneinander getrennt betrachtet werden, die Freiwerte müssen als ein Parametersatz gefunden werden. Da die Freiwerte zwar physikalisch deutbare Größen darstellen, die aber nicht direkt messbar sind, muss die Kalibrierung über eine ersatzweise definierte Zielgröße erfolgen. Diese Zielgröße ist die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades, welche über die gebundene, nicht verdampfbare Wassermenge sowohl im Modell, als auch durch Messungen bestimmt werden kann. Durch die Kalibrierung sollen die Berechnungsergebnisse möglichst gut mit den gemessenen Werten in Übereinstimmung gebracht werden.

Der Vergleich von simulierten und gemessenen Strukturdaten ist hier vor allem aus rechen-technischen Gründen nicht möglich. Da die Simulation eine dreidimensionale Verteilung der Porositäten jedoch keine Porenradienverteilung liefert, kann der direkte Vergleich mit den experimentell bestimmten Porenradien aus der Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) nicht erfolgen. Dazu müssen die berechneten Porositäten zunächst in MIP-vergleichbare Porenradien transformiert werden. Gerade diese Transformation ist sehr rechenintensiv und daher zeitaufwendig. Dies macht die Kalibrierung über die Strukturdaten derzeit nicht möglich. Die Transformation von Porositäten in Porenradien erfolgt stattdessen in

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

einer Nachlaufrechnung (s. Abs. 6), wobei dort die Daten der Messung und der Simulation gleichermaßen einfließen.

Hier erfolgt die Kalibrierung nur über den Vergleich des zeitlichen Hydratationsverlaufs in Messung und Simulation. Dennoch können die berechneten Strukturen in den Grenzen des Modells den Einfluss beispielsweise unterschiedlicher Eingangsgrößen (w/z-Wert, Mahlfeinheit) aber auch der Erhärtungstemperaturen zeigen. Durch die Rückkopplung der Teilprozesse über die Struktur, welche die besonders Effizienz des Transports und weitergehend die Lösung sowie die Produktbildung bestimmt, wird bei unterschiedlicher Abstimmung des Modells auch jeweils eine andere Mikrostrukturbildung erfolgen. Der schnellere oder langsamere Verlauf der Hydratation bei geänderten Erhärtungstemperaturen erfolgt im Modell eben nicht auf der Basis einer zeitlichen Skalierung des Gesamtprozesses, sondern durch eine geänderte Strukturbildung, resultierend aus verschiedenen abgestimmten Teilprozessen (s. auch Abs. 6.4 und 7). Führt beispielsweise eine höhere Erhärtungstemperatur zu einem effektiveren Bildungs- und Lösungsprozess, so formieren sich die äußeren Produkte schnell zu einer kompakteren Schicht in der Nähe der Partikel. Der Hydratationsgrad steigt schnell an. Zum späteren Zeitpunkt behindern die dichten Schichten den Transport und verlangsamen die Hydratation. Die zeitliche Hydratationsgradentwicklung äußert sich so auch in einer geänderten Struktur.

Die Anpassung der Modellfreiwerte erfolgt mit Hilfe einer Rechenroutine zur mehrdimensionalen nichtlinearen Optimierung [55], die direkt an das Rechenmodell gekoppelt wurde. Der Algorithmus sucht nach dem Prinzip des steilsten Abstiegs eine optimale Parameterschätzung zur Minimierung einer Zielfunktion. Als Zielfunktion wird hier ein Minimum der Summe der Differenzenquadrate (Fehlerquadrate aus Simulation und Messung) des zeitlichen Hydratationsverlaufs vorgegeben. Da bis zum Erreichen eines akzeptablen Schätzwertes die Zielfunktion mit geänderten Freiwerten oft bestimmt werden muss und jede Berechnung einen kompletten Rechenlauf des Hydratationsmodells erfordert, ist es überaus wichtig, gute Startwerte der Parameter zu Beginn der Optimierung vorzugeben. Die Startwerte können gefunden werden, indem zunächst das System mit kleineren Rechenaufösungen optimiert wird. Die somit gefundenen Parameter werden als Startwerte für die nächsthöhere Auflösung des Rechenmodells übernommen.

Eine direkte Übernahme von Modellparametern aus kleineren Rechenaufösungen ist nur mit Einschränkungen möglich. Die Freiwerte des Modells sind auflösungsabhängig, was einerseits durch den Charakter der Mikrostruktur selbst und andererseits durch deren Darstellung im Rechenmodell verursacht wird. Wird bei geringerer Diskretisierungsgenauigkeit berechnet, so werden örtliche Porositäten, die bei hoher Auflösung detailliert durch unterschiedliche Werte dargestellt werden, nur noch durch eine verschmierte Gesamtporosität des betrachteten Gebiets erfasst. Die Porosität der Einzelelemente geht direkt in die Modellierung des Transports und die Produktbildung ein. Ebenso wird der Lösungsprozess des Zementes bei einer höheren Auflösung abweichend berechnet. Der

Lösungsprozess rauht die Oberfläche im Modell auf und erzeugt eine ungeordnete Oberflächenstruktur. Wenn die Zementpartikel feiner diskretisiert werden, führt dies zu größeren berechneten Zementoberflächen. Folglich wird bei einer geänderten Auflösung stets ein anderes Rechenergebnis erzielt. Eine Kompensation des Effektes auf der Modellebene erscheint unmöglich, da hierzu der chaotische, teilweise fraktale Charakter der Struktur berücksichtigt werden müsste. Genauer gesagt, würde dies eine Übertragbarkeit der Mikrostruktur von einer groben Auflösung zu einer feineren Stufe mit höherem Informationsgehalt erfordern, ohne dabei allzu große Verallgemeinerungen in Kauf zu nehmen. In dieser Richtung wurde hier kein Ansatz verfolgt, die Freiwerte sind auflösungsabhängig zu interpretieren.

Die angestrebte Rechenauflösung liegt bei einem FE-Element je $1\ \mu\text{m}$ Kantenlänge. Eine Verfeinerung der Zielauflösung kann nicht ohne Bedenken vorgenommen werden. Die Auflösung erreicht dann einen Bereich, der in der Größenordnung der Hydratationsprodukte selbst liegt. Eine Diskussion hierzu findet sich im Abschnitt 6.1. In der Abbildung 5.8 sind die jeweiligen Parameter für die unterschiedlichen Erhärtungstemperaturen dargestellt. In der Abbildung 5.9 ist der berechnete zeitliche Verlauf des Hydratationsgrades den gemessenen Werten für die drei untersuchten Erhärtungstemperaturen gegenübergestellt.

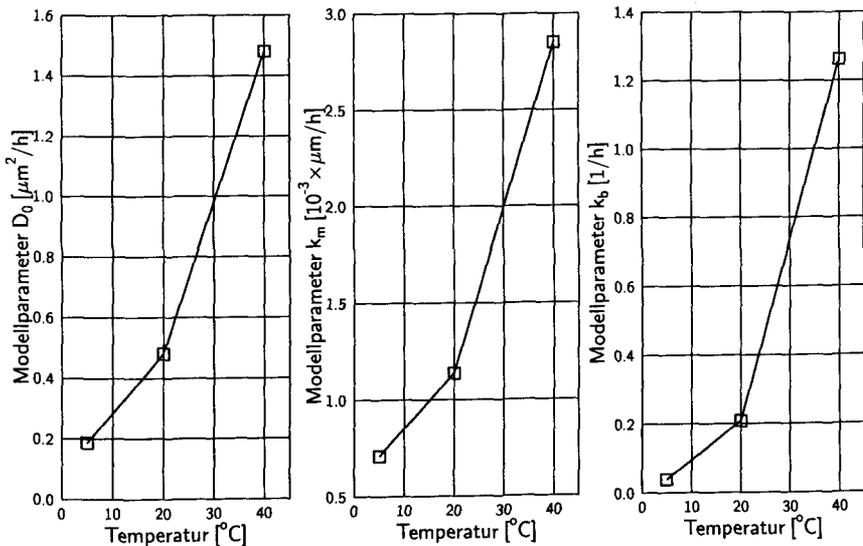


Abb. 5.8: Diffusionskoeffizient D_0 , Lösungsrate k_m und Produktbildungsrate k_b in Abhängigkeit von der Erhärtungstemperatur

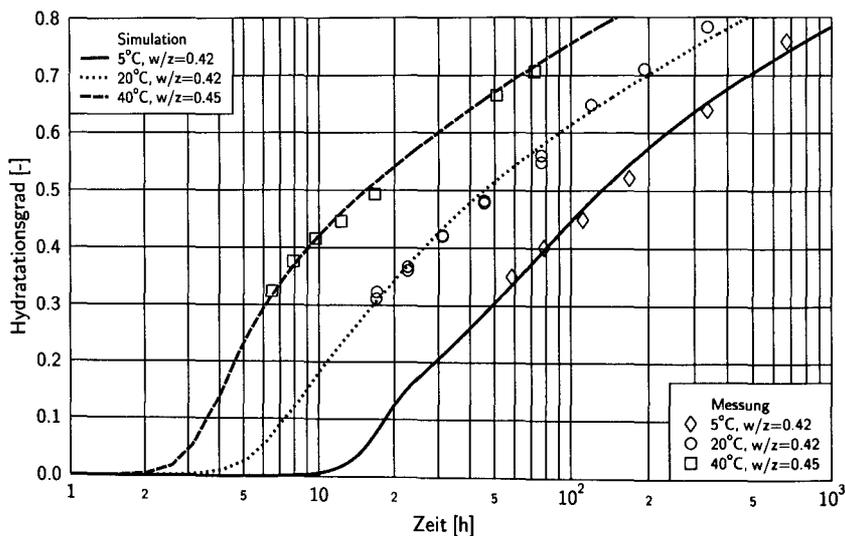


Abb. 5.9: Berechnete und anhand der nicht verdampfenden Wassermenge gemessene zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades

5.3 Chemisches Schwinden

Das chemische Schwinden wird als ein Volumenverlust des Zementsteins während der Hydratation, ohne einen Wasserverlust nach außen, messbar. Der Volumenverlust resultiert aus der chemischen Reaktion des Wassers mit den Klinkerphasen, wobei das gebundene Wasser ein kleineres spezifisches Volumen als das freie Wasser einnimmt. Die grundlegende Betrachtungsweise im Modell basiert auf den Ansätzen von Powers & Brownayard, in dem die gebundene Wassermenge als proportional zum hydratisierten Zement beschrieben und somit auch das chemische Schwinden proportional zum Hydratationsgrad ist (s. Abs. 2.2.4).

Es existieren unterschiedliche Messverfahren zur Erfassung des chemischen Schwindens, wobei stets die Zielsetzung über die Eignung der Methode entscheidet. Neben der Erfassung des autogenen Schwindens, welches zumeist als eindimensionale Längenänderung eines Probekörpers während der Erhärtung aufgefasst wird und stark von der Struktur- und damit verbundenen mechanischen Eigenschaften bestimmt ist, werden zumeist volumetrische Methoden eingesetzt. Diese unterscheiden sich in der Art der Probenlagerung und der messtechnischen Erfassung [117].

Eine Möglichkeit ist es, die Probekörper in einer elastischen Membran unter versiegelten Bedingungen im Wasserbad zu lagern und die Volumenänderung über die Änderung des

Auftriebs zu erfassen. Diese Vorgehensweise ist jedoch umstritten, da die Porenlösung im Inneren sehr hohe Ionenkonzentrationen aufweist, die gegenüber dem Wasserbad ein hohes Potential darstellen. Es wird davon ausgegangen, dass das Potential eine Diffusion von Wasser in den Körper bewirkt, welche z.T. auch als Massenzunahme experimentell bestätigt wurde und nicht zu vernachlässigen ist [82]. Es kann somit nicht mehr von versiegelten Bedingungen ausgegangen werden. Für die Untersuchung von Zementstein mit niedrigem Wasserzementwert ist eine Versiegelung oft erforderlich und daher unumgänglich. Desweiteren erfasst die Methode bei weiterem Fortschritt der Hydratation nicht mehr das chemische Schwindvolumen ohne den Einfluss der Steifigkeitszunahme. Vielmehr wird so die äußere Volumenänderung des Probekörpers als eine Folge des chemischen Schwindens und somit ein dem autogenen Schwinden ähnliches Maß ermittelt.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Messung der Volumenänderung unter gesättigten Bedingungen. Dazu wird die Probe direkt im Wasserbad gelagert. Das Wasserbad (üblicherweise eine Flasche) ist mit einem Deckel verschlossen, welche das Volumen mit einer Messpipette verbindet. An dieser kann das zusätzlich aufgenommene Wasser direkt abgelesen werden. Die Methode eignet sich für Proben mit einem ausreichend hohen w/z -Wert bzw. genügender Kapillarporosität, da hier das Wasser über die poröse Struktur bis in den Kern der Proben vordringen kann. Außerdem zeigt hier eine gesättigte, statt einer abgeschlossenen Lagerung bei einem Wasserüberangebot, kaum Unterschiede im Hydratationsverlauf.

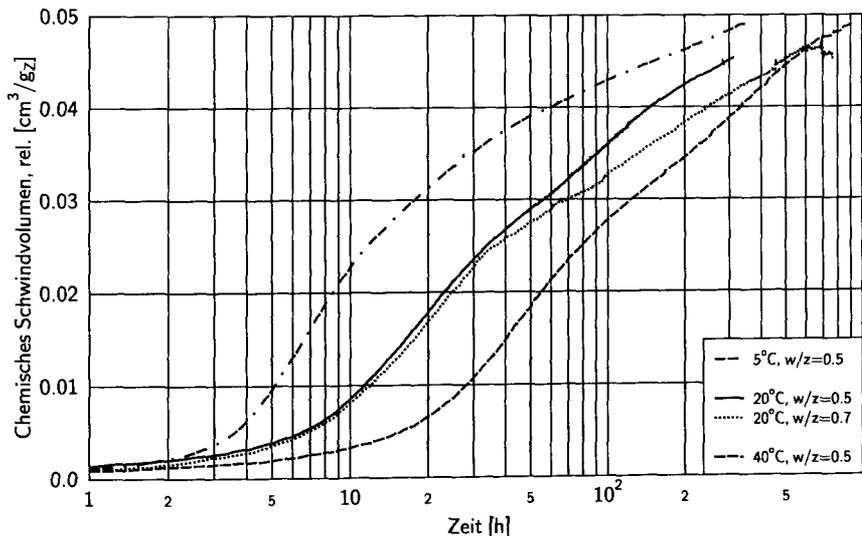


Abb. 5.10: Gemessene zeitliche Entwicklung des chemischen Schwindvolumens, bezogen auf die bei vollständiger Hydratation umgesetzte Zementmasse

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

Für die hier erzielten Ergebnisse wurde die letztere Messmethode gewählt, da an Proben mit Wasserzementwerten von 0,5 und 0,7 das chemische Schwinden und nicht das autogene Schwinden untersucht werden sollte. Es wurden wieder drei unterschiedliche Erhärtungstemperaturen gewählt. Die Abbildung 5.10 zeigt die zeitliche Entwicklung des Schwindvolumens bezogen auf die Zementmasse. Bei geändertem w/z -Wert zeigt sich zunächst kein Einfluss. Die später zu beobachtenden Differenzen bei 20°C und unterschiedlichen w/z -Werten sind kaum durch die Hydratation bedingt, sie sind eher auf äußere Einflüsse oder Störungen der Messapparatur zurückzuführen.

Dem Modell folgend ist eine näherungsweise proportionale Entwicklung des Schwindvolumens zum Hydratationsgrad zu erwarten. In der Abbildung 5.11 sind die berechneten Werte den gemessenen gegenübergestellt. Der Hydratationsgrad ist aus der zuvor ermittelten zeitlichen Entwicklung der chemisch gebundenen Wassermenge übernommen worden. Die spezifischen Volumina der chemisch und der physikalisch gebundenen Wassermenge werden nach unterschiedlichen Berechnungen von Powers & Brownard [101], Copeland [23] und Brouwers [16] angesetzt (s. Tab. 2.6, S. 25). Das auf die bei vollständiger Hydratation umgesetzte Zementmasse bezogene maximale Schwindvolumen $v_{s,max}$ beträgt:

$$v_{s,max} = \frac{w_n}{m_z} \left(1 + \frac{w_g}{w_n} \right) v_w - \frac{w_n}{m_z} v_n - \frac{w_n w_g}{m_z w_n} v_g = A (1 + B') v_w - A v_n - AB' v_g \quad (5.13)$$

Mit den aus der hier vorliegenden Zementkomposition abgeleiteten Beiwerten für die bezogene nicht verdampfbare Wassermenge $A = 0,232$ und die Gelwassermenge $B' = 1,009$ sowie den spezifischen Volumina ergeben sich die Maximalwerte. Die Rechenwerte in Tabelle 5.4 sind für unterschiedliche spezifische Volumina nach den Autoren angegeben.

| $v_{s,max}$ [cm ³ /g] | v_n [cm ³ /g] | v_g [cm ³ /g] | Spezif. Volumina nach |
|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 0,065 | 0,82 | 0,90 | Powers & Brownard [101] |
| 0,084 | 0,72 | 0,90 | Brouwers [16] |
| 0,067 | 0,74 | 0,99 | Copeland [23] |

Tab. 5.4: Maximales chemisches Schwindvolumen, bezogen auf die umgesetzte Zementmasse bei vollständiger Hydratation

Der näherungsweise lineare Verlauf der gemessenen Schwindvolumen über den Hydratationsgrad ist in der Abbildung 5.11 zu erkennen. Etwas größere Abweichungen sind bei den niedrigen Hydratationsgraden infolge der dort unsicheren Bestimmung des Hydratationsgrades selbst aus der nicht verdampfbaren Wassermenge aufgetreten. Die Abweichungen bei sehr hohen Hydratationsgraden können zusätzlich durch die nicht vollständig vom Wasser erreichbaren und somit weniger hydratisierten Kernbereiche der Schwindprobe hervorgerufen werden. Der Bezug zwischen Hydratationsgrad und Zeit wurde hier nämlich mit der Hilfe von Nebenproben hergestellt. Insgesamt fallen die gemessenen Werte etwas geringer als die Modellvorhersagen aus. In [6] und [9] wird ein Modell vorgestellt, welches eine starke Abnahme des chemischen Schwindvolumens mit steigender Tempera-

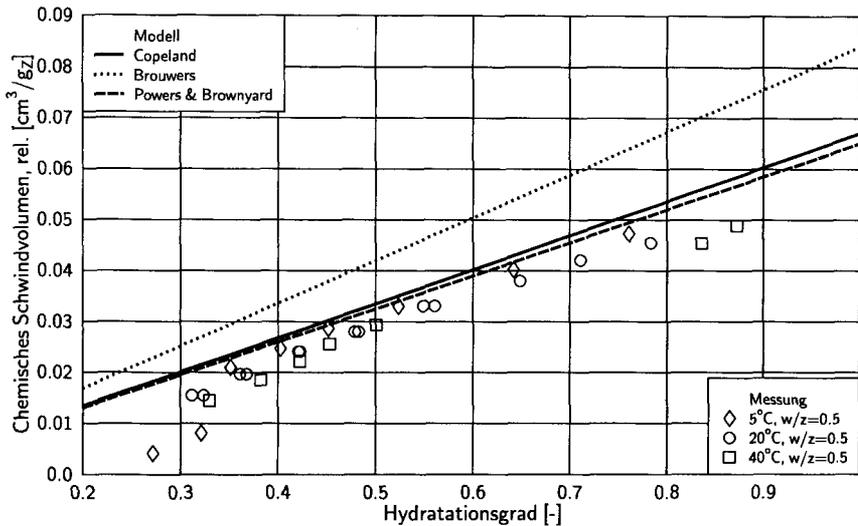


Abb. 5.11: Entwicklung des chemischen Schwindvolumens, bezogen auf die umgesetzte Zementmasse bei vollständiger Hydratation, in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad (Wasserzementwert: 0,5)

tur prognostiziert. Der dort bestimmte Wert von $0,067 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 20°C deckt sich mit den hier angestellten Berechnungen. Es können aber keine signifikanten Unterschiede zwischen den Erhärtungstemperaturen anhand der Messungen ausgemacht werden.

5.4 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) bietet die Möglichkeit, die Porosität und die Porenradienverteilung über ein weitgespanntes Radienspektrum zu untersuchen. Wie jede Untersuchungsmethode unterliegt sie auch Einschränkungen. Auf einige soll im Folgenden näher eingegangen werden, da diese bei der weiteren Interpretation der Versuchsergebnisse eine wesentliche Rolle spielen.

5.4.1 Einschränkungen und Vorteile der Methode

Die MIP wurde bewusst gewählt, da sie gegenüber anderen, beispielsweise bildgebenden Verfahren, auch einige Vorteile bietet. Bildgebende Verfahren erfassen einen kleinen Ausschnitt eines Probekörpers, womit stets die Frage verbunden ist, ob dieser Ausschnitt noch repräsentativ ist. Die erkennbare Porengröße ist an die Auflösung des Systems gebunden.

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

Somit müssen unterschiedliche Auflösungen und damit oft verschiedene Verfahren gewählt werden, um das breite Spektrum der Kapillarporosität im Zementstein zu erfassen. Mit einer feineren Auflösung wird stets auch der betrachtete Ausschnitt kleiner. Die Ableitung von Porenradien aus Dünnschliffen wird zunächst von der Auflösung begrenzt. Weitergehend erfordert die Probenpräparation einen hohen Aufwand und ist bei noch hydratisierenden Proben besonders schwierig. Aufnahmen, die mit der Hilfe der Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) gelingen, liefern zusätzlich morphologische Details und eine interessante Vorstellung von der dreidimensionalen Anordnung der Feststoffe. Die Ableitung von Porenradienverteilungen aus den dargestellten Szenen ist dennoch schwer.

Weitere Möglichkeiten einer dreidimensionalen Erkundung wurden mit der Entwicklung hochauflösender Computertomografie gegeben. Leider sind die Techniken (auch mit einem enormen Datenaufwand) in ihrer räumlichen Auflösung auf den Bereich von Zehnteln eines Mikrometers begrenzt. Mit Methoden, wie SANS und SAXS, kann die Nano-Struktur des Gels untersucht werden, der kapillarporöse Bereich bleibt hier verschlossen.

Die MIP ist in der Lage, Informationen über den Porenradiusbereich von einigen Mikrometern bis zu einigen Nanometern zu liefern. Es werden Probengrößen untersucht, deren Volumen im Bereich von Kubikzentimetern liegen. Von diesen Proben wird eine integrale Information – ein mittlerer Wert gewonnen. Natürlich sind die MIP-Ergebnisse auch von Streuungen beeinflusst.

Eine Quelle dieser Streuungen ist die Probenvorbereitung. Gerade bei der Untersuchung von hydratisierenden Zementsteinproben ist ein rascher Entzug des freien Kapillarwassers notwendig, um die Hydratation zu stoppen. In [37] wurden unterschiedliche Präparationsmethoden untersucht. Es wurde festgestellt, dass sowohl der Flüssigkeitsaustausch mit Isopropanol, als auch die Trocknung bei 100°C oder die Trocknung im Vakuum die Struktur und damit das Resultat der MIP ändern. Ein Grund hierfür sind die auftretenden Spannungen und die damit verbundene Rissbildung in der Probe. Die Trocknung bewirkt bereits die Zerstörung einiger Produkte und stellt somit eine „Verarmung“ der Struktur dar. Weitergehend wird darauf hingewiesen, dass der Messvorgang selbst die Struktur zum Teil ändert [32, 37]. Es ist davon auszugehen, dass das mit hohem Druck eingepresste Quecksilber die Mikrostruktur zerstört und somit eine weitere Vergrößerung der Struktur erzeugt, welche dann auch gemessen wird.

In [30] und [32] wird der wesentliche Nachteil des Verfahrens dargestellt. Üblicherweise werden die aufgezeichneten Daten der MIP – Quecksilbervolumen und Druck – mit Hilfe der Washburn-Gleichung (s. Gl. 2.39) unter Annahme eines hierarchischen oder zumindest parallelen Zylinderporenmodells in Porenradienverteilungen transferiert. Es ist sofort einsichtig, dass die Poren im Zementstein nicht streng zylindrisch sind. Weitergehend ist die parallele oder hierarchische Anordnung der Zylinderporen, bei der zunächst alle vorhan-

denen großen Poren und mit steigendem Druck die feineren Poren durch das Quecksilber erreicht werden, im Zementstein nicht gegeben. Größere Poren, welche nur durch kleinere erreichbar sind, werden mit ihrem Volumen stattdessen dem Radius zugeordnet, der dem Eingangsradius entspricht. Es wurde mit mäßigem Erfolg versucht, diesen Effekt der Flaschenhalsporen rechnerisch und experimentell durch die Nutzung der Hysterese aus Intrusion und Extrusion zu eliminieren [32]. Die Gründe hierfür liegen vermutlich in der Strukturänderung während der Intrusion und in der Hysterese des Kontaktwinkels zwischen Intrusion und Extrusion und dessen ohnehin auftretenden Streuungen, welche in [109] genauer vorgestellt werden.

Insgesamt werden die gemessenen Porenradienverteilungen unter Beachtung des Flaschenhalseffektes stets kleinere Porenradien darstellen, als diese tatsächlich vorhanden sind [33]. Diamond [30] empfiehlt daher, nur markante Punkte der Intrusionskurve als repräsentative Werte auszuwählen und diese wie einen Fingerabdruck des Materials zu beurteilen. Zu diesen Werten zählen die gemessenen Gesamtporositäten und der Durchbruchradius, bei dem ein Großteil der Porosität in einem geringen Druckbereich schlagartig gefüllt wird.

5.4.2 Probenherstellung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zementsteinproben wurden mit einem Wasserelementwert von 0,5 hergestellt. Die Lagerung erfolgte unter abgeschlossenen Bedingungen in Acrylglaszylindern, umströmt von einem temperierten Wasserbad. Das aufstehende Blutwasser wurde nicht entfernt und stand dem erhärtenden Zement zur Verfügung. In getrennten Versuchen wurde die Blutwassermenge ermittelt und daraus der resultierende w/z -Wert berechnet.

Die Proben wurden in Scheiben (Dicke 5 mm) gesägt und dann zu Quadern (10 mm × 10 mm) gespalten. Die Trocknung erfolgte unter Vakuum über einer Kühlfalle. Es wurde auf einen möglichst raschen Stopp der Hydratation Wert gelegt. Mit dem Beginn der Trocknung wird das freie Wasser bei dieser Methode sehr schnell ausgetrieben.

Die MIP-Untersuchungen wurden bei verschiedenen Erhärtungstemperaturen und zu unterschiedlichen Hydratationsgraden durchgeführt. Dabei wurden teilweise starke Streuungen im Messergebnis bei Doppelbestimmungen festgestellt. Zunächst sollen die gemessenen Porositäten den Rechenwerten für die totale Porosität aus dem Modell gegenübergestellt werden.

5.4.3 Ergebnisse – Gesamtporosität

Die gemessenen Porositäten sind, abgesehen von Abweichungen bei einzelnen, besonders „jungen“ Proben, erwartungsgemäß kleiner als die nach dem volumetrischen Modell be-

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

rechneten Gesamtporositäten. Durch die MIP werden Poren bis zu einem minimalen Eingangsradius von 3,6 nm erkannt. Dieser Radius liegt nahe dem Bereich, der von Powers & Brownard mit einem mittleren Radius von etwa 1 nm der Gelporosität zugeordnet wurde. Dieser mittlere Radius wurde in [101] nicht anhand der Quecksilberdruckporosimetrie ermittelt, sondern mit Hilfe des Porenvolumens und einer spezifischen Oberfläche der Produkte aus BET-Versuchen unter Annahme von Zylinderkapillaren berechnet. Dieses Vorgehensweise ist aufgrund des Messverfahrens und der daraus resultierenden Größen auch nicht direkt mit der Quecksilberdruckporosimetrie vergleichbar. In [71] wird der Übergang bei 2 nm festgelegt und angenommen, dass in diesem Bereich keine Transporte von Wasser mehr stattfinden. Eine derartige Festlegung würde jedoch dem hier verwendeten Modell widersprechen, da während der Hydratation notwendigerweise noch Transporte durch die rein gelporösen Schichten ablaufen. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die Radien keine feste Grenze für den Anfang oder das Ende des Gelporenraums darstellen. Aus diesem Grund wird hier keine Grenze zwischen Gel- und Kapillarporosität angegeben, die Volumen werden insgesamt betrachtet. Die beiden Anteile werden nach dem Modell von Powers & Brownard zwar beibehalten, der Übergang in den Porenradien wird jedoch als gleitend angenommen und daher keine strenge Unterteilung hinsichtlich der mit der MIP gemessenen Radien vorgenommen.

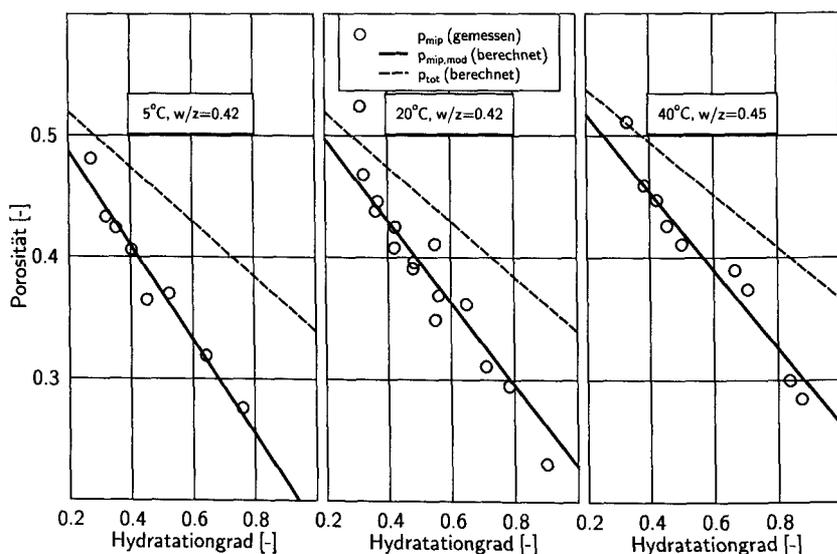


Abb. 5.12: Gemessene Porosität, berechnete totale und berechnete MIP-erkennbare Porosität

Mit fortschreitender Hydratation wird der Anteil des gelporösen Volumens am Porenraum größer, da der kapillarporöse Raum mehr und mehr von den Produkten eingenommen wird. Somit wird auch ein geringerer Anteil für die MIP erreichbar. Diese Tendenz

ist in Abbildung 5.12 deutlich erkennbar. Die gemessenen Porositäten zeigen, über den Hydratationsgrad betrachtet, näherungsweise einen linearen Zusammenhang. Die Kapillarporosität und die Gelporosität werden im Modell auch als linear in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad beschrieben. Mit der Annahme, dass die Kapillarporen stets vollständig vom Quecksilber erreicht werden und nur Teile der Gelporen ungefüllt bleiben, lassen sich die Messungen und das Modell auch rechnerisch in Übereinstimmung bringen. Die gemessene Porosität p_{mip} kann näherungsweise durch eine berechnete MIP-erkennbare Porosität $p_{\text{mip,mod}}$ beschrieben werden, die aus der Kapillarporosität p_c und dem Anteil k_g der Gelporosität p_g im Zementstein besteht.

$$p_{\text{mip}} \approx p_{\text{mip,mod}} = p_c + k_g p_g \quad (5.14)$$

Der relative Anteil des erreichbaren Gelporenraums bleibt bei Betrachtung einer Erhärtungstemperatur näherungsweise konstant, unterscheidet sich jedoch bei verschiedenen Erhärtungstemperaturen. Die Aussage deckt sich mit der Modellvorstellung, dass sich die Gestalt der Produkte und damit auch der Gelporen im Laufe der Hydratation – frühe Bereiche ausgenommen – nicht stark ändert. Somit ergibt sich unter Annahme temperaturabhängiger aber zeitlich konstanter Faktoren k_g die Gleichung 5.17 für die MIP-erkennbare Gesamtporosität.

Tab. 5.5: MIP-erreichbarer Anteil der Gelporosität

| Erhärtungstemperatur | 5°C | 20°C | 40°C |
|--|-------|-------|-------|
| MIP-erreichbarer Anteil der Gelporosität k_g | 42,3% | 53,5% | 60,5% |

$$p_c = p_0 + \alpha (1 - p_0) \left[1 - f_{zp} \left(\frac{1}{1 - \Phi_g} \right) \right] \quad (5.15)$$

$$p_g = \alpha (1 - p_0) f_{zp} \left(\frac{\Phi_g}{1 - \Phi_g} \right) \quad (5.16)$$

$$p_{\text{mip,mod}} = p_0 - \alpha (1 - p_0) \left[\left(f_{zp} - 1 \right) + (1 - k_g) f_{zp} \left(\frac{\Phi_g}{1 - \Phi_g} \right) \right] \quad (5.17)$$

p_0 ... freier Porenraum im Zementleim [$\alpha = 0$, $p_0 = (w/z)/(w/z + \rho_w/\rho_z)$]

f_{zp} ... Verhältnis von Produktvolumen zu hydratisiertem Zementvolumen,

mit Φ_g ... spezifische Gelporosität der Produkte,

k_g ... Anteil der introdierbaren Gelporosität,

α ... Hydratationsgrad

Die Faktoren k_g können durch Regression unter Nutzung der gemessenen Gesamtporositäten gefunden werden. Für die untersuchten Proben ergeben sich introdierbare Anteile der Gelporosität zwischen 42 und 60%, ansteigend mit der Erhärtungstemperatur (s. Tab. 5.5). Der Unterschied zwischen den Erhärtungstemperaturen ist deutlich. Die

Gründe können nicht eindeutig geklärt werden. Zu vermuten sind Differenzen in der Gestalt der Produkte und somit auch der Gelporen infolge verschiedener Temperaturen.

Es bleibt unbestritten, dass sowohl die Probenvorbereitung als auch die MIP selbst die Porengeometrie beeinflussen. Zudem wird, dem vereinfachten volumetrischen Ansatz folgend, nicht zwischen inneren und äußeren Produkten unterschieden. Beide Produktanteile erhalten in dieser verschmierten Betrachtung die gleiche chemisch gebundene Wassermenge und auch Gelporosität, obgleich in Dünnschliffen ein struktureller Unterschied auszumachen ist. Die inneren Produkte erscheinen oft sehr kompakt und es bleibt zweifelhaft, ob ihre Porosität durch die Quecksilberdruckporosimetrie zumindest teilweise erreichbar ist. Als Gedankenanstoß soll hier eine Überlegung vorgestellt werden, die eine etwas andere Interpretation der gemessenen Gesamtporositäten ermöglicht. Durch die Trocknung wurden das Kapillarwasser und sicherlich auch das physikalisch gebundene Gelwasser der äußeren Produkte vollständig ausgetrieben. Das Volumen des Gelwassers ist danach nicht mehr Bestandteil der Produkte. Die inneren Produkte werden jetzt im Gegensatz zu den äußeren Produkten als wesentlich kompakter betrachtet. Die Porosität der inneren Produkte ist wesentlich feiner strukturiert und nicht MIP-intrudierbar. Die Quecksilberdruckporosimetrie erreicht demnach die Kapillarporosität und zusätzlich die Gelporosität der äußeren Produkte $p_{g,au}$, deren Volumen während der Trocknung eine strukturelle Änderung erfahren hat und um dieses Volumen „zusammengeschrunpft“ ist. Die erreichbare Porosität wird mit p_{mip}^* bezeichnet und kann aus Gleichung 5.18 berechnet werden.

$$p_{mip}^* = p_c + p_{g,au} = p_c + \alpha (1 - p_0) \left[f_{zp} - 1 + \Phi_g \right] \left(\frac{\Phi_g}{1 - \Phi_g} \right) \quad (5.18)$$

Im nächsten Schritt kann ersatzweise der Anteil k_g^* der Gelporosität bestimmt werden, der mit vollständig mit der MIP erreichbar und den äußeren Produkten zugeordnet ist.

$$k_g^* = \frac{p_{g,au}}{p_g} = \frac{(f_{zp} - 1 + \Phi_g)}{f_{zp}} \quad (5.19)$$

Für den Anteil k_g^* ergibt sich unter Verwendung der Eingangsdaten $f_{zp} = 1,514$ und $\Phi_g = 0,298$ aus Gleichung 5.19 ein Wert von 0,536, der nahezu identisch mit dem aus den Messungen ermittelten Wert für k_g bei 20°C ist. Nach diesem Ansatz lässt sich jedoch nicht erklären, warum es einen starken Einfluss der Erhärtungstemperatur auf die erreichbare Gesamtporosität und somit den Faktor k_g gibt, denn es wird stets von einer Temperaturunabhängigkeit der chemisch-physikalisch gebundenen Wassermengen und deren spezifischen Volumina ausgegangen. Die Messungen des damit eng verbundenen chemischen Schwindens bestätigten diese Annahme (Abs. 5.3). Die hier festgestellte Temperaturabhängigkeit kann ihre Ursache in der Struktur haben.

Odler [97, 96] untersuchte den Einfluss der Temperatur und des w/z-Wertes auf die spe-

zifische Oberfläche mit Hilfe der BET-Methode mit Wasser und Stickstoff als Adsorbate und zum Vergleich mit der MIP. Es wurde festgestellt, dass sowohl die MIP als auch die Stickstoffadsorption geringere spezifische Oberflächen liefern als die BET-Methode mit Wasser. Stickstoff erfasst, wie die MIP, den Porenbereich unterhalb von 2-4 nm nicht mehr. Gerade diese feinen Poren tragen jedoch erheblich zur Oberfläche bei und können mit Wasser erreicht werden. Die mit Wasser gemessenen spezifischen Oberflächen betragen ein Vielfaches der Werte, die mit Stickstoff oder mit der MIP gemessen wurden. Die wasserbasierenden Werte sind im Gegensatz zu den anderen beiden fast unabhängig vom w/z-Wert, da durch die Erreichbarkeit der sehr fein strukturierten und fein porösen Oberflächen der Produkte ein maßgeblicher Anteil der Oberfläche erfasst werden kann.

In [87] wird festgestellt, dass sich eine Änderung des w/z-Wertes hauptsächlich in den Porenradien größer 0,13 μm niederschlägt. Dies bedeutet auch, dass eine Zunahme der größeren Kapillarporen sich kaum in den mit Wasser bestimmten spezifischen Oberflächen wiederfindet, da dieser Volumenanteil kaum zur Oberfläche beiträgt. Im Gegensatz dazu sind die mit Stickstoff und der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmten Oberflächen vom Wasserzementwert abhängig und sinken mit Zunahme der w/z-Werte. Die spezifische Oberfläche kann als Indikator für eine Veränderung der Gestalt der Produkte und des Porenraums herangezogen werden. Eine Vergrößerung der Kapillarstruktur, z.B. durch steigenden Wasserzementwert, führt zu einer messbaren sinkenden spezifischen Oberfläche mittels N_2 , verändert aber die feinere Struktur (Gelporenraum) kaum.

Alle gemessenen Oberflächen fallen mit steigender Erhärtungstemperatur. Die mit H_2O bestimmten Werte fallen geringer als die mit N_2 oder mit der MIP bestimmten spezifischen Oberflächen. Zunächst lässt sich daraus schließen, dass die Temperaturerhöhung zu einer Vergrößerung des kapillaren Porenraums durch eine „Verarmung“ der Struktur führt. Diese Verarmung der Struktur äußert sich in kleineren kompakteren Produkten, welche mit kompakteren Produktschichten den Porenraum weniger strukturieren. Richartz [103] beobachtete beispielsweise bei 5°C langfaserige dünne CSH-Phasen, die sich bei 20°C als dicke zigarrenförmige und kurze Fasern ausbildeten. Kjellsen [67] verzeichnet einen Anstieg der Porosität im Bereich von 0,25-1,25 μm , der mittels Elektronenmikroskop bei höheren Temperaturen beobachtet wurde und führt dies auf eine ungleichmäßigere Verteilung der Produktschichten als bei geringeren Temperaturen zurück.

Über die strukturellen Änderungen im Bereich der feinen Poren unterhalb von 2-4 μm liegen kaum Daten vor, da nur wenige geeignete Untersuchungsmethoden existieren. Aus den Messungen von Odler [97, 96], die mit der BET-Methode (H_2O) durchgeführt wurden, lässt sich folgern, dass die sinkende spezifische Oberfläche bei höheren Temperaturen aus einer Vergrößerung der Struktur bis in den gelporösen Bereich hinein resultieren kann. Die gröbere Produktstruktur führt zu größeren Porenradien. Entsprechend können größere Volumina durch die MIP erfasst werden. Diese Tendenz wird durch die vorliegenden Messungen bestätigt.

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

In [51] wurden zahlreiche MIP-Versuche an Zementstein hinsichtlich der erreichbaren Gesamtporosität ausgewertet. Es wurde bei erhärteten Proben mit einem Wasserzementwert von 0,5 festgestellt, dass etwa 65% der Porosität erreicht werden können. Unter Ansatz von Werten, wie sie für einen Portlandzementstein üblich sind, würde dies bei der hier gewählten Betrachtungsweise k_g -Faktoren zwischen 50 und 75% entsprechen und mit den Feststellungen übereinstimmen.

5.4.4 Ergebnisse – Porenradialverteilung

Neben der erfassbaren Gesamtporosität ist die Radialverteilung von Interesse. In den Abb. 5.13 bis 5.15 sind die Verteilungen aufgetragen. Untersucht wurden unterschiedliche Temperaturen und Hydratationsgrade. Die Hydratationsgrade wurden aus der nicht verdampfenden Wassermenge bestimmt und sind somit fehlerbehaftet. Die Unsicherheiten der Radialverteilungen, welche auch aus der Probenpräparation folgen, sind an den Streuungen auszumachen. In der Abbildung 5.14 wurden zur Verdeutlichung zusammengehörige Messungen gekennzeichnet.

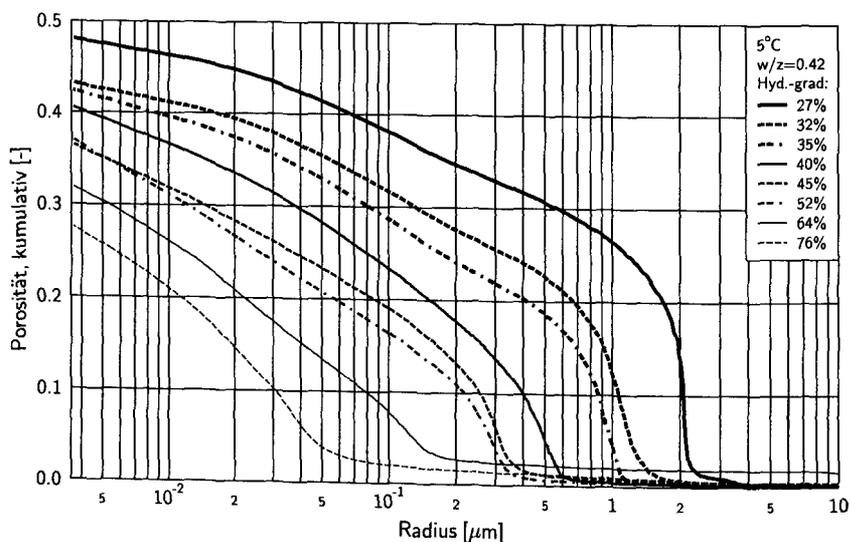


Abb. 5.13: Porenradialverteilung bei 5°C Erhärtungstemperatur

Trotz der Messunsicherheiten sind typische Eigenschaften deutlich auszumachen. Insbesondere soll die Entwicklung des Durchbruchradius in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Hydratationsgrad betrachtet werden. Der Durchbruchradius wird im Steilanstieg der Messkurve zu Beginn der jeweiligen Messung ermittelt. Mit Erreichen einer

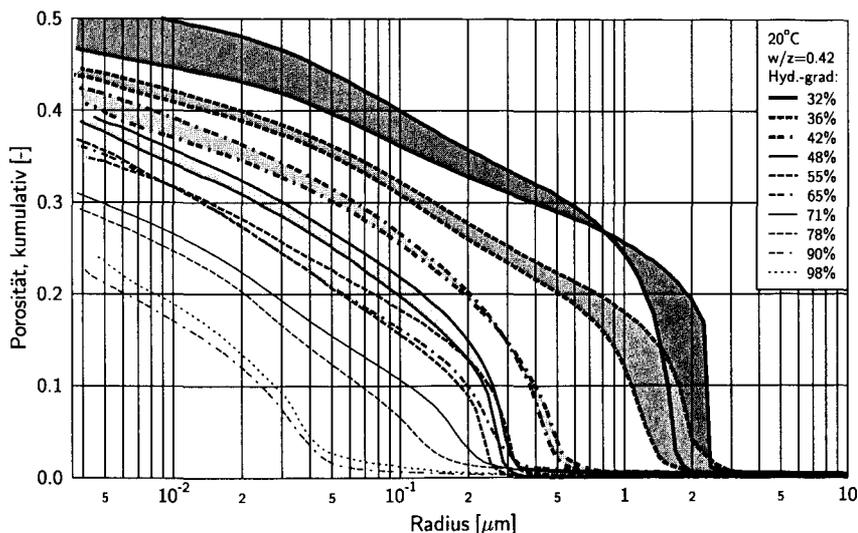


Abb. 5.14: Porenradienverteilung bei 20°C Erhärtungstemperatur

bestimmten Druckstufe wird ein größerer Anteil des Porenvolumens, die Durchbruchporosität, nahezu schlagartig gefüllt, die Kurve steigt steil an. Es ist davon auszugehen, dass an diesem Punkt größere Poren und Porenbereiche durch das Erreichen ihres Eingangsradius gefüllt werden (s. z.B. [32]).

Dieser sogenannte Flaschenhalseffekt verzerrt das gemessene Porenradienspektrum gegenüber dem tatsächlich vorhandenen maßgeblich. Mit weiterem Fortschritt der Hydratation verringert sich der Durchbruchradius und auch der Anteil der Durchbruchporosität. Dies steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung, dass der freie Porenraum mehr und mehr durch die porösen Produkte strukturiert wird und damit auch größere zusammenhängende Porenvolumina verschwinden. Durch die Bildung der Produkte werden größere Poren zertrennt und die Radien verkleinern sich. Gegen Ende der Hydratation verschwinden bei den hier untersuchten Wasserzementwerten die Durchbruchporositäten und die Durchbruchradien können kaum noch bestimmt werden.

Es kann vermutet werden, dass zu diesem Zeitpunkt keine größeren zusammenhängenden Porositäten mit deutlich größeren Porenradien als in ihrer Umgebung mehr existieren. Vielmehr hat sich der freie Poren mehr und mehr mit gelporösen Produkten zugesetzt und weist eine einheitliche Struktur auf. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass nunmehr keine Flaschenhalsporen mehr existieren, verringert haben sich nur die zusammenhängenden Bereiche mit deutlich größeren Poren, die zuvor nur durch kleinere Poren erreicht wurden. Der Flaschenhalseffekt tritt somit verschmiert über den gesamten vor-

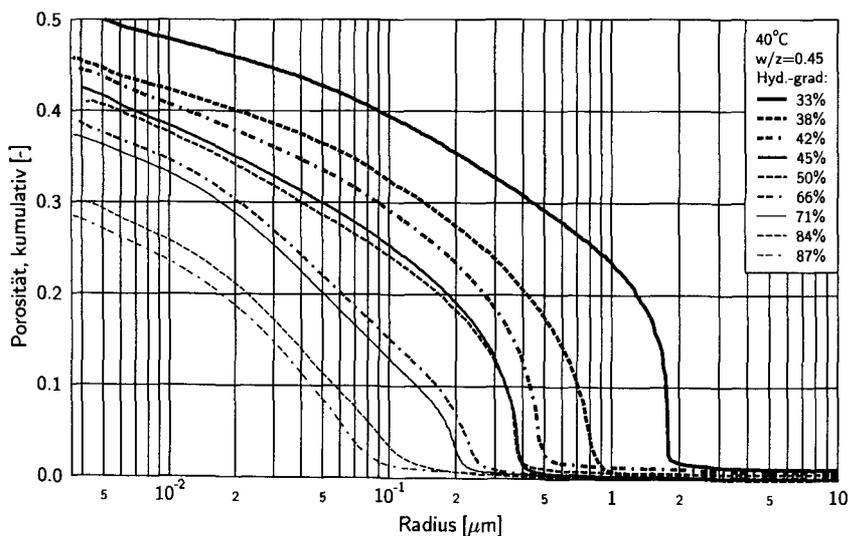


Abb. 5.15: Porenradienverteilung bei 40°C Erhärtungstemperatur

handenen Radienbereich auf und hat keinen Steilanstieg in der Intrusionskurve mehr zur Folge.

Der Einfluss der Temperatur lässt sich an den gemessenen Daten aufgrund der Messunsicherheiten nur schwer ablesen. Zudem lassen sich bei Untersuchungen mit der Quecksilberdruckporosimetrie nur relativ geringe Differenzen erkennen (siehe auch [67]). Ein Grund hierfür ist das breite Radienspektrum, welches bei der Betrachtung eines detaillierten Teilbereiches keine genaue Differenzierung gestattet.

Dennoch sollen die erkennbaren Unterschiede näher betrachtet werden. In den Abbildungen 5.16 und 5.17 werden die Porenradienverteilungen und die zugehörigen Histogramme bei verschiedenen Erhärtungstemperaturen und einem Hydratationsgrad von etwa 50% vergleichend gegenübergestellt. Auch wenn die Hydratationsgrade nicht völlig übereinstimmend sind und der w/z-Wert für die Messung bei 40°C leicht von den beiden anderen abweicht, lassen sich Tendenzen bezüglich des Durchbruchradius und des damit gefüllten Durchbruchvolumens erkennen.

Das Durchbruchvolumen und der damit verbundene starke Anstieg der Intrusionskurve am Durchbruchradius nimmt bei geringerer Erhärtungstemperatur, über den Hydratationsgrad betrachtet, schneller ab. Die Unterschiede zwischen 5°C und 20°C sind deutlicher als zwischen 20°C und 40°C. Mit der Abnahme des Durchbruchvolumens geht eine Verringerung des Durchbruchradius einher. Im feineren Porenbereich, der nach dem Durchbruchradius bis zum minimal erreichbaren Radius vom Quecksilber gefüllt wird, sind die

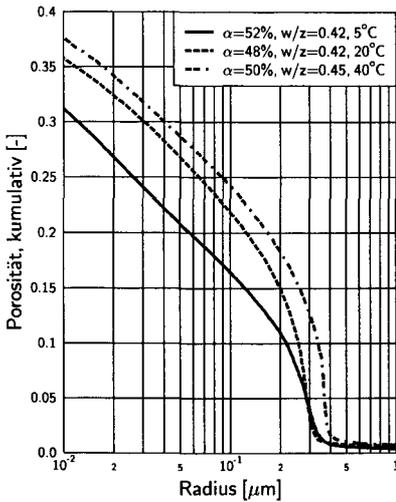


Abb. 5.16: Porenradienverteilungen – Einfluss der Erhärtungstemperatur

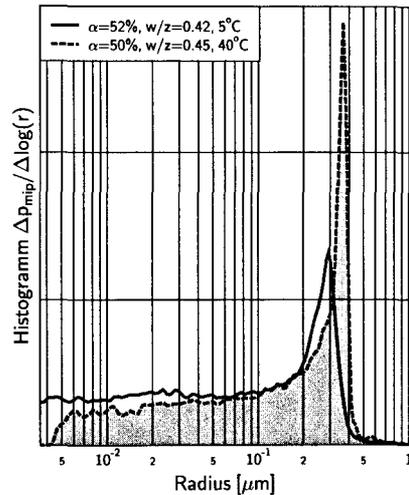


Abb. 5.17: Histogramme der Porosität – Einfluss der Erhärtungstemperatur

Volumenanteile bei 5°C etwas größer als bei den höheren Temperaturen. Auf der Basis der von Odler [97, 96] gemessenen Oberflächendaten ist zu vermuten, dass sich dieser Trend weiter über den mit der MIP erkundbaren Bereich zu den kleineren Poren fortsetzt. Damit wäre auch zu erklären, dass eine bessere Erreichbarkeit der Gesamtporosität durch die MIP mit höheren Erhärtungstemperaturen gegeben ist.

Die tendenziellen Aussagen lassen sich wie folgt zusammenfassen und vereinfachend erklären: Über den Hydratationsgrad betrachtet, werden die großen Kapillarporen bei geringerer Temperatur schneller reduziert und das Durchbruchvolumen geringer. Dies lässt sich mit der Bildung von Produkten erläutern, die vom Zementkorn aus weiter in den freien Porenraum reichen und diesen feiner strukturieren. Der Durchbruchradius liegt im Bereich zwischen wenigen Mikrometern bis zu Zehnteln eines Mikrometers. Die Verschiebung des Porenvolumens zu kleineren Porenradien bei kleineren Temperaturen ist auch im Bereich von einigen hundertstel Mikrometern bis in den Nanometerbereich zu beobachten. Daraus lässt sich folgern, dass auch die sehr feine Produktstruktur bei geringen Temperaturen (5°C) den Porenraum stark gliedert, während sie bei höheren Temperaturen (20-40°C) „verarmt“. Dies deckt sich mit den Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop. Es wurde beobachtet, dass bei höheren Temperaturen zunehmend kompaktere Produktschichten gebildet werden und dadurch eine höhere Makroporosität verbleibt [67]. Die Mikrostruktur ist bei 5°C homogener als bei den höheren Temperaturen.

Es bleibt festzustellen, dass die Auswirkungen der Erhärtungstemperatur mit der Hilfe

unterschiedlicher Untersuchungsmethoden tendenziell beurteilt werden. Eine Quantifizierung der Unterschiede speziell in den Porenradienverteilungen ist mit der Quecksilberdruckporosimetrie aufgrund der Messunsicherheit nur schwer möglich.

5.4.5 Hydratationsgradabhängige Beschreibung der MIP-Ergebnisse

Die Quecksilberdruckporosimetrie stellt in Kombination mit den ebenfalls experimentell bestimmten Hydratationsgraden die Datenbasis für die Transformation von simulierten dreidimensionalen Porositätsverteilungen in Porenradienverteilungen dar. Die Transformation bedarf einer Kalibrierung, die durch den Vergleich von berechneten und gemessenen Porenradienverteilungen möglich wird. Sowohl die gemessenen Porenradienverteilungen, als auch die gemessenen Hydratationsgrade sind fehlerbehaftet. Diese Messunsicherheiten stellen bei der Kalibrierung ein Problem dar, da die Messungen unterschiedlich stark von den Fehlern beeinflusst werden und eine Wichtung der Messdaten bei einem direkten Vergleich ausgeschlossen ist. Eine auf dieser Basis kalibrierte Transformation würde daher zum Teil Artefakte betonen, die bei genauerer Betrachtung auf Messunsicherheiten zurückzuführen sind. Damit ist keinesfalls der Einfluss von Flaschenhalbsporen oder die systematische Beeinflussung der Proben durch die Probenvorbereitung gemeint, vielmehr geht es um streuende Einflüsse, welche beispielsweise steigende Porositäten oder Durchbruchradien bei gleichzeitig steigendem Hydratationsgrad bewirken.

Anhand der vorliegenden Messungen können klare, hydrationsbedingte Eigenschaften herausgearbeitet werden. Der Umfang gestattet aber keine Aussonderung von mäßig fehlerbehafteten Daten, da eine möglichst große Anzahl von Stützstellen (Hydratationsgraden) für die Folgerechnungen notwendig ist. Stattdessen sollen die MIP-Ergebnisse in ein empirisches Modell einfließen. Das Modell soll die prägnanten Eigenschaften, wie Entwicklung der Durchbruchradien, der Durchbruchporosität und der insgesamt messbaren Porosität sowie die Entwicklung der Radienverteilung erfassen. Es soll die hydrationsbedingten Änderungen der MIP-Kurven wiedergeben. Als zusätzliche Informationen fließen die zu erwartenden Gesamtporositäten nach dem volumetrischen Modell von Powers und Brownard (s. Abs. 2.2) und die von der MIP erfassbare Porosität mit ein (s. Gl. 5.14).

Die durch die MIP erreichbaren Porenradien setzen sich aus der Kapillarporosität und dem erreichbaren Anteil der Gelporosität zusammen. Der kleinste Eingangsradius beträgt 3,6 nm. Die gemessenen Porenradienverteilungen werden in zwei Bereiche geteilt: Das Volumen, das mit Erreichen des Durchbruchradius gefüllt wird und das Volumen, das danach mit dem weiteren Anstieg des Drucks intrudiert wird. Für die beiden Bereiche können jeweils Verteilungsfunktionen gesucht werden, welche dann in der Summe die gemessenen Radienverteilungen approximieren. In der Abbildung 5.18 wurde eine gemessene MIP-Kurve beispielsweise mit der Hilfe zweier Weibull-Verteilungen beschrieben. Der Ansatz folgt der Modellvorstellung von einem Porenraum, der durch die Hydrata-

tionsprodukte auf zweierlei Art strukturiert wird, die zwar voneinander unterscheidbar sind aber fließend ineinander übergehen.

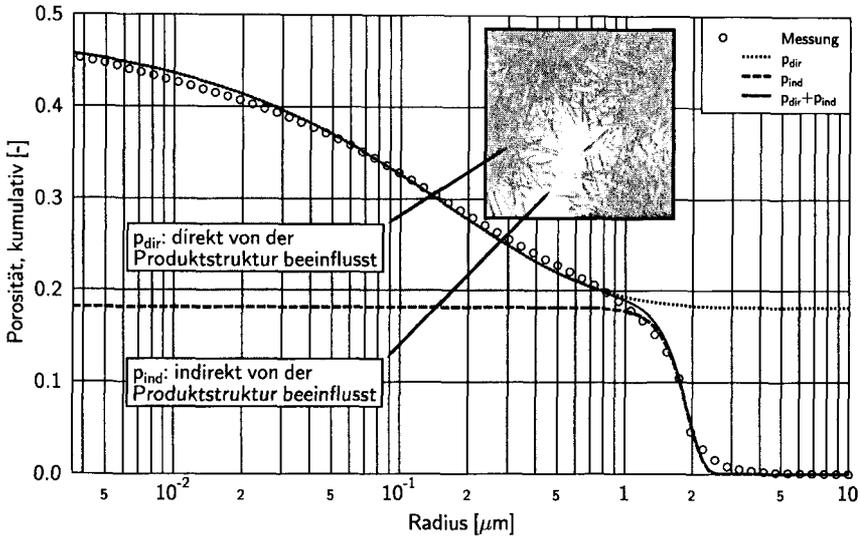


Abb. 5.18: Darstellung der gemessenen Porenradienverteilung als Summe zweier Weibullverteilungen – Aufteilung in direkt und indirekt von der Produktstruktur beeinflusste Porenanteile

Das Durchbruchvolumen spiegelt größere, kapillarporöse, zum Teil zusammenhängende Anteile der Gesamtporosität wider. Es kann nur durch kleinere Poren, die von den äußeren Produktschichten strukturiert werden, erreicht werden. Das Durchbruchvolumen weist große Porenradien auf und wird aus den Zwischenräumen der Zementpartikel und Cluster bzw. deren Produkthüllen geformt. Es setzt sich von dort bis in die äußeren Bereiche der Produkthüllen fort und wird dadurch nur noch von der Struktur der besonders weit in den Porenraum reichenden „groben“ Produkte beeinflusst. Es soll daher nur als indirekt von der Produktstruktur bestimmtes Porenvolumen gekennzeichnet werden. Mit fortschreitender Hydratation verdichten sich die Produktschichten und nehmen mehr und mehr den freien Porenraum ein, strukturieren diesen und verengen den Zutritt – den Durchbruchradius.

Der zweite Porositätsanteil wird direkt von der Produktstruktur beeinflusst, er befindet sich in den Produktschichten selbst. Da auch in diesem Bereich weiterhin Produktbildung stattfindet, nehmen auch hier Volumen und Radien ab. Die Eingangsradien erstrecken über einen großen Bereich. Aus der Modellvorstellung von der Struktur der Produktschicht, welche von außen zum Kern hin dichter wird, folgt, dass größere Poren in den äußeren Produktschichten häufiger auftreten und von hier aus in die feineren Poren

führen. Der Porenraum der Produktschicht ist dadurch zwar nicht streng hierarchisch gegliedert und es werden auch Flaschenhalssporen auftreten, jedoch erfolgt die Intrusion mit dem Druckanstieg allmählich und starke Anstiege, wie am Durchbruchradius, sind weder zu beobachten noch zu erwarten. Nach wie vor werden die geometrisch unregelmäßigen Porenvolumina durch ihre Eingangsradien gefüllt. Dennoch ist die Porenstruktur homogener, die direkt von der Morphologie der Produkte beeinflusst wird.

Die beiden hier unterschiedenen Volumina können mit ihrem messbaren Radienspektrum als Summe beispielsweise zweier Weibullverteilungen modelliert werden. Dieser Summenansatz beinhaltet jedoch Nachteile, denn die beiden Anteile sind im Modell zunächst unabhängig voneinander. Eine Abhängigkeit ist jedoch durch die Modellvorstellung gegeben. Das Durchbruchvolumen kann nur durch Porenradien gefüllt werden, die durch die Produkte strukturiert werden. Der Übergang zwischen den beiden Volumen ist nicht scharf. Die Abhängigkeit kann in der Parametrisierung der angesetzten Verteilungen berücksichtigt werden. Gerade die Wahl von Weibullverteilungen ist dabei von Nachteil, da aus den Messkurven die Verteilungsparameter nicht direkt nachvollzogen bzw. abgelesen werden können. Entsprechend gestaltet sich eine Formulierung in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad schwierig. Daher wird an dieser Stelle eine andere Vorgehensweise vorgezogen.

Die als Porenradienverteilung interpretierten MIP-Messkurven werden als Produkt zweier Lognormalverteilungen aufgefasst. Eine Verteilungsfunktion beschreibt die Eingangsradien des direkt von den Hydratationsprodukten strukturierten Porenvolumens. Diese erfasst Porenradien über das gesamte Radienspektrum. Die Varianz der zugehörigen Verteilungsfunktion ist entsprechend groß. Die Verteilung wird im Bereich des Durchbruchradius zu größeren Radien hin durch die zweite Funktion beschnitten. Die zweite Verteilungsfunktion implementiert dadurch den indirekt von der Produktstruktur beeinflussten Anteil im Bereich des Durchbruchvolumens. Der steile Anstieg am Durchbruchradius spiegelt sich im schmalbandigen Spektrum in der kleineren Varianz wider. Anschaulich kann der Produktansatz als ein Porenradienspektrum interpretiert werden, bei dem größere zusammenhängende Porenvolumen nur durch kleinere, direkt von der Produktstruktur beeinflusste Radien erreicht werden. Die Erreichbarkeit des Porenvolumens wird mit der Durchbruchwahrscheinlichkeit durch einen Eingangsradius gewichtet. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass nicht davon ausgegangen wird, dass das Spektrum ohne den Ansatz des Einflusses von Durchbruchradius und Durchbruchporosität (nur Radienverteilung der ersten Verteilungsfunktion) die tatsächlichen direkten Eingangsradien der Flaschenhalssporenbereiche angibt. Eine solche Annahme würde eine Extrapolation der Radienverteilung über den Durchbruchradius hinaus zu größeren Radien bedeuten. Dies kann nicht mit Hilfe von Messungen abgesichert werden. Zudem widerspricht sie dem Gedanken, dass die Porenräume unterschiedlich geprägt sind: Ein Teil wird innerhalb der Produktschichten lokalisiert und von deren Struktur direkt bestimmt, der andere Teil

befindet sich zwischen den z.T. hydratisierten Partikeln und Clustern und wird daher nur indirekt von der Produktstruktur beeinflusst. Die modellierte kumulative Porenradialverteilung $P(r)$, in MIP-gerechter Ausrichtung der Radialachse, ergibt sich aus der folgenden Gleichung 5.20:

$$P(r) = p_{\text{MIP,mod}} (1 - F(r, R, \sigma)) \cdot (1 - F_b(r, R_b, \sigma_b)) \quad \text{mit} \quad (5.20)$$

$$F(r, R, \sigma) = \int_{\ln(r_{\text{min}})}^{\ln(r)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[- \left(\frac{\ln(r) - \ln(R)}{\sigma} \right)^2 \right] d \ln r \quad \text{und} \quad (5.21)$$

$$F_b(r, R_b, \sigma_b) = \int_{\ln(r_{\text{min}})}^{\ln(r)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_b^2}} \exp \left[- \left(\frac{\ln(r) - \ln(R_b)}{\sigma_b} \right)^2 \right] d \ln r \quad (5.22)$$

Der Produktansatz bietet den Vorteil, dass die Lageparameter der Lognormalverteilungen F_0 und F_b besser direkt an den Messkurven überprüft werden können. Der Parameter R kennzeichnet das Maximum der Porenhäufigkeit und der Parameter R_b den Durchbruchradius auf der logarithmischen Achse. Die Parameter σ und σ_b beschreiben die Streuung und können somit als Bandbreite der Porenradialen bzw. des Durchbruchradius interpretiert werden. Nachteilig ist, dass die Berechnung der Verteilungsfunktionen als numerische Integration ausgeführt wird. Die untere Integrationsgrenze r_{min} kann in Abhängigkeit von den Lageparametern und der angestrebten Genauigkeit in der numerischen Integration iterativ gefunden werden.

Zur Formulierung der hydrationsgradabhängigen Beschreibung der MIP-Kurven wurden die gemessenen Porenradialverteilungen zunächst im minimal erfassbaren Radius von 3,6 nm auf das zuvor bestimmte intrudierbare Porenvolumen skaliert. Danach wurden zu jeder Messung die Lageparameter R_0 , σ_0 des direkt von der Produktstruktur beeinflussten Eingangsradienbereiches und die Parameter R_b , σ_b im Bereich des Durchbruchradius durch eine Anpassungsrechnung festgelegt.

In der Abbildung 5.19 sind beispielhaft einige Messkurven und ihre Modellierung nach dem Produktansatz dargestellt. Für die Hydrationsabhängigkeit der Lageparameter werden empirische Ansätze aufgestellt, die es ermöglichen, die zu erwartende Messkurve für die in der Messung herrschenden Randbedingungen und einen vorgegebenen Hydrationsgrad näherungsweise zu bestimmen. Die so beschriebenen Lageparameter gelten stets nur für eine Erhärtungstemperatur und einen Wasserzementwert. Der Hydrationsgrad kann daher direkt in Porositäten übertragen werden. Deshalb können die Ansätze zur Berechnung der Lageparameter gleichwertig auch als porositätsabhängig formuliert werden. Das empirische Modell der MIP-Porenradialverteilungen enthält die wesentlichen Merkmale der Messungen, gleicht insgesamt Messunsicherheiten aus und verringert somit den Einfluss von Fehlern der Einzelmessungen. Im Folgenden werden die empirischen Ansätze

5 Experimentelle Untersuchungen und Simulationsergebnisse

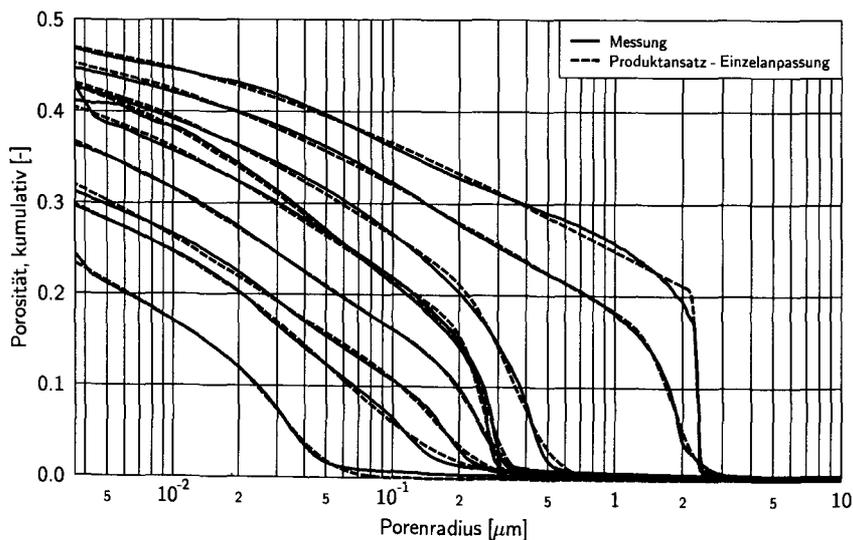
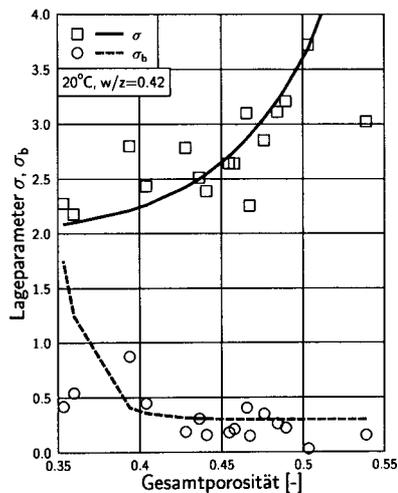
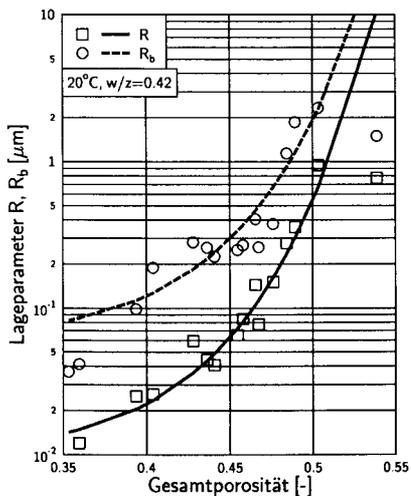


Abb. 5.19: Vergleich gemessener Porenradienverteilungen mit ihrer Beschreibung nach dem Produktansatz (20°C, $w/z = 0,42$, verschiedene Hydratationsgrade)

für die Lageparameter beschrieben.

In den Abbildungen 5.20 und 5.21 sind die Entwicklungen der Modellparameter der Porenradienverteilungen dargestellt. Mit abnehmender Porosität verringern sich die Porenradien und somit der Lageparameter R und die Bandbreite der auftretenden Radien. Die Abnahme des Durchbruchradius ist damit verbunden, da größere zusammenhängende freie Porenvolumina mit Produkten gefüllt werden. Der Einfluss des Durchbruchradius verringert sich mit zunehmender Hydratation und ist zum späteren Zeitpunkt nur schwer zu identifizieren, da seine Bandbreite (gemessen an σ_b) zunimmt und den Steilanstieg im Durchbruchradius weitgehend verschmiert.

Die Symbole in den den Abbildungen 5.20 und 5.21 zeigen die Parameter, wie sie anhand der Einzelmessungen bestimmt wurden. Die Kurven folgen dem Verlauf. Sie stellen das Ergebnis der porositätsabhängigen empirischen Modellierung der Lageparameter dar. In diese Anpassungsrechnung sind alle zugehörigen MIP-Messungen eingeflossen – sie erfolgte nicht anhand der zuvor bestimmten Verteilungsparameter der Einzelmessungen. Die empirischen Modellgleichungen lauten für den Gesamtbereich der Porenradienverteilung



Die Symbole zeigen das Ergebnis der Einzelanpassungen, die Linien zeigen den Verlauf im hydrationsabhängigen Modell.

Abb. 5.20: Entwicklung der Lageparameter R und R_b in Abhängigkeit von der Gesamtporosität

Abb. 5.21: Entwicklung der Lageparameter σ und σ_b in Abhängigkeit von der Gesamtporosität

und für den Einflussbereich des Durchbruchradius:

$$R(p) = R_r \exp \left[\left(\frac{p}{p_r} \right)^{c_r} \right] \quad (5.23)$$

$$\sigma(R) = a_c + b_c \log(R) \quad (5.24)$$

$$R_b(R) = \exp [a_{rb} + b_{rb} R] \quad (5.25)$$

$$\sigma_b(p) = a_{cb} + \left(\frac{p_{cb}}{p} \right)^{c_{cb}} \quad (5.26)$$

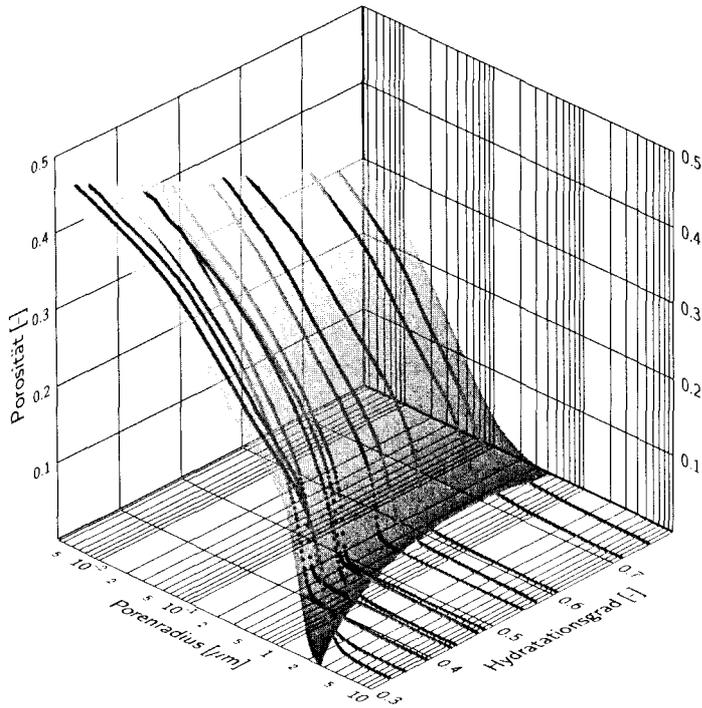
Der Lageparameter R wird in Abhängigkeit von der Gesamtporosität p bestimmt, welche für jeden Hydratationsgrad durch das volumetrische Modell gegeben ist. Der zugehörige Parameter σ und der Durchbruchradius werden in Abhängigkeit von R ausgedrückt. Der Durchbruchradius R_b steht in Zusammenhang mit dem Lageparameter R , da das Durchbruchvolumen eben durch die von der Produktstruktur gebildeten Radien gefüllt wird. Das Maß für die Bandbreite der Radienverteilung des Durchbruchvolumens σ_b wird als Funktion von der Gesamtporosität ausgedrückt. Dieser Parameter verliert mit steigendem Hydratationsgrad an Gewicht, da dort das Durchbruchvolumen und der Durchbruchradius in der Radienverteilung nur noch verschmiert dargestellt wird und schwer zu identifizieren ist. Für die hier untersuchten Zementsteinproben ergeben sich die Freiwerte nach Tabelle 5.6.

Tab. 5.6: Freiwerte des empirischen Modells zur hydrationsgradabhängigen Beschreibung der MIP-Porenradialverteilung des Zementsteins

| Erhärtungstemperatur Wasserzementwert | | 5°C | 20°C | 40°C |
|--|----------|---------|--------|--------|
| Lageparameter $R(p)$ | R_r | 0,00462 | 0,0106 | 0,0115 |
| | p_r | 0,400 | 0,417 | 0,422 |
| | c_r | 6,98 | 7,50 | 7,24 |
| Parameter $\sigma(R)$ | a_c | 3,86 | 3,77 | 3,78 |
| | b_c | 0,390 | 0,416 | 0,418 |
| Durchbruchradius $R_b(R)$ | a_{rb} | 0,568 | 1,16 | 0,656 |
| | b_{rb} | 0,539 | 0,860 | 0,860 |
| Parameter $\sigma_b(p)$ | a_{rb} | 0,146 | 0,216 | 0,319 |
| | b_{cb} | 0,407 | 0,374 | 0,276 |
| | c_{cb} | 12,2 | 16,0 | 5,35 |

In der Abbildung 5.22 sind das Rechenergebnis der empirischen Beschreibung der MIP-Ergebnisse und die zugehörigen aufbereiteten Messdaten für eine Erhärtungstemperatur von 20°C exemplarisch dargestellt. Die empirische Beschreibung kennzeichnet die wesentlichen Eigenschaften der MIP-erfassbaren Eingangsradienverteilungen und deren Änderungen während der Erhärtung. Somit ist die Möglichkeit gegeben, zu jedem Hydrationsgrad im zuvor untersuchten Bereich (ca. 30-80%) unter den vorgegebenen Randbedingungen eine Näherung für die zu erwartende Porenradialverteilung (MIP) zu liefern.

Das dreidimensionale Hydrationsmodell auf Basis der finiten Elemente liefert als Rechenergebnis räumliche Porositätsverteilungen. Im folgenden Kapitel wird die Transformation dieser Porositätsverteilungen in Porenradialverteilungen vorgestellt. Zur Kalibrierung der Transformation sind die in diesem Kapitel berechneten Näherungen für die Porenradialverteilung notwendig.



Erläuterung: Die Kurven stellen die Messungen dar. Diese wurden auf die MIP-erfassbaren Porositäten genormt. ($w/z = 0,42$, 20°C)

Abb. 5.22: Empirisches Modell der hydrationsgradabhängigen Entwicklung der MIP-erfassbaren Poreneingangsradienverteilungen

6 Gemessene und berechnete Strukturen

Mit dem Hydratations- und Strukturmodell, welches in Kapitel 4 vorgestellt wurde, werden lokale Porositätsverteilungen im Zementstein berechnet. Das Rechenmodell wird über die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades kalibriert. Eine direkte Kalibrierung auf der Strukturebene ist derzeit nicht möglich.

Im vorhergehendem Kapitel wurden Messungen mit der MIP und die Aufbereitung der Ergebnisse vorgestellt. Die Quecksilberdruckporosimetrie liefert Porenradienverteilungen unter Annahme von Zylinderporen. Zylinderporenmodelle besitzen zwar eine eingeschränkte Gültigkeit, können aber in weitergehenden Modellierungen, beispielsweise des hygri-schen Materialverhaltens, vorteilhaft genutzt werden.

Der direkte Vergleich oder eine einfache Umrechnung von berechneten räumlichen Porositätsverteilungen und gemessenen MIP-Ergebnissen ist nicht möglich. Um die Vergleichbarkeit sicherzustellen, wird eine Transformation der berechneten Porositäten in Radienverteilungen ausgeführt. Mit Hilfe der Transformation sollen die berechneten Strukturen nicht nur als lokale Porositätsverteilungen, sondern auch als räumliche Verteilung von Zylinderporen vorliegen.

Um MIP-Messungen und die berechneten Radienverteilungen direkt vergleichen zu können, müssen die in der Methode der Quecksilberdruckporosimetrie begründeten Verzerrungen durch Flaschenhalbsporeneffekte berücksichtigt werden. Ebenso sollen Einflüsse, welche aus den verschiedenen Abmessungen des Modellvolumens und den realen Zementsteinproben resultieren, beachtet und kompensiert werden. Zur Lösung der damit verbundenen Teilprobleme existieren nur zum Teil ausreichende Ansätze. Die fehlenden Informationen müssen daher teils mit Hilfe einer Anpassungsrechnung auf indirektem Wege gefunden werden, die auf dem Vergleich von gemessenen und berechneten Strukturen basiert. Insofern können die Simulationsergebnisse zunächst nicht ohne die Verwendung von Versuchsergebnissen in Porenradienverteilungen transformiert werden. Die Transformation selbst muss anhand von Messdaten kalibriert werden. Es handelt sich daher bei der hier entwickelten und vorgestellten Vorgehensweise nicht um eine Validierung der berechneten Struktur, sondern um eine Aufbereitung der erzielten Simulationsergebnisse. An dieser Stelle muss jedoch erwähnt werden, dass die bisher existierenden Hydratations-

6 Gemessene und berechnete Strukturen

und Strukturmodelle ebenfalls die Validierung auf der Strukturebene schuldig bleiben. Ein Grund hierfür sind nicht zuletzt die fehlenden geeigneten Messmethoden. Eine Übertragbarkeit der Transformation auf andere Erhärtungsbedingungen, z.B. geänderte Erhärtungstemperaturen, muss noch geprüft werden.

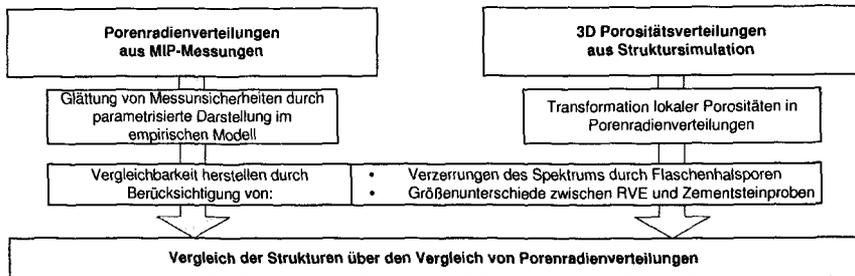


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Teilaufgaben zum Vergleich von gemessenen und berechneten Strukturdaten

Die Transformation der 3D-Porositätsverteilungen in eine mit der Quecksilberdruckporosimetrie vergleichbare Porenradienverteilung erfolgt also sowohl unter Verwendung der Ergebnisse der Simulationsrechnung als auch der gemessenen Porenradienverteilungen, welche zuvor mit dem empirischen Modell aufbereitet wurden. Zunächst sollen die grundsätzlichen Ansätze zur Übertragung von Porositäten in Porenradien vorgestellt werden. Des Weiteren wird auf die hier speziell gewählte Vorgehensweise und die damit verbundene Lösung der erwähnten Teilprobleme eingegangen (s. Abb. 6.1).

6.1 Porositäten und Porenradienverteilung

Im Gegensatz zu anderen Strukturmodellen liefert das hier entwickelte Hydratations- und Strukturmodell anstelle binärer lokaler Stoffverteilungen (Feststoff/Porenraum) eine Information über die örtliche Stoffzusammensetzung und Porosität. Dabei können die Anteile unhydratisierter Zement, Produkt, Gelporen und Kapillarporen unterschieden werden. Bei den binären Modellen können die Porengrößen zumeist geometrisch aus der Strukturdarstellung abgeleitet werden. Üblicherweise kann dabei nur Auskunft über Poren in der Größenordnung der räumlichen Auflösung und darüber gegeben werden. Mit dem hier vorgestellten Modell wird die erfassbare Bandbreite unterhalb der räumliche Auflösung zu den kleineren Poren hin erweitert. Die berechneten Porositäten stellen eine zusätzliche Information dar, welche zur Beschreibung der Struktur unterhalb der Rechenauflösung genutzt wird. Natürlich unterliegt die Betrachtungsweise auch Einschränkungen. Die für eine Rechenauflösung bestimmte lokale Porositätsverteilung ist an diese Rechenauflösung gebunden und nicht ohne Weiteres auf andere übertragbar. Daher sind auch die folgen-

den, darauf aufbauenden „Nachlaufrechnungen“ an diese Auflösung gebunden – so auch die Transformation der Porositäten in Porenradien.

Eine Verfeinerung der Rechenauflösung kann nicht uneingeschränkt empfohlen werden. Die üblicherweise mit $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ gewählte Größe der Elementierung des RVE ist anhand der Zementpartikel gewählt worden. Das Ergebnis der Berechnungen gibt Volumenanteile an, ohne die genaue Morphologie der Produkte berücksichtigen zu können. Je weiter die Elementgröße in den Bereich der tatsächlichen Produktgrößen absinkt, desto weniger ist eine direkte Übertragbarkeit der Rechenergebnisse möglich, da bei feinerer Darstellung eine diskrete Betrachtung der Feststoff-/Porenanteile notwendig wird, um die tatsächlichen Struktureigenschaften in diesem Bereich wiederzugeben. Insofern stellen auch die hier berechneten lokalen Porositäten eine mittlere Größe des Elementes dar und erheben nicht den Anspruch, die exakte Struktur nachzubilden. Die lokale Porosität ist als eine Wahrscheinlichkeit interpretierbar, bei einer Stichprobe im Element Porenvolumen und keinen Feststoff zu erhalten. Dennoch wird davon ausgegangen, dass die Modellprozesse zwar vereinfacht aber weitgehend die Bildung der Mikrostruktur prägen und somit bestimmend für die Ausbildung der lokalen Porositätsverteilung sind.

6.1.1 Geometrische und fraktale Ansätze zur Beschreibung des Porenraumes

Die Ableitung von Porenradien aus der Porosität der Einzelelemente anhand eines einfachen geometrischen Modells ist nur schwer möglich. Zur geometrischen Beschreibung muss ein Ansatz gefunden werden, der die Bestimmung eines Porenradienpektrums über mehrere Größenordnungen ermöglicht, dessen Verteilung für ein poröses Element nicht bekannt ist. Ansätze, die jedes Element entsprechend der Porosität vereinfachend durch einen mittleren Radius von Zylinderporen erfassen und somit insgesamt ein Netzwerk aufbauen, werden der komplexen Struktur des Zementsteins unter der hier verfolgten Zielstellung nicht gerecht. Zur Beschreibung der Struktur poröser Medien über verschiedene Größenordnungen hinweg wurden von verschiedenen Autoren fraktale Ansätze aufgestellt [127, 126, 76, 88]. Fraktale Ansätze untersuchen die Selbstähnlichkeit von Strukturen und somit die Übertragbarkeit von Eigenschaften auf unterschiedlichen Maßstäben. Für die Eigenschaft X (beispielsweise Oberfläche oder Porenvolumen einer fraktalen Struktur) gilt bei der Betrachtung unter verschiedenen Maßstäben ϵ :

$$X(\epsilon) = X(\epsilon = 1) \cdot \epsilon^{ED-FD} \quad (\text{siehe z.B. [88]})$$

Dabei stellt ED die euklidische und FD die fraktale Dimension der Struktur dar. Wenn die fraktale Dimension über mehrere Größenordnungen näherungsweise konstant bleibt, ist eine Selbstähnlichkeit gegeben. In der doppelt-logarithmischen Darstellung der Eigen-

schaft über den Maßstab ergibt sich daher linearer Zusammenhang. Die Übertragbarkeit von Eigenschaften über das Prinzip der fraktalen Modelle ist an die Beibehaltung von strukturbestimmenden Grundelementen über verschiedene Maßstäbe hinweg gebunden. Ändert sich das Konstruktionsprinzip der Struktur, so ändert sich auch oft die fraktale Dimension. Bei nicht-synthetischen Strukturen gilt das Selbstähnlichkeitsprinzip daher oft nur näherungsweise und innerhalb begrenzter Größenordnungen.

Erfolgreiche Versuche zur Bestimmung der fraktalen Dimension des Zementsteins wurden mit der Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) durchgeführt [126, 127, 76]. Mit dieser Methode lassen sich speziell die feineren Strukturen im Bereich der Gelporosität und die Oberflächen im Nanometerbereich untersuchen. Es wurde festgestellt, dass die fraktale Dimension des Zementsteins vom Hydratationsgrad, der Feuchte und dem Wasserzementwert abhängt, also keine allgemein gültige Konstante ist. Eine Übertragbarkeit der fraktalen Dimension von dieser kleinen Skala auf den kapillarporösen Porenraum, wie er von der MIP erfasst wird, ist nicht zwangsläufig gegeben. Das Prinzip der Selbstähnlichkeit von den großen Kapillarporen, die aus dem Zwischenraum der Zementcluster entstehen und von den weit in den Porenraum reichenden Produktschichten strukturiert werden, bis zu den feinen kapillaren Poren auszudehnen, die von der Struktur der vielfältigen Produkte selbst geformt werden, ist zumindest kritisch zu beurteilen, da unterschiedliche strukturierende Elemente und Konstruktionsprinzipien zugrunde liegen. Auf der Basis des derzeitigen Wissensstandes wird hier weder ein fraktaler Ansatz noch ein vereinfachtes geometrisches Modell zur Ableitung von Porenradien des Zementsteins weiter verfolgt. Stattdessen wird ein anderer Ansatz vorgestellt.

6.1.2 Ansatz porositätsspezifischer Porenradienverteilungen

Das repräsentative Volumenelement wird aus den Einzelementen gebildet. Jedes Einzelement hat eine Porosität, die aus den Volumenanteilen Produkt, unhydratisierter Zement und Porenraum berechnet werden kann. Die Volumenteile verändern sich den ablaufenden Modellprozessen entsprechend und sind daher hydrationsabhängig. Aus den einzelnen Elementporositäten wird die Gesamtporosität bestimmt, die auch auf der Grundlage des volumetrischen Modells von Powers & Brownyard für das gesamte RVE in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad berechnet werden kann. Die Einzelporositäten können auch als zeitlich veränderliches Porositätsspektrum zusammengefasst und betrachtet werden. Das Porositätsspektrum ist, wie die einzelnen Elementporositäten, von der Rechenauflösung des Modells abhängig. Daher sind auch alle weiteren Berechnungen, die auf dieser Grundlage durchgeführt werden, an eine bestimmte Rechenauflösung des Modells gebunden und nicht ohne Weiteres auf feinere/gröbere Elementierungen des RVE zu übertragen.

Die Elementporositäten p werden vereinfachend als eine diskrete Zufallsgröße ϕ betrach-

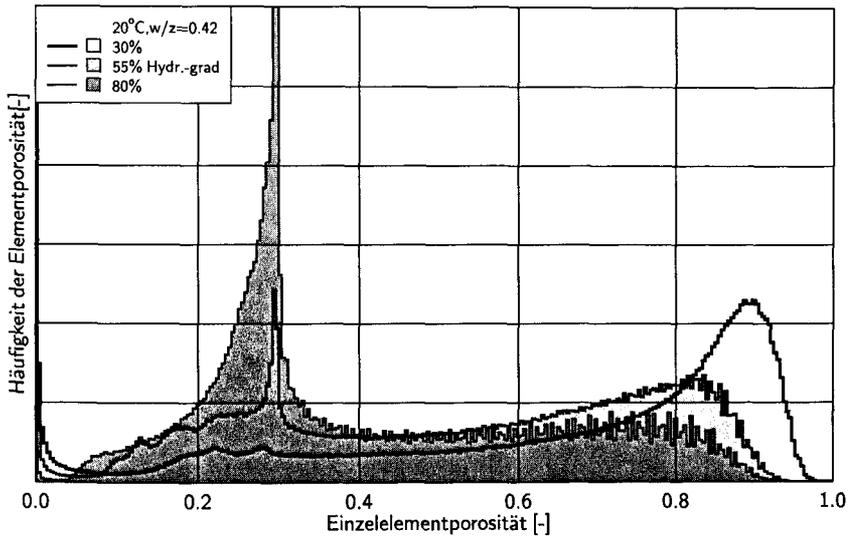


Abb. 6.2: Häufigkeitsverteilung der Einzelementporositäten im RVE zu verschiedenen Hydratationsgraden

tet. Sie werden der Porosität entsprechend in Klassen mit jeweils einer mittleren Porosität ϕ_i unterteilt. In der Abbildung 6.2 ist die Häufigkeit h_n der Elemente mit den klassifizierten Porositäten ϕ im RVE für verschiedene Hydratationsgrade aufgetragen. Es ist deutlich die Verringerung der Elemente mit hoher Porosität mit fortschreitender Hydratation zu beobachten. Weiterhin ist ein Anstieg der Häufigkeit im Bereich der Gelporosität (ca. 30%) zu erkennen. Elemente mit dieser Porosität bilden die innere Produktschicht und weitergehend auch Bereiche der äußeren Produkte. Elemente mit Porositäten unterhalb der Gelporosität enthalten noch unhydratisierten Zement.

Die Abbildung 6.2 ist die elementbezogene Darstellung des Porositätsspektrums $h_n(\phi)$. Ebenso können Häufigkeiten der Porositäten ϕ auch hinsichtlich ihres Anteils am gesamten Porenvolumen dargestellt werden (Abb. 6.3). Dieses porenvolumenbezogene Spektrum der Porositäten $h_p(\phi)$ wird nach Gleichung 6.1 berechnet.

$$h_p(\phi_i) = h_n(\phi_i) \cdot \phi_i = \frac{\phi_i}{V_{RVE}} \sum_{k=1}^{N_{el}} V_k(\phi(V_k) = \phi_i) \quad (6.1)$$

Das Gesamtvolumen des RVE ist V_{RVE} . Es enthält N_{el} Einzelemente. Da eine feste Rechenaufösung des Modells gefordert wird, kann anstelle der Summe der Einzelementvolumen V_k auch die Anzahl der Elemente N mit einer Porosität innerhalb der Klasse

6 Gemessene und berechnete Strukturen

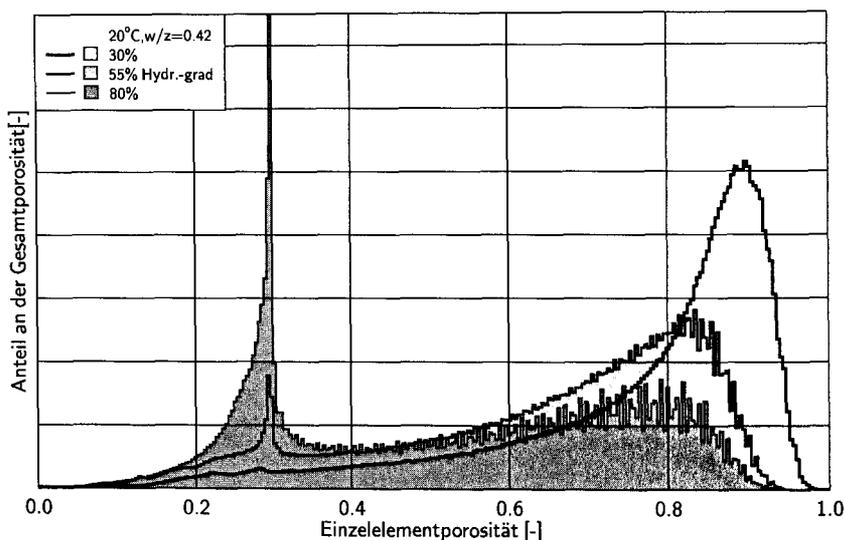


Abb. 6.3: Porenvolumenbezogenes Spektrum der Einzelementporositäten im RVE zu verschiedenen Hydratationsgraden

$\phi = \phi_i$ betrachtet werden. Die Gleichung 6.1 vereinfacht sich zu:

$$h_p(\phi_i) = \phi_i \cdot \frac{N(\phi = \phi_i)}{N_{el}} \quad (6.2)$$

Die Gesamtporosität p_{tot} des RVE kann aus dem Spektrum der Porositäten berechnet werden.

$$p_{tot} = \sum_{i=1}^{n_\phi} h_p(\phi_i) \quad (6.3)$$

Die Einteilung der lokalen Porositäten in Klassen ist grundlegend für die weitere Vorgehensweise. Jede Porositätsklasse erfasst Elemente im RVE mit ähnlichen porositätsbedingten Eigenschaften. Die Struktur in den klassifizierten Elementen ist von der der beteiligten Volumina geprägt. Es wird davon ausgegangen, dass eine ähnliche Zusammensetzung des Volumens von Elementen bei gleicher Größe, d.h. bei gleicher räumlicher Auflösung, auch zu ähnlichen strukturellen Eigenschaften dieser Elemente führt. Über die strukturelle Ähnlichkeit sind auch die zu erwartenden Porenradienverteilungen eng verbunden. Da zur Beschreibung der Porenradien einer bestimmten Porositätsklasse ein einzelner mittlerer Porenradius nicht ausreicht, soll jeder Porositätsklasse ein spezifisches Porenradiusspektrum zugeordnet werden.

In der Modellierung wird näherungsweise davon ausgegangen, dass sich die während der

Hydratation ablaufenden Prozesse und somit auch die Struktur der Hydratationsprodukte nicht wesentlich ändern. Daher kann der Einfluss des Hydratationsgrades selbst auf die porositätsspezifischen Radienverteilungen vernachlässigt werden. Die Radienverteilungen werden nur in Abhängigkeit von der Elementporosität bestimmt. Die Annahme einer gleichförmigen Hydratation der hauptsächlich beteiligten Klinkerphasen bei einer Beibehaltung der grundlegenden Modellprozesse wurde bereits in der Formulierung des Hydratationsmodells vorausgesetzt. Dort wie hier sind allerdings die ganz frühen Stadien der Hydratation ausgeschlossen. Die porositätsspezifischen Porenradienspektren $h_r(\phi)$ bzw. die zugehörigen Porenradienverteilungen sind für eine festgelegte Rechenaufösung des Modells zu bestimmen.

Wie schon die Porositäten der Elemente zuvor, so werden auch die spezifischen Radienverteilungen als diskrete Verteilungen betrachtet und die Radien in Klassen eingeteilt. Eine stetige Formulierung bzw. eine parametrisierte Form der Radienverteilungen wird nicht angestrebt.

Der Anteil einer Porenradienklasse r_j am Porenvolumen des RVE folgt aus der Summe der einzelnen Beiträge der unterschiedlichen Porositäten zu dieser Radienklasse.

$$p_r(r_j) = \sum_{i=1}^{N_\phi} h_p(\phi_i) h_r(\phi_i, r_j) = \sum_{i=1}^{N_\phi} \phi_i h_n(\phi_i) h_r(\phi_i, r_j) \quad (6.4)$$

Da sowohl Porositätsverteilungen als auch Porenradienverteilungen an diskreten Punkten betrachtet werden, kann nach dem Vorbild der Gleichung 6.4 das resultierende Gleichungssystem für alle betrachteten Porenradien und in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad in vektorieller Schreibweise aufgestellt werden:

$$\mathbf{p}_r(\alpha) = \mathbf{H}_r \mathbf{h}_p(\alpha) \quad (6.5)$$

$$\begin{array}{l} \mathbf{p}_r \dots [p_{r,1} \dots p_{r,N_r}]^T: \text{volumenbezogenes Porenradienspektrum des RVE,} \\ \text{mit } \mathbf{h}_p \dots [h_{p,1} \dots h_{p,N_\phi}]^T: \text{volumenbezogenes Porositätsspektrum des RVE,} \\ \mathbf{H}_r \dots h_r: N_r \times N_\phi\text{-Matrix der porositätsspez. Radienspektren} \\ \alpha \dots \text{Hydratationsgrad} \end{array}$$

Die Gleichung 6.5 erfasst die Transformation von lokalen Porositätsverteilungen in Porenradienverteilungen. Die Transformation wird mit Hilfe der porositätsspezifischen Radienverteilungen ausgeführt, die für jede Porosität zeilenweise in der Matrix \mathbf{H}_r eingetragen sind. In jeder Zeile finden sich die Verteilungen h_r mit den Häufigkeiten für die gewählten Radien in den jeweiligen Spalten. Der Vektor \mathbf{h}_p enthält die Porenvolumenanteile der Porositäten.

Die porositätsspezifischen Radienverteilungen sind vom Hydratationsgrad unabhängig. Unterschiedliche Porenradienspektren des Zementsteins ergeben sich durch unterschiedli-

che Porositätsverteilungen im RVE. Die Matrix mit den spezifischen Radienverteilungen muss nun kalibriert werden. Da diesbezüglich keine belastbaren Modelle existieren, soll die Kalibrierung durch den Vergleich von gemessenen und berechneten Porenradienverteilungen erfolgen. Zu diesem Zweck müssen möglichst viele gemessene Radienverteilungen zu unterschiedlichen Hydratationsgraden vorliegen, um die Transformation gut zu schärfen. Außerdem können Nebenbedingungen mögliche Lösungen einschließen und physikalisch bzw. logisch unsinnige Varianten von vornherein ausschließen. Diese Nebenbedingungen sollen allgemein erläutert werden. Eine Nebenbedingung – die auf der Hand liegt – ist, dass die Summe der Häufigkeiten jeweils einer spezifischen Radienverteilung gleich eins ist, wenn der gesamte relevante Radienbereich betrachtet wird.

Eine zweite Nebenbedingung betrifft die Unterschiede zwischen zwei porositätsspezifischen Verteilungen, die schnell durch Summation der Häufigkeiten h_r bestimmt werden können. Werden zwei unterschiedliche Porositäten betrachtet, so werden bei der kleineren Porosität auch höhere Anteile kleinerer Porenradien auftreten, was sich im Verlauf der spezifischen Verteilungen dadurch äußert, dass die Verteilungsfunktion der kleineren Porosität stets kleiner gleich der Verteilungsfunktion der größeren Porosität ist¹. Die Begründung hierfür liegt in der Tatsache, dass eine Verringerung der Porosität im Modell nur durch eine Vergrößerung der Feststoffanteile im Element möglich ist. Umlagerungen von Feststoffen, wie Auflösung bei gleichzeitiger Neubildung von Produkten sind nicht berücksichtigt. Eine Platzierung von Feststoffen im Porenraum wird daher tendenziell zu einer Verkleinerung der Porenradien führen.

Die Bestimmung der porositätsspezifischen Radienspektren erfolgt unter Beachtung der Nebenbedingungen in einer Anpassungsrechnung. Die Güte der Anpassung wird durch den Vergleich von gemessenen und berechneten Porenradienverteilungen ermittelt. Die mit der MIP gemessenen Radienverteilungen sind jedoch durch den Einfluss von Flaschenhalsporen verzerrt. Deshalb ist ein direkter Vergleich nur eingeschränkt möglich. Daher wird an dieser Stelle ein Verfahren vorgestellt, welches in der Lage ist, die von den Flaschenhalsporen hervorgerufene Verzerrung zumindest teilweise zu kompensieren.

6.2 Virtuelle Quecksilberdruckporosimetrie

Die als Flaschenhalseffekt bezeichnete Verzerrung der gemessenen Porenradienverteilungen aus der Quecksilberdruckporosimetrie betrifft nicht nur jeweilig die Pore und ihren zugehörigen Eingangsradius. Vielmehr ist zu vermuten, dass ganze Bereiche der Porosität mit großen Porenradien nur indirekt vom Quecksilber über kleinere Eingangsradien gefüllt werden, wobei sich die Eingangsporen nicht in nächster Nähe zu den Porositätsbereichen befinden. Insofern betrifft der Flaschenhalseffekt nicht nur „einzelne“ Flächenhalsporen,

¹Dazu müssen die Verteilungsfunktionen (MIP-gerecht) von den großen Radien her aufsummiert werden.

es werden auch größere Flaschenhalsporenbereiche existieren. Der Effekt selbst resultiert aus der dreidimensionalen Struktur des Porenraums. Es existieren nur wenige Ansätze, die eine Korrektur der verzerrten MIP-Ergebnisse versuchen (z.B. [32]).

Um die tatsächliche Porenradienverteilung aus den MIP-Kurven zu ermitteln, müssen Strukturmodelle erstellt werden, die den Bezug zwischen Eingangsradius und Porenradius herstellen um die Verzerrungen zu kompensieren. Die notwendigen Informationen betreffen die Porenform, die Lage und die Erreichbarkeit der Porenvolumen.

Ein Hauptproblem liegt im Mangel von verlässlichen Porendaten/-modellen bzw. an fehlenden messtechnischen Vergleichsmethoden. In [89] wird eine Möglichkeit vorgestellt, die auf dem Wahrscheinlichkeitskonzept beruht. Dort wird für poröse Medien, wie Fels oder Sandstein, unter der Annahme von Randbedingungen, eine Korrektur nur auf der Basis der MIP-Daten vorgenommen. Die Randbedingungen unterstellen als eine zusätzliche Information die dreidimensionale Lage zueinander, die Konnektivität und die Form der Poren. Sie schränken somit aber die Gültigkeit des Modells ein. Aufgrund der Einschränkungen bleibt anzuzweifeln, dass die geforderten Randbedingungen auch für Zementstein erfüllt sind, dessen Strukturen komplexer und dessen Radienspektren zumeist weiter als die von Sandsteinen sind.

In der hier folgenden Betrachtung wird das Zylinderporenmodell beibehalten. Daher ist der direkte Eingangsradius auch identisch mit dem Porenradius. Die Erfassung eines Porenvolumens mit der Quecksilberdruckporosimetrie ist somit vereinfachend nicht mehr vom Eingangsradius bzw. der Porenform selbst abhängig, sondern von den weiträumiger zu fassenden Nachbarn, die den Weg von der Probenoberfläche ins Porenvolumen darstellen. Entscheidend ist somit die Lage, die aus der dreidimensionalen Struktur bestimmt werden muss. Das Ergebnis der Simulationsrechnung enthält die räumliche Porositätsverteilung. Diese zusätzlichen Informationen sollen zu einer teilweisen Korrektur des Flaschenhalseffektes genutzt werden.

6.2.1 Methode und Vorgehensweise

Ausgangspunkt ist die berechnete dreidimensionale Porositätsverteilung. Jeder darin auftretenden Porosität wird, dem Grundgedanken aus dem vorhergehenden Abschnitt folgend, eine spezifische Radienverteilung zugeordnet. Jedes Einzelelement des RVE ist somit neben der Porosität auch durch eine Porenradienverteilung beschrieben. Unterhalb dieser Elementebene können keine weitergehenden Informationen über die gegenseitige Lage bzw. die Konnektivität geliefert werden. Daher wird vereinfachend davon ausgegangen, dass alle Poren innerhalb eines Elements miteinander verbunden sind. Die Annahme eines vollständig verbundenen Zylinderporennetzwerkes innerhalb eines Elements schließt Flaschenhalsporen auf der Elementebene aus. Diese Einschränkung soll jedoch akzeptiert

6 Gemessene und berechnete Strukturen

werden, da an dieser Stelle keine genaueren Informationen zur Verfügung stehen. Das spezifische Porenradienspektrum eines Elements stellt somit das Eingangsradienspektrum in das zylindrische Porenvolumen des Elementes dar. Da die Elemente keine bevorzugte Richtung aufweisen, sind alle sechs Seiten mit diesen Radien verbunden – die Eingangsradienspektren entsprechen den Ausgangsradienspektren. Jeder Porosität kann über das Radienspektrum ein maximaler Durchgangsradius zugeordnet werden. Die Elemente sind im RVE angeordnet und jeweils mit ihren Nachbarn verbunden. Eine Analyse der Struktur liefert für jedes Element im RVE einen maximalen Porenradius, mit dem dessen Porenvolumen von der Oberfläche her gefüllt wird. Dabei werden nicht nur die direkten Nachbarn berücksichtigt, sondern alle möglichen Wege zwischen Oberfläche und Element untersucht. Mit dieser Erreichbarkeit des Elements wird später eine verzerrte Darstellung des elementeigenen Porenradienspektrums berechnet und somit der Flaschenhalseffekt auf der Elementebene korrigiert.

Zunächst soll die Vorgehensweise bei der Ermittlung des maximalen Radius zum Erreichen eines Elements im RVE erläutert werden. Anstelle eines maximalen Eingangsradius kann als Merkmal der Erreichbarkeit auch die maximale Porosität, die durchgängig von der Oberfläche zum Element führt, bestimmt werden. Die Größen maximaler Porenradius und Porosität sind über das porositätsspezifische Spektrum direkt miteinander verbunden. Als Nebenbedingung wurde von den spezifischen Porenradien gefordert, dass der maximale Radius mit sinkender Porosität fallen oder gleich bleiben soll. Daher kann die Erreichbarkeit der Elemente im RVE auch ohne vorherige Festlegung der zugehörigen Radienspektren bestimmt werden, auch wenn dann noch keine quantitativen Aussagen zur Verzerrung der Porenradienspektren möglich sind.

Die Vorgehensweise soll in Anlehnung an die experimentelle Untersuchungsmethode als virtuelle Quecksilberdruckporosimetrie bezeichnet werden. Das Verfahren arbeitet auf der Basis eines „Burning“-Algorithmus (s. [112]). Von der Oberfläche des RVE beginnend, wird für jedes Element ermittelt, durch welche Porosität es erreicht wird. Diese Eingangsporosität ist dabei stets kleiner oder gleich der eigenen Porosität. Da kein Unterschied zwischen Eingang und Ausgang aus einem Element gemacht wird, wird mit diesem Element versucht, die Nachbarelemente mit der Eingangsporosität „in Brand zu setzen“. Nachbarelemente, deren bisherige Eingangsporosität kleiner als die des „brennenden“ Nachbarn ist, lassen sich „anstecken“ und sorgen somit für eine weitere Verbreitung der Eingangsporosität nach den gleichen Regeln. Der Algorithmus lässt sich rekursiv umsetzen.

Die Abbildung 6.4 zeigt exemplarisch eine zweidimensionale Struktur in Anlehnung an berechnete lokale Porositäten. Im linken Teil sind die Elementporositäten dargestellt, die dazu berechneten Eingangsporositäten bei virtueller Intrusion vom oberen Elementrand im rechten Teil. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Eingangsporositäten mit zunehmendem Abstand von der Porenoberfläche abnehmen und größere Bereiche mit höherer Porosität mit einer nahezu einheitlichen Eingangsporosität erreicht werden. Diese Beob-

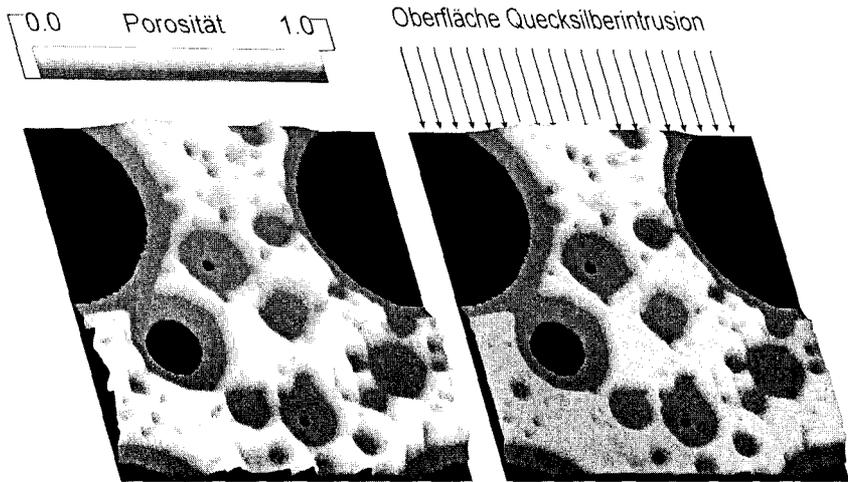


Abb. 6.4: Elementporositäten (links) und deren Eingangsporositäten (rechts), berechnet mit dem modifizierten „Burning“-Algorithmus im zweidimensionalen Beispiel

achtungen bleiben auch am dreidimensionalen Modell bestehen.

Die lokale Verteilung der Porositäten ist für die Erreichbarkeit der einzelnen Elemente entscheidend. Daher ist es notwendig, mit der virtuellen MIP unterschiedliche Intrusionssituationen des RVE zu untersuchen. Dazu werden zum einen alle sechs Seiten des RVE virtuell beaufschlagt, zum anderen werden unterschiedliche Oberflächen durch zyklische Vertauschungen der Schichten des ebenfalls zyklischen RVE untersucht. Für die hier gewählte Vorgehensweise wurden in den sechs Richtungen virtuelle MIP-Versuche durchgeführt, wobei alle Ebenen des RVE in der jeweiligen als Intrusionsoberfläche genutzt wurden. Es ergeben sich 6×112 virtuelle Versuche für einen untersuchten Status des RVE. Das entspricht zwar nur einem Bruchteil der möglichen Konfigurationen, erfasst die Untersuchung des RVE aber ausreichend, um den Elementporositäten ϕ jeweils Eingangsporositäten ϕ_{ein} zuzuordnen. Als Eingangsporositäten wurden vereinfachend die Mittelwerte der berechneten Realisationen in den untersuchten Konfigurationen gewählt.

6.2.2 Einfluss der Größe des RVE

Der Einfluss der Struktur auf die Verzerrung des Radienspektrums kann am Verhältnis von Eingangsporositäten zu Elementporositäten (ϕ_{ein}/ϕ) abgeschätzt werden. Dieses Verhältnis ist im RVE nicht konstant, es hängt von der Lage des betrachteten Bereiches im RVE ab. Während für viele oberflächennahen Elemente die Eingangsporosität nahe-

6 Gemessene und berechnete Strukturen

zu gleich der Elementporosität ist, lassen sich tieferliegende größere Porositäten zumeist nur durch merklich kleinere Porositäten füllen. Somit stellt sich die Frage, ob das RVE zur ausreichenden Bestimmung der Eingangsporositäten groß genug ist – übliche Zementsteinproben für die Quecksilberdruckporosimetrie sind deutlich größer. Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurden die Porositäten nebst zugehörigen Eingangsporositäten in Abhängigkeit vom Abstand zur beaufschlagten Oberfläche aufgezeichnet. Es zeigt sich, dass nicht für alle Porositäten ein von der Tiefe unabhängiger Endwert der Eingangsporosität innerhalb der Abmessungen des RVE erreicht werden kann (Abb. 6.5).

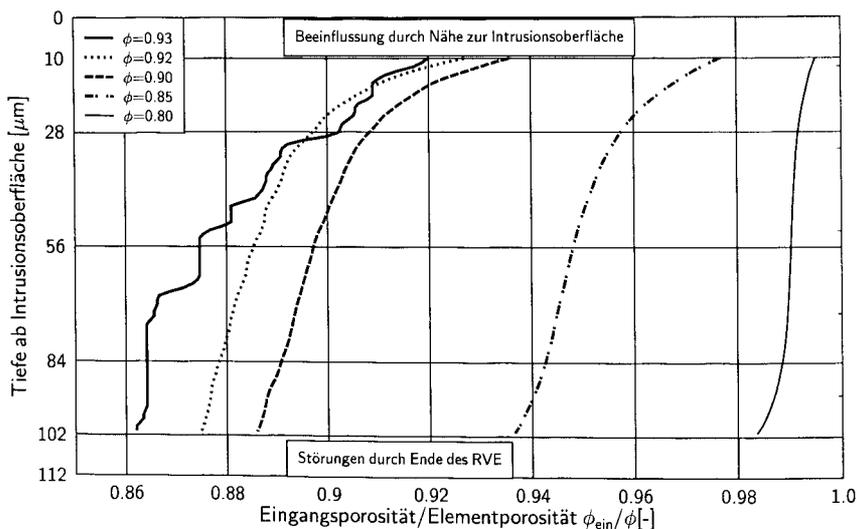


Abb. 6.5: Veränderung des Quotienten von Eingangsporosität zu Elementporosität in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche (Kantenlänge des RVE 112 μm)

Eine über das RVE hinausgehende Ableitung der Erreichbarkeit von Porositäten lässt sich auf der Basis von stochastischen Modellen nur schwer umsetzen. Ein solches Modell müsste die Korrelationen zwischen den lokalen Porositäten genau analysieren und auf dieser Grundlage Prognosen für Eingangsporositäten entwickeln. Eine in diese Richtung weisende Möglichkeit besteht in der Vergrößerung der Struktur, um auch tiefere Schichten mit der virtuellen MIP zu untersuchen. Dabei kann das bisherige RVE beibehalten und nach einer Analyse der Korrelationen zwischen den Porositäten ein (viel) größeres Volumen mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften rekonstruiert werden. Die Möglichkeiten und Methoden zur Rekonstruktion von porösen Medien werden u.a. in [13, 85, 131, 12] beschrieben. Üblicherweise wird die Methode auf binäre Systeme angewandt. Bei binären Systemen ist zur Beschreibung der Struktur nur eine Autokorrelationsfunktion aufzustellen, für die hier untersuchte Struktur wären, den klassifizierten Porositäten entsprechend, mehrere

Kreuz- und Autokorrelationsfunktionen zu bestimmen und bei der Rekonstruktionsrechnung als Vorgabe zu erfüllen. Die Entwicklung leistungsfähiger Algorithmen für diese Aufgabe scheint noch nicht abgeschlossen. Mit einer vergrößerten 3D-Rekonstruktion eines binären Mediums ist bereits eine aufwendige Rechnung verbunden.

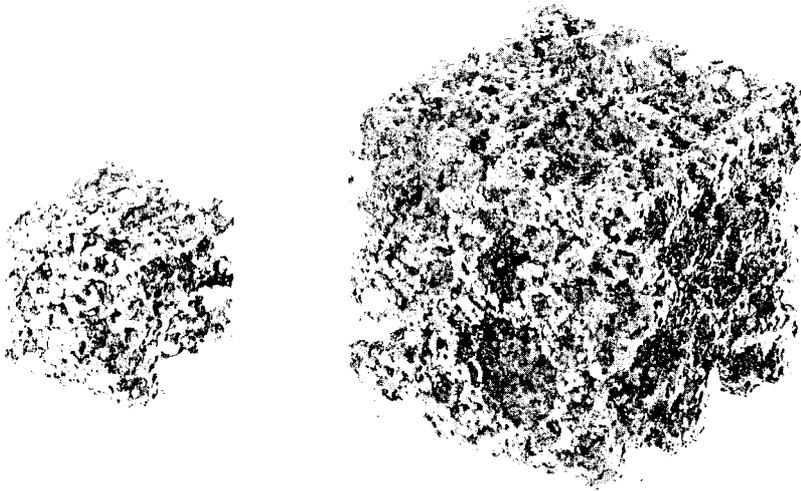


Abb. 6.6: Rekonstruktion des Porenraums – zweifache Vergrößerung des RVE

In der Abbildung 6.6 wird eine rekonstruierte Struktur des Porenraumes des Zementsteins und ihre Vorlage dargestellt. Der eindimensionale Vergrößerungsfaktor beträgt hier nur das Doppelte. Der Zementstein wurde zuvor zu Feststoff und Porenraum unter Annahme eines Schwellwertes (hier 0,75) für die Porosität binärisiert. Ungeachtet dieser Vereinfachungen ist der Rechenaufwand zum derzeitigen Stand der Technik schon zu hoch, dass eine Übertragung der Methode auf nicht binäre Medien für die hier verfolgte Zielstellung – Vergrößerung des RVE bis zur Größe von realen MIP-Probekörpern – mit vertretbarem Aufwand unmöglich erscheint. Die virtuelle MIP kann hier nicht auf vergrößerte Rekonstruktionen des RVE angewandt werden, um den Einfluss der Probentiefe zu bestimmen.

Die in der Abbildung 6.5 dargestellten Quotienten ϕ_{em}/ϕ sind direkt von der Struktur abhängig. Sie müssen daher bei jeder Änderung des RVE erneut bestimmt werden. Die Quotienten werden für verschiedene Hydratationsgrade und in Abhängigkeit von der Tiefe der ausgewerteten Schicht des RVE für jede dort vertretene Porositätsklasse berechnet. Der Verlauf der Quotienten unterstützt die Annahme, dass sich diese mit zunehmender Tiefe einem Endwert zu nähern. Das bedeutet, dass die Eingangsporosität einer bestimmten Porosität ab einer bestimmten Tiefe nicht merklich abgemindert wird. In tieferen Schichten nähert sich auch sie einem konstanten Wert. Die Beobachtung lässt sich in Anlehnung

6 Gemessene und berechnete Strukturen

an MIP-Kurven deuten: dort wird mit Erreichen des Durchbruchradius ein Großteil der Porosität mit größeren Radien gefüllt, hier wird ein Großteil der Struktur durch Elemente mit einer größeren Porosität als die Eingangsporosität gefüllt.

Auch wenn näherungsweise für jeden Hydratationsgrad eine einheitliche Mindestporosität abgeschätzt werden kann, durch die alle größeren Porositäten zugänglich sind, soll hier weitergehend mit dem Quotienten ϕ_{ein}/ϕ gearbeitet werden. Der tiefenabhängige Verlauf des Quotienten kann für jede auftretende Porosität im RVE direkt berechnet werden. Für größere Probendicken kann anhand eines empirischen Modells (Gl. 6.6) extrapoliert werden.

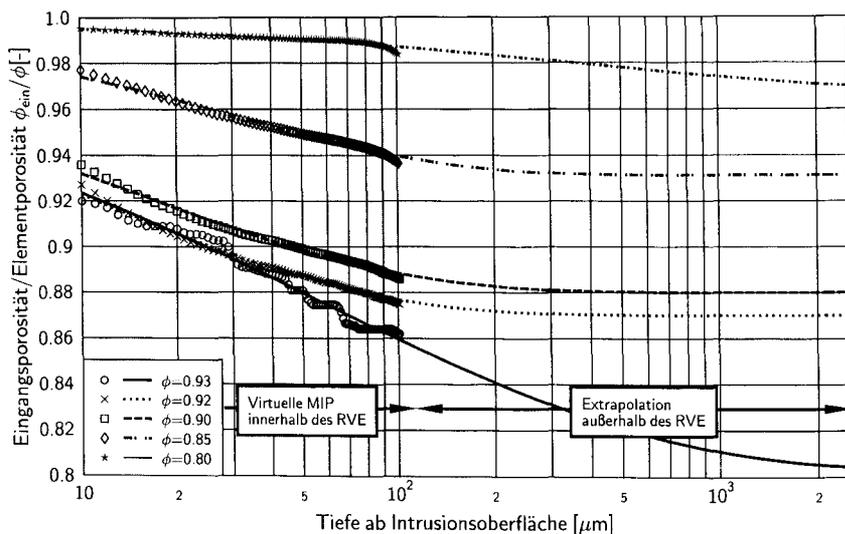


Abb. 6.7: Extrapolation der Quotienten aus Eingangsporosität und Elementporosität über die Tiefe des RVE hinaus

$$\frac{\phi_{\text{ein}}}{\phi}(\phi, t) \approx f(\phi, t) = 1 - \Delta f_{\text{max}}(\phi) \cdot \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_0} \right)^{c_t} \right] \right) \quad (6.6)$$

mit $f(\phi, t)$... Extrapolationsfunktion,
 $\Delta f_{\text{max}}(\phi)$... max. Änderung des Quotienten – Freiwert der Extr.-Funktion,
 t ... Probentiefe, Abstand zur Intrusionsoberfläche,
 t_0, c_t ... Modellfreiwerte.

Die Abbildung 6.7 zeigt die Verläufe des Quotienten aus Eingangsporosität und Elementporosität innerhalb des RVE und die darauf basierenden Extrapolationen $f(\phi)$ für Probentiefen bis 2,5 mm. Das entspricht Probendicken von etwa 5 mm und damit den üblichen Zementsteinproben der MIP. Die Kurven streben einem Endwert entgegen. Der

Extrapolation folgend, wird dieser ab einer Tiefe von einigen hundert Mikrometern nahezu erreicht. Der Großteil der Verschiebung zwischen Eingangsporositäten und Elementporositäten ist bereits nach einigen zehntel Millimetern geschehen. Unter Voraussetzung von Zementsteinproben üblicher Abmessungen, können die Quotienten aus Eingangsporosität und Elementporosität bei einem großen Volumenanteil näherungsweise durch den zugehörigen extrapolierten Endwert beschrieben werden. Der Endwert der Eingangsporosität $\phi_{\text{ein,ext}}(\phi)$ lässt sich direkt aus der Extrapolationsfunktion ablesen:

$$\phi_{\text{ein,ext}}(\phi) = \phi(1 - \Delta f_{\text{max}}(\phi)). \quad (6.7)$$

Mit der Extrapolation der Eingangsporositäten für übliche Zementsteinproben liegt der wesentliche Parameter zur Bestimmung der Porenradienverteilungen unter Beachtung der Verzerrung des Spektrums durch Flaschenhalssporeneffekte vor. Im folgenden Abschnitt wird die Verknüpfung der Lösungsansätze zur Berechnung des Porenradienspektrums aus den lokalen Porositätsverteilungen vorgestellt.

6.3 Kombination der virtuellen MIP und des Ansatzes porositätsspezifischer Radienverteilungen

6.3.1 Rechnerische Bestimmung des Einflusses der Flaschenhalssporen

Die Verzerrung durch Flaschenhalssporen ist aus den gemessenen Kurven der MIP allein nicht zu berechnen, da diese hauptsächlich durch die dreidimensionale Struktur und deren Vernetzung bedingt ist. Informationen über die strukturellen Eigenschaften beinhaltet das Ergebnis der Simulationsrechnung. Daher wird zunächst, mit Hilfe der virtuellen MIP, aus der dreidimensionalen Porositätsverteilung der Verlauf der Eingangsporositäten über die Tiefe des RVE berechnet. Mit Hilfe einer Extrapolation wird der Endwert der Eingangsporositäten für die in der realen Quecksilberdruckporosimetrie verwendeten Probendicken bestimmt. Der Zusammenhang zwischen Elementporositäten und deren Eingangsporositäten ist so für den jeweiligen Hydratationsgrad festgelegt.

Im nächsten Schritt werden die porositätsspezifischen Porenradienspektren bestimmt. Jeder Porosität wird, den zuvor festgelegten Radienklassen entsprechend, ein Spektrum zugeordnet. Zu Beginn werden die Spektren mit einer ersten Schätzung, welche die Nebenbedingungen (S. 128) erfüllt, initialisiert. Diese porositätsspezifischen Radienspektren sind nicht vom Hydratationsgrad abhängig. Für jeden verfügbaren Hydratationsgrad werden die mit dem empirischen Modell (Abs. 5.4.5) parametrisierten und geglätteten Messdaten und die berechneten resultierenden Radienspektren des Zementsteins miteinander ver-

6 Gemessene und berechnete Strukturen

glichen. Danach werden die porositätsspezifischen Radienspektren angepasst. Mit jedem untersuchten Hydratationsgrad ändern sich die gemessenen und berechneten Radienverteilungen, jede untersuchte Konfiguration trägt dadurch zum Schärfen der Parameter – den porositätsspezifischen Radienspektren – bei.

Der Berechnung der resultierenden Radienspektren des Zementsteins liegt folgende Vorstellung zugrunde: Für jede Elementporosität wird vereinfachend eine Situation betrachtet, bei der diese nur durch die jeweilige Eingangsporosität erreicht werden kann. Diese Situation entspricht ersatzweise den komplexen Zusammenhängen im RVE und den daraus extrapolierten Verhältnissen für tatsächliche Probengeometrien. Das Porenradienspektrum jedes Elements ist durch das spezifische Radienspektrum gegeben und wird ggf. durch geringere Eingangsporositäten von außen verzerrt dargestellt. Im Modell wird von Zylinderporen ausgegangen, deren Eingangs- und Durchgangsradien im porositätsspezifischen Spektrum erfasst werden. Jedem Element kann aus dem Spektrum ein maximaler Radius zugeordnet werden, welcher gleichzeitig der Eingangs- und Durchgangsradius ist, von dem aus auch alle kleineren Poren gefüllt werden können. Ob diese kleineren Poren auch Eingangsradien des Elementes sind, kann nicht entschieden werden, da unterhalb der Elementebene keine Daten über die Struktur Auskunft geben. Ein zu beobachtendes Radienspektrum des Elementes bei einer Intrusion an diesem Modell unterscheidet daher auch nicht zwischen von außen erreichbaren und nicht von außen erreichbaren Porenradien. Die erkennbare Porenradienverteilung eines Elementes lässt sich mit Hilfe des Modells wie folgt berechnen.

Ist das betrachtete Element durch einen kleineren Eingangsradius als den eigenen zu erreichen, so legt der kleinere Eingangsradius einen „Durchbruchradius“ in Anlehnung an die Quecksilberdruckporosimetrie für dieses Element fest. Dieser Durchbruchradius entspricht dem maximalen Radius im Spektrum der Eingangsporosität. Das durch diesen Radius erreichbare „Durchbruchvolumen“ des Elementes entspricht dem Porenvolumen aller größeren/gleichen Radien im porositätsspezifischen Spektrum. Alle kleineren Radien können nach Erreichen des Durchbruchradius vom Durchbruchvolumen aus gefüllt und von außen wie im porositätsspezifischen Spektrum des Elements erkannt werden. In der Abbildung 6.8 ist die Bestimmung der Verzerrung schematisch dargestellt. Der Eingangsradius der größeren Porosität p_2 wird durch den maximalen Radius R_{\max} der spezifischen Radienverteilung in der Porosität p_1 vorgegeben und zeichnet sich dort als Durchbruchradius R_{br} in der erkennbaren Radienverteilung ab. Wird das Element durch größere Eingangsradien als die eigenen erreicht, so wird die Radienverteilung unverzerrt wiedergegeben.

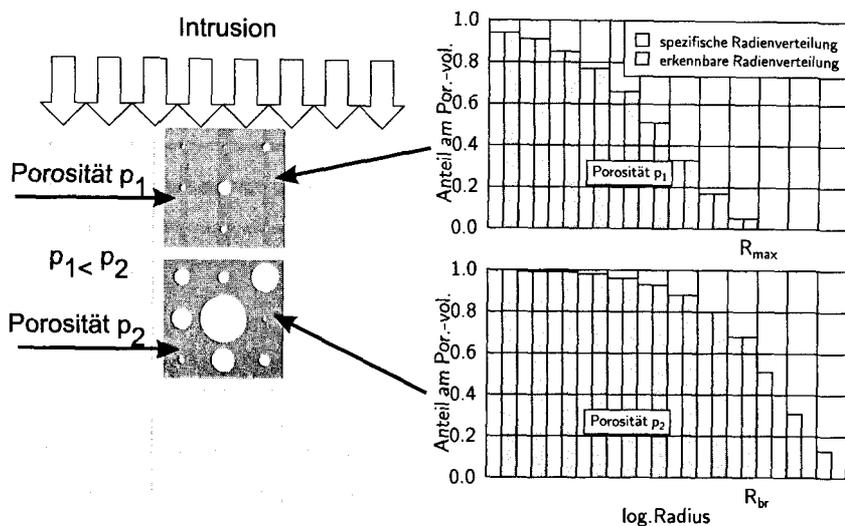


Abb. 6.8: Schematische Erläuterung der Berechnung der Verzerrung des erkennbaren Porenradienspektrums eines Elementes

6.3.2 Umsetzung der Transformation von Porositäten in Porenradienverteilungen

Zur Berechnung der korrigierten und der MIP-vergleichbaren Porenradienspektren werden die hier vorgestellten einzelnen Verfahren miteinander verbunden. Der Informationsfluss und die Vorgehensweise ist in der Abbildung 6.9 schematisch dargestellt. Die Aussagekraft des berechneten Spektrums bleibt auf die Porenradienbereiche beschränkt, die mit der Quecksilberdruckporosimetrie erfasst werden, da die spezifischen Radienverteilungen mit Hilfe dieser MIP-Messungen ermittelt werden müssen. Um die untere Grenze der erfassbaren Porenradien zu berücksichtigen, wird der Ansatz aus Gleichung 6.5 nicht direkt angewandt. Das volumenbezogene Porositätsspektrum h_p des RVE wird durch das von der MIP erreichbare Spektrum h_p^* ersetzt. Dieses Spektrum wird von den erreichbaren Elementporositäten ϕ^* gebildet. Diese erreichbaren Elementporositäten ϕ^* werden im Folgenden anstelle der tatsächlichen Elementporositäten betrachtet. Die Berechnung erfolgt durch Übertragung des Ansatzes vom RVE auf die Einzelemente, nach welchem die Kapillarporosität ϕ_c vollständig und die Gelporosität ϕ_g nur zu einem Teil durch die MIP erreicht werden. Der Faktor k_g ist bereits aus den Messungen und nach dem Modell nach Powers & Brownyard vorgegeben (s. Gl. 5.14).

$$\phi^* = \phi_c + k_g \phi_g \quad (6.8)$$

6 Gemessene und berechnete Strukturen

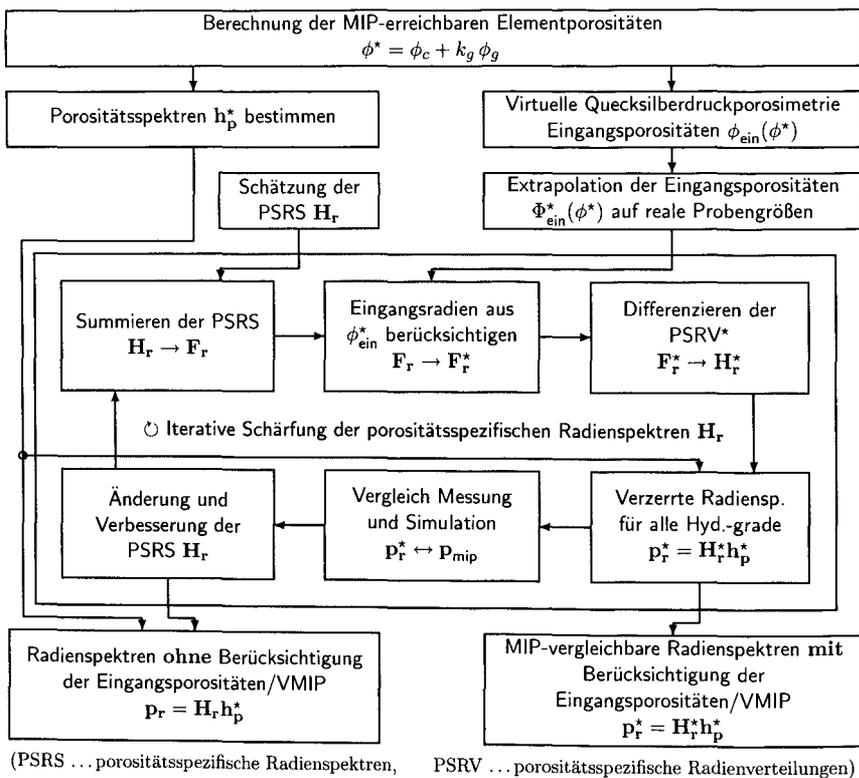


Abb. 6.9: Vorgehensweise zur Schärfung der spezifischen Porositätsspektren (schematisch)

Für die erreichbaren Porositäten wird nun die virtuelle MIP am RVE ausgeführt. Die Eingangsporosität wird jeweils zu den auftretenden Porositäten durch die Extrapolation für eine reale Probengröße ermittelt.

Ein elementweises Vorgehen ist zur Berechnung eines verzerrten Radienspektrums zu aufwendig. Das Ergebnis kann auf der Grundlage der Darstellung in Abschnitt 6.1.2 aus den Porositätsspektren und den zugehörigen Eingangsporositäten unter Verwendung der porositätsspezifischen Radienverteilungen bestimmt werden.

Die Matrix der porositätsspezifischen Radienspektren H_r muss weitergehend aufbereitet werden, um den direkten Vergleich von MIP-Messungen und berechneten verzerrten Radien zu ermöglichen. Dazu werden zunächst die porositätsspezifischen Verteilungen F_r aus den Spektren berechnet. Den zu den Porositäten ϕ^* zugehörigen Eingangsporositäten ϕ_{ein}^* entsprechend, werden diese Verteilungen am Eingangsradius abgeschnitten. Aus den somit resultierenden Radienverteilungen F_r^* werden die erkennbaren Spektren H_r^* ge-

bildet. Diese Radienspektren implementieren den Flaschenhalseffekt. Das mit Hilfe von $\mathbf{H}_r^* \cdot \mathbf{h}_p^*$ berechnete Porenradienspektrum \mathbf{p}_r^* kann nunmehr in eine Porenradienverteilung konvertiert werden. Sie ist direkt mit der Quecksilberdruckporosimetrie vergleichbar.

Anhand dieses Vergleiches werden die porositätsspezifischen Radienspektren in einem iterativen Prozess geschärft. Der Algorithmus zur Änderung der Zahlenwerte der Spektren in \mathbf{H}_r , die auch als Wichtungen interpretiert werden können, basiert auf der Grundidee des „simulated annealing“. Dabei werden zeilenweise für jede Porosität die Wichtungen der Radien verschoben und diese neue Konfiguration anhand des Vergleiches von Messung und Simulation bewertet. Die Güte der neuen Konfiguration entscheidet darüber, ob diese als eine Verbesserung akzeptiert oder zurückgezogen wird. Das Verfahren wird bei der Rekonstruktion von porösen Medien eingesetzt und ist u.a. in [31] beschrieben.

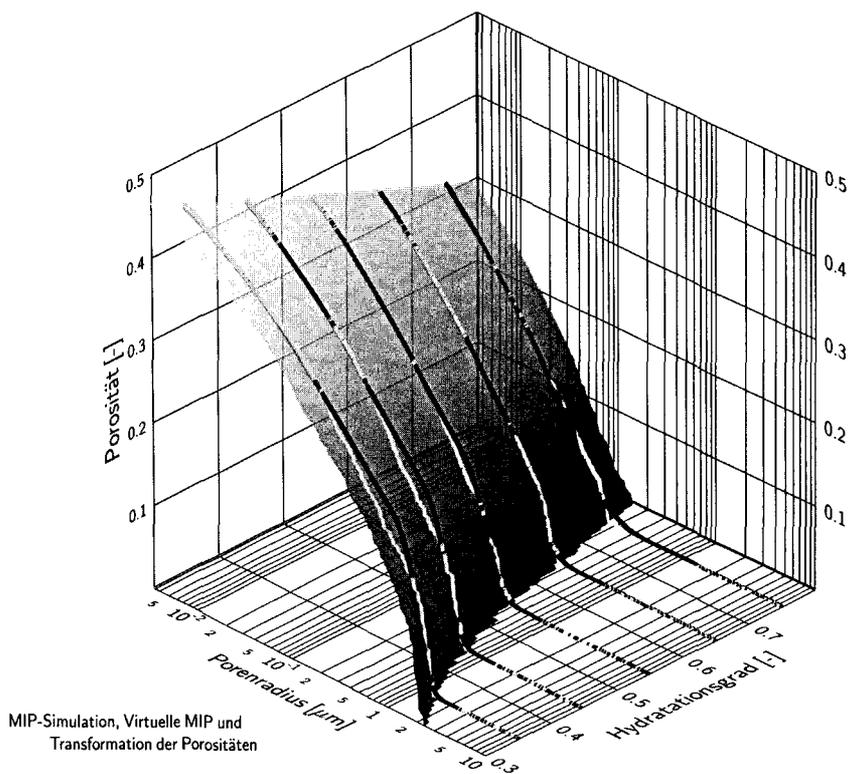
6.3.3 Ergebnisse der Transformation

Nach der Schärfung der porositätsspezifischen Radienspektren liegen die MIP-kompatiblen berechneten Radienverteilungen vor. Diese zeigen im direkten Vergleich mit den aufbereiteten Messungen der MIP eine gute Übereinstimmung. In der Abbildung 6.10 sind die Radienverteilungen in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad dargestellt.

Die porositätsspezifischen Radienverteilungen H_r sind, auf der den Einzelementen übergeordneten Ebene im RVE und durch Extrapolation zu wirklichen Probengrößen darüber hinaus, von den Einflüssen der dreidimensionalen Struktur – den Flaschenhalsporen – befreit. Sie repräsentieren somit die Eingangsporenradien zu der jeweiligen Porosität der Einzelemente. Über den Flaschenhalsporeneffekt liegen auf der Subelementebene keine ausreichenden Informationen vor. Er kann daher dort nicht erfasst werden. Mit den Porositätsspektren \mathbf{h}_p bzw. deren MIP-intrudierbaren Anteilen \mathbf{h}_p^* , welche direkt aus der Struktursimulation am RVE bestimmt werden, können nun um den erfassbaren Flaschenhalsporeneffekt korrigierte Radienverteilungen \mathbf{p}_r bestimmt werden:

$$\mathbf{p}_r = \mathbf{H}_r \mathbf{h}_p^* \quad (6.9)$$

Die Abbildung 6.11 zeigt den Unterschied zwischen den MIP-vergleichbaren Radienverteilungen mit Flaschenhalseffekten und den korrigierten Radienverteilungen deutlich. Er zeigt sich insbesondere in einer zu erwartenden Verschiebung der Radien zu größeren Werten. Mit sinkenden Radien gleichen sich beide Verteilungen an und decken sich. Bei kleinen Porenradien ist kein Unterschied mehr auszumachen. Dieses Ergebnis erklärt sich aus der Vorgehensweise bei der Eliminierung des Flaschenhalseffektes. Dieser kann nur anhand der Erreichbarkeit der Porositäten im RVE bestimmt werden und wird dann auf größere Volumen extrapoliert. Poreneingangsradien, die durch die strukturellen Einflüsse auf der Ebene der Einzelemente verzerrt werden, können mit der hier gewählten Vorgehens-



I MIP-Versuche, empirisches Modell

Abb. 6.10: Vergleich von mit Hilfe der Transformation berechneten Radienverteilungen und mit dem empirischen Modell aufbereiteten Messungen

weise nicht entzerrt werden, da keine Daten über die Struktur in dieser Größenordnung vorliegen.

Die korrigierten Porenradienverteilungen liefern eine realitätsnähere Strukturbeschreibung, als dies die MIP-Messungen allein vermögen. Daher eignet sich die Beschreibung auf der Basis der bisher vorgestellten Teilmodelle besser zur Strukturmodellierung des tatsächlichen Porenraums, auch wenn an dieser Stelle keine Validierung auf der strukturellen Ebene erfolgen kann. Die wesentlichen Einschränkungen werden durch die Teilmodelle und die zur Verfügung stehenden Daten vorgegeben. An dieser Stelle soll der hier erfasste Wertebereich grob umrissen werden: Die Struktursimulation und die MIP-Ergebnisse wurden für Hydratationsgrade von etwa 30-80% untersucht. Die dabei von der MIP erfassbaren Radien liegen zwischen 3,6 nm und etwa 2 µm. Radien außerhalb des Bereiches können nur unsicher auf der Basis einer Extrapolation berechnet werden, da solche Werte auch nicht

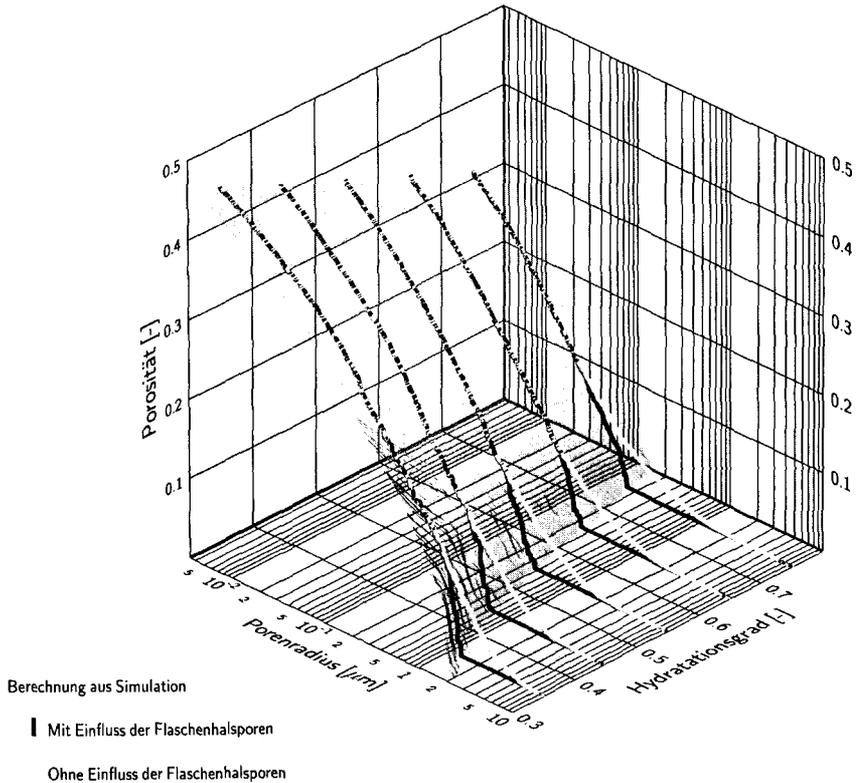


Abb. 6.11: Vergleich von mit Hilfe der Transformation berechneten Radienverteilungen mit/ohne Korrektur der Flaschenhalsporeneffekte

in die Schärfung der porositätsspezifischen Radien einbezogen wurden. Weitergehend ist anzunehmen, dass Radien, die in den experimentellen Untersuchungen einen geringen Anteil der Porosität einnehmen, und Porositäten, die in den berechneten Spektren selten auftreten, mit einem geringeren Gewicht in die Schärfung der porositätsspezifischen Radienverteilungen eingehen. Diese werden daher auch ungenauer im resultierenden Spektrum wiedergegeben. Es wird nochmal darauf hingewiesen, dass der Betrachtung ein Zylinderporenmodell zu Grunde liegt, bei dem die Eingangsradien auf der Elementebene den Porenradien entsprechen.

Die Abbildung 6.12 zeigt die porositätsspezifischen Radienverteilungen \mathbf{H}_r , gewichtet mit den jeweiligen MIP-intrudierbaren Elementporositäten ϕ^* . Die porositätsspezifischen Radienverteilungen sind an die Feinheit der Diskretisierung des RVE gebunden. Mit ihrer Hilfe werden ausschließlich Strukturdaten transformiert. Sie können daher vereinfachend als von den Mischungsparametern und der Erhärtungstemperatur unabhängig betrachtet

6 Gemessene und berechnete Strukturen

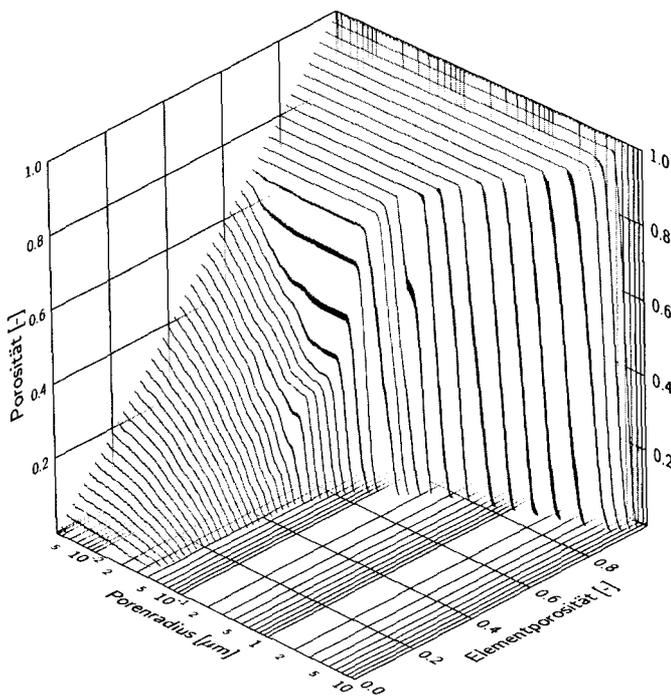


Abb. 6.12: Berechnete porositätsspezifische Radienverteilungen – gewichtet mit der MIP-intrudierbaren Elementporosität

werden. In diesem Fall lagen zur Bestimmung 20°C , eine gesättigte Lagerung und ein Wasserzementwert von 0,42 zu Grunde. Die Einzelemente wurden mit einer Kantenlänge von $1\ \mu\text{m}$ diskretisiert. Im oberen Bereich der Porositäten fällt eine geringe Bandbreite der Spektren durch einen Steilanstieg in den Verteilungen auf. In diesem Bereich wird nahezu das gesamte Porenvolumen von einem Radius bestimmt. Mit abnehmender Elementporosität fällt dieser Radius schnell auf unter $0,2\ \mu\text{m}$ ab. Ab Elementporositäten von unter 60% wird das Radienspektrum deutlich differenzierter, die Bandbreite ändert sich mit weiter sinkender Elementporosität kaum noch.

Im folgenden Abschnitt wird die Übertragbarkeit der porositätsspezifischen Radienverteilungen auf andere Erhärtungstemperaturen untersucht.

6.4 Übertragbarkeit der Transformation mit porositätsspezifischen Radienverteilungen

Die porositätsspezifischen Radienverteilungen wurden anhand einer speziellen Erhärtungssituation (20°C, gesättigte Lagerung, $w/z = 0,42$) ermittelt. Als Datenbasis standen auf der experimentellen Seite die MIP-Messungen und auf der Berechnungsseite die räumlichen Porositätsverteilungen und die daraus extrapolierte Erreichbarkeit der Porositäten auf Probenabmessungen unter diesen Randbedingungen als Grundlage zur Verfügung. Die rechnerisch betrachteten Phasen – Zement, Porenraum und Produkte – erfüllen integral die Forderungen hinsichtlich der beteiligten Volumina zu den unterschiedlichen Hydratationsgraden, wie sie in Anlehnung an das Modell von Powers & Brownard formuliert wurden. Die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades wurde mit gemessenen Werten abgestimmt und das Modell so über die Modellfreiwerte kalibriert. Eine Kalibrierung durch den direkten Vergleich auf der Strukturebene ist aus den vorhergehend erläuterten Gründen nicht möglich.

Insofern stellt sich zunächst die Aufgabe, die berechneten Strukturen indirekt zu überprüfen. Dabei soll untersucht werden, in welcher Hinsicht sich geänderte Erhärtungstemperaturen in der Struktur widerspiegeln. Die Strukturen werden untereinander verglichen. Die dabei gefundenen Tendenzen werden auf Plausibilität überprüft. Somit wird eingeschätzt, ob das Modell über die temperaturabhängige Formulierung der gekoppelten Teilprozesse in der Lage ist, Änderungen in der Porositätsverteilung zu generieren, die sich mit anderen Beobachtungen decken.

In einem zweiten Schritt wird die Transformationsvorschrift von Porositäten in Porenradien unverändert angewandt. Die Transformation wird daher als von den Randbedingungen unabhängig betrachtet. Sie kennzeichnet eine Materialeigenschaft. Bei diesem Vorgehen wird unterstellt, dass die berechneten Strukturen näherungsweise den tatsächlichen Porositäten im Zementstein entsprechen. Diese Annahme könnte auf der Basis eines direkten Strukturvergleiches überprüft werden. Durch die unveränderte Anwendung der Transformation für unterschiedliche Randbedingungen lassen sich durch den Vergleich mit gemessenen Werten jedoch Unsicherheiten und mögliches Potenzial zur Weiterentwicklung des Strukturmodells und der damit verbundenen Transformation aufdecken.

In den Abbildungen 6.13, 6.14 und 6.15 sind berechnete Schnitte durch die räumlichen Porositätsverteilungen und die zugehörigen Porositätsspektren im RVE für die Erhärtungstemperaturen 5°C, 20°C und 40°C unter gesättigten Lagerungsbedingungen bei einem Hydratationsgrad von 70% dargestellt. Den Simulationen liegt ein Wasserzementwert von 0,42 zugrunde. Für diese drei Simulationen wurden zum besseren Vergleich eine identische Partikelanordnung und eine identische Schnittebene in den Abbildungen gewählt. Die Parameter des Hydratationsmodells wurden aus den zugehörigen Anpassungsrech-

6 Gemessene und berechnete Strukturen

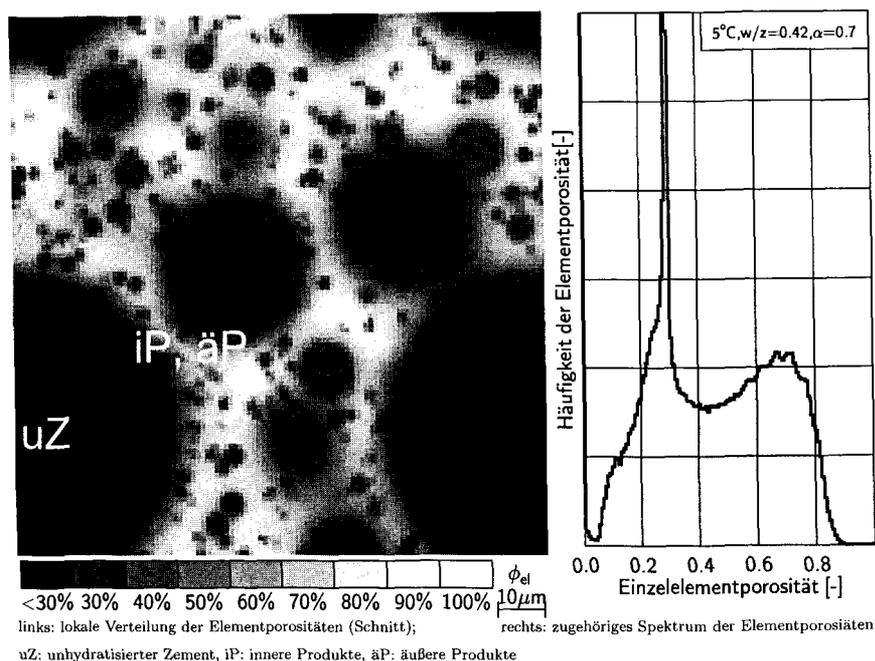


Abb. 6.13: Schnitt durch das RVE und Porositätsspektrum bei 5°C

nungen übernommen. Da für eine Erhärtungstemperatur von 40°C nur Messungen bei einem $w/z = 0,45$ vorliegen, wurden die Werte aus dieser Rechnung angesetzt und von einer Unabhängigkeit der Parameter bei einer geringfügigen Änderung des Wasserzementwertes ausgegangen.

In den Schnitten zeichnen sich deutlich die Kerne der größeren, noch unvollständig hydratisierten Zementpartikel ab. Darauf aufbauend ist die gelporöse Schicht der inneren Produkte und weitergehend eine mehr und mehr diffuse Schicht der äußeren Produkte zu erkennen. Diese äußeren Produkte bilden gleichzeitig einen fein strukturierten kapillarporösen Raum, der in Bereiche mit hoher Porosität übergeht. Die Bereiche stellen Kapillarporen mit größeren Durchmessern dar. Sie sind teilweise miteinander zu größeren Volumina verbunden, werden aber auch von den hydratisierten Clustern durch die äußeren Produktschichten voneinander getrennt.

Die Unterschiede sind in den Schnitten nur schwer auszumachen, Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die diffusen äußeren Produktschichten unter 5°C etwas weiter ausgedehnt als bei 20°C sind und daher den grobporösen Raum etwas weitergehend strukturieren. Diese Tendenz setzt sich auch im Vergleich zwischen 20°C und 40°C weiter fort. Anhand der Porositätsspektren der Elementporositäten wird der Unterschied deut-

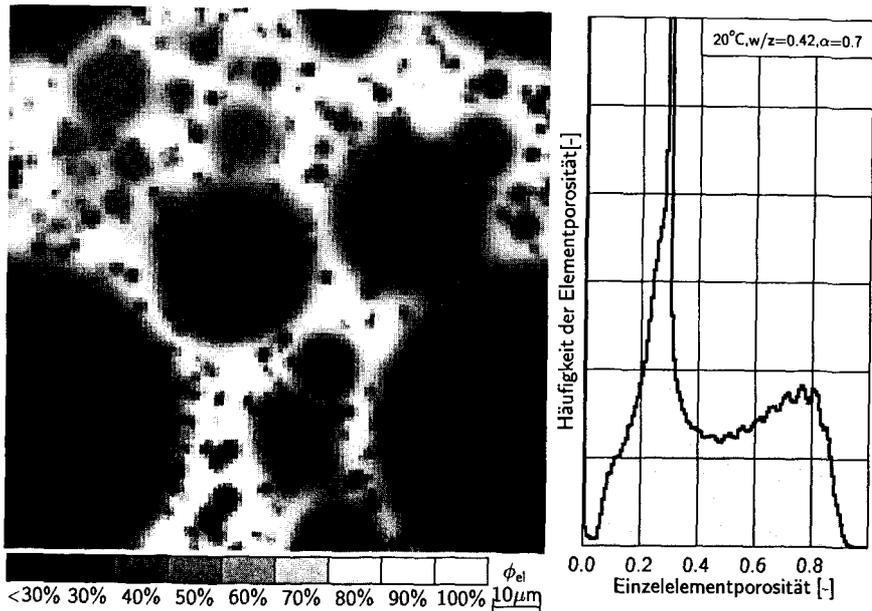


Abb. 6.14: Schnitt durch das RVE und Porositätsspektrum bei 20°C

licher: Während bei 5°C Erhärtungstemperatur ein erstes Maximum erst bei etwa 70% Elementporosität zu finden ist, verschiebt sich dies bei 20°C auf etwa 75-80%. Bei 40°C Erhärtungstemperatur ist dieses Maximum bei ungefähr 85% zu erkennen.

Die Feststellungen stehen in Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen (s. Abs. 2.3.3). Mit zunehmender Erhärtungstemperatur „verarmt“ die Produktstruktur. Der Porenraum wird durch die Produkte schwächer gegliedert, größere zusammenhängende poröse Volumen bleiben zwischen den kompakter geformten Produktschichten erhalten. Das Modell ist demnach in der Lage, einen Einfluss der Erhärtungstemperatur in der Struktur widerzuspiegeln.

Im zweiten Schritt sollen die berechneten Porenradienverteilungen nun mit gemessenen Daten verglichen werden, um die Übertragbarkeit der Transformationsvorschrift von Porositäten in Radienverteilungen bei geänderten Erhärtungstemperaturen zu beurteilen. In der Abbildung 6.16 sind gemessene und berechnete Kurven für 5°C vergleichend gegenübergestellt. Es ist eine gute Übereinstimmung festzustellen.

Bei dem Versuch, die Transformation auf eine Erhärtungstemperatur von 40°C und einen etwas höheren w/z -Wert von 0,45 zu übertragen, ergeben sich hingegen deutliche Abweichungen. Über den gesamten Bereich der betrachteten Hydratationsgrade wird die berechnete Radienverteilung zugunsten größerer Radien verschoben. Die Übertragbarkeit

6 Gemessene und berechnete Strukturen

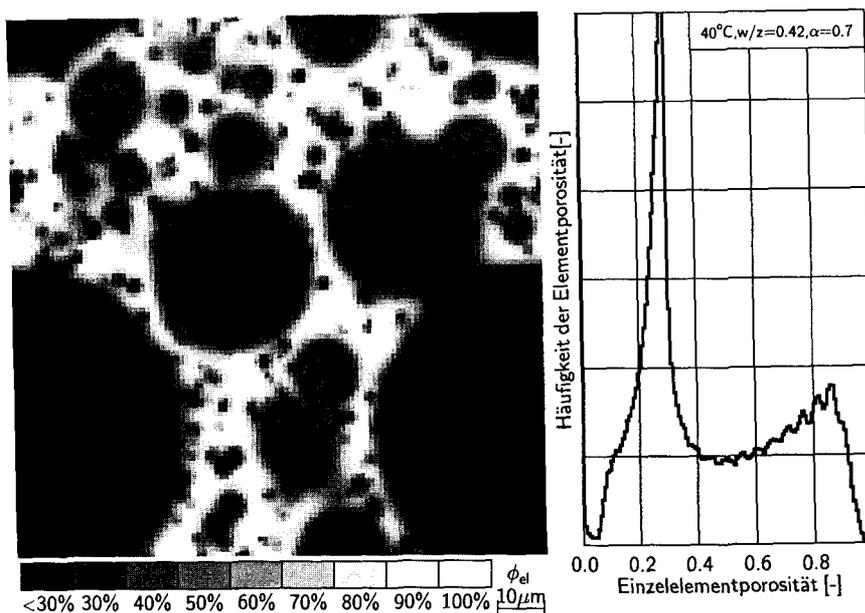


Abb. 6.15: Schnitt durch das RVE und Porositätsspektrum bei 40°C

von 20°C auf 40°C ist somit nur begrenzt möglich. Diese Feststellung bedeutet nicht zwangsläufig, dass die vom Modell vorhergesagten Porositätsverteilung die hauptsächliche Ursache der Abweichungen sind. Im Porositätsspektrum sind bei höheren Temperaturen und größeren w/z -Werten Elemente mit hoher Porosität häufiger vertreten. Die der Transformation zugrunde liegenden, porositätsspezifischen Radienverteilungen können in diesem Bereich nur mit geringerer Genauigkeit geschärft werden, da sie in der Anpassungsrechnung bei 20°C seltener auftreten. Weitergehend stellen Elemente höherer Porosität bei kompakter Produktformation und gleichzeitig größeren Wasserzementwerten im RVE zunehmend ein zusammenhängendes Netzwerk dar. Mit Hilfe der virtuellen MIP wurde dieses Netzwerk analysiert. Von den Verhältnissen im RVE wird auf die Erreichbarkeit der Elementporositäten unter der Vorgabe realistischer Probengeometrien extrapoliert, um den Flaschenhalseffekt auf der übergeordneten Elementebene zu erfassen und eine Vergleichbarkeit mit der MIP herzustellen. Diese Extrapolation ist umso genauer, je mehr der Großteil dieses dreidimensionalen strukturbedingten Effektes über die Tiefe des RVE beobachtet werden kann und damit bekannt ist. Gerade bei erhöhter Konnektivität großer Elementporositäten wird die Extrapolation unsicherer, da ein zunehmender Anteil nicht mehr innerhalb der Struktur des RVE erfasst wird.

Diese beiden möglichen Ursachen betreffen die Umrechnung von Porositäten in Porenradialverteilungen. Sie lassen sich nicht getrennt überprüfen und stellen erst eine Kompa-

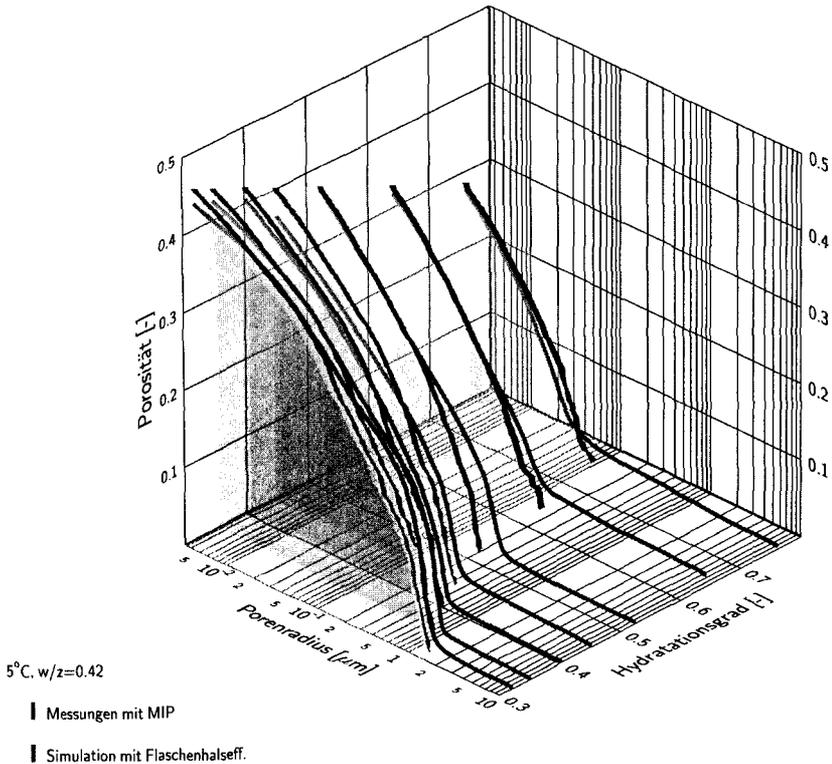


Abb. 6.16: Berechnete und gemessene Radienverteilungen bei 5°C

tibilität von MIP-Messungen und simulierter Struktur her. Neben den berechneten Porositätsverteilungen sind diese Schritte eine Modellunsicherheit in der Nachlaufrechnung. Um die Nachlaufrechnung zu überprüfen, müssen die berechneten den gemessenen Werten vergleichend gegenübergestellt werden. Gegebenenfalls ist die porositätsspezifischen Radienverteilungen erneut für den speziellen Fall zu kalibrieren. In der Abbildung 6.17 ist der Vergleich von gemessenen und berechneten Radienverteilungen nach erneuter Kalibrierung für eine Erhärtungstemperatur von 40°C dargestellt. Die Abweichungen konnten deutlich reduziert werden.

Hinsichtlich der Übertragbarkeit des Verfahrens sollte immer auf die notwendige Genauigkeit der berechneten Porenradienverteilungen geachtet werden. Die Kalibrierung der Transformation wurde anhand der MIP-Messung an getrockneten Proben ausgeführt. Bei dieser Trocknung wurde das Gelwasser entfernt, was zwangsläufig strukturelle Veränderungen insbesondere der kleineren Porenradien nach sich zieht. Zusätzlich sind Zerstörungen der Struktur unvermeidbar. Bei der Übernahme der Rechenergebnisse auf Fol-

6 Gemessene und berechnete Strukturen

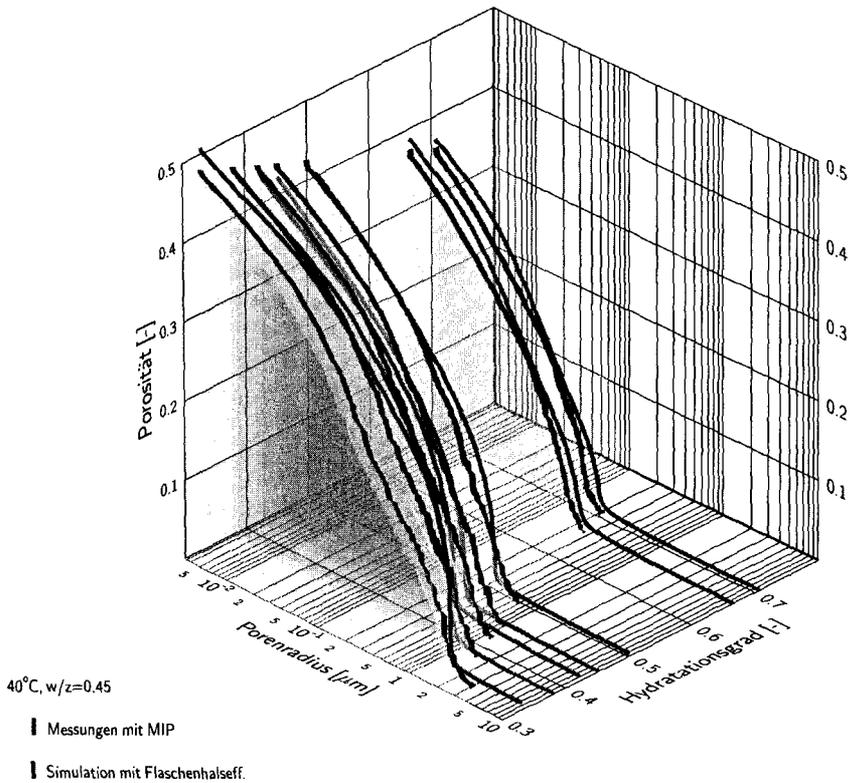


Abb. 6.17: Berechnete und gemessene Radienverteilungen bei 40°C nach erneuter Anpassung der porositätsspezifischen Radienverteilungen

gemodelle muss diese Unsicherheit in Kauf genommen oder besser korrigiert werden.

An die Stelle des hier gewählten Messverfahrens (MIP) können auch andere Untersuchungsmethoden treten. Das Grundprinzip der Transformation von lokalen Porositätsverteilungen in andere geeignete Strukturdarstellungen kann gegebenenfalls in modifizierter Form beibehalten werden.

Ferner stellt sich jedoch das Ziel, das Modell direkt auf der Strukturebene zu kalibrieren und in weiteren Schritten zu validieren, wodurch sich die hier notwendige Transformation in dieser Form erübrigt. Weitergehende Gedanken zur Fortentwicklung des Verfahrens in dieser Hinsicht sind im Ausblick zu finden. Im folgenden Kapitel wird die Erweiterung des Modells auf die Erhärtung unter versiegelter Lagerung und die Simulation der Struktur der Kontaktzone beschrieben.

7 Erweiterungen und Anwendungen

Das Hydratations- und Strukturmodell kann in Kombination mit der Transformation lokale Porositätsverteilungen und die zugehörigen Radienverteilungen rechnerisch bestimmen. Bisherige Rechnungen beschränken sich auf die Erhärtung unter gesättigten Bedingungen. Mit den zusätzlichen Informationen über die lokal vorhandene Radienverteilung im Zementstein und der Volumenbilanz zu unterschiedlichen Zeitpunkten kann das Modell für versiegelte Lagerungsbedingungen erweitert werden. Dazu müssen die durch die Selbst-austrocknung bzw. chemisches Schwinden nicht mehr wassergefüllten Poren bestimmt und die Auswirkung der Leerung dieser Poren auf den Hydratationsverlauf berücksichtigt werden.

In der zweiten hier vorgenommenen Erweiterung soll die Modellierung der Prozesse und Strukturbildung in der Kontaktzone Zementstein – Gesteinskörnung vorgenommen werden. Es wird die Vorgehensweise erläutert und es werden die Ergebnisse vorgestellt, welche aus dem Einfluss des Wandeffektes auf die räumliche Partikelverteilung auch unter versiegelten Bedingungen resultieren.

7.1 Versiegelte Lagerung

Die Notwendigkeit der Implementierung von feuchteversiegelten Lagerungsbedingungen ergibt sich aus praktischer Sicht. Insbesondere bei der Verwendung von Zementleimen mit einem geringen Wasserzementwert kommt es während der Hydratation zu einer inneren Selbst-austrocknung infolge des chemischen Schwindens. Das chemische Schwinden wird als die Reduzierung des Volumens durch den Umsatz von freiem Wasser in chemisch gebundenes oder Gelwasser aufgefasst. Unter feuchteversiegelter Lagerung führt der Volumenverlust zur sukzessiven Leerung von zuvor wassergefüllten Porenbereichen. Durch den Mangel an flüssigem Wasser verlangsamt sich in diesen Bereichen die Hydratation bzw. kommt auch völlig zum Stillstand. Entsprechend kann angenommen werden, dass die einmal geleerten Poren auch weiterhin nur geringfügig mit Produkten gefüllt werden und daher ihre Form nur wenig ändern. Dennoch ist das Wachstum von Produkten von den belegten Porenwänden aus nicht völlig auszuschließen. Insofern stellt der Stopp der Hydratation in den geleerten Poren eine Vereinfachung dar.

7 Erweiterungen und Anwendungen

Die Selbstaustrocknung beeinflusst die Strukturbildung. Auch unter gesättigten Lagerungsbedingungen ist der Effekt nicht immer völlig zu vermeiden. Bei niedrigen w/z -Werten und einer mit fortschreitender Hydratation geringer werdenden Porosität, ist ein ausreichender Transport von freiem Wasser von der Oberfläche in die Kernbereiche nicht immer gegeben. Die feuchte Nachbehandlung bzw. das außen anstehende Wasser dringt bei üblichen Geometrien nur in die oberflächennahen Bereiche vor [86].

Die Selbstaustrocknung erzeugt Spannungen im Gefüge, deren Auswirkungen makroskopisch als Dehnung – dem autogenen Schwinden – wahrgenommen werden können. Es liegt auf der Hand, dass die Spannungen ebenso die Mikrostruktur des Zementsteins verformen und beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch keine Verformungs- und Spannungsanalyse durchgeführt werden. Dieser rückwirkende Effekt der Selbstaustrocknung bleibt daher unberücksichtigt. Ziel der hier vorgestellten Erweiterung des Modells ist es, die infolge des chemischen Schwindens geleerten Volumina und die zugehörigen Porenradien im RVE zu identifizieren und die primäre Auswirkung auf die Strukturbildung im Laufe der weiteren Hydratation zu modellieren.

7.1.1 Ansatz

Mit zunehmender Hydratation werden zuvor wassergefüllte Poren geleert. Anstelle des Schwindvolumens entstehen dort gasgefüllte Poren. In diesen Poren herrscht, den gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen folgend, ein verminderter Sättigungsdampfdruck. Durch Wassertransportvorgänge, wie Kapillarkondensation und kapillare Leitung, werden die geleerten Poren schnell wieder aus den umliegenden größeren Poren mit freiem Wasser gefüllt. Dies führt zu einer Umlagerung der geleerten Volumina in Gebiete mit größerer Porosität und größeren Porenradien. Werden diese größeren Porenradien geleert, so ist der Flüssigkeitsmeniskus dort geringer gekrümmt und das System folgt somit in einen energetisch günstigeren Zustand. Die schnelle Entleerung von Gebieten höherer Porosität zugunsten von geringer porösem Zementstein während der Hydratation wurde von Bentz und Hansen in [11] sowohl unter versiegelter Lagerung, als auch bei einer Austrocknung nach außen beobachtet.

Vereinfachend wird angenommen, dass die Transportvorgänge sehr effektiv von statten gehen und somit rasch ein Gleichgewichtszustand im (kleinen) RVE hergestellt wird. Daraus folgt, dass das Schwindvolumen in den größten Poren des RVE kumuliert wird. Diese Vereinfachung bedeutet in der Modellierung: Das Schwindvolumen wird global für das gesamte RVE betrachtet. Es wird den Porenradienverteilungen der Einzelemente entsprechend im Volumen auf die Einzelemente verteilt, wobei die großen Radien zuerst geleert werden. Das Schwindvolumen wird unabhängig von den lokalen Produktbildungsprozessen angesetzt. Das Schwindvolumen wird nach jedem Rechenschritt in der dann vorherrschenden Struktur berücksichtigt und beeinflusst die Transport-, Speicher- und

Produktbildungsprozesse der folgenden Zeitschritte. Dies bedeutet einen vergleichsweise geringen Eingriff bei der Umsetzung im bestehenden Rechenmodell und kann in der Form einer zeitschrittweisen Nachlaufrechnung erfolgen. Zu jedem Zeitschritt muss eine erweiterte Berechnung der Speicher- und Transportkoeffizienten und des Reaktionsraumes der Einzelelemente erfolgen.

Das Schwindvolumen des gesamten RVE wird, wieder in Anlehnung an das Modell von Powers und Brownyard, in Abhängigkeit von der umgesetzten Zementmenge betrachtet. Im Abschnitt 2.2.4 wurden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Danach kann das Schwindvolumen näherungsweise proportional zum Hydratationsgrad ausgedrückt werden.

Das auf die ungesetzte Zementmasse bezogene Schwindvolumen $v_{s,\max}$ kann in Abhängigkeit von der Zementkomposition und den spezifischen Volumina des chemisch gebundenen und des Gelwassers abgeschätzt werden (s. Gl. 5.13, S. 100). Die Werte unterscheiden sich je nach den Angaben von verschiedenen Autoren und liegen im Bereich zwischen 0,065 und 0,084 cm³ je Gramm ungesetzten Zements. Die größte Übereinstimmung mit den gemessenen Daten lieferte das mit den Eingangswerten nach Powers und Brownyard berechnete Schwindvolumen mit 0,065 cm³/gZ bzw. die Modifikation von Copeland mit 0,067 cm³/gZ. Die Porosität p_s im RVE, welche auf das chemische Schwinden zurückzuführen ist, lässt sich wie folgt berechnen:

$$p_s = \alpha \cdot v_{s,\max} \cdot \left(\frac{\varrho_z \varrho_w}{\frac{w}{z} \varrho_z + \varrho_w} \right) \quad (7.1)$$

p_s ... Porosität durch chemisches Schwinden (Schrumpfen),
 $v_{s,\max}$... chemisches Schwindvolumen,
 bezogen auf die hydratisierte Zementmasse [cm³/g],
 mit $\frac{w}{z}$... Wasserzementwert,
 ϱ_w, ϱ_z ... Dichte des Wassers/Zementes [g/cm³],
 α ... Hydratationsgrad

Der Anteil p_s des RVE ist nicht wassergefüllt. Unter der Voraussetzung, dass die größten Poren zuerst geleert werden, kann nun mit Hilfe der zuvor berechneten Radienverteilung der gerade noch gefüllte Grenzradius r_f gefunden werden, bei dem die Porositätssumme aller größeren Radien genau der Schwindporosität p_s entspricht. Die Radienverteilung wird nach der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Methode bestimmt. Die Eingangsgrößen sind die hydratationsgradabhängigen Porositätsspektren und die zuvor angepassten porositätsspezifischen Radienverteilungen. Die Radienverteilung ist um den Einfluss der Flaschenhalbsporen korrigiert und kann daher hier als ein tatsächlich vorhandenes Spektrum aufgefasst werden.

Mit Hilfe der porositätsspezifischen Radienverteilungen wird für alle Elemente der was-

7 Erweiterungen und Anwendungen

sergefüllte Anteil bestimmt, indem sie bis zum Grenzradius r_f geleert werden. Durch den nunmehr gasgefüllten Anteil ändern sich die Kapazitäten der teilgefüllten Einzelelemente. Um die Bilanz des gelösten Zementes ins Gleichgewicht zu bringen, müssen die Konzentrationen in diesen Elementen in einem weiteren Rechenschritt korrigiert werden.

Die Elementeigenschaften, welche von der wassergefüllten Porosität beeinflusst werden, sind die Kapazität und der Diffusionskoeffizient. Sie werden nun nicht mehr aus der totalen Elementporosität, sondern aus der wirksamen Elementporosität bestimmt, die um den Anteil der Schwind- bzw. Schrumpfporen vermindert wurde. Damit wird angenommen, dass sich das gasgefüllte Volumen nur vernachlässigbar gering an den Transport- und Speichervorgängen beteiligt. Weitergehend ist der Prozess der Produktbildung von den nun implementierten Schrumpfporen betroffen. Während unter gesättigten Bedingungen der gesamte kapillare Porenraum eines Elementes als Reaktionsraum zur Verfügung stand, wird dieser jetzt ebenfalls um den Anteil der Schwindporen vermindert. Das Ende der Hydratation wird dem Modell nicht von außen vorgegeben. Die Bildung der äußeren Produkte kommt zum Stillstand, wenn kein freier wassergefüllter Porenraum mehr zur Verfügung steht bzw. kein freies Wasser zur Bildung der äußeren Produkte vorhanden ist. Die beiden Grundbedingungen, die schon in [49] aufgestellt wurden, werden erfüllt, wenn das gesamte Kapillarwasser chemisch oder als Gelwasser gebunden ist. Sie lassen sich nach dem volumetrischen Modell für versiegelte Lagerung direkt ineinander überführen und ergeben daher einen identischen maximalen Hydratationsgrad. Eine Konkurrenz von Gelwasser und chemisch gebundenem Wasser bei der Produktbildung wird ausgeschlossen.

Die hier beschriebene Implementierung der versiegelten Lagerung wird nach jedem Hydratationsschritt in der Rechnung berücksichtigt. Die porositätsspezifischen Radienverteilungen wurden jedoch erst für Hydratationsgrade ab etwa 30% ermittelt. Es muss daher im Modell näherungsweise von einer Gültigkeit der Transformation auch bei kleineren Hydratationsgraden ausgegangen werden. Eine weitere Vereinfachung betrifft die Anwendung der Porositäts-Porenradien-Transformation auf Elemente, die nur teilweise gefüllt sind. In diesen Elementen findet im wassergefüllten Volumen weiterhin eine Produktbildung statt. Auch in dieser Situation werden die porositätsspezifischen Radienverteilungen als Porenradienverteilung des Elementes betrachtet, die zuvor durch den Vergleich von Rechnung und Simulation unter gesättigten Bedingungen bestimmt wurden. Es ist davon auszugehen, dass sich die Beziehung Porosität – Porenradienverteilung etwas ändert, wenn das Element im wassergefüllten Teil weiter mit Produkten gefüllt wird. Es ist zu vermuten, dass auch geleerte Poren zum Teil durch Produktbildung auf den benetzten Wandungen und in benachbarten Bereichen weiter verengt werden. Nur bei der strengen Betrachtung einer reinen Zylinderpore kommt es bei vollständiger Entleerung nicht mehr zur Produktbildung. Reale Porenstrukturen sind jedoch unregelmäßig. Daher ist davon auszugehen, dass in teilweise gefüllten Bereichen Produkte gebildet werden, welche die ungefüllten Bereiche beeinflussen – wobei die Vorgänge mit geringerer Effektivität

ablaufen als unter gesättigten Bedingungen. Diese Tendenz zu geringeren Porenradien bei abnehmender Porosität wird von den porositätsspezifischen Radienverteilungen stets wiedergegeben und daher auch in den Rechnungen berücksichtigt.

7.1.2 Modellierung und Berechnung des Hydratationsgrades

An dieser Stelle muss auf eine Modellunsicherheit hingewiesen werden, die unter versiegelten Bedingungen augenfällig wird. Es handelt sich dabei um die Bestimmung des Hydratationsgrades in der Rechnung. Üblicherweise kann der Hydratationsgrad als Quotient aus hydratisierter Zementmasse zu ursprünglich vorhandener Zementmasse festgelegt werden. Diese verschmierte Definition ist allgemein anerkannt. Powers und Brownyard untersuchten die Zusammensetzung von hydratisierten Zementproben und zogen daraus unter anderem Schlussfolgerungen hinsichtlich der gebundenen Wasseranteile. Über die spezifischen Volumina kann ein volumetrisches Modell aufgestellt werden, welches auch hier in modifizierter Form als Grundlage dient. Mit der Näherung, dass sich die Zusammensetzung der Hydratationsprodukte über einen weiten Teil des Prozesses nicht wesentlich ändert, wird die Beziehung zwischen dem Hydratationsgrad und den umgesetzten Volumina hergestellt. Somit lassen sich auch die Porenanteile und Produktmengen rechnerisch bestimmen. Diese Statusbeschreibung bilanziert den Zustand aus integraler Sicht und berücksichtigt die dynamischen Prozesse im Inneren nicht.

In der Simulation wird die Hydratation durch die gekoppelten Modellprozesse in einem dynamischen System erfasst. Der unhydratisierte Zement wird an den Oberflächen gelöst, an seiner Stelle wird sofort inneres Produkt gebildet. Der übrige, bereits gelöste Zement wird, einem Konzentrationsgefälle folgend, durch den Porenraum transportiert und kann im freien wassergesättigten Kapillarporenraum äußere Produkte bilden. Insofern eilt der Lösungsprozess mit der Bildung der inneren Produkte stets der Bildung der äußeren Produkte voraus. Es ergibt sich somit eine Differenz in der Bilanz der inneren Produkte und der zugehörigen äußeren Produkte. Dies führt auch zu unterschiedlichen Werten für den Hydratationsgrad, je nachdem auf welcher Basis dieser berechnet wird.

Unter gesättigten Bedingungen und Wasserzementwerten, die eine vollständige Hydratation ermöglichen, bleibt dieser Effekt unauffällig. Die inneren und äußeren Produkte werden im Modell als gelporös und von gleicher Zusammensetzung beschrieben, da sie sich mit den hier gewählten Untersuchungsmethoden und den vorliegenden Kenntnissen hinsichtlich der Zusammensetzung nicht differenzieren lassen. Die Bilanz aus Produkten, gebundenem Wasser und umgesetztem Zement ist stets ausgeglichen. In Dünnschliffen sind oftmals klare Grenzen zwischen unhydratisiertem Kern, den inneren und äußeren Produkten zu erkennen, was auf unterschiedliche Eigenschaften hinweist. Einige beschreibende Vorstellungen zur Entstehung bzw. Herkunft der inneren Produkte werden in [67] vorgestellt. Die Vorgänge, die bei der Bildung der inneren Produkte ablaufen, sind nicht

7 Erweiterungen und Anwendungen

soweit geklärt, dass sie eine differenzierte Modellierung gestatten [68, 107, 57]. Zudem zielt das Modell auf eine Beschreibung der Entstehung der Kapillarporen über einen weiten Bereich, eine exakte Beschreibung der Formation innerer Produkte war nicht vorgesehen. Da sich auch die Eigenschaften der inneren und äußeren Produkte hier nicht trennen lassen, wird die Modellierung über eine einheitliche Gelporosität beibehalten. Diese ist für den Modellprozess des Transports unumgänglich, da er auf der Basis der Diffusion geschieht.

Die Diskrepanz zwischen berechneter Porosität und prognostizierten bzw. gemessenen Werten wird besonders unter versiegelten Bedingungen und Wasserzementwerten deutlich, die keine vollständige Hydratation gestatten. Hier kommt es durch die Modellannahmen auch nach vollständiger Leerung der Kapillarporen zu einer Lösung der unhydratisierten Kerne und infolgedessen zu einer Bildung innerer Produkte. Der gelöste Zement verbleibt in den gelporösen Bereichen und wird bis zur modellbedingten virtuellen Sättigung aufkonzentriert. Die innere Produktbildung lässt in der bisherigen Modellierung den Anteil an gebundenem Wasser und somit den darauf beruhenden rechnerisch vorhandenen Hydratationsgrad über das erwartete Maß ansteigen. Dieses Rechenergebnis ist als Artefakt zu deuten und spiegelt nicht den gemessenen Verlauf wieder. Da jedoch keine weiteren äußeren Produkte gebildet werden, wird die Struktur nur im Bereich der inneren Produkte verfälscht.

Um die weitere Bildung von inneren Produkten weitgehend zu begrenzen, wäre es möglich, die Sättigungskonzentration des Modellprozesses „Lösung“ auf einen minimalen Wert zu setzen oder die Kapazität der Gelporen zur Speicherung von gelöstem Zement zu minimieren. Im ersten Fall wäre der Lösungsprozess sehr ineffektiv und die transportierte Zementmenge sehr gering. Im zweiten Fall ergibt sich eine sehr geringe Zeitschrittweite, mit der sich ein stabiles Rechenergebnis erzielen lässt¹. Eine auch im Aufwand akzeptable Berechnung auf der Basis des bisherigen Modells kann so also nicht gelingen. Welche Prozesse tatsächlich zum Transport von Ionen durch die Gelporosität in den freien Porenraum führen, ist nicht bekannt. Der Prozess wird daher in der Modellierung so beibehalten. Das Modell wird nur hinsichtlich seiner Berechnungsvorschrift für den Hydratationsgrad präzisiert. Der Hydratationsgrad wird auf der Basis der in den äußeren Produkten gebundenen Zementmenge bestimmt und auf die unter vollständiger Hydratation dort mögliche gebundene Zementmenge bezogen. Folglich mussten auch neue Modellfreiwerte bestimmt werden, um den zeitlichen Bezug zu korrigieren. Die Berechnungsergebnisse decken sich dadurch mit den Prognosen auf der Basis des volumetrischen Modells. Die berechnete kapillare Struktur wird nicht beeinflusst und verändert sich auch nach dem Erreichen des maximalen Hydratationsgrades nicht. Alle folgenden Berechnungsergebnisse werden unter Beachtung dieser Präzisierung des Modells angegeben.

¹Diese Fallstudie wurde tatsächlich erfolgreich ausgeführt, konnte aber eben wegen der enormen Rechenzeit nicht den weiteren Anwendungen zugrundegelegt werden.

Interessanterweise ist die veränderte Berechnungsvorschrift rechnerisch äquivalent zu der Vorstellung, dass die gesamte Wassermenge in den äußeren Produkten gebunden ist und die inneren Produkte ein Skelett des Klinkerminerals darstellen (siehe auch [72]). Diese These kann nicht belegt werden, steht zu vielen Beobachtungen im Widerspruch und erscheint recht vereinfachend. Nach den Ansätzen von Powers und Brownyard wird nicht zwischen inneren und äußeren Produkten unterschieden. Es kann daher nur eine Produkteigenschaft verschmiert hinsichtlich der Wasserbindung beschrieben werden — welcher Anteil der Produkte das Wasser beansprucht bleibt ungeklärt.

7.1.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden einige Berechnungsergebnisse dargestellt, die den Einfluss von unterschiedlichen Wasserzementwerten im Vergleich von versiegelter und unversiegelter Lagerung verdeutlichen. Es werden hier nur Erhärtungstemperaturen von 20°C ausgewählt, da für diese Temperatur die Transformation von Porositäten in Porenradialen aufgestellt und überprüft wurde. In den Simulationen wird das Maß für das chemische Schwinden direkt aus den Messungen übernommen (s. Abs. 5.3) und als Grundlage zur Berechnung des maximalen Hydratationsgrades gewählt. Somit ergeben sich geringfügige Abweichungen der Prognosen nach Gleichung 7.2 bzw. 7.3 (s. Abs. 2.2.6, Tab. 2.7), für die natürlich die Einschränkung gilt, dass der Hydratationsgrad stets kleiner als 100% sein muss.

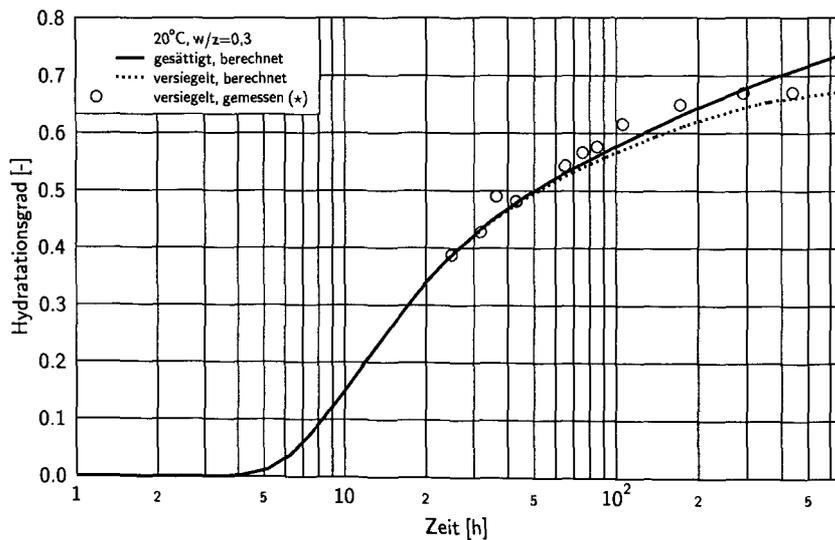
$$\alpha_{\infty} \approx \frac{w}{z} \left(\frac{1}{\rho_w} \left[v_{s,\max,\text{meas}} - \frac{1}{\rho_z} \left(1 - f_{zp} \left[\frac{1}{1 - \Phi_g} \right] \right) \right] \right)^{-1} \quad (7.2)$$

$$\approx \frac{w/z}{A(B' + 1)} \quad (7.3)$$

Tab. 7.1: Maximaler Hydratationsgrad unter versiegelter Lagerung für unterschiedliche Wasserzementwerte

| Ansatz | Parameter | α_{∞} bei w/z | | |
|---------|---|-----------------------------|-------|--------|
| | | 0,30 | 0,42 | 0,60 |
| Gl. 7.2 | $v_{s,\max,\text{meas}} = 0,065 \text{ cm}^3/\text{g}$, $f_{zp} = 1,514$, $\Phi_g = 0,298$, $\rho_z = 3,08 \text{ g/cm}^3$ | 68,1% | 95,3% | 100,0% |
| Gl. 7.3 | $A = 0,232$, $B' = 1,009$ | 64,4% | 90,1% | 100,0% |

7 Erweiterungen und Anwendungen



(*) Die Messungen erfolgten wegen Chargenwechsels an einem leicht modifizierten Zement.

Abb. 7.1: Vergleich der zeitlichen Hydratationsgradentwicklung unter gesättigten und versiegelten Bedingungen

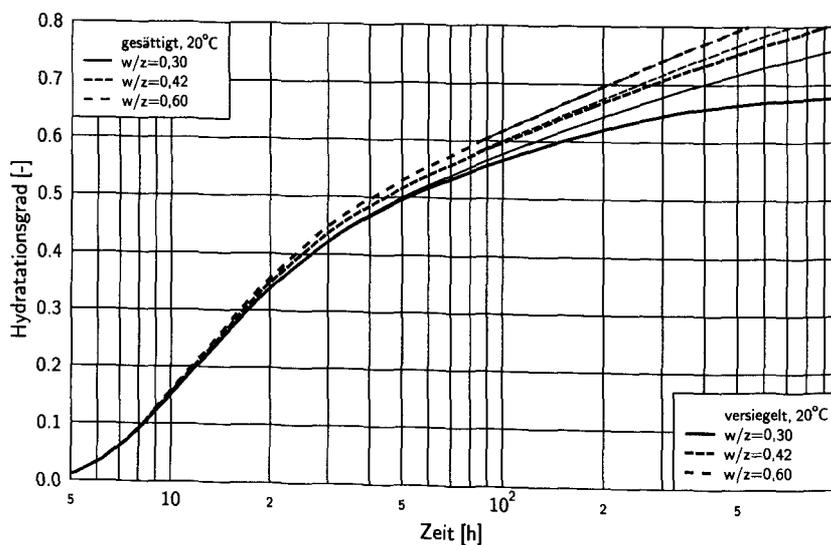


Abb. 7.2: Hydratationsgradentwicklung bei unterschiedlichen Wasserzementwerten

In der Abbildung 7.1 ist der zeitliche Hydratationsverlauf unter versiegelten Bedingungen, dem unter gesättigten Bedingungen bei einem Wasserzementwert von 0,3 gegenübergestellt. Zunächst entwickeln sich beide deckungsgleich. Mit zunehmendem Hydratationsgrad zeigt sich die Verringerung des Wasser- bzw. des Platzangebotes zur Produktbildung in einer geringeren Hydratationsrate unter versiegelten Bedingungen. Der Hydratationsgrad nähert sich dem rechnerisch erreichbaren Endwert von etwa 68%. Die Übereinstimmung mit gemessenen Hydratationsgraden ist trotz Charginwechsels ohne eine erneute Kalibrierung der Modellfreiwerte gut, dies ist ein Hinweis auf die nicht weitergehend untersuchte Übertragbarkeit der Modellparameter auf andere w/z -Werte.

In der Abbildung 7.2 sind die zeitlichen Hydratationsgradentwicklungen für unterschiedliche w/z -Werte unter versiegelten und unversiegelten Bedingungen dargestellt. Der Einfluss des chemischen Schwindens und der damit verbundenen Selbstaustrocknung verringert sich erwartungsgemäß mit steigenden w/z -Werten und verschwindet bei Wasserüberschuss. Der Effekt der Selbstaustrocknung wird besonders deutlich, wenn der für die Produktbildung zur Verfügung stehende Reaktionsraum betrachtet wird. Dieser entspricht dem gesättigten Anteil des kapillaren Porenraumes, welcher in der Abbildung 7.3 dargestellt wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass die stark abnehmende Hydratationsrate bei geringem Wasserzementwert mit der Reduzierung des freien Wassers in den Poren einhergeht. Die Selbstaustrocknung bewirkt eine zumindest teilweise Entleerung der kapillaren Struktur und beeinflusst die weiteren strukturbildenden Prozesse. In den Berechnungen wird davon ausgegangen, dass sich die größeren Porenradien zuerst leeren – das chemische Schwindvolumen wird nicht homogen verteilt. Bei weiterem Fortschritt verläuft die Produktbildung in den teilweise gesättigten Bereichen langsamer bzw. steht völlig still. Beides führt zu einer bevorzugten Bildung von Zonen erhöhter Porosität (Schwindporen) zwischen den Zementclustern, die im weiteren Verlauf auch nicht mehr mit Produkten zugesetzt werden. Während bei niedrigen Wasserzementwerten die gesättigten Bereiche mit kompakten, dichten äußeren Produkten gefüllt werden, verbleiben bei höheren Wasserzementwerten zusammenhängende kapillarporöse Bereiche, in deren Zentrum die durch Selbstaustrocknung geleerten größeren Porenradien liegen.

Auch ohne Untersuchungen der Konnektivität lässt sich bei der Betrachtung der Schnitte in den korrespondierenden Abb. 7.6 (Kapillarporosität) und 7.7 (Wassersättigung) feststellen, dass die Schwindporen bei niedrigen w/z -Werten als Inseln von kompakten Produkten umschlossen sind, während sie mit steigendem w/z -Wert in die wassergesättigte Kapillarporosität eingebettet werden und durch diese verbunden sind. Die Schwindporen tragen mit großem Radius zur Konnektivität des kapillaren Porenraumes bei.

Mit dem vorliegenden Modell kann zu jedem Zeitpunkt der Hydratation der noch gesättigte Grenzradius (Abb. 7.4) prognostiziert werden. Weitergehend kann auf die Kelvin-Thomson-Gleichung (Gl. 2.38, S. 39) zurückgegriffen werden, um die verminderte Feuchte im Porenraum zu bestimmen. In [83] wurde die Feuchte gemessen. Die dort aufbereiteten

7 Erweiterungen und Anwendungen

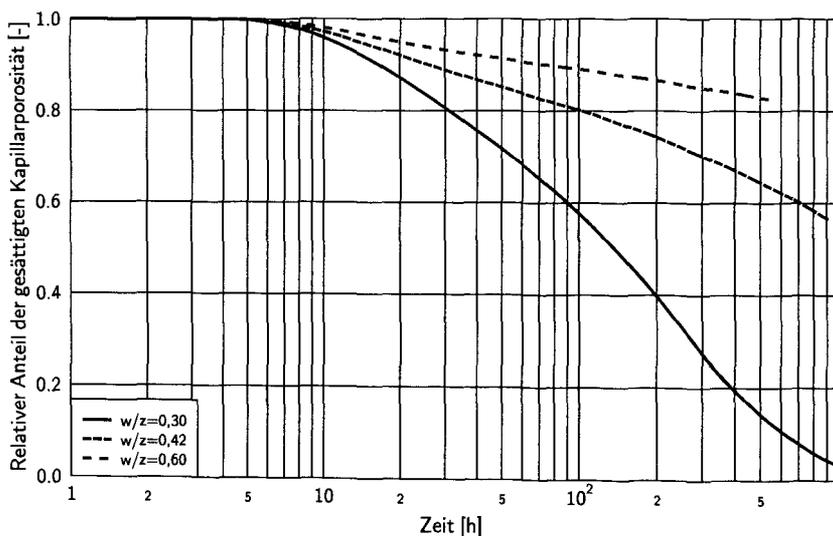


Abb. 7.3: Zeitliche Entwicklung der Wassersättigung der Kapillarporen

Ergebnisse liegen im Bereich der Rechnungen. In der Abb. 7.5 sind die Rechenergebnisse für unterschiedliche w/z -Werte dargestellt. Die Radien und die daraus folgenden Feuchten sind Näherungswerte, da sie über die Kalibrierung an getrockneten Proben gewonnen wurden. Es ist zu erwarten, dass der Verlust des Gelwassers während der Trocknung eine Abnahme des Produktvolumens bewirkt, die sich insbesondere durch eine Aufweitung der hier kritischen kleineren Porenradien aber kaum bei den größeren äußert und sich dies bis in die Ergebnisse fortplant.

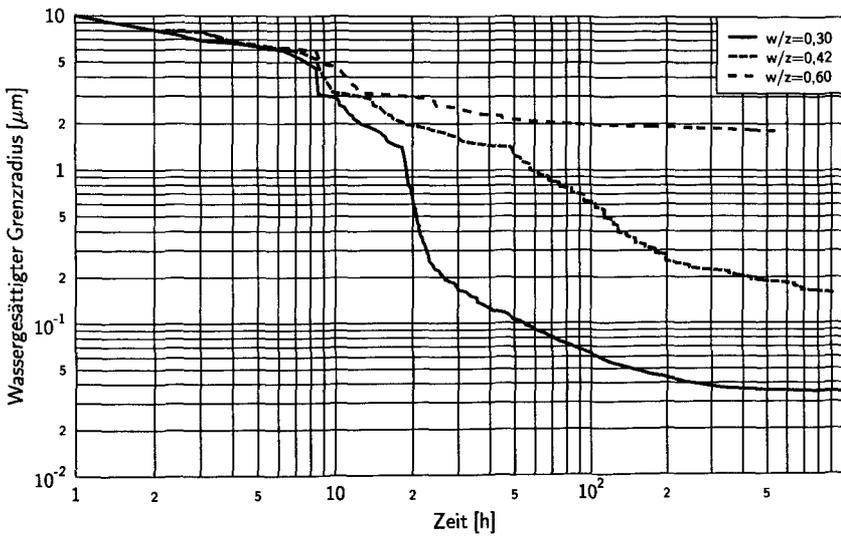


Abb. 7.4: Zeitliche Entwicklung des gerade noch wassergesättigten Grenzzradius unter versiegelten Bedingungen

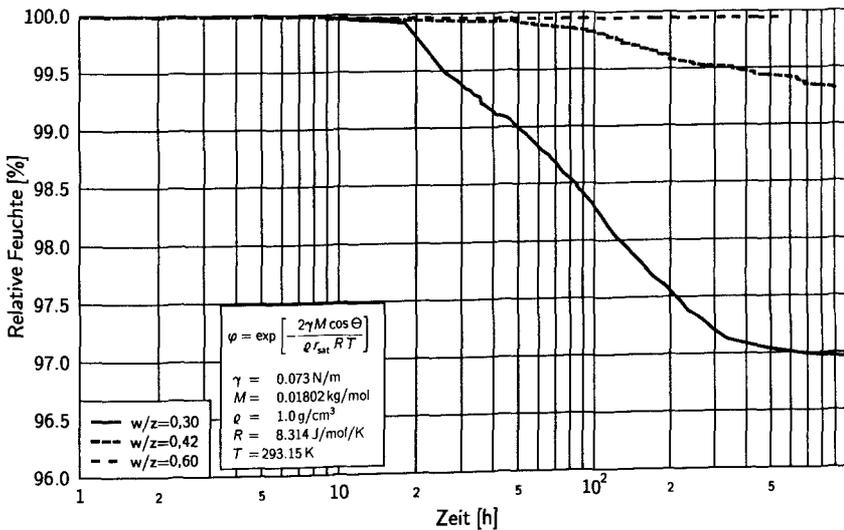


Abb. 7.5: Zeitliche Entwicklung der Feuchte im Porenraum durch Selbstaustrocknung

7 Erweiterungen und Anwendungen

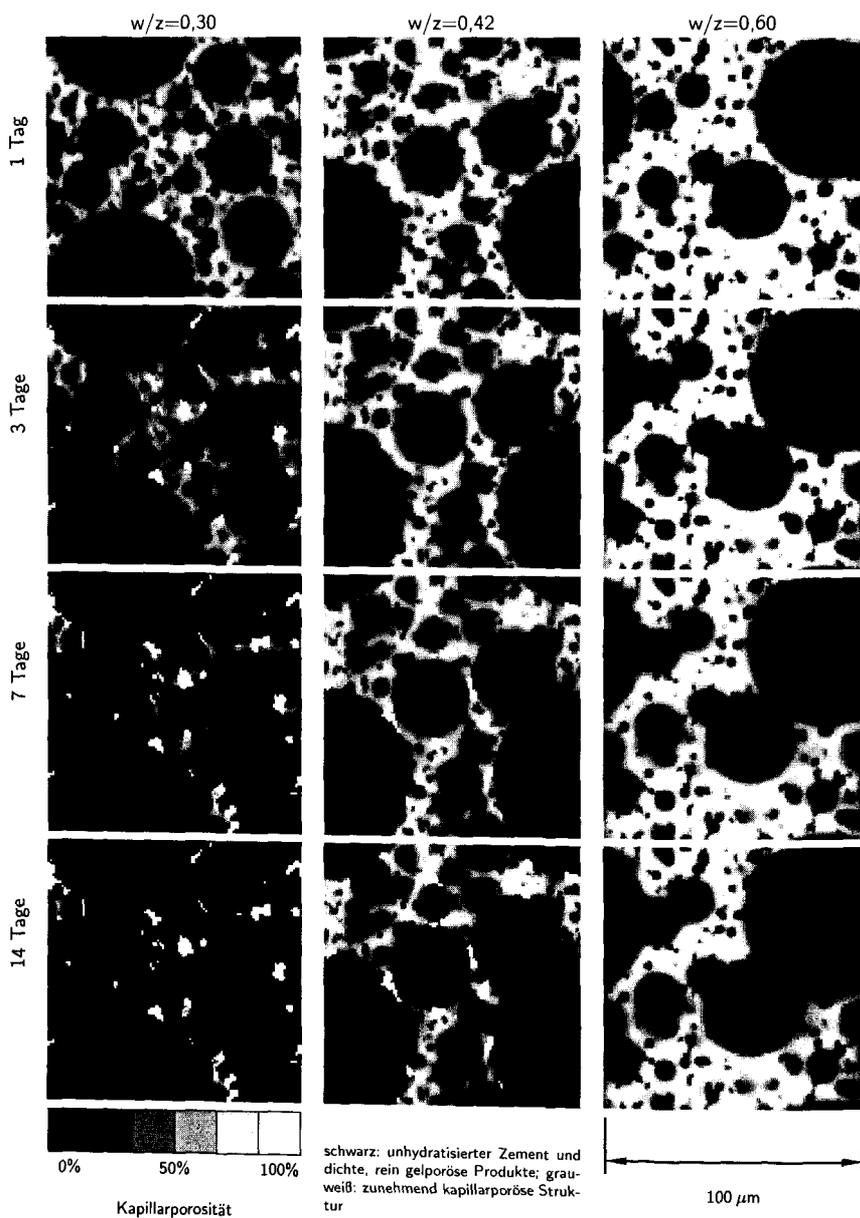


Abb. 7.6: Berechnete kapillarporöse Struktur unter versiegelten Bedingungen für unterschiedliche w/z -Werte (Schnittbilder)

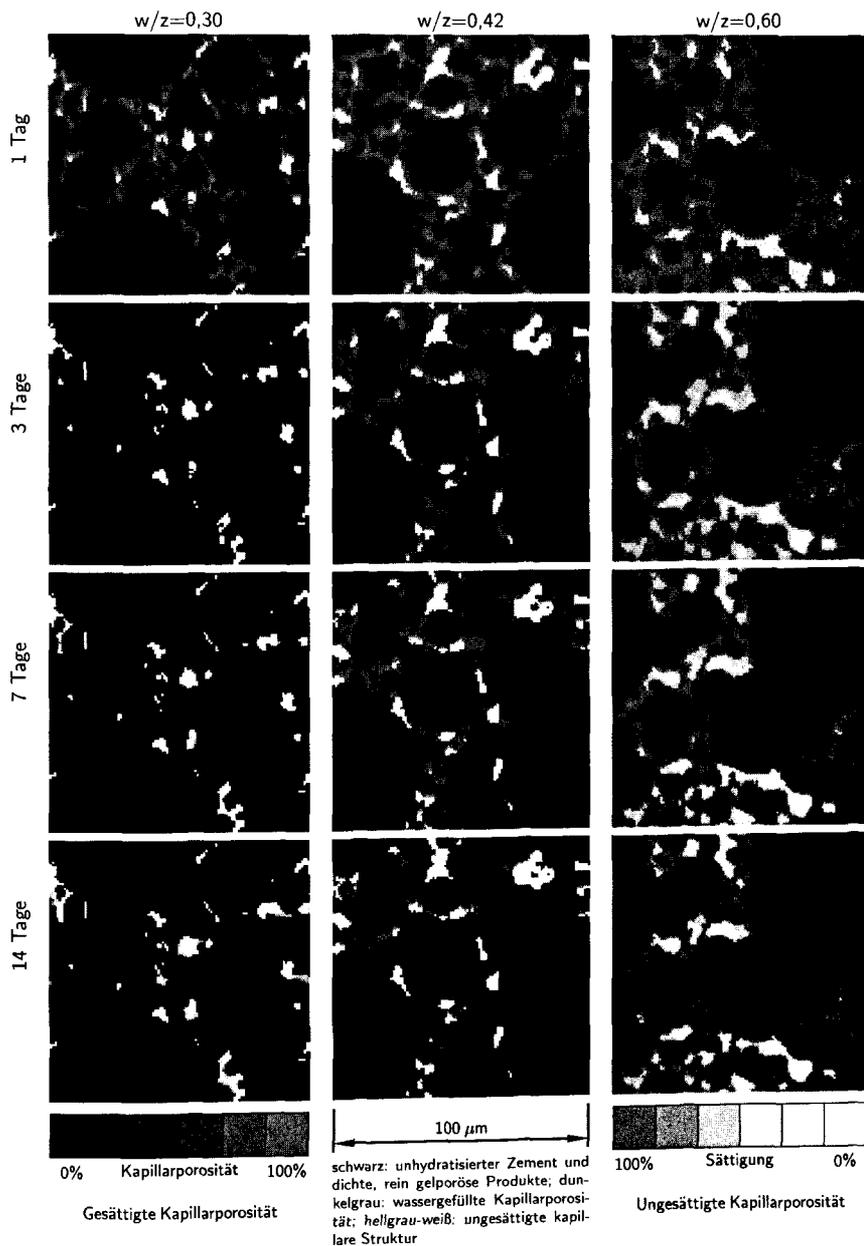


Abb. 7.7: Wassersättigung der berechneten kapillarporösen Struktur unter versiegelten Bedingungen für unterschiedliche w/z -Werte (Schnittbilder)

7.2 Struktur der Kontaktzone

Die Kontaktzone (interfacial transition zone; ITZ) zwischen Zementleim und Zuschlägen ist durch eine lokale Änderung der Partikelverteilung geprägt, welche auch als „wall effect“ bezeichnet wird. Die Ausdehnung des Einflusses wurde von einigen Autoren mit Hilfe von Partikelsimulationen beschrieben. Experimentelle Untersuchungen der Partikelanordnung im frischen Zustand existieren nur wenig, diese unterstützen jedoch den in den Simulationen beobachteten Effekt [108].

In [132] werden Monte-Carlo-Simulationen zur Partikelanordnung in der ITZ durchgeführt. Die Ausdehnung der ITZ wurde anhand der Änderung des lokalen w/z -Wertes bzw. äquivalent dazu am Feststoffanteil in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche bestimmt. Der Einfluss klingt im Abstand von etwa 20 bis 56 μm ab, wobei hier Partikel mit der Sieblinie von üblichen Zementen betrachtet wurden. In [47] wurde ein dynamisches Modell für Partikel gleichen Durchmessers aufgestellt. Daran wurde der Einfluss von Wasserzementwert und Flockungsneigung der Partikel untersucht. Während die Ausdehnung der ITZ wenig mit dem w/z -Wert korrelierte, wurde ein starker Einfluss der Flockung festgestellt.

In [100] werden experimentelle Untersuchungen vorgestellt. Es wurde der Einfluss der Zuschlaggröße in hydratisierten Proben untersucht. Kleinere Zuschläge, insbesondere aus Kalkstein, können auf der Oberfläche mit den Produkten interagieren. Dies stellt aber eine Ausnahme dar, üblicherweise zeigt sich auch in hydratisierten Proben immer eine ausgeprägte Kontaktzone. In [100] wird diese in eine dünne Wasserschicht auf der Zuschlagoberfläche und eine Schicht der beeinflussten Partikelanordnung unterteilt.

In [42] wird die Porosität in der ITZ anhand von Simulationen im hydratisierten Zementstein untersucht. Eine erhöhte Porosität findet sich im Abstand bis zu 10 μm und klingt danach ab. Während bei vielen Autoren die erhöhte Konnektivität der ITZ-Porosität im Mittelpunkt steht, welche auch mit elektrischen Leitfähigkeitsmessungen untersucht wird, werden in [79] Auswertungen von SEM-Aufnahmen vorgestellt. Die ITZ erfährt während der Hydratation Veränderungen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und natürlich auch der Porosität und Struktur der Feststoffe. Zu Beginn der Hydratation dehnt sich der Einflussbereich bis auf maximal 100 μm aus. Bei älteren Proben existiert eine signifikant höhere Porosität im Bereich bis zu 10 μm , welche sich dann langsam an die Porosität des ungestörten Zementstein angleicht.

Scrivener und Pratt [108] unterstützen die Feststellungen hinsichtlich der Abmaße der ITZ von bis zu 50 μm . Sie fassen zusammen: Neben dem „wall effect“ ist die Ursache für die erhöhte Porosität in hydratisierten Proben auch in einem einseitigen Produktwachstum zu finden, da im Gegensatz zur Porosität im ungestörten Zementstein die ITZ-Porosität nicht allseitig von Produkten erreicht und gefüllt werden kann. Neben der Partikelgröße

hat der w/z -Wert einen Einfluss. Geringe Wassermenge verringern die Einflussweite. Während der Hydratation werden in der ITZ infolge eines höheren Wasserangebots auch lokal höhere Hydratationsgrade erreicht. Die höhere Porosität begünstigt das Entstehen von kristallinen Produkten, wie Kalziumhydroxid und Ettringit.

Unter versiegelten Bedingungen leeren sich die großen Poren infolge des chemischen Schwindens zuerst. Die erhöhte Kontaktzonenporosität ist grobporös und wird somit zuerst gelleert. Das weitere Produktwachstum in dieser Zone verlangsamt sich. Unter versiegelten Bedingungen ist daher mit einer stärkeren Ausprägung der Kontaktzone zu rechnen [8].

Makroskopische Effekte, wie das Entstehen von Blutwasseransammlungen unter plattigem Größkorn oder mischungsbedingte Inhomogenitäten durch unvollständigen Aufschluss von Mehlkornanteilen werden hier nicht betrachtet.

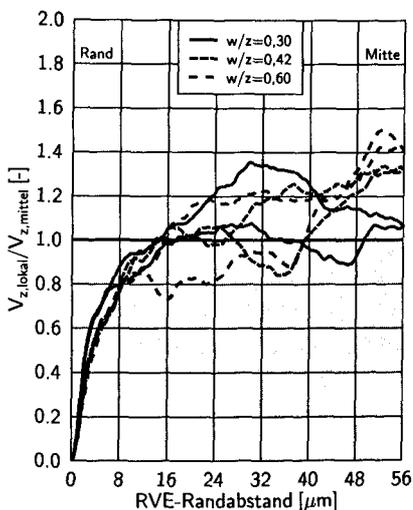


Abb. 7.8: Lokale Verteilung des Zementvolumens im RVE – Kantenlänge 112 μm

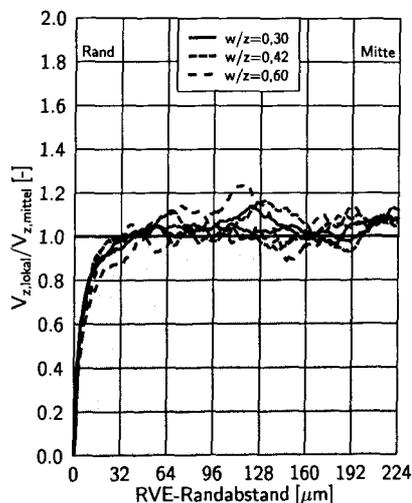


Abb. 7.9: Lokale Verteilung des Zementvolumens im RVE – Kantenlänge 448 μm

Einige der aus der Literatur bekannten Feststellungen können anhand der folgenden eigenen Untersuchungen mit Hilfe des Modells nachvollzogen werden. In der Abbildung 7.8 sind die lokalen Zementvolumen $V_{z, \text{lokal}}$ im Leim, bezogen auf die jeweiligen mittleren Zementvolumen $V_{z, \text{mittel}}$ im RVE, für die verschiedenen w/z -Werte und die in den weiteren Rechnungen genutzte RVE-Kantenlänge von 112 μm in Abhängigkeit vom Randabstand dargestellt. Die Abbildung 7.10 zeigt den Randabschnitt vergrößert. Das lokale Zementvolumen streut auch im Kernbereich deutlich. Diese Inhomogenität ist auf die Wirkung einzelner größerer Zementpartikel bei relativ geringem RVE-Querschnitt zurückzuführen.

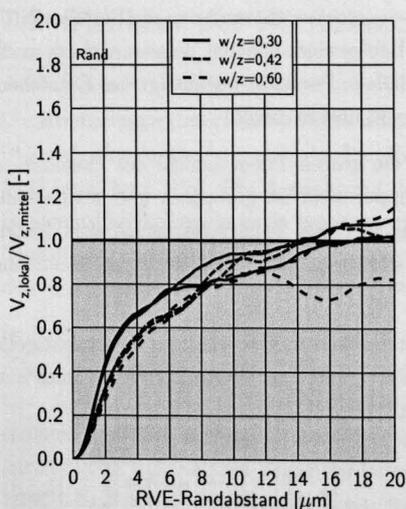


Abb. 7.10: Lokale Verteilung des Zementvolumens im RVE – Ausschnitt in Randnähe

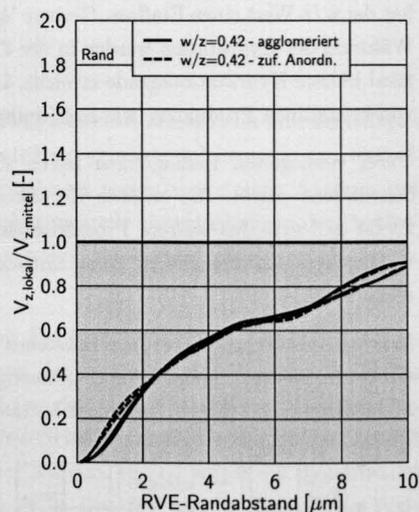


Abb. 7.11: Lokale Verteilung des Zementvolumens im RVE-Rand – Auswirkung der Agglomeration

In den untersuchten Fällen klingt der Einfluss des Randes langsam bis zur Mitte des RVE ab. Ein signifikant geringer Zementanteil ist bis etwa 20...30 μm zu beobachten. Im Kernbereich wird der Zementgehalt etwas erhöht. Da stets ein mittlerer w/z -Wert für das RVE vorgegeben und den Rechnungen zugrunde gelegt wurde, wird somit der geringe Zementgehalt in den Rändern ausgeglichen. Bei einem größeren RVE (Abb. 7.9) zeigt sich, der besseren Mittelung wegen, die ITZ-Ausdehnung im Zementleim deutlicher. Der weit ausgedehnte unbeeinflusste Kernbereich kann besser getrennt werden. Der starke Randeinfluss reicht bis etwa 20 μm . Er klingt bis etwa 50 μm völlig ab.

Höhere w/z -Werte erweitern den Randeinfluss geringfügig und führen zu größeren Streuungen der lokalen Zementgehalte (Abb. 7.10 und 7.9). Der Vergleich von agglomerierten und zufälligen Partikelanordnungen zeigt eine geringe Auswirkung der Agglomeration und Clusterbildung im Bereich bis zu 2 μm , da sich in diesem Bereich insbesondere kleine Partikel in einer bevorzugten Richtung vom Rand weg, hin zu den größeren Clustern orientieren (Abb. 7.11).

Während der Hydratation wird der freie Porenraum in der Kontaktzone zum Teil mit äußeren Produkten gefüllt. In der Abbildung 7.12 ist die Entwicklung der Kapillarporosität bei einem w/z -Wert von 0,3 unter versiegelten Bedingungen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Dabei wurde die Porosität in 1 μm dicken Schichten im Kontaktzonenelement berechnet und für den jeweiligen Randabstand aufgetragen. Unter den versiegelten

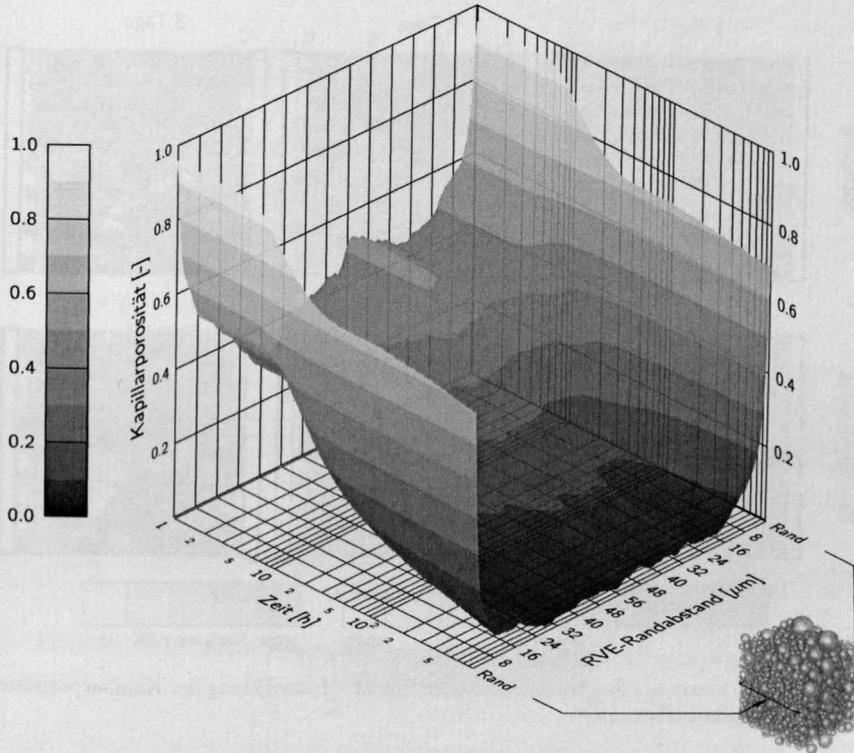


Abb. 7.12: Zeitliche Entwicklung der Kapillarporosität im Kontaktzonenelement in Abhängigkeit vom Randabstand

Bedingungen stellt sich gegen Ende der Hydratation im Kernbereich bei niedrigen w/z -Werten eine recht homogene, niedrige Kapillarporosität ein, während die Kontaktzone erwartungsgemäß eine zum Rand hin zunehmende, hohe Porosität aufweist. Dies ist die Folge der frühzeitigen Leerung großer Poren – wie sie vorzugsweise im Randbereich auftreten – durch die Selbstaustrocknung. Diese Poren werden auch im weiteren Verlauf nicht mehr mit Produkten gefüllt. In der Abbildung 7.13 ist die Häufung von entleerten Schrumpfporen im Randbereich der ITZ anhand der Schnittbilder deutlich zu erkennen. Den Darstellungen liegt hier ein Wasserzementwert von 0,3 zugrunde. Die ITZ erstreckt sich gegen Ende der Hydratation bis zu einer Randentfernung von etwa 15...20 µm.

Berechnungsergebnisse für $w/z = 0,3$ unter gesättigten Bedingungen werden nicht präsentiert. Ein solches Rechenergebnis ist von geringem praktischen Nutzen, da einerseits bekannt ist, dass eine ausreichende feuchte Nachbehandlung von außen bei geringen Wasserzementwerten wegen des dichten Zementsteins kaum möglich ist und die Kontaktzonen außerdem aufgrund der hohen Porosität verstärkt mit kristallinem CH gefüllt werden.

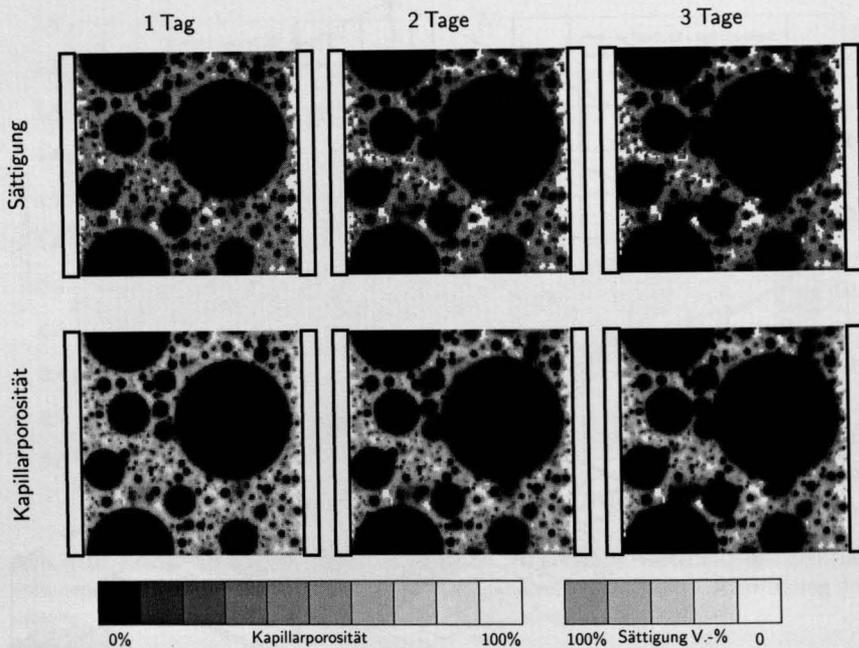


Abb. 7.13: Schnitte durch das Kontaktzonenelement – Entwicklung der Kapillarporosität und der Selbstaustrocknung

Dieser Effekt wird mit dem Modell nicht explizit berücksichtigt, da nicht zwischen den unterschiedlichen Hydratationsprodukten unterschieden wird. Er trägt jedoch nicht unerheblich zum Charakter der ITZ als „Schwachstelle“ bei. Unter gesättigten Bedingungen wird die ITZ, den Ansätzen folgend, zum späteren Zeitpunkt sehr langsam aber vollständig mit Produkten gefüllt. Diese Berechnungen würden eine Situation widerspiegeln, die nur wenig Erkenntnisse liefert und daher hier von geringem Interesse ist.

In einem weiteren Beispiel werden gesättigte und versiegelte Lagerung bei einem etwas höheren Wasserzementwert von 0,42 vergleichend gegenübergestellt. Die zeitlichen Entwicklungen der Kapillarporosität wurden, in gleicher Art wie für den w/z -Wert 0,3, schichtweise bestimmt und sind in Abhängigkeit vom Randabstand in der Abbildung 7.14 dargestellt. Im Vergleich zu dem geringeren Wasserzementwert ist die größere und inhomogene Kapillarporosität im Kernbereich bei beiden Lagerungsarten auffällig. Diese folgt schon aus den breiter streuenden lokalen Wasserzementwerten im Leim und kann durch die Produktbildung nicht ausgeglichen werden. Der Einfluss der ITZ erscheint weitreichender. Bei einem Hydratationsgrad von 80% erstreckt sich diese bis zu einem Randabstand von etwa 20...30 μm und klingt damit langsamer ab, als bei geringerem w/z -Wert.

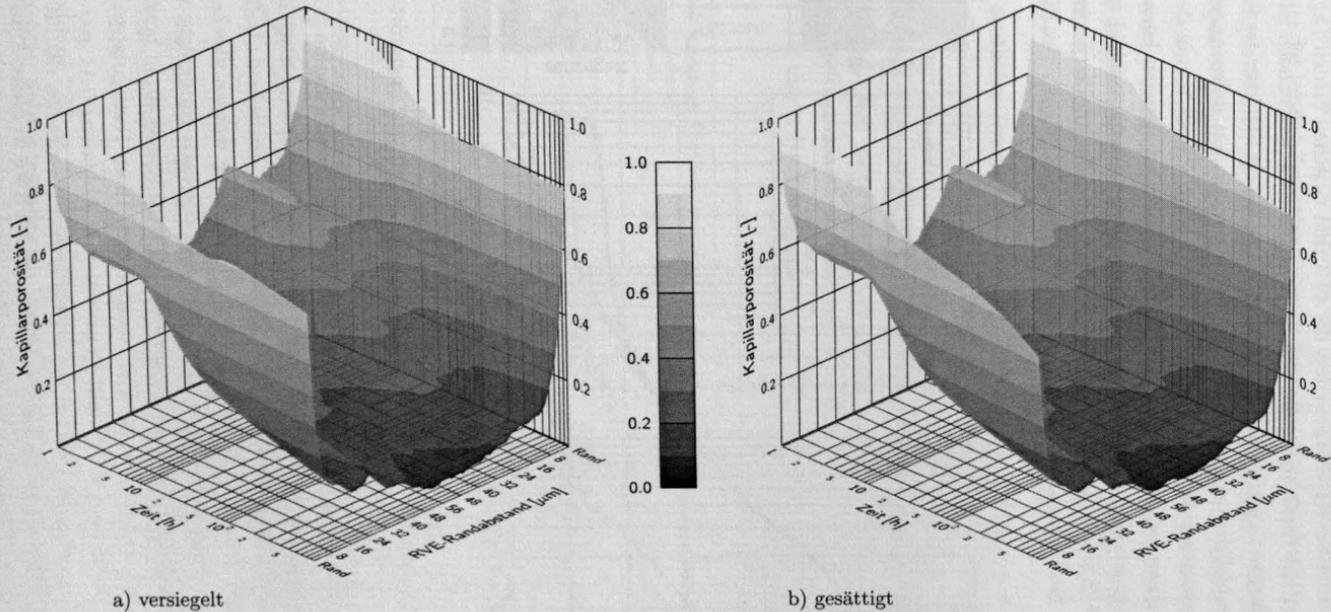


Abb. 7.14: Zeitliche Entwicklung der Kapillarporosität – Vergleich von versiegelter und gesättigter Lagerung

7 Erweiterungen und Anwendungen

Die Unterschiede in der Kapillarporosität der ITZ sind zwischen beiden Lagerungsarten geringfügig, auch die Ausdehnung der ITZ ist nahezu identisch. Dennoch haben die beiden unterschiedlichen Lagerungsarten eine Auswirkung auf die Struktur der Kontaktzone. Mit Hilfe des Modells ist es möglich, die Kontaktzonenporosität differenzierter zu beurteilen. Unter versiegelten Bedingungen ist der Anteil hoher Porositäten in der ITZ durch eine frühe Selbstaustrocknung größer. Unter gesättigten Bedingungen können die wassergefüllten freien Porenräume durch die Bildung äußerer Produkte feiner untergliedert werden und liefern somit eine Struktur, die zwar eine ähnliche Kapillarporosität wie unter versiegelten Bedingungen aufweist, aber ein homogeneres Gefüge bildet (Schnittbilder Abb. 7.15).

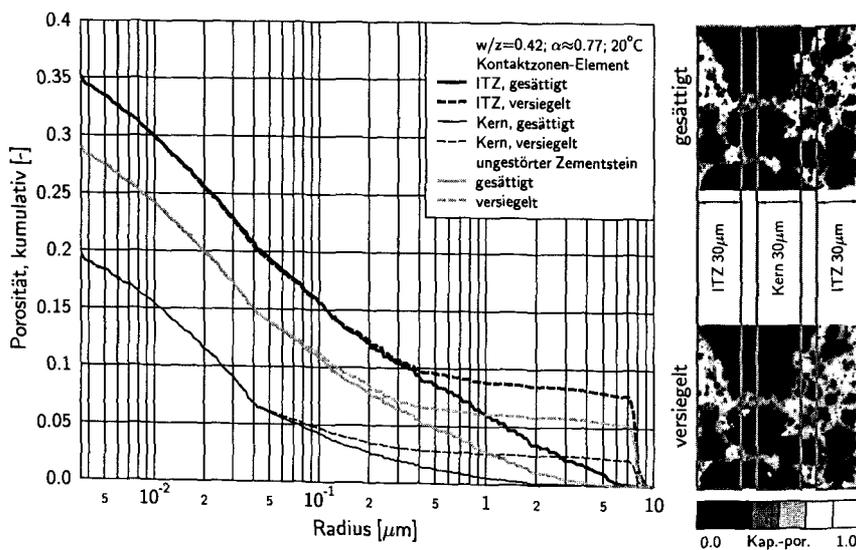


Abb. 7.15: Berechnete Porenradialverteilungen in ITZ, Kern und ungestörtem Zementstein

Die Berechnung von Porenradialverteilungen mit Hilfe der Transformation (s. Abs. 6) unterstützt diese Ergebnisse. In der Abbildung 7.15 sind die Radialverteilungen im Kern, der ITZ und vergleichend für einen ungestörten Zementstein für jeweils beide Lagerungsarten zu einem späteren Zeitpunkt dargestellt. In der Darstellung wurden gleiche Hydratationsgrade gegeneinander aufgetragen, die Zeiten sind demnach geringfügig verschieden. Vereinfachend wurden für die Kontaktzone und den Kern jeweils 30 µm breite Schichten aus dem insgesamt 112 µm breiten RVE ausgewertet. Diese Festlegung wurde in Anlehnung an die Darstellung der Kapillarporositäten in Abbildung 7.14 getroffen. Unter versiegelten Bedingungen ist stets ein Sprung bei großen Porenradien (5...10 µm) zu finden, der auf früh geleerten Poren zurückzuführen ist. Im Kern ist dieser Anteil wesentlich geringer als in der ITZ, auch die Porensumme ist dort kleiner. Der Unterschied ergibt

sich aus der zuvor geschilderten Häufung der Schrumpfporen im Randbereich und durch die Erhöhung des lokalen Zementgehaltes im Kern des Kontaktzonenelementes.

Unter gesättigten Bedingungen entfällt der Sprung bei großen Porenradien, die Radienverteilung spiegelt die homogenere Porositätsverteilung in allen Bereichen des RVE wider. Mit abnehmenden Radien nähern sich die Kurven und verlaufen schließlich deckungsgleich bis zu der jeweiligen mit dem Verfahren erkennbaren Gesamtporosität. Dies deutet darauf hin, dass mit einem gerade noch ausreichenden Wasserangebot im RVE (hier: $w/z = 0,42$; $\alpha \approx 0,77$) die bei beiden Lagerungsarten entstehenden Produktmengen vergleichbar sind, aber zu unterschiedlichen Strukturen führen.

Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Radienverteilung im Kern und der im ungestörten Zementstein auszumachen. Der lokale Wasserzementwert im Kern (0,27) ist durch den Einfluss des Randes verringert und entspricht bei dieser RVE-Größe nicht dem des ungestörten Zementsteins. Außerdem erfolgt die Verlagerung der Schrumpfporen in die ITZ, woraus sich weitergehend eine geringe Porosität erklärt. Unter versiegelten Bedingungen profitiert der Kernbereich von der Entleerung der großen Poren im Rand. Wie eine „lokale innere Nachbehandlung“ steht dem Kern das freie Wasser der ITZ zur Verfügung.

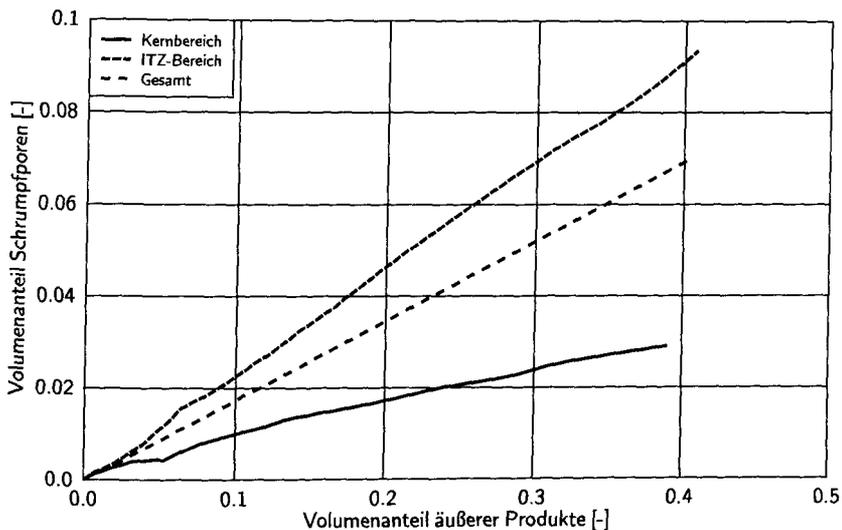


Abb. 7.16: Volumenanteile der äußeren Produkte und der Schrumpfporen an unterschiedlichen Bereichen

In der Abbildung 7.16 ist der Anteil der entleerten Schrumpfporen über den Anteil der äußeren Produkte an den betrachteten Volumen dargestellt. Das Volumen der entleerten Poren (Schrumpfporen) ist im Modell proportional zum Produktvolumen, da beide über

7 Erweiterungen und Anwendungen

den Hydratationsgrad gekoppelt sind. Dies ist entsprechend in der Gesamtbilanz des RVE zu erkennen. Im Kernbereich ist im Vergleich zum Rand ein deutlich geringeres Verhältnis von Schrumpfporen zum Produktvolumen zu erkennen. Dies ist ein Beleg für eine Produktbildung im Kern, deren zugehöriges chemisches Schwindvolumen im Randbereich zu finden ist und damit auch ein Beleg für den Entzug von freiem Wasser aus der ITZ in den Kern. Werden die Radienverteilungen von Kontaktzonenelement und des RVE mit ungestörtem Zementstein verglichen (nicht dargestellt), so ergeben sich nur geringfügig höhere Anteile größerer Radien beim Kontaktzonenelement.

Eine Frage kann mit dem Modell nicht ausreichend beantwortet werden: Profitieren die randnahen, der ITZ direkt folgenden Schichten von dem Wasserangebot der ITZ stärker durch eine geringere Schrumpfporenbildung, als die weiter entfernten Bereiche im ungestörten Zementleim? Zur Beantwortung sollten wesentlich größere RVE berechnet werden, um die Bereiche besser differenzieren zu können. Aus rechentechnischen Gründen ist dies im Rahmen dieser Arbeit nicht geschehen. Ein zweiter, wesentlicher Punkt ist der Ansatz, nachdem die Entleerung der Poren bestimmt wird. Es wird davon ausgegangen, dass sich ein Gleichgewicht rasch im gesamten RVE einstellt. Das Schwindvolumen wird daher im gesamten RVE beginnend mit den größten Porenradien verteilt. Sollen die genannten lokalen Unterschiede berücksichtigt werden, so muss das Modell um zeitabhängige Wassertransport-, -speicher- und -bindungsvorgänge auf der Mikrostrukturebene erweitert werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Die Strukturmodellierung von mineralischen Baustoffen ermöglicht die Erforschung der Einflüsse, des Verhaltens und deren Ursachen in einem virtuellen Labor. Ein Ziel ist es deshalb, die Strukturdarstellung der Modelle weitgehend zu präzisieren, um ein breites Anwendungsfeld zu gestatten. Gerade bei heterogenen Materialien, wie auch Zementstein, sind die makroskopisch feststellbaren Eigenschaften in der Mikrostruktur begründet.

Mit dem hier entwickelten Modell ist es möglich, einen großen Teil der für das Materialverhalten wichtigen Kapillarporosität im Zementstein als dreidimensionale Struktur darzustellen. Ausgehend vom Zementleim wird die Struktur in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer und den Erhärtingsbedingungen (Feuchtesättigung, Temperatur) berechnet. In der Beschreibung des Zementleims als Status zu Beginn der Hydratation werden die Ausgangsparameter, wie Partikelgrößenverteilung des Zementes, Wasserzementwert und die Neigung der Partikel zur Agglomeration, berücksichtigt. Das Hydratationsmodell wurde auf der Basis der volumetrischen Ansätze von Powers und Brownard entwickelt. Entsprechend geht die mineralische Komposition des Zementes verschmiert in die Bilanz der betrachteten Phasen ein. Diese sind: Zement, innere und äußere Produkte, Gelporosität und die gesättigte/ungesättigte Kapillarporosität.

In der Rechnung werden drei Modellprozesse gekoppelt: die Auflösung von Zement, der Transport des gelösten Zementes durch Diffusion im Porenraum und die Produktbildung im freien Porenraum. Die drei zugehörigen Freiwerte sind nur vom Zement selbst und der Prozesstemperatur abhängig. Sie stellen physikalisch interpretierbare, aber nicht direkt messbare Größen dar. Die Prozesse interagieren miteinander durch ihre Abhängigkeit von der Konzentration der Modellporenlösung und der von ihnen selbst bedingten Struktur. Die Freiwerte werden durch den Vergleich mit gemessenen zeitlichen Hydratationsgradentwicklungen kalibriert. Die sehr frühe Ruhephase wird durch eine zeitlich abklingende Blockade der reaktiven Oberfläche des Zementes im Modell realisiert. Die Berechnungen werden mittels der FEM auf einem diskreten Gitter umgesetzt.

Als direktes Rechenergebnis liegt zunächst eine räumliche Porositätsverteilung vor. Diese ist zwar an die Auflösung des FE-Systems gebunden, ordnet aber, im Gegensatz zu

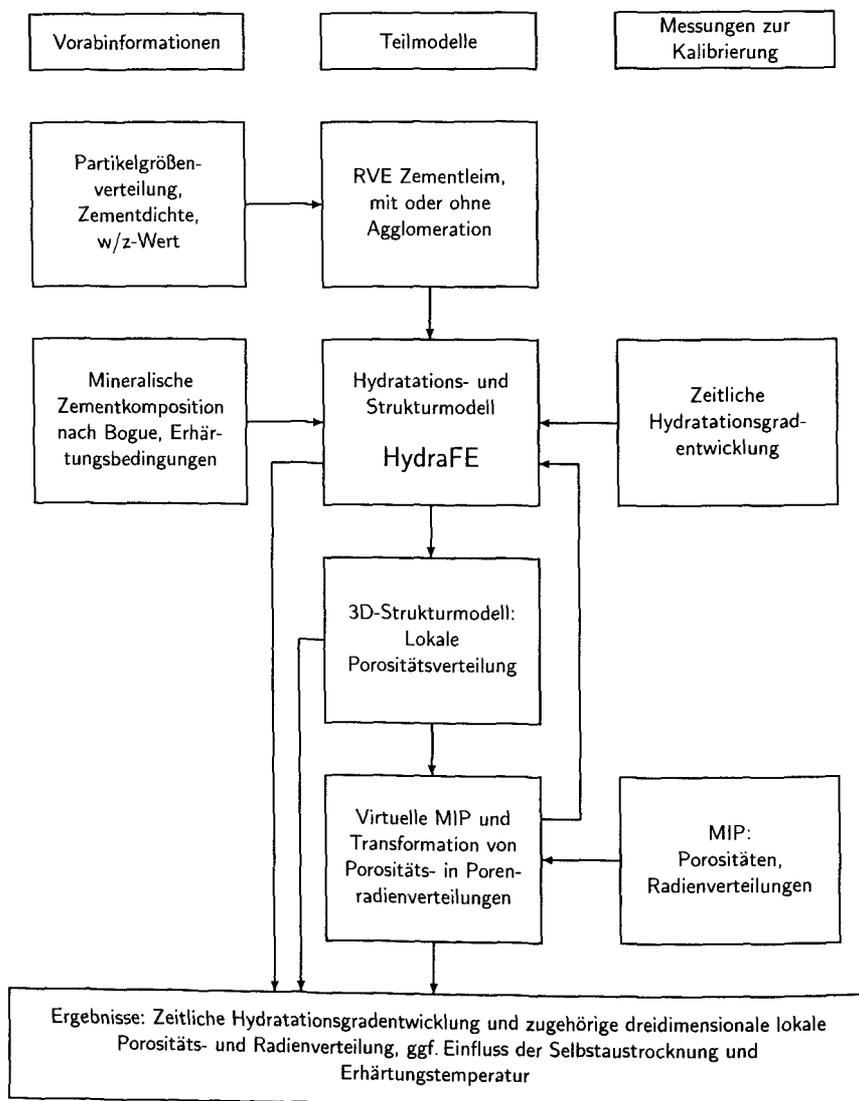


Abb. 8.1: Informationsfluss und Abfolge der Teilmodelle

existierenden Modellen, nicht streng entweder Feststoff oder Porenraum zu. So sind Einzelelemente unterschiedlicher Porosität und Phasenzusammensetzung zugelassen. Auch die Bildung kompakter, äußerer Produktschichten wird nicht vorgegeben. Das Zusammenspiel der Modellprozesse steuert die Strukturentstehung und wird rückwirkend von dieser beeinflusst. Dadurch ist die Entstehung von äußeren Produktschichten mit variabler Kapillarporosität und Ausdehnung möglich. Diese Auslegung gewährt eine genauere Darstellungsmöglichkeit der Struktur, als dies bisher möglich war und stellt zudem einen Zugewinn an Informationen dar. Die gegenseitige Beeinflussung benachbarter hydratisierender Partikel ist durch das FE-Modell implementiert. Die genaue Morphologie der z.T. auch zufällig strukturierten Hydratationsprodukte kann vom Modell nicht wiedergegeben werden. Vielmehr sind die berechneten Porositäten als eine elementweise verschmierte Eigenschaft und die Zusammensetzung der Einzelvolumen als eine Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Phasenanteils im Testpunkt bzw. -volumen zu betrachten.

Unter geänderten Erhärtungstemperaturen verlaufen die Prozesse mit anderer Effizienz und Intensität. Dadurch ergeben sich Strukturveränderungen, die den Beobachtungen anderer Autoren mit verschiedenen Methoden nicht widersprechen. Ein direkter Vergleich von berechneten Porositätsverteilungen mit gemessenen Werten ist derzeit nicht möglich, da geeignete Untersuchungsmethoden bzw. Methoden zur Datenaufbereitung und anschließenden numerischen Beschreibung fehlen. Auch aus diesem Grund wurde das Modell indirekt über die Hydratationsgradiententwicklung kalibriert.

In einer Nachlaufrechnung können aus den dreidimensionalen Porositätsverteilungen Radienverteilungen berechnet werden. Die räumliche Porositätsverteilung wird dazu in eine ebenso räumliche Radienverteilung transformiert. Dies gestattet auch die Bestimmung von Radienverteilungen aus den Porositäten der Einzelelemente oder größeren Strukturbereichen.

Die Transformation beruht auf der Zuordnung von spezifischen Radienverteilungen zu den auftretenden Einzelementporositäten des FE-Systems. Diese Zuordnung kann mit Hilfe von gemessenen Daten der Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) kalibriert werden und nutzt die Mehrinformation aus den berechneten Elementporositäten, die bei einer Diskretisierung der Form „entweder Feststoff oder Porenraum“ nicht zur Verfügung stehen würde. Die MIP wurde ausgewählt, da sie die Möglichkeit bietet, die Kapillarradien über einen weiten Bereich zu erfassen. Leider liefern die Ergebnisse der Messung streuende und z.T. verzerrte Darstellungen der Radienverteilungen. Diese Unsicherheiten liegen zum einen in der Probenvorbereitung (Trocknung) und sind zum anderen durch den Einfluss der Flaschenhalsporen bedingt. Der Einfluss der Streuung der Ergebnisse wurde mit einem empirischen Ansatz zur hydrationsgradabhängigen Beschreibung der gemessenen Radienverteilungen vermindert. Um die von den Flaschenhalsporen verursachten Verzerrungen in der Transformation zumindest teilweise zu eliminieren, wird ihr Einfluss mit Hilfe einer virtuellen MIP an der berechneten Struktur bestimmt. Er wird in der

Nachlaufrechnung korrigiert und liefert so eine teilweise entzerrte Porenradienverteilung.

Nach der Kalibrierung der Transformationsvorschrift kann diese auch im Hydratationsmodell zeitschrittweise angewandt werden. Es wurde daher möglich, das Modell auch auf versiegelte Lagerungsbedingungen zu erweitern. Durch die Kombination der Transformation von Porositäten in Porenradienverteilungen ist das Modell in der Lage, den Einfluss des chemischen Schwindens und der Entleerung der Poren infolge der Selbstaustrocknung zu bestimmen. Die Entleerung der Poren beginnt zunächst mit den größeren Radien und behindert dort die Hydratation. Infolgedessen hat die Selbstaustrocknung eine Strukturänderung zur Folge, die mit dem Modell prognostiziert wird. In einer Erweiterung wurde die Strukturbildung in der Kontaktzone (ITZ) zwischen Zuschlag und Zementstein untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen anderer Autoren und identifizieren die ITZ als einen Bereich erhöhter Porosität, mit dementsprechend größeren Porenradien, als eine Schwachstelle im Beton oder Mörtel.

Im folgenden Ausblick werden Vorschläge zur weiteren Arbeit gegeben, die das hier vorgestellte Modell direkt betreffen und sich auch weiter gefassten Zielen in der Strukturmodellierung widmen. Eine Übersicht zu den Teilmodellen und zum Informationsfluss wird in der Abbildung 8.1 gegeben. In dieser Abbildung wird der Kern des Modells – das Hydratationsmodul – mit **HydraFE** bezeichnet. Dieser Name wird in Anlehnung an „**H**ydration**s**modell auf der Basis **F**initer **E**lemente“ für das Modell gewählt.

8.2 Ausblick

Mit dem hier dargestellten Entwicklungsstand kann das Modell für die Beschreibung einiger mikrostrukturell bedingter Eigenschaften von Zementstein und Kontaktzone genutzt werden. Denkbar sind in dieser Hinsicht die Modellierung von Feuchtettransport- und auch -speichervorgängen. Dazu kann eine Ableitung von Kapillarporennetzwerken aus den räumlichen Radienverteilungen vorgenommen werden. Eine Anwendung die bereits im Abschnitt 7.1 angesprochen wurde, stellt die Vorhersage des autogenen Schwindens dar. Wesentliche Einflussgrößen liefert das Hydratationsmodell. Die Beschreibung wird auf der berechneten Struktur vorgenommen.

Dennoch ist bei künftigen Erweiterungen stets die Grundidee der Ableitung von Porenradien aus den Porositäten im Auge zu behalten. So erscheint beispielsweise die Übertragbarkeit von Modellparametern als auch der Transformationsvorschrift nach der Kalibrierung für geänderte Wasserzementwerte möglich, für geänderte Prozesstemperaturen ist dies nur bedingt gelungen. Die Transformation beruht auf Messungen mit der MIP. Die messtechnisch bedingten Unsicherheiten und die strukturellen Veränderungen der Proben durch die notwendige Vorbereitung können sich bis in die Transformationsvorschrift fort-pflanzen und so Einfluss auf die strukturbasierten, anschließenden Modellierungen haben.

Dementsprechend sind die Rechenergebnisse des Modells vor der weiteren Verwendung einzuschätzen und ggf. zu modifizieren bzw. näherungsweise zu korrigieren.

Generell ist die weitere Arbeit an einer Kalibrierung und folglich auch Validierung auf der Strukturebene anzustreben. Auch andere derzeit existierende Modelle können kaum auf der Strukturebene validiert werden. Dies liegt einerseits oft an einer durch die Zielstellung bedingten Ausrichtung und damit Einschränkung der Strukturdarstellung selbst und andererseits an der begrenzten Auswahl von geeigneten Messmethoden.

Zielführend könnte hier die Entwicklung eines Strukturmodells sein, welches in den verschiedenen Größenordnungen des (kapillaren) Porenraumes die Strukturen auf der Basis der stochastischen Geometrie beschreibt. Diese wäre nicht nur nach Meinung des Autors besonders geeignet, um dem z.T. zufälligen Charakter der Struktur gerecht zu werden. In dieses Modell können Daten aus bildgebenden Verfahren einfließen die in Übereinstimmung mit indirekten Verfahren gebracht werden, um den weiten Größenbereich mit heutigen Untersuchungsmethoden abdecken zu können. In weiteren Schritten ist auf diesem Weg auch die Einbeziehung morphologischer Merkmale der Hydratationsprodukte möglich. Die Entwicklung eines solchen Strukturmodells würde sich endgültig von der beschränkenden Vorstellung der Zylinderkapillaren lösen und so eine recht universell anwendbare Strukturdarstellung liefern. Aus dieser lassen sich in verschiedenen Größenordnungen Porositäten oder auf kleinerer Skala sogar binäre Strukturen ableiten. Sie würde auch die Kalibrierung des hier vorgestellten Modells auf der Ebene der dreidimensionalen Porositätsverteilung ermöglichen, da sie im Kern eine stochastische geometrische Strukturformulierung über Größenordnungen beinhaltet, mit denen umgekehrt Korrelationen der Porositäten kontrolliert werden können. Letzlich würde so die hier angewandte Transformation von Porositäten in Zylinderporen unnötig werden.

Die bisher geschilderten Ideen betreffen die Strukturdarstellung. Ebenso wichtig ist die genauere Kenntnis der chemischen Prozesse während der Hydratation. In dieser Arbeit wurde auf die Ansätze von Powers und Brownard zurückgegriffen, um die chemischen Aspekte nur verschmiert zu berücksichtigen. Dies gilt zunächst nur für Portlandzemente, kann und wurde zum Teil auch schon in ähnlicher Weise für andere Zemente und Zusatzstoffe modifiziert. Die Arbeiten von Powers und Brownard verdienen höchsten Respekt – gehen sie doch auf Untersuchungen zur Mitte des letzten Jahrhunderts zurück und werden bis heute erfolgreich angewandt. Dennoch sollten die neueren Modelle (z.B. CEMHYD3D), beispielsweise in Verbindung mit den zuvor geschilderten Ideen zur stochastischen Strukturbeschreibung, weiterentwickelt werden.

Bis zu einem „gut eingerichteten“ virtuellen Labor fehlen noch Instrumente und Verfahren, auf die eine zukünftige Materialforschung und -entwicklung nicht verzichten sollte. Zum Teil sind die Instrumente bereits vorhanden, es fehlen jedoch die Anpassungen, die das Zusammenspiel und die weitreichende Anwendung auf die Modellierung ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] AHRENS, Hermann ; DINKLER, Dieter: Finite-Element-Methoden Teil I / Institut für Statik der Technischen Universität Braunschweig. Braunschweig, 2006 (88-50). – Bericht
- [2] ASENCIO, Isaac ; DORADO, Fernando ; SÁNCHEZ, Paula ; LOBATO, Justo: Calculation of Kinetic Parameters for Crystallization Processes. In: *The Chemical Educator (Published on Web, Springer New York)* 7 (2002), Januar, Nr. 1
- [3] BACKE, K.R. ; LILE, O.B. ; LYOMOV, S.K.: Characterizing Curing Cement Slurries by Electrical Conductivity. In: *SPE Drilling & Completion* December (2001), S. 201–207
- [4] BATHE, Klaus-Jürgen: *Finite-Elemente-Methoden*. 2. Springer Verlag, Berlin, 2002
- [5] BENTZ, Dale P.: Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), S. 3–12
- [6] BENTZ, Dale P.: CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modelling Package. Version 2.0 / Building and Fire Research Laboratory – National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD, USA, April 2000 (6485). – NISTIR
- [7] BENTZ, Dale P.: Modeling the Microstructural Development. In: *13th ACBM/NIST Computer Modelling Workshop*. Gaithersburg, MD, USA : National Institute of Standards and Technology, 2002
- [8] BENTZ, Dale P.: Effects of Cement PSD on Porosity Percolation and Self-Desiccation. In: PERSSON, B. (Hrsg.) ; FAGERLUND, G. (Hrsg.): *Self-Desiccation and its Importance in Concrete Technology – Proceedings of 2nd International Research Seminar*, Lund, Sweden, June 18, 1999, S. 127–134
- [9] BENTZ, Dale P. ; LURA, Pietro ; ROBERTS, John W.: Mixture Proportioning for Internal Curing. In: *concrete international* 27 (2) (2005), February, S. 35–40
- [10] BENTZ, Dale P. ; SNYDER, Kenneth A. ; STUTZMAN, Paul E.: Hydration of Portland Cement: The Effects of Curing Conditions. In: *10. International Congress on the Chemistry of Cement* Bd. II. Gothenburg, Sweden, 1997

-
- [11] BENTZ, D.P. ; HANSEN, K.K.: Preliminary observations of water movement in cement pastes during curing using X-ray adsorption. In: *Cement and Concrete Research* 30 (2000), S. 1157-1168
- [12] BERRYMAN, James G.: Measurement of Spatial correlation functions using image processing techniques. In: *Journal of Applied Physics* 57 (7) (1985), S. 2374-2384
- [13] BISWAL, B. ; MANWART, C. ; HILFER, R.: Three-dimensional local porosity analysis of porous media. In: *Physica A* 255 (1998), S. 221-241
- [14] BRDIČKA, R.: *Grundlagen der physikalischen Chemie*. 5. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (Berlin), 1969
- [15] BREUGEL, Klaas van: *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. The Netherlands, Delft, TU Delft, Dissertation, November 1991
- [16] BROUWERS, H.J.H.: The Work of Powers and Brownyard revisited: Part 1. In: *Cement and Concrete Research* 34 (2004), S. 1697-1716
- [17] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. In: *American Chemical Society Journal* 60 (1938), S. 309-319
- [18] BRUNAUER, Stephen ; GREENBERG, S. A.: The Hydration of Tricalcium Silicate and β -Dicalcium Silicate at Room Temperature. In: *4. International Symposium on the Chemistry of Cement* Bd. III. Washington D.C., 1960
- [19] CATHARIN, Peter: Die Hydratationswärme und ihre Bestimmung. In: *Tonindustrie-Zeitung* 90 (1966), S. 544 ff.
- [20] CELIA, Michael A.: Models of Transport Through Soils. In: *13th ACBM/NIST Computer Modelling Workshop*. Gaithersburg, MD, USA : National Institute of Standards and Technology, 2002
- [21] CHAUBE, Rajesh P.: *Simulation of Moisture, Transport, Hydration and Microstructure Formation in Cementitious Materials*. Department of Civil Engineering, Tokyo, Japan, University of Tokyo, Dissertation, September 1996
- [22] CHENG-JÜ, Guo: Early Age Behavior of Portland Cement Paste. In: *ACI Materials Journal* 91 (1994), January-February, Nr. 1, S. 13-25
- [23] COPELAND, L. E.: Specific Volume of Evaporable Water in Hardened Portland Cement Pastes. In: *ACI Journal* 27 (April 1956), S. 863 ff.
- [24] COPELAND, L.E. ; BRAGG, R.H.: Self Dessication in Portland Cement Pastes. In: *Bulletin 52, Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association (reprinted from ASTM Bulletin 204)* (1955)

- [25] COPELAND, L.E. ; HAYES, J.C.: Porosity of Hardened Portland Cement Pastes. In: *Bulletin 68, Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association (reprinted from Journal of the American Concrete Institute No.52)* (1956)
- [26] COPELAND, L.E. ; HAYES, John C.: The Determination of Non-evaporable Water in Hardened Portland Cement Pastes. In: *Bulletin 47, Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association (reprinted from ASTM Bulletin 194)* (1953)
- [27] COPELAND, L.E. ; KANTRO, D.L.: Hydration of Portland Cement. In: *5. International Symposium on the Chemistry of Cement* Bd. II. Tokio, 1968
- [28] COPELAND, L.E. ; KANTRO, D.L. ; VERBECK, G.: Chemistry of Hydration of Portland Cement. In: *4. International Symposium on the Chemistry of Cement* Bd. III. Washington D.C., 1960
- [29] D'ALOIA, L. ; CHANVILLARD, G.: Determining the "apparent" activation energy of concrete E_a – numerical simulations of the heat of hydration of cement. In: *Cement and Concrete Research* 32 (2002), S. 1277 ff.
- [30] DIAMOND, Sidney: Mercury porosimetry – An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. In: *Cement and Concrete Research* 30 (2000), S. 1517–1525
- [31] DIEKMANN, R. ; LÜLING, R. ; MONIEN, B. ; J.SIMON: Implementierung von Simulated Annealing auf Transputer-Systemen. In: GREBE (Hrsg.) ; BAUMANN (Hrsg.): *Reihe Informatik aktuell: Parallele Datenverarbeitung mit dem Transputer*, Springer, 1991
- [32] DULLIEN, F.A.L.: *Porous Media – Fluid Transport and Pore Structure*. 2. Academic Press Inc. San Diego, 1992
- [33] EFREMOV, Dimitrii K. ; FENELONOV, Vladimir: Authenticity of pore size distributions obtained by traditional techniques. In: *Pure & Applied Chemistry* 65 (10) (1993), S. 2209–2216
- [34] ENGELN-MÜLLGES, Gisela ; REUTTER, Fritz: *Numerik-Algorithmen*. 8. VDI Verlag, Düsseldorf, 1996
- [35] ESCALANTE-GARCIA, J.J.: Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures. In: *Cement and Concrete Research* 33 (2003), S. 1883–1888
- [36] EVERETT, D. H.: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units / International Union of Pure and Applied Chemistry – Division

- of Physical Chemistry. 1971 (2001 überarbeitet von L. K. Koopal) (Appendix II – Part I). – Report
- [37] FELDMAN, R. F. ; BEAUDOIN, J. J.: Pretreatment of Hardened Hydrated Cement Pastes for Mercury Intrusion Measurements. In: *Cement and Concrete Research* 21 (1991), S. 297–308
- [38] FELDMAN, R.F. ; SEREDA, P.J.: A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. In: *Materials and Structures* 1 (Paris 1968), S. 509–519
- [39] FELDMAN, Rolf F.: Diskussion zu Kondo et al.: Kinetics and Mechanism of the Hydration of Cements. In: *5. International Symposium on the Chemistry of Cement* Bd. II. Tokio, 1968
- [40] FERRARIS, C.F. ; WITTMANN, F.H.: Shrinkage mechanisms of hardened cement paste. In: *Cement and Concrete Research* 17 (1987), S. 453–464
- [41] F.TZSCHICHHOLZ ; HERRMANN, H.J. ; ZANNI, H.: Reaction-diffusion Model for the Hydration and Setting of Cement. In: *Physical Review* E53 (1996), S. 2629–2637
- [42] GARBOCZI, E.J. ; BENTZ, D.P.: Digital Simulation of the Aggregate – Cement Paste Interfacial Transition Zone. In: *Journal of Material Research* 6 (1991)
- [43] GARBOCZI, E.J. ; BENTZ, D.P.: Digitized simulation of mercury intrusion porosimetry. In: *Advances in Cementitious Materials* Ceramics Transactions 16 (1991), S. 365–380
- [44] GARBOCZI, E.J. ; BENTZ, D.P.: Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials. In: *Journal of Material Science* 27 (1992), S. 2083–2092
- [45] GARBOCZI, E.J. ; BENTZ, D.P.: Computational Material Science of Cement-Based Materials. In: *Material Research Society Bulletin* (March 1993), S. 50–54
- [46] GARTNER, E.M. ; GAIDIS, J.M. ; GRACE, W.R.: Hydration Mechanism, I. In: SKALNY, Jan P. (Hrsg.): *Material science of concrete I*, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, OH, 1989, S. 95 ff.
- [47] GRUTZECK, M.W. ; SHI, D. ; LIU, G. ; S.KWAN: Computer Simulation of Interfacial Packing in Concrete. In: *Journal of Material Science* 28 (1993), S. 3444–3450
- [48] GUTSCH, Alex-Walter: *Stoffeigenschaften jungen Betons Versuche und Modelle*. Berlin, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Heft 495), Dissertation, 1999
- [49] HANSEN, Torben C.: Physical Composition of Hardened Portland Cement Paste. In: *ACI Journal* (May 1970), S. 404 ff.
- [50] HARIRI, Karim: *Bruchmechanisches Verhalten jungen Betons – Laser-Speckle-*

- Interferometrie und Modellierung der Rissprozesszone.* Braunschweig, TU Braunschweig, Dissertation, November 1999
- [51] HINRICHSMEYER, K. ; ABDUL-MAULA, S. ; DIEDERICH, U. ; ROSTÁSY, F.S.: Quecksilberdruckporosimetrie – Ringversuche an erhärtetem Zementstein / Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz. Braunschweig, März 1988 (Ro 288/23-1 (DFG)). – Bericht
- [52] HO, D.W.S. ; CHI, Q.Y. ; RITCHIE, D.J.: The influence of humidity and curing time on the quality of concrete. In: *Cement and Concrete Research* 19 (1989), S. 457–464
- [53] HOLLEMAN, A.F. ; WIBERG, Egon: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* 30. Walter de Gruyter Berlin, 1985
- [54] HU, Jing ; STROEVEN, Piet: Local porosity analysis of pore structure in cement paste. In: *Cement and Concrete Research* 35 (2005), S. 233–242
- [55] JACOB, Heinrich G.: *Rechnergestützte Optimierung statischer und dynamischer Systeme.* Springer Verlag, Berlin, 1982
- [56] JENNINGS, Hamlin M. ; JOHNSON, Steven K.: Simulation of Microstructure Development During the Hydration of a Cement Compound. In: *Journal of the American Ceramic Society* 69 [11] (1986), S. 790–795
- [57] JENNINGS, Hamlin M. ; TENNIS, Paul D.: Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes. In: *Journal of the American Ceramic Society* 77 [12] (1994), S. 3161–3172
- [58] JENNINGS, H.M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. In: *Cement and Concrete Research* 30 (2000), S. 101–116
- [59] JENNINGS, H.M.: Colloid Model of C-S-H and Implications to the Problem of Creep and Shrinkage. In: *Materials and Structures / Concrete Science and Technology* 37 (2004), S. 59–70
- [60] JENNINGS, H.M. ; THOMAS, J.J.: A discussion of the paper “The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials“. In: *Cement and Concrete Research* 34 (2004), S. 1959–1960
- [61] JONASSON, J.-E. ; GROTH, P. ; HEDLUND, H.: Modelling of Temperature and Moisture Field in Concrete to Study Early Age Movements as a Basis for Stress Analysis. In: *Proceedings of the International Symposium held by RILEM.* München : E & FN SPON, 1994
- [62] JUSTNES, H. ; SELLEVOLD, E.J. ; REYNIERS, B. ; LOO, D. V. ; GEMERT, A. V. ; VERBOVEN, F. ; GEMERT, D. V.: The Influence of Cement Characteristics on Che-

- mical Shrinkage. In: TAZAWA, Ei-Ichi (Hrsg.): *Autogenous Shrinkage of Concrete*, E & FN Spon, London, 1999, S. 71 ff.
- [63] KEIL, Fritz: *Zement*. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 1971
- [64] KJELLEN, Knut O.: Backscattered Electron Imaging of Cement Pastes Hydrated at Different Temperatures. In: *Cement and Concrete Research* 20 (1990), S. 308–311
- [65] KJELLEN, Knut O.: Pore Structure of Plain Cement Pastes Hydrated at Different Temperatures. In: *Cement and Concrete Research* 20 (1990), S. 927–933
- [66] KJELLEN, Knut O.: Development of Microstructures in Plain Cement Pastes Hydrated at Different Temperatures. In: *Cement and Concrete Research* 21 (1991), S. 179–189
- [67] KJELLEN, Knut O.: *Physical and Mathematical Modelling of Hydration and Hardening of Portland Cement Concrete as a Function of Time and Curing Temperature*. Trondheim, Norway, The Norwegian Institute of Technology (Division of Building Materials), Dissertation, November 1990
- [68] KJELLEN, K.O. ; B.LAGERBLAD ; H.M.JENNINGS: Hollow-shell formation – an important mode in the hydration of Portland cement. In: *Journal of Material Science* 32 (1997), S. 2921–2927
- [69] KLEBER, Will ; BAUTSCH, Hans-Joachim ; BOHM, Joachim ; KLEBER, Irmgard: *Einführung in die Kristallographie*. 17. Verlag Technik GmbH Berlin, 1990
- [70] KOENDERS, E.A.B.: Numerical modelling of self-dessication of hardening cement paste. In: *HERON* 43 (Nr. 2) (1998)
- [71] KOENDERS, E.A.B. ; VAN BREUGEL, K.: Numerical Modelling of Autogenous Shrinkage of Hardening Cement Paste. In: *Cement and Concrete Research* 27 (10) (1997), S. 1489–1499
- [72] KONDO, Renichi ; UEDA, Shunro: Kinetics and Mechanism of the Hydration of Cements. In: *5. International Symposium on the Chemistry of Cement* Bd. II. Tokio, 1968
- [73] KRAUSS, Matias: *Probabilistischer Nachweis der Wirksamkeit von Maßnahmen gegen frühe Trennrisse in massigen Betonbauteilen*. Fachbereich Bauingenieurwesen, TU Braunschweig, Dissertation, 2004
- [74] KRAUSS, Matias ; GUTSCH, Alexander-W. ; ROSTÁSY, Ferdinand S.: Modelling of Degree of Hydration on Basis of Adiabatic Heat Release (IPACS-Report-Nr. 2001:13-3). In: *Hydratationsgrad, Ultraschall – Technik zur Beschreibung der Erhärtung, Bruchmechanisches Verhalten jungen Betons* Bd. Heft 154. Braunschweig : Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig,

2001

- [75] KRAUSS, Matias ; HARIRI, Karim ; ROSTÁSY, Ferdinand S.: Non-Destructive Assessment of Mechanical Properties of Concrete at Very Early Age by Ultrasonic Techniques – Method, Results and Modelling (IPACS-Report-Nr. 2001:12-5). In: *Hydratationsgrad, Ultraschall – Technik zur Beschreibung der Erhärtung, Bruchmechanisches Verhalten jungen Betons* Bd. Heft 154. Braunschweig : Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, 2001
- [76] KRIECHBAUM, Manfred ; TRITTHART, Josef ; DEGOVICS, Gabor ; LAGGNER, Peter: Direkte Bestimmung der fraktalen inneren Struktur von erhärtendem Zement durch Röntgenkleinwinkelstreuung. In: *Zement und Beton* 34(4) (1989), S. 159–163
- [77] KRUS, Martin: *Feuchttransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe. Theoretischen Grundlagen und neue Meßtechniken*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation, 1995
- [78] LAUBE, Martin: *Werkstoffmodell zur Berechnung von Temperaturspannungen in massigen Betonbauteilen im jungen Alter*. Braunschweig, TU Braunschweig, Dissertation, Mai 1990
- [79] LIAO, Kuo-Yu ; CHANG, Ping-Kun ; PENG, Yaw-Nan ; YANG, Chih-Chang: A Study on Characteristics of Interfacial Transition Zone in Concrete. In: *Cement and Concrete Research* 34 (2004), S. 977–989
- [80] LOCHER, F.W.: Chemie des Zements und der Hydratationsprodukte. In: WISCHERS, G. (Hrsg.): *Zementaschenbuch 1984*, Verein Deutscher Zementwerke e.V. Düsseldorf, 1984, S. 49 ff.
- [81] LOCHER, F.W. ; RICHARTZ, W. ; SPRUNG, S.: Erstarren von Zement. In: *Zement-Kalk-Gips* 10 (1976), S. 435 ff.
- [82] LURA, Pietro ; JENSEN, Ole M.: Discussion of the paper 'On the measurement of free deformation of early age cement paste and concrete' by Ø.Bjøntegaard, T.A.Hammer and E.J.Sellevoll, *Cement & Concrete Composites*, 2004, 26, 427-435. In: *Cement and Concrete Research* 27 (7-8) (2005), S. 854–856
- [83] LURA, Pietro ; JENSEN, Ole M. ; BREUGEL, Klaas van: Autogenous Shrinkage in High-performance Cement Paste: An Evaluation of Basic Mechanisms. In: *Cement and Concrete Research* 33 (2003), S. 223–232
- [84] MAEKAWA, Koichi ; ISHIDA, Tetsuya ; KISHI, Toshiharu: Multi-scale Modeling of Concrete Performance. In: *Journal of Advanced Concrete Technology* 1 (2003), July, Nr. 2, S. 91–126
- [85] MANWART, C. ; TORQUATO, S. ; HILFER, R.: Stochastic reconstruction of sand-

- stones. In: *Physical Review E* 62 (1) (2000), S. 893–899
- [86] MEEKS, Kenneth W. ; CARINO, Nicholas J.: Curing of High-Performance Concrete: Report of the State-of-the-Art / Building and Fire Research Laboratory – National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD, USA, März 1999 (6295). – NISTIR
- [87] MEHTA, P.K. ; MANMOHAN, D.: Pore size distribution and permeability of hardened cement pastes. In: *7. International Congress on the Chemistry of Cement* Bd. III. Paris, 1980
- [88] MENG, Birgit: *Charakterisierung der Porenstruktur im Hinblick auf die Interpretation von Feuchtetransportvorgängen*. Aachen, RWTH Aachen, Dissertation, 1993
- [89] MEYER, Henry I.: Pore Distribution in Porous Media. In: *Journal of Applied Physics* 24 (5) (1953), S. 510–512
- [90] MOORE, A.E.: Structure and composition of compounds in some fully hydrated cement pastes. In: *7. International Congress on the Chemistry of Cement* Bd. III. Paris, 1980
- [91] NEUBAUER, Christopher M. ; YANG, Ming ; JENNINGS, Hamlin M.: Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Effects of Admixtures. In: *Adv. Cem. Bas. Mat.* 8 (1998), S. 17–27
- [92] NEVILLE, A. M.: *Properties of Concrete*. 2. Pitman Publishing (London), 1973 (reprint 1977)
- [93] NONAT, André: The structure and stoichiometry of CSH. In: *Cement and Concrete Research* 34 (2004), S. 1521–1528
- [94] ODLER, Ivan: Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: HEWLETT, P.C. (Hrsg.): *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998, S. 241 ff.
- [95] ODLER, Ivan: The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials. In: *Cement and Concrete Research* 33 (2003), S. 2049–2056
- [96] ODLER, Ivan ; KÖSTER, H.: Investigation on the structure of fully hydrated Portland cement and tricalcium silicate pastes. III. Specific surface area and permeability. In: *Cement and Concrete Research* 21 (1991), S. 975–982
- [97] ODLER, Ivan ; RÖSSLER, M.: Investigation on the structure of fully hydrated Portland cement and tricalcium silicate pastes. II. Effect of pore structure and degree of hydration. In: *Cement and Concrete Research* 15 (1985), S. 401–410
- [98] PARROTT, L.J. ; KILLOH, D.C. ; PATEL, R.G.: Cement hydration under partially saturated curing conditions. In: *8. International Congress on the Chemistry of*

Cement Bd. III. Rio de Janeiro, 1986

- [99] PATEL, R. G. ; PARROTT, L. J. ; MARTIN, J. A. ; KILLOH, D. C.: Gradients of Microstructure and Diffusion Properties in Cement Paste Caused by Drying. In: *Cement and Concrete Research* 15 (1985), S. 343–356
- [100] PING, Xie ; BEAUDOIN, J.J. ; BROUSSEAU, R.: Effect of Aggregate Size on Transition Zone Properties at the Portland Cement Paste Interface. In: *Cement and Concrete Research* 21 (6) (1991), S. 999–1005
- [101] POWERS, T.C. ; BROWNYARD, T.L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. In: *Bulletin 22, Research Laboratories of the Portland Cement Association (reprinted from Journal of the American Concrete Institute)* 43 (1947), S. Part 1–9
- [102] PRESS, William H. ; TEUKOLSKY, Saul A. ; VETTERLING, William T. ; FLANNERY, Brian P.: *Numerical Recipes in C++*. 2. Cambridge University Press, Cambridge, 2002
- [103] RICHARTZ, W. ; LOCHER, F.W.: Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung von Calciumsilicathdraten und zum Gefüge des Zementsteins. In: *Zement-Kalk-Gips* 9 (1965), S. 449 ff.
- [104] ROY, D.M. ; BROWN, P.W. ; SHI, D. ; SCHEETZ, B.E. ; MAY, W.: Concrete Microstructure, Porosity and Permeability / Strategic Highway Research Program – National Academy of Sciences. Washington, DC, 1993. – SHRP-C-628
- [105] SCHLÜSSLER, K.H.: Mathematical Modeling of the Kinetics of Binder Hardening. In: *Cement and Concrete Research* 16 (1986), S. 215–226
- [106] SCHULSON, Erland M.: Ice Damage to Concrete / Dartmouth College. Hanover, New Hampshire, April 1998. – Special Report 98-6
- [107] SCRIVENER, Karen L.: The Microstructure of Concrete. In: SKALNY, Jan P. (Hrsg.): *Material science of concrete I*, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, OH, 1989, S. 127 ff.
- [108] SCRIVENER, Karen L. ; PRATT, Peter L.: Characterisation of interfacial microstructure. In: MASO, J. C. (Hrsg.): *Interfacial Transition Zone in Concrete*, E & FN Spon, London, 1996, S. 3–17
- [109] SHI, Dexiang ; WINSLOW, Douglas N.: Contact Angle and Damage during Mercury Intrusion into Cement Paste. In: *Cement and Concrete Research* 15 (1985), S. 645–654
- [110] SNYDER, K.A.: The relationship between the formation factor and the diffusion coefficient of porous materials saturated with concentrated electrolytes: theoretical

- and experimental considerations. In: *Concrete Science and Engineering* 3 (2001), S. 216–224
- [111] STARK, Jochen ; WICHT, Bernd: *Dauerhaftigkeit von Beton*. Schriften der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, Heft 100, 1995
- [112] STAUFFER, Dietrich ; AHARONY, Amnon: *Perkolationstheorie – Eine Einführung*. 1. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1995
- [113] STEFFENS, Alexander: *Modellierung von Karbonatisierung und Chloridbindung zur numerischen Analyse der Korrosionsgefährdung der Betonbewehrung*. Fachbereich Bauingenieurwesen, TU Braunschweig, Dissertation, April 2000
- [114] STOFFEL, Alexander: *Finite Elemente und Wärmeleitung – Eine Einführung*. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1992
- [115] STROEVEN, Martijn: *Discrete Numerical Modelling of Composite Materials*, TU Delft, Dissertation, November 1999
- [116] TAYLOR, H.F.W.: *Cement chemistry*. 2. Thomas Telford Publishing London, 1997
- [117] TAZAWA, Ei-Ichi: *Autogenous Shrinkage of Concrete*. 1. E & FN Spon (London), 1999
- [118] THOMAS, Jeffrey J. ; JENNINGS, Hamlin M.: Effect of Heat Treatment on the Pore Structure and Drying Shrinkage Behaviour of Hydrated Cement Paste. In: *Journal of the American Ceramic Society* 85 [9] (2002), S. 2293–2298
- [119] THOMAS, Jeffrey J. ; JENNINGS, Hamlin M. ; ALLEN, Andrew J.: The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques. In: *Concrete Science and Engineering* 1 (1999), S. 45–64
- [120] THOMAS, J.J. ; JENNINGS, H.M. ; ALLEN, A.J.: The Surface Area of Cement Paste as Measured by Neutron Scattering - Evidence for Two C-S-H Morphologies. In: *Cement and Concrete Research* 28 (1998), S. 897–905
- [121] UNKNOWN: *Zeta-Potential: A Complete Course in 5 Minutes* / Zeta-Meter Inc. Staunton, USA, . – Forschungsbericht
- [122] Verein Deutscher Zementwerke: *Zement-Taschenbuch 2002*. Verlag Bau+Technik Düsseldorf. 2002
- [123] VÖLKL, J.J. ; BEDDOE, R.E. ; SETZER, M.J.: The specific surface of hardened cement paste by small-angle X-ray scattering – Effect of moisture content and chlorides. In: *Cement and Concrete Research* 17 (1987), S. 81–88
- [124] VOČKA, Radim ; GALLÉ, Christophe ; DUBOIS, Marc ; LOVERA, Patrick: Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes – Theory and

- experiment. In: *Cement and Concrete Research* 30 (2000), S. 521–527
- [125] WIHLER, Horst-Dieter: Der Einfluss der Temperatur auf die Festigkeitsentwicklung bei Mörteln und Betonen. In: *beton* 5 (2003), S. 240 ff.
- [126] WINSLOW, Douglas: The Fractal Nature of the Surface of Cement Paste. In: *Cement and Concrete Research* 15 (1985), S. 817–824
- [127] WINSLOW, Douglas: The Fractal Arrangement of Hydrated Cement Paste. In: *Cement and Concrete Research* 25 (1995), S. 147–156
- [128] WÖLK, Hans-Jörg: *Katalytisch-induzierte Änderungen der Morphologie von Kupferkatalysatoren*. Fakultät II der Mathematik und Naturwissenschaften, Berlin, TU Berlin, Dissertation, 2002
- [129] YANG, Ming ; NEUBAUER, Christopher M. ; JENNINGS, Hamlin M.: Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Review and Results from Paste. In: *Adv. Cem. Bas. Mat.* 5 (1997), S. 1–7
- [130] YE, G. ; BREUGEL, K. van ; FRAAIJ, A.L.A.: Three-dimensional Microstructure Analysis of Numerically Simulated Cementitious Materials. In: *Cement and Concrete Research* 33 (2003), S. 215–222
- [131] YEONG, C.L.Y. ; TORQUATO, S.: Reconstructing random media. In: *Physical Review E* 57 (1) (1998), S. 495–506
- [132] ZHENG, Jian J. ; LI, Chun Q. ; ZHOU, Xin Z.: Characterization of Microstructure of Interfacial Transition Zone in Concrete. In: *ACI Materials Journal* 102 (4) (2005), July-August, S. 265–271

VERZEICHNIS DER BISHER IN DER SCHRIFTENREIHE DES IBMB ERSCHIENENEN HEFTE (ISSN 1439-3875)

In der Schriftenreihe "Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig - ISSN 0178-5796 (Heft 1 bis 16 als "Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig", Heft 17 bis 39 als "Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig") sind bisher die nachfolgend aufgeführten Hefte erschienen.

Sie können bezogen werden von:

Institut für Baustoffe,
Massivbau und Brandschutz
der Technischen Universität Braunschweig
Bibliothek
Beethovenstraße 52
38106 Braunschweig

Tel. (05 31) 3 91-54 54
Fax (05 31) 3 91-5900
E-Mail o.dienelt@tu-bs.de

oder über jede Buchhandlung.

Kosten:
Je nach Umfang zwischen € 7 und € 30
(zuzüglich Versandkosten)

Das aktuelle Verzeichnis unter:
www.ibmb.tu-bs.de (→ Bibliothek)

Vergriffene Hefte können als Kopien gegen Erstattung der Kopierkosten bezogen werden.

Heft 1:

Deters, R.: Über das Verdunstungsverhalten und den Nachweis öligler Holzschutzmittel. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1962; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1962

Heft 2:

Kordina, K.: Das Verhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbauteilen unter Feuerangriff. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1963; Sonderdruck aus: Beton 13(1962), S. 11-18, 81-84

Heft 3:

Eibl, J.: Zur Stabilitätsfrage des Zweigelenkbogens mit biegeweichem Zugband und schlaffen Hängestangen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1963; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1963

Heft 4:

Kordina, K.; Eibl, J.: Ein Verfahren zur Bestimmung des Vorspannverlustes infolge Schlupf in der Verankerung. Zur Frage der Temperaturbeanspruchung von kreiszylindrischen Stahlbetonsilos. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1964; Sonderdruck aus: Beton- und Stahlbetonbau 58(1963), S. 265-268; 59(1964), S. 1-11

Heft 5:

Ertingshausen, H.: Über den Schalungsdruck von Frischbeton. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1965; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1965

Heft 6:

Waubke, N.V.: Transportphänomene in Betonporen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1966; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1968

Heft 7:

Ehm, H.: Ein Beitrag zur rechnerischen Bemessung von brandbeanspruchten balkenartigen Stahlbetonbauteilen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1967; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1967

Heft 8:

Steinert, J.: Möglichkeiten der Bestimmung der kritischen Last von Stab- und Flächen-tragwerken mit Hilfe ihrer Eigenfrequenz. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1967; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1967

Heft 9:

Lämmke, A.: Untersuchungen an dämm-schichtbildenden Feuerschutzmitteln. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1967; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1967

Heft 10:

Rafla, K.: Beitrag zur Frage der Kippstabilität aufgehängter Träger. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1968; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1968

Heft 11:

Ivanyi, G.: Die Traglast von offenen, kreisförmigen Stahlbetonquerschnitten: Brazier-Effekt. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1968; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1968

Heft 12:

Meyer-Ottens, C.: Brandverhalten verschiedener Bauplatten aus Baustoffen der Klassen A und B. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1969

Heft 13:

Fuchs, G.: Zum Tragverhalten von kreisförmigen Doppelsilos unter Berücksichtigung der Eigensteifigkeit des Füllgutes. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1968; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1968

Heft 14:

Meyer-Ottens, C.: Wände aus Holz und Holzwerkstoffen unter Feuerangriff. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1970; Sonderdruck aus: Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung, H.56(1969)

Heft 15:

Lewandowski, R.: Beurteilung von Bauwerksfestigkeiten anhand von Betongüteküwürfeln und -bohrproben. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1970; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1970

Heft 16:

Neubauer, F.-J.: Untersuchungen zur Frage der Rissesicherung von leichten Trennwänden aus Gips-Wandbauplatten. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Hochschule Braunschweig, 1970; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1969

Heft 17:

Meyer-Ottens, C.; Kordina, K.: Gutachten über das Brandverhalten von Bauteilen aus dampfgehärtetem Gasbeton: aufgestellt für den Fachverband Gasbetonindustrie. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1970

Heft 17:

Meyer-Ottens, C.; Kordina, K.: Gutachten über das Brandverhalten von Bauteilen aus dampfgehärtetem Gasbeton. Erw. Neuaufl. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974

Heft 18:

Bödeker, W.: Die Stahlblech-Holz-Nagelverbindung und ihre Anwendung: Grundlagen und Bemessungsvorschläge. Braunschweig. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1971; Zugl.: Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1971, ISBN 3-89288-057-3

Heft 19:

Meyer-Ottens, C.: Bauaufsichtliche Brandschutzvorschriften: Beispiele für ihre Erfüllung bei Wänden, Brandwänden und Decken. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1971

Heft 20:

Liermann, K.: Das Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonbrückenpfeilern mit Rollenlagern. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1972; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1972, ISBN 3-89288-056-5

Heft 22:

Nürnberg, U.: Zur Frage des Spannungsrißkorrosionsverhaltens kohlenstoffarmer Betonstähle in Nitratlösungen unter Berücksichtigung praxisnaher Verhältnisse. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1972; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1972, ISBN 3-89288-054-9

Heft 23:

Meyer-Ottens, C.: Zur Frage der Abplatzungen an Betonbauteilen aus Normalbeton bei Brandbeanspruchung. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1972; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1972

Heft 24:

El-Arousy, T.H.: Über die Steinkohlenflugasche und ihre Wirkung auf die Eigenschaften von Leichtbeton mit geschlossenem Gefüge im frischen und festen Zustand. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1973; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1973, ISBN 3-89288-053-0

Heft 25:

Rieche, G.: Mechanismen der Spannungs-korrosion von Spannstählen im Hinblick auf ihr Verhalten in Spannbetonkonstruktionen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1973; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1973, ISBN 3-89288-052-2

Heft 26:

Tennstedt, E.: Beitrag zur rechnerischen Ermittlung von Zwangsschnittgrößen unter Berücksichtigung des wirklichen Verformungsverhaltens des Stahlbetons. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1974, ISBN 3-89288-051-4

Heft 27:

Schneider, U.: Zur Kinetik festigkeitsmindernder Reaktionen in Normalbetonen bei hohen Temperaturen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1973; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1973

Heft 28:

Neisecke, J.: Ein dreiparametrisches, komplexes Ultraschall-Prüfverfahren für die zerstörungsfreie Materialprüfung im Bauwesen. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1974, ISBN 3-89288-050-6

Heft 29:

Kordina, K.; Maack, P.; Hjorth, O.: Traglastermittlung an Stahlbeton-Druckgliedern. Schlußbericht (AIF-Nr. 956). Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974, ISBN 3-89288-048-4

Heft 30:

Eibl, J.; Ivanyi, G.: Berücksichtigung der Torsionssteifigkeit von Randbalken bei Stahlbetondecken. Schlußbericht, Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974

Heft 31:

Kordina, K.; Janko, B.: Stabilitätsnachweise von Rahmensystemen im Stahlbetonbau. Schlußbericht (AIF-Nr. 1388), Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1974, ISBN 3-89288-049-2

Heft 32:

Hjorth, O.: Ein Beitrag zur Frage der Festigkeiten und des Verbundverhaltens von Stahl und Beton bei hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1976; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1975

Heft 33:

Klingsch, W.: Traglastberechnung instationär thermisch belasteter schlanker Stahlbetondruckglieder mittels zwei- und dreidimensionaler Diskretisierung. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1976; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1976

Heft 34:

Djamous, F.: Thermische Zerstörung natürlicher Zuschlagstoffe im Beton. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1977

Heft 35:

Haksever, A.: Zur Frage des Trag- und Verformungsverhaltens ebener Stahlbetonrahmen im Brandfall. Braunschweig. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1977

Heft 36:

Storkebaum, K.-H.: Ein Beitrag zur Traglastermittlung von vierseitig gelagerten Stahlbetonwänden. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1977, ISBN 3-89288-045-X

Heft 37:

Bechtold, R.: Zur thermischen Beanspruchung von Außenstützen im Brandfall. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1977, ISBN 3-89288-046-8

Heft 38:

Steinert, J.: Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesbeton aus dem Wassereindringverhalten. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1977; Unveränderter Nachdruck der Erstveröffentlichung Bad Honnef, Osang, 1977 (Zivilschutzforschung, Bd. 7)

Heft 39:

Weiß, R.: Ein haufwerkstheoretisches Modell der Restfestigkeit geschädigter Betone. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1978; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1978, ISBN 3-89288-047-6

Heft 40:

Alda, W.: Zum Schwingkriechen von Beton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1978; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1978, ISBN 3-89288-035-2

Heft 41:

Teutsch, M.: Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbalken mit rechteckigem Querschnitt unter kombinierter Beanspruchung aus Biegung, Querkraft und Torsion. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1979; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1979, ISBN 3-89288-036-0

Heft 42:

Schneider, U.: Ein Beitrag zur Frage des Kriechens und der Relaxation von Beton unter hohen Temperaturen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1979; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1979

Heft 43:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Veröffentlichungen 1967 bis 1979. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1979, ISBN 3-89288-037-9

Heft 44:

Kordina, K.; Fröning, H.: Druckmessungen in Silozellen mit einer neu entwickelten Sonde. Abschlußbericht, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1979, ISBN 3-89288-038-7

Heft 45:

Henke, V.: Ein Beitrag zur Zuverlässigkeit frei gelagerter Stahlbetonstützen unter genormter Brandeinwirkung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1980; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1980

Heft 46:

Schneider, U.; Haksever, A.: Wärmebilanzrechnungen für Brandräume mit unterschiedlichen Randbedingungen (Teil 1). Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1980

Heft 47:

Walter, R.: Partiiell brandbeanspruchte Stahlbetondecken: Berechnung des inneren Zwanges mit einem Scheibenmodell. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1981; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1981, ISBN 3-89288-039-5

Heft 48:

Svensvik, B.: Zum Verformungsverhalten gerissener Stahlbetonbalken unter Einschluß der Mitwirkung des Betons auf Zug in Abhängigkeit von Last und Zeit. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1981; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1981, ISBN 3-89288-040-9

Heft 49:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Veröffentlichungen 1967 bis 1981. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1981, ISBN 3-89288-041-7

Heft 50:

Ojha, S.K.: Die Steifigkeit und das Verformungsverhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbalken unter kombinierter Beanspruchung aus Torsion, Biegemoment, Querkraft und Axialkraft. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-042-5

Heft 51:

Henke, V.: Zusammenstellung und Anwendung Bayes'scher Verfahren bei der Stichprobenbeurteilung. Projekt D1 des SFB 148. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-043-3

Heft 52:

Haksever, A.: Stahlbetonstützen mit Rechteckquerschnitten bei natürlichen Bränden. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982; Zugl.: Habil.-Schr., Technische Universität Istanbul, 1982, ISBN 3-89288-044-1

Heft 53:

Weber, V.: Untersuchung des Reiß- und Verformungsverhaltens segmentärer Spannbetonbauteile. Braunschweig. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-017-4

Heft 54:

Ranisch, E.-H.: Zur Tragfähigkeit von Verklebungen zwischen Baustahl und Beton: geklebte Bewehrung. Unveränderter Nachdruck der Ausgabe 1982. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-010-7

Heft 55:

Wiedemann, G.: Zum Einfluß tiefer Temperaturen auf Festigkeit und Verformung von Beton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982

Heft 56:

Timm, R.: Ein geometrisch und physikalisch nichtlineares Rechenmodell zur optimalen Biegebemessung ebener Stahlbetonrahmen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1982; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982, ISBN 3-89288-018-2

Heft 57:

Diederichs, U.: Untersuchungen über den Verbund zwischen Stahl und Beton bei hohen Temperaturen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1983; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1983, ISBN 3-89288-019-0

Heft 58:

Schneider, U.: Wärmebilanzrechnungen in Verbindung mit Versuchen in Brandräumen (Teil 2). Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1983, ISBN 3-89288-020-4

Heft 59:

Dobbernack, R.: Wärmebilanzrechnungen in Brandräumen unter Berücksichtigung der Mehrzonenmodellbildung (Teil 3). Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1983, ISBN 3-89288-021-2

Heft 60:

Hillger, W.: Verbesserungen und Erweiterungen von Ultraschallprüfverfahren zur zerstörungsfreien Fehlstellen- und Qualitätskontrolle von Betonbauteilen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1983; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1983, ISBN 3-89288-014-X

Heft 61:

Blume, F.: Zur Wirklichkeitsnähe der Lastannahmen in Silovorschriften für Zellen aus Stahlbeton und Spannbeton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1984; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1984, ISBN 3-89288-013-1

Heft 62:

Nölting, D.: Das Durchstanzen von Platten aus Stahlbeton : Tragverhalten, Berechnung, Bemessung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1984; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1984, ISBN 3-89288-012-3

Heft 63:

Wesche, J.: Brandverhalten von Stahlbetonplatten im baupraktischen Einbauzustand. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-009-3

Heft 64:

Droese, S.: Untersuchungen zur Technologie des Gleitschalungsbaus. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-000-X

Heft 65:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Forschungsarbeiten 1978 - 1983. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1984, ISBN 3-89288-001-8

Heft 66:

Hegger, J.: Einfluß der Verbundart auf die Grenztragfähigkeit von Spannbetonbalken. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-002-6

Heft 67:

Kepp, B.: Zum Tragverhalten von Verankerungen für hochfeste Stäbe aus Glasfaser-verbundwerkstoff als Bewehrung im Spannbetonbau. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-003-4

Heft 68:

Sager, H.: Zum Einfluß hoher Temperaturen auf das Verbundverhalten von einbetonierten Bewehrungsstäben. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1985; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1985, ISBN 3-89288-004-2

Heft 69:

Haß, R.: Zur praxisgerechten brandschutztechnischen Beurteilung von Stützen aus Stahl und Beton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-005-0

Heft 70:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: 17. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, März 1986, Kurzfassungen der Beiträge. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-006-9

Heft 71:

Ehm, C.: Versuche zur Festigkeit und Verformung von Beton unter zweiachsender Beanspruchung und hohen Temperaturen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-007-7

Heft 72:

Hartwich, K.: Zum Riß- und Verformungsverhalten von Stahlfaserverstärkten Stahlbetonstäben unter Längszug. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-008-5

Heft 73:

Scheuermann, J.: Zum Einfluß tiefer Temperaturen auf Verbund und Rißbildung von Stahlbetonbauteilen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-011-5

Heft 74:

Hinrichsmeyer, K.: Strukturorientierte Analyse und Modellbeschreibung der thermischen Schädigung von Beton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-015-8

Heft 75:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Fachseminar Neue Bemessungsregeln durch Änderung der Stahlbeton- und Spannbetonvorschriften DIN 1045, DIN 4227, Juni 1986, Kurzfassungen der Beiträge. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1986, ISBN 3-89288-022-0

Heft 76:

Budelmann, H.: Zum Einfluß erhöhter Temperaturen auf Festigkeit und Verformung von Beton mit unterschiedlichen Feuchtegehalten. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-016-6

Heft 77:

Großmann, F.: Spannungen und bruchmechanische Vorgänge im Normbeton unter Zugbeanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-023-9

Heft 78:

Rohling, A.: Zum Einfluß des Verbundkriechens auf die Rißbreitenentwicklung sowie auf die Mitwirkung des Betons zwischen den Rissen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-024-7

Heft 79:

Henning, W.: Zwangrißbildung und Bewehrung von Stahlbetonwänden auf steifen Unterbauten. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-025-5

Heft 80:

Richter, E.: Zur Berechnung der Biegetragfähigkeit brandbeanspruchter Spannbetonbauteile unter Berücksichtigung geeigneter Vereinfachungen für die Materialgesetze. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-026-3

Heft 81:

Kiel, M.: Nichtlineare Berechnung ebener Stahlbetonflächentragwerke unter Einfluß von Brandbeanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1987; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987, ISBN 3-89288-027-1

Heft 82:

Konietzko, A.: Polymerspezifische Auswirkungen auf das Tragverhalten modifizierter zementgebundener Betone (PCC). Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1988; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988, ISBN 3-89288-028-X

Heft 83:

Grzeschkowitz, R.: Zum Trag- und Verformungsverhalten schlanker Stahlbetonstützen unter besonderer Berücksichtigung der schiefen Biegung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1988; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988, ISBN 3-89288-030-1

Heft 84:

Wiese, J.: Zum Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonplatten unter partieller Brandbeanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1988; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988, ISBN 3-89288-031-X

Heft 85:

Rudolph, K.: Traglastberechnung zweiachsig biegebeanspruchter Stahlbetonstützen unter Brandeinwirkung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1988; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988, ISBN 3-89288-032-8

Heft 86:

Kordina, K.; Meyer-Ottens, C.; Noack, I.: Einfluß der Eigenbrandlast auf das Brandverhalten von Bauteilen aus brennbaren Baustoffen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1989, in Vorbereitung, ISBN 3-89288-058-1

Heft 87:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz: Forschungsarbeiten 1984 - 1989. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1989, ISBN 3-89288-034-4

Heft 88:

Grossert, E.: Untersuchungen zum Tragverhalten von Massivbrücken mit zweizelligem Kastenquerschnitt. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1989; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1989, ISBN 3-89288-059-X

Heft 89:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Weiterbildungsseminar "Bauen in Europa", 15.-16. November 1990 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-063-8

Heft 90:

Falkner, H.; Teutsch, M.; Claußen, T.; Voß, K.-U.: Vorspannung im Hochbau. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1991, ISBN 3-89288-064-6

Heft 91:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Fachtagung Spannbeton im Hoch- und Industriebau, Kurzreferate, 1991, ISBN 3-89288-065-4

Heft 92:

Heins, T.: Simulationsmodell zur sicherheitstechnischen Beurteilung der Rauchausbreitung in ausgedehnten Räumen. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1991; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, ISBN 3-89288-066-2

Heft 93:

Hagen, E.: Zur Prognose des Gefährdungspotentials von Raumbränden. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1992; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1991, ISBN 3-89288-072-7

Heft 94:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Fachseminar "Instandsetzung und Ertüchtigung von Massivbauten", 14.-15. November 1991 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-068-9

Heft 95:

Qualitätssicherung im Bauwesen, VMPA-Tagung 1992, 25.-26.06.1992, Tagungsbericht, ISBN 3-89288-071-9

Heft 96:

Weiterbildungsseminar "Brandschutz im Industriebau", 30.09.1992 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-070-0

Heft 97:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Fachseminar "Neue Technologien im Bauwesen", 12.-13.11.1992 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-073-5

Heft 98:

Gunkler, E.: Verstärkung biegebeanspruchter Mauerwerkswände durch bewehrte Ergänzungsschichten. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1992, ISBN 3-89288-074-3

Heft 99:

Dorn, T.: Zur Berechnung des Tragverhaltens brandbeanspruchter Tragwerke in Verbundbauweise unter besonderer Berücksichtigung der Träger-Stützen-Anschlüsse. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993; Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1992, ISBN 3-89288-075-1

Heft 100:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Fachseminar "Stahlfaserbeton", 04.03.1993 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-076-X

Heft 101:

Falkner, H.; Teutsch, M.: Vergleichende Untersuchungen an unbewehrten und stahlfaserbewehrten Industriefußböden. Forschungsbericht, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-077-8

Heft 102:

Falkner, H.; Teutsch, M.: Comparative studies of plain and steel fiber reinforced concrete industrial ground slabs. Forschungsbericht, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-078-6

Heft 103:

Braunschweiger Brandschutz-Tage 1993: Fachseminar Brandschutz - Forschung und Praxis. 06.-07.10.1993, Kurzreferate, ISBN 3-89288-079-4

Heft 104:

Thienel, K.-C.: Festigkeit und Verformung von Beton bei hoher Temperatur und biaxialer Beanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1993

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-080-8

Heft 105:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Braunschweiger Bauseminar 1993 "Dauerhafte Bauwerke aus Faserbeton", 11.-12.11.1993 in Braunschweig, Kurzreferate, ISBN 3-89288-081-6

Heft 106:

Neuentwicklungen im baulichen Brandschutz. Dr. Meyer-Ottens 60 Jahre; Fachseminar 18.03.1994 in Braunschweig, ISBN 3-89288-085-9

Heft 107:

Bunte, D.: Zum karbonatisierungsbedingten Verlust der Dauerhaftigkeit von Außenbauteilen aus Stahlbeton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994
Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-086-7

Heft 108:

Holzenkämpfer, P.: Ingenieurmodell des Verbundes geklebter Bewehrung für Betonbauteile. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994
Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1994, ISBN 3-89288-087-5

Heft 109:

Forschungsarbeiten 1990 - 1994. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994, ISBN 3-89288-088-3

Heft 110:

Falkner, H.; Teutsch, M.; Rohde, S.: Untersuchung der Schubtragfähigkeit und der Wasserundurchlässigkeit von Arbeitsfugen unter Verwendung von Stremaform-Abschalelementen.

Falkner, H.; Teutsch, M.; Claußen, T.: Schubtragfähigkeit des Vergußbetons zwischen Köcher-, Block oder Hülsenfundamenten und Stützenfuß bei unterschiedlich profilierten Betonoberflächen.

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994, ISBN 3-89288-089-1

Heft 111:

Voß, K.-U.: Zum Trag- und Verformungsverhalten bei Schwellbeanspruchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1994

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1993, ISBN 3-89288-090-5

Heft 112:

Weiterbildungsseminar Brandschutz bei Sonderbauten: 05./06.10.1994 in Braunschweig; Kurzreferate, 1994, ISBN 3-89288-092-1

Heft 113:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Aus der Forschung in die Praxis: 10./11.11.1994; Braunschweiger Bauseminar 1994, ISBN 3-89288-091-3

Heft 114:

Warnecke, P.: Tragverhalten und Konsolidierung von historischem Natursteinmauerwerk, 1995

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1995, ISBN 3-89288-094-8

Heft 115:

Braunschweiger Brandschutz-Tage 1995: 6. Fachseminar Brandschutz - Forschung und Praxis: 04.-05.10.1995, Kurzreferate, ISBN 3-89288-093-X

Heft 116:

Huang, Z.: Grenzbeanspruchung gebetteter Stahlfaserbetonplatten, 1995

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1995, ISBN 3-89288-095-6

Heft 117:

Falkner, H.; Teutsch, M.; Huang, Z.: Untersuchung des Trag- und Verformungsverhaltens von Industriefußböden aus Stahlfaserbeton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1995, ISBN 3-89288-096-4

Heft 118:

Kubat, B.: Durchstanzverhalten von vorgespannten, punktförmig gestützten Platten aus Stahlfaserbeton, 1995

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1995, ISBN 3-89288-097-2

Heft 119:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Dichte Bauwerke: 09./10.11.1995; Braunschweiger Bauseminar 1995, ISBN 3-89288-091-3

Heft 120:

Steinert, C.: Bestimmung der Wärmeübergangsbedingungen auf Bauteile im Brandfall, Abschlußbericht, 1995, ISBN 3-89288-099-9

Heft 121:

Schütte, J.; Teutsch, M.; Falkner, H.: Fugenlose Betonbodenplatten, Forschungsbericht, 1996, ISBN 3-89288-100-6

Heft 122:

Weiterbildungsseminar Brandschutz bei Sonderbauten: 24./25.09.1996 in Braunschweig, Kurzreferate, 1996, ISBN 3-89288-101-4

Heft 123:

Droese, S.; Riese, A.: Belastungsversuche an zwei Durchlauf-Plattenstreifen aus Elementplatten mit Aufbeton aus Stahlfaserbeton, 1996, ISBN 3-89288-102-4

Heft 124:

Hankers, C.: Zum Verbundtragverhalten laschenverstärkter Betonbauteile unter nicht vorwiegend ruhender Beanspruchung, 1996
Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1996, ISBN 3-89288-103-0

Heft 125:

Schmidt-Döhl, F.: Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe, 1996

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1996, ISBN 3-89288-104-9

Heft 126:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Ingenieurbauwerke mit neuen Konzepten: 14./15.11.1996, Braunschweiger Bauseminar 1996, ISBN 3-89288-105-7

Heft 127:

Forschung über Baudenkmalpflege - Arbeitsberichte: 1990 - 1993, 1996, ISBN 3-89288-106-5

Heft 128:

Festschrift zum 65. Geburtstag von Prof. Dr.-Ing. F. S. Rostásy: Baustoffe in Praxis, Lehre und Forschung, 1997, ISBN 3-89288-107-3

Heft 129:

Forschung über Baudenkmalpflege - Arbeitsberichte: 1994, 1997, ISBN 3-89288-108-1

Heft 130:

Forschung über Baudenkmalpflege - Arbeitsberichte: 1995, 1997, ISBN 3-89288-109-X

Heft 131:

Falkner, H.; Teutsch, M.; Klinkert H.: Trag- und Verformungsverhalten dynamisch beanspruchter Fahrbahnen aus Beton- und Stahlfaserbeton, Forschungsbericht, 1997, ISBN 3-89288-110-3

Heft 132:

Schütte, J.: Einfluß der Lagerungsbedingungen auf Zwang in Betonbodenplatten, 1997

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1997, ISBN 3-89288-111-1

Heft 133:

Braunschweiger Brandschutz-Tage 1997: 7. Fachseminar Brandschutz - Forschung und Praxis: 01.-02.10.1997, Kurzreferate, ISBN 3-89288-112-X

Heft 134:

Ameler, J.: Betonverhalten bei hohen Temperaturen und triaxialer Beanspruchung - FE-Modell auf der Basis der Betonstruktur, 1997

Zugl.: Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1997, ISBN 3-89288-113-8

Heft 135:

Tagung Konsolidierung von historischem Natursteinmauerwerk: 06./07.11.1997 in Braunschweig, ISBN 3-89288-114-6

Heft 136:

Falkner, H.; Teutsch, M. [Hrsg.]: Innovatives Bauen: 13./14.11.1997, Braunschweiger Bauseminar 1997, ISBN 3-89288-115-4

Heft 137:

Forschung über Baudenkmalpflege - Arbeitsberichte: 1996 - 1997. 1998. ISBN 3-89288-116-2

Heft 138:

Scheibe, M.: Vorhersage des Zeitstandverhaltens unidirektionaler Aramidfaserverbundstäbe in alkalischer Umgebung. 1998. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 1998. ISBN 3-89288-117-0

Heft 139:

Weiterbildungsseminar Brandschutz bei Sonderbauten : 29./30.9.1998 in Braunschweig ; Kurzreferate. 1998. ISBN 3-89288-118-9

Heft 140:

Gutsch, A.: Stoffeigenschaften jungen Betons - Versuche und Modelle. 1998. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss. ISBN 3-89288-119-7

Heft 141:

Falkner, H. ; Teutsch, M. [Hrsg.] Beton auf neuen Wegen : 12.-13.11.1998 ; Braunschweiger Bauseminar 1998. ISBN 3-89288-120-0

Heft 142:

Betonbau - Forschung, Entwicklung und Anwendung : Festschrift zum 60. Geburtstag von Univ.-Prof. Dr.-Ing Horst Falkner am 20.4.1999. 1999.
ISBN 3-89288-121-9

Heft 143:

Teutsch, M ; Klinkert, H.
Leistungsklassen von Stahlfaserbeton.
1999.
ISBN 3-89288-122-7

Heft 144:

Forschungsarbeiten 1995 - 1999. 1999.
ISBN 3-89288-123-5

Heft 145:

Braunschweiger Brandschutztage 1999: 8. Fachseminar Brandschutz - Forschung und Praxis ; 4.-5. Oktober 1999 in Braunschweig., Kurzreferate. 1999.
ISBN 3-89288-124-3

Heft 146:

Falkner, H. ; Teutsch, M. [Hrsg.]
Bauen im nächsten Jahrtausend : 11.11.-12.11.1999 ; Braunschweiger Bauseminar 1999.
ISBN 3-89288-125-1

Heft 147:

Weiterbildungsseminar Brandschutz bei Sonderbauten: 28./29.3.2000 in Braunschweig; Kurzreferate, 2000.
ISBN 3-89288-126-X

Heft 148:

Hariri, K.: Bruchmechanisches Verhalten jungen Betons - Laser-Speckle-Interferometrie und Modellierung der Rißprozeßzone. 2000.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2000.
ISBN 3-89288-127-8

Heft 149:

Wigger, H.: Rissbildung in historischem Natursteinmauerwerk : Beobachtung, Versuche und Berechnungsmodelle. 2000.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2000.
ISBN 3-89288-128-6

Heft 150:

Neubauer, U.: Verbundtragverhalten geklebter Lamellen aus Kohlenstofffaser - Verbundwerkstoff zur Verstärkung von Betonbauteilen. 2000
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2000.
ISBN 3-89288-129-4.

Heft 151:

Brandschutz in Chemikalienlagern. 2000.
ISBN 3-89288-130-8

Heft 152:

Falkner, H. ; Teutsch, M. [Hrsg.]
Trends und Entwicklungen im Bauwesen : 9.-10.11.2000 ; Braunschweiger Bauseminar 2000.
ISBN 3-89288-131-6

Heft 153:

Rostásy, F.S. ; Budelmann, H. [Hrsg.]
Rissbeherrschung massiger Betonbauteile : Bauwerk, Werkstoff, Simulation ; Braunschweig, 20.3.2001.
ISBN 3-89288-132-4

Heft 154:

Krauß, M. ; Hariri, K. ; Rostásy, F.S.
Hydratationsgrad, Ultraschall-Technik zur Beschreibung der Erhärtung, bruchmechanisches Verhalten jungen Betons : Berichte ; Forschungsprojekt der EU (Brite Euram BE96-3843), IPACS. 2001.
ISBN 3-89288-135-9.

Heft 155:

Gutsch, A. ; Rostásy, F.S.
Spannungs-Dehnungslinie, viskoelastisches Verhalten und autogenes Schwinden jungen Betons : Berichte ; Forschungsprojekt der EU (Brite Euram BE96-3843), IPACS. 2001.
ISBN 3-89288-136-7

Heft 156:

Rostásy, F.S. ; Krauß, M. ; Gutsch, A.
Spannungsberechnung und Risskriterien für
jungen Beton – Methoden des iBMB : Be-
richt ; Forschungsprojekt der EU (Brite
Euram BE96-3843), IPACS. 2001.
ISBN 3-89288-137-5

Heft 157:

Rostásy, F.S. ; Krauß, M. ; Gutsch, A.
Früher Zwang in massigen Sohlplatten :
Bericht ; Forschungsprojekt der EU (Brite
Euram BE96-3843), IPACS. 2001.
ISBN 4-89288-138-3

Heft 158:

Braunschweiger Brandschutztag 2001: 9.
Fachseminar Brandschutz - Forschung und
Praxis ; 1.-2. Oktober 2001 in Braun-
schweig., Kurzreferate. 2001.
ISBN 3-89288-139-1

Heft 159:

Falkner, H. ; Teutsch, M. [Hrsg.]
Bauen im Wandel der Zeit : 8.-9.11.2001 ;
Braunschweiger Bauseminar 2001. 2001.
ISBN 3-89288-140-5.

Heft 160:

Beiträge zum 40. Forschungskolloquium
des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton :
11.-12.10.2001 in Braunschweig. 2001.
ISBN 3-89288-141-3

Heft 161:

Dora, B.: Hydraulisch erhärtende Baustoffe
aus Betonbrechsand – Phasenveränderun-
gen durch Temperaturbehandlung und
Einsatzmöglichkeiten.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2001.
ISBN 3-89288-142-1.

Heft 162:

RO 70 : 50 Jahre Forschung und 25 Disser-
tationen ; Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. zum
70 Geburtstag gewidmet. 2002.
ISBN 3-89288-143-X.

Heft 163:

Praxisseminar Brandschutz bei Sonderbau-
ten : 1. und 2. Oktober 2002 in Braun-
schweig ; Kurzreferate.
2002.
ISBN 3-89288-144-8

Heft 164:

Stahlfaserbeton : Ein unberechenbares Ma-
terial? ; 14.-15. November - Braunschwei-
ger Bauseminar 2002.
ISBN 3-89288-145-6

Heft 165:

Niemann, P.
Gebrauchsverhalten von Bodenplatten aus
Beton unter Einwirkungen infolge Last und
Zwang. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss.,
2002.
ISBN 3-89288-146-4

Heft 166:

Budelmann ; H. ; Falkner, H. [Hrsg.]
Bauen im Bestand : 25. März 2003.
ISBN 3-89288-147-2

H. 167:

Blume, G.W.: Ingenieurmodell zur brand-
schutztechnischen Bemessung von Bautei-
len auf der Basis von experimentell ermit-
telten Verbrennungseffektivitäten. 2003.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2002.
ISBN 3-89288-148-0

H. 168:

Braunschweiger Brandschutztag 2003: 10.
Fachseminar Brandschutz - Forschung und
Praxis ; 30.9. - 1.10.2003 in Braunschweig.,
Kurzreferate. 2003.
ISBN 3-89288-149-9

H. 169:

Falkner, H. ; Teutsch, M. [Hrsg.]
Bauforschung und -praxis in schwierigen
Zeiten : 13. und 14. November ; Braun-
schweiger Bauseminar 2003.
ISBN 3-89288-150-2

H 170:

Hemmy, O.: Zum Gebrauchs- und Tragverhalten von Tunnelschalen aus Stahlfaserbeton und stahlfaserverstärktem Stahlbeton. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2003. ISBN 3-89288-151-0

H. 171:

Dehne, M.: Probabilistisches Sicherheitskonzept für die brandschutztechnische Bemessung. 2003. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2003. ISBN 3-89288-153-7

H. 172:

Paliga, K.: Entstehung und Vermeidung von Betonabplatzungen bei Tunnelbränden. 2003. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2003. ISBN 3-89288-154-5

Heft 173:

Festschrift zum 60 Geburtstag von Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dietmar Hossler : Brandschutz und mehr... 2003. ISBN 3-89288-152-9

Heft 174:

Timm, M.: Verbundwirkung des Betons im Bereich von STREMAFORM - Abschalelementen : Untersuchungsbericht ; Okt. 2000. 2004. ISBN 3-89288-156-1

Heft 175:

Zehfuß, J.: Bemessung von Tragsystemen mehrgeschossiger Gebäude in Stahlbauweise für realistische Brandbeanspruchung. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2004. ISBN 3-89288-155-3

Heft 176:

Nause, P.: Berechnungsgrundlagen für das Brandverhalten von Druckgliedern aus hochfestem Beton. 2004. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2004. ISBN 3-89288-157-X

Heft 177:

Budelmann ; H. ; Falkner, H. [Hrsg.] Bauen im Bestand : 23. März 2004. ISBN 3-89288-158-8

H. 178:

Praxisseminar Brandschutz bei Sonderbauten : 29. - 30.9.2004 in Braunschweig ; Kurzreferate. 2004. ISBN 3-89288-159-6

H. 179:

Krauß, M.: Probabilistischer Nachweis der Wirksamkeit von Maßnahmen gegen frühe Trennrisse in massigen Betonbauteilen. 2004. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2004. ISBN 3-89288-160-X.

H. 180:

Weiske, R. Durchleitung hoher Stützlasten bei Stahlbetonflachdecken. 2004. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2004. ISBN 3-89288-161-8.

H. 181:

Falkner, H. ; Teutsch, M. [Hrsg.] Qualität im Bauwesen : 11. und 12. Nov. ; Braunschweiger Bauseminar 2004. ISBN 3-89288-162-6

H. 182:

Festschrift zum 60. Geburtstag von Univ.-Prof. Dr.-Ing. Klaus Peter Großkurth : Struktur und Anwendung der Baustoffe. 2005. ISBN 3-89288-163-4

H. 183:

Budelmann, H. ; Laube, M. ; Hinrichs, W. [Hrsg.] Bauen im Bestand : 23. Februar 2005. ISBN 3-89288-164-2

- H. 184:
Hinrichs, W.
Charakterisierung einer einheitlichen Messmethodik und Validierung ausgewählter Verfahren für die Bestimmung der Maschenweiten von Stahldrahtgeweben : Das Forschungsvorhaben wurde von der Stiftung Stahlanwendungsforschung im Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft e.V. gefördert (Az: A 182/S24/10036/02. 2005). ISBN 3-89288-166-9.
- H. 185:
Braunschweiger Brandschutz-Tage '05 : 11. Fachseminar Brandschutz – Forschung und Praxis, 28. und 29. Sept. 2005 in Braunschweig, Tagungsbericht. ISBN 3-89288-167-7.
- H. 186:
Will, J.: Entwicklung eines sauerstoffkalorimetrischen Verfahrens zur Bestimmung von Brandparametern bei unterschiedlich ventilierten Bränden. 2005. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2005. ISBN 3-89288-168-5.
- H. 187:
Rigo, E.M.: Ein probabilistisches Konzept zur Beurteilung der Korrosion zementgebundener Baustoffe durch lösenden und treibenden Angriff. 2005. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2005. ISBN 3-89288-169-3.
- H. 188:
Budelmann, H. ; Gutsch, A.-W. [Hrsg.]
Bauen im Bestand : Beton in der Abwassertechnik ; 6. Sept. 2005. ISBN 3-89288-170-7.
- H. 189:
Gerritzen, D.P.
Zur Frage der Nachnutzbarkeit verbundlos vorgespannter Stahlbetondecken nach Brandeinwirkung. 2005. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2005. ISBN 3-89288-171-5.
- H. 190:
Falkner, H. ; Teutsch, M. [Hrsg.]
Bewe(ä)rteter Betonbau : 10. und 11. November ; Braunschweiger Bauseminar 2005. ISBN 3-89288-172-3
- H. 191:
Kurzbereichte aus der Forschung 2005. 2006. ISBN 3-89288-173-1
- H. 192:
Praxisseminar Brandschutz bei Sonderbauten : 26.-27. Sept. 2006 ; Kurzreferate. ISBN-10: 3-89288-174-X
ISBN-13: 978-3-89288-174-2.
- H. 193:
Sperling, D.
Eine Methode zur automatisierten Überwachung von Spannbetonfahrwegträgern. 2006. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2006. ISBN-10: 3-89288-175-8
ISBN-13: 978-3-89288-175-9.
- H. 194:
Grunert, J.P.
Zum Tragverhalten von Spannbetonfertigteilstahlbalken aus Stahlfaserbeton ohne Betonstahlbewehrung. 2006. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2006. ISBN-10: 3-89288-176-6
ISBN-13: 978-3-89288-176-6.
- H. 195:
Budelmann, H. ; Gutsch, A.-W. [Hrsg.]
Bau Symposium Braunschweig (BSB 2007) : Stand und Entwicklung des Trockenbaus ; 8. März. 2007. ISBN 978-3-89288-177-3.
- H. 196:
Bruder, S.
Adaptive Modellierung der Dauerhaftigkeit im Zuge der Überwachung von Betonbauwerken. 2007. Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 1996. ISBN 978-3-89288-178-0.

H. 197:

Holst, A.

Korrosionsmonitoring und Bruchortung
vorgespannter Zugglieder in Bauwerken.
2007.

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss.

ISBN 978-3-89288-179-7.

H. 198:

Forell, B.

A Methodology to assess Species Yields of
Compartment Fires by means of an
extended Global Equivalence Ratio
Concept. 2007.

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss.

ISBN 978-3-89288-180-3.

H. 199:

Braunschweiger Brandschutz-Tage '07 : 21.
Fachseminar Brandschutz – Forschung und
Praxis, 26. und 27. Sept. 2007 in
Braunschweig, Tagungsband.

ISBN 978-3-89288-181-0.

H. 200:

Nothnagel, R.

Hydratations- und Strukturmodell für
Zementstein. 2007.

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss.

ISBN 978-3-89288-182-7

H. 201:

Riese, O.

Ein Brandausbreitungsmodell für Kabel.
2007.

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss.

ISBN 978-3-89288-183-4

Druck und Einband · Buchbinderei Wolfram Schmidt · Braunschweig
Telefon: 0531 / 33 75 89 · E-Mail: info@schmidt-buch-druck.de
www.schmidt-buch-druck.de