



Technische
Universität
Braunschweig

iBMB **MPA**
TU BRAUNSCHWEIG

Zur Auswirkung hochfeiner inerter Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und die Mikrostruktur von Zementstein

Hans-Werner Krauss

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB)
Materialprüfanstalt für das Bauwesen (MPA) Braunschweig

Heft 222

Braunschweig

2013

ISBN 978-3-89288-207-7
ISSN 1439-3875

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

Eingereicht am 10. Januar 2013

Disputation am 1. November 2013

Berichterstatter Prof. Dr.-Ing. Harald Budelmann

Prof. Dr. Ing. Harald Müller

Diese Dissertation ist über die Internetseite der Universitätsbibliothek
Braunschweig online zugänglich.

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>.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Baustoffe und Stahlbetonbau des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB) der TU Braunschweig. Anstoß zu der Arbeit war die Beobachtung einer stark beschleunigenden Wirkung von Tonmehlen und später auch von feinen Kalksteinmehlen auf die Zementhydratation in Vorversuchen am iBMB. Ziel der Arbeit war es, die bestehenden Wissenslücken zu den grundlegenden Wirkungsmechanismen hochfeiner mineralischer Zusatzstoffe in zementgebundenen Systemen zu schließen.

Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Budelmann betreut, dem ich für das große Vertrauen, die gewährten Freiheiten und die besondere Unterstützung und Motivation in schwierigen Phasen danke.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Müller danke ich ganz besonders für die Anfertigung des Zweitberichts sowie für das große Interesse an der Arbeit und die wertvollen fachlichen Hinweise. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter Dinkler für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes sowie Herrn Prof. Dr. rer. nat. Harald Biester für die Bereitschaft, bei der Prüfung mitzuwirken.

Für die wertvollen fachlichen Diskussionen und persönlichen Ratschläge danke ich insbesondere Dr.-Ing. Reinhard Nothnagel, Dr.-Ing. Ellen Rigo sowie Dr. rer. nat. Klaus Unterderweide. Zudem bin ich zahlreichen Helfern, die von der Vorbereitung bis zur Auswertung der Untersuchungen wertvolle Arbeit geleistet haben, zu großem Dank verpflichtet. Hierbei besonders hervorzuheben sind die Beiträge von Rolf Epperlein, Karl-Heinz Sprenger, Dagmar Brammert, Peter Hardi, Stefan Rosenkranz, Dr.-Ing. Sandra Breitung-Faes, Katrin Ringel, Matheus Kuchnia, Karl Hellmigk, Moritz Neumann, Maria Förster, Michael Napp und Danny Wagenführ. Daneben hatten auch weitere studentische Hilfskräfte und Studierende Anteil am Gelingen dieser Arbeit, denen ich dafür dankbar bin.

Bei Susanne Harig, Annika Rühmann, Jonathan Keie sowie meiner lieben Frau Vanessa bedanke ich mich ganz herzlich für das Korrekturlesen sowie für die wichtigen Anmerkungen zum Text und zur Form der Arbeit. Dr.-Ing. Heiko Twelmeier und Dr.-Ing. Alexander Holst danke ich zudem für die wertvollen Ratschläge zur Präsentation der Arbeit.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich für die Geduld und die Unterstützung auf vielfältige Weise während meiner Arbeit danken. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Vanessa, die stets Verständnis für meine Arbeit hatte und ganz wesentlich zu deren Gelingen beigetragen hat.

Kurzfassung

Zur Auswirkung hochfeiner inerter Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und die Mikrostruktur von Zementstein

Im Hinblick auf einen möglichst effizienten Einsatz lokal verfügbarer Ausgangsstoffe für Beton sind Kenntnisse der grundlegenden Wirkungsmechanismen zwischen Zement und Zusatzstoffen und deren technische Nutzbarmachung unerlässlich. Untersuchungen im Vorfeld dieser Arbeit haben gezeigt, dass neben den üblichen reaktiven Betonzusatzstoffen, wie z.B. Flugasche, auch hochfeine inerte Zusatzstoffe die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gefügeentwicklung bei der Zementhydratation signifikant beeinflussen können, jedoch existiert bislang kein grundlegendes Verständnis der Wirkungszusammenhänge.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, ein tieferes Verständnis des Wirkungspfades „Stoffeigenschaften → Partikelwechselwirkungen → initiale Partikelanordnung im Gefüge → Hydratationskinetik → Gefügeentwicklung → mechanische Eigenschaften und Dauerhaftigkeit“ zu erarbeiten. Ein Schwerpunkt ist dabei die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der räumlichen Partikelanordnung im frischen Zementleim und deren Auswirkung auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung, um in Zukunft eine genauere Modellierung der Mikrostruktur von Zementstein zu ermöglichen.

Zunächst wird ein Zusammenhang zwischen den maßgeblichen granulometrischen, mineralogischen, elektrophysikalischen und chemischen Eigenschaften der Feinstoffpartikel und ihrem Agglomerationsverhalten sowie ihrer räumlichen Anordnung im frischen Zustand hergestellt. Hierzu werden die Stoffeigenschaften verschiedener Kreide-, Kalkstein-, Quarz- und Tonmehle sowie deren Auswirkung auf die Hydratationskinetik und die Mikrostrukturentwicklung sowie die Festigkeit mit zahlreichen Messmethoden untersucht.

Auf der Grundlage der Ergebnisse wird der Einfluss der inerten Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und die Mikrostrukturentwicklung detailliert beschrieben. Die wesentlichen Einflussgrößen und Wirkungsmechanismen werden identifiziert und diskutiert.

Mit Hilfe der neuen Erkenntnisse wird ein Modell vorgeschlagen, mit dessen Hilfe ein Zusammenhang zwischen dem Zetapotenzial und der spezifischen Oberfläche der Zusatzstoffe sowie deren Keimbildungsfunktion hergestellt wird.

Abstract

Hydration kinetics and microstructure formation of cement paste with very fine mineral additives

The knowledge of the basic mechanisms and the interactions between cement particles and mineral additives is prerequisite for the efficient use of local raw materials for concrete. Results from experiments ahead of the present work demonstrated that in addition to common mineral additives for concrete (e.g. fly ash) also very fine inert mineral powders are able to significantly enhance the cement hydration rate and influence the cement paste microstructure. A detailed literature review showed that a comprehensive understanding of the basic interactions and mechanisms is still missing.

Therefore, the aim of the present work is to improve the understanding of the following path of interactions: "raw materials characteristics → particle interactions → particle arrangement in the initial microstructure → hydration kinetics → microstructure formation → mechanical properties and durability" in order to enable more realistic microstructure simulations in the future. One of the key aspects is the influence of the spatial particles arrangement in the fresh state on the hydration kinetics and the microstructure formation.

First, the granulometric, mineralogical, electrical and chemical particle characteristics are investigated in detail and related to the particles agglomeration and spatial arrangement in the fresh cement paste. The inert additives used here are chalk, limestone, quartz and clay powders of different fineness and source. Their impact on hydration kinetics, microstructure and strength is analyzed with numerous analytical methods. Subsequently, the influence of the inert mineral additives on the hydration kinetics and the microstructure formation is specified in detail. The essential characteristics are identified and discussed.

A model is derived from the combined experimental results and findings, that helps explain the effect of the inert mineral additives on the cement hydration process and the cement paste properties. In particular, the zeta potential as well as the specific surface area of the fines are connected with the nucleation site characteristics of the different mineral surfaces.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Erhärtung von Portlandzement	5
2.1	Hydratationsmechanismen und –produkte	5
2.1.1	Überblick.....	5
2.1.2	Eigenschaften der C-S-H- und CH-Phasen	6
2.1.3	Aft-, AFm-, C-A-H- und C-A-S-H-Phasen	7
2.1.4	Hydratationsproduktentwicklung über die Zeit	8
2.1.5	Hydratationswärmeabfuhr	10
2.2	Gefügeentwicklung des Zementsteins	11
2.2.1	Aufbau der Zementsteinstruktur	11
2.2.2	Strukturmodelle	12
2.2.3	Hydratationsgradabhängige Volumenanteile	18
2.2.4	Zusammenhang zwischen Struktur und Festigkeit	21
2.2.5	Einfluss der Temperatur auf die Mikrostruktur und die Festigkeit	23
2.3	Hydratationskinetik von Portlandzement	24
2.3.1	Einteilung in kinetische Phasen	24
2.3.2	Ursachen für die verschiedenen kinetischen Phasen	25
2.3.3	Einfluss verschiedener Parameter auf die Hydratationskinetik	35
2.4	Modelle zur Beschreibung der Hydratationskinetik	37
2.4.1	Überblick.....	37
2.4.2	Beschreibung der Kinetik in Phase III mit dem <i>JMAK</i> -Modell	39
2.4.3	Beschreibung der Kinetik in Phase IV und V mit dem <i>Jander</i> -Modell	40
2.5	Zusammenfassung und offene Fragen	41
3	Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement	43
3.1	Einleitung	43
3.2	Grundlegende Wirkungsmechanismen	45
3.2.1	Physikalischer Effekt	45
3.2.2	Chemischer Effekt	49
3.3	Beeinflussung der Hydratationskinetik	50
3.3.1	Wirkungsursachen	50
3.3.2	Einfluss auf die Hydratationswärmeentwicklung	52
3.4	Beeinflussung der Gefügeentwicklung	53
3.4.1	Einfluss auf die Hydratationsprodukte	53

3.4.2	Hydratationsproduktvolumen und Porosität	54
3.4.3	Einfluss auf die Festigkeit	56
3.5	Besonderheiten beim Zusatz von Alumosilikaten	58
3.5.1	Einfluss auf die Zementhydratation	58
3.5.2	Einfluss auf die Betoneigenschaften.....	59
3.6	Zusammenfassung und offene Fragen	60
4	Wechselwirkungen und Partikelanordnung im Zementleim	61
4.1	Einleitung	61
4.2	Entwicklung der Ionenkonzentration in der Porenlösung	61
4.3	Interpartikuläre Wechselwirkungen in Zementsuspensionen	63
4.3.1	Überblick.....	63
4.3.2	Kolloidale Wechselwirkungen – <i>DLVO</i> -Theorie.....	63
4.4	Partikelanordnung in Zusatzstoff- und Zementsuspensionen	68
4.4.1	Stabilität von Zementsuspensionen nach der <i>DLVO</i> -Theorie.....	68
4.4.2	Oberflächenladung und Zetapotenzial von Zementpartikeln	69
4.4.3	Struktur im frischen Zementleim	70
4.5	Zusammenfassung und offene Fragen	73
5	Untersuchungsprogramm und Methoden	75
5.1	Überblick	75
5.2	Probenherstellung und –präparation	76
5.2.1	Wahl der Ausgangsstoffe	76
5.2.2	Rezepturen.....	77
5.2.3	Mischvorgang und Lagerung.....	77
5.2.4	Probenvorbereitung (Trocknung der Proben)	77
5.3	Untersuchungsmethoden	79
5.3.1	Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche und Glühverlust	79
5.3.2	Wasseranspruch und Packungsdichte des Leims.....	81
5.3.3	Zetapotenzial und Partikelgrößenverteilung mittels Elektroakustik	82
5.3.4	Sedimentationsverhalten	87
5.3.5	Löslichkeit der Quarze und Alumosilikate	89
5.3.6	Hydratationswärmeentwicklung mittels Kalorimetrie	90
5.3.7	Untersuchung des chemisch gebundenen Wassers.....	92
5.3.8	Röntgenbeugungsanalysen	94
5.3.9	Thermogravimetrische Analysen	95
5.3.10	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	97

5.3.11	Festigkeitsuntersuchungen.....	98
5.3.12	Porosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie	98
6	Untersuchungsergebnisse.....	101
6.1	Eigenschaften der Ausgangsstoffe.....	101
6.1.1	Chemische und physikalische Eigenschaften der Ausgangsstoffe.....	101
6.1.2	Oberflächenladung und Zetapotenzial	109
6.1.3	Löslichkeit der Quarze und Alumosilikate.....	118
6.2	Beeinflussung der Gefügestruktur im frischen Zementleim	120
6.2.1	Wasseranspruch nach <i>Puntke</i> und initiale Partikelpackung	120
6.2.2	Ergebnisse der Sedimentationsanalysen.....	122
6.2.3	Zusammenfassung zum Einfluss auf die Gefügestruktur im frischen Zementleim	128
6.3	Beeinflussung der Hydratationskinetik	129
6.3.1	Überblick.....	129
6.3.2	Ergebnisse aus quasi-isothermer Kalorimetrie.....	130
6.3.3	Hydratationsgradiententwicklung über die Zeit.....	139
6.3.4	Anpassung mit den <i>JMAK</i> - und <i>Jander</i> -Modellfunktionen.....	145
6.3.5	Einfluss der Temperatur – scheinbare Aktivierungsenergie.....	153
6.3.6	Zusammenfassung zum Einfluss auf die Hydratationskinetik	158
6.4	Beeinflussung der Gefügeentwicklung.....	160
6.4.1	Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen	160
6.4.2	Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen.....	163
6.4.3	Ergebnisse der Porositätsanalysen (Hg-Porosimetrie).....	169
6.4.4	Festigkeitsentwicklung von Zementstein und Mörtel.....	170
6.4.5	Zusammenfassung zum Einfluss auf die Gefügestruktur	172
7	Modell zum Einfluss hochfeiner, inerter Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung bei der Zementhdratation.....	175
7.1	Modellkomponenten	175
7.1.1	Oberflächenladung der Zementpartikel in wässriger Lösung	175
7.1.2	Anordnung der Zusatzstoffpartikel im frischen Zementleim	176
7.1.3	Keimbildungsfunktion der Zusatzstoffe	178
7.2	Anwendung des Modells	181
7.2.1	Vorbemerkung	181
7.2.2	Auswirkung der Partikelanordnung auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung (Prinzip).....	181

7.2.3 Anwendung auf verschiedene Zusatzstoff-/Zementsysteme 184

8 Zusammenfassung und Ausblick..... 189

Quellenverzeichnis 195

Abbildungsverzeichnis..... 209

Tabellenverzeichnis..... 215

Anhang 1 Daten aus der Literatur 217

Anhang 2 Berechnungen..... 218

Anhang 3 Eigenschaften der Ausgangsstoffe 224

Anhang 4 Ergebnisse an frischen Suspensionen 233

Anhang 5 Ergebnisse zur Hydratationskinetik 243

Anhang 6 Ergebnisse zur Gefügeentwicklung 260

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AFm	Calciumaluminatferritmonosulfathydrat (Monosulfat, -hydroxid oder -carbonat)
Aft	Calciumaluminatferrittrisulfathydrat (kurz: Trisulfat, Ettringit); ebenso Tricarbonat
AHP	Äußere Hydratationsprodukte
BET	Theorie nach Brunauer-Emmett-Teller zur Berechnung der spezifischen Oberfläche
BN	BN-Modell (engl.: <u>B</u> oundary <u>N</u> ucleation = Keimbildung und Wachstum)
BSE	Rückstreuungselektronenmodus (bei REM); (= engl.: <u>B</u> ack <u>S</u> cattered <u>E</u> lectrons)
C ₂ S	Dicalciumsilikat
C ₃ A	Tricalciumaluminat
C ₃ S	Tricalciumsilikat
C ₄ AF	Tetracalciumaluminatferrit
C-A-H	Calciumaluminathydrat
C-A-S-H	Calciumsilikataluminathydrat
C-S-H	Calciumsilikathydrat
C/S	Atomares Calcium-/Silizium-Verhältnis der Hydratationsprodukte
CH	Ca(OH) ₂ , Calciumhydroxid, Portlandit
CVI	Kolloidaler Vibrationsstrom, Anteil der Partikel (<u>C</u> olloidal <u>V</u> ibration <u>C</u> urrent)
DLVO	<i>DLVO</i> -Theorie nach <i>Derjaguin, Landau Verwey und Overbeek</i>
DTA	Differential-Thermoanalyse
DTG	Differential-Thermogravimetrie
EDX	Energiedispersiver Röntgendetektor
ESA	Elektrokinetische Schallamplitude
HD-C-S-H	C-S-H-Phasen mit hoher Dichte (HD = engl.: <u>H</u> igh <u>D</u> ensity)
IHP	Innere Hydratationsprodukte
IVI	Kolloidaler Vibrationsstrom, Anteil der Ionen (<u>I</u> on <u>V</u> ibration <u>C</u> urrent)
JMAK	<i>JMAK</i> -Modell, kinetisches Modell nach <i>Johnson, Mehl, Avrami und Kolgomorov</i>
LD-C-S-H	C-S-H-Phasen mit geringer Dichte (LD = engl.: <u>L</u> ow <u>D</u> ensity)
OPC	Portlandzement (= engl.: <u>O</u> rdinary <u>P</u> ortland <u>C</u> ement)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDEL	SDEL-Theorie (<u>S</u> moluchowski <u>D</u> ynamic <u>E</u> lectroacoustic <u>L</u> imit); elektroakustische Theorie zur Beschreibung der Partikelbewegung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TVI	Kolloidaler Vibrationsstrom, Gesamtbetrag (<u>T</u> otal <u>V</u> ibration <u>C</u> urrent)
UHD-C-S-H	C-S-H-Phasen mit sehr hoher Dichte (UHD = engl.: <u>U</u> ltra <u>H</u> igh <u>D</u> ensity)
WA	Wasseranspruch
XRD	Röntgenbeugungsanalyse (= engl.: <u>X</u> - <u>R</u> ay <u>D</u> iffraction)

Lateinische Buchstaben

$a_{n,i}$	Koeffizienten für die Menge des chemisch gebundenen Wassers durch die einzelnen Klinkerphasen i [-]
A_H	<i>Hamaker</i> -Konstante [J]
c	Konzentration einer gelösten Spezies in einer flüssigen Phase [mol/L]
c^*	Sättigungskonzentration einer gelösten Spezies in einer flüssigen Phase [mol/L]
C_W	Funktion für den Strömungswiderstand eines Partikels [-]
d	Partikeldurchmesser [μm ; m]
d_{50}	Mittlerer Partikeldurchmesser [μm ; m]
$d_{\text{äq.}}$	Kugeläquivalenter Partikeldurchmesser [μm ; m]
e	Elementarladung = $1,602176 \cdot 10^{-19}$ [C]
E_A	Scheinbare Aktivierungsenergie [J/mol; kJ/mol]
f	Zusatzstoffgehalt [- ; M.-%] bzw. Masse der Zusatzstoffe [g]
g	Erdbeschleunigung = $9,81$ [m/s^2]
G	Lineare Wachstumsrate der Produktschicht rund um ein Zementkorn [$\mu\text{m}^3/\text{h}$]
h_0	Gesamthöhe der Wassersäule im Sedimentationsversuch [mm; m]
h_k	Höhe der Grenzfläche zwischen dem klaren und dem trüben Bereich einer Suspension im Sedimentationsversuch [mm; m]
I_c	Ionenstärke [mol/L]
k	allgemein für Reaktionsrate [$d\alpha/dt$]
$k_{1,2,3,4}$	Kinetische Parameter nach <i>Kondo und Daimon</i>
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante = $1,38065 \cdot 10^{-23}$ [J/K]
k_D	Reaktionsrate bei einer diffusionsgesteuerten Reaktion [$d\alpha/dt$]
k_{KW}	Reaktionsrate bei einer keimbildungs- und wachstumsgesteuerten Reaktion [$d\alpha/dt$]
$k(T_p)$	Von der Proben temperatur abhängige Korrekturfunktion für den Temperatureausgleich zwischen Probe und Umgebung
m_i	Massenanteile der einzelnen Klinkerphasen bezogen auf die Zementmasse [-]
$n_{i,\infty}$	Konzentration der Ionen i in der Porenlösung [mmol/L]
N	<i>Jander</i> -Exponent [-]
O_{sp}	Spezifische Oberfläche nach BET [m^2/g]
p	Porosität [Vol.-%]
p	Druck [Pa; mbar]
Q_{pot}	Potenzielle Wärmemenge [kJ/g]
r	Partikelradius [μm]
R	Universelle Gaskonstante = $8,3144$ [J/(mol·K)]
Re_d	Partikel-Reynoldszahl [-]
T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_p	Temperatur in Probenmitte [$^{\circ}\text{C}$]
ΔT_H	hydratationsbedingte Temperaturerhöhung der Probe [K]
ΔT_{PWB}	Temperaturunterschied zwischen Probe und Umgebung (Wasserbad) [K]

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ΔT_V	Temperaturverlust der Probe an die Umgebung durch Ausgleichsprozesse [K]
t	Zeit [h; d]
t_1	Zeitpunkt der maximalen Wärmefreisetzungsrates [h]
t_i	Ende der Induktionsperiode / Beginn der Beschleunigungsperiode [h]
v_s	Sinkgeschwindigkeit eines Partikels [m/s]
V	Wechselwirkungspotenzial, Wechselwirkungsenergie [J]
V_A	Anziehendes Wechselwirkungspotenzial [J]
V_B	Born'sches Abstoßungspotenzial [J]
V_F	Volumen der Feinstoffe [cm ³]
V_g	Volumen des Zementgels [cm ³]
V_{ges}	Gesamtvolumen des Zementsteins [cm ³]
V_{Hp}	Volumen der Hydratationsprodukte [cm ³]
V_{kap}	Volumen der Kapillarporen [cm ³]
V_m	Monoschichtkapazität, Volumen der auf der Zementgeloberfläche adsorbierten Wassermolekülschicht (oder Gasmolekülschicht) nach der <i>BET</i> -Theorie [cm ³]
V_M	Energiebarriere im stabilen Zustand [J]
V_R	Abstoßendes Wechselwirkungspotenzial [J]
V_T	Gesamtes Wechselwirkungspotenzial [J]
V_W	Volumen des Wassers [cm ³]
$V_{z,unh}$	Volumen des unhydratisierten Zements [cm ³]
w_0	Masse des Anmachwassers zu Beginn der Hydratation [g/g Zement]
w_g	Masse des Gelwassers [g/g Zement]
$w_{g,\infty}$	Masse des Gelwassers für $t \rightarrow \infty$ [g/g Zement]
w_{kap}	Masse des Kapillarporenwassers [g/g Zement]
w_n	Masse des nicht verdampfbareren Wassers [g/g Zement]
$w_{n,\infty}$	Masse des nicht verdampfbareren Wassers für $t \rightarrow \infty$ [g/g Zement]
x	Partikelabstand [nm; μm]
X	Bezogener Gelvolumenanteil nach <i>Powers</i> [-]
Z	Zementgehalt [- ; M.-%] bzw. Masse des Zements [g]
z_i	Valenz, Wertigkeit eines Ions i [-]

Griechische Buchstaben

α	Hydratationsgrad [-]
α_1	Hydratationsgrad zum Zeitpunkt der maximalen Wärmefreisetzungsrates [-]
α_{max}	Hydratationsgrad eines bestimmten Zementsteins für $t \rightarrow \infty$ [-]
ϵ	Permittivität, dielektrische Leitfähigkeit der flüssigen Phase [F/m]
Φ	Feststoffkonzentration, Volumenanteil der Feststoffpartikel in der Suspension [-]
η_L	Dynamische Viskosität der flüssigen Phase [Pa·s] = [kg/(m·s)]
κ	<i>Debye-Hückel</i> -Parameter [nm ⁻¹]

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

v_0	Spezifisches Volumen des freien Wassers [cm^3/g]
v_g	Spezifisches Volumen des Gelwassers [cm^3/g]
v_n	Spezifisches Volumen des chemisch gebundenen Wassers [cm^3/g]
v_z	Spezifisches Volumen des unhydratisierten Zements [cm^3/g]
ψ	Elektrisches Potenzial [mV]
ψ_0	Oberflächenpotenzial [mV]
ψ_s	<i>Stern</i> -Potenzial [mV]
ρ_F	Rohdichte der Feststoffe [g/cm^3]
ρ_L	Dichte der flüssigen Phase [g/cm^3]
ρ_W	Dichte des Wassers [g/cm^3]
ρ_Z	Rohdichte von Zement [g/cm^3]
σ	Festigkeit [N/mm^2]
σ_0	Festigkeit bei einer Porosität = 0 [N/mm^2]
ζ	Zetapotenzial [mV]

1 Einleitung

Motivation

Neben den technischen und wirtschaftlichen Aspekten werden Betonzusammensetzungen zunehmend auch nach ökologischen Gesichtspunkten entworfen, häufig unter Reduzierung des Portlandzementgehaltes. Um trotzdem die geforderten technischen Eigenschaften zu erreichen, werden in der Regel reaktive Betonzusatzstoffe, wie z.B. die Industrienebenprodukte Steinkohlenflugasche, Silikastaub und Hüttensand, als Zementhauptbestandteile sowie als Zusatzstoffe im Beton eingesetzt. Da die weltweite Verfügbarkeit geeigneter reaktiver Betonzusatzstoffe begrenzt ist und konjunkturellen Schwankungen unterliegt, wird nach alternativen Strategien zur Verringerung des Portlandzementgehaltes bei gleicher Leistungsfähigkeit des Betons gesucht.

Der Einsatz fein aufgemahlener Gesteinsmehle, wie z.B. Kalksteinmehl und Quarzmehl, stellt eine wirtschaftlich und ökologisch attraktive Alternative dar, da die Ausgangsstoffe nahezu flächendeckend in großen Mengen verfügbar sind und ihre Aufbereitung nur einen geringen Aufwand erfordert. Die Stoffe sind jedoch im Wesentlichen chemisch inert, so dass eine ausreichende Leistung nur durch Feinermahlung zu erzielen ist. Beispielsweise gehört die Verwendung von Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil oder als Betonzusatzstoff bereits seit langer Zeit zum Stand der Technik und wurde intensiv erforscht [75, 79, 172, 173]. Aufgrund der guten Mahlbarkeit lassen sich Kalksteinmehle wie auch Portlandkalksteinzemente hoher Feinheit bei vertretbarem Energieaufwand herstellen. Durch die Feinermahlung wird eine Verbesserung der sogenannten „Füllerwirkung“ erzielt und somit der Nachteil der Klinkerreduzierung ausgeglichen.

Ein wesentlicher Mechanismus der Füllerwirkung ist die Ausfüllung der Hohlräume zwischen den größeren Zementpartikeln durch feinere Zusatzstoffpartikel, wodurch das Wasser verdrängt und somit eine bessere Verarbeitbarkeit erzielt wird. Die Füllerwirkung macht sich besonders bei sehr niedrigen Wasser-/Zement-Werten positiv bemerkbar, da das aus den Hohlräumen verdrängte Wasser für die Reaktion des Zements zur Verfügung steht. Der gleiche Effekt kann bei hohen w/z-Werten zu einer erhöhten Porosität und damit zu einer geringeren Festigkeit führen.

Der zweite wesentliche Mechanismus der Füllerwirkung ist die Keimbildungsfunktion der Zusatzstoffpartikel. Darunter wird die Begünstigung der Keimbildung für die Hydratationsprodukte des Zements auf den Oberflächen der Zusatzstoffe verstanden, meist gefolgt von einem Produktwachstum. Neben der spezifischen Oberfläche wird die Keimbildungsfunktion maßgeblich durch die chemisch-/mineralogischen Eigenschaften der Feinstoffe beeinflusst [175].

Die Verbesserung der Füllerwirkung durch Feinermahlung wird hauptsächlich genutzt, um die Eigenschaften des Frischbetons positiv zu beeinflussen. Durch die Zugabe sehr feiner, inerter Partikel konnten in einigen Fällen dank der verbesserten Keimbildungsfunktion auch die Eigenschaften des jungen Zementsteins positiv beeinflusst werden, wobei der Einfluss der Partikeleigenschaften auf die Hydratationskinetik und die mechanischen Eigenschaften des Zementsteins noch nicht geklärt werden konnte [120]. Eine Verbesserung der Füllerwirkung durch Feinermahlung ist jedoch nur in begrenztem Umfang möglich, da die Partikel mit zunehmender Feinheit stärker zur Agglomeration neigen und der Effekt der Feinermahlung somit geringer wird.

1 Einleitung

[131, 132, 150]. Während die Füllerwirkung bei geringen Zugabemengen in den meisten Fällen einen positiven Effekt bewirkt, kann sich bei größeren Mengen der geringere Zementanteil (Verdünnungseffekt) negativ auswirken, da daraus trotz der Füllerwirkung ein geringeres Zementsteinvolumen und somit eine erhöhte Porosität resultieren kann. Entsprechend kann nur ein begrenzter Zementanteil ohne negative Folgen für die mechanischen Eigenschaften und die Dauerhaftigkeit des Betons durch Gesteinsmehle ersetzt werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die wesentlichen Eigenschaften des Zementsteins bzw. des Betons bei Zugabe von inerten Zusatzstoffen von deren Feinheit und räumlichen Anordnung im frischen Zementleim beeinflusst werden. In Abb. 1-1 ist ein Schema zum Einfluss der Stoffeigenschaften und der Leimzusammensetzung auf die Partikelanordnung und die Hydratationskinetik und in der Folge auf die Rheologie und die Festigkeits- und Dauerhaftigkeitseigenschaften von Zementstein und Beton gezeigt. Zum Einfluss unterschiedlicher inerter Zusatzstoffe auf die genannten Eigenschaften liegen Erkenntnisse aus zahlreichen Studien vor, jedoch existiert keine umfassende Modellvorstellung zum Zusammenhang zwischen den chemisch-/physikalischen Stoffeigenschaften und deren Auswirkungen auf die Hydratation. Um die inerten Zusatzstoffe möglichst effizient einsetzen zu können, ist insbesondere der Einfluss der chemisch-/mineralogischen Eigenschaften und der spezifischen Oberfläche auf die Partikelagglomeration zu klären. Zudem sind die bestimmenden Mechanismen für die räumliche Partikelanordnung und deren Einfluss auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung noch nicht hinreichend bekannt.

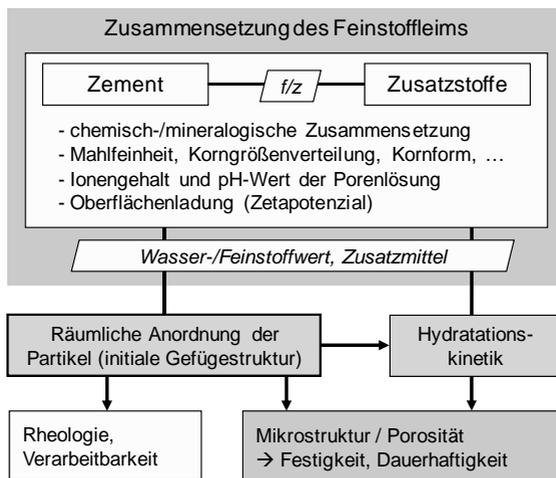


Abb. 1-1: Schema zum Einfluss der Zusammensetzung des Feinstoffleims auf die Rheologie und die Mikrostruktur des Zementsteins

Zielstellung und Gliederung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist eine umfassendere Beschreibung des Einflusses der chemisch-/physikalischen Eigenschaften inerter Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung bei der Zementhydratation. Insbesondere soll der Einfluss der Feinheit und der Oberflächeneigenschaften der Partikel auf deren Agglomerationsneigung und Anordnung im frischen Zementleim geklärt und mit der Hydratationskinetik und der Gefügeentwicklung in Zusammenhang gebracht werden. Da die Agglomerationsneigung und die Anordnung sehr feiner Partikel wesentlich von den kolloidalen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln bestimmt wird, ist eine Beschreibung der Wirkungsmechanismen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Porenlösung und den Oberflächeneigenschaften der Partikel erforderlich.

Um die Mechanismen grundlegend klären zu können, werden im ersten Schritt die chemischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Stoffe und der flüssigen Phase umfassend charakterisiert. Dazu gehören neben der chemisch-/mineralogischen Zusammensetzung auch die Untersuchung der granulometrischen Eigenschaften (Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche), der Ladungseigenschaften in verschiedenen pH-Bereichen und der Löslichkeit bzw. der Reaktivität der Stoffe. Zudem wird die Partikelagglomeration in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Porenlösung untersucht. Das Untersuchungsprogramm in Kurzform ist in Abb. 1-2 dargestellt.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt in der Beschreibung der Hydratationskinetik und der Gefügeentwicklung von Zementstein beim Zusatz unterschiedlicher inerter Zusatzstoffe. Der Hydratationsgrad im jungen Alter wird über die Hydratationswärmefreisetzung und im höheren Alter über die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers ermittelt. Die Entwicklung des Zementsteingefüges wird daneben auch über die Bestimmung der Porenstruktur sowie der Calciumhydroxidmenge charakterisiert. Zudem wird die Festigkeit von Zementstein und Mörtel mit verschiedenen inerten Zusatzstoffen untersucht und in Zusammenhang mit der veränderten Gefügestruktur gebracht. Diese wird direkt mittels Rasterelektronenmikroskopie und indirekt über die Porenstruktur beschrieben.

Für die Untersuchungen werden am Markt erhältliche, inerte Zusatzstoffe technischer Qualität eingesetzt. Auf diese Weise soll eine Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dieser Arbeit auf andere Randbedingungen gewährleistet werden. In jüngeren Studien wurde festgestellt, dass neben Kalksteinmehl auch hochfein aufgemahlene Quarzmehle sowie von Natur aus hochfeines Tonmehl eine hohe Leistungsfähigkeit im Hinblick auf die Beeinflussung der Rheologie und der Hydratationskinetik zeigen. Gleichzeitig wurde erkannt, dass Kalksteinmehle oder Tonmehle unterschiedlicher Herkunft eine sehr unterschiedliche Wirkung auf die rheologischen und mechanischen Eigenschaften von Zement und Beton haben können, ohne dass die Ursachen genau bekannt sind. Aus diesem Grund werden mehrere Kalkstein- und Kreidemehle sowie Tonmehle unterschiedlicher Herkunft und Feinheit für die Untersuchungen ausgewählt. Daneben werden mehrere Quarzmehle gleicher Herkunft, aber mit unterschiedlicher Mahlfeinheit untersucht, um den Effekt der Feinheit auf die Ergebnisse zu verdeutlichen.

1 Einleitung

Zum besseren Verständnis der Wirkungsmechanismen wird in Abschnitt 2 und 3 eine Zusammenfassung des aktuellen Kenntnisstandes zur Hydratation von Portlandzement mit und ohne Zusatzstoffe gegeben. Neben den Hydratationsprozessen, der Hydratationskinetik und der Gefügestruktur wird auch auf die Morphologie und die räumliche Anordnung der Hydratationsprodukte eingegangen. Zudem werden geeignete Modelle zur Beschreibung der Hydratationskinetik und der Gefügeentwicklung vorgestellt und die gegenseitige Beeinflussung der Gefügeentwicklung und der Hydratationskinetik thematisiert. In Abschnitt 4 wird der Kenntnisstand zur Zusammensetzung der Porenlösung von Zement, den elektrophysikalischen Eigenschaften der verwendeten Stoffe und zur Agglomeration von Feinstoffen in hochalkalischen Lösungen zusammengefasst.



Abb. 1-2: Schema zum Ablauf des Versuchsprogramms

Die Untersuchungs- und Auswertungsmethoden werden in Abschnitt 5 beschrieben. Die experimentell gefundenen Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Ausgangsstoffe und der Partikelanordnung sowie der Zementhydratation werden in Abschnitt 6 vorgestellt und die verantwortlichen Wirkungsmechanismen diskutiert. Auf Grundlage der vorliegenden Erkenntnisse wird ein Modell zum Einfluss der granulometrischen und chemisch/-mineralogischen Eigenschaften der inerten Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung vorgeschlagen (Abschnitt 7).

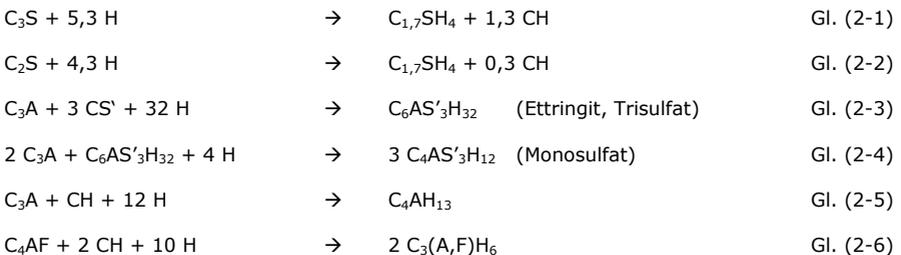
2 Die Erhärtung von Portlandzement

2.1 Hydratationsmechanismen und –produkte

2.1.1 Überblick

Bei der Hydratation von Portlandzement laufen zahlreiche chemische und physikalische Prozesse zwischen den verschiedenen Klinkerphasen, der Porenlösung und ggf. weiteren beteiligten Stoffen, wie z.B. Zusatzstoffen und Zusatzmitteln, parallel ab. Aufgrund der hohen Komplexität der Prozesse sowie der Vielzahl beteiligter Einflussgrößen ist eine vollständige Beschreibung der Mechanismen bei der Zementhydratation noch nicht gelungen. Für die meisten Fragestellungen reicht eine vereinfachte Betrachtung der Hydratationsprozesse jedoch aus. In Tab. 2-1 sind stöchiometrische Gleichungen für die wichtigsten Reaktionen der Hauptklinkerphasen von Portlandzement mit Wasser angegeben. Die Gleichungen gelten für eine Erhärtung unter normalen Temperatur- und Feuchterandbedingungen. Die Zusammensetzung der Hydratationsprodukte kann sich im jungen Alter von denen in Tab. 2-1 unterscheiden, wobei die Unterschiede bei den Produkten des Tricalciumsilikats C_3S und des Dicalciumsilikats C_2S geringer sind als bei denen des Tricalciumaluminats C_3A und des Tetracalciumaluminatferrits C_4AF . *Gartner et al.* [67] geben stöchiometrische Gleichungen für die Hydratation des C_3S und C_2S unter verschiedenen Randbedingungen an. Die Hydratation des C_3A und des C_4AF ist weitaus komplexer, und die Zusammensetzung der Hydratationsprodukte ändert sich je nach Randbedingungen in den ersten Tagen der Hydratation sehr stark.

Tab. 2-1: Zusammenfassung der chemischen Reaktionen von Portlandzement [67, 183]



Mit: $C = CaO$, $S = SiO_2$, $H = H_2O$, $S' = SO_3$

Aufgrund der zahlreichen Einflussgrößen bei der Hydratation von Portlandzement werden die Hydratationsprozesse meist an den einzelnen Klinkerphasen getrennt untersucht. Die wichtigsten Produkte der C_3S - und C_2S -Hydratation sind Calciumsilikathydrat (C-S-H) und Calciumhydroxid (CH). C-S-H- und CH-Phasen bilden mit etwa 70-80 % den größten Teil des Hydratationsproduktvolumens und bestimmen somit die Eigenschaften des Zementsteins maßgeblich. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird neben dem C_3S auch von der Reaktion des C_3A beeinflusst. Im Folgenden wird nur in Ausnahmefällen zwischen der Hydratation der einzelnen Klinkerphasen und der Hydratation von Portlandzement unterschieden.

2.1.2 Eigenschaften der C-S-H- und CH-Phasen

Die bei der Portlandzementhydratation gebildeten C-S-H-Phasen weisen sehr unterschiedliche Zusammensetzungen und Morphologien auf und bilden häufig Kristallgemische mit CH-Phasen und anderen Hydratationsprodukten. Sie weisen nur eine geringe Kristallinität auf und sind daher mit röntgenografischen Methoden nicht zu bestimmen [67]. Die chemische Zusammensetzung, die Morphologie und die Struktur des C-S-H werden von folgenden Einflussgrößen bestimmt: chemische Zusammensetzung und Reaktivität der Zementklinkerphasen, Art und Menge des Sulfatträgers, Lagerungstemperatur, w/z-Wert, Hydratationsgrad sowie Anwesenheit von Zusatzmitteln und Zusatzstoffen.

Da zu Beginn der Hydratation zunächst Calciumionen in Lösung gehen, bilden sich in der Nähe der Zementkornoberfläche siliziumreiche C-S-H-Phasen, vgl. Abs. 2.3.2. Wird die temperaturabhängige kritische Sättigungskonzentration mit Calciumionen in der Porenlösung erreicht, bilden sich dort kleine Calciumhydroxidkristalle [152]. Mit fortschreitender Hydratation nimmt die Siliziumionenkonzentration in der Porenlösung zu, und es kommt zum Wachstum von C-S-H-Phasen. Die zu Beginn der Hydratation in der Nähe der Zementkornoberflächen entstehenden C-S-H-Phasen werden häufig als C-S-H(I) bezeichnet. Da zu diesem Zeitpunkt die Porenlösung für CH untersättigt ist, weisen diese Phasen ein niedriges C/S-Verhältnis von etwa 0,8 – 1,3 auf [116]. Mit Zunahme der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung bildet sich calciumreicheres C-S-H(II) mit einem C/S-Verhältnis $> 1,5$, das im Verlauf der Hydratation bis auf Werte von 1,7 bis 2,0 ansteigt [66, 181]. Gemäß *Richartz und Locher* [152] besitzen C-S-H(I)-Phasen mit geringem C/S-Verhältnis $< 1,3$ eine folienartige Struktur, während C-S-H(II)-Phasen mit $C/S > 1,5$ nadelförmig in den Porenraum hinein wachsen. Dabei werden sie von den parallel gebildeten tafeligen Hydratationsprodukten, wie z.B. CH-, C-A-S-H- und C-A-H-Phasen, umhüllt, so dass schließlich ein Gemisch aus Nadeln und tafelartigen Produkten vorliegt.

Die Morphologie der C-S-H-Phasen wird stark von der Temperatur beeinflusst. So wurde bei niedrigen Lagerungstemperaturen das Wachstum deutlich größerer und längerer C-S-H-Nadeln in den Porenraum hinein beobachtet als bei höheren Temperaturen. Dies wird mit der gehemmten Keimbildung bei gleichzeitig kaum beeinflusster Wachstumsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen begründet, so dass sich wenige große Kristalle bilden [152]. Zudem kommt es bei erhöhten Temperaturen zu einer Verdichtung der C-S-H-Phasen ohne nennenswerte Veränderung der chemischen Zusammensetzung [116].

Anders als die C-S-H-Phasen ist der größte Teil der CH-Phasen im Normalfall kristallin und kann röntgenografisch bestimmt werden. Ein Teil des CH kann jedoch auch röntgenamorph vorliegen, wobei die Morphologie von der Temperatur, dem Porenradius, Verunreinigungen und Zusatzstoffen sowie Zusatzmitteln beeinflusst wird [11]. *Richartz und Locher* [152] konnten zeigen, dass das anfänglich gebildete CH in Form dünntafeliger Kristalle vorliegt und im Verlauf der Hydratation von anderen Produkten, wie z.B. C-S-H-, C-A-H- und C-A-S-H-Phasen, umhüllt wird. Üblicherweise werden große CH-Kristalle mit Abmessungen bis zu 300 μm bevorzugt in wasserreichen Gefügebereichen, wie z.B. großen Kapillarporen, Verdichtungsporen oder der Kontaktzone zwischen Zementstein und Gesteinskörnung, beobachtet [45].

Dagegen fand *Groves* [68] mittels TEM-Analysen an Zementstein mit sehr geringen w/z-Werten eine mikrokristalline Form des CH mit etwa 10 nm Kristallitdicke. Damit sind diese Kristalle 1.000- bis 10.000-mal kleiner als die zuvor beschriebenen großen CH-Kristalle. Bei niedrigen w/z-Werten und entsprechend feiner Porenstruktur bildet dieses mikrokristalline CH einen sehr großen Anteil an dem gesamten CH. Kleine Mengen dieses hochfeinen CH wurden aber auch bei höheren w/z-Werten von etwa 0,40 mittels TEM-Analysen gefunden [151]. Das Wachstum der CH-Kristalle endet erst, wenn sie auf eine Porenwand treffen. Dadurch verändern diese auch ihre Form [12]. Da die Poren bei niedrigen w/z-Werten geringere Durchmesser haben, weisen die Kristallite eine unregelmäßigere Morphologie auf. Unterhalb eines w/z-Wertes von etwa 0,50 nimmt die Kristallinität der CH-Phasen ab. Zudem verkürzt sich mit abnehmendem w/z-Wert auch der Beginn der Keimbildungsphase.

Chen et al. [31] schlossen aus ihren Versuchen auf das Vorhandensein einer nanoskaligen CH-Phase, deren Abmessungen etwa in der gleichen Größenordnung liegen wie bei der mikrokristallinen CH-Phase von *Groves* [68]. Auch bei Anwesenheit puzzolanischer Zusatzstoffe werden sehr feine CH-Kristalle gebildet, die mit den C-S-H-Phasen ein Kristallgemisch bilden [69]. Oft sind die beiden Phasen nur durch das C/S-Verhältnis zu unterscheiden. Es lässt sich feststellen, dass es nur dann zur Bildung von nanoskaligem CH kommt, wenn nicht ausreichend Platz und/oder Wasser für das Wachstum großer CH-Kristalle vorhanden ist. Die Bildung sehr feiner C-S-H- und CH-Phasen lässt sich mit den thermodynamischen Bedingungen für Keimbildung und Wachstum begründen, vgl. Abs. 2.3.2 und 3.2.1.

2.1.3 AFt-, AFm-, C-A-H- und C-A-S-H-Phasen

Das C_3A reagiert ohne Sulfatträger innerhalb weniger Minuten mit dem Wasser unter Bildung großformatiger, tafeliger C-A-H-Phasen mit Abmessungen von etwa $2 \times 2 \times 0,5 \mu\text{m}$ [174], die den Porenraum überbrücken und so zu einem schnellen Erstarren führen. Wird dem Zement eine optimale Menge Sulfatträger (Gips oder Anhydrit) zugemischt, reagiert das C_3A zunächst mit den Sulfationen unter Bildung von Ettringit, vgl. Gl. (2-3). Die Ettringitkristalle wachsen auf der Oberfläche des C_3A und haben Abmessungen von etwa $50 \times 200 \text{ nm}$ [174]. Somit wird der Porenraum nicht vollständig überbrückt und die Zementpartikel bleiben beweglich. Ettringit wird solange gebildet bis die Sulfationenkonzentration der Porenlösung einen kritischen Wert unterschreitet. Ab diesem Zeitpunkt wird Ettringit instabil und es bildet sich Monosulfat, vgl. Gl. (2-4). Neben sulfathaltigen Phasen können auch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und CaCO_3 -haltige Phasen, wie z.B. Monohydroxid ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) und Monocarbonat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) gebildet werden [116]. Die Reaktion von Calciumcarbonat mit Bestandteilen des Portlandzements wird in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Vereinfachend wird die Bezeichnung AFm für alle Monosulfat-ähnlichen und AFt für alle Ettringit-ähnlichen Hydratationsprodukte gewählt.

Die Geschwindigkeit und Abfolge der C_3A -Reaktion mit dem Sulfatträger und Wasser hängt wesentlich von der Art und der Löslichkeit des Sulfatträgers ab, welche auch über dessen Korndurchmesser bestimmt wird. Zudem spielt die Reaktivität der C_3A -Klinkerphasen eine größere Rolle als deren Anteil im Zement [67]. Beides lässt sich über die Ionenkonzentration in der Porenlösung ausdrücken. Einen typischen Verlauf der Ionenkonzentration über die Hydratations-

zeit zeigt Abb. 4-1 auf S. 62. Zu Beginn der Hydratation liegt eine Übersättigung mit Sulfationen vor. Die Sulfationen werden während des Wiedereinsetzens der C_3A -Reaktion nach dem Ende der Induktionsperiode schnell verbraucht, wodurch es zu einer Umwandlung von AFt zu AFm sowie unter Umständen zu einer Reaktion des AFt mit dem restlichen C_3A kommt.

2.1.4 Hydratationsproduktentwicklung über die Zeit

In Abb. 2-1 sind die von *Locher und Richartz* [115] mittels quantitativer Röntgenbeugungsanalyse ermittelten chemischen Umsätze der beiden Hauptklinkerphasen C_3S und C_3A über die Zeit dargestellt. In den ersten Minuten nach Wasserzugabe werden etwa 13 % des C_3A umgesetzt, wobei die Art und Menge des Sulfatträgers keine entscheidende Rolle spielt [116]. Während der folgenden zwei Stunden erfolgt dagegen kein weiterer Abbau des C_3A , obwohl ein geringfügiges Wachstum von Ettringit beobachtet wird. Als Erklärung wird von einer Rekristallisation des Ettringit bzw. vom Einbau weiterer Phasen aus anderen Klinkerkomponenten ausgegangen. Der Zeitpunkt des beschleunigten Umsatzes des C_3A wird vom Sulfatträger kaum beeinflusst. In den ersten Minuten nach Wasserzugabe reagieren zudem etwa 1-2 % des C_3S , wonach in den folgenden zwei Stunden keine nennenswerte Reaktion erfolgt. Erst mit Einsetzen der Hauptreaktion kommt es zu einem schnellen Umsatz des C_3S , begleitet von der Zunahme der CH-Menge und des Hydratationsgrades, in Abb. 2-1 ausgedrückt über das nicht verdampfbare Wasser.

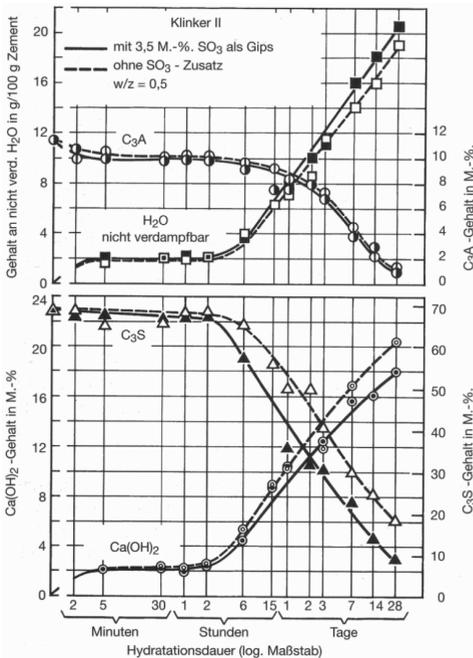


Abb. 2-1: Reaktion des C_3A und des C_3S sowie Bildung von Hydratationsprodukten mit und ohne Sulfatträger [115]

2 Die Erhärtung von Portlandzement

Eine schematische Darstellung der Hydratationsproduktentwicklung von Portlandzement über die Zeitachse wurde von *Locher und Richartz* [115, 116] vorgestellt (vgl. Abb. 2-2), welche auch heute noch häufig zitiert wird. Demnach wird zu Beginn der Hydratation Ettringit und Calciumhydroxid gebildet, deren Mengen sich während der Induktionsperiode (vgl. Abs. 2.3) nur unwesentlich ändern. Zum Ende der Induktionsperiode nach etwa 2-3 Stunden kommt es zur Bildung von feinen C-S-H-Phasen und zur beschleunigten Bildung von Ettringit und Calciumhydroxid. Nach Verbrauch der Sulfationen in der Porenlösung kommt es zur Bildung von Monosulfat durch Reaktion des Ettringits mit C_3A . Nach etwa einem Tag setzt zudem die Hydratation des C_4AF ein, und es kommt zum Wachstum der C-S-H- und CH-Phasen.

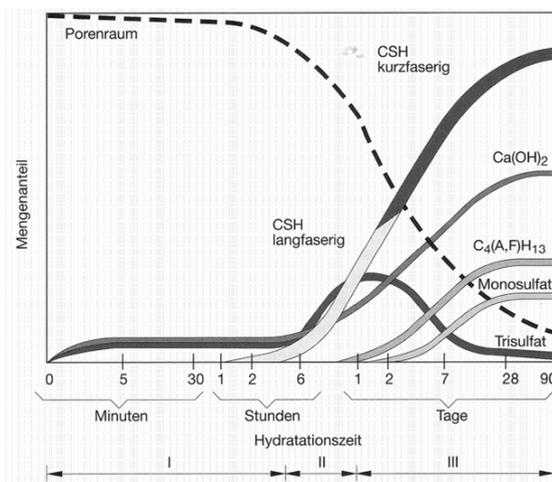


Abb. 2-2: Schematische Darstellung der Hydratationsproduktentwicklung über die Zeit, nach *Locher und Richartz* [115, 116]

In einer jüngeren Arbeit kamen *Stark et al.* [174] zu neuen und sehr unterschiedlichen Erkenntnissen zur Bildung der Hydratationsprodukte von Portlandzement. Das entsprechende Schema der Hydratationsproduktentwicklung über die Zeit ist in Abb. 2-3 dargestellt. Während die Hydratationsprodukte der silikatischen Klinkerphasen in beiden Darstellungen sehr ähnlich sind, treten bei den Hydratationsprodukten der aluminatischen und ferritischen Phasen erhebliche Unterschiede auf. Der wichtigste Unterschied ist die Stabilisierung und das weitere Wachstum des Ettringits während der Hauptreaktion nach 6 – 24 Stunden in Abb. 2-3, während gleichzeitig Monosulfat bzw. ein Mischkristall aus Monosulfat und C-A-H-Phasen gebildet wird. Zudem wird als wichtiges Produkt während der ersten Stunden der Hydratation Syngenit gebildet. Dagegen ist während dieses Zeitraums in der Darstellung nach *Stark et al.* kein Portlandit zu finden.

Eine vergleichende Bewertung der beiden unterschiedlichen Darstellungen ist schwierig, da die Produktbildung von zahlreichen Parametern beeinflusst wird und die Darstellungen aus unter-

2 Die Erhärtung von Portlandzement

schiedlichen Analysen abgeleitet wurden. Es ist allerdings bekannt, dass Syngenit erst bei einer ausreichend hohen Menge leicht löslicher Alkalisulfate gebildet wird, während sekundärer Gips lediglich bei einem Überschuss an Sulfationen in der Porenlösung entsteht [174]. Somit sollte bei optimal abgestimmtem Sulfatträgergehalt in den meisten Fällen weder Syngenit noch sekundärer Gips gebildet werden. Die Stabilisierung von Ettringit gegenüber AFm-Phasen ist stark temperaturabhängig. Somit ist die Frage, ob in der Hauptreaktionsphase eher Ettringit oder eher Monosulfat gebildet wird, stark von den Randbedingungen abhängig. Die meisten Autoren gehen von einer Bildung von AFm-Phasen und einer Umwandlung des Ettringits nach Verbrauch der Sulfationen aus der Porenlösung aus [66, 181]. Ob Portlandit bereits nach wenigen Minuten in nennenswertem Umfang gebildet wird, ist umstritten. Von Bedeutung ist in jedem Fall die Bildung von CH-Phasen mit dem Einsetzen der beschleunigten Reaktion nach etwa 4–6 Stunden.

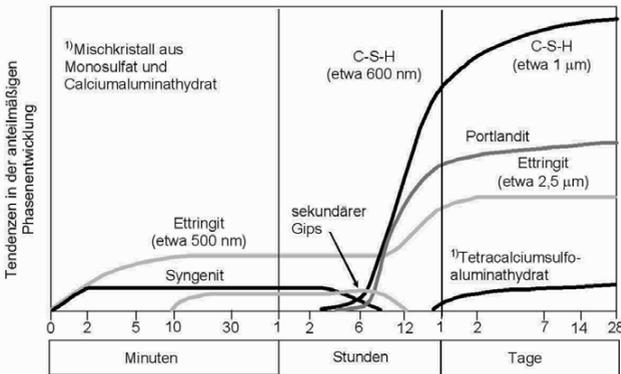


Abb. 2-3: Schematische Darstellung der Hydrationsproduktentwicklung über die Zeit, nach Stark et al. [174]

2.1.5 Hydrationswärme freisetzung

Generell kann die Hydrationsgeschwindigkeit der verschiedenen Klinkerphasen in folgender Reihenfolge angegeben werden: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$, vgl. Abb. 2-4. Die Geschwindigkeit kann sich in Abhängigkeit von der Reaktivität der Klinkerphasen unterscheiden, welche durch die Verteilung, die Korngröße, den Kristallaufbau und die Polymorphien der Mineralphasen sowie durch den Einbau von Fremdionen beeinflusst wird. Zudem haben die Mahlfineinheit und die Partikelgrößenverteilung einen großen Einfluss auf die zeitliche Wärmefreisetzung [67]. Der Verlauf des Hydrationsgrades kann in grober Näherung kongruent zur Wärmefreisetzung angenommen werden, wobei es bei der C_3A - und C_4AF -Hydratation sowie bei sehr jungem Zementstein im Allgemeinen zu größeren Abweichungen zwischen beiden Parametern kommen kann [23, 192].

2 Die Erhärtung von Portlandzement

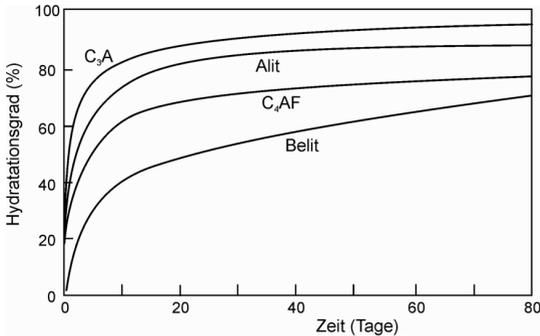


Abb. 2-4: Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Klinkerphasen im Portlandzement [67]

Von Interesse für die Berechnung des Hydratationsgrades aus kalorimetrischen Untersuchungen ist die maximale Wärmefreisetzung (potenzielle Wärmemenge) des Zements bzw. der einzelnen Klinkerphasen für $t \rightarrow \infty$. Sind die potenziellen Wärmemengen der einzelnen Klinkerphasen bekannt, lässt sich die gesamte Wärmemenge des Zements nach Gl. (2-7) abschätzen. Für die potenziellen Wärmemengen q_i sind in der Literatur verschiedene Angaben zu finden, vgl. Zusammenfassungen in [154, 156 und 192]. Gemäß *Rostasy und Krauß* [156] stellen die Mittelwerte in Gl. (2-8) gute Näherungen dar, was durch praktische Erfahrungen belegt werden konnte. Die Wärmefreisetzungen der einzelnen Klinkerkomponenten beziehen sich auf die nach *Bogue* [181] berechneten Anteile der Klinkerphasen. Für die Berechnung von Q_{pot} sollten daher nicht die mittels Rietveld-Analyse ermittelten Massenanteile der Klinkerphasen verwendet werden.

$$Q_{pot} = z \cdot [q_{C_3S} \cdot m_{C_3S} + q_{C_2S} \cdot m_{C_2S} + q_{C_3A} \cdot m_{C_3A} + q_{C_4AF} \cdot m_{C_4AF} + q_{CaO,frei} \cdot m_{CaO,frei}] \quad \text{Gl. (2-7)}$$

$$Q_{pot} = z \cdot [500 \cdot m_{C_3S} + 250 \cdot m_{C_2S} + 1340 \cdot m_{C_3A} + 420 \cdot m_{C_4AF} + 1150 \cdot m_{CaO,frei}] \quad \text{Gl. (2-8)}$$

Mit: Q_{pot} Potenzielle Wärmemenge (maximale Wärmefreisetzung) bei vollständiger Zementhydratation [kJ/kg]
 z Spezifische Zementmenge im Zementstein bzw. Beton [kg/kg]
 q_i Potenzielle Wärmemenge der einzelnen Klinkerphasen [kJ/kg]
 m_i Massenanteile der einzelnen Klinkerphasen bezogen auf den gesamten Zementanteil [kg/kg]

2.2 Gefügegenwicklung des Zementsteins

2.2.1 Aufbau der Zementsteinstruktur

Aus direkten Strukturanalysen mittels Rasterelektronenmikroskopie wurden wichtige Erkenntnisse zur tatsächlichen räumlichen Gefügestruktur gewonnen [137, 165]. Unter Verwendung des qualitativen Modells von *Scrivener* [165] soll die Hydratation am Beispiel eines Zementkorns, das aus mehreren Klinkerphasen zusammengesetzt ist, gezeigt werden, vgl. Abb. 2-5. Darüber hinaus existieren weitere anerkannte Modellvorstellungen zur Nano- und Mikrostruktur von Zementstein. In Abschnitt 2.2.2 werden die wichtigsten Modelle kurz vorgestellt und diskutiert.

2 Die Erhärtung von Portlandzement

Bereits wenige Minuten nach Wasserzugabe reagiert ein Teil des C_3A und C_4AF unter großer Wärmefreisetzung mit dem Sulfat und dem Wasser unter Bildung einer aluminiumreichen, amorphen Produktschicht, von der aus anschließend feine Ettringitkristalle in den Porenraum hinein wachsen. Gleichzeitig hydratisiert ein kleiner Teil des C_3S unter Bildung einer amorphen Gelschicht an der Zementkornoberfläche, von wo aus nach einigen Stunden C-S-H- und CH-Phasen in den Porenraum hinein wachsen. Die an der Grenzfläche des Zementkorns und später im Porenraum wachsenden Produkte werden im *Scrivener-Modell* als äußere Hydratationsprodukte (AHP) bezeichnet. Durch die Auflösung des Klinkerkorns wird ein Raum zwischen dem verbleibenden Kern und dieser ersten Produktschicht frei, welcher durch „inneres“ C-S-H und CH bzw. „inneres“ Hydratationsprodukt (IHP) gefüllt wird. Während der Hauptreaktionsphase kommt es zudem zum beschleunigten Wachstum von Ettringit und später Monosulfat sowie von C-S-H und CH im Porenraum bzw. von der ersten Produktschicht in den Porenraum hinein [137].

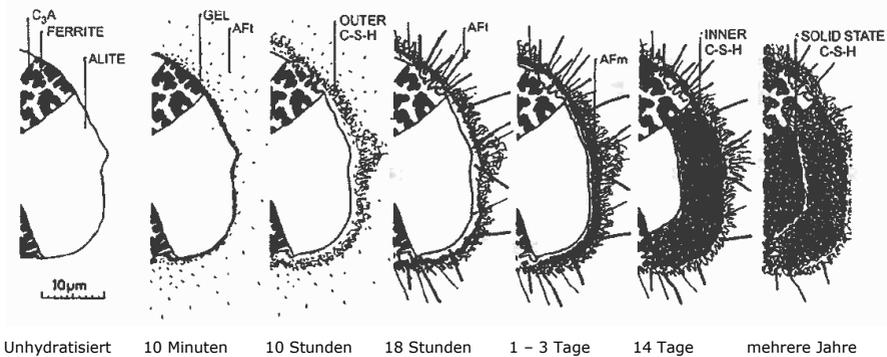


Abb. 2-5: Zusammenfassung der Mikrostrukturentwicklung rund um ein Zementkorn aus mehreren Klinkerphasen, nach Scrivener [165]

Auch Powers [140] und Richardson [151] unterscheiden zwischen inneren und äußeren Hydratationsprodukten. Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ergaben, dass das IHP aus sehr kleinen, kugelförmigen Partikeln mit Abmessungen von 3-8 nm aufgebaut ist. Das AHP hat dagegen eine faserige Gestalt, mit kleinsten Abmessungen von etwa 3 nm sowie unterschiedlicher Länge, die i.W. vom verfügbaren Porenraum und vom C/S-Verhältnis abhängt. Bei erhöhten Lagerungstemperaturen weisen die Hydratationsprodukte eine höhere Packungsdichte auf und haben geringere Abmessungen.

2.2.2 Strukturmodelle

Aufgrund der fehlenden analytischen Möglichkeiten und der komplexen Prozesse bei der Hydratation von Portlandzement ist es kaum möglich, den Verlauf der Hydratation sowie die Nano- und Mikrostruktur exakt zu beschreiben. Um trotzdem die wichtigsten Eigenschaften des Zementsteins, wie z.B. Porosität, Festigkeit und Schwindverhalten abschätzen zu können, wurden verschiedene Modelle für die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Zementsteinstruktur

auf der Nano- und Mikroebene entwickelt. Die Modelle wurden aus indirekten (Sorptionsisothermen, Pycnometrie) sowie direkten (Elektronenmikroskopie) Beobachtungen hergeleitet. Die wichtigsten Modellansätze werden im Folgenden vorgestellt. Ein Überblick über weitere Modelle ist z.B. in [116] und [181] zu finden.

1. Modell nach Powers et al. (Powers-Modell)

Anhand von Wasserdampf-Sorptionsisothermen und Glühversuchen an Zementstein aus Portlandzementen sehr unterschiedlicher Zusammensetzung und Mahlfineinheit leiteten *Powers et al.* [139, 140] entscheidende Erkenntnisse zum Anteil des chemisch und physikalisch gebundenen Wassers sowie zur Struktur des Zementsteins ab. Demnach besteht das Zementgel aus kolloidalen Gelpartikeln, die von einem Wasserfilm umgeben sind. Die Gelporen haben einen Durchmesser von 1,5–4 nm. Das Zementgel beinhaltet das chemisch gebundene Wasser, während das physikalisch gebundene Wasser an den Gelpartikeloberflächen adsorbiert wird und sich in den Gelporen befindet. Zusammen mit dem freien Wasser in den Kapillarporen bildet das physikalisch gebundene Wasser das verdampfbare Wasser. Neben dem Zementgel mit den Gelporen besteht das Zementsteingefüge aus nicht hydratisiertem Zement, Calciumhydroxid und Kapillarporen. Die Gesamtporosität wird aus Gel- und Kapillarporen gebildet.

Der messbare Anteil des nicht verdampfbaren Wassers hängt stark mit der gewählten Trocknungsmethode zusammen. *Powers et al.* verwendeten hauptsächlich die Trocknung im Exsikkator über Magnesiumperchlorat ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), in der Literatur als „P-drying“ bezeichnet. Die am häufigsten verwendete Trocknungsmethode ist die Gefriertrocknung im Hochvakuum mit Kühlfalle, in der Literatur als „D-drying“ bezeichnet. Die Trocknung über Magnesiumperchlorat ist deutlich sanfter als die Gefriertrocknungsmethode, daher sind die Ergebnisse nicht direkt vergleichbar [35, 181]. Der Einfluss verschiedener Trocknungsmethoden auf die Menge des nicht verdampfbaren Wassers und auf andere Parameter wird in Abschnitt 5.3 näher beschrieben. Die Trocknungsmethode sollte beim Vergleich der Ergebnisse aus unterschiedlichen Messungen immer Beachtung finden.

Nachdem das verdampfbare Wasser durch Trocknung entfernt wurde, werden die Proben bis 1000 °C geblüht. Aus dem Masseverlust lässt sich das nicht verdampfbare Wasser berechnen. Die Menge des nicht verdampfbaren Wassers wird im *Powers-Modell* gleich gesetzt mit der Menge des chemisch gebundenen Wassers. Es ist jedoch ersichtlich, dass die Unterscheidung zwischen chemisch und physikalisch gebundenem Wasser nicht klar definiert ist, sondern von der gewählten Trocknungsmethode abhängt. Ein weiteres Problem bei der Definition des chemisch gebundenen Wassers besteht darin, dass die Aft-Phasen bereits bei der eher sanften Trocknung über Magnesiumperchlorat teilweise entwässern. Zudem überlappen sich die Bereiche der Bindungskräfte des chemisch und physikalisch gebundenen Wassers, so dass eine exakte Bestimmung der jeweiligen Anteile praktisch unmöglich ist [181].

Der Anteil der Gelporen liegt unabhängig vom w/z-Wert und nahezu unabhängig vom Hydratationsgrad bei etwa 28 % des gesamten Hydratationsproduktvolumens. Das Volumen der Hydratationsprodukte beträgt das 2,2-fache des ursprünglichen Zementvolumens. Daher wird bei voll-

2 Die Erhärtung von Portlandzement

ständiger Hydratation das einfache Produktvolumen innerhalb der früheren Grenzen des Zementkorns und das 1,2-fache Produktvolumen im Porenraum gebildet [140].

Besonders wichtig ist die Erkenntnis, dass die Struktur des Zementsteins fast unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Portlandzements ist. So konnte Powers [140] zeigen, dass das nicht verdampfbare Wasser w_n von Zementen mit sehr unterschiedlicher Klinkerzusammensetzung um maximal 10 % vom Mittelwert $w_n = 0,25$ g/g Zement abweicht. Sowohl die spezifische Oberfläche als auch das Zementgelvolumen und die Kapillarporosität hängen fast ausschließlich vom w/z-Wert und vom Hydratationsgrad ab. Somit werden auch die mechanischen Eigenschaften und die Dauerhaftigkeit des Zementsteins, welche maßgeblich von der Kapillarporosität beeinflusst werden, vom w/z-Wert und dem Hydratationsgrad bestimmt. Die sich bei Trocknung oder Befeuchtung ändernde Anzahl der physikalisch auf den Gelpartikeln adsorbierten Wasserschichten beeinflusst die mechanischen Eigenschaften und das Schwinden. Durch starke Trocknung kann das kolloidal aufgebaute Zementgel sein physikalisch gebundenes Wasser irreversibel abgeben.

2. Modell nach Feldman und Sereda (F-S-Modell)

Entsprechend dem Modell von Feldman und Sereda [54, 55] besteht das Zementgel aus übereinander liegenden Tobermorit-ähnlichen Schichten, die jedoch im Vergleich zum Tobermorit eine hohe Fehlordnung aufweisen und aufgrund ihrer Feinkörnigkeit röntgenamorph sind. Das Modell wird damit der Erkenntnis aus TEM- und REM-Analysen gerecht, dass C-S-H einen geschichteten Aufbau aufweist. Der Raum zwischen den Schichten beinhaltet das Zwischenschichtwasser, das zwar dem Gelwasser nach dem Powers-Modell entspricht, jedoch der Kristallstruktur und nicht dem Porenraum zugeordnet wird. Das Prinzip ist in Abb. 2-6 dargestellt.

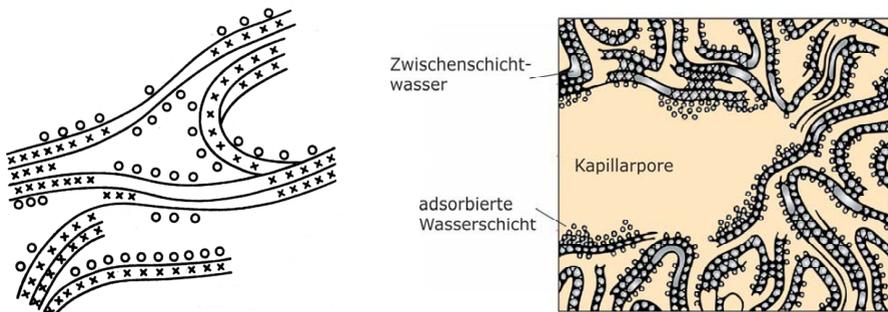


Abb. 2-6: Struktur des C-S-H nach Feldman und Sereda [54] (links) und entsprechende Wasserarten im Gefüge (rechts), in Anlehnung an Mehta und Monteiro [125]

Durch Trocknung kann das Zwischenschichtwasser teilweise entfernt werden, wobei der Prozess bei Wiederbefeuchtung zum Teil irreversibel ist. Mit dem Modell kann somit die teilweise irreversible Hysterese bei Sorptionsisothermen von Zementstein erklärt werden. Zudem lassen sich die

mechanischen Eigenschaften und das Trocknungsschwinden mit dem Zustand des Zwischenschichtwassers bei unterschiedlichen relativen Feuchten mit Gleit- und Schervorgängen begründen. Das Modell wurde von *Daimon et al.* [41] erweitert, um den Verlauf der Adsorptions- und Desorptionsisothermen mit Wasserdampf und Stickstoff erklären zu können. Zu diesem Zweck werden die Gelporosität zum Einen in Zwischengelporen und Gelporen aufgeteilt und zum Anderen die Gelporen nach Zwischenschichtporen (ähnlich denen von *Feldman und Sereda*) und kleinsten Poren innerhalb der Schichten unterschieden.

3. Modell nach Jennings und Tennis (J-T-Modell)

Jennings und Tennis stellen ein Modell vor, mit dem sich die zeitliche Entwicklung der individuellen Hydratationsprodukte vorhersagen lässt [87, 88, 183]. Unter Berücksichtigung der Klinkerzusammensetzung wird anhand einfacher stöchiometrischer Gleichungen der Anteil der C-S-H-, CH- und Monosulfat-Phasen berechnet. Trisulfat wird nur als Übergangsphase betrachtet und daher nicht berücksichtigt. Die Gefügeentwicklung über die Zeit bzw. der Hydratationsgrad wird mit einer Avrami-Funktion (vgl. Abs. 2.3) berechnet, wobei für die Reaktionsrate der jeweiligen Klinkerphasen kinetische Parameter aus der Literatur eingesetzt werden. Die Gelporosität und die Kapillarporosität werden aus dem Produktvolumen sowie dem verbliebenen freien Wasser berechnet, wobei der Volumenverlust bei der Reaktion der einzelnen Klinkerphasen für jede Phase individuell erfasst wird.

Das C-S-H wird als kolloidales Produkt mit Abmessungen von ca. 2 nm beschrieben [88]. Durch Agglomeration werden größere Struktureinheiten gebildet, wobei zunächst wenig dichtes C-S-H (LD-C-S-H = engl.: Low Density C-S-H; $\rho_{LD} \approx 1,40 \text{ kg/dm}^3$) und mit fortschreitender Hydratation zunehmend dichtes C-S-H (HD-C-S-H = engl.: High Density C-S-H; $\rho_{HD} \approx 1,67 \text{ kg/dm}^3$) gebildet wird [183]. Die Dichten der beiden Phasen liegen jeweils unter der üblichen Dichte von C-S-H, was auf den Einbau größerer Mengen Gelwasser hindeutet [183]. Die Phasen unterscheiden sich darin, dass HD-C-S-H zwar von Wasserdampf, nicht aber von Stickstoffmolekülen benetzt werden kann, während der größte Teil der Oberfläche des LD-C-S-H von Stickstoffmolekülen benetzt wird. Entsprechend wird der Anteil beider Phasen aus dem Unterschied zwischen Wasserdampf- und Stickstoffsorptionsisothermen berechnet.

In Abb. 2-7 ist der Aufbau des C-S-H nach dem *J-T-Modell* dargestellt. Abb. 2-7 (links) zeigt den Aufbau von LD-C-S-H, das eine geringere Dichte besitzt und hauptsächlich während der ersten 24 Stunden der Hydratation gebildet wird. Später verdichten sich die Hydratationsprodukte mangels Raum für ein weiteres Längenwachstum zu HD-C-S-H, vgl. Abb. 2-7 (Mitte). LD-C-S-H bildet sich bevorzugt in den größeren Kapillarporen und besteht somit zum größten Teil aus äußeren Hydratationsprodukten [31]. Dagegen bildet sich HD-C-S-H hauptsächlich innerhalb der ursprünglichen Grenzflächen des Zementkorns bzw. in den sehr feinen Kapillarporen. Somit sind die LD- und HD-C-S-H-Phasen vergleichbar mit den inneren und äußeren Hydratationsprodukten [166]. Mit abnehmendem Wassergehalt und somit kleineren Porenradien nimmt der Anteil des HD-C-S-H zu und der des LD-C-S-H ab [183].

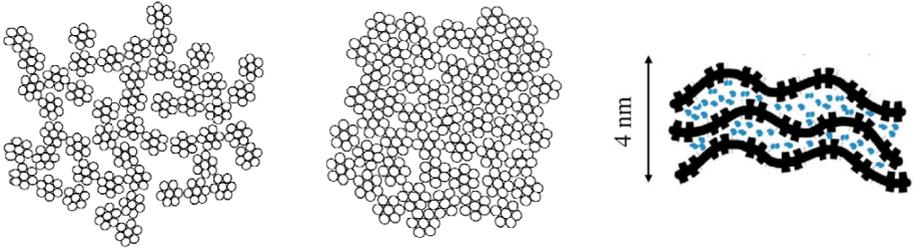


Abb. 2-7: Kolloidaler Aufbau von LD-C-S-H (links), HD-C-S-H (Mitte) und Struktur einer C-SH-Basiseinheit (rechts), nach Jennings [88, 183]

In einer späteren Verfeinerung des Modells [89] wird die Grundeinheit des C-S-H als schichtenweise Anordnung von Tobermorit- und Jennit-ähnlichen Phasen mit einem Durchmesser von etwa 4,2 nm beschrieben, vgl. Abb. 2-7, rechts. Das verfeinerte Modell hat große Ähnlichkeit mit dem von *Dalmon et al.* [41] überarbeiteten *F-S-Modell*. Mit dem schichtenweisen Aufbau lassen sich die sehr großen Formänderungen bei starker Trocknung begründen. Damit ist eine verbesserte Vorhersage der reversiblen und irreversiblen spannungs- oder feuchtebedingten Verformungen und somit eine präzisere Beschreibung der Schwind- und Kriechvorgänge möglich. Mit dem *J-T-Modell* lässt sich zudem eine geringfügig verbesserte Vorhersagegenauigkeit für die Kapillarporosität erzielen als mit dem *Powers-Modell* [87]. Die Gültigkeit des *J-T-Modells* wird unterstützt durch zahlreiche Studien, beispielsweise mittels TEM-Analysen [151] sowie Nanoindentation und REM-Analysen [31].

4. Neue Erkenntnisse zur Struktur des Zementsteins

Chen et al. [31] identifizierten bei Zementstein mit sehr niedrigem w/z -Wert eine weitere hochdichte C-S-H-Phase, welche als UHD-C-S-H (engl. = Ultra High Density C-S-H) bezeichnet wird. Dabei handelt es sich um ein Kristallgemisch (Nanokomposit) aus HD-C-S-H und nanoskaligem CH, das sich in den Gelporen des C-S-H befindet. Das von *Chen et al.* gefundene nanoskalige CH ist zu vergleichen mit dem von *Groves* [68] als mikrokristallines CH bezeichneten Produkt. *Vandamme et al.* [193] stellten fest, dass sich die Verhältnisse der drei Phasen LD-, HD- und UHD-C-S-H mit dem w/z -Wert ändern. Bei hohen w/z -Werten dominieren die weniger dichten Phasen und bei niedrigen w/z -Werten $< 0,40$ die dichteren Phasen. Die bevorzugte Bildung der dichten Phasen bei niedrigen w/z -Werten wird mit dem geringen, für die Produktbildung verfügbaren Raum und mit den kurzen Diffusionswegen für die an der Reaktion beteiligten Silizium- und Calciumionen sowie Wassermoleküle begründet.

Erhöhte Lagerungstemperaturen führen ebenfalls zu einer Zunahme der dichten Phasen, d.h. sowohl zu einer leichten Verdichtung des LD-C-S-H als auch zu einem größeren Anteil der HD- und UHD-C-S-H-Phasen [193]. Sowohl die Härte als auch die Steifigkeit nehmen in der Reihenfolge UHD-C-S-H \rightarrow HD-C-S-H \rightarrow LD-C-S-H stark ab. Das UHD-C-S-H bewirkt einen starken Verbund der Zementkörner und somit eine hohe Festigkeit des Zementsteins. Das Prinzip ist in Abb. 2-8 dargestellt.

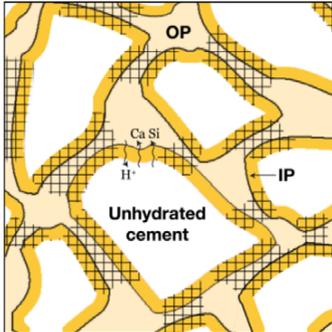


Abb. 2-8: Bildung von UHD-C-S-H bei sehr niedrigen w/z-Werten [31]

IP = Inneres Produkt (gelb)

OP = Äußeres Produkt (hell)

Gitter = UHD-C-S-H

Weißer Kern = unhydratisierter Zement

5. Diskussion zur Eignung der Modelle

Die vorgestellten Modelle zur Nano- und Mikrostruktur von Zementstein unterscheiden sich zum Teil erheblich. Auch dank neuer analytischer Methoden konnten im Vergleich zum *Powers-Modell* von 1948 realistischere Strukturmodelle entwickelt und somit einige Unzulänglichkeiten des *Powers-Modells* behoben werden. So lassen sich z.B. die feuchtebedingten Verformungen bei mehrfachen Wechsels von Trocknung und Befeuchtung mit dem *F-S-Modell* besser erklären [74]. Auch wenn das Modell von *Jennings und Tennis* [87] eine deutlich spezifischere Beschreibung der einzelnen Gefügebestandteile ermöglicht, bringt dies für die meisten Fragestellungen keinen zusätzlichen Nutzen. Zudem basieren zahlreiche Modellkomponenten auf theoretischen Annahmen und Literaturwerten, so dass eine Übertragung auf beliebige Zemente und Randbedingungen nicht ohne Weiteres gelingen kann.

Trotz der in mehreren Punkten nicht realitätsgerechten Modellierung der Zementsteinstruktur wurde die Genauigkeit des *Powers-Modells* für Portlandzementsysteme für übliche w/z-Werte $\geq 0,40$ und bei Raumtemperatur in zahlreichen Arbeiten bestätigt [21, 74, 87]. Mit keinem anderen Modell lassen sich das Hydratationsproduktvolumen, die Kapillarporosität und das Schwindvolumen schneller und zuverlässiger abschätzen [74]. Auf die Eignung des Modells für andere Stoffsysteme und Randbedingungen, wie z.B. alternative Zemente, Zusatzstoffe oder höhere Temperaturen, wird in Abschnitt 3 näher eingegangen.

Das *Powers-Modell* geht von einer konstanten Zusammensetzung der Hydratationsprodukte aus, welche somit unabhängig vom Hydratationsgrad und dem w/z-Wert ist. Aus diesem Grund liefert das Modell in den ersten 24 Stunden der Hydratation ungenaue Ergebnisse, da in diesem Zeitraum die C_3A -Reaktion eine bedeutende Rolle spielt und sich die Zusammensetzung der C-S-H-Phasen ändert. Im Anschluss an die Hauptreaktionsphase, d.h. ab etwa 24 Stunden, kann jedoch von einem geringen Einfluss der C_3A -Reaktion sowie von einer etwa konstanten Zusammensetzung der Hydratationsprodukte des C_2S und C_3S ausgegangen werden, so dass die dem *Powers-Modell* zugrunde liegenden Annahmen hinreichend erfüllt sind [21, 133]. Aus diesem Grund wird im Folgenden das *Powers-Modell* als Grundlage für die Berechnung der spezifischen Volumenanteile der einzelnen Gefügekomponenten verwendet.

2.2.3 Hydratationsgradabhängige Volumenanteile

Bezogene Volumenanteile der Gefügekomponenten nach dem Powers-Modell

Die Volumenanteile der einzelnen Gefügekomponenten des Zementsteins lassen sich für Portlandzementssysteme bei Normaltemperatur mit einfachen Gleichungen berechnen. Eine Diskussion zur Herleitung und Gültigkeit der Gleichungen ist z.B. in [21, 74 und 133] zu finden. Zu Beginn der Hydratation wird das Volumen des Zementsteins aus dem nicht reagierten Zement und dem Anmachwasser gebildet, welches noch vollständig ungebunden ist und somit ein spezifisches Volumen $v_0 = 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweist, vgl. Gl. (2-9). Nach Beginn der Hydratation werden drei Arten des Wassers unterschieden: das nicht verdampfbare Wasser, das Gelwasser und das Kapillarporenwasser, das als freies Wasser gilt, vgl. Gl. (2-10). Powers [139] betrachtet das physikalisch gebundene Gelwasser als strukturiertes Wasser, was jedoch kontrovers diskutiert wird [21, 133]. Entsprechend sind in der Literatur Werte für das spezifische Volumen des Gelwassers von $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $v_g \approx 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ zu finden [74, 133]. Das Volumen der Hydratationsprodukte besteht aus dem Volumen des hydratisierten Zements sowie dem nicht verdampfenden Wasser und dem Gelwasser. Der Anteil des hydratisierten Zements wird über den Hydratationsgrad α ausgedrückt, vgl. Gl. (2-11).

$$V_{ges,0} = z \cdot v_z + w_0 \cdot v_0 \quad (\text{Zementleinvolumen vor der Hydratation}) \quad \text{Gl. (2-9)}$$

$$V_{ges} = z \cdot v_z + w_n \cdot v_n + w_g \cdot v_g + w_{kap} \cdot v_0 \quad (\text{Zementsteinvolumen}) \quad \text{Gl. (2-10)}$$

$$V_{hp} = \alpha \cdot z \cdot v_z + w_n \cdot v_n + w_g \cdot v_g \quad (\text{Volumen der Hydratationsprodukte}) \quad \text{Gl. (2-11)}$$

Mit:	$V_{ges,0}$	Gesamtes Zementsteinvolumen vor Beginn der Hydratation [cm^3]
	V_{ges}	Gesamtes Zementsteinvolumen im Verlauf der Hydratation [cm^3]
	V_{hp}	Volumen der Hydratationsprodukte inkl. Gelporen, ohne Kapillarporen [cm^3]
	v_z	Spezifisches Volumen des unhydratisierten Zements [cm^3/g]
	v_n	Spezifisches Volumen des nicht verdampfenden Wassers [cm^3/g]
	v_g	Spezifisches Volumen des Gelwassers [cm^3/g]
	v_0	Spezifisches Volumen des freien Wassers [cm^3/g]
	z	Masse des Zements [g]
	w_0	Masse des Anmachwassers zu Beginn der Hydratation [g/g Zement]
	w_n	Masse des nicht verdampfenden Wassers [g/g Zement]
	w_g	Masse des Gelwassers [g/g Zement]
	w_{kap}	Masse des Kapillarporenwassers [g/g Zement]
	α	Hydratationsgrad [-]

Die Menge des Gelwassers sowie die spezifische Oberfläche des Zementsteins werden aus Wasserdampfisorptionsisothermen ermittelt. Dabei wird zunächst das Volumen V_m einer monomolekularen Wasserschicht, welche die benetzbare Oberfläche des Zementgels belegt, mit der Methode nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) [24] berechnet. Unter gesättigten Bedingungen, d.h. bei 100 % relativer Feuchte und permanentem Wassernachschub aus einer externen Quelle, werden auf der Zementgeloberfläche 3 - 4 Wasserschichten adsorbiert, welche dem Gelwasser zugerechnet werden. Damit kann die Menge des Gelwassers w_g mit Gl. (2-12) berechnet werden, wobei

2 Die Erhärtung von Portlandzement

$3 \leq a \leq 4$. Zudem besteht ein linearer Zusammenhang zwischen V_m und der Menge des nicht verdampfbaren Wassers w_n nach Gl. (2-13). Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung wird über den Faktor k berücksichtigt, der sich mit Gl. (2-14) aus den Anteilen der Klinkerphasen m_i berechnen lässt [140]. Die Teilfaktoren k_i für die einzelnen Klinkerphasen wurden durch Regressionsanalyse an einer großen Grundgesamtheit verschiedener Portlandzemente ermittelt. Trotzdem sei darauf hingewiesen, dass es je nach Zusammensetzung des Portlandzements zu Abweichungen kommen kann, wobei die Unsicherheiten der Faktoren in Gl. (2-14) für C_3A und C_4AF deutlich größer sind als für C_3S und C_2S [133, 139].

$$w_g = a \cdot V_m \quad \text{Gl. (2-12)}$$

$$V_m = k \cdot w_n \quad \text{Gl. (2-13)}$$

$$k = 0,230 \cdot m_{C_3S} + 0,320 \cdot m_{C_2S} + 0,317 \cdot m_{C_3A} + 0,368 \cdot m_{C_4AF} \quad \text{Gl. (2-14)}$$

Mit:	V_m	Volumen der monomolekularen Wasserschicht auf der Zementgeloberfläche [cm^2]
	a	Anzahl der Wasserschichten auf der Zementgeloberfläche [-]
	k	Zementspezifischer Faktor für den Zusammenhang zwischen V_m und dem chemisch gebundenen Wasser [-]
	m_i	Massenanteile der einzelnen Klinkerphasen bezogen auf die Zementmasse [-]

Fasst man Gl. (2-12) und Gl. (2-13) zusammen, erhält man den Ausdruck

$$w_g = a \cdot k \cdot w_n \quad \text{Gl. (2-15)}$$

Durch Einsetzen von Gl. (2-15) in Gl. (2-11) ergibt sich das Volumen der Hydratationsprodukte zu

$$V_{hp} = \alpha \cdot z \cdot v_z + w_n \cdot (v_n + a \cdot k \cdot v_g) \quad \text{Gl. (2-16)}$$

Das nicht verdampfbare Wasser kann über den Hydratationsgrad als $w_n = \alpha \cdot w_{n,\infty}$ ausgedrückt werden, wobei $w_{n,\infty}$ die Menge des nicht verdampfbaren Wassers bei einem Hydratationsgrad $\alpha = 1$ ist. Für eine Zementmasse $z = 1 \text{ g}$ zu Beginn der Hydratation ergibt sich nach Einsetzen des spezifischen Volumens von Portlandzement $v_z = 1/\rho_z = 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$, des chemisch gebundenen Wassers $v_n = 0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$ und des Gelwassers $v_g = 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ in Gl. (2-16) das Hydratationsproduktvolumen bezogen auf das gesamte Zementsteinvolumen nach Gl. (2-17). Das Gelwasser- und Kapillarporenvolumen sowie die Menge des nicht reagierten Zementes bezogen auf das gesamte Zementsteinvolumen lassen sich mit Gl. (2-18) bis Gl. (2-20) berechnen.

$$\frac{V_{hp}}{V_{ges}} = \frac{\alpha \cdot [0,32 + w_{n,\infty} \cdot (0,75 + a \cdot k)]}{(w/z) + 0,32} \quad (\text{bezogenes Hydratationsproduktvolumen}) \quad \text{Gl. (2-17)}$$

$$\frac{V_g}{V_{ges}} = \frac{\alpha \cdot [a \cdot k \cdot w_{n,\infty}]}{(w/z) + 0,32} \quad (\text{bezogenes Gelporen- = Gelwasservolumen}) \quad \text{Gl. (2-18)}$$

2 Die Erhärtung von Portlandzement

$$\frac{V_{kap}}{V_{ges}} = \frac{(w/z) - \alpha \cdot [w_{n,\infty} \cdot (0,75 + \alpha \cdot k)]}{(w/z) + 0,32} \quad (\text{bezogenes Kapillarporenvolumen}) \quad \text{Gl. (2-19)}$$

$$\frac{V_{z,unh}}{V_{ges}} = \frac{(1 - \alpha) \cdot 0,32}{(w/z) + 0,32} \quad (\text{bezogenes Volumen des unhydratisierten Zements}) \quad \text{Gl. (2-20)}$$

Mit: V_g Gelporenvolumen = Gelwasservolumen [cm³]
 V_{kap} Volumen der Kapillarporen [cm³]
 $V_{z,unh}$ Volumen des nicht hydratisierten Zements [cm³]
 (w/z) Wasser-/Zement-Wert [-]

Die maximale Menge des chemisch gebundenen Wassers bei vollständiger Hydratation $w_{n,\infty}$ lässt sich wie folgt berechnen:

$$w_{n,\infty} = a_{n,C_3S} \cdot m_{C_3S} + a_{n,C_2S} \cdot m_{C_2S} + a_{n,C_3A} \cdot m_{C_3A} + a_{n,C_4AF} \cdot m_{C_4AF} \quad \text{Gl. (2-21)}$$

Die Koeffizienten $a_{n,i}$ wurden von *Powers und Brownyard* [139] für 6 Monate alte Zementsteine mit einem w/z-Wert von 0,50 ermittelt. Später ermittelten *Copeland et al.* [36] die Koeffizienten für Zementsteine mit unterschiedlichen w/z-Werten auch nach sehr langen Zeiträumen von bis zu 13 Jahren, wobei der Einfluss verschiedener Trocknungsmethoden mit untersucht wurde. In Tab. 2-2 sind die verschiedenen Koeffizienten von *Powers und Brownyard* sowie *Copeland et al.* zusammengefasst. Die Standardabweichungen der Koeffizienten für die Phasen C₃A und C₄AF sind deutlich größer als die für C₃S und C₂S, da die Hydratation der aluminatischen Phasen bekanntlich komplexer ist und von zahlreichen Randbedingungen beeinflusst wird, vgl. Abs. 2.1.

Die Koeffizienten in Tab. 2-2 wurden sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung des Gipsanteils durch Anpassungsrechnung ermittelt. *Nothnagel* [133] untersuchte beide Varianten im Hinblick auf die Aussagegenauigkeit der Modellfunktion in Gl. (2-21) und kam zu dem Ergebnis, dass der 5-parametrische Ansatz (mit Berücksichtigung des Gipses) keinen Vorteil gegenüber dem 4-parametrischen Ansatz (ohne Berücksichtigung des Gipses) bringt. Daher wird hier der Ansatz ohne Berücksichtigung des Gipses gewählt, vgl. Abs. 5.3.7.

Tab. 2-2: Koeffizienten für die Bestimmung des nicht verdampfenden Wassers [36, 139]

Probenalter	w/z-Wert	Koeffizienten a_n					Trocknung	Quelle
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄		
6 Monate	0,50	0,187	0,158	0,665	0,213	-	P-drying	[139]
1 Jahr	0,40	0,228	0,168	0,420	0,132	-		[36]
6,5 Jahre	0,40	0,234	0,178	0,504	0,158	-		
6,5 Jahre	0,60	0,238	0,198	0,477	0,142	-		
6,5 Jahre	0,60	0,228	0,188	0,412	0,091	0,607		
6,5 Jahre	0,60	0,204	0,147	0,470	0,129	0,243		
6,5 Jahre	0,80	0,234	0,197	0,509	0,184	-		
13 Jahre	0,40	0,230	0,196	0,522	0,109	-		P-drying

Begrenzung des Hydratationsgrades

Die bezogenen Volumenanteile der einzelnen Zementsteinkomponenten lassen sich nur dann in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad nach Gl. (2-17) bis Gl. (2-20) berechnen, wenn a) ausreichend Porenraum und b) ausreichend Wasser für das Produktwachstum verfügbar sind [74]. Andernfalls kommt es bereits unterhalb des Hydratationsgrades $\alpha = 1$ zum Stillstand der Hydratation, so dass ein maximal erreichbarer Hydratationsgrad α_{\max} eingeführt werden muss. Bedingung a) ist erfüllt solange das anfängliche Kapillarporenvolumen noch nicht vollständig mit Hydratationsprodukten gefüllt ist. Setzt man Gl. (2-19) = 0 und formt nach α um, ergibt sich der maximale Hydratationsgrad nach Gl. (2-22). Diese Gleichung ist relevant bei wassergesättigter Lagerung und wenn die Hydratation nur durch den verfügbaren Porenraum begrenzt wird. Für versiegelte Bedingungen geben *Van Breugel* [191] die Berechnungsvorschrift für α_{\max} in Gl. (2-23) und *Hansen* [74] in Gl. (2-24) an. In der Gleichung nach *Hansen* würde der Zement bei einem w/z-Wert von 0,42 vollständig reagieren. Der w/z-Wert lässt sich für den jeweils verwendeten Zement auch genauer bestimmen, indem z.B. das nicht verdampfbare Wasser und das Gelwasser nach *Powers* berechnet werden. Die Anwendung der vorgestellten Gleichungen zur Berechnung der volumetrischen Gefügeanteile in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad nach dem *Powers-Modell* wird für den hier verwendeten Zement unter den spezifischen Randbedingungen in Abschnitt 5.3.7 gezeigt.

$$\alpha_{\max} = \frac{(w/z)}{(0,75 + a \cdot k) \cdot w_{n,\infty}} \leq 1 \quad \text{Gl. (2-22)}$$

$$\alpha_{\max} = \frac{(w/z)}{(1 + a \cdot k) \cdot w_{n,\infty}} = \frac{(w/z)}{w_{g,\infty} + w_{n,\infty}} \leq 1 \quad \text{Gl. (2-23)}$$

$$\alpha_{\max} = \frac{(w/z)}{0,42} \leq 1 \quad \text{Gl. (2-24)}$$

2.2.4 Zusammenhang zwischen Struktur und Festigkeit

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Porosität des Zementsteins und den Festigkeitseigenschaften. *Sereda et al.* [167] erkennen einen solchen Zusammenhang nur bei normalen Temperaturbedingungen und bei Abwesenheit reaktiver Zusatzstoffe. Zur Beschreibung der Porosität werden unterschiedliche Parameter und Messverfahren gewählt. Die häufigsten Korrelationen wurden zwischen der Gesamtporosität, dem Anteil der groben Kapillarporen oder dem mittleren Porenradius und der Festigkeit von Zementstein und Mörtel hergestellt, vgl. z.B. Zusammenfassung in [134 und 167]. Die Porositätskennwerte wurden in den meisten Fällen mittels Quecksilberdruckporosimetrie (Hg-Porosimetrie) aber auch mittels Pycnometrie und digitaler Bildauswertung von REM-Aufnahmen ermittelt. Neben den genannten Parametern haben auch die Porenform, die Porenradienverteilung und die Art der Bindungskräfte zwischen den Hydratationsprodukten einen Einfluss [167, 178]. In der Literatur sind verschiedene Gleichungen zu finden, mit denen der Zusammenhang zwischen Festigkeit und Porosität ausgedrückt werden kann.

2 Die Erhärtung von Portlandzement

Gl. (2-25) — Gl. (2-27) geben die wichtigsten davon wieder [167, 116]. Gemäß *Sereda et al.* [167] lassen sich mit allen drei Gleichungen für übliche Randbedingungen gute Ergebnisse erzielen, wobei Gl. (2-26) bei niedrigen und Gl. (2-27) bei hohen Porositäten die höchste Genauigkeit erzielt. Bei Kapillarporositäten zwischen 5 % und 30 % kann mit allen Gleichungen eine gute Anpassung an die Messergebnisse erzielt werden [116]. Am häufigsten wird Gl. (2-25) verwendet, wobei anstatt der Gesamtporosität auch andere Strukturparameter, wie z.B. der mittlere Porenradius oder der Grobporenanteil, eingesetzt werden können.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (1 - p)^A \quad (\text{Funktion nach Balshin}) \quad \text{Gl. (2-25)}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-B \cdot p} \quad (\text{Funktion nach Ryskewitch}) \quad \text{Gl. (2-26)}$$

$$\sigma = C \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (\text{Funktion nach Schiller}) \quad \text{Gl. (2-27)}$$

Mit:	σ	Festigkeit des Zementsteins oder Mörtels [N/mm ²]
	σ_0	Festigkeit des Zementsteins oder Mörtels bei $p = 0$ [N/mm ²]
	p	Gesamtporosität des Zementsteins oder Mörtels [cm ³ /cm ³]
	p_0	Fiktive Gesamtporosität des Zementsteins oder Mörtels bei $\sigma = 0$ [cm ³ /cm ³]
	A, B, C	Anpassungsparameter (Konstanten)

Prinzip des bezogenen Gelvolumenanteils

Powers [140] führt als neuen, die Festigkeit maßgeblich bestimmenden Parameter den sogenannte „bezogenen Gelvolumenanteil“ (engl.: „gel-space ratio“) X ein, vgl. Gl. (2-28). Darunter ist der Füllungsgrad des verfügbaren Raums mit Hydratationsprodukten zu verstehen. Der verfügbare Raum wird dabei vom Volumen der Hydratationsprodukte (Zementgelvolumen) und dem Kapillarporenvolumen (Volumen des freien Wassers) gebildet, d.h. dem Zementsteinvolumen abzüglich des nicht hydratisierten Zements. *Powers* fand einen exponentiellen Zusammenhang zwischen dem bezogenen Gelvolumenanteil und der Festigkeit des Zementsteins, vgl. Gl. (2-29), der dem Ausdruck in Gl. (2-25) ähnelt. Der Ausdruck wird = 1 wenn keine Kapillarporosität mehr vorliegt, d.h. wenn das gesamte Volumen des Zementsteins entweder aus Hydratationsprodukten oder nicht reagiertem Zement besteht. Für diesen theoretischen Fall lässt sich σ_0 durch Extrapolation ermitteln. *Powers* [140] gibt einen Wert $\sigma_0 = 234$ N/mm² an. Bei der Auswertung nach Gl. (2-25) ergibt sich mit einem Mittelwert von $\sigma_0 = 203$ N/mm² für verschiedene Zemente eine ähnliche Größenordnung, wobei die Werte in Abhängigkeit von der Klinkerzusammensetzung und dem Sulfatträger zwischen 175 und 235 N/mm² schwanken [116].

$$X = \frac{V_{hp}}{V_{hp} + V_{kap}} \quad \text{Gl. (2-28)}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot X^D \quad (\text{Funktion nach Powers}) \quad \text{Gl. (2-29)}$$

Mit:	X	Bezogener Gelvolumenanteil
	D	Anpassungsparameter (Konstante)

2.2.5 Einfluss der Temperatur auf die Mikrostruktur und die Festigkeit

Eine höhere Temperatur begünstigt die Festigkeit von zementgebundenen Baustoffen im jungen Alter. Damit geht jedoch meist eine geringere Endfestigkeit einher [50, 96, 117]. Die höhere Frühfestigkeit wird mit der Beschleunigung der Zementhydratation und somit dem größeren Hydratationsgrad bei höheren Temperaturen begründet. *Locher* [116] nennt folgende Argumente für die Festigkeitsabnahme im hohen Alter aufgrund erhöhter Lagerungstemperaturen:

- a) Abnahme des Anteils langfaseriger C-S-H-Phasen, welche den Porenraum ausfüllen und für eine gute Verzahnung sorgen, mit steigender Temperatur (heterogenes Gefüge)
- b) Gefügeeigenstressungen durch schnelle Erhärtung und Schwindvorgänge
- c) Behinderung des weiteren Wachstums der Hydratationsprodukte durch die dichten Hydratationsproduktschichten an der Oberfläche der reagierenden Zementkörner

Die Hydratationsprodukte werden aufgrund günstiger thermodynamischer Bedingungen bevorzugt in der Nähe der Zementkornoberflächen gebildet, wodurch ein heterogeneres Gefüge entsteht [194], vgl. auch Abs. 2.3.2. *Kjellsen und Detwiler* [98] unterstützen die Hypothese von *Verbeck und Helmuth* [194], dass eine erhöhte Lagerungstemperatur zu einer Verdichtung der die Zementpartikel umhüllenden Produktschicht führt. In der Folge wird die Diffusion der an der Hydratation beteiligten Ionen durch diese Schicht vom sich lösenden Zementkorn in die Porenlösung und umgekehrt behindert, wodurch sich die Hydratation deutlich verlangsamt. Die heterogene Anordnung der Hydratationsprodukte und die Behinderung der Diffusion bedingen einen größeren Grobporenanteil sowie unter Umständen einen niedrigeren Hydratationsgrad im hohen Zementsteinalter [118]. Entsprechend folgen auf eine schnelle Reaktion bei erhöhten Temperaturen stets auch eine stärkere Verlangsamung und eine Vergröberung der Kapillarporosität.

Die Porenstruktur von Zementstein vergrößert sich mit zunehmender Erhärtungstemperatur, auch aufgrund des geringeren Hydratationsgrades nach sehr langen Zeiträumen [35, 50, 98, 170]. Als Ursache werden häufig Rekristallisationsprozesse aufgeführt, welche eine Vergröberung der Hydratationsprodukte, begleitet durch eine Zunahme der Porosität und eine Abnahme der Festigkeit, zur Folge haben [170].

Bei niedrigen Temperaturen finden die Auflösung der Klinkerpartikel und der Ionentransport stark verzögert statt. Zudem liegen ungünstige Bedingungen für eine Keimbildung in der Nähe der Klinkeroberflächen vor, vgl. Abs. 3.2.1, so dass die Ionen über eine größere Distanz diffundieren bevor sie Hydratationsprodukte bilden. Somit werden die Hydratationsprodukte vermehrt im Porenraum gebildet, wodurch die Porosität im Verlauf der Hydratation deutlich verringert wird. Mittels REM/BSE-Analysen konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Temperaturen der Anteil der inneren Hydratationsprodukte abnimmt, wogegen die äußeren Hydratationsprodukte zunehmen und homogener verteilt vorliegen [43]. Das Ergebnis ist eine verfeinerte Porenstruktur, da die äußeren Produkte den Porenraum überbrücken und aufgrund der geringeren Dichte ein größeres Volumen einnehmen. Von großer Bedeutung für die unterschiedliche Gefügeausbildung in Abhängigkeit von der Temperatur sind die veränderten Keimbildungs- und Wachstumsprozesse, auf die in den Abschnitten 2.3 und 3.2.1 näher eingegangen wird.

2.3 Hydratationskinetik von Portlandzement

2.3.1 Einteilung in kinetische Phasen

Über die Hydratationsgeschwindigkeit bzw. den Hydratationsgrad des Portlandzements lassen sich die meisten Eigenschaften von Zementstein und Beton beschreiben. Da die Hauptklinkerphasen C_3S und C_3A deutlich schneller als die Phasen C_2S und C_4AF reagieren, kommt ihnen eine besonders große Bedeutung bei der Bestimmung der Eigenschaften des jungen Zementsteins bzw. Betons zu. So ist das C_3S nach 28 Tagen bereits zum größten Teil und nach einem Jahr vollständig verbraucht, während das C_2S nach 28 Tagen nur zu etwa 30 % und nach einem Jahr zu etwa 90 % chemisch umgesetzt ist [181]. Da in der vorliegenden Arbeit die Eigenschaften des jungen Zementsteins und Mörtels von zentralem Interesse sind, beziehen sich die folgenden Aussagen neben Portlandzement hauptsächlich auf die Phasen C_3S und C_3A .

Dabei ist zu beachten, dass die Hydratationskinetik von C_3S mit der des technischen Alits im Portlandzement nicht immer vergleichbar ist [37], z.B. beginnt die Verlangsamungsphase bei C_3S deutlich früher als bei Alit [63]. Der wesentliche Unterschied ist der Einbau von Fremdionen, wie z.B. Aluminium- oder Magnesiumionen, im Alit, welche das Kornwachstum während des Klinkerbrennprozesses fördern. Dadurch weisen Alitkörner deutlich größere Durchmesser auf als C_3S -Körner. Zudem können verschiedene Polymorphien des Alits unterschiedliche Gitterfehler und somit eine unterschiedliche Löslichkeit und Reaktivität aufweisen. Noch größere Unterschiede herrschen zwischen der Reaktion der aluminatischen Phasen C_3A und C_4AF im Portlandzement und bei getrennter Betrachtung [116]. Ursache sind die komplexen Wechselwirkungen zwischen Sulfationen, Calciumhydroxid, Aluminatphasen und weiteren Komponenten im Portlandzement. Somit sind die Ergebnisse zu reinen C_3A - und C_4AF -Systemen nicht direkt auf die Verhältnisse im Portlandzement übertragbar.

Ein typischer Verlauf des C_3A - und C_3S -Umsatzes bei der Portlandzementhydratation wurde in Abb. 2-1 auf S. 8 gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass beide Hauptphasen unmittelbar nach Wasserzugabe zu einem geringen prozentualen Anteil reagieren, vgl. Abs. 2.1.4. Im Anschluss an die Initialreaktion nimmt der Anteil an C_3A und C_3S nicht signifikant ab. Erst nach Beendigung der Induktionsperiode setzt die Reaktion beider Phasen erneut und unter hoher Wärmefreisetzung ein. Wie in Abb. 2-1 zu sehen ist, wird die Induktionsperiode für die C_3A -Reaktion bei Erhöhung des Calciumsulfatgehalts nicht verschoben, wogegen die Beschleunigungsphase der C_3S -Reaktion bei höherem Sulfatgehalt etwas früher eingeleitet wird.

In Abb. 2-9 ist ein typischer Verlauf der Wärmefreisetzungsrates bei der Hydratation von Portlandzement gezeigt, wie sie mittels isothermer Kalorimetrie ermittelt wird. Darin sind mehrere charakteristische Punkte zu erkennen. Das erste Wärmemaximum (Peak 1) zeigt die Wärmefreisetzung bei der Benetzung der Partikeloberflächen mit Wasser und durch Bildung erster Hydratationsprodukte an der Oberfläche des Zementkorns. Hierbei handelt es sich in erster Linie um Produkte der C_3A -Reaktion mit dem Sulfatträger sowie zu einem geringeren Teil um Produkte der C_3S -Reaktion [181]. Peak 1 ist nicht vollständig abzubilden, da die ersten Minuten der Wärmefreisetzung aufgrund des Mischvorgangs und des Probeneinbaus vom Kalorimeter nicht erfasst werden können.

Nach der Initialreaktion, im Folgenden als Phase I bezeichnet, folgt eine Phase mit verlangsamter Reaktion (Phase II), welche bis zu mehreren Stunden andauern kann und häufig als Induktionsperiode bezeichnet wird. Im Anschluss an die Induktionsperiode folgt eine Phase mit beschleunigter Hydratation, die sog. „Beschleunigungs- oder Accelerationsperiode“ (Phase III). Das Wärmemaximum nach ca. 10 - 12 Stunden (Peak 2 oder Hauptwärmepick) kennzeichnet das Ende der Beschleunigungsperiode und den Beginn der „Verlangsamungs- bzw. Decelerationsperiode“ (Phase IV). Der Hauptwärmepick wird durch die Verlangsamung der C_3S -Reaktion hervorgerufen. Häufig wird nach dem Hauptmaximum ein weiteres, kleineres Wärmemaximum (Peak 3 in Abb. 2-9) beobachtet, welches mit dem beschleunigten Einsetzen der C_3A -Reaktion unter Bildung von Ettringit begründet wird [137]. Ein weiterer charakteristischer Punkt auf der Kurve in Phase IV ist die sog. „Wärmeschulter“ (Peak 4), welche die Reaktion des C_4AF sowie die Umwandlung von AfT zu AfM kennzeichnet. *Taylor* [181] weist darauf hin, dass die Umwandlung von AfT zu AfM oft fälschlicherweise Peak 3 zugeschrieben wird. Gleichzeitig hängt der Zeitpunkt und die Form der Peaks 3 und 4 stark vom C_3A -Gehalt, der Art und Menge des Sulfat-trägers sowie zahlreichen weiteren Faktoren ab [181]. Nach mehreren Tagen folgt eine Phase langsamer, stetiger Hydratation (Phase V), häufig als „Diffusionsperiode“ bezeichnet [116].

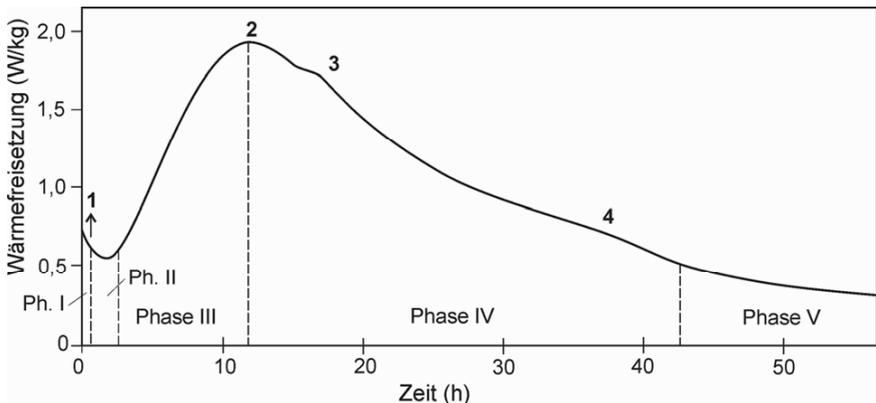


Abb. 2-9: Typische Wärmefreisetzungsrates bei der Hydratation von Portlandzement unter isothermen Bedingungen bei 20 °C, nach [181]

2.3.2 Ursachen für die verschiedenen kinetischen Phasen

1. Phase I – die Initialreaktion bzw. Prä-Induktionsperiode

Die Initialreaktion unmittelbar nach Wasserzugabe ist gekennzeichnet durch eine schnelle und hohe Wärmefreisetzung. Zum einen führt die Benetzung der trockenen Zementoberflächen mit Wasser zu einer Freisetzung von Benetzungswärme, zum Anderen trägt die schnelle Auflösung

der oberflächennahen Schicht der Klinkerphasen erheblich zur Wärmefreisetzung bei. Dabei wird etwa 1 bis 5 % der Zementmasse chemisch umgesetzt. Neben aluminatischen und sulfoaluminatischen Produkten werden in dieser Phase auch Gips oder Syngenit sowie amorphes C-S-H gebildet [67]. Obwohl die Auflösung der Klinkerphasen theoretisch so lange fortschreiten müsste, bis die Sättigungskonzentrationen für Silizium- und Calciumionen in der Porenlösung erreicht sind, wird die Hydratation der Klinkerphasen und somit die Wärmefreisetzung bereits weit unterhalb dieser Sättigungskonzentration stark verlangsamt. Nach wie vor werden die Ursachen hierfür kontrovers diskutiert. Wichtige Zusammenfassungen zum Stand der Forschung geben z.B. *Gartner et al.* [67] sowie *Bullard et al.* [27].

Streng genommen ist eine klare Trennung zwischen den Phasen I, II und III nicht sinnvoll, da nicht ein plötzlicher Wechsel, sondern ein allmählicher Übergang der die Hydratationsgeschwindigkeit steuernden Prozesse stattfindet. Im Folgenden wird daher schwerpunktmäßig auf die Ursachen für den Übergang zwischen den einzelnen kinetischen Phasen eingegangen.

2. Phase II – die Induktionsperiode

Die Ursachen für die starke Verlangsamung nach der Initialreaktion und den Beginn der Induktionsperiode sind noch nicht endgültig geklärt. Da die Hydratation während der Induktionsperiode nicht vollständig zum Stillstand kommt, wird diese häufig auch als „Phase der langsamen Reaktion“ bezeichnet [27]. Die früher verwendete Bezeichnung „dormante Phase“ ist heute nicht mehr üblich.

In den meisten Arbeiten werden der Beginn und das Ende der Induktionsperiode hauptsächlich am Beispiel der C_3S -Reaktion diskutiert, da diese die größte Bedeutung für das Hydratationsproduktvolumen und die Gefügebildung hat. Zur Induktionsperiode der anderen Phasen liegen deutlich weniger Erkenntnisse vor. Im Folgenden werden verschiedene Hypothesen für das Eintreten der Induktionsperiode getrennt für die Phasen C_3S und C_3A sowie für Portlandzement vorgestellt und diskutiert.

Reaktion des C_3A

Beim ersten Wasserkontakt des C_3A wird unter hoher Wärmefreisetzung Ettringit ausgefällt. Das weitere Produktwachstum erfolgt anschließend durch einen sehr langsam ablaufenden, diffusionskontrollierten Prozess [67]. Als Ursache für die Verlangsamung wird häufig die in Phase I gebildete Ettringitschicht auf den reaktiven C_3A -Oberflächen genannt, da eine weitere Reaktion nur nach Diffusion der Sulfationen durch diese Barriere erfolgen kann. *Skalny und Tadros* [171] liefern eine andere Erklärung: Beim ersten Wasserkontakt des C_3A gehen Ca^{2+} -Ionen schnell in Lösung, so dass sich nahe der C_3A -Oberfläche eine aluminiumreiche Schicht bildet. Aufgrund der Resorption von Ca^{2+} -Ionen aus der Porenlösung weisen die aluminatischen Oberflächen trotz des hochalkalischen Milieus ein positives Zetapotenzial auf. Zur Abschirmung der positiven Überschussladung werden Sulfationen an den C_3A -Oberflächen adsorbiert. Hierdurch wird die zuvor noch reaktive Oberfläche blockiert, so dass die Hydroxylionen die Oberfläche nicht weiter anlösen können und vorläufig keine weitere Reaktion stattfindet.

2 Die Erhärtung von Portlandzement

Die starke Verlangsamung ist gleichzusetzen mit dem Beginn der Induktionsperiode, welche im Fall der C_3A -Reaktion deutlich länger anhält als im Fall der C_3S -Reaktion, vgl. Abb. 2-10 (links). *Locher et al.* [115] zeigten, dass die Induktionsperiode bei der C_3A -Reaktion nahezu unabhängig von der Sulfationenkonzentration in der Porenlösung ist, obwohl sich bei ausreichend hohem Calciumsulfatgehalt Ettringit auf den C_3A -Oberflächen bildet, während ohne Calciumsulfat C-A-H-Phasen entstehen. Zu ähnlichen Beobachtungen kamen *Skalny und Tadros* [171]. Abb. 2-10 (rechts) zeigt den von *Schwiete et al.* [164] vorgeschlagenen Mechanismus zur Einleitung der jeweiligen kinetischen Phase. Danach wird das Einsetzen der beschleunigten Reaktion des C_3A in Phase IV der Zementreaktion (vgl. Abb. 2-9) durch das Aufbrechen der ersten Produkthüllen aufgrund des osmotischen Drucks erklärt [67, 164]. Zusammenfassend schlagen *Gartner et al.* [67] folgendes Gedankenmodell zur Erklärung der Induktionsperiode bei der C_3A -Reaktion vor:

- 1) Das C_3A wird in Phase I zunächst schnell aufgelöst (an den reaktiven Oberflächen),
- 2) auf den reaktiven Oberflächen wird sehr schnell ein amorphes Gel aus Calciumaluminat-hydraten ausgefällt, welches als Barriere für eine weitere Reaktion dient und
- 3) aus dieser amorphen Schicht bilden sich später die kristallinen Hydratationsprodukte Ettringit und Monosulfat.

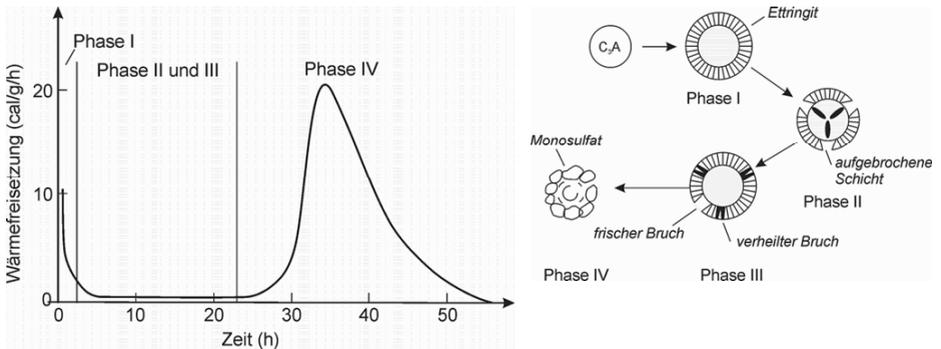


Abb. 2-10: Zeitlicher Verlauf und Ursachen der Wärmefreisetzungsrates bei der C_3A -Reaktion bei Anwesenheit von Gips [67, 164]

Der Reaktionsverlauf des C_4AF ist sehr ähnlich dem des C_3A , die Reaktion wird aber durch die Anwesenheit von Sulfationen deutlich stärker verlangsamt [67]. Aufgrund des geringen Beitrags zur Hydratationswärme und zum Hydratationsproduktvolumen wird die Hydratation des C_4AF nicht getrennt behandelt.

Reaktion des C_3S

In Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich der Zeitpunkt für den Beginn und das Ende der Induktionsperiode bei der C_3S -Reaktion sehr genau rekonstruieren lässt [66, 67]. Dies verdeutlicht, dass hierfür ein präziser Mechanismus verantwortlich sein muss, der auch während der

2 Die Erhärtung von Portlandzement

Induktionsperiode eine sehr langsame Reaktion bzw. Produktumwandlung sowie eine Erhöhung der Ionenkonzentration in der Porenlösung ermöglicht. Es existieren zahlreiche Hypothesen für das Eintreten der Induktionsperiode bei der C_3S -Hydratation, die im Folgenden näher vorgestellt und diskutiert werden.

Locher [116] fasst die in verschiedenen Literaturquellen angegebenen Gründe für den Beginn der Induktionsperiode bei der C_3S -Reaktion wie folgt zusammen:

- 1) Eine Schutzschicht aus den in Phase I gebildeten Hydratationsprodukten hemmt die weitere Hydratation.
- 2) Aus der Oberfläche des C_3S werden Ca^{2+} -Ionen herausgelöst und durch OH^- -Ionen ersetzt. Dadurch bildet sich eine „intermediäre Phase“, vgl. Abb. 2-11. Die Diffusion der weiteren Ca^{2+} -Ionen durch diese calciumarme Schicht ist stark gehemmt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit in Phase II stark verlangsamt wird.
- 3) Durch kongruentes Lösen des CaO und des SiO_2 entsprechend ihrem Anteil im C_3S kommt es nach und nach zu einer Übersättigung der Porenlösung, wodurch sich die weitere Auflösung verlangsamt. Zudem wird die Kristallisation von CH durch SiO_2 behindert.

Das Ende der Induktionsperiode bei der C_3S -Reaktion wird gemäß *Locher* [116] durch folgende Mechanismen hervorgerufen:

- 1) Die Schutzschicht aus Hydratationsprodukten wird entweder durch Umkristallisation oder durch osmotischen Druck aufgebrochen.
- 2) Nachdem gegen Ende der Induktionsperiode eine Mindestanzahl ausreichend großer CH- und C-S-H-Keime gebildet wurde, kommt es aufgrund beschleunigter Keimbildungs- und Wachstumsprozesse zu einer schnellen Auflösung und Hydratation des C_3S . Hierdurch wird die Übersättigung der Porenlösung mit CH abgebaut.

Neben den von *Locher* genannten Gründen diskutieren *Gartner et al.* [67] weitere mögliche Mechanismen für das Ende der Induktionsperiode und den Beginn der beschleunigten Reaktion, vgl. Tab. 2-3. Auch wenn sich die Erklärungen der für die Induktionsperiode verantwortlichen Prozesse im Detail unterscheiden, haben alle Erklärungsansätze gemein, dass sich zu Beginn auf den reaktiven Klinkeroberflächen eine Produktschicht bildet, welche für die Verlangsamung der Hydratation verantwortlich ist [67, 94]. Weist diese Schicht nach anfänglich schneller Reaktion in Phase I eine ausreichende Dicke auf, so treffen Wassermoleküle und Siliziumionen auf einen großen Diffusionswiderstand, wodurch die Reaktion zunächst deutlich gebremst wird. Später bricht diese Produkthülle entweder aufgrund von osmotischem Druck oder aufgrund eines Kristallisationsdruckes auf, wonach die Reaktion an der Oberfläche fortgesetzt wird.

Die wichtigsten Hypothesen werden im Folgenden genauer beschrieben und diskutiert, da diese von großer Bedeutung für den Einfluss der inerten Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik sind.

2 Die Erhärtung von Portlandzement

Tab. 2-3: *Mögliche Ursachen für das Einsetzen der beschleunigten Zementhydratation, nach Bullard et al. [27] und Gartner et al. [67]*

Hypothese / Mechanismus	Kurzbeschreibung
Keimbildung und Wachstum von C-S-H	Keimbildung und Wachstum einer stabilen C-S-H-Phase sind ausschlaggebend für die Hydratationsgeschwindigkeit in der Beschleunigungsperiode, nachdem die metastabile Schutzschicht am Ende der Induktionsperiode aufgebrochen wurde und die C ₃ S-Oberflächen nun frei liegen.
Wachstum von stabilem C-S-H	Ohne Beteiligung einer metastabilen Schutzschicht erfolgt das beschleunigte Wachstum stabiler C-S-H-Phasen sobald eine ausreichende Anzahl stabiler C-S-H-Keime vorliegt.
Aufbrechen der metastabilen Schutzschicht	Die metastabile Schutzschicht aus C-S-H, welche die C ₃ S-Oberflächen belegt, ist semipermeabel. Unter der Schutzschicht baut sich eine sehr hohe Übersättigung für C-S-H auf, so dass es nach dem Aufbrechen der Schutzschicht durch osmotischen Druck zu einer erneuten schnellen Reaktion kommt.
Keimbildung und Wachstum von CH	Die Keimbildungs- und Wachstumsprozesse der CH-Phasen bestimmen die Reaktionsgeschwindigkeit in Phase III und damit indirekt auch die Wachstumsgeschwindigkeit der C-S-H-Phasen.

Hypothese der metastabilen Barriere

Von zahlreichen Autoren wird die Theorie unterstützt, dass die starke Verlangsamung der Reaktion kurz nach der Benetzung der Zementpartikel mit Wasser der Ausbildung einer metastabilen Hydratationsproduktschicht auf den Zementkornoberflächen geschuldet ist. Diese oft als „semi-permeable Membran“ oder „intermediäre Phase“ bezeichnete Produktschicht behindert die Ionendiffusion vom Zementkorn in die Porenlösung, so dass dort die Ionenkonzentration über eine längere Zeit nur langsam ansteigt. Die metastabile Produktschicht ist nur für eine kurze Zeit im Gleichgewicht mit der Porenlösung (Gleichgewicht nach außen) und dem unhydratisierten Zementkorn (Gleichgewicht nach innen). Sobald stabile C-S-H-Phasen auf den Keimoberflächen ausgefällt werden, gibt die metastabile Produktschicht neue Ionen in Lösung. Um das Gleichgewicht zwischen unhydratisiertem Korn, der metastabilen Schicht und der Porenlösung zu erhalten, löst sich daraufhin das Zementkorn weiter auf und es bildet sich eine neue metastabile Produktschicht auf der Innenseite der alten Schicht.

Bislang konnte noch nicht bewiesen werden, dass diese Schicht die Zementkörner vollflächig bedeckt und somit allein für die Induktionsperiode verantwortlich ist [27]. Ein Gedankenmodell zum Aufbau der einzelnen Schichten während der Induktionsperiode ist in Abb. 2-11 gezeigt. Unterhalb der äußeren Produktschicht bildet sich aufgrund des HerauslöSENS von Calciumionen eine siliziumreiche Schicht. Ist die Siliziumkonzentration in dieser Schicht ausreichend hoch, bricht die äußere Produktschicht durch den osmotischen Druck sowie u.U. durch den Kristallisationsdruck im Inneren auf. Hierdurch kommt es schlagartig zur weiteren Auflösung und Hydratation des nun freiliegenden unhydratisierten Zementkorns [27].

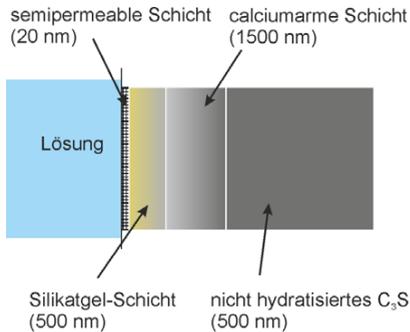


Abb. 2-11: Schema der metastabilen Barriere während der Induktionsperiode an einer C₃S-Kornoberfläche, nach [27]

Hypothese der langsamen Auflösungsprozesse

Gemäß einer alternativen Hypothese ist nicht allein die Ausbildung einer metastabilen Barriere für die Verlangsamung der Hydratation in Phase II verantwortlich, sondern auch die Verlangsamung des Lösungsprozesses selbst. Nach dieser ursprünglich von *Barret et al.* [4] aufgestellten Theorie ist die Verlangsamung des Lösungsprozesses auf den Belag der C₃S-Oberflächen mit Hydroxylionen zurückzuführen. Dieser Erklärungsansatz wurde von *Garrault, Nonat et al.* [63, 64] übernommen und erweitert. Danach nimmt die Ionenkonzentration während der Initiallösungsphase so lange zu, bis die kritische Übersättigungskonzentration für C-S-H erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt wird C-S-H auf den C₃S-Oberflächen ausgefällt, wodurch die Siliziumionenkonzentration in der Porenlösung schlagartig sinkt. Zudem führt das langsame Wachstum des C-S-H zu einer weiteren sehr langsamen Abnahme der Siliziumionenkonzentration. Nach der Initialreaktion ist ein stationäres Gleichgewicht zwischen der hydroxylierten Schicht an der C₃S-Oberfläche und den Hydratationsprodukten in der Lösung erreicht. Die Lösung ist zwar in Bezug auf C₃S stark untersättigt, die Hydroxylionen an der Oberfläche sowie die erste Schicht mit C-S-H blockieren jedoch eine weitere Auflösung des C₃S.

Auch die Auflösungs geschwindigkeit der weiteren Klinkerphasen hängt nicht allein von der Übersättigungskonzentration ab [27]. Besteht ein sehr großer Abstand zum Gleichgewichtszustand zwischen Substrat und Lösung, wird das Substrat zunächst schnell gelöst. Ist der Abstand zum Gleichgewichtszustand gering, die Lösung aber immer noch untersättigt, stellt sich ein mehrstufiger Auflösungsmechanismus ein, der sehr langsam abläuft.

Auch gemäß dieser Hypothese erfolgt der Übergang zwischen der langsamen und der beschleunigten Reaktion durch Bildung einer ausreichenden Anzahl an Keimen und durch das folgende Produktwachstum. Aufgrund des Ausfällens von C-S-H- und CH-Phasen nimmt die reaktive Grenzfläche zwischen Substrat und Porenlösung stetig zu, was zu einer Beschleunigung der Hydratation führt. Allerdings lässt sich gemäß *Bullard et al.* [27] die langsame Reaktion nur vollständig begründen, wenn auch die Barrierewirkung der ersten C-S-H-Phasen auf der Klinkeroberfläche berücksichtigt wird.

Heterogene Keimbildung als Ursache für das Ende der Induktionsperiode

Young et al. [204] stellten eine schlagartige Abnahme der CH-Übersättigung mit dem Einsetzen der Beschleunigungsperiode fest, woraus gefolgert wurde, dass die Entstehung zahlreicher CH-Keime am Ende der langsamen Reaktionsphase für das Einsetzen der beschleunigten Reaktion verantwortlich sein muss, vgl. auch Tab. 2-3. Kawada und Nemoto [94] zeigten, dass die Ca^{2+} -Ionenkonzentration bereits während der Induktionsperiode stetig ansteigt, bis eine Übersättigung für CH vorliegt. Der Zeitpunkt der ersten Übersättigung liegt noch deutlich vor dem Ende der Induktionsperiode. Die Übersättigung nimmt weiter zu, bis die kritische Übersättigung für CH erreicht ist und es zur starken Keimbildung mit anschließendem Wachstum der Keime kommt. Durch das beschleunigte Ausfällen von Hydratationsprodukten nimmt die Ca^{2+} -Ionenkonzentration wieder ab, bis ein etwa konstanter Wert erreicht wird, vgl. Prinzip in Abb. 2-12. Nur während der kurzen Phase mit maximaler Übersättigung wird eine große Anzahl an CH-Keimen gebildet. Nach Absinken der Konzentration unter einen kritischen Schwellenwert, der immer noch im Übersättigungsbereich liegt, findet aus thermodynamischen Gründen keine weitere Keimbildung statt. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 3.2.1 genauer erläutert.

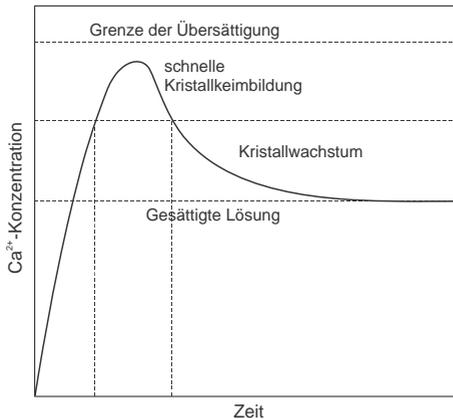


Abb. 2-12: Prinzip der Keimbildung und des Wachstums in Abhängigkeit von der Übersättigung (hier am Beispiel von Calciumionen) [94]

Während frühere Modelle von der Bildung eines initialen, metastabilen C-S-H-Typs ausgingen, der später in stabiles C-S-H umgewandelt wird, zeigen neuere Forschungsergebnisse, dass auch die direkte Ausfällung von stabilem C-S-H von Anfang an denkbar ist [27]. Auch wenn der direkte experimentelle Nachweis des C-S-H-Typs schwierig ist, konnte Thomas [186] die Bildung einer stabilen C-S-H-Phase unmittelbar nach der Erstbenetzung der Oberflächen mit Wasser beobachten. Die zu Beginn der Hydratation gebildeten CH- und C-S-H-Phasen werden bevorzugt auf fremden Oberflächen (Fremdkeimen) ausgefällt. Sind keine Fremdkeime vorhanden, bilden sich die ersten Produkte bevorzugt auf den C_3S -Oberflächen [67, 151]. Dies wird damit erklärt, dass die für die Keimbildung erforderliche Übersättigung mit Calciumionen zuerst in der Nähe der C_3S -Oberflächen erreicht ist, da die Ionen dort gelöst werden [12, 104]. Zudem erfordert die Keimbildung auf den C_3S -Oberflächen bzw. fremden Oberflächen in der Nähe der C_3S -Partikel

2 Die Erhärtung von Portlandzement

weniger Energie, und die Temperatur ist aufgrund des exothermen Lösungsprozesses lokal erhöht. Da die Löslichkeit des CH mit steigender Temperatur abnimmt, bilden sich unter diesen Bedingungen stabile CH-Keime. Höhere Temperaturen bedingen zudem eine größere Anzahl an CH-Keimen, einen früheren Beginn der Keimbildungsphase und die Bildung von CH-Kristallen mit kleineren Abmessungen [12]. Die geringere CH-Kristallgröße wird durch die große Keimanzahl bedingt [11]. Gemäß *Chen et al.* [31] müssen die entsprechenden CH-Kristalle in der Nähe der C_3S -Partikeloberflächen gebildet werden. *Groves und Richardson* [69] vermuten, dass C-S-H und CH sehr ähnliche Keime haben, da die Prozesse der Keimbildung und des Wachstums zu sehr ähnlichen Zeitpunkten beginnen.

Kawada und Nemoto [94] setzen den Zeitpunkt der maximalen Übersättigung für CH und C-S-H und der dadurch hervorgerufenen Bildung zahlreicher Keime gleich mit dem Beginn der Wachstumsphase. Abb. 2-13 zeigt den engen Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt der maximalen Übersättigung für CH, ausgedrückt über das Löslichkeitsprodukt, und dem Beginn der beschleunigten Reaktion, welcher sich in einer hohen Wärmefreisetzungsrate, der Zunahme des chemisch gebundenen Wassers und einer Erhöhung des Hydratationsgrades von C_3S äußert.

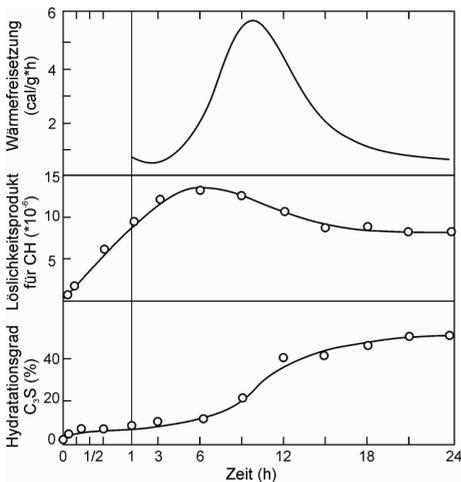


Abb. 2-13: Hydratationswärmeentwicklung und Löslichkeitsprodukt von CH bei der Hydratation von C_3S [94]

Bullard [26] konnte in einem detaillierten Vergleich der Hypothese der metastabilen Barriere mit der Hypothese der verlangsamten Reaktion mittels Mikrostruktursimulation belegen, dass die Ergebnisse für den Hydratationsgrad und die Porenlösungszusammensetzung nur bei Ansatz einer heterogenen Keimbildung auf den C_3S -Oberflächen und dem anschließenden Wachstum der Keime zutreffend modelliert werden können. Zudem wurde bestätigt, dass diese Keime innerhalb einer sehr kurzen Phase am Ende der Initialreaktionsperiode gebildet werden müssen, da es im Anschluss aufgrund der thermodynamischen Randbedingungen zu keiner weiteren Keimbildung kommen kann.

3. Phase III – die Beschleunigungsperiode

Nachdem während der Induktionsperiode eine kritische Anzahl CH- bzw. C-S-H-Keime gebildet wurde, kommt es zur Beschleunigung der Hydratation, wobei die Hydratationsgeschwindigkeit durch Keimbildungs- und Wachstumsprozesse gesteuert wird. Da C_3S bzw. Alit einen ganz wesentlichen Teil der Reaktion und der Wärmefreisetzung in Phase III leistet, wird im Folgenden hauptsächlich auf die Bildung der C-S-H- und CH-Phasen eingegangen.

Die beschleunigte Hydratation wird häufig in Analogie zu einer autokatalytischen Reaktion betrachtet, wozu es einer initialen Mindestmenge an stabilen Keimen – in diesem Fall CH- und C-S-H-Keime – bedarf. Aufbauend auf diesem Gedankenansatz wurden zahlreiche Modelle entwickelt, mit denen sich die Reaktionskinetik in der Beschleunigungsperiode mit Hilfe der heterogenen Keimbildung von C-S-H- und CH-Phasen auf den vorhandenen Partikeloberflächen und dem anschließenden Wachstum der Phasen begründen lässt [27, 94].

Die Ursachen für den Beginn und das Ende der Induktionsperiode wurden bereits ausführlich geschildert. Im Folgenden wird im Wesentlichen auf die Begrenzung des beschleunigten Produktwachstums in Phase III und den Übergang von der beschleunigten zur verlangsamten Hydratation, gekennzeichnet durch das Maximum der Wärmefreisetzungsrates in Abb. 2-9, eingegangen.

Theorie zum Übergang von Phase III zu Phase IV

Üblicherweise wird der Übergang von Phase III zu Phase IV damit begründet, dass die geschwindigkeitsbestimmenden Keimbildungs- und Wachstumsprozesse allmählich von diffusionsgesteuerten Prozessen abgelöst werden [67]. Gemäß *Kondo und Daimon* [101] deutet die hohe Aktivierungsenergie zu Beginn der Hydratation auf einen chemischen Prozess hin, während die sehr geringe Aktivierungsenergie ab einem Hydratationsgrad von 0,30 – 0,40 auf einen diffusionsgesteuerten Prozess schließen lässt. Diese Hypothese wird von *Copeland und Kanro* [35] sowie *Kjellsen und Detwiler* [98] unterstützt.

Da Zement eine breite Partikelgrößenverteilung aufweist und die Zementpartikel aus mehreren Mineralphasen zusammengesetzt sind, erfolgt der Übergang zu Phase IV nicht zu einem konkreten Zeitpunkt [27, 98]. Die feinen Zementpartikel reagieren deutlich schneller als die groben Partikel, so dass es früher zum Übergang der Reaktionsmechanismen von wachstums- auf diffusionsgesteuert kommt. Die Ursachen hierfür sind umstritten, da die Schichtdicke auf den feinen und den groben Zementpartikeln bei gleicher Hydratationsrate gleich groß sein müsste, so dass auch sehr ähnliche Diffusionsbedingungen vorliegen müssten. Eine bessere Erklärung könnte sein, dass der schnelle chemische Umsatz der sehr feinen Partikel zu Beginn der Hydratation an sich eine hohe Wärmefreisetzung verursacht, während die noch verbleibenden groben Partikel aufgrund ihrer geringen spezifischen Grenzfläche zum Porenraum deutlich langsamer reagieren. Damit ist die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit bereits gut zu erklären.

Verschiedene Autoren kommen zu dem Schluss, dass die Reaktion erst nach mehreren Tagen von Diffusionsprozessen gesteuert wird und Keimbildungs- und Wachstumsprozesse bis weit nach dem Hauptpeak die Reaktionsgeschwindigkeit mitbestimmen [27, 120, 188]. Als Erklärung

für das Wärmemaximum wird die räumliche Behinderung des Wachstums der Hydratationsprodukte (Längenwachstum) von gegenüberliegenden Grenzschichten genannt. Auch gemäß *Bishnoi und Scrivener* [17] kann nur ein sehr schnelles Überbrücken des Porenraumes durch Hydratationsprodukte geringer Dichte den Übergang von der beschleunigten zur verlangsamten Reaktion erklären. Das weitere Produktwachstum kann in dem Fall nur durch Verdichtung der Hydratationsprodukte erfolgen. Gemäß dem in Abschnitt 2.2.2 vorgestellten Gefügemodell nach *Jennings und Tennis* [87] weisen die Hydratationsprodukte zunächst eine geringe Dichte auf (LD-C-S-H) und verdichten sich im Verlauf der Hydratation (HD-C-S-H). Da die beteiligten Spezies erst an den Ort der Reaktion diffundieren müssen, findet die weitere Reaktion deutlich langsamer statt. Die Verlangsamung der Reaktion durch räumliche Behinderung des Produktwachstums steht also nicht im Widerspruch zur Diffusionshypothese.

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Verlangsamung der Reaktion ist der durch die Hydratation verursachte Wassermangel im Porenraum. Durch chemisches Schwinden wird ein Teil der Kapillarporen entleert. Kann kein Wasser aus der Umgebung nachgesaugt werden, kommt es zur Verringerung der relativen Feuchte im Porenraum und in der Folge zur Verlangsamung oder zum vollständigen Stillstand der Hydratation. Dieser Mechanismus ist besonders bei versiegelter Lagerung und niedrigem w/z-Wert von Bedeutung.

4. Die Phasen IV und V – Phasen mit verlangsamter Reaktion

Wie bereits verdeutlicht, ist die Hypothese, dass der Übergang von grenzflächengesteuerten zu diffusionsgesteuerten Prozessen Phase IV einleitet, umstritten. In [17] wird mittels Simulationsrechnung gezeigt, dass die gegenseitige Behinderung der wachsenden Produktschichten zweier benachbarter C_3S -Partikel als Erklärung für den Übergang von Phase III zu Phase IV nicht ausreicht, wenn eine zeitkonstante Dichte der C-S-H-Phasen angenommen wird. Das Problem kann gelöst werden, indem die C-S-H-Phasen zu Beginn der Hydratation eine sehr geringe Dichte besitzen und sich im Verlauf der Hydratation verdichten, bis sie schließlich die aus der Literatur bekannten Dichten von etwa $2,0 \text{ g/cm}^3$ erreichen [88]. Die in [17] verwendete Anfangsdichte des C-S-H beträgt jedoch nur etwa $0,2 \text{ g/cm}^3$, was unrealistisch erscheint. Diese Beobachtung steht auch im Widerspruch zur Theorie der heterogenen Keimbildung mit entsprechendem Wachstum der Produkte. Auch die Beschleunigung der Hydratation durch erhöhte Temperaturen bei gleichzeitiger Verdichtung der Produkte kann damit nicht erklärt werden.

Die unterschiedlichen Hypothesen können nicht abschließend beurteilt werden. Es ist aber davon auszugehen, dass sowohl die Verdichtung der in Phase III gebildeten Hydratationsprodukte, als auch die langsame Reaktion der groben Zementpartikel die wesentlichen geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismen in der Phase der verlangsamten Reaktion sind. Da beide Prozesse mit großer Wahrscheinlichkeit diffusionsgesteuert ablaufen, kann vereinfacht von einer diffusionsgesteuerten Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzements in Phase IV und V ausgegangen werden. Unabhängig von den genauen Wirkungsursachen können die Kurven zum Verlauf der Wärmefreisetzungsrate in Phase IV und V mit quadratischen Modellfunktionen angepasst werden, was für eine Dominanz der Diffusionsprozesse in dieser Phase spricht, vgl. Abs. 2.4.

Zu beachten ist weiter, dass das beschleunigte Wiedereinsetzen der C_3A -Reaktion, der Beginn der C_4AF -Reaktion sowie die Umwandlung von AFt zu AFm den Verlauf der kinetischen Kurven in Phase IV stark beeinflussen können, vgl. Abb. 2-9 und Abb. 2-10. Aus der Literatur lassen sich jedoch keine gesicherten Regeln für den Zeitpunkt und die Ursachen für das Auftreten dieser zusätzlichen Wärmepeaks oder -schultern ableiten. Dies ist mit der Komplexität der C_3A - und C_4AF -Hydratation zu begründen, vgl. Abs. 2.1.3.

Eine Trennung zwischen Phase IV und V ist nicht zwingend erforderlich. Phase V wird häufig als „Diffusionsphase“ [116] bzw. „Phase der stetigen Reaktion“ bezeichnet. Im Unterschied zu Phase IV ist das Gefüge lediglich stärker verdichtet, so dass die weiteren in Phase IV beteiligten Prozesse an Bedeutung verlieren und die Hydratation mit großer Wahrscheinlichkeit allein über Diffusionsprozesse gesteuert wird.

2.3.3 Einfluss verschiedener Parameter auf die Hydratationskinetik

Einfluss des w/z -Wertes

Copeland et al. [36] konnten keinen signifikanten Einfluss des w/z -Wertes auf den Hydratationsgrad von Portlandzement innerhalb der ersten 4-5 Tage der Hydratation feststellen. Erst im Zeitraum danach waren Unterschiede messbar, was hauptsächlich durch den früheren Wassermangel bei geringeren w/z -Werten begründet ist.

Durch den bei versiegelten Lagerungsbedingungen entstehenden Wassermangel bei niedrigen w/z -Werten wird der maximal erreichbare Hydratationsgrad begrenzt. In verschiedenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Hydratation bereits deutlich unterhalb des theoretischen, für einen Hydratationsgrad $\alpha = 1$ erforderlichen w/z -Wert (vgl. Abs. 2.2.3) zum Stillstand kommen kann [154, 192]. Als Ursache wird neben dem Mangel an freiem Wasser für die weitere Hydratation die erschwerte Diffusion der Wassermoleküle zum verbliebenen Zementkern genannt. Somit verbleibt ein Teil des Zements unhydratisiert. Die Herleitung und die Gültigkeit der verschiedenen Modellansätze zur Berechnung des maximalen Hydratationsgrades sind umstritten und unterscheiden sich stark voneinander. Da in mehreren Arbeiten gute Erfahrungen mit den in Abschnitt 2.2.3 angegebenen Berechnungsvorschriften zur Abschätzung des maximalen Hydratationsgrades gemacht wurden, werden die alternativen Ansätze nicht weiter betrachtet.

Einfluss der Temperatur

Eine Temperaturerhöhung hat immer eine Beschleunigung der Portlandzementreaktion zur Folge [35]. Aus dem höheren Hydratationsgrad des jungen Zementsteins resultiert meist eine höhere Frühfestigkeit, welche häufig von einer geringeren Endfestigkeit begleitet wird, vgl. Abs. 2.2.5. Bei niedrigen Erhärtungstemperaturen ist die Anfangsfestigkeit hingegen geringer, während die Endfestigkeit unter bestimmten Umständen gegenüber der Lagerung bei höheren Temperaturen deutlich ansteigt [96, 97, 194]. Diese Phänomene werden mit der langsamen Diffusion der beteiligten Spezies durch die Porenlösung bei niedrigen Temperaturen erklärt, wodurch deutlich größere, nadelförmige Kristalle gebildet werden, die im Porenraum homogen verteilt vorliegen [194]. *Kjellsen et al.* [96] konnten die Zunahme der Gefügeinhomogenitäten bei erhöhten Lage-

2 Die Erhärtung von Portlandzement

nungstemperaturen mittels Rasterelektronenmikroskopie an geschliffenen Proben nachweisen. Es wurde festgestellt, dass die CH-Kristalle bei niedrigen Temperaturen eher eine längliche und lamellenartige Morphologie besitzen, während bei höheren Temperaturen kompaktere Kristallite entstehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zudem bei erhöhten Temperaturen deutlich größer als die Diffusionsgeschwindigkeit, so dass es zur Bildung von dichten Hydratationsprodukten bevorzugt in der Nähe der Zementkornoberfläche kommt. Diese im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen verdichtete Produktschicht behindert die Ionendiffusion von dem sich auflösenden Zementkorn in die Porenlösung und umgekehrt. Hierdurch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu späteren Zeitpunkten ab, so dass der erhärtete Zementstein oder Beton unter Umständen einen geringeren Hydratationsgrad aufweist als bei niedrigen Temperaturen [35, 98]. Mit der inhomogeneren Verteilung der Hydratationsprodukte geht auch eine Vergröberung der Porosität einher [96], wodurch die Festigkeit auch bei gleichem Hydratationsgrad abnimmt.

Copeland und Kantro [35] zeigten, dass bei höheren Temperaturen hauptsächlich die Hydratation von Alit und Belit beschleunigt wird, wobei ab einem Verbrauch des Alit von etwa 35 % der Hydratationsgrad bei 25 °C höher lag als der bei 50 °C. Die Überschneidung der Hydratationsgradentwicklung trat bei Belit deutlich später auf, nachdem etwa 70 % des Belits verbraucht war. Sogar bei Temperaturen von 5 °C oder 10 °C wurden in den meisten Fällen höhere Endwerte für den Hydratationsgrad von Zement gemessen als bei 60 °C [35, 50]. *Escalante-Garcia und Sharp* [50] fanden bei allen Klinkerphasen einen erhöhten Hydratationsgrad in der Anfangsphase der Hydratation, wobei es besonders bei C₃S und C₄AF später zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhten Temperaturen kommt. C₃A zeigt bei allen Temperaturen eine sehr schnelle Reaktion. *De Weerd et al.* [43] kommen dagegen zu dem Ergebnis, dass die anfänglich beschleunigte und später verlangsamte Reaktion von Portlandzement bei erhöhten Temperaturen unter bestimmten Umständen in einem etwa gleichen prozentualen Umsatz der Klinkerphasen nach 90 Tagen resultiert.

Einfluss der Mahlfineinheit

Wie bereits erwähnt, kann der Übergang von der beschleunigten zur verlangsamten Reaktion gut mit der schnellen Reaktion der feinen Zementpartikel in Phase III erklärt werden, nach deren Ende nur noch die deutlich langsamere, diffusionsgesteuerte Reaktion der gröberen Partikel abläuft. Es konnte gezeigt werden, dass unter normalen Randbedingungen Partikel mit $d < 3 \mu\text{m}$ innerhalb von 10 Stunden und solche mit $d < 7 \mu\text{m}$ innerhalb von 24 Stunden vollständig hydratisieren [27]. Gemäß *Kondo und Ueda* [102] reagieren die C₃S-Partikel mit $d = 8 \mu\text{m}$ in einer reinen C₃S-Suspension innerhalb eines Jahres und die mit $d = 20 \mu\text{m}$ innerhalb von 10 Jahren vollständig. Zudem liegen aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche deutlich mehr Flächen für die Ausfällung von Hydratationsprodukten und die heterogene Keimbildung vor. Je höher also die Mahlfineinheit, desto schneller läuft die Reaktion in Phase III ab. Aufgrund der veränderten Produktmorphologie nimmt die Gefügeinhomogenität zu, was später eine Verlangsamung der Hydratation sowie einen Festigkeitsverlust zur Folge hat, vgl. Abs. 2.2.5.

2.4 Modelle zur Beschreibung der Hydratationskinetik

2.4.1 Überblick

Um den Einfluss der inerten Füller auf die Hydratationskinetik zu quantifizieren, sollen die Verläufe der kinetischen Kurven mittels geeigneter Modellfunktionen beschrieben werden. Aus der Veränderung der Funktionsparameter lassen sich quantitative Aussagen zum Einfluss der Füller auf die verschiedenen Phasen ableiten. *Jennings* [88] kommt zu dem Ergebnis, dass sich die Hydratationskinetik von Portlandzement mathematisch sehr gut beschreiben lässt, wenn unterschiedliche Modellfunktionen für folgende Abschnitte der Hydratation gewählt werden:

- 1) Anfangsphase (vor dem Erstarren, entspricht Phase I und II nach Abs. 2.3.1):
Steuerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Oberflächenreaktionen (Diffusion)
- 2) Mittlere Phase (beschleunigte Reaktion, entspricht Phase III):
Steuerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Keimbildung und Wachstum
- 3) Späte Phase (langsame Reaktion, entspricht Phase IV und V):
Steuerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Diffusion

Diese Einteilung ist konform mit den in Abschnitt 2.3.2 diskutierten Ursachen für die verschiedenen kinetischen Phasen. Vorrangig sollen die Kurvenverläufe in den Phasen III, IV und V beschrieben werden, um den Einfluss der inerten Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik zu verdeutlichen. Der Einfluss auf die Initialreaktion wird nur am Rande betrachtet, zum Einen weil der Hydratationsgrad beim Übergang von Phase I zu Phase II sehr gering ist, und zum Anderen weil die Wärmefreisetzung in dieser Phase aufgrund des verzögerten Probeneinbaus ins Kalorimeter nicht vollständig erfasst werden kann, vgl. auch Abs. 5.3.6. Die Hydratationskinetik während der Induktionsperiode wird nicht getrennt betrachtet, da sich der Einfluss der Zusatzstoffe im Wesentlichen über die zeitliche Verschiebung des Übergangs von Phase II zu Phase III beschreiben lässt. In den Abschnitten 2.4.2 und 2.4.3 werden Modelle auf Basis von Keimbildungs- und Wachstumsprozessen für die Beschreibung der Hydratationskinetik in Phase III sowie auf Basis von Diffusionsprozessen für die Kinetik in den Phasen IV und V vorgestellt.

Daneben lässt sich der Hydratationsfortschritt auch mit S-förmigen mathematischen Funktionen gut beschreiben, wobei hierfür meist Exponentialfunktionen oder Potenzfunktionen unterschiedlicher Formen verwendet werden [154, 156]. Dabei handelt es sich jedoch um rein mathematische Ausdrücke ohne direkte physikalische Bedeutung. Die Wahl der Anpassungsfunktion hängt von der Art des Versuches ab, mit dem die Hydratationskinetik beschrieben wird. Hierfür kommen die Festigkeitsentwicklung, die Hydratationswärmefreisetzung aus isothermer oder teiladiabatischer Kalorimetrie sowie das chemische Schwinden in Frage. Ein Beispiel für eine S-förmige Anpassungsfunktion an den Verlauf der Hydratationsgrades $\alpha(t)$ zeigt Abb. 2-14 (unten). Mit Hilfe der ersten Ableitung $d\alpha/dt$ lässt sich die Hydratation in die bekannten Phasen II (Induktionsperiode), III (beschleunigte Reaktion) und IV (verlangsamte Reaktion) einteilen. In Anlehnung an *Kondo und Daimon* [101] soll der Beginn von Phase III mit t_i , der Übergang von Phase III zu Phase IV mit t_1 und die maximale Reaktionsrate am Hauptpeak mit k_1 bezeichnet werden. Der Hydratationsgrad zum Zeitpunkt t_1 ist α_1 . Aus der zweiten Ableitung $d^2\alpha/dt^2$ lassen sich weitere Kennwerte für die Hydratationskinetik ableiten, vgl. Abb. 2-14 (oben). Darin ist k_2

2 Die Erhärtung von Portlandzement

die maximale Beschleunigung in Phase III und k_4 die maximale Verlangsamung in Phase IV. k_3 kennzeichnet die Beschleunigungsgeschwindigkeit zu Beginn der Phase III.

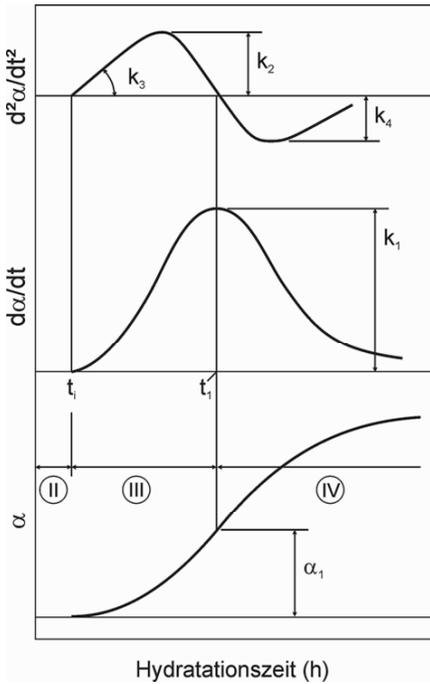


Abb. 2-14: Parameter für die Beschreibung der Hydratationskinetik, nach Kondo und Daimon [101]

In den Funktionen zur Beschreibung des Kurvenverlaufs sind die Einflüsse aus der Korngrößenverteilung, der Klinkerphasenzusammensetzung und der Interaktion mit der Gefügeveränderung implizit enthalten und werden über die Anpassungsparameter ausgedrückt.

Desweiteren kann die Hydratationskinetik auch mit sogenannten partikelbezogenen Modellen beschrieben werden. Am Beispiel eines Zementpartikels werden dabei die Veränderung des Partikelradius sowie der Aufbau der Produktschicht nach innen und außen beschrieben. Durch Integration über alle Partikelgrößen und die Zeit kann das gebildete Hydratationsproduktvolumen berechnet werden. Partikelbezogene Modelle bieten den Vorteil, dass die Korngrößenverteilung des Zements explizit berücksichtigt wird, d.h. der Einfluss der Mahlfeinheit auf die Kinetik abgebildet werden kann. Knudsen [99] konnte jedoch zeigen, dass die Art des gewählten Reaktionsmechanismus unbedeutend für das Berechnungsergebnis ist, wenn die Hydratationskinetik partikelbezogen abgebildet wird. Die Reaktionskinetik lässt sich in dem Fall allein über die unterschiedlichen Partikeldurchmesser und die sich ändernde spezifische Grenzfläche, an der die Reaktion stattfindet, erklären. Umgekehrt lässt sich also sagen, dass man keine partikelbezogene Betrachtung der Hydratationskinetik benötigt, wenn stets der gleiche Zement verwendet wird,

d.h. wenn die Korngrößenverteilung sich nicht ändert. Bei partikelbezogenen Modellen werden zudem die Partikelwechselwirkungen sowie die gegenseitige Behinderung von wachsenden Produktschichten nicht berücksichtigt [22, 179, 188]. Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei einer partikelbezogenen Betrachtung der Hydratationskinetik trotz des hohen rechnerischen Aufwandes keine höhere Genauigkeit erzielt werden kann als durch Approximation mit beschreibenden Modellfunktionen. Zudem lässt sich mit partikelbezogenen Modellen keine zusätzliche Information zu den kinetischen Prozessen gewinnen, da die Art des Prozesses irrelevant ist, wenn die Partikeldurchmesser explizit berücksichtigt werden.

Eine genauere Beschreibung der Hydratationskinetik ist nur möglich, wenn die initiale Partikelanordnung und die Wechselwirkung zwischen Gefügeveränderungen und Reaktionsgeschwindigkeit genauer erfasst werden. Dies wird mit sogenannten „integrierten Modellen“ versucht, bei denen die Interaktion zwischen der räumlichen Gefügestrukturveränderung und der Hydratationskinetik berücksichtigt wird. Diese Modelle bieten den Vorteil, dass die gegenseitige räumliche Behinderung wachsender Schichten und die Verdichtung der Phasen explizit erfasst werden. Die verschiedenen Modelle berücksichtigen die Phasenzusammensetzung, die Stöchiometrie, die Thermodynamik sowie die Partikeleigenschaften in sehr unterschiedlichem Umfang. Dabei müssen für jeden Teilprozess erneut vereinfachende Annahmen getroffen werden, so dass auch mit integrierten kinetischen Modellen die Beschreibung der tatsächlichen chemisch-/physikalischen Wechselwirkungen erschwert wird. Wie in Abschnitt 4 gezeigt wird, liegen sehr feine Partikel in hochalkalischen Lösungen immer im agglomerierten Zustand vor, wenn keine Dispergiermittel verwendet werden. Die Agglomerate weisen eine deutlich kleinere äußere Oberfläche auf als die einzelnen Partikel, d.h. auch die reaktive Grenzfläche zum Porenraum verkleinert sich erheblich. Es wird ersichtlich, dass sich die Hydratationskinetik auch mit integrierten Modellen nur dann zuverlässig berechnen lässt, wenn die Agglomeration der Partikel genau beschrieben wird. *Northage* schlägt in [133] eine vereinfachte Methode zur Berücksichtigung der Agglomeration vor. Derzeit sind nur Näherungsverfahren für die Berücksichtigung der Partikelagglomeration bekannt. Einen Überblick zur Leistungsfähigkeit und zu den Beschränkungen der bekanntesten integrierten Modelle geben z.B. [133, 188 und 191].

2.4.2 Beschreibung der Kinetik in Phase III mit dem *JMAK*-Modell

In Abschnitt 2.3.2 wurde gezeigt, dass das Ende der Induktionsperiode sowie der Verlauf der Beschleunigungsperiode durch Keimbildungs- und Wachstumsprozesse gesteuert werden. In der Literatur werden für diesen Zeitraum kinetische Modelle auf Basis von homogener und heterogener Keimbildung unterschieden [27, 163, 188]. Die am häufigsten für die Anpassung von kinetischen Kurven verwendete Funktion ist die nach *Avrami*, *Johnson*, *Mehl* und *Kolmogorov* [3, 90] (*JMAK-Funktion*) auf Basis der homogenen Keimbildung. Zu den wichtigsten Modellen auf Grundlage der heterogenen Keimbildung gehört das *BN-Modell* nach *Cahn* und *Thomas* [28, 186] (engl.: Boundary Nucleation = Keimbildung an den Grenzflächen). Obwohl zahlreiche Hinweise für eine heterogene Keimbildung auf der Oberfläche oder in der Nähe der Zementpartikel bereits weit unterhalb der für homogene Keimbildung benötigten Übersättigung existieren (vgl. Abs. 2.3.2), lässt sich der Verlauf des Hydratationsgrades in Phase III mit dem *JMAK-Modell* ebenfalls sehr gut beschreiben [14, 67, 185, 188, 197].

2 Die Erhärtung von Portlandzement

Zu Beginn der Beschleunigungsperiode behindern sich die gegenüberliegenden Produktschichten noch nicht, so dass sich das Wachstum der Produktschichten mathematisch einfach beschreiben lässt. Geht man von einer grenzflächengesteuerten Reaktion aus, erfolgt das Wachstum normal zur Grenzfläche zunächst mit konstanter Rate. Das auf einer Keimfläche gebildete Produktvolumen V lässt sich in dem Fall mit Gl. (2-30) berechnen. Darin ist G die lineare Wachstumsrate über die Zeit t und d die Anzahl der Dimensionen, in denen das Wachstum erfolgt, z.B. $d = 1$ für nadelförmiges, $d = 2$ für plättchenförmiges und $d = 3$ für kugelförmiges Wachstum [67].

$$V \sim (G \cdot t)^d \quad \text{Gl. (2-30)}$$

Brown et al. [23] kommen zu dem Ergebnis, dass das Produktvolumen zu einem bestimmten Zeitpunkt t bei ungehindertem Wachstum mit einer Potenzfunktion nach Gl. (2-31) beschrieben werden kann. Darin beschreibt d die Dimensionalität, s die Art der Reaktionssteuerung ($s = 1$ für Grenzflächensteuerung und $s = 2$ für Diffusionssteuerung) und q die Art der Keimbildung ($q = 0$ bei konstanter Keimzahl, und $q = 1$ bei konstanter Keimbildungsrate).

Eine spezielle Form von Gl. (2-31) ist die *JMAK-Funktion*, vgl. Gl. (2-32). Darin ist k_{KW} ein Parameter zur Kennzeichnung der Reaktionsgeschwindigkeit, in dem sowohl die Keimbildungsrate als auch die Reaktionsrate enthalten sind. Der Exponent M setzt sich wie in Gl. (2-31) zusammen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit temperaturabhängig ist, gilt der Zusammenhang nur für isotherme Bedingungen.

$$V \sim t^M \quad (M = d/s + q) \quad \text{Gl. (2-31)}$$

$$-\ln(1 - \alpha) = k_{KW} \cdot t^M \quad \text{Gl. (2-32)}$$

Der Exponent M liegt in der Anfangsphase der Hydratation zwischen 2 und 3 [14, 197]. *Vollet und Craievich* [197] ermittelten für Temperaturen zwischen 25 °C und 52 °C einen konstanten Exponenten $M = 2$. Beim Zusatz von CaCl_2 stieg der Exponent auf Werte $M > 2$, was auf eine Begünstigung der Keimbildung durch CaCl_2 hindeutet. Das Ergebnis für M hängt stark von dem gewählten Zeitintervall für die Approximation mit der *JMAK-Funktion* ab [67, 185]. Wird der Zeitraum für die Anpassung an kinetische Kurven aus isothermer Kalorimetrie auf die größte Steigung in der Beschleunigungsperiode beschränkt, resultieren Werte nahe des theoretischen Maximums von $M = 4$ [67]. Dies ist gem. Gl. (2-32) nur möglich, wenn es sich um einen grenzflächenkontrollierten Prozess mit dreidimensionalem Produktwachstum bei konstanter Keimbildungsrate handelt. Die Interpretation der Ergebnisse für den Exponenten M ist bei Werten zwischen 2 und 3 allgemein schwierig, da er aus den drei Teilparametern d , s und q berechnet wird. Somit ist die Ursache für eine Änderung des Exponenten physikalisch nicht eindeutig.

2.4.3 Beschreibung der Kinetik in Phase IV und V mit dem *Jander-Modell*

Der Übergang von Phase III zu Phase IV sowie die Reaktionsgeschwindigkeit in Phase IV und V lassen sich nicht mehr allein mit Keimbildungs- und Wachstumsprozessen beschreiben, da das Längenwachstum nicht mehr frei erfolgen kann. Stattdessen sind zunehmend diffusionsgesteuer-

te Prozesse, wie z.B. die Verdichtung der Hydratationsprodukte, für die Hydratationsgeschwindigkeit verantwortlich, vgl. Abs. 2.3.2. Entsprechend lässt sich der Übergang von Phase III zu Phase IV mathematisch nur schwer beschreiben. Eine Methode hierzu wird z.B. von *Bezjak et al.* [15, 16] vorgeschlagen.

In Phase IV und V kann der Verlauf der Reaktionsrate dagegen in den meisten Fällen mit einer quadratischen Funktion angepasst werden, was auf eine Diffusionssteuerung hindeutet. Eine in der Literatur häufig verwendete Modellfunktion ist die modifizierte *Jander-Funktion* [15, 67, 169], vgl. Gl. (2-33).

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^N = k_D \cdot t \quad \text{Gl. (2-33)}$$

Mit: N Exponent (Anpassungsparameter) [-]
 k_D Reaktionsrate bei einer diffusionsgesteuerten Reaktion [1/h]

Die ursprüngliche *Jander-Funktion* beschreibt einen Diffusionsvorgang durch die äußere Schicht eines kugelförmigen Partikels [85], daher beträgt der Exponent in Gl. (2-33) $N = 2$. Dagegen kann der Exponent bei der modifizierten *Jander-Funktion* angepasst werden, was die Möglichkeit eröffnet, neben der reinen Diffusionssteuerung der Reaktionsgeschwindigkeit auch eine Steuerung durch Grenzflächenreaktionen ($N \leq 1$) abzubilden. Zunehmende Werte für N deuten auf eine Verdichtung der Hydratationsproduktschichten und somit auf eine größere Behinderung der Diffusion hin. So geht man bei $N \leq 2$ von einer porösen Produktschicht und bei $N > 2$ von einer sehr dichten Produktschicht aus [67].

2.5 Zusammenfassung und offene Fragen

Zu den einzelnen Prozessen bei der Zementhydratation sowie zur Struktur des Zementsteins liegen nach wie vor unterschiedliche Erkenntnisse und Hypothesen vor, die zum Teil kontrovers diskutiert werden. Die Erklärung für das Eintreten der Induktionsperiode durch die Bildung einer ersten Hydratationsproduktschicht und die schnelle Abnahme der Übersättigung in der Porenlösung unmittelbar nach der Benetzung mit Wasser scheint allgemein anerkannt zu sein. Dagegen werden mehrere Ursachen für den Übergang zwischen der Induktionsperiode und der Beschleunigungsperiode diskutiert, vgl. auch Tab. 2-3. Nach allgemeinem Konsens müssen ausreichend viele CH- bzw. C-S-H-Keime vorhanden sein bevor es zur beschleunigten Reaktion kommen kann. Die Keimbildung wird dabei von der Übersättigung der Porenlösung mit den beteiligten Spezies sowie von der lokalen Temperatur gesteuert. Sowohl die Übersättigung als auch die Temperatur sind unmittelbar in der Nähe der Zementkornoberflächen am größten, da hier die Auflösung des Zements stattfindet. Aufgrund der sehr günstigen thermodynamischen Bedingungen kommt es zur heterogenen Keimbildung auf den Zementkornoberflächen. Je größer die spezifische Oberfläche des Zements, desto schneller wird die erforderliche Anzahl an Keimen produziert und desto früher und stärker wird die Hydratation in der Anfangsphase beschleunigt.

Die Verlangsamung der Hydratation, d.h. der Übergang von Phase III zu Phase IV, wird häufig auf die Behinderung des räumlichen Wachstums durch gegenüber liegende oder benachbarte Hydratationsprodukte zurückgeführt. Die Folge ist eine Verringerung der spezifischen reaktiven

2 Die Erhärtung von Portlandzement

Grenzfläche zur Porenlösung, so dass das Wachstum an weniger Flächen und somit langsamer erfolgt. Zudem gewinnen Diffusionsprozesse an Bedeutung, da die an der Reaktion beteiligten Spezies bis zur reaktiven Grenzfläche durch die bereits gebildete Produktschicht diffundieren müssen. Die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse beim Übergang von Phase III zu Phase IV ändern sich allmählich, da sie von dem Partikeldurchmesser und dem verfügbaren Porenraum abhängen. Entsprechend haben die spezifische Oberfläche und die Korngrößenverteilung des Zements sowie der w/z-Wert einen maßgeblichen Einfluss auf die Hydratationskinetik. Die chemische Zusammensetzung des Zements ist dagegen von geringerer Bedeutung.

Der häufig beobachtete Zusammenhang zwischen einer schnellen Anfangshydratation, z.B. bedingt durch eine höhere Umgebungstemperatur, und einer langsamen Hydratation zu späteren Zeitpunkten wird mit der Verdichtung der Hydratationsprodukte in der Nähe der Zementkornoberfläche begründet, was sich in einer behinderten Diffusion und schließlich einer geringeren Reaktionsrate auswirkt. Das Ergebnis ist eine größere Gefügeheterogenität sowie eine erhöhte Porosität des erhärteten Zementsteins. Der w/z-Wert und die Temperatur beeinflussen auch die Morphologie der Hydratphasen. So wird bei höheren Temperaturen eine mikrokristalline Form des CH gebildet, da unter den Bedingungen zahlreiche Keime in der Nähe der Zementkornoberfläche entstehen und somit die Hydratationsprodukte auf einer größeren Fläche ausgefällt werden. Bei sehr niedrigen w/z-Werten ist zudem zu wenig Raum für das Wachstum großer CH-Kristalle verfügbar.

Die Zusammensetzung der Hydratationsprodukte verändert sich innerhalb der ersten 24 Stunden, da die Reaktionen der einzelnen Phasen nicht zeitgleich ablaufen und zudem Zwischenprodukte mit variierendem C/S-Verhältnis und Wassergehalt gebildet werden. Ab etwa 24 Stunden bleiben die Phasenzusammensetzungen und das Verhältnis zwischen chemisch und physikalisch gebundenem Wasser etwa konstant, so dass die Volumenanteile der einzelnen Gefügekomponenten mit dem Modell nach *Powers und Brownnyard* zuverlässig abgeschätzt werden können. Ab diesem Zeitpunkt lässt sich die Entwicklung aller wichtigen Gefügekomponenten und somit auch der wichtigsten Zementsteineigenschaften folglich über den Hydratationsgrad und den w/z-Wert bestimmen, vgl. Gl. (2-9) bis Gl. (2-20). Bei der Ermittlung des Hydratationsgrades, z.B. durch Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers, können je nach Trocknungsmethode unterschiedliche Ergebnisse resultieren. Zudem ist eine genaue Unterscheidung zwischen dem chemisch und physikalisch gebundenen Wasser nicht möglich und somit festzulegen.

Eine realitätsnahe Modellierung der Zementhydratation und der Gefügegenwicklung ist nach heutigem Kenntnisstand nicht möglich, zum Einen weil die chemischen Prozesse bei der Portlandzementreaktion hoch komplex sind und noch nicht vollständig beschrieben werden können und zum Anderen, weil das Wachstum der Hydratationsprodukte nur bei realitätsgetreuer Abbildung der räumlichen Partikelanordnung und des räumlichen Produktwachstums simuliert werden kann. Um dies zu ermöglichen, ist unter Anderem das Agglomerationsverhalten der einzelnen Partikel genauer zu beschreiben. Hierzu liegen derzeit zu wenige Untersuchungsergebnisse und Erkenntnisse vor.

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

3.1 Einleitung

Die meisten in dieser Arbeit verwendeten Zusatzstoffe gelten als chemisch inert, da sie nicht in nennenswertem Umfang zur Bildung der Hydratationsprodukte beitragen. In diesem Sinne ist auch Kalksteinmehl trotz der gelegentlich beobachteten, geringfügigen chemischen Reaktion (vgl. Abs. 3.2.2) als inert zu bezeichnen. Obwohl die Stoffe nicht durch Eigenreaktion zum Hydratationsproduktvolumen beitragen, beeinflussen sie zahlreiche Frisch- und Festbetoneigenschaften maßgeblich mit. Dies wird bedingt durch den physikalischen Füllereffekt, welcher in Abschnitt 3.2.1 näher erläutert wird. In Abschnitt 3.3 wird der Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und in Abschnitt 3.4 auf die Gefügeentwicklung von Zementstein und Beton beschrieben.

Einfluss auf die Verarbeitbarkeit

Die Zugabe von inerten Zusatzstoffen zur Verbesserung der Frischbetoneigenschaften gehört zum Stand der Technik. Durch Wahl der Art, Menge und Feinheit der Stoffe bzw. durch Kombination verschiedener Stoffe können z.B. das Sedimentationsverhalten, die Neigung zum Bluten, die Viskosität, die Pumpbarkeit und die Verdichtungswilligkeit gezielt eingestellt werden.

Ein besonders wichtiger Effekt bei der Zugabe feiner Zusatzstoffe ist die Verringerung des Wasseranspruchs des Bindemittels bzw. des Betons, da die Hohlräume zwischen den groben Zementpartikeln durch die feineren Zusatzstoffpartikel ausgefüllt werden. Besonders bei gemeinsamer Mahlung von Portlandzementklinker und Kalksteinmehl stellt sich eine breite Korngrößenverteilung ein, wobei die Feinstfraktion aufgrund ihrer besseren Mahlbarkeit hauptsächlich von Kalksteinpartikeln gebildet wird. Dadurch werden die zwischen den gröberen Zementkörnern bestehenden Hohlräume gefüllt und der Wasseranspruch des Feinststoffgemisches reduziert [116]. Durch diesen Effekt wird auch die Partikelpackungsdichte des Feinststoffgemisches erhöht – ein wichtiger Aspekt des Füllereffekts, vgl. Abs. 3.2.1.

Anders als Quarz- und Kalksteinmehl, welche durch Mahlung aufbereitet werden und meistens keine oder nur eine geringe Kornporosität besitzen, weisen unbehandelte, natürliche Tonminerale eine hohe Wasseraufnahmekapazität auf [86], so dass sich in den meisten Fällen der Wasseranspruch des Feinststoffgemisches erhöht [76]. Das von den Tonmineralen aufgenommene Wasser ist zum Teil fest physikalisch an den Partikeloberflächen gebunden und somit nicht als freies Wasser zu betrachten. Es ist zu vermuten, dass ein Teil dieses Wassers nicht für die Zementhydratation zur Verfügung steht. Nicht quellende Tonminerale, wie z.B. Kaolinit und Illit, binden dabei deutlich weniger Wasser als quellende Minerale [76]. Die Wasseraufnahmekapazität von Tonmehlen hängt stark mit ihrer spezifischen Oberfläche nach *BET* zusammen, so dass die Vorauswahl von geeigneten Tonmineralen für den Einsatz in zementgebundenen Systemen grob über die *BET*-Oberfläche getroffen werden kann. Um die gleiche Verarbeitbarkeit zu erzielen, ist beim Zusatz von Tonpartikeln eine Erhöhung der Fließmittelmenge erforderlich [53].

Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die Dauerhaftigkeit

Durch inerte Zusatzstoffe mit ausreichend hoher Feinheit können neben den Verarbeitungseigenschaften auch die Erhärtungsgeschwindigkeit, das Setzverhalten, die Wärmeentwicklung, die Porosität und die Festigkeit beeinflusst werden. Auf die Beeinflussung der Hydrationskinetik und der Mikrostrukturentwicklung wird in den Abschnitten 3.3 und 3.4 näher eingegangen. Bei der Betrachtung der Wirkung inerter Zusatzstoffe ist zwischen dem Zusatz zum Zement und dem Zementersatz zu unterscheiden. Beim Zusatz inerter Feinstoffe wird die Festigkeit bei ausreichender Verarbeitbarkeit immer erhöht. Insbesondere die Frühfestigkeit wird durch den Zusatz feiner Partikel aufgrund deren Keimbildungsfunktion (Bereitstellung zusätzlicher Flächen für die Keimbildung und das Produktwachstum, vgl. Abs. 3.2.1) und des besseren Verbundes zwischen den Partikeln dank der geringeren Wasserfilmdicke erhöht [111, 150, 196].

Wird dagegen Zement durch inerte Zusatzstoffe ersetzt, wird die Festigkeit meist verringert. Die Hauptursache hierfür ist das geringere Zementsteinvolumen bei reduzierter Zementmenge, so dass die Hohlräume zwischen den Partikeln nicht vollständig überbrückt werden, was sich in einer Zunahme der Porosität und damit einer Abnahme der Festigkeit und Dauerhaftigkeit äußert [150]. Aus diesem Grund muss beispielsweise bei Portlandkalksteinzement eine deutlich höhere Mahlfineinheit als bei Portlandzement eingestellt werden, um die gleiche Festigkeit nach 28 Tagen zu erzielen. Aufgrund des durch die Feinermahlung verbesserten Füllereffekts wird die Hydratation beschleunigt und dadurch häufig die Frühfestigkeit erhöht [116]. Die gelegentlich beobachtete Bildung von Monocarbonat trägt dagegen nicht signifikant zur Festigkeit bei [172], vgl. auch Abs. 3.2.2.

Aus sehr zahlreichen Druckfestigkeitsergebnissen an Mörteln leiteten *Cyr et al.* [38] die maßgebenden festigkeitsbestimmenden Einflussgrößen beim Zementersatz durch Kalksteinmehle, Quarzmehle sowie verschiedene reaktive Zusatzstoffe ab. Das Prinzip ist in Abb. 3-1 dargestellt. Daraus geht hervor, dass bei „Verdünnung“ des Mörtels, d.h. bei Verringerung des Zementgehalts im Mörtel, die Festigkeit nahezu linear abnimmt, wenn lediglich grobkörnige inerte Zusatzstoffe eingesetzt werden. Durch Zusatz sehr feiner Stoffe kann die Festigkeit dank deren physikalischer Füllerwirkung leicht erhöht werden, wobei bei geringen Zementersatzmengen kein Festigkeitsverlust festzustellen ist und die Verdünnung bei großen Zementersatzmengen dominiert. Sind die Zusatzstoffe zudem reaktiv, d.h. leisten sie einen Beitrag zum Hydratationsproduktvolumen, kann die Festigkeit weiter erhöht werden.

Der Austausch von Zement gegen inerte Zusatzstoffe resultiert ohne weitere Maßnahmen in einem höheren effektiven w/z -Wert sowie einem verringerten Hydratationsproduktvolumen. Durch die erhöhte Porosität verschlechtern sich die Dauerhaftigkeitseigenschaften. Die Porosität kann verringert werden, wenn eine gute Dispergierung der Partikel und somit eine gute Füllung der Hohlräume zwischen den groben Zementpartikeln (Erhöhung der Packungsdichte) sichergestellt wird. Bei erhöhter Packungsdichte kann der w/z -Wert und somit auch die Porosität verringert werden. Somit weisen die Partikel trotz reduziertem Zementgehalt und dem damit verringerten Hydratationsproduktvolumen einen guten mechanischen Verbund auf, wodurch die Dauerhaftigkeitseigenschaften sich im Allgemeinen nicht verschlechtern.

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

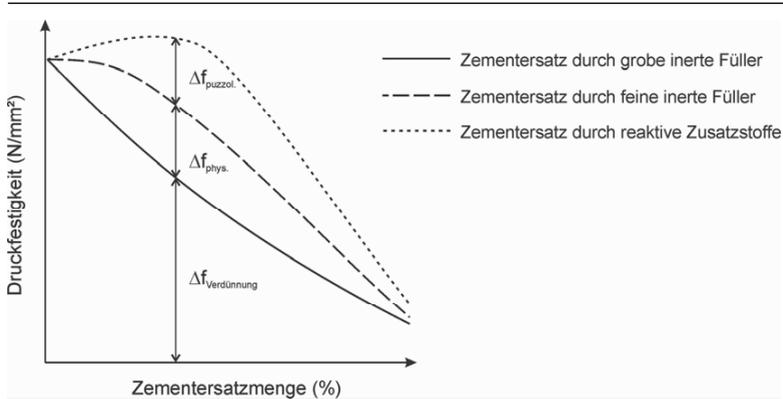


Abb. 3-1: Einfluss des Verdünnungseffekts, der physikalischen Füllerwirkung und der puzzolane Reaktion auf die Druckfestigkeit von Mörtel [38]

Die Dauerhaftigkeit lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Stoffeigenschaften und Betonrezepturen nicht genau vorhersagen und ist daher im Einzelfall zu betrachten [56]. Die Zugabe größerer Mengen inerter Zusatzstoffe bei gleichzeitiger Reduzierung des Zementgehalts hat stets eine Abnahme des Kriechens und der Hydratationswärmeentwicklung zur Folge, da beide Größen eng mit dem Zementsteinvolumen verbunden sind. Kann zudem eine verringerte Porosität erzielt werden, nimmt auch das Trocknungsschwinden in den meisten Fällen ab [56].

3.2 Grundlegende Wirkungsmechanismen

3.2.1 Physikalischer Effekt

Die Wirkung inerter Zusatzstoffe im Zement oder Beton beruht im Wesentlichen auf physikalischen Prozessen, auch als „Füllereffekt“ oder „Füllerwirkung“ bezeichnet. Bei einigen scheinbar inerten Zusatzstoffen kann es darüber hinaus in geringem Umfang auch zu einer chemischen Reaktion unter Bildung von Hydratationsprodukten kommen, vgl. Abs. 3.2.2. Der Füllereffekt besteht zum Einen aus der dichteren Partikelpackung, wodurch der Wasseranspruch des Bindemittels reduziert wird, und zum Anderen aus dem Keimbildungseffekt [120].

Erhöhung der Partikelpackungsdichte

Eine höhere Partikelpackungsdichte resultiert aus der im Vergleich zum Zement höheren Feinheit der Zusatzstoffe, wodurch die Partikel einen Teil der Hohlräume zwischen den größeren Zementpartikeln ausfüllen. Das dort vorhandene freie Wasser wird von den feinen Partikeln verdrängt. Das Prinzip ist in Abb. 3-2 verdeutlicht. Es ist ersichtlich, dass die Wasserfilmdicke bei gleichem Wassergehalt zunimmt, wenn das freie Wasser aus den Hohlräumen zwischen den groben Zementpartikeln durch feinere Partikel verdrängt wird. Aufgrund der größeren Wasserfilmdicke können die Zementpartikel leichter aneinander vorbei gleiten, wodurch die Verarbeitbarkeit verbessert wird [150]. Dieses Prinzip kann dazu genutzt werden, den für eine bestimmte Verarbeit-

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

barkeit benötigten Wasserbedarf des Feinstoffgemisches zu reduzieren. Bei konstantem Wassergehalt steht dagegen mehr Wasser für die Zementhydratation zur Verfügung, wodurch der Hydratationsgrad erhöht wird. Das Prinzip ist am Beispiel des Gelvolumenanteils in Abb. 3-8 auf S. 55 verdeutlicht.

Weiter kann der Füllereffekt dazu genutzt werden, die Zementmenge bei gleicher Verarbeitbarkeit und gleichem Hydratationsproduktvolumen zu reduzieren. Hierdurch wird der auf den Zement bezogene effektive w/z -Wert erhöht. Dieser Effekt macht sich insbesondere bei Betonen mit niedrigen w/z -Werten, wie z.B. hochfestem Beton, positiv bemerkbar, da auf diese Weise ein höherer Hydratationsgrad erzielt werden kann und es nicht frühzeitig zum Hydratationsstillstand aufgrund von Wassermangel im Porenraum kommt. Damit kann bei niedrigen w/z -Werten eine größere Zementmenge ohne Festigkeitsverlust durch inerte Zusatzstoffe ersetzt werden. Bei w/z -Werten $> 0,40$ führt die Erhöhung des effektiven w/z -Wertes jedoch zu schlechteren Festigkeits- und Dauerhaftigkeitseigenschaften.

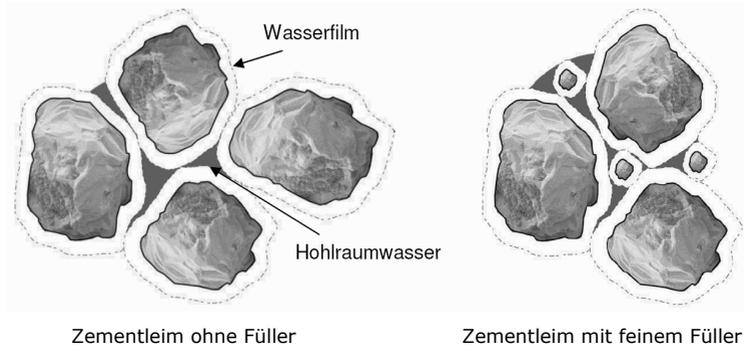


Abb. 3-2: Wasserfilmdicke und Hohlraumwasser bei Zementleim ohne und mit Füller [182]

Durch Feinermahlung lässt sich der Grad der Hohlraumfüllung und damit die Füllerwirkung verbessern. Dieser Effekt ist jedoch begrenzt, da die Stoffe mit zunehmender Feinheit selbst einen immer größeren Teil des Anmachwassers für die Benetzung der Oberflächen beanspruchen, so dass dieses Wasser nicht vollständig für die Zementhydratation zur Verfügung steht und die Verarbeitbarkeit verschlechtert wird [131, 132]. Da sehr feine Partikel zudem zur Agglomeration neigen, ist eine Erhöhung der Packungsdichte nur bei guter Dispergierung der Füllerpartikel möglich [108]. Reschke [150] zeigte, dass die Wasserfilmdicke an der Oberfläche der Partikel kleiner wird, wenn die spezifische Oberfläche der Partikel zunimmt, was sich in einem besseren mechanischen Verbund der Partikel aber auch in einer schlechteren Verarbeitbarkeit äußert. Nehdi [131] stellte zudem fest, dass einige Kalksteinmehle zu einer Erhöhung des Wasseranspruchs führen, während andere Kalksteinmehle den Wasseranspruch wie erwartet verringern. Als Ursache hierfür wurden die mineralogischen Eigenschaften des Kalksteinmehls identifiziert, welche sich auf die Fließmittelwirkung auswirken.

Keimbildungsfunktion

Neben der räumlichen Wirkung begünstigen feine inerte Zusatzstoffe auch die Ausfällung und das Wachstum von Hydratationsprodukten auf ihren Oberflächen. Da die Klinkerpartikel somit erst später mit Hydratationsprodukten belegt werden, können die Lösungsprozesse schneller und länger voranschreiten, so dass der Hydratationsgrad in der Anfangsphase der Hydratation zunimmt. *Gutterdige und Dalziel* konnten dies mit der Zunahme des chemisch gebundenen Wassers und der Menge der CH-Phasen belegen [71]. Die sogenannte „Keimbildungsfunktion“ inerter Feinstoffe hängt von den mineralogischen Eigenschaften und der Oberflächenstruktur der Partikel ab. So wird Kalksteinmehl im Allgemeinen eine sehr gute Keimbildungsfunktion zugeschrieben [92, 175], während Quarzmehl keinen nennenswerten Keimbildungseffekt zeigt. Entsprechend wird die Hydratationskinetik und die Frühfestigkeit bei Zusatz von feinem Quarzmehl nicht wesentlich verändert [92]. Der Einfluss verschiedener Stoffe auf die Hydratationskinetik wird in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Im Folgenden sollen die Keimbildungs- und Wachstumsprozesse sowie der Einfluss von Fremdkeimen (hier: Partikeloberflächen der inerten Partikel) auf die heterogene Keimbildung kurz erläutert werden.

Unter „Keimbildung“ oder „Nukleation“ wird der Beginn einer Phasenänderung innerhalb einer vorher homogenen Phase verstanden. Am Beispiel der Zementhydratation versteht man darunter die Bildung von Feststoffen aus der übersättigten Porenlösung. Thermodynamisch betrachtet führt die Bildung von Kristallen aus der flüssigen Phase zu einer Beseitigung des Ungleichgewichts zwischen fester und flüssiger Phase, d.h. zu einem energetisch günstigeren Zustand. Dabei verringert sich die freie Enthalpie bei Überschreiten eines kritischen Keimradius r_k um den Betrag ΔG durch Anordnung der Atome im Kristallgitter, vgl. Abb. 3-3.

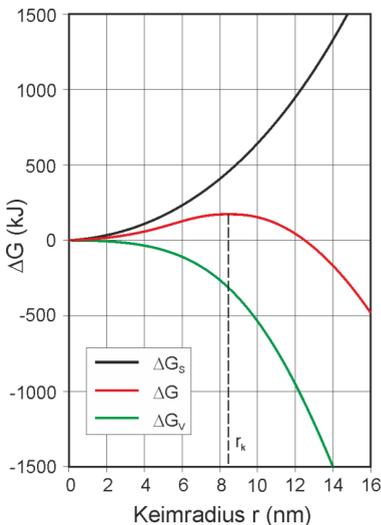


Abb. 3-3: Änderung der freien Enthalpie ΔG bei der Keimbildung mit dem Keimradius r [70]

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

Die bei der Keimbildung freiwerdende Enthalpie ΔG_V nimmt im kubischen Verhältnis zum Keimradius r zu, da es sich um Volumenarbeit handelt. Gleichzeitig muss für die Oberflächenerzeugung bei der Keimbildung eine Enthalpie ΔG_S aufgebracht werden. Bis zum Erreichen des kritischen Keimradius r_k muss aufgrund des großen Flächen-/Volumen-Verhältnisses der sehr kleinen Keime mehr Arbeit ΔG_S für die Erzeugung der Oberflächen aufgewendet werden als Volumenarbeit ΔG_V frei wird. Daher bedarf es eines Antriebs, z.B. einer sehr hohen Übersättigung der Porenlösung, damit es zur Bildung von stabilen Keimen mit einem Radius $> r_k$ kommt.

Unter „Übersättigung“ wird ein gegenüber der Gleichgewichtskonzentration c^* zwischen Feststoff und Lösung höherer Gehalt an gelösten Stoffen in der Lösung verstanden. Die Übersättigung kann unter anderem in Form der absoluten Übersättigung der Lösung Δc , also als Differenz zwischen der Konzentration eines Stoffes c und der Gleichgewichtskonzentration c^* , angegeben werden [70]. Die Keimbildungshäufigkeit steigt mit dem Maß der Übersättigung exponentiell an, wobei der Wert nie Null wird.

Grundsätzlich kann man zwischen homogener Keimbildung (aus der Lösung) und heterogener Keimbildung (bei Anwesenheit von Fremdkeimen) unterscheiden. Für die homogene Keimbildung, wie sie z.B. bei reinen Schmelzen von Metallen auftritt, ist ein deutlich größerer thermodynamischer Antrieb erforderlich als bei Anwesenheit von Fremdkeimen. In Abb. 3-4 ist der Zusammenhang dargestellt. Aus diesem Grund kommt es bei Anwesenheit geeigneter Fremdkeime bevorzugt zur heterogenen Keimbildung und dem anschließenden Wachstum der Kristalle auf diesen Oberflächen.

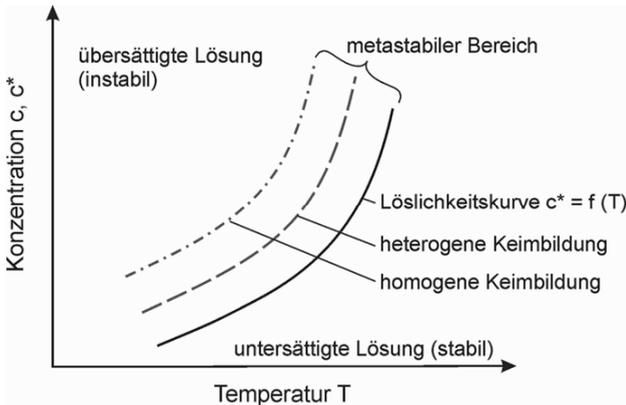


Abb. 3-4: Metastabiler Bereich bei homogener und heterogener Keimbildung [70]

Geeignete Keimbildungsflächen werden z.B. durch die feinen Zementpartikel selbst sowie durch die Oberflächen inerter Zusatzstoffe bereitgestellt. Mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Zusatzstoffes wird die Keimbildungsfunktion begünstigt.

3.2.2 Chemischer Effekt

Kalksteinmehl

In mehreren Studien konnte gezeigt werden, dass sehr feine CaCO_3 - bzw. Kalksteinpartikel in geringem Umfang mit dem C_3A und C_4AF reagieren [75, 124, 172, 144, 146]. Dabei wird hauptsächlich die AFm-Phase Monocarbonat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) gebildet. Weitere Monocarbonatphasen und deren Eigenschaften werden in [62 und 84] vorgestellt. Zudem wird die Ettringitbildung durch Anwesenheit von CaCO_3 -Partikeln beschleunigt [84, 147]. Die Beeinflussung der Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat ist dagegen umstritten. Während einige Autoren eine Beschleunigung der Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat bei Anwesenheit von CaCO_3 -Partikeln bei gleichzeitiger Koexistenz der beiden Phasen mit Monocarbonat fanden [147], wurde auch häufig eine Stabilisierung von Ettringit gegenüber Monosulfat festgestellt [42, 119]. In Abb. 3-5 ist die Gefügestruktur als Ergebnis aus thermodynamischen Berechnungen von *De Weerd et al.* [42] über die Zeit dargestellt. Während bei reinem Portlandzement (OPC) wie erwartet Monosulfat nach mehreren Tagen stabil ist, wird bei Anwesenheit von 5 % Kalksteinmehl (OPC-L) Ettringit stabilisiert und zudem Monocarbonat gebildet. Die Menge der weiteren Hydrationsprodukte sowie der Abbau der Klinkerphasen unterscheiden sich zwischen den beiden Stoffsystemen nur unwesentlich.

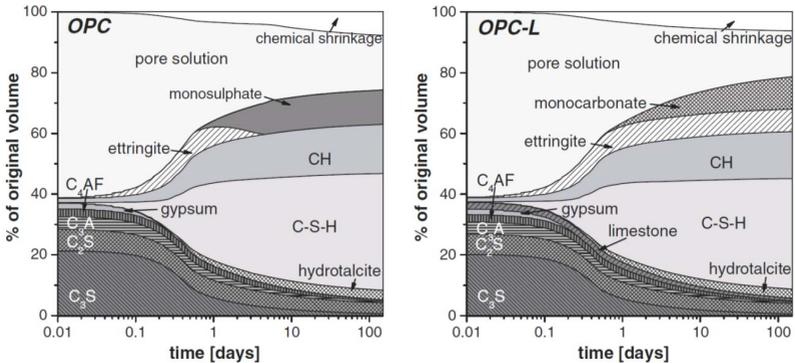


Abb. 3-5: Phasenzusammensetzung von Zementstein ohne und mit Kalksteinmehl [42]

Die unterschiedlichen Feststellungen sind wahrscheinlich auf die verschiedenen Stoffsysteme und Versuchsrandbedingungen zurückzuführen. So wurde Monocarbonat häufig in Systemen mit hohem C_3A -Gehalt bzw. reinen C_3A -Suspensionen bei Anwesenheit von gefällten, nanoskaligen CaCO_3 -Partikeln beobachtet [84, 147]. Aus der Zunahme des Hydrationsproduktvolumens zu Beginn der Hydratation bei Anwesenheit von Kalksteinmehl, welche bei Quarzmehl nicht zu beobachten ist, schließen *De Weerd et al.* [42], dass sich die Wirkung der Kalksteinpartikel nur mit einer chemischen Reaktion erklären lässt. Eine Produktbildung wurde jedoch nicht direkt beobachtet, sondern nur durch thermodynamische Simulation nachgewiesen. Allerdings dürfte

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

eher die Ettringitstabilisierung als der Eigenbeitrag zur Produktbildung zu einer Veränderung der Porosität führen. Zudem kann gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.2.1 auch die deutlich bessere Keimbildungsfunktion der Kalksteinpartikel eine Zunahme des Hydratationsproduktvolumens in der Anfangsphase verursachen. *Kakali et al.* [93] bestätigen zwar die Reaktion eines sehr kleinen Teils von hochfeinen CaCO_3 -Partikeln mit C_3A , jedoch lässt sich damit die große Beschleunigungswirkung der Partikel auf die Zementhydratation nicht erklären. *Ye et al.* [202] konnten bei selbstverdichtendem Beton mit Kalksteinmehl keine Hydratationsprodukte des CaCO_3 mit C_3A beobachten, weisen dem Kalksteinmehl jedoch eine beschleunigende Funktion zu.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass keine Klarheit in Bezug auf die Reaktion von Kalksteinpartikeln mit Bestandteilen des Zements herzustellen ist. Gleichzeitig existieren zahlreiche Hinweise auf eine Eigenreaktion in sehr geringem Umfang sowie einen Eingriff in die Hydratation der aluminatischen Klinkerphasen. Ein signifikanter Eigenbeitrag zur Hydratationsproduktmenge lässt sich jedoch nicht feststellen. Aus diesem Grund können auch Kalksteinmehle mit hoher Mahlfineinheit in guter Näherung als inert betrachtet werden.

Quarzmehl

Kristalliner Quarz gilt üblicherweise als chemisch inert, d.h. Quarzpartikel bilden keine Hydratationsprodukte mit den Bestandteilen des Zements [42, 120]. Bei sehr starker Aufmahlung wird jedoch die Kristallstruktur im Randbereich der Quarzpartikel gestört, und es kann in geringem Umfang zur Anlösung der Partikel und zur Bildung von Hydratationsprodukten kommen [92]. Auch natürliche, kristalline Quarze können im hochalkalischen Milieu ($\text{pH} > 12$) in geringem Umfang angelöst werden und Calciumsilikathydrate bilden, was beispielsweise bei der Bodenverfestigung genutzt wird [8]. *Richartz und Locher* [152] konnten auf einem kristallinen Quarzpartikel nach 28-tägiger Lagerung in gesättigter Calciumhydroxidlösung C-S-H-Nadeln beobachten. Der Beitrag quarzitischer Gesteinskörnung zur Bodenverfestigung wird entsprechend mit der guten Verzahnung zwischen der Zementsteinmatrix und den Quarzoberflächen erklärt. Es wurden jedoch keine Hinweise auf einen signifikanten Eigenbeitrag der Quarzpartikel zum Hydratationsproduktvolumen gefunden. Aus diesem Grund können auch Quarzpartikel näherungsweise als inert betrachtet werden.

3.3 Beeinflussung der Hydratationskinetik

3.3.1 Wirkungsursachen

Inerte wie auch reaktive Zusatzstoffe beeinflussen die Hydratationskinetik in der Anfangsphase der Zementhydratation hauptsächlich durch das Angebot zusätzlicher Oberflächen für die heterogene Keimbildung und das Produktwachstum. In Abschnitt 3.2.1 wurde verdeutlicht, dass die Keimbildungsfunktion wesentlich von der spezifischen Oberfläche, der mineralogischen Herkunft sowie der Dispergierung der Partikel bestimmt wird. Neben der Keimbildungsfunktion können die Zusatzstoffe die Reaktionskinetik auch durch Erhöhung des effektiven w/z -Wertes sowie durch Verringerung des freien Porenraums beeinflussen.

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

In jüngeren Studien wurde die Wirkung hochfeiner, sehr leistungsfähiger inerter Zusatzstoffe, wie z.B. nanoskalige CaCO_3 -, TiO_2 - und Silika-Partikel auf die Hydratationskinetik untersucht [1, 7, 114, 143, 144, 161, 187]. Die beschleunigende Wirkung der Stoffe basiert im Wesentlichen auf ihrer hohen spezifischen Oberfläche und damit auf der verbesserten Keimbildungsfunktion. Durch Zugabe von hochfeinem CaCO_3 -Pulver verändert sich der zeitliche Verlauf der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung während der C_3S -Hydratation deutlich, vgl. Abb. 3-6. Eine Erklärung für das schnellere Erreichen einer sehr hohen Sättigungskonzentration wird in [144] nicht gegeben. Das schnellere Absinken der Ionenkonzentration nach Erreichen der kritischen Übersättigung ist dagegen eindeutig der früheren Ausfällung von C-S-H- und CH-Phasen zuzuschreiben, was mittels REM- und EDX-Analysen belegt werden konnte [144].

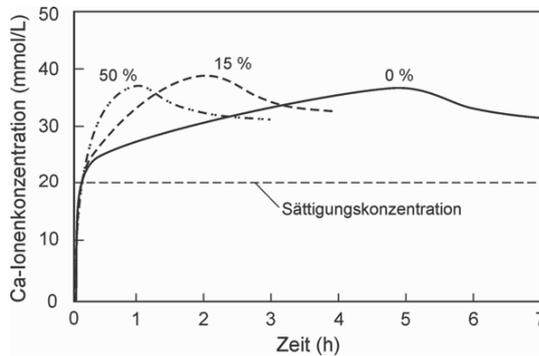


Abb. 3-6: Einfluss unterschiedlicher CaCO_3 -Zusatzmengen auf die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung von C_3S -Suspensionen [144]

Thomas *et al.* [187] zeigten, dass durch Zugabe hochfeiner C-S-H-Phasen als arteigene „Fremdkeime“ die Zementhydratation stark beschleunigt wird. Dabei wirken die nanoskaligen C-S-H-Phasen bei ausreichend geringem Partikelradius als echte Keime. Im Unterschied dazu bieten Partikel üblicher Feinheit lediglich zusätzliche Oberflächen für die heterogene Keimbildung, vgl. Abs. 2.3.2 und 3.2.1. Alizadeh *et al.* [1] konnten den Belag der C_3S -Oberflächen mit Hydratationsprodukten nachweisen, welche eine Verlangsamung der Reaktion in Phase III bewirken. Bei Anwesenheit von C-S-H-Keimen kommt es dagegen zu einem bevorzugten Produktwachstum auf den C-S-H-Oberflächen, wodurch die C_3S -Oberflächen länger frei bleiben und die C_3S -Partikel somit stärker gelöst werden bevor sie mit einer diffusionshemmenden Produktschicht belegt sind. Dies äußert sich in einer erheblich verkürzten Induktionsperiode und in einer starken Beschleunigung der Hydratation in Phase III.

Takemoto und Uchikawa [178] begründen die Beschleunigung der C_3S - und C_3A -Reaktion durch puzzolane Zusatzstoffe mit der Adsorption von Calciumionen auf den negativ geladenen Oberflächen der Puzzolane, wodurch es ebenfalls zu einer Verringerung der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung kommt. Somit müsste der Beschleunigungseffekt bei allen negativ

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

geladenen Partikeloberflächen ähnlich groß sein. *Günther* [70] argumentiert, dass ein zu hoher Betrag des Zetapotenzials an einer Partikeloberfläche das Ausfällen von Produkten sowie das weitere Produktwachstum auf der Oberfläche verhindert, da die Oberfläche eine elektrostatische Abschirmung gegenüber den gelösten Produkten bildet und diese sich nicht auf der Quarzoberfläche ablagern können.

Wie in Abschnitt 6.1 noch gezeigt wird, weisen Kalksteinmehle ein vergleichsweise niedriges Zetapotenzial mit unterschiedlichem Vorzeichen auf, so dass eine deutlich geringere Abschirmung gegenüber kolloidalen Hydratationsprodukten vorliegt. Damit könnte die besonders gute Keimbildungsfunktion von Kalksteinpartikeln erklärt werden.

3.3.2 Einfluss auf die Hydratationswärmeentwicklung

De Weerd et al. [42] stellten fest, dass der Zementersatz durch 5 % Kalksteinmehl oder Flugasche nicht zu einer Veränderung der Hydratationswärmeentwicklung führt, was mit den Ergebnissen von *Lothenbach et al.* [119] übereinstimmt. Allerdings hängt der Einfluss des Kalksteinmehls auf die Hydratationswärmeentwicklung eng mit dem gewählten w/z-Wert und der Feinheit des Kalksteinmehls zusammen [160]. So konnten *Ramachandran und Zhang* [144] beobachten, dass die Zugabe von hochfeinem CaCO_3 -Pulver stets zu einer Beschleunigung der Zementhydratation führt, was sich in einer größeren Menge Calciumhydroxid und einer schnelleren Abnahme der Klinkerphasen äußert. Mit der Hydratationsbeschleunigung geht auch eine erhöhte Hydratationswärme freisetzung einher. Der Beschleunigungseffekt ist zu Beginn der Hydratation am größten und wird mit zunehmendem Alter des Zementsteins immer geringer.

Der Beginn der Beschleunigungsphase bei der C_3S -Hydratation erfolgt mit zunehmender Mahlfeinheit und Menge des Zusatzstoffes immer früher. Zudem wird der Hauptwärmepeak erhöht und zeitlich nach vorne verschoben [144]. Während durch Zugabe sehr feiner, künstlich hergestellter CaCO_3 -Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser $d_{50} = 3,2 \mu\text{m}$ beide Effekte stark betont werden, ist die Wirkung von größeren CaCO_3 -Partikeln ($d_{50} = 14,5 \mu\text{m}$) bereits deutlich schwächer. Im Unterschied dazu wird bei Zugabe von hochfeinem Kalksteinmehl ($d_{50} = 4,4 \mu\text{m}$) der Beginn der beschleunigten Reaktion verzögert und der Zeitpunkt des Hauptwärmepeaks zeitlich nach hinten verschoben. Die Höhe des Peaks nimmt jedoch mit steigender Zugabemenge zu. *Sato und Diallo* [162] kommen zu dem Ergebnis, dass ein Teil der nanoskaligen CaCO_3 -Partikel chemisch umgesetzt wird, wobei der Anteil bei Portlandzement aufgrund des C_3A größer ist als bei C_3S . Zudem wurde ein starker Einfluss auf die Wärmeschulter in Phase IV gefunden, welche gemäß Abschnitt 2.3.1 durch die Bildung von Ettringit bzw. die Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat hervorgerufen wird. Als Ursache wird die chemische Reaktion der nanoskaligen CaCO_3 -Partikel mit dem C_3A vermutet.

Kadri et al. [92] führten Untersuchungen zur Hydratationswärme freisetzung von Mörteln mit hochfeinen inerten Füllern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung durch. Die spezifische Oberfläche der Zusatzstoffe war mit Werten zwischen 15 und 22 m^2/g nach BET etwa vergleichbar. Ein Auszug der Ergebnisse ist in Abb. 3-7 dargestellt. Trotz der sehr hohen Feinheit wird die Hydratationswärme freisetzung durch das Quarzmehl gegenüber dem reinen Portlandzement kaum verändert. Während Silikastaub und Korundpulver bereits eine erhebliche Steigerung

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

der Wärmefreisetzung bewirken, zeigt das Kalksteinmehl den mit Abstand größten Beschleunigungseffekt. Neben der größten Steigerung der Wärmefreisetzung zu Beginn der Hydratation bewirkt das Kalksteinmehl auch die stärkste Verlangsamung der Reaktion sowie eine geringere Wärmefreisetzungsrates nach etwa 12 Stunden. Da die Kurven in Abb. 3-7 mittels teiladiabatischer Kalorimetrie gemessen wurden, lässt sich aus der Überschneidung nach 14 Stunden nicht direkt auf einen geringeren Hydratationsgrad des Mörtels mit Kalkstein schließen.

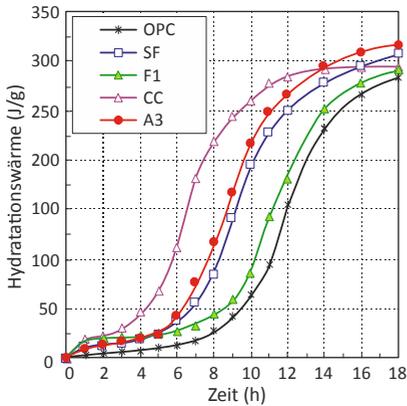


Abb. 3-7: Hydrationswärmeentwicklung von Mörtel mit Zusatzstoffen unterschiedlicher Zusammensetzung [92]

- OPC: Portlandzement
SF: Silikastaub
F1: Quarzmehl
CC: Kalksteinmehl
A3: Korundpulver

3.4 Beeinflussung der Gefügeentwicklung

3.4.1 Einfluss auf die Hydratationsprodukte

Chemische Zusammensetzung der Hydratationsprodukte

Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wurde, können die Menge, die Art und die Morphologie der Hydratationsprodukte durch inerte Zusatzstoffe beeinflusst werden – zum Einen durch die Füllerwirkung und zum Anderen durch direkten Einfluss auf die Hydratationsprozesse. So wurde gezeigt, dass das Produktwachstum in der Anfangsphase der Hydratation durch die Anwesenheit zusätzlicher Keimbildungsflächen deutlich beschleunigt wird [144]. Zudem bilden hochfeine CaCO_3 -Partikel mit den aluminatischen Klinkerphasen in geringem Umfang Hydratationsprodukte [145], die jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Gefügeeigenschaften haben. Von größerer Bedeutung für das Produktvolumen und die Gefügestruktur könnte die Stabilisierung von Ettringit durch CaCO_3 -Partikel sein. Damit wäre der von *De Weerd et al.* [43] gefundene höhere Gehalt an chemisch gebundenem Wasser bei gleichzeitiger Abnahme des CH-Gehalts zu erklären. Die Stabilisierung von Ettringit dient auch als Erklärung für die geringere Porosität, da aufgrund des höheren spezifischen Volumens des Ettringits ein größeres Produktvolumen resultiert als bei Anwesenheit von Monosulfat. Der Effekt wird mit zunehmender C_3A -Menge verstärkt [42].

Morphologie der Hydratationsprodukte

Chen et al. [31] argumentieren, dass hochfeine Füller zu einer Verfeinerung der Hydratationsprodukte und zur verstärkten Bildung von nanoskaligem CH im Porenraum zwischen den C-S-H-Phasen beitragen könnten. Sie begründen dies mit der Verfeinerung der Kapillarporen durch den Zusatz feiner Partikel, wodurch weniger Raum für das Wachstum großformatiger Kristalle zur Verfügung steht, vgl. auch Abs. 2.1.2. Auch *Ramachandran und Zhang* [144] stellten fest, dass die CH-Kristalle bei Anwesenheit von feinen CaCO_3 -Partikeln deutlich kleinere Abmessungen haben, während gleichzeitig die Menge des CH zunimmt. Als Ursache wird das bevorzugte Ausfällen der Hydratationsprodukte auf den CaCO_3 -Oberflächen genannt, während die CH-Kristalle in einer C_3S -Suspension ohne zusätzliche Keimflächen bevorzugt im Porenraum gebildet werden, wo sie deutlich größere Abmessungen erreichen können. Da ein Teil der CaCO_3 -Partikel auf der Oberfläche der C_3S -Partikel anhaftet, wird auch hier zu Beginn der Hydratation eine dickere, aber weniger dichte Produktschicht gebildet. *Ramachandran und Zhang* [144] halten es für denkbar, dass hierdurch eine C-S-H-Membran mit erhöhter Permeabilität entsteht, so dass es trotz der Produktbildung in der Nähe der C_3S -Oberflächen zu einer beschleunigten Lösung der C_3S -Partikel kommt.

Nehdi [131] zeigte mittels REM/BSE-Analysen, dass der Zusatz hochfeiner Füller bei Zementstein mit niedrigem w/z-Wert ($< 0,40$) zur Bildung eines größeren Anteils dichter, innerer Hydratationsprodukte (IHP) führt. Durch einen erhöhten Anteil an IHP allein werden wichtige Zementsteineigenschaften, wie z.B. die Festigkeit, das Schwindverhalten und die Dauerhaftigkeit, noch nicht zwingend verbessert, da die Gefügeinhomogenität ansteigen kann, wenn gleichzeitig die Menge der weniger dichten, äußeren Hydratationsprodukte (AHP) abnimmt.

3.4.2 Hydratationsproduktvolumen und Porosität

Hydratationsproduktvolumen

Bonavetti et al. [20] bestimmten den Hydratationsgrad von Zementsteinen aus Portlandzement sowie Portlandkalksteinzement mit 10 % und 20 % Kalksteinanteil bei w/z-Werten zwischen 0,25 und 0,50, wobei die Mahlfineinheit mit zunehmendem Kalksteinanteil höher eingestellt wurde, um die gleiche Festigkeitsklasse zu erreichen. Aus dem gemessenen Hydratationsgrad wurde das bezogene Gelvolumen nach Gl. (2-28) auf S. 22 berechnet und über den w/z-Wert sowie über den Kalksteingehalt abgebildet, vgl. Abb. 3-8.

Mit steigendem w/z-Wert sind geringere Kalksteingehalte tolerierbar, da andernfalls das Produktvolumen zu stark abnimmt (gestrichelte Linie in Abb. 3-8). Die Isolinien verdeutlichen, dass das Maximum des bezogenen Gelvolumens mit abnehmendem w/z-Wert zu höheren Kalksteingehalten verschoben wird. Als Begründung wird der Anstieg des effektiven w/z-Wertes aufgrund der Füllerwirkung genannt, vgl. Abs. 3.2.1. In Abschnitt 3.2.2 wurde argumentiert, dass die Stabilisierung von Ettringit durch den Zusatz von hochfeinem Kalksteinmehl ebenfalls zu einer Zunahme des gesamten Hydratationsproduktvolumens führen kann, vgl. Abb. 3-5.

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

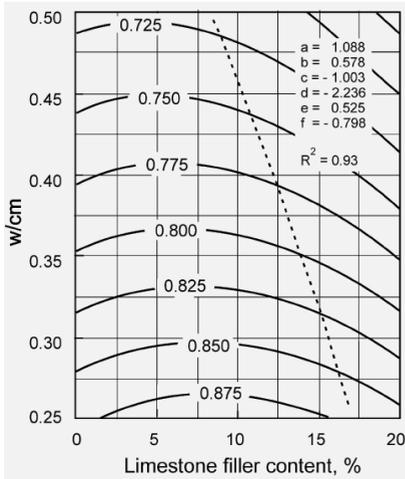


Abb. 3-8: Bezogenes Gelvolumen nach 28 Tagen in Abhängigkeit vom w/z-Wert und dem Kalksteingehalt des Zements [20]

Porosität

Reschke [150] kommt zu dem Ergebnis, dass die Porosität von Zementstein und Mörtel auch bei Anwesenheit inerter Zusatzstoffe in erster Linie vom w/z-Wert und vom Hydratationsgrad des Zements abhängt. Bei Zusatzstoffen, die keinen Eigenbeitrag zur Hydratationsproduktbildung leisten, nimmt die Porosität mit dem Zusatzstoffanteil im System zu, vgl. Abb. 3-9. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde von Cyr *et al.* [38] für die Druckfestigkeit gefunden, vgl. Abb. 3-1.

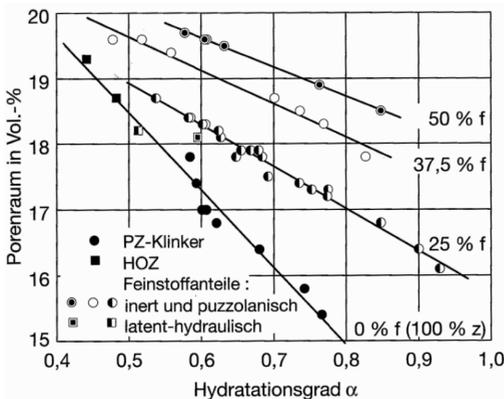


Abb. 3-9: Entwicklung der Porosität über den Hydratationsgrad bei Mörteln mit Portlandzement und unterschiedlichen Zusatzstoffgehalten [150]

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

Weiter wurde festgestellt, dass die offene Porosität sowie der Porenanteil mit Radien > 10 nm von Mörtel mit 25 % Zusatzstoffgehalt nach 28 Tagen stets größer ist als bei reinem Portlandzement und der mittlere Porenradius mit zunehmender Feinheit des Zusatzstoffes linear abnimmt [150]. Als Ursache werden zum Einen eine höhere Partikelpackungsdichte im frischen Zustand (geringere Initialporosität) und zum Anderen die Keimbildungsfunktion genannt. Insgesamt ist der Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Porosität im Mörtel und Beton bei geringen Zugabemengen im Verhältnis zu den anderen Einflussgrößen jedoch gering.

3.4.3 Einfluss auf die Festigkeit

Die Zugabe von Kalksteinmehl führte in verschiedenen Studien zu unterschiedlichen Ergebnissen in Bezug auf die Festigkeit von Zementstein und Mörtel. Im Allgemeinen bewirkt Kalksteinmehl bei geringen Zugabemengen keine Festigkeitsabnahme [43, 75]. Bei gleichem w/z-Wert und Zusatzstoffgehalt führt die verbreiterte Korngrößenverteilung zu einem besseren Füllereffekt und in der Folge zu einer höheren Festigkeit. Die Festigkeit nimmt zudem bei hinreichender Dispergierung mit steigender Feinheit der Zusatzstoffe zu, wobei dies nur auf geringe Zusatzstoffmengen von $f \leq 10$ % zutrifft [150]. Die Festigkeit von Mörtel mit größeren Mengen inerter Feinstoffe nimmt in Relation zu einem reinen Portlandzementmörtel mit zunehmendem Alter ab, d.h. der anfängliche Effekt einer Hydratationsbeschleunigung lässt nach längeren Zeiträumen nach bzw. verschwindet ganz [150]. Bonavetti et al. [20] zeigen, dass die Ursache in dem Verdünnungseffekt, d.h. in dem geringeren spezifischen Zementgehalt zu sehen ist. Leistet der Zusatzstoff einen Eigenbeitrag zur Hydratationsproduktbildung, wird dieser negative Effekt verringert. Der prinzipielle Zusammenhang wurde bereits in Abb. 3-1 verdeutlicht.

Bei Zementsteinen mit Kalkstein- und Flugaschezusatz sowie ohne Zusatzstoffe wurde häufig ein enger Zusammenhang zwischen der Grobporosität und der Druckfestigkeit gefunden [42, 83], vgl. Abb. 3-10.

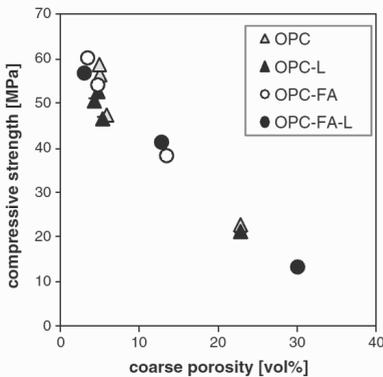


Abb. 3-10: Korrelation zwischen Druckfestigkeit und Grobporosität aus REM-Analysen [42]

Zusammensetzung der Zementsteine:

OPC: reiner Portlandzement

OPC-L: Portlandzement mit Kalksteinmehl

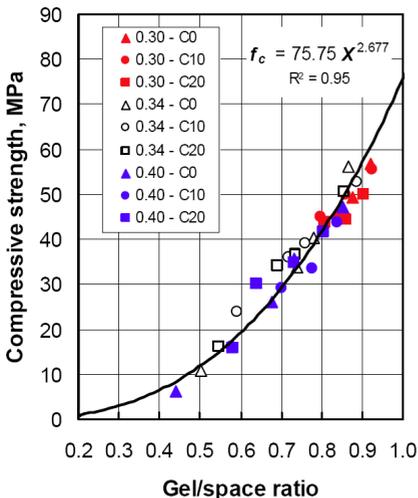
OPC-FA: Portlandzement mit Flugasche

OPC-FA-L: Portlandzement mit Kalksteinmehl und Flugasche

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

Dagegen kommt *Reschke* [150] zu dem Schluss, dass die Gesamtporosität nur eine geringe Aussagekraft in Bezug auf die Festigkeit von Mörtel mit Zusatzstoffen hat und der mittlere Porenradius deutlich besser mit der Festigkeit korreliert. Die unterschiedlichen Feststellungen können durch die unterschiedlichen Zemente und Zusatzstoffgehalte sowie die mangelnde Vergleichbarkeit zwischen Mörtel- und Zementsteinfestigkeiten begründet sein.

Die Zementsteinfestigkeit zu verschiedenen Zeitpunkten korreliert sowohl für Portlandzement als auch für Portlandkalksteinzement gut mit dem bezogenen Gelvolumen (gel/space ratio) nach *Powers* [139], vgl. Abb. 3-11. Die Anpassung mit der *Powers*-Funktion in Gl. (2-29) ergibt für Beton eine Druckfestigkeit bei einer theoretischen Porosität = 0 von $\sigma_0 = 76 \text{ N/mm}^2$, die damit deutlich kleiner ist als der von *Powers* [140] angegebene Mittelwert für die Druckfestigkeit von Zementstein ($\sigma_0 = 234 \text{ N/mm}^2$). Dies verdeutlicht, dass die Betondruckfestigkeit von zahlreichen weiteren Einflussgrößen beeinflusst wird. Der Zusammenhang in Abb. 3-11 ist nicht zwingend auf beliebige Zusatzstoff-/Zementsysteme übertragbar, da die Mahlfineinheit der verwendeten Zemente von *Bonavetti et al.* [20] für eine einheitliche Festigkeitsklasse eingestellt wurde. *Nehdi* [131] zeigte, dass der *Powers*-Ansatz weiter verbessert werden kann, wenn die Art der Hydratationsprodukte und das Verhältnis der inneren und äußeren Hydratationsprodukte mit berücksichtigt werden. Hierfür sind jedoch sehr aufwändige REM/BSE-Bildauswertungen erforderlich, aus denen quantitative Aussagen zum Anteil der IHP und AHP sowie zum Verhältnis der beiden Phasen gewonnen werden müssen.



0.30, 0.34, 0.40: w/z-Werte

C0: Portlandzement

C10 und C20: Portlandkalksteinzemente mit 10 % bzw. 20 % Kalksteinanteil

Abb. 3-11: Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit und dem bezogenen Gelvolumen bei Beton mit Portlandzement und Portlandkalksteinzement mit 10 % und 20 % Kalksteinanteil und unterschiedlichen w/z-Werten [9, 20]

Aufgrund der sehr geringen Beschleunigungswirkung von Quarzmehl ist auch die Festigkeit entsprechender Mörtel im Vergleich zu Mörteln aus reinem Portlandzement im jungen Alter geringer [92]. Mit zunehmendem Probenalter nimmt die Festigkeit jedoch stärker zu als bei dem Vergleichsmörtel ohne Quarzmehl. Als mögliche Ursache nennt *Reschke* [150] eine Oberflächenreaktion der Quarze, da die oberflächennahe Kristallgitterstruktur durch Mahlung zerstört worden sein kann. Ein Vergleich der Auswirkungen von jeweils 5 % und 10 % Kalksteinmehl und Quarzmehl auf die Festigkeit von Portlandzement-Flugaschesystemen von *de Weerd et al.* [42] ergab nur sehr geringe Unterschiede. Der Quarz zeigte dabei eine leichte Reaktivität, was mittels Reaktionsversuchen in künstlicher Porenlösung sowie mit dem geringfügigen Verbrauch von Calciumhydroxid im Mörtel belegt werden konnte.

3.5 Besonderheiten beim Zusatz von Alumosilikaten

3.5.1 Einfluss auf die Zementhydratation

Einfluss auf die Hydratationskinetik und die Hydratationsproduktbildung

Sowohl Kaolinit als auch Natrium-Montmorillonit beschleunigen die Zementhydratation besonders im jungen Alter merklich, was auf die gute Keimbildungsfunktion zurückgeführt wird. Dagegen unterscheidet sich die Beschleunigungswirkung der Tonminerale zu späteren Zeitpunkten je nach ihrer Art und Feinheit, wobei Kaolinit verzögernd und Natrium-Montmorillonit leicht beschleunigend wirkt [109]. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen *Manic et al.* [123], die ebenfalls bei allen inerten Tonmineralen eine Beschleunigung der Hydratation bis zur Induktionsperiode feststellen konnten, während zu späteren Zeitpunkten Kaolinit erneut verzögernd, Natrium-Montmorillonit durch alle Phasen hinweg beschleunigend und Illit erst nach einem deutlich längeren Zeitraum als Kaolinit verzögernd auf die Hydratation wirkte.

Es wurde festgestellt, dass alle Tonminerale zu einer Erhöhung des Hydratationsproduktvolumens führen, wobei die Erhöhung mit der spezifischen Oberfläche und der Ladungsdichte der Tonminerale korreliert [114]. Ein Einfluss der Tonminerale auf die Reaktion des C_3A konnte dagegen nicht festgestellt werden [109]. Einen Hinweis auf eine mögliche Verdichtung der Hydratationsprodukte bei Anwesenheit von Tonmineralen fanden *Lindgreen et al.* [114], da die Dichte des Zementsteins um etwa 5 % (bei $w/z = 0,40$) bzw. um etwa 2 % ($w/z = 0,50$) zunahm.

Löslichkeit und Reaktivität der Tonminerale

Krönert et al. [107] kamen in einer Studie zum Reaktionsverhalten verschiedener unbehandelter und thermisch behandelter Tone zu dem Ergebnis, dass ein geringer Teil der Tonpartikel in Erdalkalihydroxidlösungen ($Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$) unter Bildung zementähnlicher Hydratationsprodukte reagiert. Die Reaktivität nimmt in der Reihenfolge Metakaolin → Montmorillonit → Kaolinit → Illit ab. Zu den potenziellen Hydratationsprodukten in einer $Ca(OH)_2$ -Lösung gehören unter anderem C_3AH_6 , C_4AH_{13} sowie tobermoritähnliche Phasen.

Müller [128] fand eine um etwa 7 % bis 9 % verringerte Menge der untersuchten Tonminerale nach einer Lagerung in hochalkalischer Lösung über mehrere Monate. Die Oberflächen der Ton-

minerale waren zudem vollständig mit Reaktionsprodukten bewachsen. Auch *Lindgreen et al.* [114] zeigten mittels Rasterkraftmikroskopie, dass die Tonmineraloberflächen dicht mit C-S-H bewachsen sind. Dagegen konnten *He et al.* [76] durch Untersuchung des Lösungsverhaltens verschiedener unbehandelter und kalzinierter Tonminerale in einer 0,5 M NaOH-Lösung zeigen, dass unbehandelte Tonminerale auch bei höheren Temperaturen nur sehr wenig Silizium- und Aluminiumionen in Lösung geben. Somit ist auch nur von einer sehr geringen puzzolanischen Reaktion auszugehen. *Kroyer et al.* [109] kommen zu der Feststellung, dass die Kristallstruktur des Kaolinites im hochalkalischen Milieu nicht verändert wird. Vielmehr sehen sie die Keimbildungsfunktion als maßgeblich für die Hydratationsbeschleunigung verantwortlich.

Erkenntnisse aus dem Bereich der Bodenverfestigung

Aus Langzeituntersuchungen zur Bodenverfestigung mit Calciumhydroxid ist bekannt, dass bei ausreichend hohen pH-Werten und langen Zeiträumen Tonminerale in geringem Umfang mit den Calciumionen unter Bildung von Hydratationsprodukten reagieren. Besonders die Kanten der Tonpartikel werden in dem hochalkalischen Milieu angegriffen, und es kommt zu einer sehr langsamen, teilweisen Anlösung der Tonminerale durch die Hydroxylionen. Die gelösten Aluminium- und Siliziumionen bilden mit dem Calciumhydroxid zementähnliche Hydratationsprodukte. So konnte die Bildung von C-S-H-, C-A-H- und C-A-S-H-Phasen belegt werden [8, 44, 100].

Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte die Bildung einer gelartigen Produktschicht auf den Tonmineraloberflächen beobachtet werden [8]. In Röntgenbeugungsanalysen wurden zudem eine Abnahme der Intensität und eine Verbreiterung des Kaolinit-Peaks festgestellt [8]. Die geringere Intensität lässt sich mit der teilweisen Reaktion der Tonminerale begründen, während die Verbreiterung des Peaks mit dem Eindringen von Ionen in die Zwischenschichten der Tonminerale erklärt wurde. Als optimale Bedingung für die größtmögliche Verfestigungswirkung durch Calciumhydroxid wird ein pH-Wert von mehr als 12,4 gesehen, da die Löslichkeit der Aluminium- und Siliziumionen bei vielen Tonmineralen unter diesen Bedingungen sehr hoch ist. Die puzzolanische Reaktion erfolgt jedoch über einen sehr langen Zeitraum.

3.5.2 Einfluss auf die Betoneigenschaften

Rothfuchs [157] kam zu der Erkenntnis, dass geringe Anteile Ton bzw. Tonminerale im Beton zur Verbesserung zahlreicher Eigenschaften, wie z.B. der Verarbeitbarkeit und der Dichtigkeit, führen können. In entsprechenden Untersuchungen zeigte sich aber auch die festigkeitsmindernde Wirkung zu hoher Tongehalte, wobei die Art und die Herkunft der Tonminerale entscheidend sind. Gemäß *Walz* [199] resultieren bei Zusatz von Ton und Trass geschmeidigere und sedimentationsstabilere Betone als bei feinem Kalksteinmehl und Quarzmehl, wobei Gehalte > 3 % vom Gesteinskörnungsanteil keine weitere Verbesserung brachten. Tone erwiesen sich dabei als besonders nachteilig im Hinblick auf die Festigkeit, während die anderen Zusätze einen geringen Festigkeitszuwachs bewirkten.

He et al. [76] stellten fest, dass die Mörtelfestigkeit bei Zugabe von unbehandelten Tonen deutlich abnimmt, wobei die festigkeitsmindernde Wirkung in folgender Reihenfolge größer wird: Calcium-Montmorillonit → Illit → Kaolinit → Natrium-Montmorillonit.

3 Einfluss inerter Zusatzstoffe auf die Erhärtung von Zement

Die Festigkeitsabnahme wird auf die geringen Bindungskräfte zwischen den agglomerierten Tonpartikeln zurückgeführt, welche somit Schwachstellen im Gefüge des Zementsteins bzw. des Mörtels darstellen. Durch die Kalzinierung der natürlichen Tone konnte dagegen die Mörtelfestigkeit gesteigert werden. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Untersuchungen mit einem sehr hohen Ton-/Zement-Verhältnis von 30:70 M.-% durchgeführt wurden. Zudem wurden die Mörtel mit einheitlichem w/z-Wert von 0,50 ohne Zugabe von Dispergiermittel hergestellt, so dass die Mörteldichte bei Tonzusatz vermutlich deutlich niedriger war. Diese Vermutung wird gestärkt durch die enge Korrelation zwischen der Druckfestigkeitsabnahme und der Erhöhung des Wasseranspruchs. Da der Wasseranspruch stark von der spezifischen Oberfläche nach BET beeinflusst wird, könnte die spezifische Oberfläche der entscheidende Einflussparameter auf die Festigkeit sein.

3.6 Zusammenfassung und offene Fragen

Die mechanischen Eigenschaften und die Dauerhaftigkeit von Zusatzstoff-/Zementsystemen stehen in engem Zusammenhang mit dem Hydratationsproduktvolumen und der Porosität, wobei unterschiedliche Ergebnisse zur Bedeutung der Porositätsparameter vorliegen. Die wesentlichen Einflussfaktoren auf die genannten Eigenschaften sind der w/z-Wert, der Hydratationsgrad und der Zementgehalt. Eine Verringerung des Zementgehaltes führt dabei fast immer zur Herabsetzung der Festigkeit, kann aber durch die physikalische Füllerwirkung feiner, inerter Zusatzstoffe, wie z.B. Kalksteinmehl, Quarzmehl und Tonmehl, teilweise ausgeglichen werden.

Die Füllerwirkung beruht zum Einen auf der Erhöhung der Partikelpackungsdichte und zum Anderen auf der Keimbildungsfunktion der zusätzlichen Partikeloberflächen. So wird beim Zusatz sehr feiner Partikel die spezifische Oberfläche für die heterogene Keimbildung deutlich erhöht, was eine schnellere Ausfällung von Hydratationsprodukten zur Folge hat. Das Ergebnis ist meist eine Verkürzung der Induktionsperiode und eine Beschleunigung der Hydratation. Die Keimbildungsfunktion kann durch feinere Aufmahlung der Stoffe verbessert werden, jedoch nimmt die Agglomerationsneigung der Partikel mit sinkendem Durchmesser zu. Entsprechend lässt sich die Füllerwirkung durch Feinermahlung nur in begrenztem Umfang steigern.

Es existieren mehrere Hinweise dafür, dass die Keimbildungsfunktion wesentlich von der Oberflächenladung der Partikel beeinflusst wird. Auch die Adsorption von Ionen aus der Porenlösung, insbesondere die spezifische Adsorption von Calciumionen, könnte zu einer starken Veränderung der Oberflächenladung der Partikel und somit möglicherweise auch deren Keimbildungsfunktion führen. Hierüber liegen jedoch zu wenige Erkenntnisse vor.

Die genannten Stoffe können in guter Näherung als inert bezeichnet werden, da sie nicht in signifikantem Umfang zur Hydratationsproduktbildung und zur Festigkeit beitragen. Für die Reaktion von Kalksteinpartikeln mit C_3A existieren keine allgemeingültigen Erkenntnisse. In verschiedenen Arbeiten wird die Bildung von Monocarbonat oder die Stabilisierung von Ettringit für die Erhöhung des Hydratationsproduktvolumens verantwortlich gemacht. Jedoch existieren keine direkten Beweise für derartige Reaktionen bei Kalksteinmehl-/Zementmischungen. Eine Erklärung für das erhöhte Hydratationsproduktvolumen könnte auch der Füllereffekt liefern.

4 Wechselwirkungen und Partikelanordnung im Zementleim

4.1 Einleitung

Die Gefügestruktur im frischen Zementleim wird durch zahlreiche Wechselwirkungen zwischen den Partikeln bestimmt. Da die Partikel in Zement- und Zusatzstoffsuspensionen Durchmesser zwischen 0,1 und 200 μm aufweisen, spielen neben reibungs- und gravitationsbedingten Kräften auch kolloidale interpartikuläre Wechselwirkungen eine bedeutende Rolle, da diese das Verhalten von Partikeln mit Durchmessern kleiner 1 - 3 μm bestimmen. Für die kolloidalen Wechselwirkungen maßgeblich verantwortlich sind die Oberflächenladung sowie die Zusammensetzung der Porenlösung.

Um die Anordnung und Agglomeration von Partikeln in Zement- und Zusatzstoffsuspensionen zu beschreiben, wird im Folgenden zunächst auf die Entwicklung der Ionenkonzentration in der Zementporenlösung eingegangen. Anschließend werden die Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Partikeln anhand der DLVO-Theorie erläutert und deren Gültigkeit für Zementsuspensionen diskutiert. Zuletzt wird die Anordnung und Agglomeration von Partikeln in Zement- und Zusatzstoffsuspensionen gezeigt und mit Hilfe der kolloidalen Wechselwirkungen begründet.

4.2 Entwicklung der Ionenkonzentration in der Porenlösung

Innerhalb der ersten Minuten nach Wasserzugabe kommt es zu einer schnellen Auflösung der Alkali- und Calciumsulfate sowie zu einer Reaktion des C_3A mit den gelösten Sulfationen, vgl. Abs. 2.1. Nach der Anfangshydrolyse der aluminatischen und silikatischen Klinkeroberflächen besitzen diese eine negative Oberflächenladung [18]. Aufgrund der genannten Prozesse weist die Porenlösung bereits wenige Minuten nach Wasserkontakt hohe Konzentrationen an Calcium-, Kalium-, Natrium-, Sulfat- und Hydroxyionen auf. Ein typischer zeitabhängiger Verlauf der Ionenkonzentration in einer Zementporenlösung ist in Abb. 4-1 zu sehen.

Stark et al. [174] geben für einen alkalireichen (alkaliarmen) Portlandzement Konzentrationen von etwa 450 (140) mmol/L Kalium-, 50 (15) mmol/L Natrium- und 200 (50) mmol/L Sulfationen an. *Kelzenberg et al.* [95] ermittelten etwas geringere Sulfat- und Kaliumionenkonzentrationen und geben für die Calciumionenkonzentration Werte von 20 – 35 mmol/L an. Die Sulfationenkonzentration ist abhängig vom Gehalt der wasserlöslichen Alkalisulfate und der Löslichkeit des Sulfatträgers, weshalb die Konzentrationsangaben je nach Zusammensetzung des Zements stark variieren können. Die Abweichungen der Messergebnisse können neben der Zementart auch aus unterschiedlichen w/z-Werten sowie unterschiedlichen Methoden zur Gewinnung der Porenlösung resultieren [30, 95]. Die Konzentrationen der gelösten Aluminat- (< 5 ppm) und Silikationen (0,03 – 0,05 mmol/L) sind während der gesamten Hydratation sehr gering [181].

Aufgrund der sofortigen Ausfällung von Ettringit und anderen Hydratationsprodukten nimmt die Konzentration an Calcium-, Aluminium- und Sulfationen wenige Minuten nach Wasserzugabe wieder ab und erreicht bereits nach etwa 10 Minuten einen Tiefpunkt [95]. In Abb. 4-1 ist diese sofortige Verringerung der Ionenkonzentration nicht abgebildet, da die Anfangskonzentration

4 Wechselwirkungen und Partikelanordnung im Zementleim

nicht erfasst wurde. Die ersten Produkte belegen die reaktiven Klinkeroberflächen und bilden dort eine diffusionshemmende Schicht, vgl. Abs. 2.1. Es bildet sich ein quasi-Gleichgewicht zwischen Feststoff und Porenlösung aus, wodurch der Lösungsprozess stark verlangsamt wird. Entsprechend nimmt die Ionenkonzentration in dem darauf folgenden Zeitraum bis zu etwa 2 Stunden (= Induktionsperiode, vgl. Abs. 2.3.1) nur sehr langsam zu.

Mit Einsetzen der beschleunigten Reaktion des C_3S sowie des C_3A mit dem Sulfatträger nach etwa 6 bis 10 Stunden nehmen die Sulfat- und Calciumionenkonzentrationen sehr schnell ab, während die Alkalität der Porenlösung gleichzeitig stark ansteigt. Im erhärteten Zementstein steigen die Alkali- und Hydroxylionenkonzentrationen stetig an und erreichen Werte von 80 – 160 mmol/L Natrium-, 240 – 550 mmol/L Kalium- und 320 – 710 mmol/L OH^- -Ionen [181].

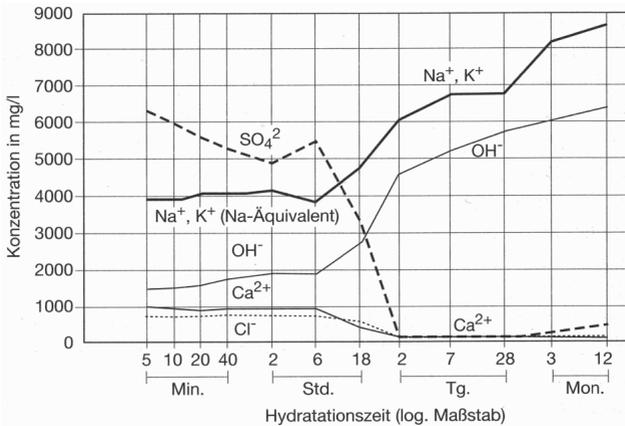


Abb. 4-1: Typischer Verlauf der Ionenkonzentrationen in der Porenlösung von Zementstein aus Portlandzement ($w/z = 0,65$) [116]

Gartner et al. [65] zeigen, dass die Sättigung der Porenlösung für $Ca(OH)_2$ bereits nach etwa 12 Minuten erreicht ist und nach etwa 2-3 Stunden ein maximaler Übersättigungsfaktor von etwa 2 vorliegt. Bei Gips wird die Übersättigung von 1,3 bereits nach etwa 6 Minuten erreicht. Gemäß Stark et al. [174] liegen die Gleichgewichtskonzentrationen von Ca^{2+} -Ionen bei etwa 20 mmol/L und für $Ca(OH)_2$ bei etwa 40 mmol/L, was einem pH-Wert von etwa 12,45 bei Raumtemperatur entspricht. Aufgrund der hohen Calcium-, Alkali- und Hydroxylionenkonzentrationen liegt bereits nach wenigen Minuten ein pH-Wert $> 12,5$ vor, der im Verlauf der Hydratation dank der weiteren Freisetzung von Alkaliionen auf Werte > 13 ansteigt. Durch Erhöhung der Calciumsulfatmenge im Zement nehmen die Calcium- und Sulfationenkonzentrationen in der Porenlösung stark zu, während die Alkaliionenkonzentration und somit auch der pH-Wert sich nicht wesentlich ändern [115].

4.3 Interpartikuläre Wechselwirkungen in Zementsuspensionen

4.3.1 Überblick

Die kolloidalen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in Zement- und Zusatzstoffsuspensionen bestimmen die Agglomerationsneigung und Partikelanordnung und damit die rheologischen Eigenschaften der Suspension maßgeblich mit. Als kolloidal werden Partikel mit Durchmessern von 10 nm bis 1 μm bezeichnet [78]. *Yang et al.* [201] betrachten dagegen Suspensionen mit Partikeldurchmessern $< 10 \mu\text{m}$ als kolloidal, mit der Begründung, dass auch das Verhalten der Partikel mit Durchmessern $> 1 \mu\text{m}$ noch wesentlich durch kolloidale Wechselwirkungen bestimmt wird. Aufgrund der Durchmesser von 0,1 bis 200 μm ($d_{50} = 10 - 30 \mu\text{m}$) unterliegt ein eher geringer Anteil der Zementpartikel kolloidalen Wechselwirkungen, während der Anteil bei sehr feinen Zusatzstoffen ($d_{50} = 0,5 - 5 \mu\text{m}$) deutlich dominiert.

Partikel mit kolloidalen Abmessungen können unter bestimmten Randbedingungen auch bei gleichen Vorzeichen der Oberflächenladung agglomerieren. Im Folgenden soll dies anhand der Überlagerung von anziehenden und abstoßenden interpartikulären Wechselwirkungen mit Hilfe der DLVO-Theorie (Theorie nach *Derjaguin, Landau, Verwey* und *Overbeek* [78, 81, 110 und 195]) erläutert werden. Die Bedeutung und die Gültigkeit der DLVO-Theorie für Zementsuspensionen wird in Abschnitt 4.4 diskutiert.

4.3.2 Kolloidale Wechselwirkungen – DLVO-Theorie

Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht

Befinden sich in einer elektrolythaltigen Suspension Partikel mit positiver oder negativer Oberflächenladung, werden zur Abschirmung der Oberflächenladung Gegenionen aus der Lösung in die Nähe der Partikeloberfläche adsorbiert. Die Anzahl und Anordnung der adsorbierten Gegenionen hängt von der Oberflächenladungsdichte sowie der Art der Gegenionen ab. Bei hoher Ladungsdichte lagert sich eine Schicht mit Gegenionen unmittelbar in der Nähe der Oberfläche an. Zum Ausgleich der lokalen Ladungsüberschüsse können sich zwischen den Ionen dieser Schicht sogenannte Coionen befinden. Die Anordnung von Gegen- und Coionen wird von dem Hydratradius der beteiligten Ionen bestimmt. Diese erste oberflächennahe Schicht mit Gegen- und Coionen wird als *Stern-Schicht* bezeichnet [78, 110, 129, 195]. Das Prinzip ist in Abb. 4-2 am Beispiel eines runden Partikels mit negativer Oberflächenladung verdeutlicht.

Durch die Gegenionen dieser ersten Schicht wird das elektrische Oberflächenpotenzial ψ_0 teilweise ausgeglichen. Der Potenzialabfall in der *Stern-Schicht* erfolgt linear, da die Gegenionen darin regelmäßig angeordnet sind. Zwischen der *Stern-Schicht* und der Porenlösung liegt somit ein geringeres elektrisches Potenzial vor – das sogenannte *Stern-Potenzial* ψ_s . Zum vollständigen Ladungsausgleich werden weitere Gegenionen aus der Porenlösung adsorbiert, deren Anordnung aufgrund der ständigen Bewegung diffus ist. Entsprechend wird die äußere Schicht mit Gegenionen und den dazwischen befindlichen Coionen als „diffuse (Ionen-)Schicht“ bezeichnet. Die *Stern-Schicht* und die diffuse Schicht bilden gemeinsam die elektrische Doppelschicht.

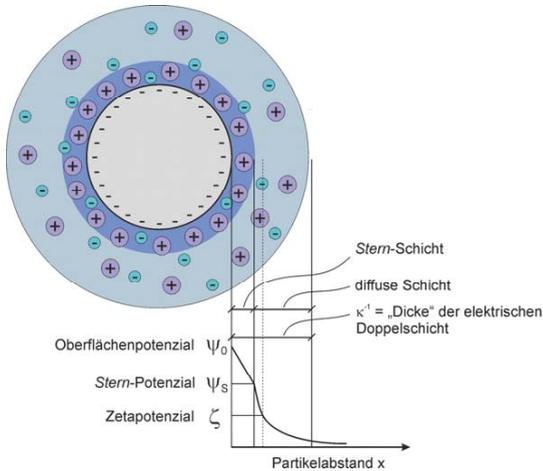


Abb. 4-2: Schema zum Aufbau der elektrischen Doppelschicht, nach [110, 129]

Zetapotenzial

Die Ionen in der Stern-Schicht werden durch relativ starke elektrostatische Kräfte physikalisch an die Partikeloberfläche gebunden. Versetzt man das Partikel z.B. durch einen Schallimpuls in schnelle Bewegung, wird die diffuse Schicht für eine kurze Zeit abgeschert, während die Stern-Schicht ggf. zusammen mit einem Teil der diffusen Schicht am Partikel haften bleibt. Das dabei frei werdende, messbare elektrische Potenzial stimmt nicht mit dem Stern-Potenzial überein und wird als „Zetapotenzial“ ζ bezeichnet. Das Zetapotenzial ist das nach außen wirksame elektrische Potenzial und wird häufig als Näherungswert für das Stern-Potenzial betrachtet [78, 110].

Dicke der diffusen Schicht

Das elektrische Potenzial ψ in der diffusen Schicht fällt mit dem Abstand x von der Partikeloberfläche exponentiell ab und kann für den Fall gegenüber liegender, ebener Flächen von Partikeln mit sehr großen Radien mit folgendem Zusammenhang beschrieben werden [201]:

$$\psi = \psi_s \cdot \exp[-\kappa \cdot (x - r)]. \tag{4-1}$$

Gl. (4-1) stellt eine explizite Lösung der Poisson-Boltzmann-Beziehung für die Randbedingungen $\psi \rightarrow \psi_0$ für $x \rightarrow \infty$ und $\psi \rightarrow 0$ für $x \rightarrow 0$ dar [78], wobei r der Partikelradius und x der Partikelabstand ist. Der Debye-Hückel-Parameter κ ist wie folgt definiert:

$$\kappa^2 = \left[\frac{e^2}{\epsilon \cdot k_B \cdot T} \right] \cdot \sum_i z_i^2 \cdot n_{i,\infty}. \tag{4-2}$$

Darin ist e die Elementarladung, ϵ die Permittivität der flüssigen Phase, k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, z_i die Valenz und $n_{i,\infty}$ die Konzentration der verschiedenen

Ionen i in der Lösung. Die beiden Gleichungen für ebene Flächen sehr großer Partikel geben die geometrischen Verhältnisse bei der Partikelanordnung in Zementsuspensionen hinreichend genau wieder, da die Zementpartikel vergleichsweise sehr große Durchmesser > 100 (1000) nm aufweisen und die Gleichungen nur für Abstände von wenigen nm relevant sind. Für kugelförmige Partikel mit unterschiedlichen Radien existieren ebenfalls Gleichungen für das anziehende und abstoßende Potenzial [78, 81].

Der reziproke Wert des *Debye-Hückel*-Parameters κ^{-1} wird als „Dicke“ der diffusen Schicht bezeichnet. Mit der Ionenstärke

$$I_c = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot n_{i,\infty} \quad \text{Gl. (4-3)}$$

und unter Annahme von Wasser als flüssiger Phase mit $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie $\epsilon = 80$ ergibt sich die Dicke der diffusen Schicht zu [201]:

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{3,288 \cdot \sqrt{I_c}} \text{ [nm]}. \quad \text{Gl. (4-4)}$$

Damit resultiert bei einem 1:1-Elektrolyt, wie z.B. einer NaOH- oder KOH-Lösung, mit einer Ionenkonzentration von 0,1 M (mol/L) eine Dicke der diffusen Schicht von 0,96 nm. Bei 0,1 M zweiwertiger Ionen verringert sich die Dicke der diffusen Schicht bereits auf 0,48 nm. Es wird deutlich, dass die Partikelabstände in starken Elektrolyten im Verhältnis zu ihrem Durchmesser sehr gering sind.

Der Einfluss der Elektrolytstärke und somit der Dicke der diffusen Ionenschicht auf das Zetapotenzial wird in Abb. 4-3 verdeutlicht. Geht man von einer Scherebene in einem konstanten Abstand von der Partikeloberfläche aus, verringert sich der Betrag des Zetapotenzials mit zunehmender Ionenkonzentration im Elektrolyt. Die höhere Konzentration der Gegenionen verursacht eine Komprimierung der elektrischen Doppelschicht, so dass bei gleicher Scherenergie ein geringerer Anteil der Gegenionen abgesichert wird.

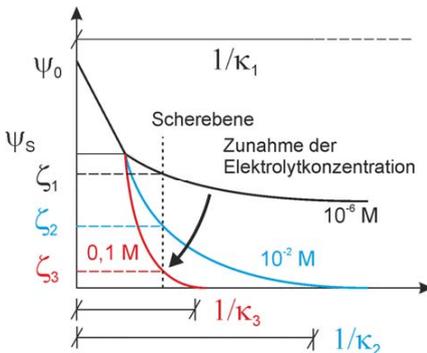


Abb. 4-3: Veränderung des Zetapotenzials in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration, nach [110, 129]

Abstoßende Wechselwirkungen – elektrostatische Kräfte

Aus den sich überlappenden diffusen Schichten zweier benachbarter Partikel resultiert eine elektrostatische Abstoßung, wenn die Vorzeichen der Oberflächenladungen gleich sind. In dem Fall kann das abstoßende Potenzial V_R nach der *Gouy-Chapman*-Theorie für im Abstand a gegenüberliegende, ebene Flächen wie folgt angegeben werden [78]:

$$V_R = -64 \cdot k_B \cdot T \cdot n_\infty \cdot \kappa^{-1} \cdot \Gamma_0^2 \cdot \exp(-x \cdot \kappa), \tag{4-5}$$

mit

$$\Gamma_0^2 = \frac{\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi / 2 \cdot k_B \cdot T}{k_B \cdot T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi / 2 \cdot k_B \cdot T}{k_B \cdot T}\right) + 1} \tag{4-6}$$

Anziehende Wechselwirkungen – Van der Waals-Kräfte

Neben der elektrostatischen Abstoßung sich überlappender elektrischer Doppelschichten existieren auch anziehende Kräfte zwischen Partikeln, zu denen die *Debye*-, *Keesom*- und *London*-Wechselwirkungen gehören [78, 81, 110]. Die verschiedenen anziehenden Wechselwirkungen werden unter dem Begriff „*Van der Waals*-Kräfte“ zusammengefasst. Von Bedeutung sind die Dipol-Wechselwirkungen (*London*-Wechselwirkungen) zwischen polaren bzw. polarisierbaren Molekülen und Partikeln. Für den Fall gegenüberliegender, ebener Flächen sehr großer Partikel ergibt sich das anziehende Potenzial aus den *Van der Waals*-Kräften wie folgt [78]:

$$V_A = -\frac{A_H}{12 \cdot \pi \cdot x^2} \tag{4-7}$$

Darin ist A_H die *Hamaker*-Konstante, deren Wert in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Feststoffs und des Elektrolyten im Bereich zwischen 10^{-19} und 10^{-20} J liegt.

Gesamtwechselwirkung – resultierende Potenzialkurve

Das resultierende Gesamtpotenzial zwischen zwei Partikeln in Elektrolytlösungen kann nach der *DLVO*-Theorie durch Überlagerung der abstoßenden und anziehenden Potenziale wie folgt ausgedrückt werden:

$$V_T = V_R + V_A = \left[-64 \cdot k_B \cdot T \cdot n_\infty \cdot \kappa^{-1} \cdot \Gamma_0^2 \cdot \exp(-x \cdot \kappa)\right] - \left[\frac{A_H}{12 \cdot \pi \cdot x^2}\right] \tag{4-8}$$

Während das abstoßende elektrostatische Potenzial mit dem Partikelabstand x exponentiell abfällt und die Reichweite hauptsächlich vom *Debye-Hückel*-Parameter κ bestimmt wird, fällt das anziehende Potenzial proportional zu $1/x^2$ ab. Damit wird der Verlauf des anziehenden Potenzials weit weniger von den Elektrolyteigenschaften beeinflusst als der Verlauf der elektrostatischen Abstoßung. In Abhängigkeit von der Oberflächenladung, dem Partikelabstand und den Eigenschaften des Elektrolyten kann das resultierende Potenzial anziehend oder abstoßend sein.

4 Wechselwirkungen und Partikelanordnung im Zementleim

In Abb. 4-4 ist der Verlauf des resultierenden Potentials jeweils für einen Elektrolyten mit 0,1 M, 0,2 M und 0,3 M einwertiger Ionen dargestellt. Neben dem anziehenden V_A und abstoßenden Potential V_R ist darin zur Vollständigkeit auch das sogenannte *Born'sche* Potential V_B abgebildet, das die starke Abstoßung der Elektronenwolken bei direktem Kontakt der Partikel verdeutlicht.

Wie aus Abb. 4-3 hervorgeht, wird die Dicke der diffusen Schicht κ^{-1} mit der Stärke des Elektrolyten schnell kleiner. Damit befindet sich die gleiche Anzahl an Gegenionen auf engerem Raum, d.h. die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung ist geringer. In Abb. 4-4 hat die diffuse Schicht bei dem schwächsten Elektrolyten (0,1 M einwertiger Ionen) eine große Reichweite, so dass sich ein typischer Verlauf der resultierenden Potenzialkurve mit einem Potenzialmaximum V_M und einem sekundären Minimum einstellt.

Das Potenzialmaximum stellt eine Energiebarriere dar, die durch eine ausreichend hohe kinetische Energie eines sich annähernden Partikels überwunden werden muss, damit die beiden Partikel eine energetisch stabile Lage am primären Minimum einnehmen können. Dieser Vorgang wird als Koagulation bezeichnet. Kann die Energiebarriere nicht überwunden werden, nehmen die Partikel eine weniger stabile Lage am sekundären Minimum ein. Man spricht in dem Fall von Flockung oder Flokkulation. Der geflockte Zustand kann bereits durch geringe Scherkräfte aufgehoben werden, da lediglich ein kleiner Energiebetrag zur Separierung der Partikel erforderlich ist. Im Gegensatz zur Koagulation ist die Flockung daher reversibel.

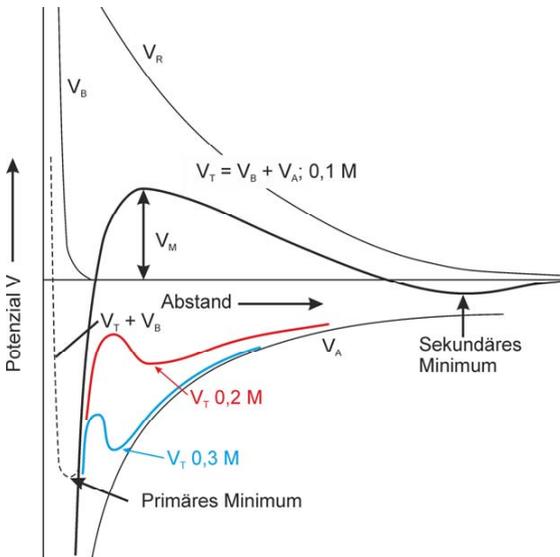


Abb. 4-4: Abstoßendes, anziehendes und resultierendes Potential zwischen zwei Partikeln in unterschiedlich konzentrierten Elektrolyten, nach [110, 129]

Wird die elektrische Doppelschicht durch Erhöhung der Ionenkonzentration komprimiert, dominieren die anziehenden Wechselwirkungen in der Nähe der Partikeloberfläche und die Energiebarriere V_M verschwindet, vgl. Abb. 4-4 (resultierende Potenzialkurven für 0,2 M und 0,3 M). Bei einer Annäherung der Partikel kommt es in dem Fall zu einer Koagulation. Ein weiterer potenzieller Effekt einer höheren Elektrolytkonzentration ist die tiefere Lage des sekundären Minimums. Dies hätte eine stärkere Flockung zur Folge, da ein größerer Energiebetrag zur erneuten Trennung der Partikel erforderlich wäre.

4.4 Partikelanordnung in Zusatzstoff- und Zementsuspensionen

4.4.1 Stabilität von Zementsuspensionen nach der DLVO-Theorie

Agglomeration in Abhängigkeit vom Verlauf der resultierenden Potenzialkurve

In Abb. 4-5 sind die Auswirkungen unterschiedlicher Potenzialkurven auf das Agglomerationsverhalten am Beispiel einer monodispersen Suspension zusammengefasst. Liegt eine ausgeprägte Energiebarriere ohne sekundäres Minimum vor, bleibt die Suspension stabil (Fall a). Dies ist der Fall bei sehr niedrigen Ionenkonzentrationen im Elektrolyt. Ist dagegen ein sekundäres Minimum vorhanden, wird die Suspension instabil, d.h. die Partikel bilden lockere Agglomerate (Flockung, Fall b). Bei hohen Ionenkonzentrationen im Elektrolyt kommt es zur Koagulation, wobei die Partikel sehr dichte Agglomerate bilden (Fall c). Dieses theoretische Beispiel ist nur eingeschränkt auf die Verhältnisse in Zementsuspensionen übertragbar, wie noch gezeigt wird.

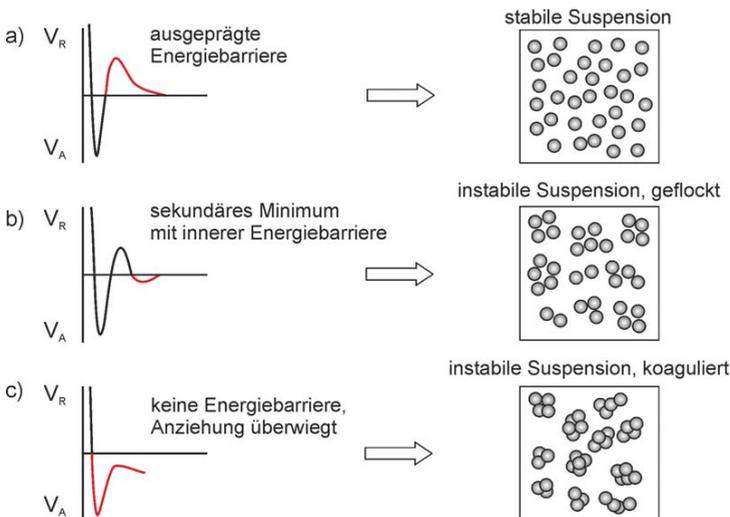


Abb. 4-5: Stabilität von Partikeln in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und dem Verlauf der resultierenden Potenzialkurve, in Anlehnung an [70]

Kritische Ionenkonzentration

Für jede Feststoff-/Elektrolyt-Kombination lässt sich eine kritische Ionenkonzentration n_k ermitteln, bei der die Energiebarriere verschwindet und es zur Koagulation kommt. *Yang et al.* [201] geben in Anlehnung an *Hunter* [81] für die Bedingung $(e \cdot z \cdot \psi_s) / (4 \cdot k_B \cdot T) < 1$ folgende Berechnungsvorschrift für die kritische Ionenkonzentration an:

$$n_k = 3,648 \cdot 10^{-35} \frac{\zeta^4}{z^2 \cdot A_H^2} \quad \text{Gl. (4-9)}$$

Mit der *Hamaker*-Konstante $A_H = 2,23 \cdot 10^{-20}$ J für Calciumcarbonat und unter Annahme eines Elektrolyten mit einwertigen Ionen ($z = 1$) sowie einem Zetapotenzial von $\zeta = 20$ mV ergibt sich z.B. eine kritische Ionenkonzentration $n_k = 11,7$ mmol/L (mit $\zeta = 10$ mV ergibt sich $n_k = 0,0734$ mmol/L) [201]. Zementsuspensionen weisen während der Anfangsphase der Hydratation üblicherweise Ionenstärken zwischen 200 und 300 mmol/L auf, so dass die kritische Ionenkonzentration in jedem Fall um ein Vielfaches überschritten wird. Dementsprechend müssten die Partikel in Zementsuspensionen theoretisch immer koaguliert vorliegen, sofern kein Dispergiermittel hinzugegeben wird.

4.4.2 Oberflächenladung und Zetapotenzial von Zementpartikeln

Zetapotenzial von Zement

Aufgrund der anfänglichen Hydrolyse und der hochalkalischen Porenlösung sowie der Resorption von Hydroxylionen kann man von einer negativen Oberflächenladung der Zementpartikel nach dem ersten Wasserkontakt ausgehen, vgl. Abs. 4.2. Somit wäre auch ein durchweg negatives Zetapotenzial der Zementpartikel zu erwarten. Trotzdem werden in der Literatur sowohl positive als auch negative Werte für das Zetapotenzial von Portlandzement angegeben, wobei der Betrag üblicherweise zwischen etwa 5 und 20 mV variiert [73, 153, 201, 203].

Eine mögliche Erklärung könnten die unterschiedlichen Vorzeichen der Zetapotenziale der verschiedenen Hydratationsprodukte liefern. Bereits nach wenigen Minuten bildet sich auf den Klinkeoberflächen eine dünne Hydratationsproduktschicht aus C-A-H-, C-S-H- und AfT-Phasen. *Plank und Hirsch* [135] konnten zeigen, dass Ettringit und Monosulfat ein positives Zetapotenzial aufweisen, während das Zetapotenzial von Calciumhydroxid negativ und das von Syngenit und Gips nahe Null ist. Der Betrag des Zetapotenzials liegt dabei stets unterhalb von 5 mV. Dagegen ermittelte *Arnold* [2] mittels elektropheretischer Messungen bei Calciumhydroxid ein durchweg positives Zetapotenzial, das bei einem pH-Wert von 12,5 ein Maximum von etwa 23 mV annimmt.

Als eine mögliche Ursache für das positive Zetapotenzial von Zement und einiger Hydratationsprodukte kommt die spezifische Adsorption von Calciumionen in Frage [18, 30]. So wurde z.B. festgestellt, dass die Art des Elektrolyten einen großen Einfluss auf das Zetapotenzial von Zement- und C_3S -Suspensionen hat [30]. Während das Zetapotenzial in einer Alkalihydroxidlösung auch bei sehr hohen pH-Werten negativ bleibt, wird es in einer Calciumhydroxidlösung bei hohen pH-Werten und somit hohen Ionenkonzentrationen positiv. Auch *Nägele und Schneider* [130]

stellten fest, dass bei Erhöhung der Ionenkonzentration und des pH-Werts durch Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das Zetapotenzial oberhalb eines pH-Werts von 9 positiv wird, während es bei NaOH und KOH negativ bleibt. Als Begründung wird die spezifische Adsorption von Calciumionen an den negativ geladenen Klinkeroberflächen genannt, wodurch es zur Ladungsumkehr in der *Stern*-Schicht und in der Folge zur Ausbildung eines positiven Zetapotenzials kommt [30]. Calciumionen können aufgrund des geringen Radius des hydratisierten Ions näher an die Oberfläche diffundieren und werden zudem stärker elektrostatisch angezogen, da sie zwei freie Ladungen aufweisen. Da das Oberflächenpotenzial durch die Calciumionen in der *Stern*-Schicht fast vollständig neutralisiert wird, ist die diffuse Schicht kaum ausgeprägt. Folglich ist auch der Betrag des Zetapotenzials sehr gering. Bei einem geringen Oberflächenpotenzial kann es somit durch die Adsorption von Calciumionen zu einer Umkehr des Vorzeichens des *Stern*-Potenzials und damit des Zetapotenzials kommen. Eine spezifische Adsorption von Calciumionen ist auch bei Tonmineralen bekannt [86, 110].

Einfluss von Zusatzstoffen auf das Zetapotenzial

Elakneswaran et al. [49] konnten zeigen, dass das Zetapotenzial sowohl von Portlandzement als auch von Hüttensand in einer wässrigen Lösung bei einer sehr niedrigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration (0,01 mmol/L) negativ ist und mit zunehmender $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration positiv wird. Oberhalb von etwa 1 mmol/L liegt ein positives Zetapotenzial vor. Ein ähnlicher Effekt konnte durch Zugabe von CaCl_2 erzielt werden, was verdeutlicht, dass die in der flüssigen Phase vorhandenen Calciumionen das Zetapotenzial maßgeblich bestimmen.

Nägele und Schneider [130] konnten den Übergang des Zetapotenzials von Zement von negativ zu positiv auch beim Zusatz von Flugasche und Hüttensandmehl nachweisen. Dagegen kommt *Rickert* [153] zu dem Ergebnis, dass das Zetapotenzial von Zementsuspensionen auch bei Zugabe von bis zu 35 M.-% Hüttensandmehl und Kalksteinmehl nur leicht verändert wird. *De Weerd et al.* [42] fanden keinen Unterschied bei der Zusammensetzung der Porenlösung mit und ohne 5 % Zementersatz durch Kalksteinmehl, mit Ausnahme einer leicht erhöhten Sulfationenkonzentration.

4.4.3 Struktur im frischen Zementleim

Schlussfolgerung aus der DLVO-Theorie und weiteren interpartikulären Wechselwirkungen

Die kritische Ionenkonzentration in Zementsuspensionen wird sowohl mit als auch ohne Anwesenheit von Zusatzstoffen in jedem Fall um Größenordnungen überschritten. Gemäß der DLVO-Theorie müssten die Partikel daher immer eine Lage im primären Minimum einnehmen, also koaguliert vorliegen. Die für eine Koagulation benötigten Partikelabstände im Bereich von wenigen nm werden aufgrund der Größe und der Rauigkeit der Zementpartikel nur in sehr wenigen Kontaktpunkten erreicht [140, 180]. Zudem verursacht die Adsorption mehrerer orientierter Wassermolekülschichten auf den hydrophilen Partikeloberflächen eine strukturelle Abstoßung durch Hydrationskräfte, welche eine Reichweite von mehreren nm haben kann und eine Annäherung der Partikel erschwert [110].

4 Wechselwirkungen und Partikelanordnung im Zementleim

Die Ausfällung der ersten Hydratationsprodukte und die spezifische Adsorption von Calciumionen haben ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenladung von Zementpartikeln. Da diese Prozesse innerhalb sehr kurzer Zeit, also auch noch während der Verarbeitung der Suspensionen ablaufen, ist nicht auszuschließen, dass es zu einer elektrostatischen Anziehung zwischen Flächen mit unterschiedlichen Ladungsvorzeichen kommt. Die Folge ist ebenfalls eine Agglomeration der Partikel, sofern kein Dispergiermittel verwendet wird [198].

Durch die Adsorption von Calciumionen kann neben einem vollständigen Ladungsausgleich auch eine Umkehr des Ladungsvorzeichens an der *Stern*-Schicht erfolgen. Der lokale Ladungsüberschuss durch die zweiwertigen Calciumionen in der *Stern*-Schicht kann dazu führen, dass sich keine diffuse Ionenschicht ausbildet, sondern der Ladungsausgleich durch ein weiteres negativ geladenes Partikel erfolgt. Diese Ionen-Ionen-Korrelationen sind mit der *DLVO*-Theorie nicht mehr zu begründen, führen aber ebenfalls zu stabilen Agglomeraten, da die Ionen als Brücken zwischen zwei Partikeln fungieren [110]. In Abb. 4-6 ist die Folge der spezifischen Adsorption von Calciumionen auf eine mögliche Partikelanordnung schematisch dargestellt.

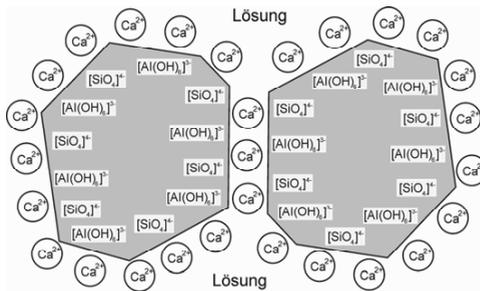


Abb. 4-6: Schematische Darstellung der Agglomeration von Zementpartikeln durch die Adsorption von Calciumionen aus der Lösung [18]

Strukturbildung im Zementleim bei der Wasserzugabe und während des Mischens

Die feinen Zement- und Zusatzstoffpartikel liegen aufgrund der *van der Waals*-Kräfte im trockenen Zustand agglomeriert vor. Beim ersten Wasserkontakt werden die Agglomerate nicht vollständig getrennt, sondern teilweise von Wassermensken umhüllt. Somit liegen zu Beginn der Hydratation Cluster mit Agglomeraten vor, die je nach w/z-Wert unterschiedliche Größen, Dichten und Abstände zueinander aufweisen [136]. Powers [136] argumentiert, dass die Partikel in einem Zementleim mit w/z = 0,50 und üblicher Mahlfineinheit des Zements im dispergierten Zustand mittlere Abstände zwischen 3 und 6 μm aufweisen müssten, was weit von dem Einflussbereich der *van der Waals*-Kräfte (wenige nm) entfernt ist. Geht man jedoch von einer Partikelagglomeration aus, dürften die Partikelabstände innerhalb der Agglomerate geringer und die Abstände zwischen den Agglomerat-Clustern größer sein. Uchikawa [190] zeigt, dass die Partikel sowohl mit als auch ohne Fließmittel stets durch eine dünne Flüssigkeitsschicht getrennt sind und dass die Partikel mit Durchmessern < 2 μm ohne Fließmittel ausschließlich agglomeriert vorliegen.

4 Wechselwirkungen und Partikelanordnung im Zementleim

Durch das Eintragen von Scherkräften während des Mischvorgangs wird ein Teil der Agglomerate getrennt. Der Grad der Dispergierung hängt dabei von der Mischintensität und vom w/z-Wert sowie von der Wirkung ggf. vorhandener Dispergiermittel ab. Bereits während des Mischvorgangs nehmen die Partikel aufgrund von kolloidalen Wechselwirkungen sowie Reibungs- und Gravitationskräften permanent eine andere räumliche Anordnung an. Die endgültige Partikelanordnung erfolgt innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums unmittelbar nach Beendigung des Mischvorgangs.

Gemäß den Ausführungen in den vorangehenden Abschnitten bilden die Partikel in Zementsuspensionen stets Agglomerate, falls kein Dispergiermittel hinzugegeben wurde. Die Struktur und Dichte der Agglomerate hängen dabei sowohl vom w/z-Wert als auch von der Mischintensität ab. Ein Vorschlag für die Struktur des frischen Zementleims ist in Abb. 4-7 schematisch dargestellt. Die feinen Partikel mit Durchmessern $< 1 - 3 \mu\text{m}$ bilden dabei entweder selbst Agglomerate im Porenraum oder haften auf den Oberflächen der größeren (Zement-)Partikel.

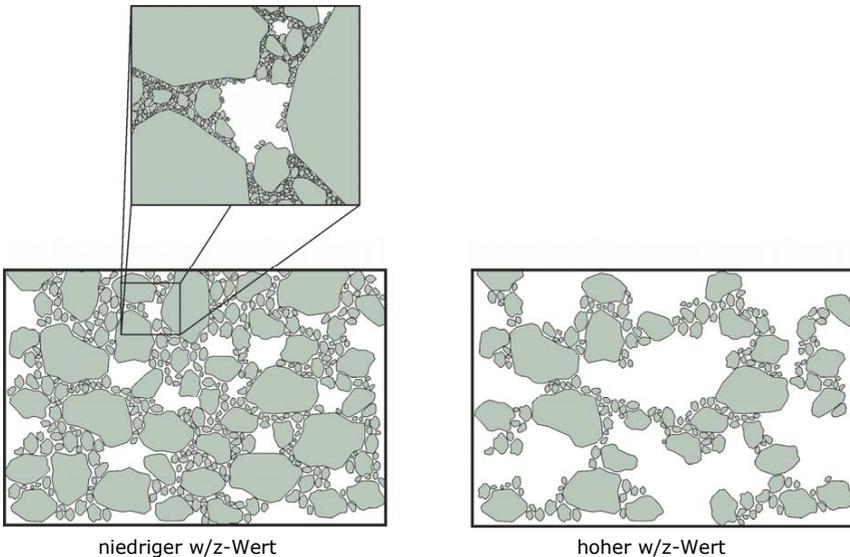


Abb. 4-7: Schematische Struktur im frischen Zementleim bei unterschiedlichen w/z-Werten

Diese initiale Partikelanordnung bildet die Ausgangsbasis für die Gefügeentwicklung während der Hydratation. Wird die Suspension nach längerer Zeit erneut geschert, z.B. beim Einbauen oder Verdichten auf der Baustelle, brechen die bis dahin entstandenen Gefügeverbindungen teilweise auf, und es erfolgt eine Neuordnung der Partikel. Die Verbindungen müssen dann durch neue Hydratationsprodukte wieder hergestellt werden, was jedoch in einem weniger festen Verbund resultieren kann [180].

4.5 Zusammenfassung und offene Fragen

Die kolloidalen Wechselwirkungen zwischen Zement- und Zusatzstoffpartikeln sind von entscheidender Bedeutung für die rheologische Eigenschaften und die Partikelanordnung im frischen Zementleim. Die interpartikulären Wechselwirkungen werden von der Oberflächenladung der Partikel sowie der Ionenkonzentration in der Porenlösung in der Anfangsphase der Hydratation bestimmt. Die genannten Größen variieren in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Zements sowie dem Hydratationsfortschritt. Die Oberflächenladung wird neben dem pH-Wert (Adsorption von OH^- -Ionen) auch von der spezifischen Adsorption gelöster Ionen bestimmt. Insbesondere die gelösten Calciumionen können zu einer starken Verringerung des negativen Potentials oder sogar zur Umkehr des Vorzeichens führen. Darüber hinaus weisen die ersten Hydratationsprodukte unterschiedliche Oberflächenladungen auf, die sich aufgrund der Adsorption von Calciumionen und anderen Ionen aus der Lösung permanent ändern. Mit dem heutigen Kenntnisstand ist es nicht möglich, die Ladungszustände an den Oberflächen der Zement- und Zusatzstoffpartikel in der Anfangsphase der Hydratation zuverlässig vorherzusagen.

Die kolloidalen interpartikulären Wechselwirkungen lassen sich anschaulich mit der *DLVO*-Theorie erklären. Obwohl ein Teil der Zusatzstoff- und Zementpartikel kolloidale Abmessungen aufweisen, ist die *DLVO*-Theorie nur mit Einschränkungen auf Zement- und Zusatzstoffsuspensionen anwendbar. So sind beispielsweise die Konzentrationen der Alkali- und Calciumionen bereits während der Verarbeitungsphase so hoch, dass die Partikel gemäß der *DLVO*-Theorie in jedem Fall in einem koagulierten Zustand vorliegen müssten. Die dafür erforderlichen Partikelabstände von weniger als 1 nm werden jedoch im Normalfall nicht erreicht, zum Einen aufgrund der gegenseitigen Abstoßung adsorbierter Wassermolekülschichten und zum Anderen aufgrund der Rauigkeit der Partikel. Zudem kann es bei unterschiedlichen Vorzeichen der Oberflächenladung auch zu einer elektrostatischen Anziehung der Partikel kommen.

Die Oberflächenladung von Partikeln in Suspensionen lässt sich nicht direkt bestimmen. Ersatzweise wird das beim Abscheren der diffusen Schicht messbare elektrische Potenzial (Zetapotenzial) herangezogen, welches in guter Näherung mit dem Oberflächenpotenzial gleich gesetzt werden kann. Aufgrund der sehr hohen Ionenkonzentrationen in der Zementporenlösung wird die elektrische Doppelschicht jedoch so stark komprimiert, dass nur noch sehr geringe Zetapotenzialbeiträge messbar sind, deren Interpretation nicht immer eindeutig ist.

Neben den kolloidalen Wechselwirkungen werden der Agglomerationszustand und die Anordnung der Partikel im Zementleim auch von der Partikelagglomeration im trockenen Zustand, dem Mischvorgang und der Wirkung evtl. vorhandener Dispergiermittel beeinflusst. Aufgrund der hohen Komplexität der beteiligten Mechanismen lässt sich die Gefügestruktur des frischen Zementleims nicht genau vorhersagen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass Partikel mit Durchmessern $< 1\text{-}3\ \mu\text{m}$ in einer Zementporenlösung stets agglomeriert vorliegen.

Gemäß Abschnitt 3 könnten das Agglomerationsverhalten und die Lage der Feinstoffe im frischen Zementleim einen großen Einfluss auf die Keimbildung und somit auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung ausüben. Für die genauere Beschreibung der Hydratation von Zusatzstoff-/Zementsystemen ist die Untersuchung der Auswirkungen der Partikeleigenschaften auf die

räumliche Lage und in der Folge auf die Hydratationskinetik von Zement von großer Bedeutung. Sowohl das spezifische Agglomerationsverhalten der unterschiedlichen Feinstoffe in Zementsuspensionen als auch die Auswirkung der Partikelanordnung auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung wurden noch nicht umfassend untersucht und beschrieben.

5 Untersuchungsprogramm und Methoden

5.1 Überblick

Ziel der Untersuchungen ist die Beschreibung des Einflusses verschiedener inerter Feinstoffe auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung von Zementstein. Ein entscheidender Faktor ist dabei die Partikelanordnung zu Beginn der Hydratation (initiale Gefügestruktur), welche einen großen Einfluss auf den Hydratationsverlauf und die weitere Gefügeentwicklung hat. Die Partikelanordnung und das Agglomerationsverhalten der feinen Partikel in Zusatzstoff-/Zementsuspensionen werden ganz wesentlich durch deren Oberflächenladung und das Gleichgewicht der kolloidalen Wechselwirkungen bestimmt, vgl. Abs. 4.4.

Aus diesem Grund werden zunächst die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe detailliert untersucht und beschrieben. Auf die Methoden zur Ermittlung der typischen Stoffkennwerte, wie z.B. der chemisch-/mineralogischen Zusammensetzung und der Rohdichte, wird nicht näher eingegangen. Die Methoden zur Untersuchung der Korngrößenverteilung, der spezifischen Oberfläche und des Glühverlustes (Abschnitt 5.3.1) sowie der Oberflächenladung – ausgedrückt durch das Zetapotenzial – (Abschnitt 5.3.3) werden vorgestellt und ihre Eignung diskutiert.

Das Agglomerationsverhalten der Stoffe bei unterschiedlichen pH-Werten wird zum Einen direkt mittels Rasterelektronenmikroskopie und zum Anderen indirekt über das Sedimentationsverhalten der Stoffe und den Vergleich der Partikelgrößenverteilungen aus Lasergranulometrie und Schalldämpfungsspektrometrie charakterisiert. Zudem werden die Auswirkungen der Stoffeigenschaften auf die initiale Gefügestruktur indirekt über den Wasseranspruch bzw. die Packungsdichte im frischen Zustand beschrieben. Die entsprechenden Untersuchungsmethoden werden in den Abschnitten 5.3.2 bis 5.3.4 sowie 5.3.10 vorgestellt.

Der Einfluss der unterschiedlichen Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik wird über den Verlauf des Hydratationsgrades anhand der Hydratationswärmeabsetzung aus quasi-isothermer Kalorimetrie (Abschnitt 5.3.6) und der Menge des nicht verdampfbaren Wassers (Abschnitt 5.3.7) quantitativ beschrieben. Um einen Eigenbeitrag der hochfeinen Zusatzstoffe zur chemischen Reaktion feststellen bzw. ausschließen zu können, wurde die Löslichkeit ausgesuchter silikatischer und aluminosilikatischer Stoffe in hochalkalischer Umgebung untersucht (Abschnitt 5.3.5).

Die Charakterisierung der Gefügeentwicklung erfolgte mit unterschiedlichen indirekten und direkten Methoden. Neben der Menge des chemisch gebundenen Wassers, die mit dem Zementgehalt korreliert (vgl. Abschnitt 2.2.3), wurde untersucht, ob sich die Art und die Gestalt der Hydratationsprodukte verändern. Zu diesem Zweck wurden mittels Röntgenbeugungsanalysen und Thermogravimetrieanalysen die Menge und die Kristallitgröße des Calciumhydroxids bestimmt und zudem überprüft, ob neue Phasen, wie z.B. Monocarbonat, gebildet werden oder sich ein Teil der Zusatzstoffe an den chemischen Reaktionen beteiligt. Die Methoden werden in den Abschnitten 5.3.8 und 5.3.9 vorgestellt.

Die durch den Zusatz der Feinstoffe bedingten Gefügeänderungen werden sowohl direkt mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abschnitt 5.3.10) als auch indirekt über die Entwicklung der Porosität und der Porenradialverteilung mittels Quecksilberdruckporosimetrie (Abschnitt 5.3.12) beschrieben. Zudem wurde untersucht, inwiefern die mechanischen Eigenschaften von Zementstein und Mörtel durch die Veränderungen der Hydratationskinetik und der Gefügeeigenschaften beim Zusatz der verschiedenen Feinstoffe beeinflusst werden. Hierfür wurde die Biegezug- und Druckfestigkeit der Zementsteine und der entsprechenden Mörtel bestimmt (Abschnitt 5.3.11).

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Rezepturen sowie die Probenherstellung, –lagerung und –präparation vorgestellt, da diese einen großen Einfluss auf die Untersuchungsergebnisse haben können. Abweichungen und weitere Besonderheiten werden gemeinsam mit den Untersuchungsmethoden vorgestellt. In Tab. 5-1 sind die einzelnen Untersuchungen mit den entsprechenden Parametervariationen und den wichtigsten Rezepturparametern zusammengefasst. Die Methoden zur Charakterisierung der üblichen chemischen und physikalischen Stoffeigenschaften sind darin nicht aufgeführt, vgl. Abs. 5.3.1.

5.2 Probenherstellung und –präparation

5.2.1 Wahl der Ausgangsstoffe

Um sowohl den Einfluss unterschiedlicher chemisch-/mineralogischer Zusammensetzungen als auch unterschiedlicher Feinheiten der inerten Zusatzstoffe auf die Agglomeration, die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung beschreiben zu können, wurden drei unterschiedliche Quarzmehle, vier Kalksteinmehle und zwei Tonmehle eingesetzt, vgl. Tab. 6-1 auf S. 101. In Abschnitt 3.2 wurde gezeigt, dass die Gesteinsmehle näherungsweise als inert bezeichnet werden können, da sie im Normalfall nur in sehr geringem Umfang eigene chemische Reaktionen zeigen.

Es wurden nur solche Feinstoffe eingesetzt, deren Ausgangsstoffe weltweit in großen Mengen verfügbar sind, so dass die Herstellung und Anwendung der entsprechenden Produkte flächendeckend möglich ist. Alle Stoffe weisen eine technische Qualität, d.h. eine natürliche, nicht immer klar definierte chemische Zusammensetzung auf. Damit soll eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf praktische Gegebenheiten gewährleistet werden.

Dabei muss der Nachteil in Kauf genommen werden, dass nicht alle Stoffparameter der unterschiedlichen Stoffe vergleichbar sind. Um trotzdem Aussagen zum Einfluss der Feinheit und der chemisch-/mineralogischen Zusammensetzung zu ermöglichen, wurden teilweise Stoffe gleicher Herkunft mit unterschiedlicher Mahlfeinheit eingesetzt. Dies betrifft die Quarzmehle sowie die Kreidemehle K1 und K2. Durch die Wahl von vier Kreide- bzw. Kalksteinmehlen wurde versucht, die Vielfalt der geologischen Formationen und der chemisch-/mineralogischen Zusammensetzungen der verschiedenen Kalksteinvorkommen abzudecken.

Neben den klassischen inerten Zusatzstoffen für Beton wurden auch zwei natürliche, unbehandelte Tonmehle mit unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung untersucht, da sie häufig als leistungsfähige Alternative zu Kalkstein- und Quarzmehlen gesehen werden, vgl. Abs. 3.5. Zudem bieten Tonmehle den Vorteil, dass sie von Natur aus eine sehr hohe Feinheit besitzen, so

dass kein Aufwand für die Mahlung entsteht. Zum Vergleich wurden in einzelnen Untersuchungen auch eine Steinkohlenflugasche sowie ein Silikastaub eingesetzt, wobei ebenfalls auf am Markt erhältliche Produkte zurückgegriffen wurde. Alle Untersuchungen wurden mit einem einheitlichen Portlandzement durchgeführt. Die Stoffeigenschaften werden in Abschnitt 6.1 ausführlich beschrieben.

5.2.2 Rezepturen

Die inerten Zusatzstoffe werden in Mengen von 5 M.-% und 10 M.-%, bezogen auf den Zement, eingesetzt, da sie aufgrund der hohen Feinheit bereits bei diesen Mengen einen signifikanten Einfluss auf die Hydratationskinetik und die Gefügeeigenschaften von Zusatzstoff-/Zementleimen ausüben. Zudem ist damit gewährleistet, dass die Verarbeitbarkeit des Betons nicht zu stark beeinträchtigt wird und die Rezepturen noch wirtschaftlich sind.

Die Untersuchungen erfolgten je nach Ziel und Untersuchungsmethode an Leimen und Mörteln mit unterschiedlichen w/z-Werten bzw. Feststoffkonzentrationen. Tab. 5-1 gibt einen Überblick über die Rezepturen und Parametervariationen in den jeweiligen Versuchen. Bei der Vorstellung der Versuchsmethoden in den Abschnitten 5.3.3 bis 5.3.11 werden die Rezepturen und die Parametervariationen näher beschrieben.

5.2.3 Mischvorgang und Lagerung

Die Proben wurden je nach Volumen und Art der Untersuchung mit unterschiedlichen Verfahren gemischt. Bei der Wahl der Mischmethode wurde das Ziel verfolgt, keine zu hohe Scherenergie in die Mischungen einzutragen, um praxisnahe Verhältnisse zu realisieren und eine Temperaturerhöhung zu vermeiden. Daher wurde auf Flügelrührwerke mit mittlerer Umdrehungszahl (für Suspensionen und Leime) sowie einen Mischer nach EN 196-1 (für Mörtel) zurückgegriffen.

Die Ausgangsstoffe wurden bei Raumtemperatur vorgelagert. Ausnahmen bildeten die Kalorimetrieversuche, welche teilweise auch bei niedrigeren und höheren isothermen Temperaturen von 5 °C und 40 °C durchgeführt wurden. Die Stoffe und das Wasser wurden entsprechend auf 5 °C und 40 °C vortemperiert. Im Allgemeinen wurden alle Proben nach dem Mischen unter isothermen Bedingungen in Wasserbädern gelagert, um Temperatureffekte zu vermeiden. Auf Besonderheiten bei der Probenlagerung und -herstellung wird bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen hingewiesen.

5.2.4 Probenvorbereitung (Trocknung der Proben)

Die Art der Probentrocknung bzw. des Entzugs des freien und physikalisch gebundenen Wassers hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen. Die Struktur des Zementsteins verändert sich durch Entzug des Wassers im Vergleich zur Struktur im gesättigten Zustand in jedem Fall, so dass nach Wasserentzug immer nur eine verfälschte Messung der Struktureigenschaften erfolgen kann [184]. Besonders die C-A-H-, Aft- und AFm-Phasen ändern ihre Zusammensetzung durch Trocknung in erheblichem Maße [116].

5 Untersuchungsprogramm und Methoden

Tab. 5-1: Überblick über die untersuchten Parameter und die verwendeten Rezepturen

Untersuchung	Abs.	Alter/ Dauer	Rezepturparameter/ Parametervariation	Stoffe	Flüssige Phase	Fließ- mittel
Wasseranspruch nach <i>Punkte</i>	5.3.2	10 – 60 min	$f/z = 0, 0,053$ (95 % Z1 + 5 % Zusatzstoff) VAR: Wassergehalt	Z1, K1, K2, (K3, K4), Q1 - Q3, T1, (T2)	entionis. Wasser	nein (ja) ¹⁾
Zetapotenzial und Korngrößenverteilung (Elektroakustik)	5.3.3	10 – 120 min	$\Phi = (0,085, 0,10), 0,20,$ (0,30, 0,40); $f/z^2 = 0, 0,08-0,10$ VAR: pH-Wert, Ionenart	Z1, K1 - K4, Q3, T1, T2, S1	entionis. Wasser; CH-Lösung	nein (ja) ¹⁾
Sedimentations- verhalten	5.3.4	5 min – 24 h	$\Phi = 0,10$; $f/z^2 = 0, 0,037 - 0,046$ VAR: pH-Wert	alle		nein (ja) ¹⁾
Löslichkeit der Stoffe	5.3.5	2, 28, 56 d, (90 d)	$\Phi \approx 0,10$; VAR: pH-Wert; Ionenart	T1, Q3	entionis. Wasser, ZIL, KIL ³⁾	nein
Hydratationswärme- entwicklung (Kalorimetrie)	5.3.6	0 – 5 d	$w/(z+f) = (0,30), 0,40,$ 0,50; $f/z = 0, (0,025), 0,05,$ (0,075), 0,10, (0,20); T = 10 °C, 20 °C, 40 °C	alle	Leitungs- wasser	nein (ja) ¹⁾
Menge des nicht ver- dampfbaren Wassers (Glühen)	5.3.7	8, 16, 24 h, 2, 7, 28, 90, 365 d	$w/(z+f) = (0,30), 0,40,$ 0,50; $f/z = 0, 0,05, 0,10$	alle	Leitungs- wasser	nein
Phasenentwicklung (XRD-Analyse)	5.3.8	8, 16, 24 h, 28 d	$w/z = 0,50$; $f/z = 0, 0,10$	Z1, K1 - K3, Q1 - Q3, T1, F1, S1	Leitungs- wasser	nein
CH-Menge (Thermogravimetrie)	5.3.9	8, 24 h, 28 d				
Partikelanordnung und Gefügestruktur (REM-Analysen)	5.3.10	10 min, 8 h	$w/(z+f) = 1,0$ (Suspens.) $w/(z+f) = 0,5$ (Zementst.) $f/z = 0, 0,10$	Z1, K2 - K4, Q1, Q3, T1, T2	Leitungs- wasser	nein
Biegezug- und Druckfestigkeit an Zementstein / Mörtel	5.3.11					
Porosität, Poren- radienverteilung (Hg- porosimetrie) an Zementstein	5.3.12	2, 28 d	$f/z = 0,05, 0,10$ $w/(z+f) = 0,40, 0,50$	alle (ZSt.)	Leitungs- wasser	nein (ja) ¹⁾

¹⁾ In Einzelfällen wurden die Untersuchungen unter Zugabe von PCE-Fließmittel durchgeführt, a) um vergleichende Ergebnisse zu erzielen und b) bei extrem schlechter Verarbeitbarkeit der Leime (vgl. Hinweise im Text)

²⁾ Das volumetrische Verhältnis zwischen Zement und Zusatzstoff wurde konstant gehalten. Damit ergibt sich je nach Rohdichte des Zusatzstoffes ein leicht variierender f/z -Wert.

³⁾ ZIL: Zementionenlösung (Filtrat des Zementleims), KIL: Künstliche Ionenlösung, vgl. Abs. 5.3.5

Grundsätzlich ist die Beurteilung von Trocknungsmethoden sehr schwierig, da bereits die Unterscheidung zwischen chemisch und physikalisch gebundenem Wasser aufgrund der Überschneidung beider Bindungsarten unklar bzw. unmöglich ist, vgl. Abs. 2.2.2. Somit ist es auch nicht möglich, das gesamte physikalisch gebundene Wasser zu entfernen, ohne dabei einen Teil des chemisch gebundenen Wassers zu erfassen [170]. Bei der Wahl des Trocknungsverfahrens muss somit ein Kompromiss zwischen dem möglichst vollständigen Entfernen des physikalisch gebundenen Wassers und der Gefügeschonung gefunden werden.

Häufig werden die Trocknung mittels Lösungsmittelaustausch und die Gefriertrocknungsmethode mit Vakuum als die gefügeschonendsten Trocknungsmethoden für zementgebundene Baustoffe genannt [105, 181, 205]. Je nach Untersuchungsziel kann dabei eine andere Methode besser geeignet sein. So ist die Trocknung mittels Lösungsmittelaustausch zwar sehr gefügeschonend, jedoch lässt sich das Lösungsmittel nur mit drastischen Methoden wieder vollständig entfernen, wodurch die Mikrostruktur in jedem Fall verändert wird [181]. Zudem können die Lösungsmittel Komplexe mit bestimmten Gefügebestandteilen bilden, was sich beispielsweise in veränderten TG-Kurven zeigt [205].

Die Trocknungsmethode mittels Lösungsmittelaustausch gilt zudem als ungeeignet für die Trocknung von Proben für die Porositätsanalyse, da das Lösungsmittel aus den feinsten Poren nur sehr schwer und nur unvollständig zu verdrängen ist [105, 205]. Dagegen ist die Methode für REM-Aufnahmen sehr gut geeignet, da hierbei der Verbleib geringer Lösungsmittelmengen im Gefüge keine Probleme bereitet. Der Wasserentzug mittels Gefriertrocknung und Vakuum übt einen deutlich geringeren Einfluss auf die TG-Kurven und die Ergebnisse der Porositätsanalyse aus und eignet sich daher besser für diese Untersuchungen [105, 205].

In der vorliegenden Arbeit wurde den Proben das Wasser mittels Gefriertrocknung und Vakuum über mindestens 5 Tage entzogen. Eine Ausnahme bildeten die Proben für die REM-Analysen, bei denen die Trocknung mittels Lösungsmittelaustausch erfolgte. Die Gefriertrocknung wurde bei einer Temperatur der Kühlfalle von -60 °C und einem Druck von $0,011\text{ mbar}$ durchgeführt. Die Bedingungen ähneln damit der P-drying-Methode ($0,0107\text{ mbar}$), vgl. Abs. 2.2.2. Da sich sowohl mit der D-drying- als auch mit der P-drying-Methode ein sehr gutes Trocknungsergebnis erzielen lässt [105], und die D-drying-Methode als gefügeschonend gilt, ist durch die hier gewählte Gefriertrocknungsmethode keine nennenswerte Gefügeveränderung zu erwarten.

5.3 Untersuchungsmethoden

5.3.1 Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche und Glühverlust

Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometrie

Die Korngrößenverteilung sowie der mittlere Korndurchmesser wurden mittels Lasergranulometrie an wässrigen Suspensionen ermittelt, da die Partikel in wässrigen Lösungen im Vergleich zur Messung an trockenen Pulvern mittels Ultraschall deutlich besser dispergiert werden können. Auf

organische Lösungsmittel als flüssige Phase oder andere Dispergiermittel wurde verzichtet, um während der Messung möglichst praxisnahe Bedingungen zu gewährleisten. Dabei wurde in Kauf genommen, dass ein Teil der Partikelagglomerate in der wässrigen Suspension trotz intensiver Ultraschallbehandlung nicht getrennt wird. Die Charakterisierung der Primärpartikel wurde stattdessen mittels Schalldämpfungsspektrometrie vorgenommen, vgl. Abs. 5.3.3.

Für die Untersuchungen wurden dünne Suspensionen mit entionisiertem Wasser durch intensives Mischen hergestellt und vor jeder Messung 10 Minuten lang in einem Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurde ein Teil der Suspension mit einer Pipette in einen mittels Peristaltikpumpe auf eine konstante Strömungsgeschwindigkeit eingestellten Wasserkreislauf gegeben. Die Messungen wurden erst gestartet, nachdem eine ausreichende Homogenität (konstante Partikelkonzentration im Kreislauf) erreicht war.

Die Messungen erfolgten mit einem *Helos*-Sensor der Firma *Sympatec*. Während der Messung wurden die Partikel durch die Peristaltikpumpe permanent in Bewegung gehalten und weiterhin durch eine Ultraschalleinheit (*Succell*, *Sympatec*) dispergiert. Die Auswertung erfolgte für Partikeldurchmesser von 0,5 bis 83,5 μm nach der *Fraunhofer*-Theorie, auch wenn diese bei Partikelgrößen $< 2 \mu\text{m}$ grundsätzlich nur eine eingeschränkte Gültigkeit besitzt, da die Lichtbrechung durch die sehr feinen Partikel an Bedeutung gewinnt (*Mie*-Bereich). Dank verbesserter mathematischer Methoden kann die *Fraunhofer*-Theorie inzwischen auch im *Mie*-Bereich angewendet werden, zumal die Unsicherheiten bei der Auswertung nach der *Mie*-Theorie durch Wahl falscher Werte für den realen und imaginären Anteil des Brechungsindex sehr groß werden [72, 158].

Spezifische Oberfläche nach BET

Da die Lasergranulometriedaten bei sehr feinen Partikelsystemen aufgrund der o.g. Gründe und der nicht vollständig zu vermeidenden Agglomeration nur eine begrenzte Aussagekraft haben, wurde zudem die spezifische Oberfläche nach *BET* ermittelt. Das Verfahren basiert auf der Physisorption von Gasmolekülen auf den Oberflächen der Stoffprobe. Durch Berechnung der Monoschichtkapazität V_m (Belegung der Oberflächen mit einer Monoschicht der Moleküle des Messgases) mittels unterschiedlicher Verfahren lässt sich die spezifische Oberfläche ermitteln.

Vor der Messung wurden die Pulverproben zunächst bei 300 °C ausgegast. In einer auf 77,35 K gekühlten Kammer wurde gasförmiger Stickstoff zugeführt, der Partialdruck schrittweise erhöht und auf diese Weise die Stickstoffsorptionsisotherme ermittelt. Durch Ermittlung der Steigung der Sorptionsisotherme im Bereich des relativen Drucks von 0 – 30 % nach der Methode von *Brunauer, Emmett und Teller* [24] wurde die spezifische Oberfläche berechnet. Die Untersuchungen und Auswertungen wurden mit dem Gerät *Nova 2000e* von *Quantachrome* sowie der dazugehörigen Software *NovaWin2* durchgeführt.

Das Ergebnis der spezifischen Oberfläche nach *BET* beinhaltet alle für Stickstoffmoleküle zugänglichen Oberflächen der Stoffe. Da die Stickstoffmoleküle bis in Poren mit Radien von etwa 1 nm eindringen, wird neben der äußeren Oberfläche – falls vorhanden – auch die innere Oberfläche der Partikel erfasst. Eine innere Oberfläche kann z.B. in Form einer Kornporosität vorliegen.

Glühverlust

Zur Bestimmung des Glühverlustes wurden die Ausgangsstoffe in einer Vakuumanlage mit Gefrierfalle getrocknet (vgl. Abs. 5.2.4) und anschließend bis etwa 1000 °C geblüht. Die Differenz zwischen der Einwaage (Trockenmasse) und der Masse bei 1000 °C, bezogen auf die Einwaage, ist der Glühverlust.

$$GV = \frac{m_{tr} - m_{1000}}{m_{tr}} \quad \text{Gl. (5-1)}$$

Mit: GV Glühverlust des Stoffes [g/g]
 m_{tr} Masse der getrockneten Probe vor dem Glühen [g]
 m_{1000} Masse der Probe nach dem Glühen [g]

5.3.2 Wasseranspruch und Packungsdichte des Leims

Wasseranspruch nach Puntke

Über die Ermittlung des Wasseranspruchs soll eine Aussage zur Auswirkung der Feinheit und der Oberflächenladung auf die Packungsdichte der Zusatzstoff-/Zementleime ermöglicht werden. Der Wasseranspruch der Feinststoffmischungen wird mit dem Verfahren nach *Puntke* [141] ermittelt und daraus die Partikelpackungsdichte berechnet. Das Prinzip des Verfahrens nach *Puntke* beruht auf dem Verschwinden der Kapillarmeniskan bei Wassersättigung des Feinststoffgemisches, wodurch die „scheinbare“ Kohäsion aufgehoben wird. In diesem gesättigten Zustand (Sättigungspunkt) nivelliert sich die Leimoberfläche bereits bei geringer Verdichtung aus, zudem liegt an dem Punkt die größte Partikelpackungsdichte vor. Der Sättigungspunkt lässt sich erfahrungsgemäß gut reproduzieren.

Den ofengetrockneten und vorhomogenisierten Feinststoffmischungen wurde schrittweise Wasser zugegeben und der Leim nach jedem Schritt intensiv von Hand gemischt und durch mehrmaliges Klopfen verdichtet. Die Sättigung der im Feinststoffgemisch vorhandenen Hohlräume mit Wasser wurde als erreicht betrachtet, wenn sich die Oberfläche des Leims glättete und einen vollflächigen Glanz zeigte. Der für diesen Zustand benötigte Wassergehalt wurde in weiteren Durchgängen so lange reduziert, bis die Kriterien für Glättung und Glanz nicht mehr erzielt werden konnten. Der niedrigste Wassergehalt, bei dem die Kriterien noch erreicht wurden, ist der Wasseranspruch nach *Puntke* WA_p . Aus dem entsprechenden Wasservolumen lässt sich die Packungsdichte des Stoffgemisches unter Vernachlässigung von Luftporen mit Gl. (5-2) ermitteln.

Der Wasseranspruch nach *Puntke* wurde an Mischungen mit 95 % Zement (Z1) und 5 % Zusatzstoff ($f/z = 0,0526$) bestimmt. Als Zusatzstoffe kamen exemplarisch die beiden Kreidemehle (K1 und K2) sowie alle Quarz- und Tonmehle zum Einsatz. Die Mischungen wurden im Allgemeinen mit entionisiertem Wasser hergestellt. An einigen Mischungen wurde der Wasseranspruch zusätzlich bei Zugabe von 1 M.-% PCE-Fließmittel bestimmt, um eine Unterscheidung der dichtesten Partikelpackung im agglomerierten und dispergierten Zustand zu ermöglichen.

$$\Phi = \frac{V_F}{V_F + V_W} = \frac{\frac{m_F}{\rho_F}}{\frac{m_F}{\rho_F} + \frac{m_W}{\rho_W}} \quad \text{Gl. (5-2)}$$

- Mit: Φ Feststoffkonzentration [-]
 V_W Volumen des für die Hohlraumfüllung erforderlichen Wassers [cm³]
 V_F Volumen der Feststoffe in der Suspension [cm³]
 m_W Masse des Wassers in der Suspension [g]
 m_F Masse der Feststoffe in der Suspension [g]
 ρ_W Dichte des Wassers [g/cm³]
 ρ_F Rohdichte der Feststoffe [g/cm³]

Die Versuchsergebnisse sind stark vom Prüfer und weiteren Randbedingungen abhängig, da eine Verdichtung von Hand vorgenommen wird und auch die Kriterien für das Erreichen der dichtesten Packung (Glanz und Glättung) nicht präzise definiert sind. Abb. 5-1 zeigt am Beispiel eines Zementleims ohne Zusatzstoffe den Unterschied zwischen dem Zustand am Sättigungspunkt ($W_{A_p} = 27,5$ M.-%) und unterhalb des Sättigungspunktes ($W = 27,3$ M.-%). Es wird deutlich, dass sich der Sättigungspunkt gut abbilden lässt. Das Verfahren unterliegt trotzdem einem nicht zu vernachlässigenden Prüferinfluss, insbesondere weil sich die Kriterien von Stoff zu Stoff zum Teil deutlich unterscheiden. Dies wurde berücksichtigt, indem alle Versuche von einem Prüfer durchgeführt und von einem zusätzlichen Prüfer begutachtet wurden.

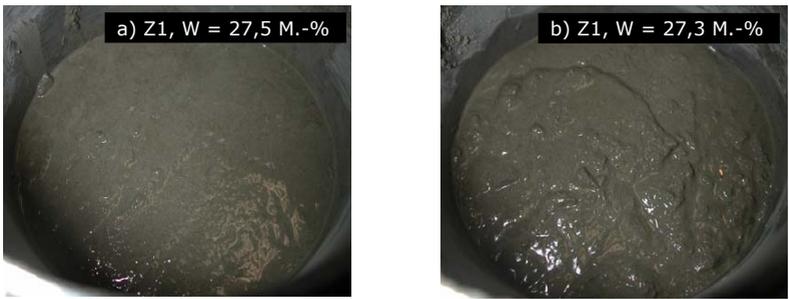


Abb. 5-1: Beispiele für Glanz und Glätte der Leimoberfläche am Sättigungspunkt

5.3.3 Zetapotenzial und Partikelgrößenverteilung mittels Elektroakustik

Elektrophoretische und elektroakustische Messmethoden

In der vorliegenden Arbeit wurde das Zetapotenzial mit einer elektroakustischen Messmethode bestimmt, da die Methode Messungen an Zement- und Zusatzstoffsuspensionen mit höheren Feststoffkonzentrationen erlaubt. Die Messungen erfolgten mit dem Gerät *DT 1200* der Firma *Dispersion Technology Inc.* [48, 142], mit dem gleichzeitig die Bestimmung der Partikelgrößen mittels Schalldämpfungsspektrometrie möglich ist.

Im Folgenden werden die Grundlagen der Schalldämpfungsspektrometrie und der Elektroakustik kurz vorgestellt und die messtechnische Ermittlung der Partikelgrößen sowie des Zetapotenzials beschrieben. Weitere Erklärungen zu den Messmethoden sind in [48, 73, 82, 142] zu finden.

Partikelgrößenmessung mittels Schalldämpfungsspektrometrie

Wird ein hochfrequentes Signal I_0 durch einen Sender in eine Ultraschallwelle umgewandelt und in eine Suspension eingeleitet, kommt es zur Abschwächung der Welle in Abhängigkeit von den Wellenparametern, den geometrischen Verhältnissen sowie den Eigenschaften der flüssigen und der dispergierten Phase. Das von dem Empfänger umgewandelte Signal I ist somit gegenüber dem Signal I_0 gedämpft. Die Dämpfung ist abhängig von der Frequenz und vom Abstand des Senders zum Detektor. Das Prinzip ist in Abb. 5-2 dargestellt.

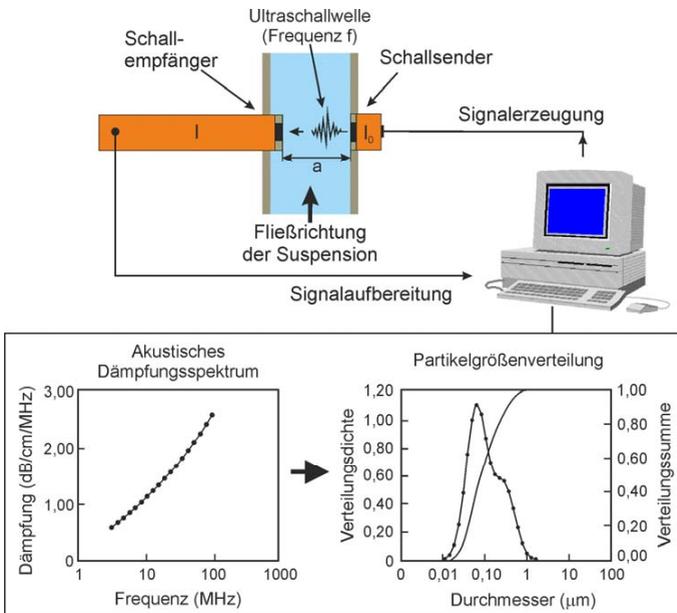


Abb. 5-2: Messprinzip der Schalldämpfungsspektrometrie, nach [142]

Die Tatsache, dass für jeden Partikeldurchmesser eine charakteristische Frequenz existiert, bei der die Dämpfung am größten wird, kann zur Berechnung der Korngrößenverteilung in Abhängigkeit von der Signaldämpfung genutzt werden. Um die Partikelgrößen zuverlässig berechnen zu können, müssen die weiteren Einflüsse auf die Signaldämpfung möglichst genau erfasst und mit geeigneten Rechenmodellen korrigiert werden.

Zu den weiteren Einflüssen gehören Kompressions- und Relaxationsvorgänge in der Flüssigkeit, der visko-elastische Widerstand der Partikel gegenüber einer Bewegung in der flüssigen Phase und die Schallstreuung an größeren Partikeln. Der thermische Effekt (Wärmeaustausch durch Druckschwankungen) spielt nur bei weichen Partikeln, z.B. in Emulsionen, eine Rolle und kann vernachlässigt werden. Die Korrekturen werden durch verschiedene, in der Gerätesoftware integrierte Rechenmodelle vorgenommen, auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Die einzelnen Prozesse und Rechenmodelle sind beispielsweise in [48, 142] genauer beschrieben.

Bei der Bestimmung der Korngrößenverteilung wird ein Frequenzbereich von 3-100 MHz durchfahren, wobei der Abstand zwischen Sender und Empfänger zwischen 0,2 und 21 mm variiert. Der Grund ist das bessere Signal-Rausch-Verhältnis von konzentrierten Suspensionen bei geringen Abständen, während eine ausreichende Schwächung des Signals bei verdünnten Suspensionen erst bei größeren Abständen erzielt wird. Zur Korrektur des Messsignals wird zuvor die Dämpfung durch die flüssige Phase gemessen und als Hintergrundsignal berücksichtigt. Weitere erforderliche Kennwerte sind die Viskosität des flüssigen Mediums sowie die volumetrische Konzentration und die Rohdichte des Feststoffes.

Die Schalldämpfung erfolgt hauptsächlich durch die Primärpartikel und nicht durch deren Agglomerate, da die Partikel einzeln von den Schallwellen erfasst werden. Inwiefern dies auch auf eine sehr dichte Anordnung koagulierter Partikel zutrifft, ist unklar. Es ist denkbar, dass bei sehr dichten Partikelagglomeraten, d.h. beim Vorliegen zahlreicher direkter Partikelkontakte, auch eine Schallübertragung zwischen den Partikeln möglich ist. Hierdurch würden im Vergleich zu den Primärpartikeln längere Schallwellen abgeschwächt, was sich in einer niedrigeren charakteristischen Dämpfungsfrequenz äußern und somit zu einer Überschätzung der Partikeldurchmesser führen würde. Die Ergebnisse in Abschnitt 6.1.1 zeigen, dass mit der Methode im Vergleich zur Lasergranulometrie deutlich kleinere Partikelgrößen ermittelt werden. Dies deutet darauf hin, dass mittels Schalldämpfungsspektrometrie in höherem Maße die Durchmesser der Primärpartikel erfasst werden. Am Beispiel des hochfeinen Quarzmehls Q3 konnten aber auch sehr kompakte Agglomerate beobachtet werden, vgl. Abb. A-7 in Anhang 4-C, so dass neben den Primärpartikeln mit großer Wahrscheinlichkeit auch Agglomerate erfasst werden.

Bestimmung des Zetapotenzials mittels Elektroakustik – Grundlagen

Das Zetapotenzial von Partikeln in Suspensionen kann mit zwei unterschiedlichen elektroakustischen Prinzipien ermittelt werden. Beim ersten Prinzip werden die in einer Feststoffsuspension vorhandenen Partikel durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes zu Schwingungen und dadurch zur Emission elektrokinetischer Schallwellen angeregt. Als Messergebnis erhält man die elektrokinetische Schallamplitude ESA, aus der sich das Zetapotenzial berechnen lässt. Weitere Angaben dazu sind z.B. [48, 73 und 82] zu entnehmen.

Beim zweiten Messprinzip, das in dem hier verwendeten Gerät umgesetzt wird, werden die suspendierten Partikel durch den Eintrag einer Ultraschallwelle in die Suspension zu einer Vibration angeregt. Das Prinzip ist in Abb. 5-3 verdeutlicht. Durch den speziellen Aufbau des Sensors mit Piezoumwandler, Einschwingquarz und Pufferstab wird dabei ein sehr engfrequenter und kurzer Schallimpuls erzeugt [142]. Dadurch wird eine oszillierende Relativbewegung der Partikel indu-

ziert, wodurch ein Teil der diffusen Ionenschicht abgesichert wird, vgl. Abs. 4.3. Auf diese Weise entsteht für kurze Zeit ein Dipol, vgl. Abb. 5-3. Da alle Dipole in der Suspension gleich gerichtet sind, entsteht ein Wechselstrom, der als Potenzial zwischen zwei Elektroden gemessen wird.

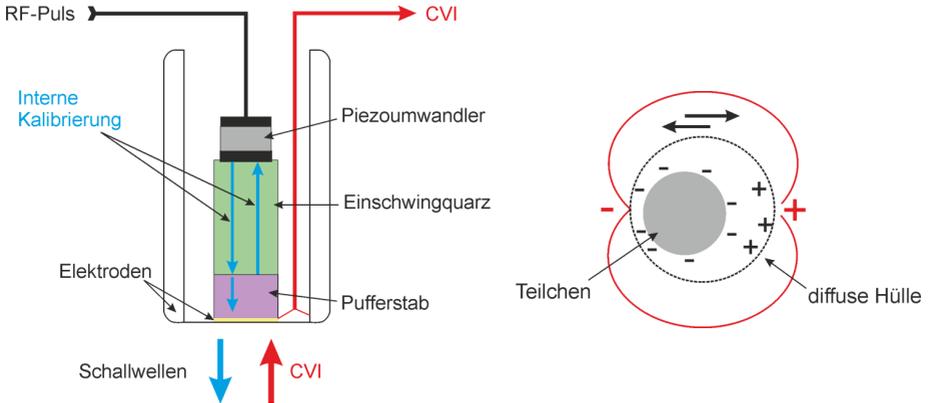


Abb. 5-3: Prinzip der elektroakustischen Zetapotenzialmessung [142]

Dieser sogenannte kolloidale Vibrationsstrom (TVI = engl.: total vibration current) resultiert zum Einen aus der Bewegung der suspendierten Partikel (CVI = engl.: colloidal vibration current) und zum Anderen aus der Bewegung der Ionen in der flüssigen Phase (IVI = engl.: ion vibration current). Der Beitrag der Ionen zum Messsignal darf bei hohen Ionenkonzentrationen, wie sie z.B. in einer Zementsuspension vorliegen, nicht vernachlässigt werden [58].

Über die Kenntnis der Dichte, der dynamischen Viskosität und der elektrischen Eigenschaften der flüssigen Phase sowie der Feststoffkonzentration und der Rohdichte der dispergierten Phase lässt sich anhand unterschiedlicher Theorien, wie z.B. der SDEL- oder der advanced-CVI-Theorie, das Zetapotenzial berechnen [48, 142]. In den meisten Fällen liefert die SDEL-Theorie ausreichend genaue Ergebnisse, sofern die Oberflächenleitfähigkeit im Vergleich zur Leitfähigkeit des Elektrolyten klein und die Dicke der diffusen Schicht κ^{-1} nach Gl. (4-4) im Verhältnis zur Partikelgröße sehr klein ist. Beide Bedingungen sind bei Zementsuspensionen näherungsweise erfüllt.

Besonderheiten bei der Bestimmung des Zetapotenzials von Zement

In Abschnitt 4.4.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass das Zetapotenzial von Zement unter Umständen schwierig zu deuten sein kann, da mehrere, zum Teil nicht genau bekannte Prozesse einen Einfluss ausüben. So kann ein geringeres Zetapotenzialbetrag sowohl durch eine Komprimierung der Doppelschicht aufgrund der spezifischen Adsorption zwei- oder dreiwertiger Ionen als auch durch eine Überlappung der diffusen Schichten benachbarter Partikel, aber auch durch eine verringerte Oberflächenladungsdichte begründet sein.

In jedem Fall nimmt die Wahrscheinlichkeit der Überlappung der diffusen Schichten mit der Feststoffkonzentration zu, so dass ein Zusammenhang zwischen der Feststoffkonzentration und dem Zetapotenzial besteht. Zudem verändert sich durch das Fortschreiten der Hydratation sowohl die Zusammensetzung der Porenlösung als auch die Belegung der Partikeloberflächen mit Hydratationsprodukten. Der Einfluss der genannten Mechanismen auf den Messwert des Zetapotenzials ist noch nicht endgültig geklärt. Einen ausführlicheren Überblick zum Stand der Forschung gibt beispielsweise *Haist* [73].

Gemäß *Flatt und Ferraris* [58] bestehen mehrere Einschränkungen bei der Anwendung der elektroakustischen Theorien auf Zementsuspensionen. Zum Einen nimmt das elektrische Signal bei Partikeln mit Durchmessern $> 1 \mu\text{m}$ mit zunehmendem Durchmesser sehr schnell ab, so dass die Wirkung eines Großteils der Zementpartikel nicht erfasst wird. Zudem verändert sich der IVI (Hintergrundsignal) laufend aufgrund der zeitlichen Veränderung der Porenlösungszusammensetzung und somit der Ionenstärke. Bei längerer Messdauer kann dies eine falsche Berechnung des Zetapotenzials zur Folge haben.

Flatt und Ferraris [58] argumentieren weiter, dass sich das Zetapotenzial von Zementpartikeln bei ausreichend hoher Feststoffkonzentration zwar grundsätzlich bestimmen lässt, jedoch die Berechnung des genauen Zetapotenzialbetrags aufgrund des komplexen Einflusses der unterschiedlich großen Partikel unmöglich ist. Eine wesentliche Ursache ist der große Einfluss der kolloidalen Partikel ($d < 1 \mu\text{m}$) auf den CVI, da mehr als 60 % des Signals von weniger als 10 % der feinsten Partikel geliefert wird. Gleichzeitig ist der Verlauf der Partikelgrößenverteilung in diesem Bereich messtechnisch nicht exakt zu bestimmen. Ersatzweise wird bei der Auswertung daher die mittlere Partikelgröße herangezogen [142].

Rezepturen, Probenherstellung und Versuchsdurchführung

Aus eigenen Voruntersuchungen zum Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Korngrößenverteilung und das Zetapotenzial an Zementsuspensionen mit $\Phi = 0,10 - 0,40$ geht hervor, dass mit zunehmender Feststoffkonzentration ein größerer mittlerer Partikeldurchmesser bestimmt wird, wobei sich die Werte von $d_{50} = 18,7 \mu\text{m}$ (bei $\Phi = 0,10$) auf $d_{50} = 34,7 \mu\text{m}$ (bei $\Phi = 0,40$) erheblich ändern, vgl. auch Abs. 6.1.2. Da der d_{50} -Wert in die Berechnung des Zetapotenzials eingeht, ändert sich dessen Wert ebenfalls. Vermutlich sind die Korn-zu-Korn-Kontakte bei den höher konzentrierten Zementsuspensionen für eine veränderte Abschwächung des Messsignals verantwortlich, siehe Erklärung oben.

Weitere Voruntersuchungen zeigten, dass einige Suspensionen mit hochfeinen Zusatzstoffen bei $\Phi = 0,30$ und $0,40$ zum Verkleben innerhalb der Messeinrichtung neigen, wogegen die meisten Suspensionen bei $\Phi = 0,20$ noch stabil und homogen blieben. Um einheitliche Randbedingungen zu gewährleisten, wurde daher die Feststoffkonzentration für alle Suspensionen auf $\Phi = 0,20$ ($w/z = 1,29$ bei einer Zementrohichte von $3,1 \text{ kg/dm}^3$) festgelegt, obwohl zu vermuten ist, dass dadurch gegenüber praxisüblichen Feststoffkonzentrationen von $\Phi \geq 0,33$ ($w/z \leq 0,65$) leicht veränderte Ergebnisse erzielt werden. Alle Suspensionen wurden permanent mit einer Peristaltikpumpe bei konstanter Geschwindigkeit umgewälzt, um eine Sedimentation zu vermeiden. Tonmehlsuspensionen bilden eine Ausnahme, da sie nicht ohne Verkleben und Entmischungen

umgewälzt werden konnten. Daher wurden die Tonmeisuspensionen mit $\phi = 0,085$ hergestellt und vor der Messung in einem Ultraschallbad intensiv dispergiert.

In den Hauptuntersuchungen wurden der mittlere Partikeldurchmesser, das Zetapotenzial und der pH-Wert der Feinstoffsuspensionen mit entionisiertem Wasser als flüssiger Phase bestimmt. Um den Einfluss der Ionenstärke und -art auf die Veränderung des mittleren Partikeldurchmessers (Agglomeration) und das Zetapotenzial zu ermitteln, wurden zudem Suspensionen mit Calciumhydroxidlösung ($\text{pH} \approx 12,5$) als flüssiger Phase hergestellt und untersucht.

An einigen Suspensionen sowohl mit entionisiertem Wasser als auch mit Calciumhydroxidlösung als flüssiger Phase wurde der pH-Wert durch 10 mol/L NaOH-Lösung in mehreren Schritten bis auf Werte > 13 erhöht und das Zetapotenzial in Abhängigkeit vom pH-Wert bestimmt. Zudem wurden Zusatzstoff-/Zementsuspensionen mit $f/z = 1/9$ hergestellt und die Veränderung des mittleren Partikeldurchmessers sowie des Zetapotenzials durch den Einfluss der Zusatzstoffe ermittelt.

Auswertung der Untersuchungen

Für die Berechnung des Zetapotenzials müssen die Dichte, die elektrische Leitfähigkeit, die Temperatur, die dynamische Viskosität und die relative Permittivität der flüssigen Phase sowie die Rohdichte, die Feststoffkonzentration und die Korngrößenverteilung der Partikel bekannt sein. Letztere wurde vor jeder Messung mittels Schalldämpfungsspektrometrie bestimmt. Da sich die Korngrößenverteilung besonders bei sehr feinen Partikeln nicht exakt ermitteln lässt, wurden die Suspensionen vereinfachend als monodispers betrachtet und die mittlere Partikelgröße d_{50} für die Berechnung des Zetapotenzials verwendet. Die Anpassung der relativen Permittivität und der dynamischen Viskosität von Wasser erfolgte automatisch durch Messung der Temperatur.

Das gemessene TVI-Signal wurde um den Beitrag der Ionen in der flüssigen Phase (IVI) korrigiert, um das Signal der kolloidalen Partikel (CVI) zu erhalten. Der IVI wurde an den Filtraten der Zementsuspensionen bzw. an den CH-Lösungen im Vorfeld jeder Messung bestimmt und der TVI bei jeder Messung über einen in der Software integrierten Algorithmus korrigiert. Bei Suspensionen mit entionisiertem Wasser als flüssiger Phase kann in guter Näherung $\text{IVI} = 0$ angenommen werden.

5.3.4 Sedimentationsverhalten

Um die Stabilität bzw. das Agglomerationsverhalten der Zement- und Zusatzstoffsuspensionen zu beschreiben, wurde deren Sedimentationsverhalten untersucht. Über die Sinkgeschwindigkeit der Partikel bzw. deren Agglomerate sowie über die Höhe und Dichte der Sedimentschicht lassen sich aus den Sedimentationsanalysen Rückschlüsse auf den Agglomerationszustand der Partikel in den Suspensionen ziehen [201]. Im Folgenden werden die Grundlagen zur Sedimentationsanalyse kurz beschrieben und anschließend die Versuchsdurchführung erklärt.

Grundlagen zur Sedimentation von Partikeln in Feinstoffsuspensionen

Wird eine homogene, dünne Suspension aus Partikeln mit zementähnlichen Durchmessern in einen Zylinder gefüllt, erfolgt die Sedimentation zunächst über die gesamte Höhe (Sedimentationszone 2 in Abb. 5-4). Nach einiger Zeit bildet sich am Boden des Zylinders eine Sedimentschicht, die zunächst eine lockere Struktur aufweist und sich mit der Zeit allmählich verdichtet (Zone 3 und 4). Häufig bildet sich eine Klarwasserschicht in der obersten Schicht der Säule aus, in der sich keine oder nur transluzente Partikel befinden (Zone 1). Dies ist der Fall bei instabilen Suspensionen, in denen die Partikel geflockt oder koaguliert vorliegen. Bei stabilen Suspensionen sedimentieren die Partikel mit Durchmessern von wenigen μm hingegen so langsam, dass die Zone 1 über eine lange Zeit trüb bleibt [201]. Nach Beendigung des Sedimentationsvorgangs sind im Normalfall nur noch die Klarwasserschicht (Zone 1) und die Sedimentschicht (Zone 3 und 4) vorhanden, wobei letztere nicht immer unterteilt werden kann.

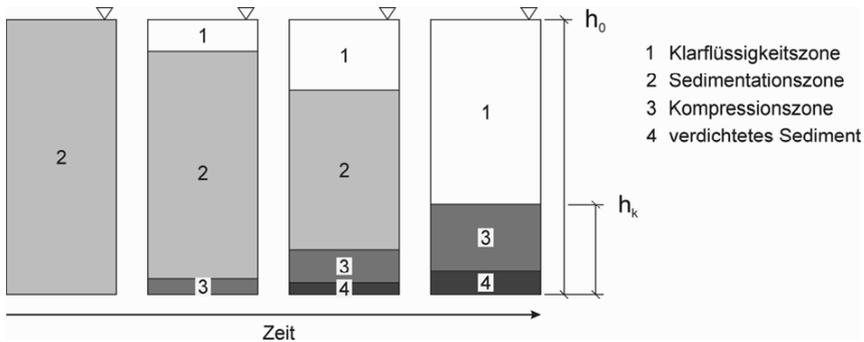


Abb. 5-4: Zonensedimentation von dünnen Suspensionen, nach [177]

Die Packungsdichte des Sediments Φ_s lässt sich bei bekannter Feststoffkonzentration im Ausgangszustand Φ_0 mit h_0 und h_k nach Gl. (5-3) berechnen. Dabei wird ein möglicher Gradient der Packungsdichte im Sediment vernachlässigt, was für die meisten Fragestellungen akzeptabel ist.

$$\Phi_s = \Phi_0 \cdot \frac{h_k}{h_0} \tag{5-3}$$

Aus der Sinkgeschwindigkeit der Partikel kann grundsätzlich eine Aussage zur Stabilität der Suspension und zur Größe der Agglomerate abgeleitet werden, sofern eine quantitative Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit von Partikeln bzw. deren Agglomeraten mit unterschiedlichen Durchmessern vorgenommen wird. Die Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit für die einzelnen Partikelklassen ist mit dieser Methode aufgrund des gleichzeitigen Absinkens von Partikeln mit sehr unterschiedlichen Durchmessern in der Zone 2 nicht möglich. Zudem sinken dispergierte Partikel mit einem Durchmesser von wenigen μm extrem langsam ab, daher ist ein sehr hoher Versuchsaufwand zur Erfassung der Sinkgeschwindigkeit hochfeiner Partikel erforderlich.

Im vorliegenden Fall wird lediglich die Absinkgeschwindigkeit der Grenzschicht zwischen klarer und trüber Flüssigkeitszone (Höhe h_k) innerhalb der ersten 24 Stunden ausgewertet. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der feinsten Partikel bzw. deren Agglomerate lässt sich dann mit der Gleichung $v_s = \Delta h/t = (h_0 - h_k)/t$ bestimmen. Sie wird als qualitativer Hinweis auf das Agglomerationsverhalten der Partikel betrachtet. Zudem wird die Packungsdichte des Sediments ausgewertet und damit eine Aussage zur Dichte der Partikelagglomerate gewonnen.

Rezepturen und Versuchsdurchführung

Um eine Mindestsedimenthöhe und somit eine messbare Höhe h_k zu jedem Zeitpunkt zu gewährleisten, wurden die Untersuchungen an Suspensionen mit $\Phi = 10$ Vol.-% durchgeführt. Als flüssige Phase wurden erneut entionisiertes Wasser und CH-Lösung (pH-Wert $\approx 12,5$) gewählt, um die Stabilität der Feinstoffsuspensionen auch im hochalkalischen Milieu zu charakterisieren. Zudem wurde das Sedimentationsverhalten von Zusatzstoff-/Zementsuspensionen mit und ohne Zugabe von PCE-Fließmitteln untersucht. Die Untersuchungen wurden mit allen Stoffen außer dem Quarzmehl Q1 durchgeführt, da die Agglomerationsneigung der groben Quarzpartikel sehr gering und somit irrelevant ist.

Bei der Probenherstellung wurde zunächst die flüssige Phase angemischt und anschließend die Feststoffe bei laufendem Mischer langsam zugegeben. Damit konnte eine gute Homogenität der Suspensionen erzielt werden. Unmittelbar nach Beendigung des Mischvorgangs wurde der Messzylinder befüllt und die Messung gestartet, um eine vorzeitige Sedimentation zu vermeiden.

Die Auswertung der Sedimentationsuntersuchungen erfolgte grafisch an automatisch erstellten Bilderserien. Um die schnelle Sedimentation der größeren Partikel zu erfassen, wurde die Aufnahmefrequenz zu Beginn erhöht. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 6.2.2 vorgestellt.

5.3.5 Löslichkeit der Quarze und Alumosilikate

Obwohl Quarze grundsätzlich auch bei hohen pH-Werten schwer löslich sind, besteht besonders bei sehr feiner Aufmahlung die Gefahr einer Kristallgitterstörung im Randbereich und einer dadurch bedingten Löslichkeit der Siliziumionen, vgl. Abs. 3.2.2. Ebenso können alumosilikatische Tonminerale, wie z.B. Kaolinit, aufgrund ihrer Entstehungsgeschichte in hochalkalischer Umgebung teilweise löslich sein [5]. Um sicherzugehen, dass der Effekt des hochfeinen Quarzmehls Q3 sowie des Tonmehls T1 auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung nicht chemisch bedingt ist, wird deren Löslichkeit in hochalkalischer Umgebung untersucht.

Da der hohe pH-Wert in der Porenlösung zu späteren Reaktionszeitpunkten aufgrund ihrer hohen Konzentrationen hauptsächlich durch die Alkaliionen und weniger durch die Calciumionen bestimmt wird (vgl. Abb. 4-1), wurde als Reaktionslösung 0,1 mol/L KOH-Lösung verwendet. Die Proben wurden über 56 Tage in druckdichten PTFE-Behältern bei 80 °C gelagert. Nach 2, 28 und 56 Tagen wurden Teilproben entnommen und der Siliziumionengehalt photometrisch sowie der Aluminiumionengehalt mit dem Verfahren nach DIN EN 192-2 [N3] titrimetrisch bestimmt.

Da Alumosilikate bekanntlich bestimmte An- und Kationen aus der Lösung spezifisch adsorbieren und mit diesen teilweise reagieren [5, 86], ist ihre Löslichkeit in einer Zementporenlösung weit- aus komplexer als in reiner KOH-Lösung. Um den Einfluss unterschiedlicher Kationen in der Zementporenlösung zu charakterisieren, wurde in einer weiteren Untersuchungsreihe das Löslichkeitsverhalten des Tonmehls T1 in verschiedenen Medien untersucht. Zum Einen handelt es sich dabei um ein Filtrat des Zementes Z1 mit einem pH-Wert von etwa 13,5 – im Folgenden als Zementionenlösung (ZIL) bezeichnet, das aus Zementleim mit einem w/z-Wert von 0,50 unter Vakuum abgesaugt wurde. Um zusätzlich den Einfluss des pH-Werts zu untersuchen, wurde die ZIL mit Phosphorsäure auf einen pH-Wert von 12 gebracht.

Zum Anderen wurde eine künstliche Ionenlösung (KIL) in zwei Varianten hergestellt, wobei Variante a) aus einer CH-Lösung mit $\text{pH} = 12,5$ besteht und bei Variante b) die CH-Lösung mit einer KOH/NaOH-Lösung im molaren Verhältnis 2:1 auf einen pH-Wert von 13,5 eingestellt wurde. Die Suspensionen wurden mit einer Feststoffkonzentration von etwa 0,1 hergestellt, vgl. Tab. 5-1. Als Blindprobe wurde die ZIL ohne Zusatzstoff und als Referenzprobe eine Tonmehlsuspension mit entionisiertem Wasser mit untersucht.

5.3.6 Hydratationswärmeentwicklung mittels Kalorimetrie

Zielsetzung und Eignung der Methode

Ziel der kalorimetrischen Untersuchungen war die Beschreibung der Kinetik der Portlandzementhydratation beim Zusatz der unterschiedlichen inerten Zusatzstoffe. Hierzu sollte anhand der Hydratationswärmefreisetzung der entsprechenden Zementsteine mit Zusatzstoffen im quasi-isothermen Kalorimeter der Verlauf des Hydratationsgrades $\alpha(t)$ nach Gl. (6-1) bis zu einem Zeitraum von 5 Tagen bestimmt werden. Für die Ermittlung des Hydratationsgrades zu späteren Zeitpunkten ist die Methode der quasi-isothermen Kalorimetrie nicht geeignet, da die messbare Wärmefreisetzung sehr gering ist und daher mögliche Messfehler einen großen Einfluss erlangen. Der Hydratationsgrad im späteren Alter wird über die Menge des chemisch gebundenen Wassers bestimmt, vgl. Abs. 5.3.7.

Streng genommen ist die genaue Bestimmung des Hydratationsgrades, definiert als die Menge der bereits hydratisierten Zementmenge im Verhältnis zur Ausgangsmenge des Zements, nur mit direkten Methoden, wie z.B. quantitativer Auswertung rasterelektronenmikroskopischer Bildaufnahmen oder quantitativer Röntgenbeugungsanalyse, möglich [192]. In zahlreichen Arbeiten wurde jedoch gezeigt, dass sich der Hydratationsgrad auch mittels indirekter Messmethoden, wie z.B. isothermer bzw. teiladiabatischer Kalorimetrie, der Menge des chemisch gebundenen Wassers oder dem chemischen Schwinden, hinreichend genau ermitteln lässt, zumal diese Methoden einen weitaus geringeren Aufwand erfordern als die genannten direkten Methoden. Sowohl die isotherme Kalorimetrie als auch die Glühversuche zur Ermittlung der Menge des chemisch gebundenen Wassers liefern ab einem Zementsteinalter von mehr als einem Tag sowie bis zu einem Hydratationsgrad von maximal 0,95 zuverlässige Ergebnisse, die mit denen aus direkten Messmethoden gut übereinstimmen [60, 133, 191, 192].

Bei der Ermittlung des Hydratationsgrades aus der Hydratationswärmeentwicklung mittels isothermer Kalorimetrie wird vereinfachend ein linearer Zusammenhang zwischen der Hydratationswärmeentwicklung über die Zeit und der Reaktionsrate unterstellt, wobei die Stöchiometrie der Reaktionen als konstant betrachtet wird. Insbesondere in den ersten 24 Stunden der Hydratation trifft diese Annahme nicht zu, vgl. auch Abs. 2.1 und 2.3. Die Abweichungen werden im Wesentlichen durch die sehr unterschiedlichen Wärmefreisetzungen der einzelnen Klinkerphasen bedingt, wobei besonders die schnelle und komplexe Reaktion des C_3A mit dem Sulfatträger zu einer hohen Wärmefreisetzung innerhalb der ersten 24 Stunden beiträgt. Zur besseren Interpretation der Ergebnisse im sehr jungen Alter < 24 Stunden werden die Kalorimetrieergebnisse mit den Ergebnissen des chemisch gebundenen Wassers nach 8, 16 und 24 Stunden verglichen.

Gartner et al. [67] sehen eine weitere Einschränkung der isothermen Kalorimetrie darin, dass in der Praxis so gut wie nie isotherme Bedingungen vorliegen und es bei teiladiabatischen Bedingungen zu einer zeitlich veränderten Hydratationswärmeentwicklung kommt, die unter Umständen auch eine Veränderung der Hydratationsprozesse zur Folge haben kann. Aus diesem Grund wurde das von *Nothnagel* [133] entwickelte Wärmeflusskalorimeter verwendet, bei dem größere zylindrische Probekörper zum Einsatz kommen, so dass trotz Lagerung der Proben in einem temperierten Wasserbad teil-adiabatische Bedingungen vorliegen. Da in den meisten Fällen nur geringe Temperaturunterschiede zwischen Probe und Wasserbad von maximal 5 K auftreten, kann die Methode als „quasi-isotherm“ bezeichnet werden.

Aufbau des Kalorimeters und Versuchsdurchführung

Der Aufbau des Wärmeflusskalorimeters ist in Abb. 5-5 schematisch dargestellt. Die Probe befindet sich in einem Acrylglaszylinder mit den Innenabmessungen $H \times D = 160 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ und einer Wandstärke von 5 mm in einem temperaturgeregelten Wasserbad. Aus der Differenz der Temperatur im Probenkern und der Temperatur des Wasserbads ΔT_{pwb} wird der Wärmefluss zwischen Probe und Wasserbad ermittelt. Die Zylinderwand hat dabei aufgrund der vergleichsweise niedrigen Wärmeleitfähigkeit von Acrylglas eine leicht dämmende Wirkung. Dadurch wird erreicht, dass sich innerhalb der Probe nur ein minimaler Temperaturgradient ausbildet, der in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

Die Leime wurden mit einem Rührwerk intensiv gemischt, in den Acrylglaszylinder wasserdicht eingebaut und die Messung genau 10 Minuten nach Wasserzugabe gestartet. Der Nachteil, dass die initiale Hydratationswärmeentwicklung innerhalb der ersten 10 Minuten nicht festgehalten werden kann, hat keine Auswirkungen auf die Genauigkeit der Ergebnisse für den Hydratationsgrad, da in diesem Zeitraum nur eine sehr geringe Zementmenge umgesetzt wird. Die Temperatur des Wasserbads und der Proben wurde in Abständen von 60 Sekunden aufgezeichnet. Jede Probe wurde doppelt bestimmt.

Die Untersuchungen wurden mit Wasser-/Feinstoff-Werten von 0,30, 0,40 und 0,50 bei 20 °C durchgeführt. Entsprechend variierte der effektive w/z -Wert in Abhängigkeit vom Zusatzstoffgehalt, der in den meisten Fällen $f/z = 0,05, 0,10$ und $0,20$ betrug. Nur vereinzelt wurde die Versuchsmatrix verfeinert und zusätzlich Leime mit $f/z = 0,025$ und $0,075$ untersucht.

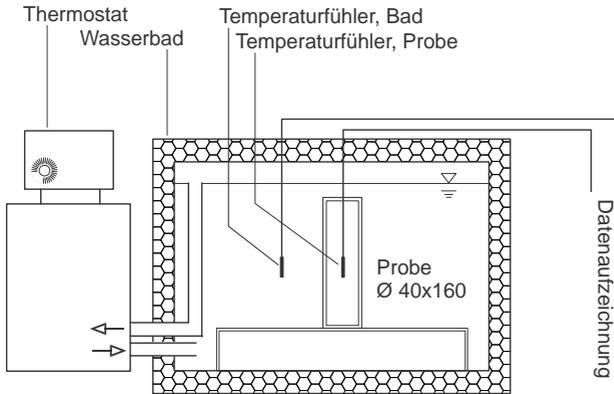


Abb. 5-5: Schematischer Aufbau des verwendeten Kalorimeters [133]

Um zusätzlich die scheinbare Aktivierungsenergie ermitteln zu können und auf diese Weise eine Aussage zur Art der Beeinflussung der Hydratationskinetik durch die Zusatzstoffe (chemisch oder physikalisch) zu ermöglichen, wurden zudem Untersuchungen bei 10 °C und 40 °C Wasserbadtemperatur durchgeführt. Die Ausgangsstoffe wurden bei den entsprechenden Temperaturen des Wasserbads vorgelagert. Die verwendeten Rezepturparameter sind in Tab. 5-1 angegeben. Die Versuchsauswertung wird in Abschnitt 6.3 erläutert.

5.3.7 Untersuchung des chemisch gebundenen Wassers

Berechnung des Hydratationsgrades aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers

Die Untersuchung der Menge des nicht verdampfenden Wassers, welche gemäß Abschnitt 2.2.3 näherungsweise mit der Menge des chemisch gebundenen Wassers gleichgesetzt werden kann, soll zum Einen dazu dienen, den Hydratationsgrad zu Hydratationszeitpunkten > 5 Tagen in Ergänzung zur Kalorimetriemethode zu bestimmen und zum Anderen eine Aussage zur Beeinflussung der Hydratationsproduktmenge durch die einzelnen Zusatzstoffe zu ermöglichen. Der Hydratationsgrad lässt sich aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers $w_n(t)$ wie folgt berechnen:

$$\alpha(t) \approx \frac{w_n(t)}{w_{n,\infty}} \leq \alpha_{max} \leq 1. \tag{Gl. (5-4)}$$

Darin ist $w_{n,\infty}$ die auf die Einheitsmenge Zement bezogene maximale Menge des nicht verdampfenden Wassers, welche beispielsweise nach Gl. (2-21) berechnet werden kann. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von *Copeland* [36] sowie *Powers und Brownyard* [139] in Tab. 2-2

werden für die Berechnung von $w_{n,\infty}$ in Anlehnung an *Nothnagel* [133] folgende Koeffizienten gewählt:

$$w_{n,\infty} = 0,23 \cdot m_{C_3S} + 0,20 \cdot m_{C_2S} + 0,48 \cdot m_{C_3A} + 0,13 \cdot m_{C_4AF}. \quad \text{Gl. (5-5)}$$

Mit den Massenanteilen der einzelnen Klinkerphasen aus Tab. A-3 ergibt sich somit ein theoretischer, maximaler Gehalt des nicht verdampfenden Wassers von $w_{n,\infty} = 0,2234$ g/g Zement. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 geschildert, wird ein vollständiger Hydratationsgrad nur dann erreicht, wenn ausreichend Wasser für die Reaktion und ausreichend Porenraum für das entsprechende Produktwachstum verfügbar ist. In Realität wird $\alpha = 1$ bei Zementstein üblicher Zusammensetzung nie erreicht, da es im Porenraum zu lokalen Unterversorgungen mit Wasser kommt bzw. das Wasser durch die dichten Produktschichten nicht bis zum verbleibenden Kern der Zementpartikel gelangen kann. Trotzdem lassen sich auch mit linearen Abminderungen des maximalen Hydratationsgrades, z.B. nach Gl. (2-22) bis Gl. (2-24) auf S. 21, sehr gute Ergebnisse erzielen [74, 133, 191].

Für versiegelte Bedingungen, wie sie bei allen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit vorliegen, ist Gl. (2-23) gut geeignet [191]. Demnach setzt sich der für eine vollständige Zementhydratation benötigte maximale w/z-Wert aus der maximalen Menge des nicht verdampfenden Wassers $w_{n,\infty}$ nach Gl. (5-5) und dem Gelwasser $w_{g,\infty} = a \cdot k \cdot w_{n,\infty}$ nach Gl. (2-15) zusammen. Mit den Massenanteilen der einzelnen Klinkerphasen aus Tab. A-3 ergibt sich nach Gl. (2-14) ein Faktor $k = 0,246$. Unter der Annahme, dass die Oberfläche der Hydratationsprodukte mit jeweils 4 physikalisch gebundenen Wasserschichten belegt ist ($a = 4$), resultiert dann $w_{g,\infty} = 0,2199$ g/g Zement. Demnach ist ein w/z-Wert von mindestens 0,4433 für eine vollständige Hydratation erforderlich. Bei kleineren w/z-Werten wird α_{\max} linear abgemindert.

Es sei angemerkt, dass die Koeffizienten für die Bestimmung des nicht verdampfenden Wassers und des Gelwassers für die einzelnen Klinkerphasen über Regressionsanalysen mit nach der Methode von *Bogue* [19] berechneten Klinkerphasengehalten ermittelt wurden. Somit müssten streng genommen für den verwendeten Zement Z1 die Klinkerphasenanteile ebenfalls mit der Methode nach *Bogue* berechnet werden, um korrekte Ergebnisse für $w_{n,\infty}$ und $w_{g,\infty}$ zu erhalten. Eine Vergleichsrechnung mit beiden Berechnungsarten ergab nahezu identische Ergebnisse für den hier verwendeten Zement.

Versuchsdurchführung

Die Leime wurden mit mittlerer Intensität gemischt, vgl. Abs. 5.2.3, und jeweils zwei Teilproben für jeden Untersuchungszeitpunkt in wasserdicht verschlossene Kunststoffbehälter mit den Abmessungen $H \times D = 70 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ gefüllt und bei 20 °C gelagert. Nach 8, 16 und 24 Stunden sowie nach 2, 7, 28, 90 und 365 Tagen wurden die Proben entnommen, jeweils zwei Scheiben aus 1/3 und 2/3 der Probenhöhe mit einer Dicke von je 10 mm herausgesägt und die Randbereiche entfernt. Auf diese Weise sollte der Einfluss einer möglichen Sedimentation und eines Randeffekts weitestgehend eliminiert werden.

Die verbliebenen Teilproben wurden auf Bruchstücke < 1 mm zerkleinert, mit der in Abschnitt 5.2.4 vorgestellten Methode getrocknet und bis zur Prüfung in einem Exsikkator in Stickstoffatmosphäre gelagert. Das Glühen erfolgte in einem Muffelofen in Normalatmosphäre bis zu einer Temperatur von 1000 °C. Die Berechnung des nicht verdampfenden Wassers erfolgte unter Berücksichtigung des Glühverlustes der Ausgangsstoffe nach Anhang 2-B.

5.3.8 Röntgenbeugungsanalysen

Zielsetzung und Methode

Die Röntgenbeugungsanalysen (XRD-Analysen) an Zementstein dienen in erster Linie der halbquantitativen Bestimmung der Calciumhydroxidmenge. Darüber hinaus liefern die Diffraktogramme Hinweise auf einen möglichen chemischen Umsatz eines Teils der Kalkstein-, Quarz- oder Tonpartikel. Die hier verwendete Auswertungsmethode erlaubt jedoch nur qualitative Aussagen.

Neben der Menge sollen auch die Veränderung der Eigenschaften der Calciumhydroxidkristalle durch die unterschiedlichen Zusatzstoffe charakterisiert werden, indem die Fläche des (001)-Peaks bei einem Winkel von ca. $18,0$ ° 2θ ins Verhältnis zur Peakbreite bzw. zur Peakhöhe gesetzt wird. Ergänzend zu den XRD-Untersuchungen wird die CH-Menge auch mittels Thermogravimetrie (TG) analysiert, vgl. Abs. 5.3.9. Die TG-Methode bietet den Vorteil, dass anders als mit der XRD-Methode auch die röntgenamorphen CH-Kristalle erfasst werden und Textureffekte keine Rolle spielen [112, 143].

Rezepturen und Versuchsdurchführung

Es wurden Leime mit Zement und ggf. Zusatzstoffen im Verhältnis $f/z = 0,10$ hergestellt, um einen möglichst deutlichen, mittels XRD detektierbaren Effekt zu erzielen. Der w/z -Wert wurde auf $0,50$ festgelegt, da aus Erfahrung entsprechende Proben auch ohne Dispergiermittel sehr homogene Eigenschaften aufweisen. Bei Zusatzstoff-/Zementmischungen ergibt sich entsprechend ein $w/(z+f)$ -Wert von $0,455$. Die eingesetzten Stoffe und die Parametervariationen sind in Tab. 5-1 angegeben. Die Proben wurden intensiv gemischt, homogenisiert und in jeweils 2 luftdicht verschließbare Kunststoffbehälter gefüllt (Doppelbestimmung). Die Behälter wurden bei einer Temperatur von 20 °C gelagert.

Nach 8 und 24 Stunden sowie nach 28 Tagen wurden jeweils Proben entnommen und nach der gleichen Methode wie bei der Bestimmung des nicht verdampfenden Wassers zerkleinert, getrocknet und bis zur Analyse in Stickstoffatmosphäre gelagert. Unmittelbar vor der Untersuchung wurden Teilproben entnommen, gemörsert, kurz an der Luft getrocknet und gemessen. Die Untersuchungen erfolgten mit dem Gerät *PW 1710* der Firma *Philips*. Die Messung der $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung wurde im Winkelbereich zwischen 5 ° 2θ und 60 ° 2θ mit einer Anregungsspannung von 40 kV bei einem Röhrenstrom von 45 mA durchgeführt. Die Messzeit betrug eine Sekunde pro Schritt, bei einem Vorschub von $0,02$ ° 2θ /Sekunde. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 6.4.1 vorgestellt.

5.3.9 Thermogravimetrische Analysen

Ziel der Untersuchungen ist die quantitative Bestimmung der CH-Menge im Zementstein zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation. Zusammen mit den Ergebnissen der XRD-Analysen soll damit eine Aussage zur Veränderung der Größe und der Morphologie der CH-Kristallite in Abhängigkeit von den zugesetzten inerten Feinstoffen ermöglicht werden. Daneben soll untersucht werden, ob bei den Kreide- und Kalksteinmehlen ein Teil des CaCO_3 durch Bildung von Monocarbonat (vgl. Abs. 3.2.2) verbraucht wird, was sich in zusätzlichen Peaks in den DTG-Kurven äußern müsste.

Prinzip und Zielsetzung

Anders als bei der XRD-Analyse werden bei der TG-Analyse auch röntgenamorphe Hydratphasen, wie z.B. ein Teil des sehr feinen CH sowie die C-S-H- und C-A-S-H-Phasen, erfasst. In Abb. 5-6 sind typische Verläufe der Entwässerungskurven für die wichtigsten Hydratationsprodukte von Zement über der Temperatur dargestellt. Die Werte sind auf die gesamte Menge des chemisch gebundenen Wassers normiert, d.h. bei dem Wert 1 ist noch das gesamte chemisch gebundene Wasser in der jeweiligen Phase vorhanden. Weitere Angaben aus der Literatur zu den Entwässerungsbereichen der einzelnen Hydratationsprodukte sowie zur Lage der entsprechenden Peaks sind in Tab. A-2 in Anhang 1 zusammengefasst.

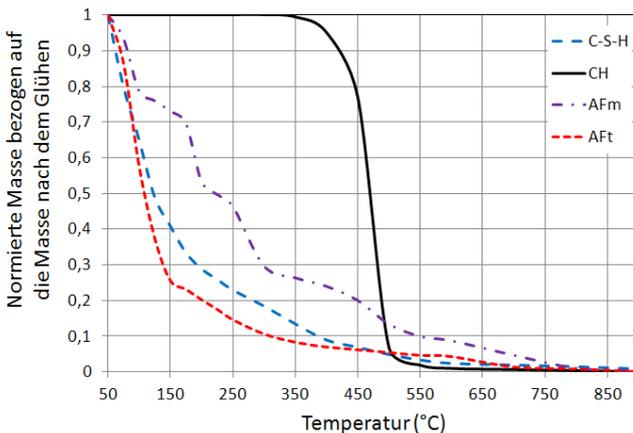


Abb. 5-6: Massenverlust der Hydratationsprodukte über die Temperatur, nach [181]

Die Entwässerung der C-S-H-, AFt- oder AFm-Phasen erfolgt über einen breiten Temperaturbereich und beginnt bereits bei Temperaturen < 100 °C. Damit ist nicht auszuschließen, dass ein Teil des chemisch gebundenen Wassers bereits während der Trocknung der Proben entweicht. Zudem wird deutlich, dass die quantitative Bestimmung der C-S-H-, AFt- oder AFm-Menge stark

erschwert oder nahezu unmöglich ist. Aus Abb. 5-6 geht weiter hervor, dass die Entwässerung von CH in einem relativ engen Temperaturbereich von etwa 350 – 550 °C stattfindet. Entsprechend lässt sich die CH-Masse gut ermitteln. Da in diesem Temperaturbereich jedoch auch weitere Hydratationsprodukte entwässern, muss die CH-Masse um den Anteil dieser Phasen korrigiert werden. Hierfür eignet sich die Auswertung mit Hilfe der Tangentenmethode im Temperaturbereich zwischen den extrapolierten Tangentschnittpunkten T_e und T_f in Anlehnung an *Hemminger und Cammenga* [77], vgl. Abb. 5-7. Die Temperaturen bei der ersten und letzten erkennbaren Masseänderung T_i und T_c sind für die Festlegung des Auswertungsbereiches weniger geeignet.

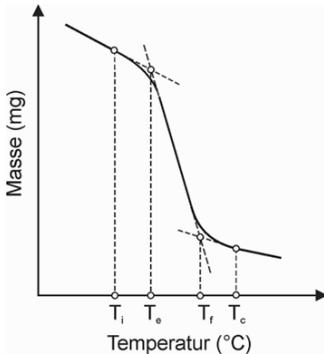


Abb. 5-7: Methode zur Ermittlung der CH-Masse bei Zementstein, in Anlehnung an [77]

Rezepturen und Versuchsdurchführung

Die TG-Analysen wurden an den gleichen Proben und unter identischen Lagerungsbedingungen wie bei den XRD-Analysen durchgeführt, vgl. Abs. 5.3.8. Um den Einfluss verschiedener Faktoren, wie z.B. Mahlfineinheit, Probenmasse, Trocknungsmethode, Heizrate und Ofenatmosphäre auf das Ergebnis zu reduzieren, wurden konstante Versuchsrandbedingungen eingehalten.

Den Proben wurde das Wasser mittels Gefriertrocknung entzogen, vgl. Abs. 5.2.4. Mehrere Teilproben wurden mit einem Mörser zerkleinert und bis zur Untersuchung in einem geschlossenen Behälter in Stickstoffatmosphäre gelagert. Die Analysen erfolgten in der Anlage *STA 409* der Firma *Netzsch* ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre. Die Proben (Einwaage ca. 150 mg) wurden von Raumtemperatur bis auf 1000 °C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt und der Masseverlust mit einer hochempfindlichen Waage bestimmt. Die Messkurven wurden um die gerätebedingte Massenänderung (Auftrieb) korrigiert. Es wurden jeweils zwei Proben untersucht. Bei Abweichungen > 3 % wurde die Messung wiederholt.

Die Berechnung der auf die Zementmasse bezogenen CH-Menge unter Berücksichtigung des Glühverlustes der Ausgangsstoffe wird in Anhang 2-C erläutert. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 6.4.2 vorgestellt.

5.3.10 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Zielsetzung und Rezepturen

Um die weiteren Versuchsergebnisse sowie die theoretischen Überlegungen zur Partikelagglomeration und -anordnung im Zementsteingefüge direkt zu belegen, wurden REM-Aufnahmen an den wichtigsten Ausgangsstoffen, den entsprechenden Leimen bzw. Suspensionen und den jungen Zementsteinen gemacht. Die Aufnahmen an den Feinstoffen im Trockenzustand dienen zur Charakterisierung der Kornform sowie des Agglomerationszustandes vor der Wasserzugabe.

Die REM-Aufnahmen an den Feinstoffsuspensionen sollen Aussagen zum Einfluss der einzelnen Feinstoffe auf die initiale Gefügestruktur ermöglichen. Die Suspensionen wurden sowohl mit entionisiertem Wasser als auch mit gesättigter CH-Lösung als flüssiger Phase hergestellt, um die Auswirkung des pH-Wertes und der Calciumionen auf den Agglomerationszustand zu beschreiben. Mit dem gewählten $w/(z+f)$ -Wert von 1,0 konnten ausreichend große Partikelabstände und Porositäten für die Beobachtung der Partikelanordnung erzielt werden. Zuletzt wurde die Gefügeausbildung nach 8 Stunden an Zementsteinen mit den entsprechenden Zusatzstoffen untersucht. Die Zementsteine wurden mit einem $w/(z+f)$ -Wert von 0,50 und einem f/z -Wert von 0,10 hergestellt, vgl. Tab. 5-1.

Probenpräparation

Die Ausgangsstoffe wurden in sehr dünnen Schichten auf ein Kohlenstoff-Pad (C-Pad) aufgetragen, angedrückt, glatt gestrichen und mit Gold besputtert. Die Feinstoffsuspensionen wurden mit einem Flügelrührer gemischt und im Anschluss intensiv geschüttelt. Unmittelbar nach der Herstellung wurde mit einer Pipette eine Teilprobe auf ein Probenglas gegeben, mit einem zweiten Glas leicht zerrieben und ein dünner Abdruck auf ein C-Pad gepresst. Die Probe wurde sofort im Hochvakuum getrocknet und anschließend bis zur Untersuchung luftdicht abgeschlossen in Stickstoffatmosphäre gelagert.

Die Zementsteine wurden als Teilprobe aus den Proben für die thermischen Analysen entnommen, vgl. Abs. 5.3.9, und auf Bruchstücke mit Abmessungen < 1 mm zerkleinert. Um ihnen das physikalisch gebundene Wasser zu entziehen, wurden die Bruchstücke sofort in Behälter mit Aceton gegeben und darin bei vollständiger Überdeckung bis zur Untersuchung gelagert. Für die weitere Präparation wurde ein Teil der Bruchstücke entnommen, weiter zerkleinert, auf ein C-Pad aufgebracht und mit Gold besputtert. Vor der REM-Analyse wurden die Proben noch einmal vakuumgetrocknet, um das verbliebene Lösungsmittel zu entfernen.

REM-Aufnahmen

Die Aufnahmen der Ausgangsstoffe im trockenen Zustand sowie die Aufnahmen der Zementsteinproben wurden in dem Gerät *JSM-6700F* der Firma *JEOL* unter Hochvakuum ($p \approx 10^{-4}$ Pa) bei einer Spannung von 2 – 15 kV durchgeführt. Der Arbeitsabstand betrug 8 – 15 mm. Aufgrund der nicht immer zu vermeidenden elektrischen Aufladungen der Proben wurden die Aufnahmen im Rückstreuelektronenmodus (BSE) im „Composition Mode“ (COMPO) gemacht. Bei

Bedarf wurde eine röntgenmikroanalytische Elementanalyse (EDX) mit einem energiedispersiven System der Firma EDAX vorgenommen, um die beobachteten Partikel chemisch/mineralogisch zu charakterisieren. Die Aufnahmen an den getrockneten Partikelsuspensionen erfolgten unter Niedrigvakuum mit dem Gerät JSM-5510 LV der Firma JEOL bei einer Spannung von 15 kV und einem Arbeitsabstand von 15 mm im Sekundärelektronenmodus (SEI).

5.3.11 Festigkeitsuntersuchungen

Um die Auswirkung der durch die Feinstoffe bedingten Gefügeveränderung auf die mechanischen Eigenschaften festzustellen, wurden die Biegezug- und Druckfestigkeiten von Zementsteinen mit 5 % und 10 % Zementersatz durch Zusatzstoffe nach 2 und 28 Tagen untersucht. Um Sedimentationserscheinungen und Inhomogenitäten weitestgehend zu vermeiden, wurde ein konstanter $w/(z+f)$ -Wert von 0,40 gewählt, vgl. Tab. 5-1 und Abs. 5.2.2. Entsprechend erhöht sich der w/z -Wert auf 0,421 bei 5 % bzw. 0,444 bei 10 % Zementersatz durch Zusatzstoffe.

Es wurden je drei Prismen mit den Abmessungen 40 mm x 40 mm x 160 mm hergestellt, nach 2 Tagen ausgeschalt und entweder direkt geprüft oder in mehreren Folienlagen eingeschweißt und versiegelt gelagert. Bei der Herstellung der Leime wurde kein Fließmittel verwendet, schwer verarbeitbare Leime wurden stattdessen intensiver verdichtet. Zu jedem Untersuchungszeitpunkt wurde eine Teilprobe für die Porosimetrieanalysen entnommen, vgl. Abs. 5.3.12.

Ergänzend dazu wurden an ausgesuchten Zusatzstoff-/Zementmischungen mit 5 % Zementersatz durch Zusatzstoffe Untersuchungen der Biegezug- und Druckfestigkeit von Mörteln nach 2 und 28 Tagen durchgeführt. Damit sollte eine Aussage zur Auswirkung der Stoffe bei Anwesenheit von Gesteinskörnung ermöglicht sowie ein Zusammenhang zwischen Zementstein- und Mörteldruckfestigkeit hergestellt werden. Die Mörtel wurden nach DIN EN 196-1 [N2] hergestellt und gelagert. Der $w/(z+f)$ -Wert von 0,50 wurde konstant gehalten, so dass sich der effektive w/z -Wert bei Anwesenheit von Zusatzstoffen verringert.

5.3.12 Porosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie

Zielsetzung und Prinzip

Die Veränderung der Porosität und der Porenradialverteilung von Zementstein durch die Zugabe der unterschiedlichen Zusatzstoffe wurde mittels Quecksilberdruckporosimetrie (Hg-Porosimetrie) analysiert. Die Methode basiert auf der Annahme zylindrischer Kapillarporen, wobei das Quecksilber mit zunehmendem Druck in immer feinere Poren eindringen kann. Der Zusammenhang lässt sich mit der Washburn-Gleichung wie folgt beschreiben:

$$r = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{p} \quad \text{Gl. (5-6)}$$

Mit: r Radius der zylindrischen Kapillarpore [m]
 σ Oberflächenspannung der Flüssigkeit (Hg) [N/m]
 θ Randwinkel Feststoff/Flüssigkeit [grad]
 p Wirksamer Druck [Pa]

Bei den Messungen wurde ein maximaler Hg-Druck von 240 MPa eingestellt, was bei einer Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0,48 N/m und einem Kontaktwinkel von $141,3^\circ$ nach Gl. (5-6) einem Kapillarporenradius von 3,83 nm entspricht. Nach oben wird der Porenradienbereich durch einen benötigten Mindestdruck begrenzt. Mit der hier verwendeten Anlage werden Porenradien zwischen 3,83 nm und $52 \mu\text{m}$ erfasst.

Es ist bekannt, dass die Ergebnisse der Hg- porosimetrie nicht mit den realen Porenradien übereinstimmen. Neben der Idealisierung der Porenstruktur (zylindrische Poren) ist dies auch auf den sogenannten Flaschenhalseffekt, das Nicht-Erfassen von Poren außerhalb des Messbereichs und geschlossener Poren sowie auf die Gefügezerstörung durch den hohen Hg-Druck zurückzuführen [46, 116, 131, 133, 181]. Zudem kann die Probentrocknung zu abweichenden Ergebnissen führen. Je nach Probekörperabmessung und Art der Trocknungsmethode wird ein unterschiedlicher Anteil der Kapillarporen geleert, was einerseits zur Folge hat, dass ein unterschiedlicher Porenanteil von dem Quecksilber erreicht wird und andererseits eine irreversible Gefügeveränderung in unterschiedlichem Ausmaß stattfinden kann, vgl. Abs. 5.2.4. Da alle Proben unter den gleichen Randbedingungen präpariert und analysiert wurden, hat ein Relativvergleich trotz der genannten Unzulänglichkeiten der Methode Aussagekraft.

Für die Hg- porosimetrieanalysen wurden Teilproben aus den Zementsteinprismen für die Festigkeitsuntersuchungen (vgl. Abs. 5.3.11) entnommen, in Würfel mit Kantenlängen von 1 cm gesägt und mit der in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Methode mindestens 5 Tage lang getrocknet. Die Untersuchungen erfolgten an jeweils 3 Würfeln. Bei größeren Unregelmäßigkeiten in der Porenradienverteilung wurde der Versuch wiederholt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 6.4.3 vorgestellt. Aufgrund der geringen Aussagekraft wird auf die Vorstellung der Ergebnisse der Porositätsanalysen an Mörtel verzichtet.

6 Untersuchungsergebnisse

6.1 Eigenschaften der Ausgangsstoffe

6.1.1 Chemische und physikalische Eigenschaften der Ausgangsstoffe

Zement

Für die Untersuchungen wurde ein Portlandzement CEM I 42,5 R (Z1) mit einer Mahlfeinheit von $3.373 \text{ cm}^2/\text{g}$ (*Blaine*) und folgender Zusammensetzung verwendet: 56,4 % C_3S , 18,6 % C_2S , 9,9 % C_3A und 6,9 % C_4AF . Die spezifische Oberfläche nach *BET* beträgt $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ und die mittlere Partikelgröße aus Lasergranulometrie $12,90 \text{ }\mu\text{m}$. Weitere Angaben zur Zusammensetzung und den Eigenschaften des Zements sind Tab. A-3 in Anhang 3-A zu entnehmen. Eine REM-Aufnahme der Zementpartikel ist in Abb. A-5, Anhang 3-C abgebildet. Die Probenpräparation und die Durchführung der REM-Aufnahmen wird in Abschnitt 5.3.10 erläutert.

Kreide- und Kalksteinmehle – Überblick

Aufgrund ihrer großen Bedeutung als Betonzusatzstoff sowie als Hauptkomponente von Zement wurden die Untersuchungen an 4 unterschiedlichen Kreide- bzw. Kalksteinmehlen durchgeführt, wobei die Ausgangsstoffe aus 3 unterschiedlichen geologischen Formationen (Steinbrüchen) stammen. Die Stoffe wurden so ausgewählt, dass sie sich in der chemischen Zusammensetzung sowie in der Härte, der Kornform und der Kornporosität deutlich unterscheiden. Bei der Wahl der Stoffe wurde zudem auf eine hohe Feinheit Wert gelegt.

Tab. 6-1: Chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Zusatzstoffe

Chemische Zusammensetzung											
	K1	K2	K3	K4	Q1	Q2	Q3	T1	T2	F1	S1
SiO_2 [M.-%]	6,5	6,5	0,4	< 0,3	99	99	98,5	68	46,4	54,1	98
Al_2O_3 [M.-%]	1,5	1,5	0,1	0,1	0,3	0,3	1,0	24	36,4	24,4	0,3
CaCO_3 [M.-%]	90	90	98,2	99,2	-	-	-	-	-	-	-
MgCO_3 [M.-%]	0,8	1,0	0,8	0,3	-	-	-	-	-	-	-
Glühverlust [M.-%]	41,0	40,8	43,6	43,6	0,2	0,2	0,5	7,7	12,4	4,4	0,8
Physikalische Eigenschaften											
Rohdichte [g/cm^3]	2,70	2,70	2,70	2,70	2,65	2,65	2,65	2,69	2,68	2,29	2,20
Spezif. Oberfläche nach <i>BET</i> [m^2/g]	5,5	5,4	1,4	4,0	0,6	0,9	16,0	18,4	15,7	1,4	20,4
d_{50} Lasergranul. [μm]	3,4	2,4	5,4	1,9	20,6	11,1	3,7	4,0	5,3	7,9	$0,17^{2)}$
d_{50} Schalld.-sp. ¹⁾ [μm]	(0,60)	(1,86)	4,39	(0,26)	-	-	0,40	0,22	0,52	-	0,36

¹⁾ Messverfahren wahrscheinlich ungeeignet für die Stoffe K1, K2 und K4; Erläuterung vgl. Abs. 6.1

²⁾ Herstellerangabe, da mit der verwendeten Lasergranulometriemethode nicht sinnvoll zu bestimmen

Kreidemehle K1 und K2

Für die Untersuchungen wurden zwei Kreidemehle aus der Söhlder Formation gewählt, die sich lediglich in der Mahlfeinheit unterscheiden (K1 und K2). Die beiden Mehle K1 und K2 stammen aus gemeinsamer Mahlung und wurden durch Sichtung getrennt. Die Korngrößenverteilungen sind in Abb. 6-1 abgebildet, die dazu gehörenden Verteilungsbreiten sind in Abb. A-1 a) und b) in Anhang 3-B zu finden. Aus Tab. 6-1 geht hervor, dass das Mehl K2 einen geringeren mittleren Partikeldurchmesser d_{50} (Lasergranulometrie) und damit eine höhere Feinheit aufweist als K1.

Dagegen resultiert aus Schalldämpfungsspektrometriemessungen ein umgekehrtes Verhältnis der d_{50} -Werte. Wie in Abschnitt 5.3.3 begründet wurde, werden die Ergebnisse der Schalldämpfungsspektrometriemessungen eher durch die Primärpartikel bestimmt, während mittels Lasergranulometrie sowohl die Primärpartikel als auch deren Agglomerate erfasst werden. Somit weist das Kreidemehl K1 tatsächlich feinere Primärpartikel auf als K2, was mittels Lasergranulometrie nicht zu erkennen ist. Dabei ist unklar, welcher d_{50} -Wert eher mit den Auswirkungen auf die makroskopischen Betoneigenschaften korreliert, da zwar ein Teil der Agglomerate durch Scherkräfte, die z.B. durch die Reibung der Sandkörner eingebracht werden, zerstört wird, aber ein Teil der Primärpartikel immer noch in Agglomeraten vorliegt und somit nur die äußere Oberfläche der Agglomerate wirksam wird.

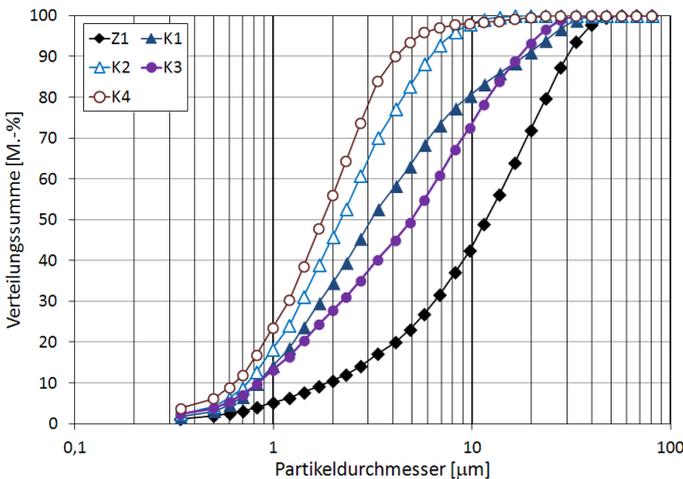


Abb. 6-1: Korngrößenverteilungen der Kreide- und Kalksteinmehle im Vergleich zum Zement

Hier wird ein allgemeines Problem bei der granulometrischen Charakterisierung von hochfeinen Partikelsystemen deutlich: Die in der Zementtechnologie übliche Methode der Lasergranulometrie sowie die Ermittlung der spezifischen Oberfläche mit dem *Blaine*-Verfahren sind für sehr feine Stoffsysteme nicht gut geeignet, da sie keine Aussagen über die Primärpartikel in agglomer-

rierten Partikelsystemen liefern bzw. aufgrund der den Messverfahren zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen (Strömungswiderstand und Lichtbeugung) allgemeinen Beschränkungen unterliegen. In der vorliegenden Arbeit werden die granulometrischen Eigenschaften der Stoffe daher sowohl über die mittleren Partikeldurchmesser d_{50} aus Lasergranulometrie und Schalldämpfungsspektrometrie als auch über die spezifische Oberfläche nach *BET* charakterisiert.

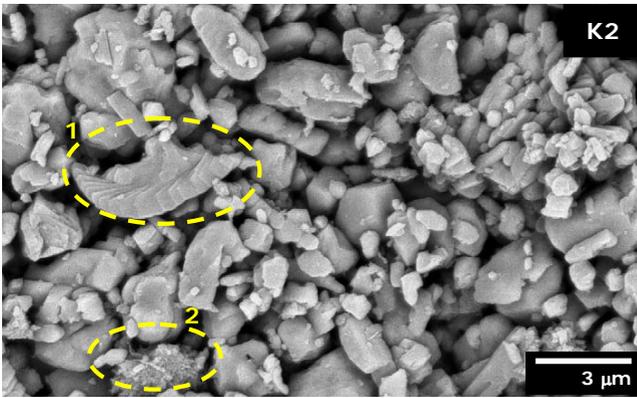
Die absoluten Werte für den mittleren Partikeldurchmesser von K1 und K2 aus Schalldämpfungsspektrometriemessungen in Tab. 6-1 sind fraglich, da die Kornporosität und die geringe Härte der Partikel dazu führt, dass die Ultraschallwellen anders gedämpft werden als bei nicht porösen Stoffen mit größerer Härte, vgl. Abs. 5.3.3 und Abs. 6.1. Trotzdem besteht ein klarer Zusammenhang zwischen den d_{50} -Werten aus Schalldämpfungsspektrometrie und den Primärpartikeldurchmessern. Aus Tab. 6-1 geht weiter hervor, dass die Stoffe K1 und K2 eine sehr hohe spezifische Oberfläche nach *BET* von etwa $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen, die nicht mit dem mittleren Partikeldurchmesser aus Lasergranulometrie oder Schalldämpfungsspektrometrie korreliert. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls auf die für Kreiden typische Kornporosität zurückzuführen.

In Abb. 6-2 a) ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Kreidemehls K2 zu sehen, welche auch als repräsentativ für K1 betrachtet werden kann, da sich die Stoffe nur in der Feinheit unterscheiden. Weitere Aufnahmen zu den Ausgangsstoffen sind in Anhang 3-C, Abb. A-6 bis Abb. A-8 zu finden. Die Kreidepartikel weisen im Vergleich zu Kalksteinpartikeln weichere Kanten auf und bestehen häufig aus Bruchstücken von Coccolithen (Markierung 1 in Abb. 6-2). Zudem sind stark verwitterte quarzitische Partikel zu erkennen (Markierung 2 in Abb. 6-2), die neben den Coccolithen und anderen Fazies zu der hohen spezifischen Oberfläche von K1 und K2 beitragen könnten. Der gliederartige Aufbau der Coccolithen könnte zu der Diskrepanz zwischen den d_{50} -Werten aus unterschiedlichen Messverfahren beitragen, da die Ultraschallwelle möglicherweise nicht von der Gesamtstruktur, sondern von den einzelnen Gliedern gedämpft wird.

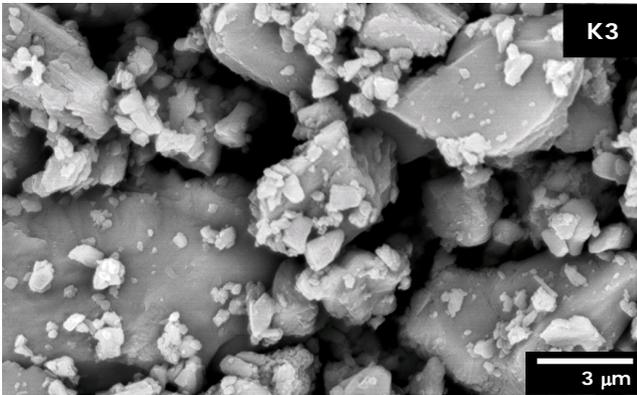
Kalksteinmehle K3 und K4

Neben den beiden Kreidemehlen wurden zwei Kalksteinmehle K3 und K4 aus unterschiedlichen geologischen Formationen eingesetzt. Beide Stoffe weisen einen sehr hohen CaCO_3 -Gehalt von etwa 99 % auf, vgl. Tab. 6-1. Das Kalksteinmehl K3 wird aus Kalksteinen des Devons (Briloner Sattel) hergestellt und besitzt eine hohe Kornfestigkeit. Das Kalksteinmehl K4 wird aus den oberen Felsenkalken des Weißjura (Epsilon-Malm) nördlich von Ulm gewonnen. Typische Kornformen beider Stoffe sind in Abb. 6-2 b) und c) sowie in Anhang 3, Abb. A-6 c) bis f) zu sehen.

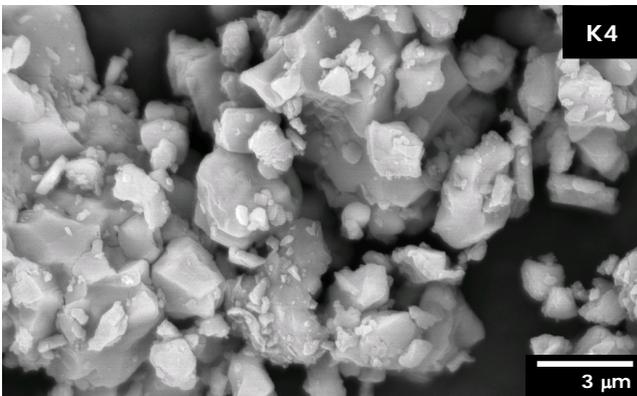
Die spezifische Oberfläche nach *BET* von K3 ist im Vergleich zu den anderen Kreide- bzw. Kalksteinmehlen deutlich kleiner, was mit der geringeren Mahlfeinheit (d_{50} -Wert aus Lasergranulometrie) und der sehr geringen Kornporosität zu erklären ist. Ein Beleg hierfür ist auch der vergleichsweise hohe d_{50} -Wert aus Schalldämpfungsspektrometriemessungen in Tab. 6-1, der anders als bei K1, K2 und K4 nicht sehr stark von dem d_{50} -Wert aus Lasergranulometrie abweicht. Dies deutet auch auf eine geringere Partikelagglomeration in wässrigen Suspensionen hin. Die Korngrößenverteilungen aus Lasergranulometriemessungen der beiden Kalksteinmehle sind ebenfalls in Abb. 6-1 und die Verteilungsdichten in Abb. A-1 c) und Abb. A-2 a) in Anhang 3-C abgebildet.



a)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 µm



b)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 µm



c)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 µm

Abb. 6-2: REM-Aufnahmen der Kreide- und Kalksteinmehle K2, K3 und K4

Quarzmehle

Die verwendeten Quarzmehle wurden aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch unterschiedliche Mahlverfahren hergestellt, wobei es sich um vollständig kristalline, quarzische Gesteine handelt. Die Quarzmehle Q1, Q2 und Q3 weisen die gleiche Dichte auf und unterscheiden sich lediglich in ihrer Mahlfeinheit, vgl. Tab. 6-1. Während die Mahlfeinheit der Quarzmehle Q1 und Q2 im üblichen Bereich liegt, handelt es sich bei Q3 um ein extrem fein aufgemahlenes Quarzmehl (Mikroquarz), das aufgrund der hohen Stoffkosten bislang nicht in zementgebundenen Baustoffen eingesetzt wird.

Das Quarzmehl Q2 weist eine dem Zement Z1 sehr ähnliche Korngrößenverteilung auf, vgl. Abb. 6-3. Dies äußert sich in einem nahezu gleichen d_{50} -Wert aus Lasergranulometrie (11,1 μm i. Vgl. zu 12,9 μm bei Z1) und der gleichen spezifischen Oberfläche nach BET von 0,9 m^2/g . Da Quarze bei geringen bis mittleren spezifischen Oberflächen als inert gelten (vgl. Abs. 3.2.2), war zu erwarten, dass sich der Verdünnungseffekt bei Zementaustausch gegen Q2 sehr gut charakterisieren lässt. Die Untersuchungen wurden außerdem mit einem gröberen Quarzmehl Q1 ($d_{50} = 20,6 \mu\text{m}$) durchgeführt, um bessere Aussagen zum Einfluss der Mahlfeinheit zu ermöglichen. Die Korngrößenverteilungen beider Stoffe lassen sich gut mittels Lasergranulometrie ermitteln, so dass auf Schalldämpfungsspektrometriemessungen verzichtet wurde.

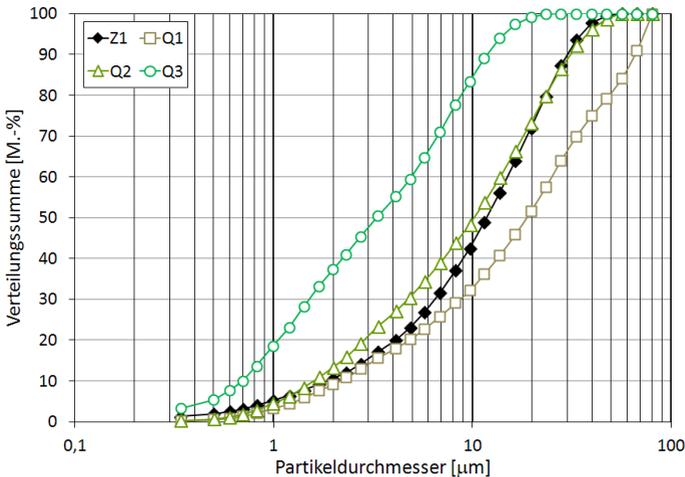
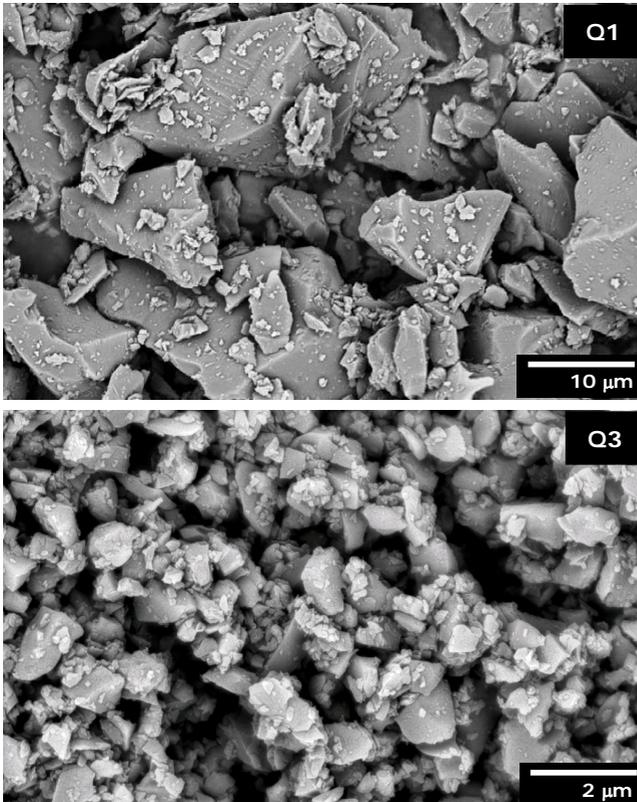


Abb. 6-3: Korngrößenverteilungen der Quarzmehle im Vergleich zum Zement

In Abb. 6-4 a) und Abb. A-7 a) in Anhang 3-C sind beispielhafte REM-Aufnahmen von Q1-Partikeln gezeigt. Die Partikel weisen die für Quarz typischen, glatten Oberflächen mit gelegentlichen Texturen eines muschelartigen Bruchs auf und besitzen eine gedrungene Kornform mit geraden Kanten und ebenen Bruchflächen.

6 Untersuchungsergebnisse

Die Korngrößenverteilung des hochfeinen Quarzmehls Q3 bildet nicht allein die Primärpartikel, sondern auch deren Agglomerate ab. Hierauf deutet auch die bimodale Verteilungsdichte in Abb. A-3 c) in Anhang 3-C hin, welche auf ein „wahres“ Maximum der Primärpartikelverteilung bei etwa 1,5 μm schließen lässt, während das zweite Maximum bei ca. 9 μm mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Agglomerate bedingt wird. Die REM-Aufnahmen in Abb. 6-4 b) verdeutlichen die sehr geringen Partikeldurchmesser des Mikroquarzes Q3. In Anhang 3-C, Abb. A-7 c) ist zudem ein sehr kompaktes Agglomerat aus Q3-Partikeln zu erkennen, das während des Mahlvorgangs entstanden sein muss und häufig anzutreffen ist. Damit lässt sich auch der sehr geringe mittlere Partikeldurchmesser aus Schalldämpfungsspektrometrie von 0,40 μm erklären, während mittels Lasergranulometrie ein d_{50} -Wert von 3,70 μm gemessen wurde, vgl. Tab. 6-1. Zum Teil lässt sich die Abweichung auch mit der allgemeinen schlechten Eignung der Lasergranulometriemethode für die Bestimmung von Partikelgrößen $< 1 \mu\text{m}$ erklären.



a)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 60 μm

b)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 12 μm

Abb. 6-4: REM-Aufnahmen der Quarzmehle Q1 und Q3

Tonmehle

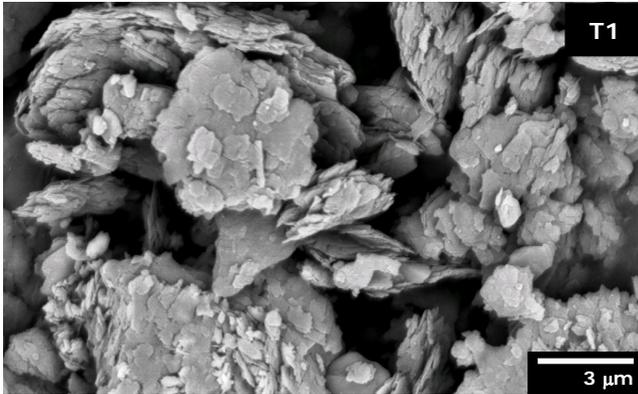
Tonmehle werden selten gezielt als Betonzusatzstoffe eingesetzt, da sie häufig die Verarbeitbarkeit und die Festigkeit des Betons beeinträchtigen, vgl. Abs. 3.5.2. In mehreren Arbeiten konnte jedoch ein positiver Einfluss unbehandelter Tonmehle auf die Hydratationskinetik und die Gefügestruktur von Zementstein und Mörtel festgestellt werden, ohne dass die Mehle zu den üblichen Nachteilen im Hinblick auf die Festigkeit und die Dauerhaftigkeit führten [25].

Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit der Einfluss von zwei geeigneten Tonmehlen auf die Hydratationskinetik und die Gefügestruktur untersucht. Als geeignet werden Tonmehle ohne quellende Bestandteile betrachtet, die bereits bei geringen Mengen einen großen Einfluss auf die Rheologie (Kohäsion, Viskosität) und die Hydratationskinetik ausüben, ohne die Festigkeit deutlich zu verringern.

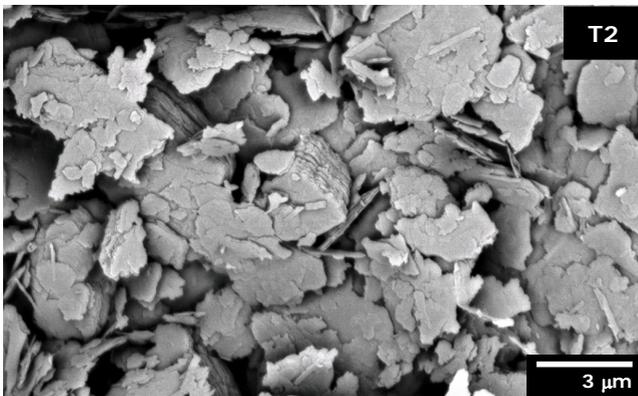
In [122] wurde ein Tonmehl gefunden, das diese Bedingungen sehr gut erfüllt. Dabei handelt es sich um ein Mineralgemisch aus nicht quellenden Tonmineralen und Quarz mit etwa folgender Zusammensetzung: 45 % Kaolinit, 20 % Glimmer (Illit/Muskovit) und 35 % Quarz. Das Rohmaterial für das Tonmehl entstammt aus mehreren Tongruben der Westerwälder Tonlagerstätten und wird in Mischbetten homogenisiert. Um den Einfluss der mineralogischen Eigenschaften zu erfassen, wurde neben diesem Tonmehl (T1) zum Vergleich ein reines Kaolinmehl (T2) aus einer anderen Lagerstätte eingesetzt, das aufgrund seiner Reinheit für die keramische Industrie geeignet und damit für eine Anwendung im Beton wirtschaftlich weniger attraktiv ist.

Die Korngrößenverteilungen der beiden Tonmehle sind in Abb. 6-6 abgebildet, die Verteilungsdichten in Abb. A-2 b) und c) in Anhang 3-B. Bei Betrachtung der d_{50} -Werte aus Lasergranulometrie wird deutlich, dass sich auch hier die wahren Korngrößen mittels Lasergranulometrie nicht bestimmen lassen, da es sich um besonders hochfeine Stoffe handelt, wie die spezifischen Oberflächen nach BET von 18,4 m²/g (T1) bzw. 15,7 m²/g (T2) sowie der mittlere Partikeldurchmesser aus Schalldämpfungsspektrometrie von 0,22 µm (T1) und 0,52 µm (T2) in Tab. 6-1 zeigen. Die Tonmehle weisen trotz des agglomerierten Zustands (vgl. REM-Aufnahmen in Abb. 6-5 und in Anhang 3-C, Abb. A-8) keine bimodale Verteilung auf. Dies deutet darauf hin, dass neben den bereits genannten Problemen der Lasergranulometrie auch die sehr unregelmäßige Kornform der Tonpartikel (dünne, hexagonale Plättchen) zu den unzulänglichen Ergebnissen der Lasergranulometrie beiträgt. So fanden *Konert und Vandenbergh* [103], dass die Durchmesser von Tonpartikeln aus Lasergranulometriedaten gegenüber denen aus Sedimentationsanalysen bei $d > 2 \mu\text{m}$ etwa vierfach und bei $d < 2 \mu\text{m}$ etwa achtfach zu grob bestimmt werden.

Es ist anzunehmen, dass die Ergebnisse im vorliegenden Fall bei der Lasergranulometrie um ähnliche Größenordnungen falsch bestimmt werden. Die REM-Aufnahmen zeigen zudem, dass die Tonpartikel im Trockenzustand zu einem Teil in voluminösen und zu einem anderen Teil in sehr kompakten Agglomeraten vorliegen. Die bei T1 vorhandenen Quarzpartikel bilden die grobe Fraktion und sind vollständig von Tonplättchen belegt. Die Kaolinitplättchen in T2 sind größtenteils in Schichtstrukturen wiederzufinden (Platte-Platte-Kontakte [86]).



a)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm



b)
COMPO-Modus
5 kV
Bildbreite 20 μm

Abb. 6-5: REM-Aufnahmen der Tonmehle T1 und T2

Silikastaub und Flugasche

Zum Vergleich werden in den meisten Untersuchungen zusätzlich eine handelsübliche Steinkohlenflugasche (Kraftwerk Scholven) und ein Silikastaub eingesetzt. Die Stoffdaten sind in Tab. 6-1 aufgeführt. Die Korngrößenverteilung der Flugasche aus Lasergranulometrie ist in Abb. 6-6 und in Abb. A-4 in Anhang 3-B abgebildet.

Bei dem hochfeinen Silikastaub waren mittels Lasergranulometrie keine zuverlässigen Messungen möglich, da sich die Silikastaubpartikel in entionisiertem Wasser trotz intensiver Ultraschallbehandlung nicht gut dispergieren ließen. Aus den in Abschnitt 5.3.1 genannten Gründen wurde auf stärker benetzende Flüssigkeiten, wie z.B. Ethanol oder Isopropanol, verzichtet. Stattdessen wird der d_{50} -Wert aus Herstellerangaben ($d_{50} = 0,17 \mu\text{m}$) verwendet, vgl. Tab. 6-1.

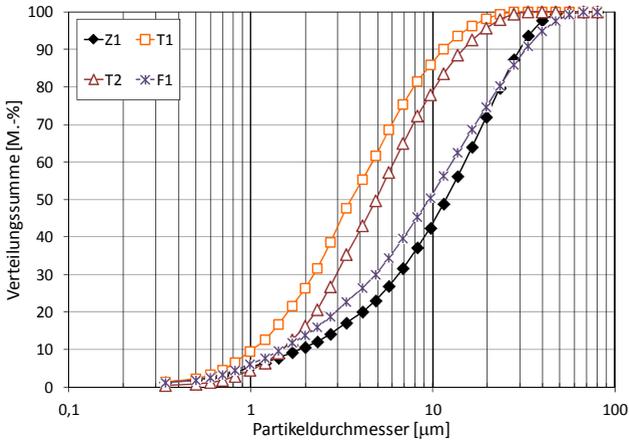


Abb. 6-6: Korngrößenverteilungen der Tonmehle und der Flugasche im Vergleich zum Zement

Wasser und Fließmittel

Um möglichst reale Bedingungen zu gewährleisten, wurde für die Herstellung der Suspensionen, Leime und Mörtel in der Regel Leitungswasser mit einer Leitfähigkeit von etwa 160 $\mu\text{S}/\text{cm}$ verwendet. Für einige Untersuchungen, bei denen die Ionenkonzentrationen in der flüssigen Phase einen großen Einfluss haben, wie z.B. bei der Bestimmung der Löslichkeit oder des Zetapotenzials, wurde entionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit $< 2 \mu\text{S}/\text{cm}$ verwendet.

Auf die Verwendung von Fließmittel wurde im Allgemeinen verzichtet, da diese einen zu großen Einfluss auf die Hydratationskinetik haben, so dass Aussagen zur Wirkung der Feinstoffe deutlich erschwert werden. Dabei besteht die Gefahr, dass die Partikel – anders als in der Praxis üblich – nicht hinreichend dispergiert werden und somit unter Umständen nicht die gesamte Wirkung entfalten können. In Einzelfällen wurde daher PCE-Fließmittel zugegeben, um bestimmte Effekte, z.B. deren Einfluss auf die Hydratationskinetik oder auf die initiale Packungsdichte, zu verdeutlichen, vgl. Tab. 5-1. Zudem musste bei Rezepturen mit niedrigen w/z -Werten und hochfeinen Stoffen, wie z.B. bei Leimen und Mörteln mit Tonmehl oder Silikastaub und einem $w/(z+f)$ -Wert von 0,30, PCE-Fließmittel hinzugegeben werden, um eine ausreichende und mit den anderen Mischungen vergleichbare Verarbeitbarkeit zu erzielen.

6.1.2 Oberflächenladung und Zetapotenzial

Bevor die Zetapotenziale der untersuchten Zement- und Zusatzstoffpartikel vorgestellt werden, werden zunächst die Ursachen für die elektrischen Ladungen der unterschiedlichen mineralischen Oberflächen kurz erläutert, da das Zetapotenzial der Partikel in wässrigen Feinstoff Suspensionen neben der Art und der Konzentration der gelösten Ionen auch wesentlich von der Oberflächenladung der Partikel bestimmt wird, vgl. Abs. 4.3.

Oberflächenladung von Zusatzstoffen in hochalkalischer Umgebung

Mineralische Partikeloberflächen können aus unterschiedlichen Gründen eine elektrische Ladung aufweisen, so z.B. durch Ionisation (Dissotiation von Oberflächengruppen), Fehlstellen im Kristallgitter, Ionenaustausch oder spezifische Adsorption von Ionen aus der Lösung. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 4.4.2 resultiert die Oberflächenladung von Zementpartikeln im Wesentlichen aus der Dissotiation von Oberflächengruppen. Zudem ist die Adsorption bzw. Desorption von Protonen (Protonisierung bzw. Deprotonisierung) auf oxidischen Oberflächen für die pH-Wert-abhängige Veränderung der Oberflächenladung verantwortlich [110], wobei die Veränderung der Oberflächenladung ebenso durch Adsorption von OH⁻-Gruppen zustande kommen kann. Im hochalkalischen Bereich weisen oxidische Oberflächen aufgrund des Überschusses an OH⁻-Ionen eine negative Oberflächenladung auf.

Je nach Art der Minerale wird die Oberflächenladung durch verschiedene weitere Faktoren beeinflusst. So kommt es im pH-neutralen Bereich bei silikatischen Grenzflächen in wässrigen Lösungen aufgrund der beiden freien Ladungsplätze des Siliziumatoms zur Adsorption eines Protons, vgl. Abb. 6-7 a). Da bei diesem Vorgang eine OH⁻-Gruppe frei wird, spricht man von einem Elektronengeber. Dagegen erfolgt unter gleichen Bedingungen an aluminatischen Grenzflächen eine Adsorption von OH⁻-Ionen unter Freisetzung eines Protons, vgl. Abb. 6-7 b) (Protonengeber). Gemäß der Definition von *Lyklema* [121] werden diese Ionen der Oberflächenladung zugeordnet, während andere spezifisch adsorbierte Ionen der *Stern*-Schicht bzw. der diffusen Schicht zuzuordnen sind. Daneben sind auch weitere Definitionen der Oberflächenladung möglich [110].

Die Folge ist ein sehr unterschiedliches Verhalten der Oberflächen bei Veränderung des pH-Werts. So liegt der Ladungsnullpunkt von SiO₂ bei pH = 2 und der von Al₂O₃ bei pH = 9 [110]. Oberhalb des Ladungsnullpunktes sind die Oberflächen aufgrund des Überschusses an OH⁻-Ionen negativ geladen. Wie bereits in Abschnitt 4.4.2 erläutert, kann es durch spezifische Adsorption von Calciumionen an den negativ geladenen Oberflächen zu einer Umkehr des Vorzeichens der *Stern*-Schicht und damit auch des Zetapotenzials kommen.

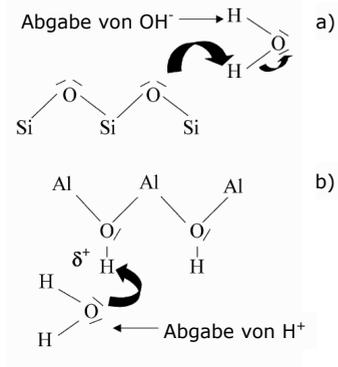


Abb. 6-7: Reaktionen zwischen Wassermolekülen und silikatischen bzw. aluminatischen Oberflächen [100]

Bei carbonatischen Mineralen sind die Zusammenhänge zwischen Ionenart und -konzentration in der Lösung sowie dem pH-Wert und der Oberflächenladung weitaus komplexer, da neben der Ad- bzw. Desorption von Protonen oder OH⁻-Gruppen die Mengen der gelösten Carbonationen (HCO₃⁻, CO₃²⁻) und Calciumionen (Ca²⁺) eine entscheidende Rolle spielen [34]. Die Wechselwirkungen dieser Ionen mit den Calciumcarbonatoberflächen sind sehr dynamisch und haben die Bildung verschiedener Oberflächengruppen, wie z.B. CO₃H, CO₃⁻, CO₃Ca⁺, CaOH₂⁺, CaOH, CaO⁻, CaCO₃H und CaCO₃⁻, zur Folge, welche wiederum die Oberflächenladung bestimmen [34].

Trotz dieser bislang nicht vollständig bekannten Zusammenhänge und dem Einfluss zusätzlicher Faktoren, wie z.B. organischen Verunreinigungen oder dem Magnesiumgehalt, kann auch bei Calciumcarbonaten aufgrund des OH⁻-Überschusses im hochalkalischen Bereich von einer negativen Oberflächenladung ausgegangen werden. Wie bereits bei den oxidischen Mineralen kann es auch hier zu einer Umladung durch spezifische Adsorption von Calciumionen kommen.

Zetapotenzial von Zementsuspensionen

In Tab. 6-2 sind die Ergebnisse der mittels Schalldämpfungsspektrometrie bestimmten mittleren Partikeldurchmesser sowie die Zetapotenziale von Zementsuspensionen mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen angegeben. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass bei Zementleimen mit praxisüblichen w/z-Werten ≤ 0,65 (Φ ≥ 0,33) die Feststoffkonzentration einen erheblichen Einfluss auf das Zetapotenzial ausübt. Entsprechend lassen sich keine Absolutwerte, sondern nur auf eine bestimmte Feststoffkonzentration bezogene Werte für das Zetapotenzial eines Zementes angeben. Ähnliche Ergebnisse erzielten auch *Leung und Taylor* [113]. Wie aus Abschnitt 4.4.2 hervorgeht, kann das positive Zetapotenzial bei niedrigen Feststoffkonzentrationen in Tab. 6-2 sowohl durch die ersten Hydratationsprodukte als auch durch eine Umladung der Oberflächen durch spezifische Calciumionenadsorption zustande kommen. Eine eindeutige Zuordnung der Ursachen ist jedoch nicht möglich.

Als Ursache für den Zusammenhang zwischen dem Zetapotenzial und der Feststoffkonzentration wird die Zunahme der Korn-zu-Korn-Kontakte vermutet, welche zu einer geringeren Beweglichkeit der Partikel beiträgt, vgl. auch Abs. 5.3.3. Entsprechend werden die Partikelgrößen überschätzt und – da diese in die Berechnung des Zetapotenzials mit eingehen – das Zetapotenzial falsch berechnet. Eine weitere wesentliche Ursache ist die Komprimierung der elektrischen Doppelschicht bei starker Annäherung der Partikel, wodurch sich die Lage der Gesamtpotenzialkurve und somit auch das Zetapotenzial verändert, vgl. Abs. 4.4.1.

Tab. 6-2: Ergebnisse der Elektroakustik- und Schalldämpfungsspektrometrie (Zementsuspensionen mit und ohne Zusatzstoffe)

	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1+K1	Z1+K2	Z1+O3	Z1+T1	Z1+S1
Feststoffkonzentration Φ [%]	10	20	30	40	20	20	20	20	20
Mittlere Partikelgröße d ₅₀ [µm]	18,7	23,0	27,9	34,6	22,6	22,9	23,0	23,1	23,1
Zetapotenzial [mV]	7,3	3,4	-2,6	-6,6	-2,6	-3,9	8,0	-13,3	7,9

6 Untersuchungsergebnisse

Aufgrund der Erkenntnisse zum Einfluss der Feststoffkonzentration auf das Zetapotenzial sowie aus verarbeitungstechnischen Gründen wurde für die weiteren Untersuchungen eine eher niedrige Feststoffkonzentration $\Phi = 0,20$ gewählt, vgl. auch Abs. 5.3.3.

Zetapotenzial von Zusatzstoffsuspensionen

Die Ergebnisse für das Zetapotenzial sowie den mittleren Partikeldurchmesser der Zusatzstoffsuspensionen bei unterschiedlicher Zusammensetzung der flüssigen Phase sind in Tab. 6-3 zusammengefasst. Die Entwicklungen der Zetapotenziale über den pH-Wert sind zudem in den Abb. 6-8 bis Abb. 6-10 abgebildet.

Die tendenzielle Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers in gesättigter CH-Lösung lässt sich mit der Komprimierung der diffusen Ionenschicht begründen, wodurch die Agglomerationsneigung der Partikel verstärkt wird, vgl. Abs. 4.4. Die Folge ist auch hier eine Zunahme der Korn-zu-Korn-Kontakte und somit eine Überschätzung der Partikelgrößen, da diese aufgrund ihrer geringeren Beweglichkeit das akustische Signal stärker abschwächen, vgl. Abs. 5.3.3. Die Ergebnisse für die Kreide- bzw. Kalksteinmehle K1, K2 und K4 in entionisiertem Wasser sind anzuzweifeln, da aufgrund der Partikeleigenschaften (geringe Härte, hohe Porosität) keine zuverlässige Auswertung möglich war, vgl. auch Abs. 6.1.1. Bei gesättigter CH-Lösung als flüssiger Phase war dagegen eine zuverlässige Auswertung derselben Stoffe möglich.

Tab. 6-3: Ergebnisse der Elektroakustik- und Schalldämpfungsspektrometrie (Ausgangsstoffe)

	Flüssige Phase	K1	K2	K3	K4	Q3	T1	T2	S1
Mittlere Partikelgröße d_{50} [μm]	Entionisiertes Wasser	0,62 ¹⁾	1,86 ¹⁾	4,39	0,26 ¹⁾	0,40	0,22	0,52	0,36
Zetapotenzial [mV]		-5,7	-12,0	15,2	3,3	-16,4	-12,2	-16,2	-54,0
(natürlicher) pH-Wert		9,0	8,3	8,6	8,9	7,0	6,7	7,8	6,2
Zetapotenzial bei pH = 12,0 [mV]	Entionis. Wasser (NaOH-Zugabe)	-9,9	-12,0	-5,6	-0,3	-43,0	-25,0	-30,4	-49,2
Zetapotenzial bei pH = 12,5 [mV]		-9,2	-12,9	(-3,7)	-1,5	-26,0	-18,0	(-25)	-38,8
Zetapotenzial bei pH = 13,0 [mV]		-8,0	-11,3	-2,8	-1,4	- ²⁾	- ²⁾	(-15)	- ²⁾
Zetapotenzial bei pH = 13,5 [mV]		-3,9	-4,5	(-3,9)	(2)	-	-	-2,5	-
Mittlere Partikelgröße d_{50} in gesättigter CH-Lösung [μm]	CH-Lösung (NaOH-Zugabe)	0,77	1,59	4,64	2,82	0,56	0,27	0,75	0,42
Zetapotenzial bei pH = 12,5 [mV]		-3,3	-10,6	28,2 ³⁾	(16)	-21,3	-7,2	-7,4	-21,8
Zetapotenzial bei pH = 13,0 [mV]		-4,0	-13,1	(22)	(11)	-18,9	-8,0	(-7)	-7,3
Zetapotenzial bei pH = 13,5 [mV]		-3,9	-12,2	(10)	5	-5,3	-3,9	(-4,6)	+2,8

¹⁾ Wert fraglich (Erläuterung siehe Text) ²⁾ auch bei hohen NaOH-Mengen nicht zu erreichen ³⁾ bei pH = 12,8

Werte in Klammern: pH-Wert wurde bei NaOH-Zugabe nicht exakt erzielt, liegt aber in der Nähe des genannten Wertes

Aus Tab. 6-3 geht hervor, dass die Stoffe in Abhängigkeit ihrer chemisch-/mineralogischen Zusammensetzung und ihrer Herkunft sehr unterschiedliche Zetapotenziale aufweisen. Im Folgenden werden die Ergebnisse daher für carbonatische, silikatische und alumosilikatische Stoffe getrennt vorgestellt und diskutiert.

Zetapotenzial von Kreide- und Kalksteinmehlsuspensionen

Die (natürlichen) pH-Werte der Kreide- und Kalksteinmehlsuspensionen mit entionisiertem Wasser liegen im üblichen Bereich von etwa 8 bis 10, wobei niedrige pH-Werte auf einen höheren Gehalt gelöster Carbonationen hindeuten [127]. Die unterschiedlichen Zetapotenziale der Calciumcarbonate in entionisiertem Wasser werden durch die bereits beschriebenen komplexen Einflüsse der gelösten Ionen auf die Oberflächenladung hervorgerufen, wobei die negativen Werte bei K1- und K2-Suspensionen mit großer Wahrscheinlichkeit durch den hohen Gehalt organischer und toniger Bestandteile (geringer CaCO_3 -Anteil) bedingt werden, während die positiven Werte für K3 und K4 aus der spezifischen Calciumionenadsorption resultieren könnten [34].

Berlin und Khabakov [13] zeigten mittels elektroosmotischer Untersuchungen an mehr als 100 Stichproben, dass organische und anorganische Calciumcarbonate in natürlicher Umgebung Zetapotenziale zwischen 8,4 mV und -1,5 mV aufweisen. Die größeren Werte in Tab. 6-3 könnten durch die unterschiedlichen Messverfahren zu erklären sein, bestätigen aber grundsätzlich die Erkenntnisse von *Berlin und Khabakov*, dass Calciumcarbonate hoher Reinheit positive und solche mit organischen und anorganischen Verunreinigungen negative Zetapotenziale aufweisen. Aus dem Vorzeichen des Zetapotenzials in entionisiertem Wasser lässt sich in guter Näherung auf das Vorzeichen der Oberflächenladung schließen, da diese allein von den aus dem Calciumcarbonat gelösten Ionen beeinflusst wird. Somit ist bei den Kreidemehlen K1 und K2 von einer negativen und bei den Kalksteinmehlen K3 und K4 von einer positiven Oberflächenladung auszugehen.

Während sich die Zetapotenziale der Kreide- und Kalksteinmehle in entionisiertem Wasser also erheblich unterscheiden, sind bei der Entwicklung der Zetapotenziale über dem pH-Wert ähnliche Tendenzen aber auch Unterschiede festzustellen, vgl. Abb. 6-8. So führt die Zugabe von NaOH-Lösung bei allen Suspensionen zu einer Verschiebung des Zetapotenzials hin zu negativeren Werten, was bei Kalksteinmehlen einen Übergang von positiven zu negativen Werten mit geringem Betrag zur Folge hat. Dies entspricht den Erwartungen, da die Oberflächenladung durch Deprotonisierung bzw. Adsorption von OH^- -Gruppen im hochalkalischen Bereich zunehmend negativ werden muss.

Bei sehr hohen Ionenkonzentrationen bzw. pH-Werten kommt es sowohl bei entionisiertem Wasser als auch bei gesättigter CH-Lösung als flüssiger Phase aufgrund der Komprimierung der elektrischen Doppelschicht zu einer umgekehrten Tendenz bei der Zetapotenzialentwicklung, d.h. zu einer erneuten Verschiebung hin zu positiven (weniger negativen) Zetapotenzialen. Bei Anwesenheit von Calciumionen kann es in Einzelfällen sogar zu einer erneuten Umkehr des Vorzeichens des Zetapotenzials kommen. Neben der starken Komprimierung der elektrischen Doppelschicht kommt als Begründung hierfür auch eine Ladungsumkehr durch spezifische Adsorption von Calciumionen in Frage [80, 159], vgl. auch Abs. 4.4.2.

6 Untersuchungsergebnisse

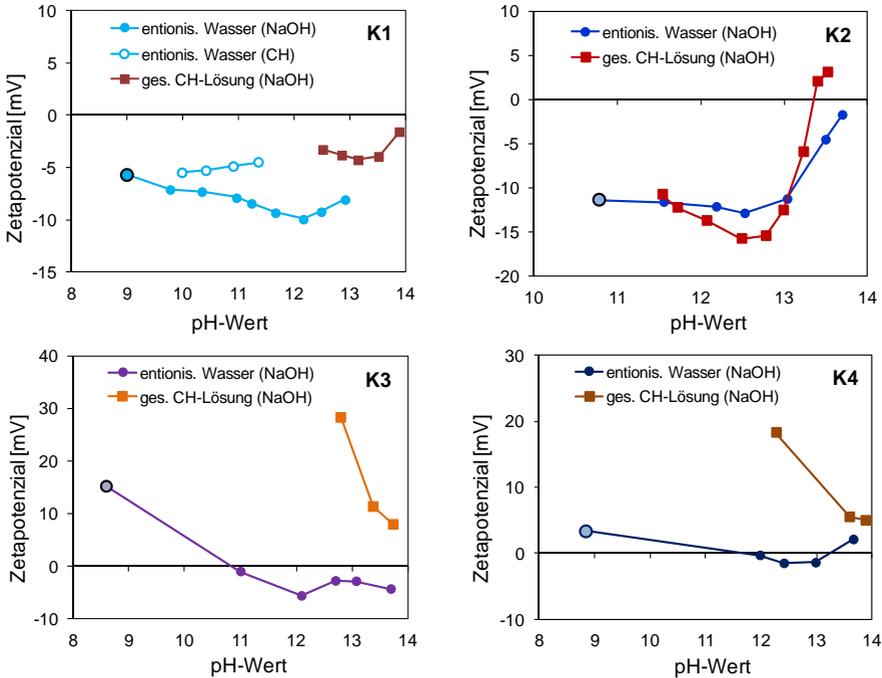


Abb. 6-8: Zetapotenzial der Kreide- und Kalksteinmehle in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenart

Einen Erklärungsansatz für die Zunahme des Zetapotenzials mit steigender Ionenkonzentration, gefolgt von einer erneuten Abnahme bei sehr hoher Ionenkonzentration geben *Lagaly et al.* [110]. In Abb. 6-9 sind resultierende Potenzialkurven (Summe aus anziehendem und abstoßendem elektrischen Potenzial, vgl. Abs. 4.4.1) für unterschiedliche Ionenkonzentrationen im Elektrolyten abgebildet, wobei die Ionenkonzentration von A nach F zunimmt.

Die Kurven A und B stellen einen Zustand bei sehr niedriger Ionenkonzentration dar, bei dem eine ausgedehnte diffuse Schicht vorliegt. Diese wird mit zunehmender Ionenkonzentration komprimiert, so dass sich das in Abschnitt 4.3.2 beschriebene Potenzialmaximum ausbildet, das eine Koagulation der Partikel erschwert bzw. verhindert. Nimmt die Ionenkonzentration weiter zu (Kurve E und F), verschwindet das Potenzialmaximum schließlich ganz, weil in der Nähe der Partikeloberfläche die anziehenden Wechselwirkungen dominieren. Es wird ersichtlich, dass das Zetapotenzial bei den Kurven A und B niedriger ist als bei den Kurven C und D, während es bei den Kurven E und F sehr klein wird bzw. das Vorzeichen wechselt.

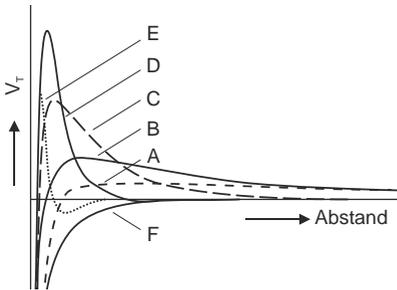


Abb. 6-9: Einfluss der Ionenkonzentration auf das resultierende Potenzial [110, 195]

Die höheren positiven Werte (K3 und K4) bzw. die geringeren negativen Werte (K1 und K2) der Zetapotenziale bei Suspensionen mit gesättigter CH-Lösung in Abb. 6-8 bestätigen den Einfluss der Calciumionen auf das Zetapotenzial. Ebenso bewirkt eine Zugabe von gesättigter CH-Lösung bei K1-Suspension eine Verringerung des Zetapotenzialbetrags im negativen Wertebereich. Auch die Verringerung des Zetapotenzials bei Erhöhung des pH-Wertes durch NaOH-Lösung lässt sich mit der Komprimierung der elektrischen Doppelschicht begründen.

Zetapotenzial von Quarzmehl- und Silikastaubsuspensionen

Die Ergebnisse für Q3- und S1-Partikel in entionisiertem Wasser sowie gesättigter CH-Lösung sind in Abb. 6-10 abgebildet. Wie erwartet, weisen beide silikatischen Stoffe in entionisiertem Wasser ein negatives Zetapotenzial auf, welches durch die negative Oberflächenladung bedingt wird, vgl. Abb. 6-7 und Begründung auf Seite 110. Der höhere Betrag des Zetapotenzials von Silikastaub ist auf die höhere Reaktivität der Oberflächen zurückzuführen, deren schnellere Hydrolyse eine höhere Oberflächenladungsdichte zur Folge hat [70]. Wie auch bei den Kreide- und Kalksteinmehlen nimmt das Zetapotenzial bei Erhöhung des pH-Werts durch NaOH-Zugabe zunächst stärker negative Werte an, um bei sehr hohen pH-Werten und somit sehr hohen Ionenkonzentrationen Werte nahe Null oder sogar leicht positive Werte anzunehmen.

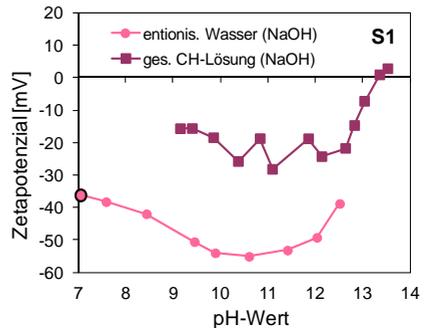
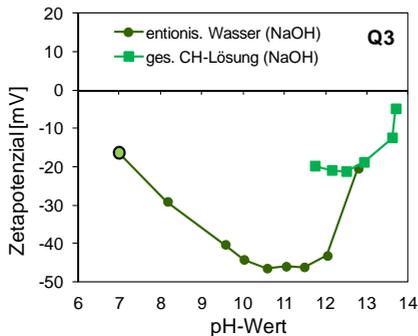


Abb. 6-10: Zetapotenzial von Q3 und S1 in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenart

Zudem ist der Betrag der Zetapotenziale sowohl der Quarzmehl- als auch der Silikastaubpartikel in gesättigter CH-Lösung geringer als in entionisiertem Wasser, was erneut mit der Ladungsumkehr an Teilen der Partikeloberflächen bei Anwesenheit von Calciumionen begründet werden kann. Es wird deutlich, dass das Zetapotenzial und damit die Stabilität in hohem Maße vom pH-Wert und der Art der vorhandenen Kationen abhängen.

Zetapotenzial von Tonmehlsuspensionen

Bei Tonmehlen handelt es sich um Alumosilikate (Schichtsilikate), wobei das Tonmehl T1 aus verschiedenen Tonmineralen (Kaolinit und Illit/Muskovit) sowie Quarz und das Tonmehl T2 ausschließlich aus Kaolinit zusammengesetzt ist. Kaolinit ist ein sogenanntes 1:1-Schichtsilikat, wobei die Oberflächen der Tonplättchen von jeweils einer Siliziumtetraeder- und einer Aluminium-oktaederschicht gebildet werden [29, 86]. Bei Illit handelt es sich um ein 2:1-Schichtsilikat, bei dem die innenliegende Schicht aus Aluminiumoktaedern und die beiden äußeren Schichten aus Siliziumtetraedern aufgebaut sind. Die Veränderung der Oberflächenladung über den pH-Wert müsste im Fall von Kaolinit erwartungsgemäß zum Teil wie bei aluminatischen und zum anderen Teil wie bei silikatischen Mineralen verlaufen. Dagegen wird bei Illit das von silikatischen Oberflächen bekannte Verhalten erwartet. Die Kanten der Tonplättchen zeigen deutlich komplexere Veränderungen der Ladungseigenschaften mit zunehmendem pH-Wert als die Basisflächen, spielen aber aufgrund ihres geringen Anteils an der gesamten spezifischen Oberfläche von maximal 18 % eine untergeordnete Rolle [29, 100].

Die Ergebnisse in Abb. 6-11 zeigen, dass sich die Zetapotenziale der beiden Tonmehle sowohl in entionisiertem Wasser als auch in gesättigter CH-Lösung ähnlich wie bei Quarzmehl entwickeln, lediglich die Höhe der Beträge ist geringer. Auch hier werden bei Anwesenheit von Calciumionen deutlich geringere Zetapotenzialbeträge gemessen, wobei die Werte auch bei pH-Werten > 13,5 sowohl in entionisiertem Wasser als auch in gesättigter CH-Lösung im negativen Bereich bleiben.

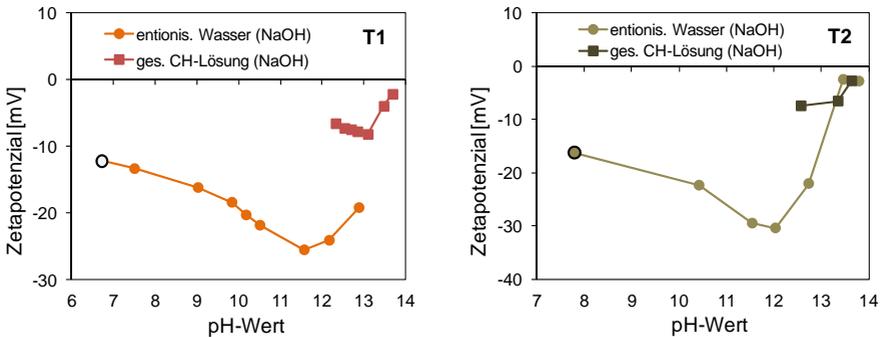


Abb. 6-11: Zetapotenzial der Tonmehle in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenart

Zetapotenzial von Zusatzstoff-/Zementsuspensionen

In Tab. 6-2 sind auch die Ergebnisse des mittleren Partikeldurchmessers und des Zetapotenzials von Zementsuspensionen mit unterschiedlichen Zusatzstoffen angegeben. Die Ergebnisse für die mittleren Partikeldurchmesser variieren nur geringfügig, zeigen aber eine leicht steigende Tendenz in Abhängigkeit von der Feinheit der Zusatzstoffe. Als Erklärung kommen auch hier die stärkere Agglomerationsneigung der Stoffe und die dadurch verursachte stärkere Abschwächung des akustischen Signals in Frage.

Dagegen verändert sich das Zetapotenzial in Abhängigkeit von dem Zusatzstoff zum Teil erheblich. Im Vergleich zu dem Wert von $\zeta = 3,4$ mV der reinen Zementsuspension mit $\Phi = 0,20$ verschiebt sich das Zetapotenzial beim Zusatz von K1 und K2 in den negativen Wertebereich, bei Q3 und S1 in den positiven Bereich und bei T1 deutlich in den negativen Bereich. Da in einer Zementionienlösung zahlreiche weitere Ionen in unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden sind und sich somit die Komplexität der Einflüsse auf das Zetapotenzial stark erhöht, ist die Interpretation der Ergebnisse schwierig.

Als eine mögliche Ursache für die negativen Zetapotenziale bei Zusatz von Kreidemehl kommt die Abschirmung der positiven Oberflächenladungen der Zementpartikel durch die hochfeinen, negativ geladenen Kreidepartikel in Frage. Eine schlüssige Erklärung könnte aber auch die additive Veränderung des Zetapotenzials sein, wie sich anhand eines einfachen Beispiels verdeutlichen lässt. Aus Abschnitt 5.3.3 geht hervor, dass die sehr feinen Partikel das Zetapotenzial deutlich stärker bestimmen als die groben Partikel. Würde man näherungsweise einen Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Einfluss auf das Zetapotenzial unterstellen, wäre nach folgender Beispielrechnung ein Zetapotenzial des Kreidemehls K2 von -12,3 mV erforderlich, um das resultierende Zetapotenzial von -3,9 mV zu erklären.

$$\zeta_{Z1+K2} = \zeta_{Z1} \cdot O_{sp,Z1} \cdot z + \zeta_{K2} \cdot O_{sp,K2} \cdot f = -3,9 \text{ mV} \Rightarrow \zeta_{K2} = \frac{-3,9 - 3,4 \cdot 0,9 \cdot 0,9}{5,4 \cdot 0,1} = -12,3 \text{ mV}$$

Die Zetapotenziale der K2-Suspensionen liegen in hochalkalischer Umgebung genau in diesem Bereich (vgl. Abb. 6-8), daher könnte die Erklärung zumindest teilweise zutreffen. Demnach müsste Tonmehl ein Zetapotenzial von -8,7 mV aufweisen, um das resultierende Zetapotenzial von -13,3 mV in Tab. 6-2 mit dem gleichen additiven Ansatz zu erklären. Abb. 6-11 verdeutlicht, dass dies bei gesättigter CH-Lösung und sehr hohen pH-Werten der Fall ist.

Mit dem additiven Ansatz lassen sich dagegen die positiven Zetapotenziale der Zementsuspensionen mit Quarzmehl und Silikastaub nicht erklären, da beide Stoffe ein negatives Zetapotenzial aufweisen. Auch eine Abschirmung der Oberflächenladungen der Zementpartikel ist unwahrscheinlich, da sich dadurch das Zetapotenzial verringern oder negative Werte annehmen würde. Als weitere mögliche Erklärungen kommen die Veränderung der Oberflächenladung der silikatischen Partikel in Zementionienlösungen sowie eine Veränderung der Hydratationsproduktbildung in der Anfangsphase der Reaktion in Frage. Zur genauen Klärung der Ursachen sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

Zusammenfassung

Es wird deutlich, dass das Zetapotenzial und somit die Agglomerationsneigung der Partikel bzw. die Stabilität der Suspensionen in hohem Maße durch die Art und die Konzentration der gelösten Ionen sowie den pH-Wert bestimmt werden. Das Zetapotenzial der carbonatischen Zusatzstoffe in hochalkalischer Umgebung hängt eng mit der Reinheit bzw. dem Anteil organischer und anorganischer Verunreinigungen zusammen. Dabei besitzen die Kalksteinmehle mit sehr hohem CaCO_3 -Anteil ein positives und die Kreidemehle mit etwas niedrigerem CaCO_3 -Anteil ein negatives Zetapotenzial, während das Zetapotenzial aller silikatischen und alumosilikatischen Stoffe negativ ist. Bei sehr hohen pH-Werten > 13 nehmen alle Zetapotenziale niedrige Beträge von etwa 5 bis 20 mV an, wobei sowohl positive als auch negative Werte feststellbar sind. Die teilweise starke Veränderung des Zetapotenzials bei pH-Werten $> 12,5$ verdeutlicht, dass sich die Stabilität der Suspensionen nur schwer vorhersagen lässt und im hohen Maße von der Zusammensetzung der Porenlösung und damit von dem verwendeten Zement abhängt.

Aus den Ergebnissen lassen sich jedoch keine endgültigen Schlussfolgerungen auf die Ladungseigenschaften in einer echten Zementionelösung ableiten, da hier die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen und den mineralischen Oberflächen erheblich komplexer sind. Am Beispiel der Kreidemehle K1 und K2 sowie des Tonmehls T1 konnte gezeigt werden, dass ein additiver Ansatz unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche der Stoffe als Erklärung für die Zetapotenziale der Zusatzstoff-/Zementsuspensionen in Frage kommt.

6.1.3 Löslichkeit der Quarze und Alumosilikate

Abb. 6-12 gibt die Entwicklung der SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalte von Q3- und T1-Suspensionen mit unterschiedlichen hochalkalischen Medien sowie entionisiertem Wasser wieder. Die erhöhten SiO_2 -Gehalte bei Quarzmehl in KOH-Lösung deuten auf eine leichte Löslichkeit des Quarzmehls sowie auf eine potenzielle puzzolanische Reaktion hin. Bereits in Abschnitt 5.3.5 wurde als potenzielle Ursache für die teilweise Löslichkeit bzw. Reaktivität der Quarzoberflächen die Zerstörung der Kristallstruktur im oberflächennahen Bereich durch feine Aufmahlung genannt [176]. Das Tonmehl T1 zeigt in den verschiedenen hochalkalischen Medien ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während die Löslichkeit in KOH-Lösung bemerkenswert gering ist, nimmt sie in der künstlichen Ionenlösung (KIL) und der Zementionelösung (ZIL) deutlich zu. Nicht in Abb. 6-12 abgebildet sind die Ergebnisse für die künstliche Ionenlösung mit einem pH-Wert von 13,5, welcher durch Zugabe einer 2:1 KOH:NaOH-Lösung zur gesättigten CH-Lösung erzielt wurde. Unter diesen Randbedingungen wurden SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalte von jeweils mehr als 400 mg/L gemessen, also ein Vielfaches im Vergleich zur Zementionelösung mit gleichem pH-Wert.

Die Ergebnisse verdeutlichen die komplexen Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen der Kaolinit-, Illit/Muskovit- und Quarzpartikel mit den gelösten Ionen. Der sehr unterschiedliche Gehalt gelöster Ionen in der KIL und der ZIL legt die Vermutung nahe, dass in einer komplex zusammengesetzten Zementionelösung neue chemische Verbindungen gebildet werden, wodurch die Ionenkonzentration in der Lösung abnimmt. Darauf deuten auch die Abnahme der SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalte in der ZIL mit $\text{pH} = 13,5$ im Zeitraum zwischen 56 und 90 Tagen sowie die hohen SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalte in entionisiertem Wasser hin.

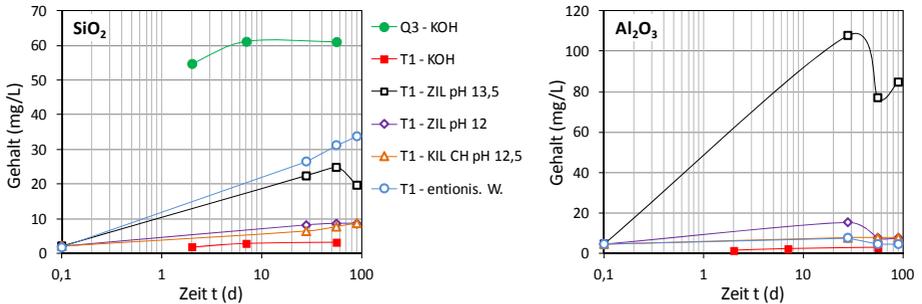


Abb. 6-12: Löslichkeit des Quarzmehls Q3 und des Tonmehls T1 in verschiedenen Medien

Zur Reaktivität von Tonmineralen in hochalkalischer Umgebung liegen z.B. aus dem Bereich der Bodenverfestigung zahlreiche Erkenntnisse vor, vgl. auch Abs. 3.5.1. *Bauer et al.* [5] teilen die puzzolanische Reaktion von Tonmineralen in die Lösungsphase und die Phase der Komplexbildung ein, welche durch eine Abnahme der Ionenkonzentrationen in der Lösung gekennzeichnet ist. Während der Lösungsphase erfolgt eine Zunahme der Silizium- und Aluminiumionenkonzentration in der Lösung, wobei der Lösungsprozess mit der Zeit abklingt. Dies äußert sich in einem linearen Verlauf der Ionengehalte über $\log t$, der auch in Abb. 6-12 zu erkennen ist. Die Menge der gelösten Ionen entspricht in etwa der stöchiometrischen Zusammensetzung des Tonmehls [5]. Nachdem eine bestimmte Sättigungskonzentration für die Al- und Si-Ionen erreicht ist, deren Höhe mit steigender Temperatur abnimmt, kommt es zur Komplexbildung, wie mittels REM- und XRD-Analysen nachgewiesen werden konnte. Die Autoren bestätigen zudem den entscheidenden Einfluss der Alkaliionen auf die Löslichkeit und die Komplexbildung von Kaolinit.

Wie bereits in Abschnitt 3.5.1 verdeutlicht, kann es zu verschiedenen puzzolanischen Reaktionen zwischen Tonmineralen und Calciumhydroxid unter Bildung zementähnlicher Hydratationsprodukte kommen [44]. Dabei nehmen die Tonminerale die Calciumionen bis zu dem sogenannten Calciumhydroxid-Sättigungspunkt adsorptiv auf, der bei etwa 10 % Calciumhydroxid (bezogen auf die vorhandene Tonmenge) liegt. Erst bei höheren Calciumhydroxidgehalten kommt es zu einer puzzolanischen Reaktion [8]. Somit ist nicht auszuschließen, dass es auch bei Zementstein mit 5 - 10 % Tonmehlzusatz über einen längeren Zeitraum zu einer puzzolanischen Reaktion kommt.

Zusammenfassung

Sowohl bei dem hochfeinen Quarzmehl Q3 als auch beim Tonmehl T1 ist eine puzzolanische Reaktion zumindest in geringem Umfang nicht auszuschließen, da hierfür zahlreiche Hinweise aus Literaturangaben vorliegen. Eine quantitative Aussage zum Einfluss der puzzolanischen Reaktion auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Die Möglichkeit einer puzzolanischen Reaktion der Stoffe Q3 und T1 ist bei der Interpretation der Ergebnisse jedoch zu berücksichtigen.

6.2 Beeinflussung der Gefügestruktur im frischen Zementleim

6.2.1 Wasseranspruch nach *Punkte* und initiale Partikelpackung

Die Ergebnisse für den Wasseranspruch sind als Absolutwerte in Abb. A-9 (Anhang 4-A) sowie in Relation zu reinem Zement in Abb. 6-13 (links) angegeben. In Abschnitt 5.3.2 wurde gezeigt, dass die Packungsdichte der Stoffmischungen mit Gl. (5-2) auf S. 82 aus dem gemessenen Wasseranspruch ($WA_p = V_w$) berechnet werden kann. Die entsprechenden Absolutwerte sind Abb. A-10 (Anhang 4-A) und die Werte in Relation zu reinem Zement Abb. 6-13 (rechts) zu entnehmen.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Zusatzstoffe sehr unterschiedliche Auswirkungen auf den Wasseranspruch nach *Punkte* bzw. die Partikelpackungsdichte im frischen Feinstoffleim haben. Wie zu erwarten, verringert der Ersatz von 5 M.-% Zement durch Kreide- und Quarzmehl mittlerer Feinheit den Wasseranspruch gegenüber reinem Zement geringfügig, vgl. Abb. 6-13. Dagegen wird der Wasseranspruch durch die hochfeinen Stoffe Q3 und T1 kaum verändert und bei Zusatz von Tonmehl T2 leicht erhöht.

Der Wasseranspruch nach *Punkte* einiger Stoffmischungen ist zusätzlich bei Zugabe von 1 M.-% vom Zement PCE-Fließmittel dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Zugabe von Fließmittel bei allen Mischungen zu einer deutlichen Verringerung des Wasseranspruchs bzw. zu einer Erhöhung der Partikelpackung führt, wobei sich die Höhe der Veränderung bei den einzelnen Stoffmischungen unterscheidet, vgl. auch Abb. A-9 und Abb. A-10. Im Verhältnis zu reinem Zement führt die Fließmittelzugabe zu einer verbesserten Füllerwirkung des Kreidemehls K2 und des Quarzmehls Q3, während sich die Wirkung des Tonmehls relativ zu reinem Zement verschlechtert. Der Wasseranspruch der T1-/Zementmischungen sinkt jedoch ebenfalls von 27,2 M.-% auf 20,8 M.-%. Der Vergleich der Ergebnisse mit und ohne PCE-Fließmittel zeigt, dass die Füllerwirkung der hochfeinen Stoffe aufgrund deren Agglomeration ohne Zugabe von Dispergiernmitteln nicht in vollem Umfang zum Tragen kommt.

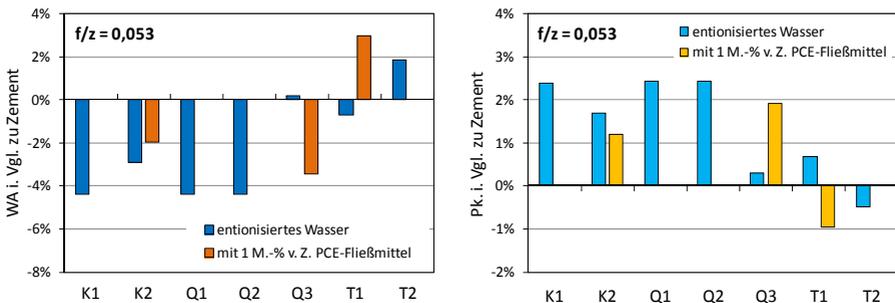


Abb. 6-13: Wasseranspruch und Packungsdichte der Zusatzstoff-/Zementmischungen im Vergleich zu reinem Zement

Diskussion zum Einfluss der spezifischen Oberfläche

Um den Zusammenhang zwischen der Feinheit der Partikel und dem Wasseranspruch der Stoffmischungen zu untersuchen, sind die Ergebnisse in Abb. 6-14 noch einmal über den gemittelten Partikeldurchmesser sowie über die gemittelte spezifische Oberfläche nach *BET* der gesamten Stoffmischung abgebildet. Die Ergebnisse zeigen keinen signifikanten Zusammenhang zwischen den mittleren Partikeldurchmessern und dem Wasseranspruch. Dagegen lässt sich ein klar ansteigender Trend des Wasseranspruchs mit der gemittelten spezifischen Oberfläche ausmachen, wobei die reine Zementmischung eine Ausnahme bildet (Vergleich der Regressionsgeraden mit und ohne Z1).

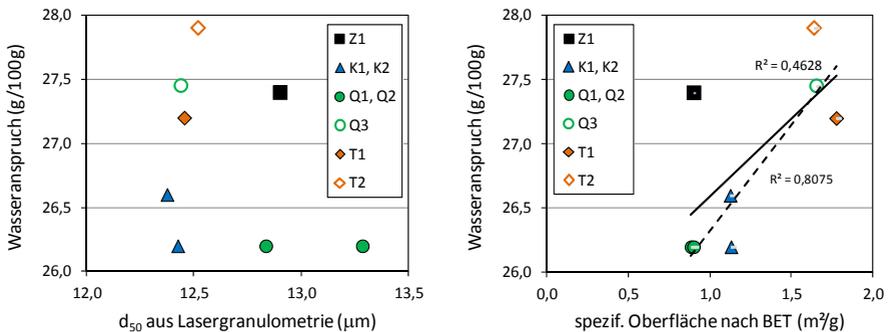


Abb. 6-14: Zusammenhang zwischen Wasseranspruch und granulometrischen Parametern

Die Verringerung des Wasseranspruchs bei 5 % Zementersatz durch Zusatzstoffe gleicher oder geringfügig höherer Feinheit ist mit deren Füllerwirkung zu erklären, vgl. Abs. 3.2.1. Der geringere Wasseranspruch der Q1-/Zementmischung verdeutlicht zudem, dass es trotz sehr ähnlicher spezifischer Oberflächen des Quarzmehls Q1 und des Zements Z1 zu einer verbesserten Hohlraumfüllung kommen kann, wenn die Partikelgrößenverteilungen der beiden Stoffe sich unterscheiden, vgl. Abb. A-3 in Anhang 3-B.

Die Abbildung des Wasseranspruchs über der gemittelten spezifischen Oberfläche zeigt weiter, dass die Füllerwirkung der Zusatzstoffe bei sehr hohen spezifischen Oberflächen begrenzt wird. Hierfür kann sowohl die Agglomeration der hochfeinen Partikel als auch die Benetzung der zusätzlichen Partikeloberflächen mit etwa 3 – 4 Wassermolekülschichten (vgl. Abs. 2.2.3) verantwortlich sein, die zu einem höheren Wasseranspruch führt.

Die Packungsdichten verhalten sich umgekehrt proportional zum Wasseranspruch, daher gelten die gleichen Wirkungszusammenhänge mit den Stoffeigenschaften wie für den Wasseranspruch. Die Ergebnisse zeigen, dass mit Ausnahme der hochfeinen Stoffe bei allen Zusatzstoff-/Zementmischungen im frischen Zustand höhere Packungsdichten vorliegen als bei reinem Zementleim.

6.2.2 Ergebnisse der Sedimentationsanalysen

Sedimentation der Zusatzstoffsuspensionen

Die Ergebnisse der Sedimentationsanalysen der Zusatzstoffsuspensionen mit entionisiertem Wasser sowie gesättigter CH-Lösung als flüssiger Phase sind in Form der zeitlichen Veränderung der Höhe h_k (Grenze zwischen Klarwasserschicht und getrübter Schicht) in Anhang 4-B, Abb. A-11 und Abb. A-12 grafisch dargestellt.

Bei den Kreidemehlsuspensionen nimmt die Sinkgeschwindigkeit der Klarwasserschichtgrenze in CH-Lösung leicht bis stark zu. Da die Absinkgeschwindigkeit von den Partikeln bzw. Agglomeraten mit dem geringsten Durchmesser bestimmt wird, deutet dies auf die verstärkte Bildung von Agglomeraten hin, die aufgrund des größeren Durchmessers schneller sedimentieren. Die Kalksteinmehlsuspensionen zeigen hingegen in CH-Lösung kein verändertes Agglomerationsverhalten.

In Abschnitt 6.1.2 (Abb. 6-8) wurde gezeigt, dass das Zetapotenzial von K1 und K2 sowohl in entionisiertem Wasser als auch in gesättigter CH-Lösung negativ ist und einen ähnlichen Betrag aufweist. Daher wäre ein ähnliches Verhalten der entsprechenden Suspensionen bei Erhöhung des pH-Werts bzw. der Ionenkonzentration und der dadurch verursachten Komprimierung der elektrischen Doppelschicht zu erwarten. Die Unterschiede müssen folglich durch andere Mechanismen bedingt sein.

Aus Abschnitt 6.1.1 geht hervor, dass das Kreidemehl K1 aus kompakten Agglomeraten sehr feiner Partikel besteht, die mittels Lasergranulometrie als grobe Partikel erkannt werden, während aus Schalldämpfungsspektrometriemessungen deutlich geringere mittlere Partikeldurchmesser resultieren, vgl. Tab. 6-1. Da die K1-Partikel also bereits in entionisiertem Wasser agglomeriert vorliegen, ändert sich ihr Agglomerationsverhalten in CH-Lösung im Vergleich zu den K2-Partikeln in geringerem Ausmaß. Dies wird bei dem Vergleich der Sinkgeschwindigkeiten der Klarwasserschichtgrenzen nach 60 Minuten deutlich, welche bei K1 in CH-Lösung leicht und bei K2 sehr deutlich ansteigt, vgl. Abb. 6-15.

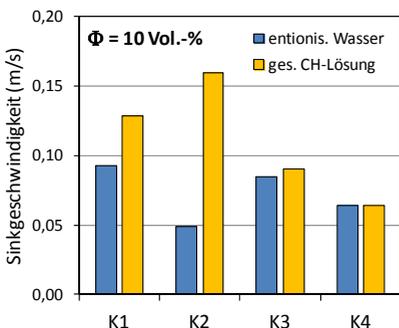


Abb. 6-15: Sinkgeschwindigkeit der Kreide- und Kalksteinpartikel nach 60 Minuten in entionisiertem Wasser und in gesättigter CH-Lösung

6 Untersuchungsergebnisse

Wie die Ergebnisse in Abb. 6-15 verdeutlichen, ändert sich das Sedimentationsverhalten der beiden Kalksteinmehle K3 und K4 in beiden Medien nicht signifikant. Aus Tab. 6-3 und Abb. 6-8 geht hervor, dass beide Stoffe in entionisiertem Wasser ein positives Zetapotenzial aufweisen, dessen Betrag in CH-Lösung jeweils zunimmt. Dies müsste eine Stabilisierung der Suspensionen zur Folge haben. Die hohen Ionenkonzentrationen in CH-Lösung sowie der geringe Zetapotenzialbetrag von K4 in entionisiertem Wasser deuten hingegen darauf hin, dass die Partikel in beiden Medien agglomeriert vorliegen. Mit Gl. (A-6) in Anhang 2-A lässt sich der kugeläquivalente Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Sedimentationsgeschwindigkeit bestimmen. Für eine Feststoffrohichte von $2,7 \text{ kg/dm}^3$ ergibt sich bei einer Sinkgeschwindigkeit von $0,1 \text{ m/s}$ ein äquivalenter Durchmesser von etwa $400 \text{ }\mu\text{m}$. Auch wenn die Rechenansätze streng genommen für den vorliegenden Fall ungültig sind, da die Sedimentationsgeschwindigkeit außerhalb des *Stokes*-Bereichs liegt (vgl. Anmerkungen in Anhang 2-A), bestätigen die Ergebnisse, dass die K3- und K4-Partikel agglomeriert vorliegen. Somit ist die ähnliche Stabilität der Suspensionen damit zu erklären, dass der höhere Zetapotenzialbetrag in CH-Lösung nicht ausreicht, um bereits vorhandene Agglomerate der K3- und K4-Partikel zu trennen.

In Abb. 6-16 sind die Feststoffkonzentrationen (Packungsdichten) in der trüben Phase nach 24 Stunden abgebildet. Da sich zu diesem Zeitpunkt die Höhe h_k mit Ausnahme der Tonmehlsuspensionen nur noch extrem langsam ändert, kann die getrübte Schicht näherungsweise als in Ruhe befindliche Sedimentschicht betrachtet werden. Eine weitere Verdichtung der Schicht über sehr große Zeiträume ist jedoch zu erwarten. Die Ergebnisse bestätigen die Veränderung des Agglomerationsverhaltens der K2-Partikel in gesättigter CH-Lösung, da die Feststoffkonzentration deutlich zunimmt. Aufgrund der gleichzeitigen Zunahme der Partikelsinkgeschwindigkeit ist davon auszugehen, dass die höhere Feststoffkonzentration durch die stärkere Agglomeration der Partikel unter Bildung dichter Agglomerate bedingt wird.

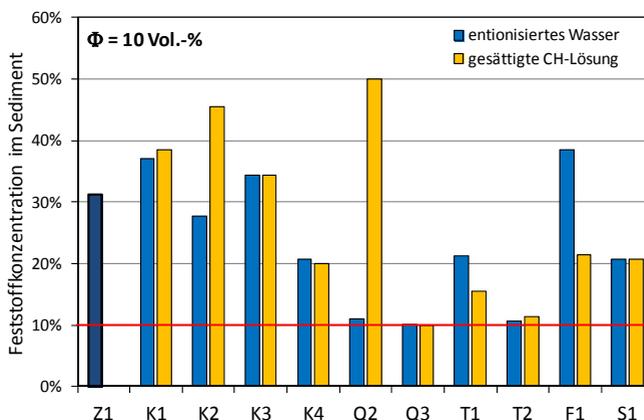


Abb. 6-16: Feststoffkonzentration im Sediment der Ausgangsstoffe in entionisiertem Wasser und in gesättigter CH-Lösung

Eine höhere Packungsdichte im Sediment wurde in der Literatur häufig als Hinweis auf eine stabile Suspension gesehen, da die Partikel im dispergierten Zustand eine dichtere Lage einnehmen können, während die Packungsdichte von Flockenstrukturen aufgrund des Wassereinschlusses geringer ist [201]. Die gleichzeitige Beobachtung von *Yang et al.* [201], dass die Partikel im agglomerierten Zustand schneller sedimentieren, steht jedoch im Widerspruch zu den vorliegenden Ergebnissen.

Ein Vergleich der REM-Aufnahmen der K2-Partikel in entionisiertem Wasser und in CH-Lösung in Abb. A-16 (Anhang 4-C) zeigt die sehr ähnliche Partikelanordnung in beiden Medien, wobei die Partikel in CH-Lösung geringfügig dichter gepackt sind. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die REM-Aufnahmen nicht die wahre Partikelanordnung wiedergeben, da während der Probentrocknung Flockenstrukturen zusammengebrochen sein könnten. Auch diese Betrachtung deutet darauf hin, dass die höhere Sinkgeschwindigkeit der Partikel in CH-Lösung durch eine stärkere Neigung zur Agglomeratbildung verursacht wird. Die größere Feststoffkonzentration im Sediment müsste dann aus der höheren Dichte der Agglomerate resultieren. Mit der gleichen Erklärung müsste die niedrige Feststoffkonzentration im Sediment der K4-Suspensionen auf eine geringere Agglomerationsneigung der Partikel bzw. lockerere Agglomerate (Flockenstrukturen) hinweisen.

Die feinsten Partikel der Quarzmehle Q2 und Q3 sowie des Tonmehls T2 sind in entionisiertem Wasser stabil, was sich in dem sehr langsamen Absinken der Grenze zwischen Klarwasserschicht und trüber Schicht äußert, vgl. Abb. A-11 und Abb. A-12 in Anhang 4-B. Dies wird auch bei Betrachtung der Feststoffkonzentrationen im Sediment in Abb. 6-16 deutlich. Der Wert $\phi = 10\%$ entspricht der Feststoffkonzentration der Suspension im homogenisierten Zustand. Da die Höhe der Klarwasserschicht jedoch von den feinsten Partikeln bzw. Agglomeraten bestimmt wird und somit keine Aussage zur Sedimentationsgeschwindigkeit der größeren Partikel möglich ist, kann nicht von einer konstanten Feststoffkonzentration über die Höhe ausgegangen werden. Während die geringe Sinkgeschwindigkeit beim Tonmehl T1 in entionisiertem Wasser auf das Vorhandensein von Partikelagglomeraten schließen lässt, deutet das Verhalten der Flugasche- und Silikastaubsuspensionen auf eine starke Agglomerationsneigung bzw. auf die Bildung großer Agglomerate hin.

In gesättigter CH-Lösung wird die Sinkgeschwindigkeit der Tonpartikel (T2) geringfügig und die der größeren Quarzpartikel (Q2) stark erhöht (vgl. Abb. 6-17), während die hochfeinen Quarzpartikel (Q3) stabil und die Flugasche- (F1) und Silikastaubpartikel (S1) instabil bleiben. Einen Sonderfall stellt die Abnahme der Sinkgeschwindigkeit der Partikel beim Tonmehl T1 dar.

Bei Betrachtung der Ergebnisse in Tab. 6-3, wonach die Stoffe Q3 und S1 in gesättigter CH-Lösung ein sehr ähnliches Zetapotenzial von etwa $-21,5$ mV aufweisen, ist deren sehr unterschiedliches Agglomerationsverhalten zunächst unerwartet. Hier gilt es, die starke Agglomeration der Silikastaubpartikel im trockenen Zustand zu berücksichtigen, die auch bei Benetzung mit Wasser und intensivem Mischen mit großer Wahrscheinlichkeit nicht vollständig aufgehoben wird. Dies wird durch die mittels Lasergranulometrie bestimmten, sehr hohen mittleren Partikeldurchmesser bestätigt (hier nicht gezeigt), während die Primärpartikel gemäß Herstellerangaben einen d_{50} -Wert von $0,17 \mu\text{m}$ aufweisen, vgl. Tab. 6-1.

6 Untersuchungsergebnisse

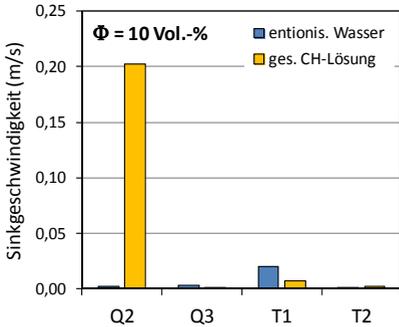


Abb. 6-17: Sinkgeschwindigkeit der Kalksteinpartikel nach 60 Minuten in entionisiertem Wasser und gesättigter CH-Lösung

Das Zetapotenzial der Q2-Partikel wurde nicht gesondert bestimmt, da aufgrund derselben Herkunft der Q1-, Q2- und Q3-Partikel von einer sehr ähnlichen Oberflächenladung auszugehen ist. Die Ergebnisse in Tab. 6-3 bestätigen dies indirekt, da alle silikatischen und aluminosilikatischen Stoffe mit Ausnahme von Silikastaub in entionisiertem Wasser ein ähnliches Zetapotenzial von etwa -12 mV bis -17 mV aufweisen. Somit ist das sehr unterschiedliche Verhalten der Q2- und Q3-Partikel in gesättigter CH-Lösung nicht mit dem Zetapotenzial zu erklären.

Abb. 6-18 verdeutlicht, dass die resultierende Gesamtpotenzialkurve bei gleicher Oberflächenladung und Elektrolytstärke je nach Partikeldurchmesser einen sehr unterschiedlichen Verlauf haben kann. Die Ursache sind Hydrationskräfte, welche von den gebundenen und strukturierten Wassermolekülen bei hydrophilen, mineralischen Oberflächen ausgeübt werden und auch bei geringen Zetapotenzialbeträgen zu einer Stabilisierung kolloidaler Partikel führen können [110].

Während es demnach bei groben Quarzpartikeln zu einer Komprimierung der elektrischen Doppelschicht kommt, welche zum Verschwinden der Energiebarriere und somit zur Agglomeration der Partikel führt, ist bei hochfeinen (kolloidalen) Quarzpartikeln aufgrund der Hydrationskräfte nach wie vor eine Energiebarriere vorhanden, die eine Partikelagglomeration verhindert.

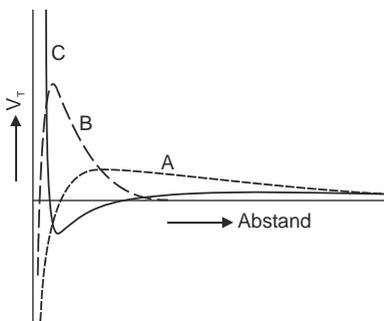


Abb. 6-18: Resultierende Potenzialkurve bei Partikeln mit unterschiedlichen Durchmessern [110]

Partikeldurchmesser:

A: 10 nm

B: 50 nm

C: 300 nm

Im Unterschied zu dem hochfeinen Quarzmehl wird das Agglomerationsverhalten der Tonmehlpartikel neben silikatischen Oberflächen auch durch aluminatische Oberflächen und die Kanten der Tonmineralplättchen geprägt und ist daher komplexer. Entsprechend den Ergebnissen in Abb. 6-11 und Tab. 6-3 ist der Betrag des Zetapotenzials der T2-Partikel in entionisiertem Wasser geringfügig größer als bei den T1-Partikeln. Dies könnte die geringere Stabilität der T1-Suspension in entionisiertem Wasser erklären. Die leichte Zunahme der Sinkgeschwindigkeit der T2-Partikel in gesättigter CH-Lösung ist entsprechend auf den deutlich geringeren Zetapotenzialbetrag zurückzuführen, vgl. Abb. 6-11.

Die Erklärung der geringeren Sinkgeschwindigkeit der T1-Partikel in CH-Lösung erfordert hingegen die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Stoffkomponenten. Neben dem Kaolinit beeinflussen auch die Illit- und Quarzoberflächen das Agglomerationsverhalten der T1-Partikel. Eine mögliche Erklärung könnte die Ladungsumkehr an den aluminatischen Oberflächen der Kaolinitplättchen von positiv bei pH-Werten < 9 auf negativ im hochalkalischen Bereich liefern, vgl. Abs. 6.1.2. Bei niedrigen pH-Werten kann es somit zu einer elektrostatischen Anziehung zwischen den positiv geladenen aluminatischen und den negativ geladenen silikatischen Oberflächen der Kaolinit- und Illitplättchen und der Quarzpartikel kommen.

Die REM-Aufnahmen in Abb. A-18 (Anhang 4-C) zeigen die Anordnung der T1-Partikel jeweils in entionisiertem Wasser und in CH-Lösung. In entionisiertem Wasser sind voluminöse Strukturen zu erkennen, die typisch für Tonpartikel mit unterschiedlichen Oberflächenladungen sind [110]. Die flache und kompakte Anordnung der Partikel in CH-Lösung lässt sich dagegen mit der Ausbildung von sogenannten Fläche-Fläche-Kontakten bei Anwesenheit von Calciumionen erklären [110, 122]. Eine gute Dispergierung der Tonpartikel, die nach der Trocknung zu einer flachen Schichtung der Tonplättchen geführt haben könnte, ist auszuschließen, da die hohe Calciumionenkonzentration in jedem Fall eine Agglomeration verursacht, vgl. Abs. 4.4.1. Die Agglomerate könnten jedoch bei Fläche-Fläche-Kontakten geringere Durchmesser aufweisen, was die langsamere Sedimentation der Partikel im Vergleich zu voluminösen Agglomeraten erklärt.

Die Anziehung zwischen den aluminatischen und silikatischen Oberflächen könnte auch ein Grund für die geringere Stabilität der T2-Partikel im Vergleich zu den hochfeinen Q3-Partikeln sein. Eine endgültige Klärung der Ursachen ist mit den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht möglich.

Sedimentationsverhalten der Zusatzstoff-/Zementsuspensionen

Die Ergebnisse zum Sedimentationsverhalten der Zement- und der Zusatzstoff-/Zementsuspensionen sind in Abb. A-13 und Abb. A-14 in Anhang 4-B abgebildet. Die Zeitachse ist gegenüber den Zusatzstoffsuspensionen verkürzt dargestellt, da bereits nach 60 Minuten keine weitere Änderung der Klarwasserschichtgrenze zu beobachten war. Die Suspensionen wurden mit entionisiertem Wasser sowohl mit als auch ohne PCE-Fließmittel (1 M.-% vom Zement) hergestellt. Bei den Zusatzstoff-/Zementsuspensionen wurde der gleiche Fließmittelgehalt verwendet, um ein konstantes Fließmittel-/Feststoffvolumen zu erzielen. In Abb. 6-19 sind die entsprechenden Feststoffkonzentrationen im Sediment nach 24 Stunden abgebildet.

6 Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse ohne Zugabe von Fließmittel verdeutlichen den geringen Einfluss der Zusatzstoffe auf die Stabilität der Zementsuspension. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Zementpartikel bereits ohne Vorhandensein von Zusatzstoffen agglomeriert vorliegen. Die leicht reduzierte Sedimentationsgeschwindigkeit und die geringere Feststoffkonzentration im Sediment bei den Zusatzstoff-/Zementsuspensionen deuten auf geringere Durchmesser der Agglomerate bzw. auf weniger dichte Agglomerate hin. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Sedimentationsverhalten der Suspensionen und der chemisch-/mineralogischen Zusammensetzung sowie der Feinheit der Zusatzstoffe ist jedoch nicht festzustellen.

Ein Vergleich der REM-Aufnahmen an Zementsuspensionen und an Zusatzstoff-/Zementsuspensionen mit K2, Q3 und T1 in Abb. A-15 und Abb. A-19 (Anhang 4-C) zeigt, dass die Struktur des frischen Zementleims bei Kalksteinmehlzusatz nur geringfügig beeinflusst wird, während die Gefügehomoogenität beim Zusatz hochfeiner Quarz- und Tonmehlpartikel stärker zunimmt. Die Quarzpartikel bilden dabei lockere Agglomerate geringer und mittlerer Größe, welche teilweise die Zementkornoberflächen belegen. Die Tonmehlpartikel haben dagegen komplexere Auswirkungen auf die Struktur im frischen Zustand. Es sind sowohl lockere als auch dichte Agglomerate zu beobachten, die zu einem Teil die Zementkornoberflächen belegen und zu einem anderen Teil „Brücken“ zwischen größeren Partikeln bilden.

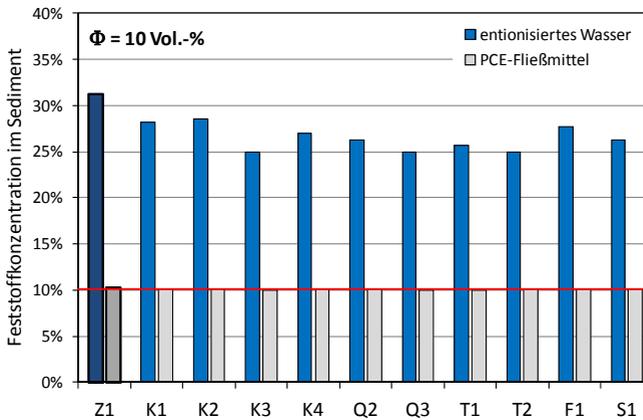


Abb. 6-19: Feststoffkonzentration im Sediment der Zusatzstoff-/Zementsuspensionen in entionisiertem Wasser mit und ohne PCE-Fließmittel

Bei Fließmittelzugabe war bei allen Suspensionen keine Klarwasserschicht zu beobachten. Da bereits ein sehr geringer Anteil stabilisierter Partikel in der Suspension die Bildung einer Klarwasserschicht verhindern kann, während gleichzeitig ein Großteil der Partikel instabil ist, lassen die Ergebnisse keine genauen Schlüsse auf die Stabilität der Suspensionen zu.

6.2.3 Zusammenfassung zum Einfluss auf die Gefügestruktur im frischen Zementleim

Anhand des Wasseranspruchs nach *Punkte* bzw. der Partikelpackungsdichte der Feinstoffmischungen sowie der Ergebnisse der Sedimentationsanalysen konnten wichtige Erkenntnisse zum Agglomerationsverhalten der Zusatzstoffe in hochalkalischer Umgebung gewonnen und mit den granulometrischen und elektrophysikalischen Eigenschaften der Stoffe erklärt werden.

So war eine Gefügeverdichtung im frischen Zementleim bei Zementersatz durch Zusatzstoffe geringer und mittlerer Feinheit zu beobachten, wogegen hochfeine Stoffe keine Veränderung oder eine leichte Verringerung der Packungsdichte zur Folge hatten. Im Unterschied zur Feinheit hat die chemisch-/mineralogische Zusammensetzung der Zusatzstoffe dabei nahezu keinen Einfluss. Die Ergebnisse bestätigen die Feststellungen in Abschnitt 3.2.1, dass die Füllerwirkung durch Feinermahlung nicht beliebig zu verbessern ist und sich bei besonders hohen spezifischen Oberflächen der Stoffe sogar verringern kann.

Eine aus dem Wasseranspruch nach *Punkte* bestimmte, besonders hohe Partikelpackung muss zudem bei Zementleimen üblicher Zusammensetzung nicht zwingend zu einer Gefügeverdichtung führen. Insbesondere bei höheren $w/(z+f)$ -Werten kann das über den Wasseranspruch nach *Punkte* hinaus gehende Überschusswasser trotz einer höheren Packungsdichte zu einer Zunahme des groben Kapillarporenanteils führen, vgl. Prinzip in Abb. 4-7. Daneben kann auch eine stärkere Agglomerationsneigung der Partikel zu einer Erhöhung der Gefügeheterogenität und somit zu einer höheren Kapillarporosität beitragen.

Das Sedimentationsverhalten der untersuchten Suspensionen zeigt, dass alle Feinstoffe in hochalkalischer Umgebung agglomeriert vorliegen, wobei sich die Dichte und die Struktur der Agglomerate je nach Zetapotenzial bzw. Oberflächenladung unterscheiden. Bei den Kalksteinmehlen hoher Reinheit K3 und K4 wird der Zetapotenzialbetrag in hochalkalischer Umgebung erhöht, wodurch sich die Partikelagglomeration nicht wesentlich ändert. Bei den in natürlicher Umgebung negativ geladenen Kreidemehlen K1 und K2 kommt es dagegen aufgrund des geringeren Zetapotenzialbetrags in CH-Lösung zu einer deutlichen Zunahme der Partikelagglomeration und damit zu einer Destabilisierung der Suspension.

Die Destabilisierung der Q2-Suspension in hochalkalischer Umgebung bei gleichzeitig unverändertem Verhalten der Q3-Suspension konnte mit dem Einfluss des Partikeldurchmessers auf die resultierende Potenzialkurve erklärt werden. Demnach wird die Stabilität der kolloidalen Q3-Partikel trotz des niedrigen Zetapotenzialbetrags im hochalkalischen Bereich durch strukturelle Kräfte (Hydrationskräfte) bedingt, während diese bei dem vielfach gröberen Quarzmehl Q2 vernachlässigbar sind. Die Tonmehle zeigen aufgrund der Oberflächeneigenschaften der unterschiedlichen Tonminerale ein komplexeres Verhalten als silikatische und carbonatische Zusatzstoffe. So nimmt die Agglomerationsneigung der Tonpartikel bei Vorhandensein von Calciumionen in hochalkalischer Umgebung zwar zu, jedoch führt dies aufgrund der geringeren Durchmesser der Agglomerate zu einer geringeren Sedimentationsgeschwindigkeit. Das Agglomerationsverhalten konnte mittels REM-Aufnahmen belegt werden.

Auch wenn das Sedimentationsverhalten verdünnter Zementsuspensionen durch die Zusatzstoffe nur geringfügig beeinflusst wird, da die Zementpartikel bereits ohne die Wirkung der Zusatzstoffe agglomeriert vorliegen, konnte anhand von REM-Aufnahmen gezeigt werden, dass die Gefügestruktur des Zementleims in unterschiedlichem Maße von den chemisch-/mineralogischen Eigenschaften der Zusatzstoffe abhängt. So wurde die Gefügeinhomogenität bei Anwesenheit von T1- und Q3-Partikeln erhöht, während K2-Partikel keine sichtbare Auswirkung zeigten.

Die starke Veränderung der Zetapotenziale im hochalkalischen Bereich mit zunehmendem pH-Wert sowie in Abhängigkeit der vorhandenen Ionenart verdeutlicht auch, dass die Partikelagglomeration und -anordnung in hohem Maße von der Zusammensetzung der Porenlösung und damit von der Zementart beeinflusst wird. Entsprechend ist eine Aussage zur Struktur des frischen Zementleims auch bei Anwesenheit von Zusatzstoffen nur im Zusammenhang mit den vorliegenden Randbedingungen, wie z.B. pH-Wert, Ionenart und Ionenkonzentration, möglich.

6.3 Beeinflussung der Hydratationskinetik

6.3.1 Überblick

Der Einfluss der Feinstoffe auf die Hydratationskinetik von Zement wird anhand der Hydratationswärmefreisetzung bzw. der Temperaturentwicklung im quasi-isothermen Kalorimeter und der Menge des nicht verdampfenden Wassers aus Glühversuchen beschrieben. Wie in Abschnitt 6.3.3 noch gezeigt wird, liefern beide Methoden übereinstimmende Ergebnisse für den Hydratationsgrad von jungem Zementstein bis zu einem Alter von etwa 48 Stunden. Die Ergebnisse aus quasi-isothermer Kalorimetrie bieten jedoch den Vorteil einer kontinuierlichen Beschreibung der Hydratationskinetik und ermöglichen somit eine detaillierte Auswertung. Ab einem Hydratationszeitpunkt von einem Tag wird der Hydratationsgrad aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers ermittelt, da die Methode hier Vorteile bietet.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse aus quasi-isothermer Kalorimetrie in Form von Hydratationsgradkurven $\alpha(t)$ und deren Ableitungen $d\alpha/dt$ und $d^2\alpha/dt^2$ vorgestellt, vgl. Abs. 6.3.2. Einleitend wird die Methode zur Ermittlung der Hydratationsgradentwicklung aus den gemessenen Temperaturkurven erklärt. Die mathematische Beschreibung der Kurven erfolgt mit Hilfe der Parameter nach *Kondo und Daimon*, vgl. Abs. 2.4.1. Die Hydratationsgradentwicklungen aus Ergebnissen der quasi-isothermen Kalorimetrie und der Menge des nicht verdampfenden Wassers wird in Abschnitt 6.3.3 gegenübergestellt und die Eignung der Methoden sowie der verwendeten Berechnungsansätze diskutiert.

Um eine zusätzliche Aussage zur Art der beteiligten Prozesse (chemisch oder physikalisch) zu ermöglichen, werden die kinetischen Kurven mit den in den Abschnitten 2.4.2 und 2.4.3 vorgestellten Modellfunktionen approximiert und die Ursachen für die Veränderung der Funktionsparameter diskutiert, vgl. Abs. 6.3.4. Zudem wird die scheinbare Aktivierungsenergie aus Ergebnissen der quasi-isothermen Kalorimetrie bei Temperaturen von 10 °C, 20 °C und 40 °C berechnet, vgl. Abs. 6.3.5. Zuletzt werden die wichtigsten Erkenntnisse zum Einfluss der Feinstoffe auf die Hydratationskinetik von Zement in Abschnitt 6.3.6 zusammengefasst.

6.3.2 Ergebnisse aus quasi-isothermer Kalorimetrie

Berechnung des Hydratationsgrades aus den Temperaturkurven

Der Hydratationsgrad $\alpha(t)$ kann näherungsweise aus der Hydratationswärmeabfuhr über die Zeit $Q(t)$, bezogen auf die potenzielle Hydratationswärmeabfuhr Q_{pot} nach Gl. (2-7) bzw. Gl. (2-8) auf S. 11 ermittelt werden. Unter Annahme einer konstanten spezifischen Wärmekapazität der Probe lässt sich der Hydratationsgrad auch aus dem Verhältnis der hydrationswärmebedingten Temperaturerhöhung $\Delta T_H(t)$ und der maximalen Temperaturerhöhung $\Delta T_H(t \rightarrow \infty)$ bis zur vollständigen Hydratation abschätzen, vgl. Gl. (6-1). In Anhang 2-D wird die Methode zur Ermittlung des Hydratationsgradverlaufs aus der Temperaturerhöhung in der Probe $\Delta T_p(t)$ unter Berücksichtigung des Temperaturverlustes an die Umgebung erläutert.

$$\alpha(t) \approx \frac{Q(t)}{Q_{pot}} \approx \frac{\Delta T_H(t)}{\Delta T_H(t \rightarrow \infty)} \quad \text{Gl. (6-1)}$$

Ergebnisse für den Hydratationsgrad $\alpha(t)$ und die Reaktionsrate $d\alpha/dt(t)$

In Abb. 6-20 sind exemplarisch einige Verläufe der Hydratationsgrade und Reaktionsraten von Zementstein mit unterschiedlichen Zusatzstoffen bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C gezeigt. Die Ergebnisse für die weiteren Zusatzstoff-/Zementmischungen mit $w/(z+f)$ -Werten von 0,40 und 0,50 sind in Anhang 5-A (Abb. A-20 bis Abb. A-24) abgebildet. Darüber hinaus liegen Ergebnisse für weitere Zusatzstoff-/Zementsteine mit $f/z = 2,5 \%$ und $7,5 \%$ sowie $w/(z+f) = 0,30$ vor, die in die Auswertung mit einfließen.

Mathematische Beschreibung der $\alpha(t)$ - und $d\alpha/dt(t)$ - Kurven

Um den Einfluss der unterschiedlichen Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik von Zement detailliert und quantitativ beschreiben zu können, wird die Methode nach *Kondo und Daimon* [101] angewandt, vgl. Abs. 2.4.1. Eine Anpassung des Hydratationsgradverlaufs $\alpha(t)$ mit einer S-förmigen Funktion würde den Vorteil einer glatten 1. und 2. Ableitung der $\alpha(t)$ -Kurve bieten und damit eine einfache mathematische Bestimmung der kinetischen Parameter ermöglichen. In der Literatur wird häufig die modifizierte S-Funktion von *Jonasson* [91] verwendet, vgl. Gl. (6-2). Der Anpassungsparameter λ_1 kann in Anlehnung an [156] zu 1 gesetzt werden, so dass die Anpassung nur noch über die beiden Freiwerte κ_1 und t_1 erfolgt. Die äquivalente Hydratationszeit t_e kann in guter Näherung mit der Echtzeit (Hydratationszeit) gleichgesetzt werden, da der Unterschied zwischen beiden Zeitgrößen bei 20 °C vernachlässigbar ist.

$$\alpha(t) \approx \alpha(t_e) = \exp \left[-\lambda_1 \left(\ln \left(1 + \frac{t_e}{t_1} \right) \right)^{-\kappa_1} \right] \leq \alpha_{max}(w/z) \leq 1 \quad \text{Gl. (6-2)}$$

- Mit:
- λ_1 Anpassungsparameter (= 1) [-]
 - t_e äquivalente Hydratationszeit [h]
 - t_1 Zeitpunkt des Beginns von Phase III (Modellparameter) [h]
 - κ_1 Exponent (Modellparameter); Charakterisierung der Kurvensteigung [-]

6 Untersuchungsergebnisse

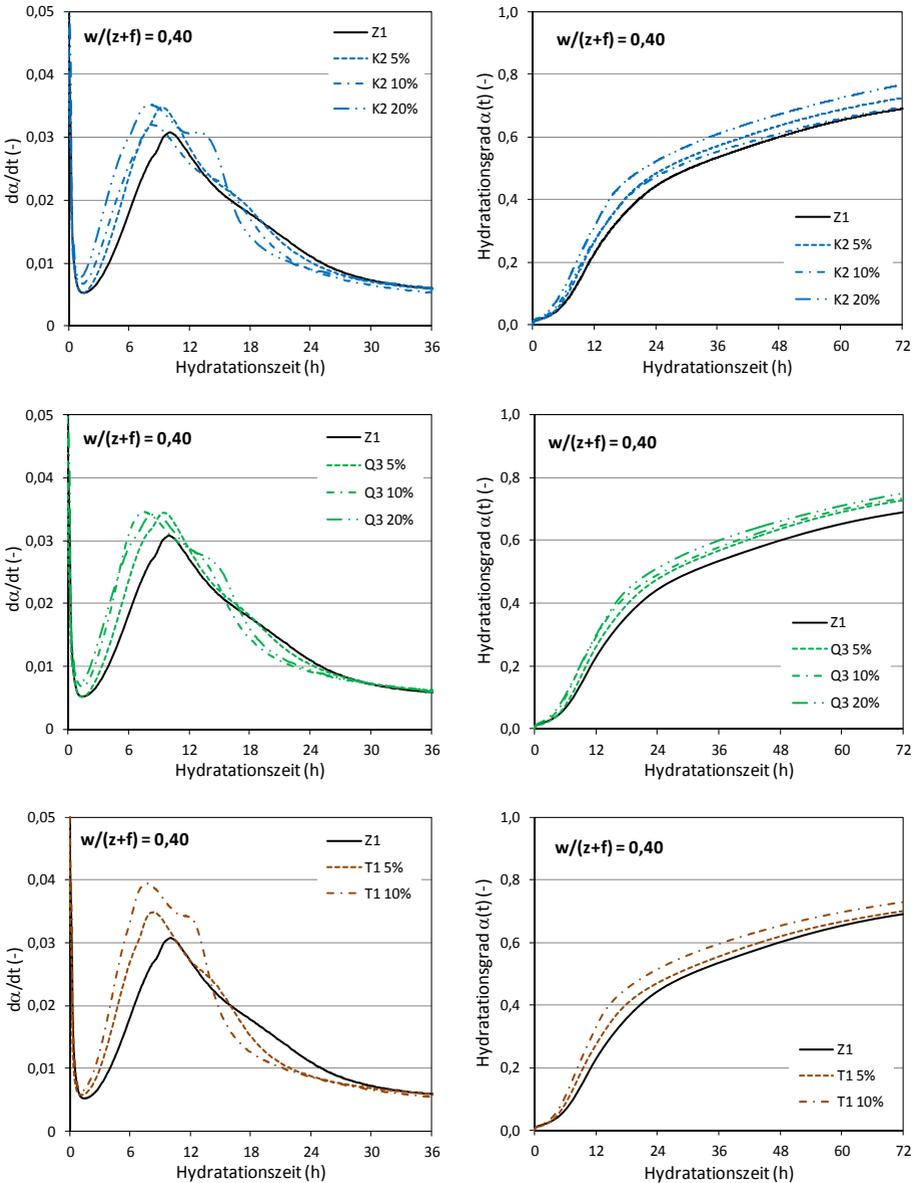


Abb. 6-20: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit K2, Q3 und T1 aus quasi-isothermer Kalorimetrie

6 Untersuchungsergebnisse

In Abschnitt 5.3.7 wurde argumentiert, dass eine vollständige Hydratation des Zementes theoretisch erst ab einem w/z -Wert von 0,4433 erfolgen kann. Bei geringeren w/z -Werten wird der maximal erreichbare Hydratationsgrad daher linear abgemindert ($\alpha_{\max} = (w/z)/0,4433$), vgl. Abs. 2.2.3 und Gl. (5-4) in Abs. 5.3.7.

In Anhang 5-A, Abb. A-25 sind Beispiele für die Anpassung der *Jonasson*-Funktion mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an den Hydratationsgrad $\alpha(t)$ und die Reaktionsrate $d\alpha/dt(t)$ angegeben. Besonders bei der Steigung, der Lage und der Höhe der Minima und Maxima sind zum Teil erhebliche Abweichungen von den direkt aus Messungen ermittelten $d\alpha/dt$ -Kurven festzustellen. Aus diesem Grund erfolgt die Ermittlung der kinetischen Parameter nach *Kondo und Daimon* sowie deren 1. und 2. Ableitungen im Folgenden an den gemessenen Hydratationsgradkurven. Dagegen wird mit der *Jonasson*-Funktion eine zufriedenstellende Anpassung der $\alpha(t)$ -Kurven im Zeitraum zwischen 0 und 72 Stunden erzielt. Einige Effekte, wie z.B. die Wärmeschulter in Phase IV, werden jedoch nicht erfasst.

In Abb. 6-21 wird das Prinzip zur Ermittlung der Parameter t_i , t_1 , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 und α_1 aus den kinetischen Kurven verdeutlicht. Der Beginn der Beschleunigungsperiode bzw. das Ende der Induktionsperiode t_i , der Zeitpunkt des Hauptpeaks t_1 , die Peakhöhe k_1 sowie der dazu gehörende Hydratationsgrad α_1 können durch Auswertung der $d\alpha/dt(t)$ - bzw. der $\alpha(t)$ -Kurven direkt bestimmt werden. Die Ermittlung der weiteren Parameter erfolgt an der 2. Ableitung $d^2\alpha/dt^2(t)$. Die Steigung der 2. Ableitung zu Beginn der Phase III (Beschleunigungsgeschwindigkeit) wird durch Anpassungsrechnung bestimmt (FIT-Kurve in Abb. 6-21). Die kinetischen Parameter für die Zementsteine mit einem Zusatzstoffgehalt von 5 % und 10 % sind in Tab. 6-4 angegeben. Die weiteren Ergebnisse werden bei Bedarf im Rahmen der Ergebnisauswertung vorgestellt.

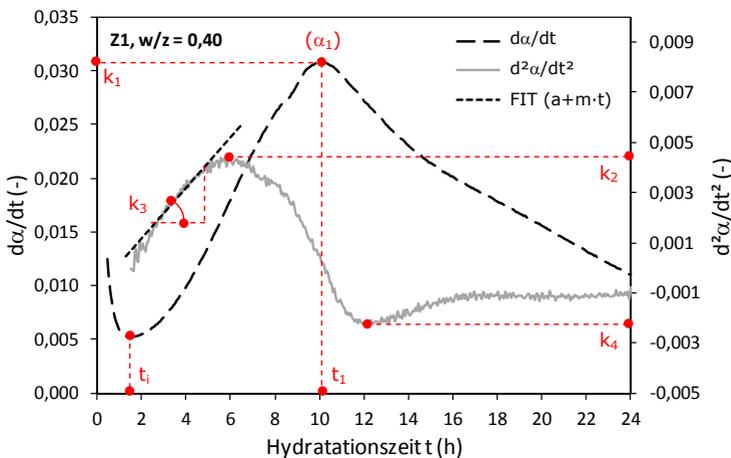


Abb. 6-21: Prinzip zur Ermittlung der kinetischen Parameter aus Kalorimetrieergebnissen

6 Untersuchungsergebnisse

Tab. 6-4: Kinetische Parameter der Zementsteine mit 5 % und 10 % Zusatzstoffgehalt

w/(z+f) = 0,40, f = 5 %, T = 20 °C

Parameter	Z1	K1	K2	K3	K4	Q1	Q2	Q3	T1	T2	F1	S1
t _i (h)	1,58	1,57	1,51	1,51	1,38	1,78	1,64	1,45	1,25	1,58	1,78	1,38
Diff. (%)	0,0	-0,5	-4,2	-4,2	-12,6	12,6	4,2	-8,4	-21,1	0,0	12,6	-12,6
t _i (h)	10,1	9,4	9,2	8,0	8,4	8,2	9,8	9,5	8,4	7,8	8,4	9,2
Diff. (%)	0,0	-6,6	-9,2	-21,1	-16,5	-18,5	-2,6	-5,9	-17,1	-23,1	-17,1	-9,2
α ₁ (-)	0,169	0,172	0,172	0,155	0,173	0,151	0,172	0,181	0,158	0,156	0,148	0,184
Diff. (%)	0,0	1,4	1,3	-8,6	2,1	-11,1	1,6	6,9	-6,9	-7,8	-12,6	8,7
k ₁ ·10 ²	3,09	3,48	3,48	3,38	3,68	3,28	3,40	3,51	3,49	3,51	3,35	3,61
Diff. (%)	0,0	12,7	12,6	9,3	19,1	6,0	10,1	13,7	12,9	13,7	8,3	16,8
k ₂ ·10 ³	4,37	5,35	5,43	6,40	5,83	6,11	5,48	5,64	5,95	6,77	6,42	5,76
Diff. (%)	0,0	22,5	24,2	46,4	33,3	39,9	25,5	29,2	36,1	54,9	46,9	31,8
k ₃ ·10 ³	1,01	1,30	1,33	2,08	1,79	2,03	1,34	1,33	1,76	2,47	1,56	1,46
Diff. (%)	0,0	28,6	30,8	105,5	76,5	100,1	32,2	31,3	73,7	144,2	54,4	44,5
k ₄ ·10 ³	2,38	3,00	2,87	3,04	2,82	2,21	2,90	2,98	2,61	5,81	2,29	3,06
Diff. (%)	0,0	26,2	20,5	28,0	18,7	-7,1	22,1	25,5	9,9	144,3	-3,6	28,7
A = t _i /α ₁	9,3	9,1	8,8	9,8	8,0	11,8	9,6	8,0	7,9	10,1	12,0	7,5
B = k ₂ / k ₄	1,84	1,78	1,89	2,10	2,06	2,77	1,89	1,89	2,28	1,17	2,80	1,88

w/(z+f) = 0,40, f = 10 %, T = 20 °C

Parameter	Z1	K1	K2	K3	K4	Q1	Q2	Q3	T1	T2	F1	S1
t _i (h)	1,58	1,38	1,31	1,31	1,18	1,51	1,58	1,45	1,31	-	1,64	1,31
Diff. (%)	0,0	-12,6	-16,8	-16,8	-25,3	-4,2	0,0	-8,4	-16,8	-	4,2	-16,8
t _i (h)	10,1	8,7	8,4	8,4	8,2	9,4	9,3	7,7	7,6	-	8,6	7,5
Diff. (%)	0,0	-13,8	-17,1	-16,5	-19,1	-6,6	-7,9	-23,7	-24,4	-	-14,5	-25,7
α ₁ (-)	0,169	0,169	0,159	0,167	0,187	0,169	0,172	0,153	0,167	-	0,148	0,151
Diff. (%)	0,0	-0,5	-6,1	-1,2	10,5	-0,5	1,3	-9,7	-1,7	-	-12,6	-11,0
k ₁ ·10 ³	3,09	3,29	3,21	3,26	3,65	3,17	3,29	3,47	3,96	-	3,31	3,46
Diff. (%)	0,0	6,6	3,9	5,6	18,0	2,7	6,3	12,3	28,0	-	7,0	12,1
k ₂ ·10 ³	4,37	5,01	5,01	4,92	5,93	4,89	5,07	6,65	7,16	-	6,12	6,67
Diff. (%)	0,0	14,7	14,5	12,5	35,8	12,0	16,0	52,1	63,9	-	40,0	52,7
k ₃ ·10 ³	1,01	1,28	1,24	1,07	1,67	1,32	1,39	2,14	2,21	-	1,56	2,12
Diff. (%)	0,0	26,5	21,9	5,5	64,8	30,5	37,3	111,0	118,5	-	53,7	109,3
k ₄ ·10 ³	2,38	2,41	2,33	2,30	3,81	2,58	2,54	3,32	5,66	-	2,59	3,64
Diff. (%)	0,0	1,3	-2,0	-3,4	60,1	8,5	6,8	39,6	138,3	-	8,8	53,3
A = t _i /α ₁	9,3	8,2	8,3	7,8	6,3	9,0	9,2	9,5	7,9	-	11,1	8,7
B = k ₂ / k ₄	1,84	2,08	2,15	2,14	1,56	1,90	2,00	2,00	1,26	-	2,36	1,83

Einfluss auf die Hydratationskinetik in Phase II (Induktionsperiode)

Die Zusatzstoffe haben in Abhängigkeit von ihrer Feinheit und chemisch-/mineralogischen Zusammensetzung unterschiedliche Auswirkungen auf den Verlauf des Hydratationsgrades $\alpha(t)$ und der Reaktionsrate $d\alpha/dt(t)$. So bewirken die hochfeinen Stoffe Q3, T1 und S1 sowie alle Kreide- und Kalksteinmehle eine Verkürzung der Induktionsperiode. Der Effekt geht stets einher mit einer höheren Lage des ersten Minimums der $d\alpha/dt(t)$ -Kurve in Phase II, wobei der Effekt bei Tonmehl und Silikastaub etwas weniger ausgeprägt ist als bei den Kreide- und Kalksteinmehlen, vgl. Abb. 6-20 und Abb. A-20 bis Abb. A-24 in Anhang 5-A.

Die Effizienz der Kalksteinmehle im Hinblick auf die Verkürzung der Induktionsperiode entspricht in etwa der Reihenfolge ihrer Feinheit, vgl. Tab. 6-1. Eine Ausnahme bildet das Kalksteinmehl K3, das trotz der geringsten Feinheit eine sehr gute Leistung zeigt. Die Quarzmehle geringerer Feinheit Q1 und Q2 sowie die Steinkohlenflugasche F1 bewirken eine Verzögerung der Induktionsperiode, d.h. einen späteren Beginn der Beschleunigungsperiode (Phase III).

Abb. 6-22 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Beginn der Beschleunigungsperiode und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsoberfläche, ausgedrückt durch das Verhältnis der spezifischen Oberfläche der Zusatzstoffe $f \cdot O_{sp,f}$ und der spezifischen Oberfläche des Zements $z \cdot O_{sp,z}$ in dem Feinstoffgemisch. Es wird deutlich, dass das Einsetzen der Beschleunigungsperiode eng mit der Anzahl der zusätzlich verfügbaren Keimbildungsflächen zusammenhängt, wobei der Zusammenhang von Stoff zu Stoff unterschiedlich ist. Während bei den Quarz- und Tonmehlen hochfeine Partikel weniger effizient sind als die größeren Partikel, müssen bei den Kreide- und Kalksteinmehlen noch andere Ursachen für deren unterschiedliches Verhalten vorliegen. Der Einfluss der Feinheit und des Zetapotenzials auf das Agglomerationsverhalten der Stoffe und in der Folge auf die Hydratationskinetik wird in Abschnitt 6.3.4 diskutiert.

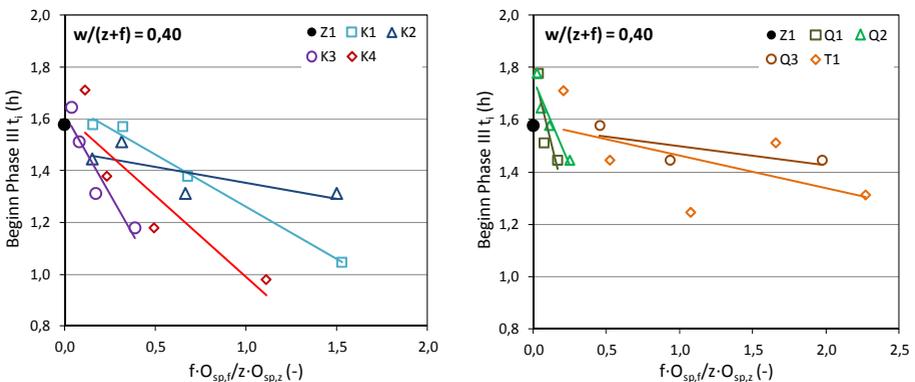


Abb. 6-22: Zusammenhang zwischen dem Beginn der Beschleunigungsperiode (Phase III) und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsfläche

Einfluss auf die Hydratationskinetik in Phase III (Beschleunigungsperiode)

Die Hydratation wird in Phase III durch alle Zusatzstoffe zusätzlich beschleunigt, was sich in höheren Werten der Parameter k_2 und k_3 äußert, vgl. Tab. 6-4. Die Art der Zusatzstoffe hat bei einem Gehalt von 5 % keine signifikante Auswirkung auf den Parameter k_2 . Der Wert ändert sich jedoch stark und in sehr unterschiedlichem Maße bei Erhöhung des Zusatzstoffgehalts auf 10 %. Während größere Mengen hochfeiner Stoffe eine größere Beschleunigung bewirken, verringert sich der Effekt bei den Stoffen K1, K2, K3, Q1 und Q2 sogar. Insgesamt verursachen die hochfeinen Stoffe Q3, T1 und S1 sowie das feinste Kalksteinmehl K4 die stärkste Beschleunigung in Phase III. Überraschend große Werte für k_2 und k_3 resultieren beim Zusatz des jeweils größten Quarz- und Kalksteinmehls Q1 und K3 (jeweils bei 5 % Zusatzstoffgehalt) und der Flugasche F1 (bei 5 % und 10 %).

Aus dem Zusammenhang zwischen dem Parameter k_2 und der zusätzlichen spezifischen Keimbildungsfläche in Abb. 6-23 wird erneut deutlich, dass die Oberflächen der hochfeinen Stoffe weniger effizient sind als die der Stoffe mit geringerer Feinheit. Zudem unterscheiden sich die K4-Oberflächen in ihrem Verhalten erheblich von den anderen carbonatischen Zusatzstoffen. Die Ursachen werden in Abschnitt 6.3.4 diskutiert.

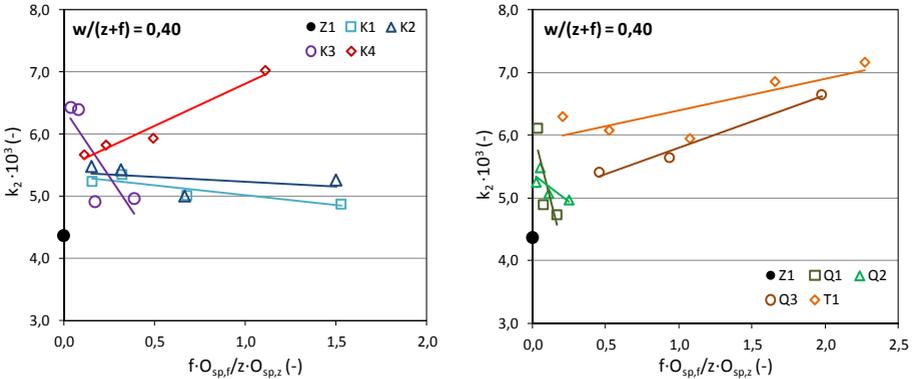


Abb. 6-23: Zusammenhang zwischen der maximalen Beschleunigung in Phase III und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsfläche

Übergang von Phase III zu Phase IV (Phase der verlangsamtten Reaktion)

Alle Zusatzstoffe bewirken eine Erhöhung der Reaktionsrate k_1 zum Zeitpunkt des Hauptpeaks, wobei die weniger feinen Stoffe Q1, Q2, K3 und F1 eine etwas geringere Wirkung zeigen. Mit Ausnahme von Q3 und T1 nimmt der Effekt mit steigendem Zusatzstoffgehalt bei allen Stoffen ab. Auch der Zeitpunkt des Hauptpeaks t_1 tritt bei allen Zusatzstoffen früher auf. Der Effekt ist

erneut bei den Stoffen mit geringerer Feinheit K3, Q1 und F1 bei einem Gehalt von 5 % besonders hoch, geht aber bei einem Gehalt von 10 % zurück. Eine Erhöhung des Gehaltes der Kreidemehle K1 und K2 auf 10 % führt zu einer deutlichen weiteren Verkürzung von t_1 , während die gleiche Menge Kalksteinmehl K4 nur noch einen geringen Effekt bewirkt. Die hochfeinen Stoffe Q3, T1 und S1 bewirken bei 10 % Zusatzstoffgehalt die stärkste Verkürzung der Phase III.

Bei Betrachtung des Hydratationsgrades α_1 in Tab. 6-4 fällt auf, dass der Hauptpeak bei den Zementsteinen mit 5 % K3, Q1 und F1 nicht nur zu einem anderen Zeitpunkt, sondern auch bei einem anderen Hydratationsproduktvolumen (geringeren Werten α_1) auftritt. Im Verhältnis zum Zeitpunkt t_1 sind die Veränderungen des Hydratationsgrades α_1 jedoch gering.

In Abb. 6-24 sind die Veränderungen von α_1 gegenüber reinem Zementstein bei einem konstanten $w/(z+f)$ -Wert von 0,40 für 2,5 % bis 20 % Zusatzstoffgehalt abgebildet. Betrachtet man die Werte beim Zusatz von 10 % Q3 bzw. S1 als Ausreißer, verdeutlichen die Ergebnisse, dass im Allgemeinen sowohl die Kalksteinmehle als auch die Quarzmehle und der Silikastaub mit zunehmendem Zusatzstoffgehalt zur Bildung eines größeren Hydratationsproduktvolumens führen bevor sich die Reaktion verlangsamt. Dabei wird der Effekt mit zunehmender Mahlfeinheit verstärkt. Bei den Kreidemehlen ist dieser Zusammenhang weniger eindeutig.

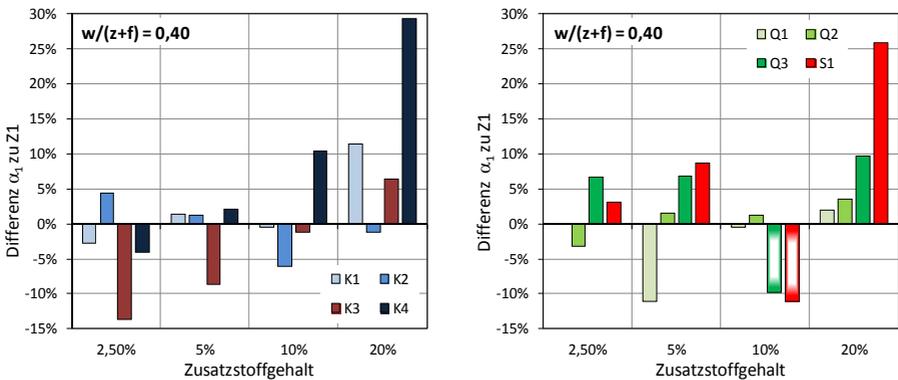


Abb. 6-24: Hydratationsgrad α_1 zum Zeitpunkt des Übergangs von Phase III zu Phase IV (Differenz zu reinem Zementstein)

Der Zusammenhang zwischen dem Hydratationsgrad α_1 und der zusätzlich verfügbaren, spezifischen Keimbildungsfläche in Abb. 6-25 zeigt, dass zum Zeitpunkt des Hauptpeaks in den meisten Fällen ein ähnliches Hydratationsproduktvolumen vorliegt. Lediglich geringe Mengen der Zusatzstoffe mit geringerer Feinheit K3, Q1 und Q2 sowie des Tonmehls T1 haben eine Verringerung von α_1 zur Folge. Eine signifikante Erhöhung von α_1 bei zunehmender spezifischer Keimbildungsfläche ist nur bei den Zementsteinen mit Kalksteinmehl K4 zu beobachten.

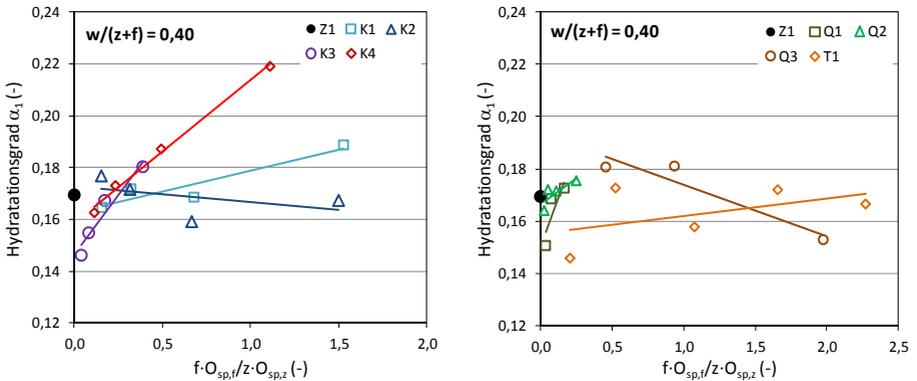


Abb. 6-25: Zusammenhang zwischen dem Hydratationsgrad beim Übergang von Phase III zu Phase IV und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsoberfläche

Einfluss auf die Hydratationskinetik in Phase IV

Die Kurvenverläufe in Abb. 6-20 sowie in Abb. A-20 bis Abb. A-24 in Anhang 5-A verdeutlichen, dass auf eine starke Beschleunigung der Hydratation in Phase III immer eine starke Verlangsamung in Phase IV folgt, d.h. ein Zusammenhang zwischen der Beschleunigung und der Verlangsamung der Hydratation besteht. Dies wird auch bei Betrachtung der Parameter k_2 (maximale Beschleunigung in Phase III) und $|k_4|$ (maximale Verlangsamung in Phase IV) in Tab. 6-4 deutlich, deren Verhältniswert $B = k_2/|k_4|$ bei den meisten Zementsteinen im Bereich zwischen 1,80 und 2,15 liegt.

Die Darstellung der $k_2/|k_4|$ -Werte über der zusätzlichen spezifischen Keimbildungsoberfläche in Abb. 6-28 verdeutlicht erneut den sehr unterschiedlichen Einfluss der Zusatzstoffe. Besonders bei den Kalksteinmehlen ist das Verhalten nicht mehr mit der Feinheit oder den chemisch-/mineralogischen Eigenschaften zu erklären. Die Ergebnisse für die Zementsteine mit dem Kalksteinmehl K4 resultieren aus der besonders starken Verlangsamung in Phase IV, vgl. Tab. 6-4. Daher sinkt der $k_2/|k_4|$ -Wert, obwohl die K4-Partikel die stärkste Beschleunigungsleistung aller carbonatischen Zusatzstoffe zeigen. Dagegen wird der Anstieg der $k_2/|k_4|$ -Werte bei dem Kalksteinmehl K3 durch die verhältnismäßig starke Zunahme von k_2 bei größeren Zusatzstoffmengen und bei den beiden Kreidemehlen K1 und K2 durch den geringeren Wert von $|k_4|$ bedingt. Die Ursachen werden in den Abschnitten 6.3.4 und 6.3.5 diskutiert.

Die Quarzmehle Q1 (mit Ausnahme von 5 % Zusatzstoffgehalt), Q2 und Q3 haben nur einen geringen Einfluss auf den $k_2/|k_4|$ -Wert. Die deutlich größeren Werte der Zementsteine mit 5 % und 10 % Flugasche sowie 5 % Tonmehl T1 und 5 % Quarzmehl Q1 in Tab. 6-4 werden teilweise

durch eine stärkere Beschleunigung (Q1 und T1) und teilweise durch eine geringere Verlangsamung (Q1, F1) bedingt. Ähnlich wie bei dem feinsten Kalksteinmehl K4 führen größere Mengen des hochfeinen Tonmehls T1 und des Silikastaubs S1 zu einer Verringerung des $k_2/|k_4|$ -Wertes, vgl. Abb. 6-26 und Tab. 6-4. Die geringen $k_2/|k_4|$ -Werte werden teilweise auch durch die Bestimmung des k_4 -Werts am zweiten Minimum der $d^2\alpha/dt^2(t)$ -Kurven bedingt, siehe unten.

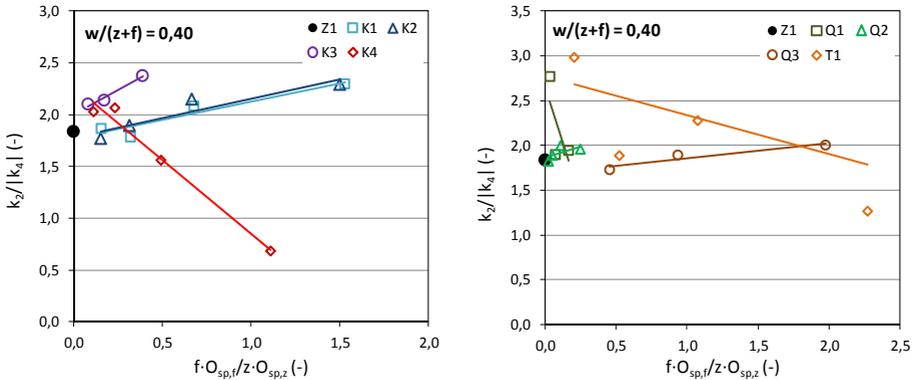


Abb. 6-26: Zusammenhang zwischen der Hydratationsbeschleunigung bzw. -verlangsamung und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsoberfläche

Anmerkungen zum Verlauf der kinetischen Kurven in Phase III und IV und zur Bestimmung der kinetischen Parameter

Zum besseren Verständnis der Ursachen für die sehr unterschiedlichen Ergebnisse der kinetischen Parameter sind die $d\alpha/dt(t)$ - und die $d^2\alpha/dt^2(t)$ -Kurven der wichtigsten Zementsteine in Anhang 5-A, Abb. A-26 bis Abb. A-29 abgebildet. Die Kurvenverläufe der Zementsteine mit Q1 und Q2 sind nahezu identisch. Die $d^2\alpha/dt^2(t)$ -Kurven weisen in Phase IV bei hochfeinen Zusatzstoffen durchweg bzw. bei allen anderen Zusatzstoffen nur bei größeren Mengen zwei Minima auf, und zwar unabhängig von ihrer chemisch-/mineralogischen Zusammensetzung.

Die Werte für $|k_4|$ wurden im Allgemeinen am ersten Minimum der $d^2\alpha/dt^2(t)$ -Kurven ermittelt, vgl. Abb. 6-21. Ausnahmen bilden die Zementsteine mit 20 % K4 und 20 % S1, da hier die Wärmeschulter gegenüber dem Hauptpeak deutlich dominiert und das erste Minimum der $d^2\alpha/dt^2(t)$ -Kurve im Verhältnis zum 2. Minimum nachrangig ist, vgl. Abb. A-27 und Abb. A-29 in Anhang 5-A. Entsprechend ergeben sich höhere $k_2/|k_4|$ -Werte. In Abb. 6-26 zeichnet sich die Tendenz bei den Zementsteinen mit K4 trotz Auswertung von $|k_4|$ am ersten Minimum bereits bei einem Zusatzstoffgehalt von 10 % ab, so dass sich die Aussage der Ergebnisse nicht ändert.

Aus Abb. 6-21 sowie aus den Abb. A-26 bis Abb. A-29 in Anhang 5-A ist weiter zu entnehmen, dass der Zeitpunkt der größten Reaktionsverlangsamung nicht mit dem Hauptpeak überein-

stimmt. Vielmehr findet etwa ab der Mitte der Beschleunigungsperiode eine allmähliche Abnahme der Reaktionsbeschleunigung statt. Zum Zeitpunkt des Hauptpeaks erfolgt zwar ein Nulldurchgang, d.h. der Übergang zu einer verlangsamten Reaktion, der dafür verantwortliche Prozess beginnt jedoch deutlich früher (Maximum der 2. Ableitung in Phase III) und endet später (Minimum der 2. Ableitung in Phase IV). Die stetige Krümmungsänderung der Kurven in Phase III und IV verdeutlicht die allmähliche Änderung der die Reaktionsgeschwindigkeit steuernden Prozesse, vgl. auch Abs. 2.3.2.

Diskussion möglicher Ursachen für den zweiten Peak (Wärmeschulter)

Das zweite Minimum und die gleichzeitig auftretende Wärmeschulter in Phase IV werden in den meisten Fällen dem beschleunigten Einsetzen der C_3A -Reaktion zugeschrieben [137, 181], vgl. auch Abs. 2.3.1. Die Beschleunigung der C_3A -Reaktion könnte wie bereits die Beschleunigung der C_3S -Reaktion hauptsächlich durch die zusätzliche spezifische Keimbildungsoberfläche bedingt werden. Wie in Abschnitt 6.4 noch gezeigt wird, sind im Unterschied zum Beginn der beschleunigten C_3S -Reaktion am Ende der Induktionsperiode in Phase IV die Oberflächen der Zusatzstoffpartikel bereits mit Hydratationsprodukten belegt. Entsprechend wird die C_3A -Reaktion in viel stärkerem Ausmaß von der Feinheit und weniger von den Oberflächeneigenschaften der Zusatzstoffe beeinflusst.

Thomas et al. [187] machen einen zweiten Prozess der Hydratationsproduktbildung für das Auftreten des zweiten Peaks bei der Zugabe von C-S-H-Keimen zu einer C_3S -Paste verantwortlich. Während die C_3S -Hydratation im Normalfall als Grenzflächenreaktion auf den C_3S -Oberflächen erfolgt (Prozess 1), kommt es bei Anwesenheit von Fremdkeimen zur verstärkten Produktbildung auf den Keimoberflächen (Prozess 2), wofür zuerst eine Diffusion der beteiligten Spezies durch den Porenraum erfolgen muss. Die Höhe und die Lage des zweiten Wärmepicks werden von den Oberflächeneigenschaften der Keime und deren Position im Porenraum beeinflusst.

6.3.3 Hydratationsgradiententwicklung über die Zeit

Hydratationsgrad $\alpha(t)$ aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers

Aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers wird der Hydratationsgrad zu diskreten Zeitpunkten mit Gl. (5-4) auf S. 92 berechnet. Abb. 6-27 zeigt die Entwicklung des Hydratationsgrades bei reinem Zementstein mit einem w/z -Wert von 0,40 und 0,50 im Zeitraum zwischen 8 Stunden und 365 Tagen. Neben den Versuchsdaten (DAT) sind auch die Anpassungen mit der *Jonasson*-Funktion nach Gl. (6-2) (FIT) dargestellt.

Die Ergebnisse für die Zementsteine mit Zusatzstoffen mit $w/(z+f)$ -Werten von 0,40 und 0,50 sind in Anhang 5-B, Abb. A-30 abgebildet. Es fällt auf, dass der Hydratationsgrad mehrerer Zementsteine nach 365 Tagen den Maximalwert von 1 überschreitet. Dagegen ist gemäß den Literaturangaben auch nach sehr langen Zeiträumen keine vollständige Hydratation zu erwarten, vgl. Abs. 2.2.3. Die möglichen Ursachen für die Abweichungen werden im Folgenden diskutiert.

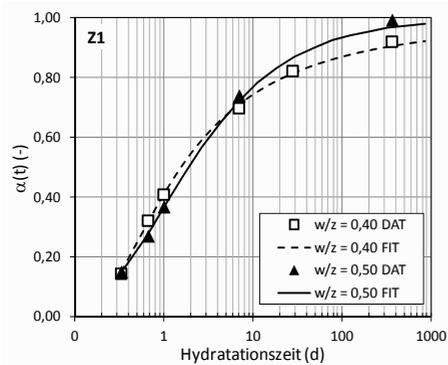


Abb. 6-27: Hydratationsgradentwicklung von reinem Zementstein aus der Menge des nicht verdampfbareren Wassers

Diskussion der Berechnungsansätze für den Hydratationsgrad aus der Menge des nicht verdampfbareren Wassers

Abb. 6-28 gibt die Mengen des nicht verdampfbareren Wassers nach 365 Tagen für Zementsteine mit $w/(z+f)$ -Werten von 0,40 und 0,50 sowie Zusatzstoffgehalten von 5 % und 10 % bei versiegelter Lagerung wieder. Bei gesättigter Lagerung wurden sehr ähnliche Werte gemessen, daher sind die Ergebnisse nicht dargestellt. Insbesondere bei $w/(z+f)$ -Werten von 0,50 und Zusatzstoffgehalten von 10 % wird der in Abschnitt 5.3.7 bestimmte Wert $w_{n,\infty} = 0,2234$ g/g Zement häufig überschritten. Die Feinheit oder die chemisch-/mineralogische Zusammensetzung der Zusatzstoffe hat keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis. Zudem fällt auf, dass bei den Zementsteinen mit Silikastaub und Flugasche nach 365 Tagen vergleichsweise wenig Wasser chemisch gebunden ist, obwohl die puzzolanische Reaktion bei der Berechnung des Hydratationsgrades nicht berücksichtigt wurde und somit größere Werte zu erwarten wären.

Der Wert für $w_{n,\infty}$ wurde mit den Koeffizienten nach Copeland und Powers berechnet, die ursprünglich an mittels P-drying getrockneten Zementsteinen bestimmt wurden, vgl. Abs. 2.2.3 und 5.3.7. Obwohl bei der hier angewandten Gefrier Trocknungsmethode mit Vakuum ein sehr ähnlicher Druck wie bei der P-drying-Methode erzielt wird (vgl. Abs. 5.2.4), sind abweichende Trocknungsergebnisse aufgrund unterschiedlicher Probenabmessungen und Trocknungszeiten nicht auszuschließen.

Ein weiteres Problem stellt die Definition des chemisch gebundenen Wassers dar, da ein Teil des in den Aft-, AFm- und C-A-H-Phasen gebundenen Wassers bei der Trocknung entfernt wird [126, 181]. Es ist davon auszugehen, dass tatsächlich eine größere Menge Wasser chemisch gebunden ist als von Copeland und Powers ermittelt. Entsprechend könnten die vorliegenden Ergebnisse realitätsnäher sein. Eine endgültige Aussage zur Richtigkeit der jeweils gemessenen Werte in Abhängigkeit von der gewählten Trocknungsmethode ist jedoch nicht möglich.

6 Untersuchungsergebnisse

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit könnten die statistischen Abweichungen der von Powers und Brownyard [21, 139, 140] bestimmten Koeffizienten a_i für die chemische Bindung des Wassers durch die einzelnen Klinkerphasen sein, da diese in Einzelfällen stark von den in Tab. 2-2 angegebenen Mittelwerten abweichen. Dies betrifft besonders die Koeffizienten für C_3A und C_4AF , vgl. auch Abs. 2.2.3. Die Abweichungen werden durch die Reaktivität des Klinkers und die Mahlfineinheit bedingt. Genauere Betrachtungen der statistischen Abweichungen werden z.B. von Van Breugel [191, 192] vorgenommen.

Zuletzt ist nicht auszuschließen, dass sowohl die Kalksteinmehle als auch die Quarz- und Tonmehle in geringem Umfang chemisch reagieren und somit zur Erhöhung des Produktvolumens beitragen. Beispielsweise kann es beim Zusatz sehr feiner Kalksteinpartikel zur Stabilisierung von Ettringit oder zur Bildung von Monocarbonat kommen, vgl. Abs. 3.2.2. Wie in Abschnitt 6.1.3 gezeigt wurde, weisen sowohl die Tonminerale als auch hochfeines Quarzmehl eine gewisse Löslichkeit im hochalkalischen Milieu auf, daher ist auch hier ein Eigenbeitrag zur chemischen Reaktion nicht auszuschließen. In Abschnitt 3.2.2 wurde jedoch festgestellt, dass auch eine geringfügige chemische Reaktion der inerten Zusatzstoffe nicht zu einer signifikanten Erhöhung des Hydratationsproduktvolumens beiträgt. Eine genauere Untersuchung zum Eigenbeitrag der Stoffe wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen. Wie in Abschnitt 6.4 noch gezeigt wird, liefern die Ergebnisse aus Thermogravimetrie- und Röntgenbeugungsanalysen keine Hinweise auf eine Eigenreaktion der hier verwendeten Kreide-, Kalkstein-, Quarz- und Tonmehle.

Aufgrund der verschiedenen Unsicherheitsfaktoren sowie aufgrund der nicht vollständig abgeschlossenen Hydratation können auch die gemessenen Höchstwerte für das nicht verdampfbare Wasser nach 365 Tagen nicht als die maximale Menge des chemisch gebundenen Wassers herangezogen werden. Da keine gesicherte Festlegung von $w_{n,\infty}$ möglich ist, wird der Wert von 0,2234 g/g Zement beibehalten. Auch wenn dadurch teilweise Hydratationsgrade > 1 resultieren, ist ein Relativvergleich der Wirkung der einzelnen Zusatzstoffe möglich.

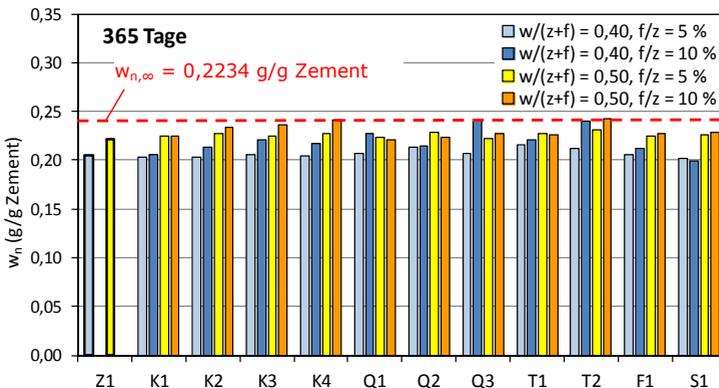


Abb. 6-28: Hydratationsgrad nach 365 Tagen aus der Menge des nicht verdampfbaren Wassers

Vergleich der Hydratationsgrade aus quasi-isothermen Kalorimetriedaten und der Menge des nicht verdampfenden Wassers

In Abb. 6-29 sind die aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers ermittelten Hydratationsgrade für reinen Zementstein sowie für Zementstein mit 5 % Kalksteinmehl K1 den Ergebnissen aus quasi-isothermer Kalorimetrie gegenübergestellt. Die häufig festgestellte Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden [60, 133] kann für den Zeitraum bis zu etwa zwei Tagen bestätigt werden. Die leicht erhöhten Abweichungen der Ergebnisse im Zeitraum zwischen 2 und 5 Tagen sind teilweise mit den vereinfachten Annahmen bei der Auswertung der Messungen (vgl. Abs. 5.3.6, 5.3.7 und 6.3.2) zu erklären, da sowohl die potenzielle Wärmemenge Q_{pot} und in der Folge die maximale Temperaturerhöhung ΔT_{max} als auch die maximale Menge des nicht verdampfenden Wassers $w_{n,\infty}$ lediglich rechnerisch abgeschätzt werden können.

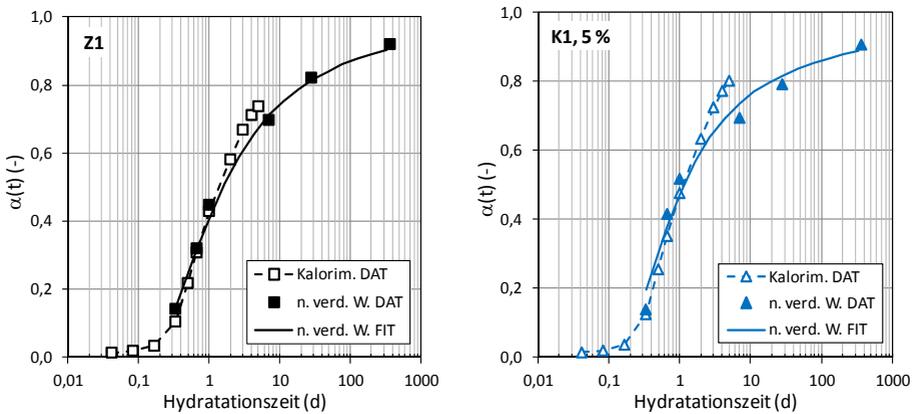


Abb. 6-29: Vergleich der Hydratationsgradentwicklung aus Kalorimetriedaten und der Menge des nicht verdampfenden Wassers

Aufgrund des sehr geringen Temperaturunterschieds zwischen Probe und Wasserbad nach mehreren Tagen im Kalorimetrieversuch gewinnen zudem mögliche Ungenauigkeiten bei der messtechnischen Erfassung bzw. bei der Auswertung, wie z.B. ungenaue Stoffparameter oder Temperaturübergangsbedingungen, an Bedeutung. Die Berechnung des Hydratationsgrades aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers bietet den Vorteil, dass die unterschiedlichen Hydratationsgeschwindigkeiten der Klinkerphasen im sehr jungen Alter nicht zu einem falschen Ergebnis führen, da dieser Effekt automatisch mit erfasst wird. Dem steht jedoch der Nachteil einer längeren Dauer bis zur vollständigen Trocknung (Probenpräparation und Aufbau des Vakuums) gegenüber, was bei sehr jungen Proben zu großen Abweichungen der Ergebnisse führen kann. Zudem kann ein Teil des chemisch gebundenen Wassers bei der Trocknung entfernt werden, was sich zu Beginn der Hydratation stärker auf das Ergebnis auswirkt, da zu diesem Zeitpunkt wasserreichere Hydratationsprodukte vorliegen. Umgekehrt besteht bei den Hydratationsgraden aus

Kalorimetrie das Problem, dass bei der Berechnung ein konstanter Umsatz der einzelnen Klinkerphasen unterstellt wird, was insbesondere in den ersten 24 Stunden der Hydratation nicht zu trifft, vgl. Abs. 2.3.

Da die Ergebnisse aus quasi-isothermer Kalorimetrie eine kontinuierliche Abbildung des Hydratationsgrades ermöglichen, werden im Zeitraum bis zu 24 Stunden die Ergebnisse aus Kalorimetrie herangezogen. Aufgrund der höheren Zuverlässigkeit werden im Anschluss die aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers bestimmten Hydratationsgrade verwendet.

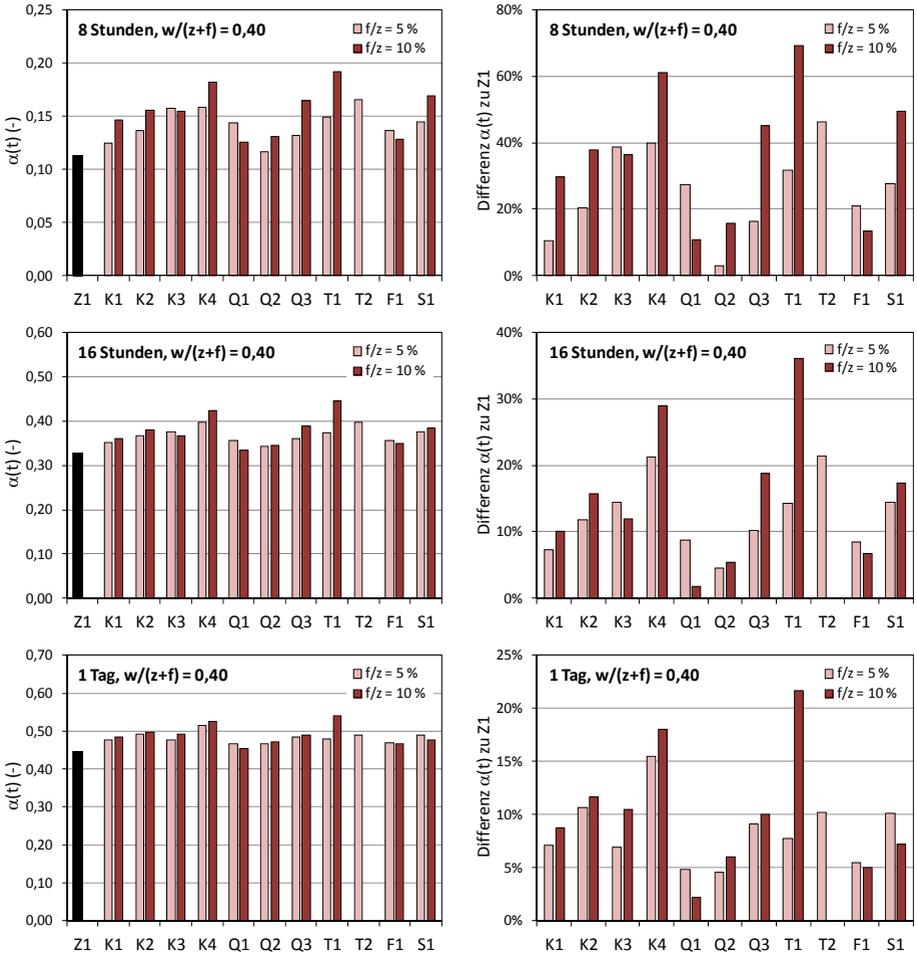


Abb. 6-30: Hydratationsgradentwicklung von 8 bis 24 Stunden aus Kalorimetriedaten

Hydratationsgradentwicklung im Zeitraum zwischen 8 Stunden und 365 Tagen

Die Hydratationsgrade der Zementsteine mit 5 % und 10 % Zusatzstoffgehalt im Alter von 8 bis 24 Stunden sind in Abb. 6-30 und die im Alter von 7 und 365 Tagen in Abb. 6-31 abgebildet. Neben den Absolutwerten sind auch die Differenzen zum reinen Zementstein angegeben. Im Unterschied zu den in Abschnitt 6.3.2 gezeigten Ergebnissen beziehen sich die Werte nicht auf bestimmte charakteristische Punkte der kinetischen Kurven, sondern auf feste Zeitpunkte.

Mit wenigen Ausnahmen weisen alle Zementsteine bei einem Zusatzstoffgehalt von 10 % einen größeren Hydratationsgrad auf als bei einem Gehalt von 5 %. Eine Ausnahme bilden die Zementsteine mit Q1 im Alter zwischen 8 und 24 Stunden, bei denen größere Zusatzstoffmengen zu einer Verringerung des Hydratationsgrades führen. Der Effekt ist bei den gleichen Zementsteinen im Alter von 7 und 365 Tagen nicht mehr zu beobachten. Der Hydratationsgradzuwachs wird mit steigender Feinheit der Stoffe größer, wobei der Effekt nach 8 Stunden maximal ist und mit zunehmendem Alter allgemein geringer wird.

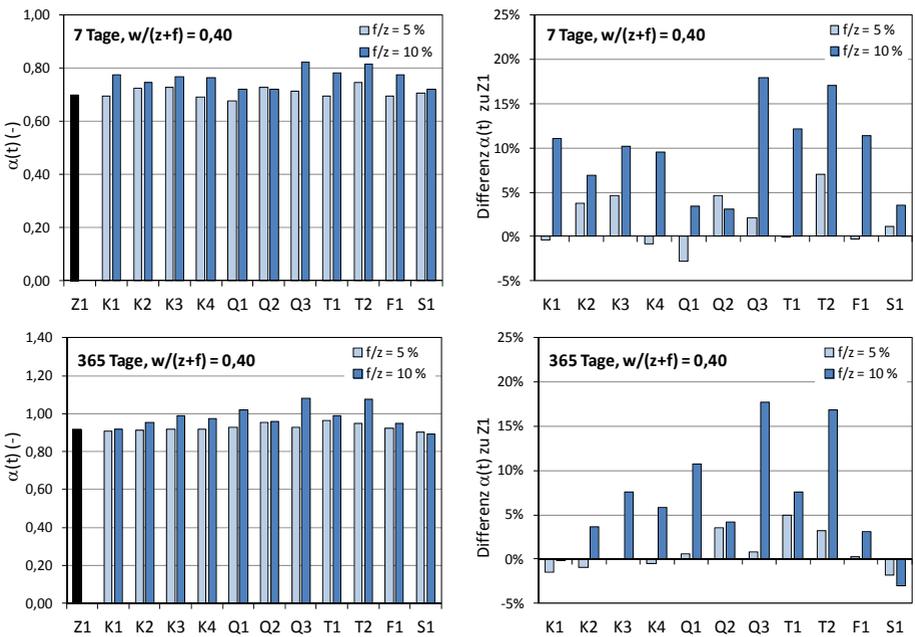


Abb. 6-31: Hydratationsgradentwicklung nach 7 und 365 Tagen aus der Menge des nicht verdampfbaren Wassers

Neben der Feinheit wirkt sich auch die chemisch-/mineralogische Zusammensetzung der Stoffe auf das Ergebnis aus. Innerhalb der ersten 24 Stunden begünstigen die Kalksteinmehle die Hy-

dratationsgeschwindigkeit deutlich stärker als die Quarzmehle. Unter den hochfeinen Stoffen zeigt das Tonmehl T1 die größte Wirkung. Bei den älteren Zementsteinen ist bei einem Zusatzstoffgehalt von 5 % nur noch ein geringer Effekt zu sehen, während bei einem Zusatzstoffgehalt von 10 % auch nach 365 Tagen in den meisten Fällen noch ein deutlich höherer Hydratationsgrad als bei reinem Zementstein vorliegt. Die Hydratationsgrade der Zementsteine mit Quarzmehl sind zu Beginn der Hydratation niedriger als die mit Zusatzstoffen vergleichbarer Feinheit, nach 7 und 365 Tagen kehrt sich der Trend jedoch um. Besonders bei einem Q1- und Q3-Gehalt von 10 % ist eine deutliche Zunahme des Hydratationsgrades nach 365 Tagen festzustellen.

6.3.4 Anpassung mit den *JMAK*- und *Jander*-Modellfunktionen

Zielsetzung und Methode

Neben der bisher rein mathematischen Beschreibung wird im Folgenden versucht, die kinetischen Kurven mit Hilfe geeigneter Modellfunktionen mit physikalischer Bedeutung anzupassen, um aus der Veränderung der Modellparameter Rückschlüsse auf die Ursachen für die beobachteten Phänomene ziehen zu können. Aus Abschnitt 2.4.2 geht hervor, dass die *JMAK*-Modellfunktion (Gl. (2-32) auf S. 40) für die Beschreibung der Hydratationskinetik in der Beschleunigungsperiode (Phase III) gut geeignet ist. Der Exponent M sowie die Reaktionsrate k_{KW} wurden in dem Zeitraum $t_i + 0,20 \cdot (t_1 - t_i) < t < t_i + 0,80 \cdot (t_1 - t_i)$ an den $d\alpha/dt$ -Kurven durch Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt, wobei t_i und t_1 das Ende der Induktionsperiode und der Zeitpunkt des Hauptpeaks sind, vgl. Abb. 6-21.

Für die Beschreibung der Hydratationskinetik in der Verlangsamungsphase (Phase IV) wurde die Modellfunktion nach *Jander* verwendet, vgl. Abs. 2.4.3. Die Modellparameter k_D und N wurden im Zeitraum $t_{\alpha,0,5} + 0,20 \cdot (t_{\alpha,0,5} - t_1) < t < t_{\alpha,0,5}$ ermittelt, wobei $t_{\alpha,0,5}$ der Zeitpunkt ist, an dem ein Hydratationsgrad von 0,50 vorliegt. Die Ergebnisse mehrerer Arbeiten deuten darauf hin, dass die diffusionsgesteuerten Reaktionen erst ab einem Hydratationsgrad von etwa 0,30 – 0,40 maßgebend für die Hydratationsgeschwindigkeit werden, vgl. Abs. 2.3.2. Um eine Aussage zur Veränderung der diffusionsgesteuerten Prozesse zu ermöglichen, wurde daher zusätzlich eine Anpassung der $d\alpha/dt$ -Kurven mit der *Jander*-Funktion in der Phase der langsamen Reaktion (Phase V) vorgenommen, wobei die Anpassung auf der sicheren Seite liegend im Zeitraum zwischen $t_{\alpha,0,5}$ und 48 Stunden erfolgte.

Ergebnisse der Anpassung mit der *JMAK*- und der *Jander*-Modellfunktion

In Abb. 6-32 ist ein Beispiel für die Anpassung einer $d\alpha/dt$ -Kurve mit den genannten Modellfunktionen in den Phasen III, IV und V gezeigt. Weitere Ergebnisbeispiele sind in Abb. A-31 (Anhang 5-C) dargestellt. Neben den markierten Anpassungsbereichen sind auch die Verläufe der Modellfunktionen über den gesamten Zeitraum abgebildet. Es wird ersichtlich, dass mit keiner der gewählten Modellfunktionen mehrere kinetische Phasen beschrieben werden können, d.h. deren Anwendung nur bereichsweise möglich ist. Abb. A-31 in Anhang 5-C verdeutlicht zudem, dass bei einem stark ausgeprägten C_3A -Peak in Phase IV keine gute Anpassung möglich ist.

6 Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse für die Zementsteine mit einem Zusatzstoffgehalt von 5 % und 10 % sind in Form von Säulendiagrammen in Abb. A-32 bis Abb. A-34 (Anhang 5-C) sowohl als Absolutwerte als auch in Relation zu reinem Zementstein angegeben. Für die Kreide-, Kalkstein- und Quarzmehle sind zudem Ergebnisse für Zusatzstoffgehalte von 2,5 % und 20 % angegeben.

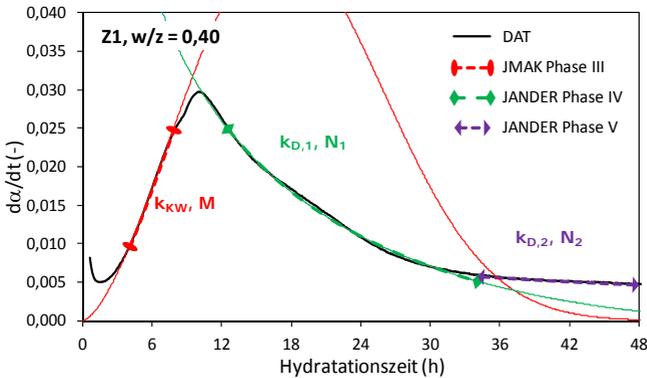


Abb. 6-32: Anpassung der Reaktionsrate mit der JMAK- und der Jander-Modellfunktion (Prinzip)

Die Reaktionsrate k_{KW} weist bei allen Zusatzstoff-/Zementsystemen einen Wert von etwa 0,05 bis 0,06 auf, vgl. Abb. A-32 in Anhang 5-C. Es ist kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Reaktionsrate und der chemisch-/mineralogischen Zusammensetzung bzw. der spezifischen Oberfläche zu erkennen. Der Wert verändert sich nur in Einzelfällen mit dem Zusatzstoffgehalt (Abnahme bei Q1, Zunahme bei K4). Dagegen bewirken alle Zusatzstoffe mit Ausnahme der Flugasche eine Verringerung des Exponenten M, wobei der Effekt bei den Kreide- und Kalksteinmehlen am größten ist. Eine Erhöhung der Zusatzstoffmenge wirkt sich zudem bei den Kreide- und Kalksteinmehlen sowie den Quarzmehlen Q1 und Q2 stärker aus als bei den hochfeinen Stoffen und bei Flugasche. Die Veränderung des Exponenten beim Zusatz größerer Mengen Kreide- und Kalksteinmehl findet – anders als bei den in den Abschnitten 6.3.2 und 6.3.3 vorgestellten kinetischen Parametern – in sehr ähnlichem Umfang statt.

Die Ergebnisse der Anpassung mit der Jander-Modellfunktion in Phase IV (Exponent N_1 und Reaktionsrate $k_{D,1}$) sind in Abb. A-33 und die in Phase V (N_2 und $k_{D,2}$) in Abb. A-34 in Anhang 5-C dargestellt. Die Reaktionsrate $k_{D,1}$ in Phase IV wird bei Zugabe inerte Zusatzstoffe geringer Feinheit (K3, Q1 und Q2) gegenüber reinem Zementstein kleiner und bei solchen höherer Feinheit (K2, K4, Q3 und T1) mit steigendem Zusatzstoffgehalt größer. In Phase V steigt die Reaktionsrate $k_{D,2}$ bei allen Zusatzstoffen an.

Der Jander-Exponent N_1 wird in Phase IV durch alle Zusatzstoffe leicht verringert, wobei der Effekt bei feineren Stoffen verstärkt festzustellen ist. Bei den Stoffen K2, K4, Q3 und T1 ist zudem eine Abnahme von N_1 bei steigendem Zusatzstoffgehalt zu verzeichnen. Der Jander-Exponent

von reinem Zementstein nimmt in Phase V mit $N_2 \approx 1,5$ gegenüber dem Wert von etwa 1,4 in Phase IV leicht zu. Bei Anwesenheit von Zusatzstoffen steigt der Wert noch einmal deutlich an, wobei die Zunahme mit dem Zusatzstoffgehalt größer wird. Eine Ausnahme bilden die Zusatzstoffe mit der geringsten Feinheit K3, Q1 und F1. Ein signifikanter Zusammenhang mit den chemisch-/mineralogischen Eigenschaften der Stoffe ist nicht zu erkennen.

Anmerkungen zur Bedeutung des *JMAK*-Exponenten M (Diskussion)

Entsprechend Gl. (2-31) und den Erläuterungen in Abschnitt 2.4.2 wird der *JMAK*-Exponent M aus mehreren Teilparametern gebildet ($M = d/s + q$). Unter der Annahme einer heterogenen Keimbildung bei Anwesenheit von Zusatzstoffen, welche in Abschnitt 3.2.1 thermodynamisch begründet wurde, kann die Keimbildungsrate in guter Näherung mit $q = 0$ angenommen werden. Mit den verbleibenden Parametern d und s kann M einen maximalen Wert von 3 annehmen, und zwar nur dann, wenn das Produktwachstum vollständig „kugelförmig“ erfolgt ($d = 3$), während die Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig durch Grenzflächenprozesse gesteuert wird ($s = 1$). Die vorliegenden Werte für M zwischen 2,0 und 2,7 lassen sich grundsätzlich sowohl mit einer Abweichung vom kugelförmigen Wachstum als auch mit einer Änderung der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Prozesse erklären.

Der Beitrag der Zusatzstoffe zur Keimbildung und zum Wachstum der Hydratationsprodukte wird von ihrer spezifischen Oberfläche und deren chemisch-/physikalischen Eigenschaften bestimmt, vgl. Abs. 3.3. Bei guter Eignung der Zusatzstoffoberflächen für die (heterogene) Keimbildung und die Ablagerung von Hydratationsprodukten beginnt die beschleunigte Hydratation früher, vgl. Abs. 3.2.1. Entsprechend tritt ein früheres Ende der Induktionsperiode ein, und das Wachstum der Hydratationsprodukte in Phase III wird stärker beschleunigt. In dem Fall, dass das Produktwachstum zusätzlich auf den Oberflächen der Zusatzstoffe stattfindet, weist die Produktschicht auf den Oberflächen der Zement- und Zusatzstoffpartikel bei einem bestimmten Hydratationsgrad bzw. Hydratationsproduktvolumen eine geringere Dicke auf als bei reinem Zementstein. Daher erfolgt das flächige Wachstum der Hydratationsprodukte bei geeigneten Zusatzstoffoberflächen über eine längere Zeit. Entsprechend muss der Teilparameter d geringere Werte annehmen, wobei eine Verschiebung von 3 (kugelförmiges Wachstum) zu 2 (flächiges Wachstum) erfolgt. Eine stärkere Partikelagglomeration und die dadurch bedingte größere Gefügeinhomogenität sowie eine hohe zusätzliche spezifische Keimbildungsfläche müssen zu einer stärkeren Verringerung des *JMAK*-Exponenten führen.

Aufgrund der schnellen Ausbildung der Hydratationsproduktschicht auf den Zementkornoberflächen in Phase I und II muss ein Teil der an der Produktbildung beteiligten Spezies bereits in Phase III durch diese Schicht diffundieren bevor es zu einer weiteren Reaktion kommen kann. Entsprechend müsste der Teilparameter s Werte > 1 annehmen, wobei in Phase III weiterhin ein großer Abstand zum Wert $s = 2$ (reine Diffusionssteuerung) bestehen muss. Die zum Teil sehr hohen Werte von $M = 2,7$ verdeutlichen, dass s sehr nahe bei 1 (reine Grenzflächenreaktion) liegen muss, wenn ein nicht rein kugelförmiges Produktwachstum angenommen wird.

Diskussion zum Einfluss der Keimbildungsfunktion auf den *JMAK*-Exponenten M

Die starke Verringerung des Exponenten M durch Kreide- und Kalksteinmehle könnte mit der hohen chemischen Affinität der carbonatischen Oberflächen für Hydratationsprodukte des Zements und die dadurch bedingte gute Keimbildungsfunktion zu erklären sein [162], vgl. auch Abs. 3.2.1 und 3.3.1. Da das Produktwachstum in dem Fall auf den Zement- und Kalksteinoberflächen erfolgt, ist bei gleichem Hydratationsproduktvolumen ein geringerer Anteil der Zementkornoberflächen mit Hydratationsprodukten belegt bzw. weist die Hydratationsproduktschicht eine geringere Dicke auf. Entsprechend ist auch die Ionendiffusion vom Zementkorn in den Porenraum und in umgekehrter Richtung weniger behindert, so dass die Hydratation in Phase III schneller abläuft.

Nach dem gleichen Erklärungsansatz könnte der geringere Einfluss der Quarzmehle und Tonmehle auf den Exponenten M durch die schlechtere Keimbildungsfunktion bedingt sein. Die geringe Eignung der Quarzoberflächen für die Keimbildung könnte in dem negativen Zetapotenzial im hochalkalischen Bereich begründet sein (vgl. Abb. 6-10), so dass die Ablagerung der negativ geladenen CH- und C-S-H-Phasen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung verhindert wird, vgl. auch [70] und Abs. 3.3.1. Auch wenn die Quarzoberflächen zu Beginn der Hydratation nicht zu einer heterogenen Keimbildung und somit zu einer Verkürzung der Induktionsperiode beitragen, zeigen sie zu späteren Hydratationszeitpunkten eine ähnliche Keimbildungsfunktion wie alle anderen Stoffe, vgl. Abs. 6.3.2. Wie in Abschnitt 6.4 anhand von REM-Aufnahmen gezeigt wird, sind die Q3-Partikel nach 8 Stunden Hydratationszeit, also in der Mitte der Beschleunigungsperiode, vollständig mit Hydratationsprodukten belegt. *Thomas et al.* [187] kamen zu dem Schluss, dass nicht die silikatischen Oberflächen selbst, sondern die darauf abgelagerten Hydratationsprodukte für die gute Keimbildungsfunktion nach mehreren Stunden Hydratationszeit verantwortlich sind. Aus Abschnitt 3.3.1 geht hervor, dass trotz der Energiebarriere (hohes Zetapotenzial) eine Adsorption von Calciumionen stattfindet, worauf eine Umladung der Oberflächen bzw. eine Verringerung der Energiebarriere erfolgt. Da die Adsorption von Calciumionen ein zeitabhängiger Prozess ist, tritt die verbesserte Keimbildungsfunktion erst verzögert ein. Nach dieser Theorie muss ein allgemeiner Zusammenhang zwischen dem Zetapotenzial und der Keimbildungsfunktion bestehen, wobei ein positives Zetapotenzial aufgrund der elektrostatischen Anziehung der CH- und C-S-H-Phasen zu einer besonders starken Beschleunigung führt. Damit wäre auch die im Verhältnis zu ihrer spezifischen Oberfläche besonders gute Keimbildungsfunktion der Kalksteinmehle K3 und K4 zu erklären, während alle anderen Stoffe aufgrund ihres negativen Zetapotenzials einen geringeren bzw. verzögerten Keimbildungseffekt zeigen.

Da das Produktwachstum auf den Zement- und Zusatzstoffoberflächen eine beschleunigte und länger anhaltende Auflösung des Zements ermöglicht, wäre zu erwarten, dass die Hydratation erst bei einem größeren Produktvolumen verlangsamt wird und somit der Übergang von Phase III zu Phase IV bei einem höheren Hydratationsgrad erfolgt. Die Ergebnisse für α_1 in Tab. 6-4, Abb. 6-24 und Abb. 6-25 widerlegen dies jedoch, da lediglich eine Erhöhung der K4-Menge zu einer Zunahme von α_1 führt. Zudem zeigen die Ergebnisse in Abschnitt 6.3.2, dass die Tonmehle eine besonders starke Beschleunigung der Reaktion bewirken, obwohl sie ein negatives Zetapotenzial aufweisen. Somit müssen noch weitere Ursachen für die Veränderung von M vorliegen.

Da sich die Keimbildungsfunktion der Zusatzstoffe im Allgemeinen mit zunehmender spezifischer Oberfläche verbessert, ist eine Aussage zum Einfluss der chemisch-/mineralogischen Eigenschaften nur unter Berücksichtigung der Feinheit sinnvoll. In Abb. 6-33 ist der Zusammenhang zwischen der zusätzlichen Keimbildungsfläche und dem *JMAK*-Exponenten *M* für verschiedene Zusatzstoff-/Zementsysteme dargestellt. Die Diagramme verdeutlichen, dass für jeden Zusatzstoff ein spezifischer Zusammenhang zwischen dem Exponenten *M* und der zusätzlichen Keimbildungsfläche besteht. Sowohl unter den Kreide- und Kalksteinmehlen als auch unter den Quarzmehlen sind dabei erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Effizienz der spezifischen Oberflächen festzustellen, so dass keine allgemeinen Aussagen zur Wirkung silikatischer Oberflächen im Unterschied zu carbonatischen Oberflächen möglich sind. Eine besonders hohe Effizienz zeigen die Oberflächen der Zusatzstoffe mit geringer Feinheit K3, Q1 und Q2. Dagegen nimmt die Effizienz mit steigender spezifischer Oberfläche der Zusatzstoffe im Allgemeinen ab. Der sehr ähnliche Zusammenhang mit dem Beginn der Beschleunigungsperiode t_i in Abb. 6-22 verdeutlicht den Einfluss der Keimbildungsfunktion auf beide Parameter.

Mit den chemischen Zusammensetzungen, Kristallstrukturen und Ladungseigenschaften kann die unterschiedliche Effizienz der Zusatzstoffoberflächen für die Ablagerung und das Wachstum von Hydratationsprodukten nur teilweise erklärt werden. Dies wird am Beispiel der Kalksteinmehle K3 und K4 deutlich, die trotz der vergleichbar hohen CaCO_3 -Anteile von jeweils mehr als 99 % (vgl. Tab. 5-1) und der sehr ähnlichen Zetapotenziale im hochalkalischen Bereich (vgl. Abb. 6-8) sehr unterschiedlich effiziente Oberflächen aufweisen. Auch beim Vergleich der Quarzmehle Q1 und Q2 mit dem hochfeinen Quarzmehl Q3 wird die unterschiedliche Effizienz trotz gleicher chemisch-/mineralogischer Eigenschaften deutlich.

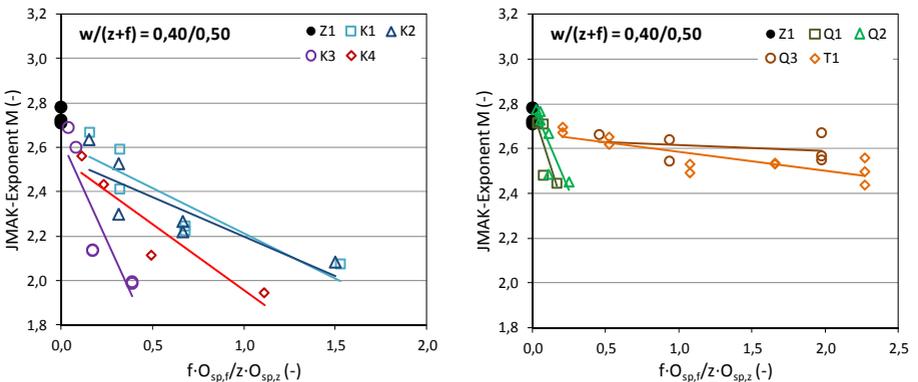


Abb. 6-33: Zusammenhang zwischen dem *JMAK*-Exponenten *M* und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsfläche

Diskussion zum Einfluss der Agglomeration auf die Keimbildungsfunktion

Da die hochfeinen Stoffe Q3, T1 und S1 sowie die Flugasche bezogen auf ihre spezifische Oberfläche eine deutlich ineffizientere Keimbildungsfunktion aufweisen als Stoffe geringerer Feinheit, könnte das Agglomerationsverhalten der Stoffe eine wichtige Rolle spielen. Abb. 6-34 zeigt schematisch die wirksamen Oberflächen (Grenzflächen zur Porenlösung) derselben Partikel jeweils im agglomerierten, teilweise agglomerierten und dispergierten Zustand. Im agglomerierten Zustand ist die Grenzfläche zur Porenlösung um ein Vielfaches kleiner als im dispergierten Zustand, was sich sowohl in einer verringerten Keimbildungsfunktion als auch in einer schlechteren Füllung der Zwickel zwischen den groben Zementpartikeln äußert.

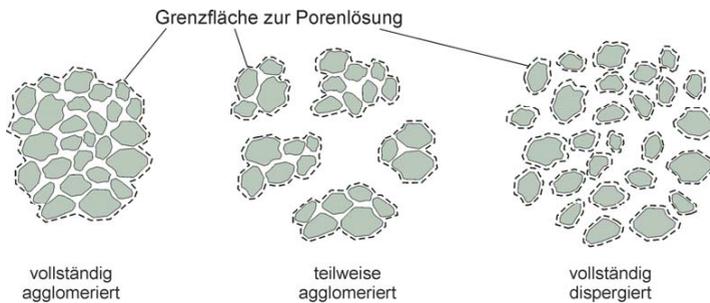


Abb. 6-34: Grenzfläche zur Porenlösung in Abhängigkeit von der Partikelagglomeration

In Abschnitt 6.2.3 wurde das Agglomerationsverhalten der Partikel mit den unterschiedlichen Zetapotenzialen bzw. Oberflächenladungen im hochalkalischen Bereich begründet. Dabei kann es sowohl zu einer verstärkten Bildung von Agglomeraten hoher oder geringer Dichte als auch zu einer Stabilisierung der Partikel kommen. Daneben ist auch eine Anlagerung der feinen Zement- und Zusatzstoffpartikel auf den Oberflächen der groben Zementpartikel möglich. Bei gleicher Oberflächenladung der Zusatzstoff- und Zementpartikel wird die Agglomeration durch die Komprimierung der elektrischen Doppelschicht nach dem Prinzip der DLVO-Theorie bedingt, während es bei unterschiedlichen Ladungsvorzeichen zu einer elektrostatischen Anziehung kommt.

Da die Zementoberflächen gemäß Abschnitt 4.4.2 sowohl positive als auch negative Ladungsplätze aufweisen, können sich die feinen Zusatzstoffpartikel entsprechend ihrer Oberflächenladung an unterschiedlichen Plätzen auf der Zementkornoberfläche anlagern. Es ist zu vermuten, dass sich Partikel mit negativem Zetapotenzial bevorzugt an positiven Ladungsplätzen anlagern, die z.B. an den C₃A-Oberflächen vorliegen, vgl. Abs. 4.4.2. Entsprechend würden sich Partikel mit positivem Zetapotenzial, wie z.B. die Kalksteinpartikel K3 und K4, bevorzugt an negativ geladenen Oberflächen befinden.

In Abb. 6-35 sind einige mögliche Anordnungen der Zusatzstoffpartikel im frischen Zementleim skizziert. Vollständig dispergierte Partikel können z.B. zufällig im Porenraum angeordnet sein

und dabei einen bestimmten Abstand zueinander sowie zur Zementkornoberfläche aufweisen (Anordnung G). Da jedoch alle mineralischen Oberflächen in hochalkalischer Umgebung eine elektrische Ladung aufweisen, ist eine elektrostatische Anziehung der feinen Partikel durch entgegengesetzt geladene Zementkornoberflächen wahrscheinlicher (Anordnung A). Aus Abschnitt 6.2.3 geht hervor, dass alle Zusatzstoffe im hochalkalischen Bereich Agglomerate unterschiedlicher Dichte bilden, wobei anzunehmen ist, dass einige Agglomerate bereits im Trockenzustand vorhanden waren und während des Mischvorgangs nicht getrennt wurden. Wie bereits die Einzelpartikel können auch ganze Agglomerate aufgrund der elektrostatischen Anziehung an den Zementkornoberflächen haften (Anordnungen B bis E) oder sich im Porenraum befinden (F bis I). Dabei können die Agglomerate eine geringe (C und F), erhöhte (D und H) oder hohe Dichte (E und I) aufweisen.

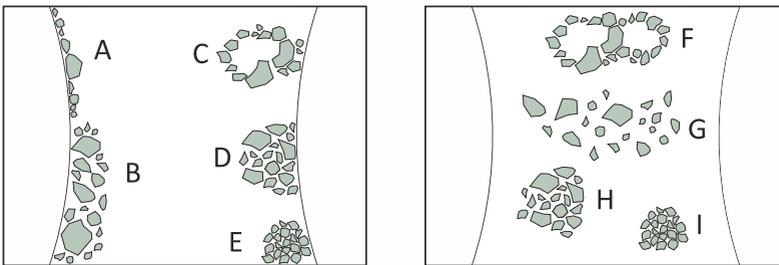


Abb. 6-35: Mögliche Anordnungen der Zusatzstoffpartikel im Porenraum

Die unterschiedliche Effizienz der Kreide- und Kalksteinmehloberflächen im Bezug auf die Keimbildungsfunktion in Abb. 6-33 lässt sich mit dem Agglomerationsverhalten der Partikel wie folgt erklären. Aufgrund der größeren Partikeldurchmesser und des hohen Zetapotenzialbetrags neigen die K3-Partikel am wenigsten zur Agglomeration, die feinsten Partikel liegen aber trotzdem teilweise agglomeriert vor. Aufgrund der größeren Anzahl sehr feiner Partikel liegt ein größerer Anteil der K4-Partikel trotz eines ähnlichen Zetapotenzials agglomeriert vor. Entsprechend bildet bei dem Kalksteinmehl K3 ein deutlich größerer Teil der Partikeloberflächen eine Grenzfläche zum Porenraum als bei dem feineren Kalksteinmehl K4 und wird somit für die Keimbildung und das Wachstum von Hydratationsprodukten wirksam. Die noch geringere Effizienz der K1- und K2-Oberflächen (vgl. Abb. 6-33) ist mit der im Vergleich zu K4 verstärkten Agglomerationsneigung zu begründen.

Ein sehr ähnliches Verhalten zeigen auch die Quarzpartikel, da ihre Agglomerationsneigung mit der Feinheit zunimmt und gleichzeitig die Effizienz der Oberflächen abnimmt. Der geringe Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt t_i in Abb. 6-22 bzw. dem *JMAK*-Exponenten *M* in Abb. 6-33 und der spezifischen Oberfläche bei den Zementsteinen mit Quarzmehl Q3 sowie Tonmehl T1 ist mit der im Vergleich zu den Kreide- und Kalksteinmehlen deutlich größeren spezifischen Oberfläche und der folglich stärkeren Agglomerationsneigung zu erklären, vgl. auch REM-Aufnahmen in Abb. A-17 und Abb. A-18 in Anhang 4-C.

Auch wenn die Agglomerate der Quarzpartikel eine etwas geringere Dichte aufweisen als die der Tonpartikel, ist davon auszugehen, dass die Oberflächen der Partikel im Inneren der Agglomerate aufgrund der sehr geringen Partikelabstände nicht für die Ausfällung oder die Bildung von Hydratationsprodukten zur Verfügung stehen. Zudem würde bereits eine dünne Produktschicht auf den äußeren Oberflächen der Agglomerate das Eindringen und Ablagern von Hydratationsprodukten auf den inneren Partikeloberflächen verhindern.

Diskussion zum Einfluss der Zusatzstoffe auf die *Jander*-Parameter in Phase IV und V

Die im Vergleich zu reinem Zementstein ähnlichen Reaktionsraten $k_{D,1}$ und $k_{D,2}$ bei geringen Zusatzstoffgehalten zeigen, dass der Beschleunigungseffekt im Wesentlichen in der Anfangsphase der Hydratation von Bedeutung ist und mit der Zeit abklingt. Größere Zusatzstoffgehalte können die Reaktionsraten in Phase IV und V dagegen in unterschiedlichem Maße beeinflussen, vgl. Abb. A-33 und Abb. A-34 in Anhang 5-C. Besonders in Phase V scheint die Reaktion des Zementes bei großen Zusatzstoffmengen schneller abzulaufen als bei reinem Zementstein oder geringen Zusatzstoffmengen. Die Reaktionsraten k_D geben jedoch – anders als die $d\alpha/dt$ -Werte – nicht die globale Reaktionsgeschwindigkeit an, da sie mit dem Exponenten N gekoppelt sind. Somit lässt sich aus den größeren Werten für $k_{D,2}$ bei hohen Zusatzstoffgehalten nicht direkt auf einen schnelleren Zementumsatz schließen.

Der *Jander*-Exponent N zeigt die Art des reaktionssteuernden Prozesses an, wobei die Werte für N gemäß Abschnitt 2.4.3 und [102, 169] folgende Bedeutung haben:

- $N \leq 1$: Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Grenzflächenprozesse gesteuert. Dabei kann es sich um eine Grenzflächenreaktion, um das Ausfällen von Produkten oder um die Auflösung des Zements handeln.
- $1 < N \leq 2$: Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Diffusion der an der Reaktion beteiligten Spezies durch eine poröse Struktur bestimmt.
- $N > 2$: Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Diffusion der an der Reaktion beteiligten Spezies durch eine sehr dichte Struktur bestimmt.

Somit deuten steigende Werte des Exponenten N auf eine zunehmend diffusionsgesteuerte Reaktion des Zements hin. Der Wert $N_1 \approx 1,4$ bei reinem Zementstein verdeutlicht jedoch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Phase IV nicht allein durch Diffusionsprozesse gesteuert wird bzw. die an der Reaktion beteiligten Spezies nicht vollständig durch einen Feststoff, sondern teilweise durch den Porenraum diffundieren müssen, um an den Ort der Produktbildung zu gelangen. Die geringe Veränderung des Exponenten N_1 zeigt, dass sich die Art der Reaktionsprozesse in Phase IV bei Anwesenheit von Zusatzstoffen nicht signifikant ändert. Der sichtbare Abfall des Exponenten bei größeren Mengen K2, K4 und Q3 deutet hingegen auf eine Begünstigung der Diffusion, z.B. durch eine Zunahme der Porosität, hin. Der im Vergleich zu reinem Zementstein höhere Exponent N_2 in Phase V bei Anwesenheit der meisten Zusatzstoffe resultiert demnach aus einer erschwerten Ionendiffusion durch das verdichtete Gefüge. Da die an der Reaktion beteiligten Spezies entweder vom Zementkorn in den Porenraum (Aluminium-, Silizium- und Calciumionen)

oder in die umgekehrte Richtung (z.B. Wasser und Sulfationen für die Bildung der inneren Hydratationsprodukte) diffundieren, muss die Behinderung der Diffusion in erster Linie in der Nähe der Zementkornoberfläche stattfinden. Somit müssen Zusatzstoffe, die einen Anstieg von N bewirken, in der Nähe der Zementkornoberfläche angeordnet sein, d.h. den Partikelanordnungen A bis E in Abb. 6-35 entsprechen. Dies trifft gemäß den Ergebnissen in Abb. A-34 in Anhang 5-C besonders auf die Kreidemehle K1 und K2 und das Tonmehl T1 zu.

Befinden sich die Zusatzstoffpartikel und damit auch die auf ihren Oberflächen gebildeten Produktschichten dagegen hauptsächlich im Porenraum (vgl. Anordnungen F bis I in Abb. 6-35), d.h. in größerer Entfernung von der Zementkornoberfläche, kann die Auflösung des Zementes über einen längeren Zeitraum ungehindert stattfinden. Die entsprechend verbesserten Diffusionsbedingungen würden die niedrigeren Werte des Exponenten N_2 bei geringen Zugabemengen der größeren Zusatzstoffe Q1, K3 und F1 erklären. Die Tatsache, dass der Exponent N_2 auch bei den Stoffen Q1 und K3 mit zunehmendem Zusatzstoffgehalt ansteigt, deutet darauf hin, dass größere Mengen der entsprechenden Partikel wie auch größere Mengen der feineren Stoffe zunehmend in der Nähe der Zementkornoberflächen liegen und die Diffusion somit stärker behindern.

6.3.5 Einfluss der Temperatur – scheinbare Aktivierungsenergie

Chemische und physikalische Prozesse unterliegen den Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik und werden daher in hohem Maße von der Umgebungstemperatur beeinflusst. Der Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeit eines Prozesses lässt sich mit dem „Arrhenius-Ansatz“ wie folgt beschreiben [40, 97, 96, 156, 192]:

$$K(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right). \quad \text{Gl. (6-3)}$$

Mit:	$K(T)$	Eigenschaft oder Prozess, der sich in Abhängigkeit von der Temperatur T ändert [-]
	A	Proportionalitätsfaktor [s^{-1}]
	E_A	scheinbare Aktivierungsenergie [J/mol]
	R	universelle Gaskonstante, 8,314 [J/(mol·K)]
	T	Temperatur [K]

Der Ansatz wird in der Betontechnologie häufig zur Beschreibung der Festigkeits- oder der Hydratationsgradentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur verwendet. E_A wird als „scheinbare“ Aktivierungsenergie bezeichnet, da die zeit- und temperaturveränderlichen Eigenschaften von Zementstein und Beton von mehreren nicht unabhängigen chemischen und physikalischen Prozessen bestimmt werden und es sich daher nicht um eine Aktivierungsenergie im eigentlichen Sinne, d.h. für einen bestimmten chemischen Prozess, handelt.

Die Feststellung, dass sich die scheinbare Aktivierungsenergie mit dem Hydratationsgrad verändert [40, 192], soll hier genutzt werden, um Rückschlüsse auf die in den einzelnen kinetischen Phasen verantwortlichen Prozesse zu ermöglichen.

6 Untersuchungsergebnisse

Die Berechnung der scheinbaren Aktivierungsenergie erfolgt mit der sogenannten „Geschwindigkeitsmethode“ [40]. Für einen bestimmten, auf den Temperaturniveaus T_1 und T_2 ermittelten Hydratationsgrad α_0 und den entsprechenden Reaktionsraten $d\alpha/dt(\alpha_0)_1$ und $d\alpha/dt(\alpha_0)_2$ lässt sich folgende Berechnungsvorschrift für E_A herleiten [40]:

$$E_A(\alpha_0) = - \frac{R}{\frac{1}{T_1(\alpha_0)} - \frac{1}{T_2(\alpha_0)}} \cdot \ln \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1 \cdot (\alpha_0)}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2 \cdot (\alpha_0)} \tag{6-4}$$

Statt $d\alpha/dt(\alpha_0)_1$ kann in guter Näherung $\Delta\alpha/\Delta t(\alpha_0)_1$ verwendet werden. Die Bestimmung von E_A erfolgt anhand von Kalorimetrieuntersuchungen auf drei unterschiedlichen Temperaturniveaus (10 °C, 20 °C und 40 °C) bei einem w/(z+f)-Wert von 0,40, vgl. Abs. 5.3.6 und Tab. 5-1. Die Gültigkeit des *Arrhenius*-Ansatzes lässt sich mit Hilfe sogenannter „*Arrhenius*-plots“ überprüfen, wobei die Werte $\ln(d\alpha/dt)$ über den Kehrwerten der Temperatur ($1/T$) aufgetragen werden, vgl. Abb. 6-36. Der *Arrhenius*-Ansatz gilt dann als gültig, wenn die Steigungen der Kurvenabschnitte zwischen allen Temperaturniveaus gleich oder sehr ähnlich sind [40]. Am Beispiel von Abb. 6-36 ist dies mit Ausnahme der Werte für $\alpha = 0,1$ (nur reiner Zementstein) und $\alpha = 0,7$ der Fall.

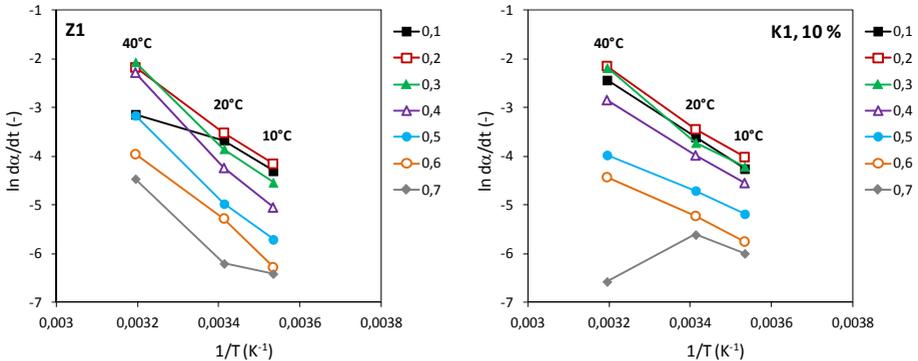


Abb. 6-36: „Arrhenius-plots“ für reinen Zementstein und Zementstein mit 10 % K1

Die Ermittlung von E_A bei sehr jungem Zementstein ($\alpha \leq 0,1$) gilt allgemein als unsicher, da die Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten Stunden sehr gering ist und somit Mess- und Auswertungsfehler einen großen Einfluss haben [40]. Auch die größeren Abweichungen bei $\alpha = 0,7$ sind mit den sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeiten zu erklären. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Ergebnisse im Bereich $0,2 \leq \alpha \leq 0,6$ betrachtet, vgl. Abb. 6-37. Da bei den meisten Zusatzstoff-/Zementsystemen auch die Ergebnisse für $\alpha = 0,1$ dem *Arrhenius*-Ansatz genügen, sind diese ebenfalls angegeben. Die Ergebnisse bestätigen die Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von dem Hydratationsgrad, wobei die Höhe der Veränderung mit der Art und der Menge des jeweiligen Zusatzstoffes zusammenhängt.

Bei allen Zementsteinen nimmt die scheinbare Aktivierungsenergie bis zu einem Hydratationsgrad von etwa 0,3 bis 0,4 zu, wonach sie mit Ausnahme der Zementsteine mit Flugasche wieder abnimmt. Die Werte für E_A sind bei Zusatz von Kalksteinmehlen, Quarzmehlen und Silikastaub im Bereich zwischen $\alpha = 0,1$ und 0,4 deutlich konstanter als bei reinem Zementstein, fallen anschließend aber erheblich stärker ab. Im Fall eines Quarzmehlzusatzes nehmen die Werte für E_A bei hohen Hydratationsgraden etwas stärker ab und unterliegen größeren Schwankungen. Zudem bewirken das hochfeine Quarzmehl Q3 und der Silikastaub S1 bei höheren Hydratationsgraden tendenziell eine stärkere Abnahme von E_A als die größeren Quarzmehle Q1 und Q2.

Das Tonmehl T1 stellt einen Sonderfall dar, da bereits bei einem Hydratationsgrad von 0,1 eine ähnlich geringe scheinbare Aktivierungsenergie wie bei Zement ermittelt wird, die auch später nicht über den Wert von Zement hinausgeht und ab einem Hydratationsgrad von 0,4 ähnlich stark abnimmt wie bei Zementsteinen mit Quarzmehlzusatz. Eine weitere Ausnahme bilden Zementsteine mit Steinkohlenflugasche, da hier die scheinbare Aktivierungsenergie über dem Wert von reinem Zementstein liegt und mit dem Hydratationsgrad stetig zunimmt.

Diskussion der Ergebnisse für die scheinbare Aktivierungsenergie

In der Literatur werden vergleichbare Werte für die Aktivierungsenergie von Portlandzement im Bereich zwischen 33 und 48 kJ/mol angegeben [192], wobei die Werte in Abhängigkeit von dem Berechnungsverfahren, dem gewählten Temperaturbereich, der Art des betrachteten temperaturabhängigen Prozesses oder Eigenschaft $K(T)$ in Gl. (6-3), der Zementart und weiteren Einflussgrößen variieren können. Eine hohe scheinbare Aktivierungsenergie wird als Hinweis darauf gesehen, dass ein chemischer Prozess für die Veränderung der betrachteten Eigenschaft verantwortlich ist [98, 101]. *Brown et al.* [23] nennen Werte von $E_A \geq 10$ kcal/mol (41,9 kJ/mol) für chemische Prozesse und $E_A \leq 5$ kcal/mol (20,9 kJ/mol) für physikalische (Diffusions-)Prozesse.

Für die Zunahme der scheinbaren Aktivierungsenergie zu Beginn der Zementhydratation konnten in der Literatur keine Erklärungen gefunden werden. *Kjellsen und Detwiler* [98] betrachten Keimbildungs- und Wachstumsprozesse als maßgeblich für die Reaktionsgeschwindigkeit bei Hydratationsgraden $< 0,30$ verantwortlich. Dies könnte die relativ konstanten Werte für E_A bei Anwesenheit von Kalkstein- und Quarzmehl bei $0,1 \leq \alpha \leq 0,3$ erklären, da in diesem Zeitraum bei Vorhandensein fremder Oberflächen günstige Keimbildungsbedingungen vorliegen und die Reaktionsgeschwindigkeit somit wesentlich von der Auflösungsgeschwindigkeit des Zements bestimmt wird. Zudem wird das Produktwachstum noch nicht räumlich begrenzt. Aus dem geringen Unterschied der scheinbaren Aktivierungsenergie in der Anfangsphase der Reaktion bei nahezu allen Zementsteinen mit Zusatzstoffen lässt sich folglich kein Rückschluss auf die Eignung der Oberflächen für die Keimbildung ziehen, da nicht die Keimbildung sondern die Auflösung des Zements geschwindigkeitsbestimmend ist. Da bei reinem Zementstein aufgrund der fehlenden Fremdoberflächen mehr Keime gebildet werden müssen, bevor es zu einem beschleunigten Produktwachstum kommen kann, erfolgt der Beginn der Beschleunigungsperiode etwas später, vgl. Ergebnisse in Abs. 6.3.2 bis 6.3.4. Aus Abschnitt 3.2.1 geht hervor, dass eine homogene Keimbildung im Vergleich zur heterogenen Keimbildung einen höheren Energieeintrag erfordert, womit sich die höhere scheinbare Aktivierungsenergie erklären lässt.

6 Untersuchungsergebnisse

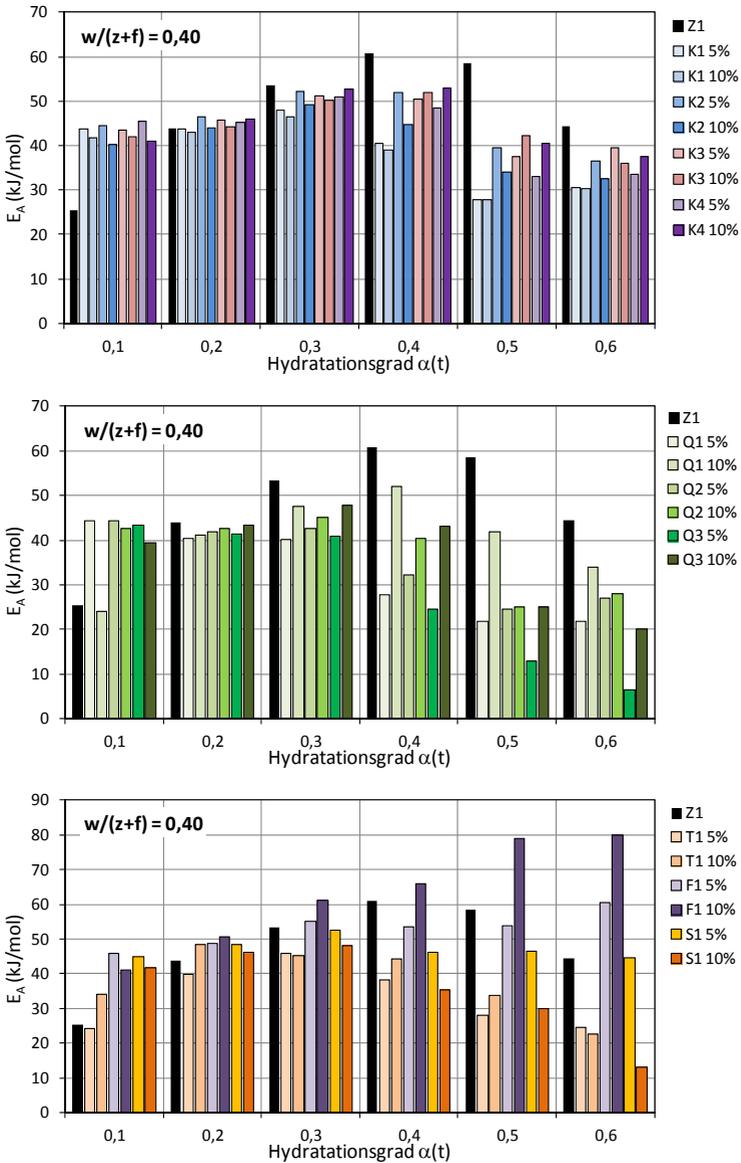


Abb. 6-37: Scheinbare Aktivierungsenergien bei der Hydratation von Zement mit und ohne Zusatzstoffe (Geschwindigkeitsmethode)

Da auch das anschließende Wachstum der Hydratationsprodukte auf einer geringeren spezifischen Oberfläche stattfindet, erfordern die Lösungs- und Wachstumsprozesse für die Bildung der gleichen Produktmenge mehr Energie als bei Anwesenheit von Zusatzstoffen. Die Deutung der Ergebnisse ist jedoch aufgrund der Komplexität der Mechanismen schwierig. So folgt aus der breiten Korngrößenverteilung des Zements, dass die Zementpartikel unterschiedlich schnell hydratisieren. Folglich kann der Änderungszeitpunkt der geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse nicht eindeutig bestimmt werden [35]. Da die Reaktionskinetik der einzelnen Klinkerphasen zu Beginn der Hydratation zudem sehr unterschiedlich verläuft [98], ist die Annahme einer konstanten zeitlichen Entwicklung der scheinbaren Aktivierungsenergien für die einzelnen Phasen unzulässig. Während sich E_A für die C_3S -Reaktion mit dem Hydratationsgrad nur geringfügig ändert, variiert der Wert für die C_3A -Reaktion aufgrund der mehrstufigen Reaktion der aluminatischen Klinkerphasen (Ettringitbildung, später Monosulfatbildung) erheblich [39].

Zudem werden die Reaktionen der verschiedenen Klinkerphasen durch die Zusatzstoffe in unterschiedlichem Maße und zu unterschiedlichen Zeitpunkten verändert [39, 120]. *Folliard et al.* [59] kommen beispielsweise zu dem Ergebnis, dass Zusatzstoffe, die zu einer Erhöhung des C_3A -Peaks führen, eine Abnahme der scheinbaren Aktivierungsenergie bewirken, da die C_3A -Reaktion besonders temperaturabhängig ist. Auch *Lothenbach et al.* [120] beobachteten, dass inerte Füller, wie z.B. Quarzmehl, einen größeren Einfluss auf die Reaktion der aluminatischen Phasen ausüben als auf die Reaktion der silikatischen Phasen. Die Ergebnisse in Abb. 6-20 sowie in Abb. A-20 bis Abb. A-24 in Anhang 5-A bestätigen, dass der Zusatz größerer Mengen feiner oder hochfeiner inerter Zusatzstoffe zu einem starken Anstieg des C_3A -Peaks in Phase IV führt.

Trotz dieser Schwierigkeiten lassen sich aus den Ergebnissen zur scheinbaren Aktivierungsenergie einige wichtige Erkenntnisse ableiten. So deutet die allgemeine Abnahme der scheinbaren Aktivierungsenergie bei hohen Hydratationsgraden darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend durch Diffusionsprozesse gesteuert wird [35], wobei der von *Brown et al.* [23] genannte Grenzwert für Diffusionsprozesse ($E_A \leq 20,9$ kJ/mol) nur in wenigen Fällen unterschritten wird. Daraus lässt sich schließen, dass zu sehr späten Hydratationszeitpunkten chemische Prozesse nach wie vor eine Rolle spielen. *Kondo und Ueda* [102] begründen die höheren Werte für E_A bei hohen Hydratationsgraden zudem mit dem starken Einfluss der Temperatur auf die Gefügestruktur (Erhöhung der Porosität, etc.). Somit kommt auch eine stärker behinderte Ionendiffusion durch ein verdichtetes Gefüge als Ursache für die hohe scheinbare Aktivierungsenergie in Frage. Wie bereits bei dem *Jander*-Exponenten in Phase V ist kein signifikanter Zusammenhang zwischen der scheinbaren Aktivierungsenergie und den chemisch-/mineralogischen Eigenschaften der inerten Zusatzstoffe festzustellen. Dagegen scheint die Reaktionsgeschwindigkeit in Phase V bei Anwesenheit der hochfeinen Stoffe Q3, T1 und S1 in höherem Maße von Diffusionsprozessen gesteuert zu sein. Die mit dem Hydratationsgrad stetig ansteigende scheinbare Aktivierungsenergie beim Zusatz von Flugasche ist mit der puzzolanschen Reaktion zu begründen, deren Anteil an der Hydratationsproduktbildung mit der Zeit zunimmt. Die geringere scheinbare Aktivierungsenergie bei Zementstein mit 10 % Silikastaub im Vergleich zu der Mischung mit 5 % Silikastaub bei einem Hydratationsgrad von 0,6 verdeutlicht hingegen, dass auch strukturelle Effekte, wie z.B. die Verdichtung der Hydratationsprodukte aufgrund der puzzolanschen Reaktion der Silikastaubpartikel, eine Rolle spielen können.

6.3.6 Zusammenfassung zum Einfluss auf die Hydratationskinetik

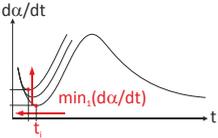
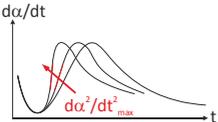
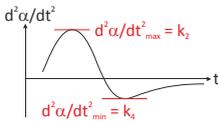
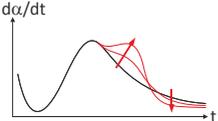
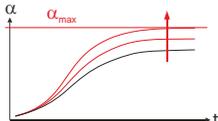
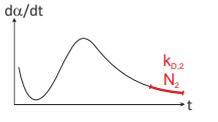
Es wurde gezeigt, dass die Zusatzstoffe in Abhängigkeit von dem Zetapotenzial, der Feinheit und der Zugabemenge unterschiedliche Einflüsse auf die Hydratationskinetik von Zement ausüben. In Tab. 6-5 sind die wichtigsten Effekte und Wirkungsursachen zusammengefasst.

So wurde festgestellt, dass aufgrund des Keimbildungseffektes besonders in der Anfangsphase eine Beschleunigung der Hydratation und somit eine Erhöhung des Hydratationsgrades hervorgerufen wird, wobei die reaktiven Zusatzstoffe (Silikastaub und Flugasche) eine ähnliche Wirkung zeigen wie die inerten Stoffe. Die positive Auswirkung der Zusatzstoffe auf den Hydratationsgrad wird mit fortschreitender Hydratation immer geringer, ist aber besonders bei Zugabemengen von 10 % auch nach 365 Tagen noch festzustellen. Eine allgemeine Regel zum Einfluss der Stoffe auf den Hydratationsgrad nach 365 Tagen lässt sich nicht ableiten, jedoch geht ein geringerer Hydratationsgrad oft mit einer erhöhten Agglomerationsneigung der Stoffe und einer bevorzugten Lage der Partikel in der Nähe der Zementkornoberflächen einher. Als Ursache für den geringsten Hydratationsgrad nach 365 Tagen bei Zusatz von Silikastaub trotz puzzolanischer Reaktion werden eine besonders starke Gefügeverdichtung in der Nähe der Zementkornoberfläche und die dadurch bedingte Diffusionsbehinderung vermutet.

Eine wichtige Beobachtung war, dass der Übergang von der beschleunigten zur verlangsamten Hydratation unabhängig von der Höhe der Beschleunigung in Phase III stets bei einem ähnlichen Hydratationsgrad α_1 erfolgt. Lediglich bei den Stoffen K3 und K4 sowie Q3 und S1 wurde ein größeres Hydratationsproduktvolumen gebildet bevor es zur Verlangsamung der Hydratation kam. Der nahezu lineare Abfall der Hydratationsbeschleunigung ($d^2\alpha/dt^2$ -Kurven) etwa ab Mitte der Phase III bis Mitte der Phase IV verdeutlicht, dass bereits vor dem Hauptpeak ein allmählicher Übergang der für die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlichen Prozesse erfolgt. Der Hauptpeak stellt lediglich den Nulldurchgang der $d^2\alpha/dt^2$ -Kurven, d.h. den Übergang von einer beschleunigten zu einer verlangsamten Reaktion, dar. Die allmähliche Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit lässt sich unter Anderem mit der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit der Zementpartikel in Abhängigkeit von der Feinheit sowie der unterschiedlichen Kinetik der einzelnen Klinkerphasen begründen. Zudem ist davon auszugehen, dass die räumliche Behinderung des Wachstums gegenüberliegender Hydratationsproduktschichten je nach Porenradius bzw. Abstand zwischen den Zementpartikeln zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgt.

Weiter wurde festgestellt, dass der Effekt der Stoffe auf die Hydratationskinetik von den Ladungseigenschaften und der spezifischen Oberfläche bestimmt wird. Die Stoffe mit besonders hoher Feinheit sind dabei – bezogen auf ihre spezifische Oberfläche – weniger effizient im Hinblick auf die Hydratationsbeschleunigung, was auf die Verringerung der effektiven Grenzfläche zum Porenraum und damit der spezifischen Keimbildungsfläche zurückzuführen ist. Zudem wurde festgestellt, dass die Oberflächen der Zusatzstoffe nur zu Beginn der Hydratation unterschiedliche Keimbildungseigenschaften aufweisen, wogegen später die Hydratationsproduktschicht auf den Partikeloberflächen die Keimbildungsfunktion bestimmt. Aus den Ergebnissen der scheinbaren Aktivierungsenergie geht hervor, dass bei guten Keimbildungseigenschaften die Lösungsgeschwindigkeit des Zements geschwindigkeitsbestimmend ist.

Tab. 6-5: Einflüsse der Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik (Zusammenfassung)

Nr.	Effekt	Ursachen / Einflussparameter
1	Verkürzung der Induktionsperiode 	<ul style="list-style-type: none"> - Heterogene Keimbildung ist Ursache für früheren Beginn der beschleunigten Reaktion - Effekt wird mit zunehmender spezifischer Oberfläche größer - Effizienz der spezifischen Oberflächen wird mit zunehmender Feinheit der Stoffe geringer (bei K3, Q1, Q2 besonders hohe Effizienz der spezifischen Oberfläche) - Carbonatische Oberflächen im Allgemeinen mit größerer Wirkung als silikatische und aluminosilikatische Oberflächen
2	Hydratationsbeschleunigung 	<ul style="list-style-type: none"> - Heterogene Keimbildung und Wachstum sind Ursachen für die Beschleunigung der Hydratation - Effizienz der spezifischen Oberflächen wird mit zunehmender Feinheit der Stoffe geringer - Bei Erhöhung der Zugabemenge Verbesserung (K4, Q3, T1) bzw. Verschlechterung (K3, Q1, Q2) des Effekts
3	Zusammenhang Beschleunigung/Verlangsamung 	<ul style="list-style-type: none"> - Enger Zusammenhang zwischen starker Beschleunigung der Reaktion in Phase III und starker Verlangsamung in Phase IV - Übergang von Phase III zu Phase IV bei den meisten Stoffsystemen bei einem ähnlichen Hydratationsgrad - Sehr unterschiedlicher, stoffspezifischer Effekt bei Erhöhung des Zusatzstoffgehaltes: sehr starke (K4, T1, S1) oder deutlich geringere (K1, K2) Verlangsamung in Phase IV
4	Verstärkung 2. Maximum 	<ul style="list-style-type: none"> - Bei hochfeinen Stoffen und bei großen Mengen weniger feiner Stoffe ausgeprägtes zweites Maximum in Phase IV (Wärmeschulter) - Ursache mit großer Wahrscheinlichkeit Beschleunigung der C₃A-Reaktion - Feinheit der Stoffe ist maßgebend, chemisch-/mineralogische Zusammensetzung ohne signifikanten Einfluss
5	Erhöhung des maximalen Hydratationsgrades 	<ul style="list-style-type: none"> - Bei Silikastaub und Flugasche verhältnismäßig geringer Hydratationsgrad nach 365 Tagen - Große Mengen inerte Zusatzstoffe bewirken stärkste Erhöhung des Hydratationsgrades nach 365 Tagen, bei f = 5 % jedoch geringer Effekt - K3, Q1, Q3, T2 haben größte Erhöhung zur Folge, d.h. sowohl hochfeine als auch weniger feine Stoffe
6	Veränderung der Reaktionsprozesse in Phase V 	<ul style="list-style-type: none"> - Hochfeine Zusatzstoffe (Q3, T1, S1) sowie Kreidemehle (K1, K2) mit stärkerer Behinderung der Diffusionsprozesse - Ursache: Gefügeverdichtung aufgrund der bevorzugten Lage der Zusatzstoffpartikel in der Nähe der Zementkornoberfläche - Allgemeiner Zusammenhang zwischen Agglomerationsneigung bzw. Agglomeratdichte und Diffusionsbehinderung

6.4 Beeinflussung der Gefügeentwicklung

6.4.1 Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen

In Abb. 6-38 sind exemplarisch Röntgendiffraktogramme von Zementstein ohne Zusatzstoffe im Alter von 8 und 24 Stunden sowie 28 Tagen abgebildet, nachdem eine Untergrundkorrektur und eine Glättung vorgenommen wurde. Die wichtigsten Beugungsreflexe der Klinkerphasen und der weiteren Zementsteinkomponenten sind entsprechend den Angaben nach Taylor [181] gekennzeichnet.

Die Beugungsmuster zeigen die zu erwartenden Merkmale, nämlich eine starke Zunahme der CH-Peaks zwischen 8 Stunden und 28 Tagen bei gleichzeitiger Abnahme der Peaks der Klinkerphasen und des Sulfatträgers (Anhydrit) aufgrund der chemischen Reaktion. Im Folgenden werden lediglich die Ergebnisse für den CH-Peak bei $18,02^\circ 2\theta$ vorgestellt, da die CH-Menge für die vorliegende Fragestellung von Bedeutung ist.

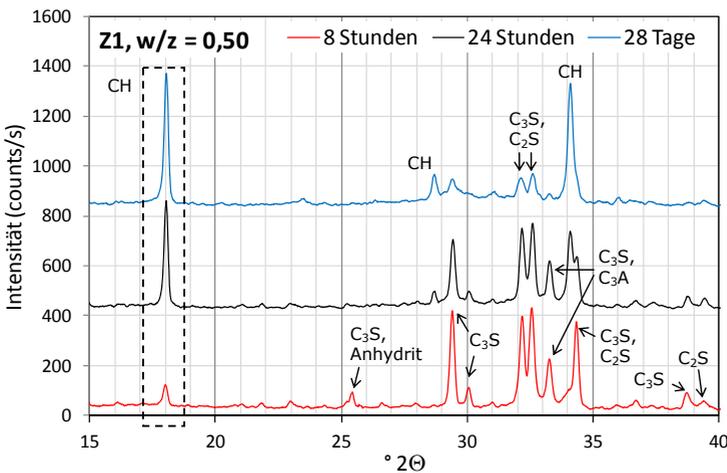


Abb. 6-38: Röntgendiffraktogramme des reinen Zementsteins zu verschiedenen Zeitpunkten

Abb. 6-39 zeigt die zeitliche Entwicklung der CH-Peakfläche bei $18,02^\circ 2\theta$, welche in guter Näherung mit der relativen zeitlichen Entwicklung der CH-Menge im Zementstein korreliert, jedoch keine quantitative Aussage zur absoluten CH-Menge ermöglicht. In Abb. 6-40 sind zudem die prozentualen Veränderungen der Peakflächen bei Anwesenheit von Zusatzstoffen im Vergleich zu reinem Zementstein abgebildet. Die Werte wurden durch Multiplikation mit dem Faktor $1/(1-f)$ um den Verdünnungseffekt korrigiert, d.h. alle Ergebnisse sind auf die Zementmasse bezogen. Um den Effekt der Korrektur zu verdeutlichen, sind in Abb. 6-40 zusätzlich die auf den gesamten Feststoffanteil bezogenen Ergebnisse nach 8 Stunden (Bezug: $z + f$) abgebildet.

6 Untersuchungsergebnisse

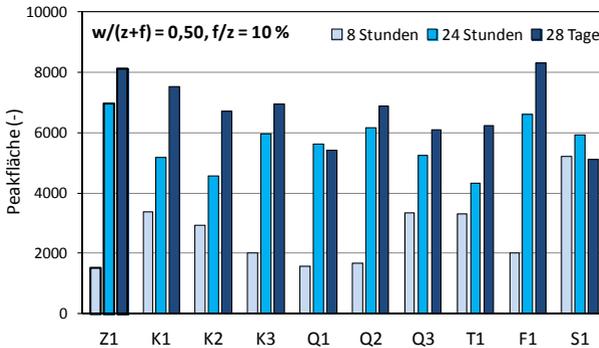


Abb. 6-39: Zeitliche Entwicklung der CH-Menge (aus XRD-Analysen)

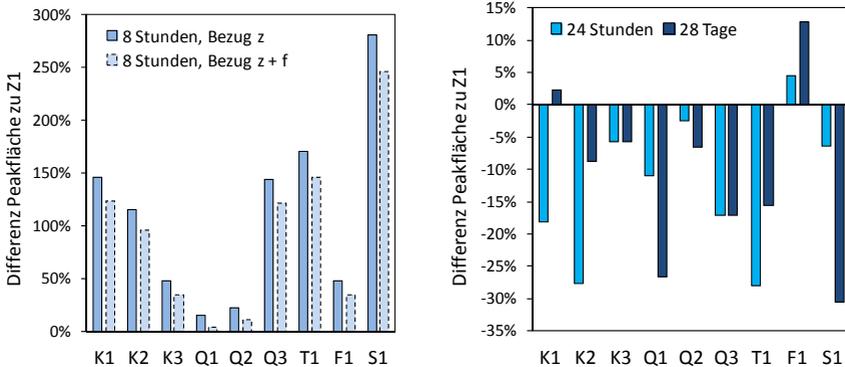


Abb. 6-40: CH-Menge bei 10 M.-% Zusatzstoff in Relation zu reinem Zementstein

Erwartungsgemäß führt der Zusatz der Quarzmehle Q1 und Q2 mit geringerer Feinheit in der Anfangsphase der Hydratation zu keiner signifikanten Veränderung der Peakfläche im Vergleich zu Portlandzement, wodurch die in Abschnitt 6.3 festgestellte geringe Eignung der Quarzpartikel als Substrat für die Keimbildung und das Wachstum von Hydratationsprodukten bestätigt wird. Entsprechend wird die geringere CH-Menge nach 8 Stunden durch das spätere Einsetzen der Beschleunigungsperiode bedingt. Dagegen nimmt die Peakfläche nach 8 Stunden beim Zusatz der hochfeinen Stoffe Q3 (Mikroquarz), T1 (Tonmehl) und S1 (Silikastaub) stark zu. Auch bei den Kreide- und Kalksteinmehlen ist eine Abhängigkeit der Peakfläche von der Feinheit der Stoffe festzustellen.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass CaCO_3 sowie Kaolinit, Illit und Quarz jeweils einen Beugungsreflex mit einer Intensität von 80 % bis 83 % bei $17,97^\circ 2\theta$ aufweisen, der etwa deckungsgleich mit dem CH-Peak bei $18,02^\circ 2\theta$ ist. Daher könnte die CH-Peakfläche bei den entsprechenden Zementsteinen überschätzt werden. Die tatsächliche CH-

6 Untersuchungsergebnisse

Menge lässt sich dagegen mittels Thermogravimetrie auch bei Vorhandensein carbonatischer, silikatischer oder alumosilikatischer Stoffe quantitativ bestimmen, vgl. Abs. 6.4.2.

Bereits nach 24 Stunden Hydratationszeit zeigt sich ein vollkommen anderer Zusammenhang als nach 8 Stunden. Bei den größeren Stoffsystemen, wie z.B. reinem Zementstein oder Zementstein mit Kalksteinmehl K3, Quarzmehl Q2 und Flugasche, wird die größte Peakfläche ermittelt, während die Kreidemehle K1 und K2 sowie die hochfeinen Stoffe Q3, T1 und S1 eine geringere Wirkung zeigen. Der Trend ist in ähnlicher Form auch nach 28 Tagen festzustellen.

Der veränderte Einfluss der Feinheit der Stoffe wird auch bei Betrachtung des Zusammenhangs zwischen den Peakflächen nach 8 Stunden und 28 Tagen und der zusätzlichen spezifischen Keimbildungsoberfläche in Abb. 6-41 deutlich. Zudem zeigt sich, dass die Kreidemehle und der Silikastaub eine im Verhältnis zu ihrer Feinheit überdurchschnittliche Wirkung zeigen, während der Effekt des hochfeinen Quarzmehls Q3 und des Tonmehls verhältnismäßig gering ist. Ein Teil der Peakflächenerhöhung bei den Kreide- und Kalksteinmehlen könnte jedoch durch die Überschneidung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und CaCO_3 -Peaks bei etwa $18,02^\circ 2\theta$ bedingt sein, siehe oben. Auf die Ursachen für die Entwicklung der CH-Peakflächen wird noch einmal in Abschnitt 6.4.2, nach der Vorstellung der TG-Ergebnisse eingegangen.

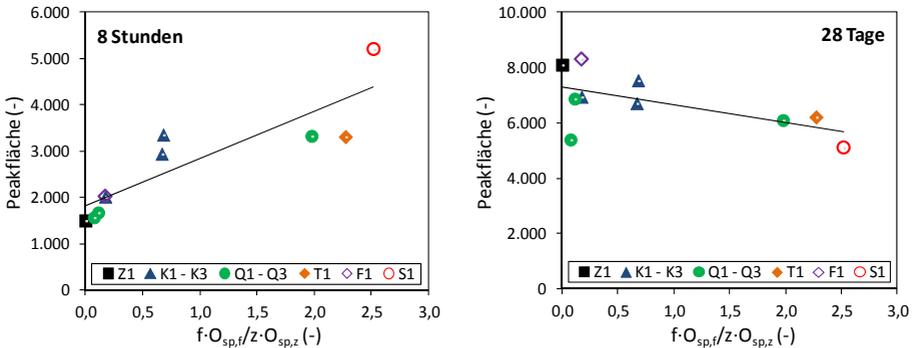


Abb. 6-41: Zusammenhang zwischen der zusätzlichen spezifischen Keimbildungsoberfläche und der CH-Peakfläche

Eine mögliche Veränderung der CaCO_3 -, Quarz- und Tonmineralpeaks im Verlauf der Hydratation als Hinweis auf eine eigene chemische Reaktion kann mit der hier verwendeten Auswertungsmethode nicht beurteilt werden, da sich die entsprechenden Beugungsreflexe mit denen der Klinkerphasen überlagern. Bei den Zementsteinen mit carbonatischen Zusatzstoffen konnte auch nach längerer Hydratationszeit keine Bildung von Monocarbonat festgestellt werden, welche gemäß Sharma und Pandey [168] durch die Ausbildung eines Peaks bei einem Beugungswinkel von $13,24^\circ 2\theta$ angezeigt wird.

6.4.2 Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen

Das Hauptziel der thermogravimetrischen Analysen (TG-Analysen) war die quantitative Bestimmung der Calciumhydroxidmenge, woraus zusätzliche Erkenntnisse zur Keimbildungsfunktion und den weiteren Wirkungsmechanismen der Zusatzstoffe gewonnen werden sollten. Insbesondere sollte ein Vergleich der zeitlichen Entwicklung der CH-Menge aus XRD- und TG-Analysen eine Auskunft über die Größe und die Morphologie der CH-Kristallite liefern. Zudem können aus dem Verlauf der TG-Kurven qualitative Aussagen zur CH-Morphologie sowie ggf. zur Bildung neuer Hydratationsprodukte abgeleitet werden.

Calciumhydroxid-Menge aus TG-Analysen

In Abb. 6-42 ist exemplarisch eine TG-Kurve von reinem Zementstein sowie deren erste Ableitung (DTG) abgebildet. Es ist ersichtlich, dass die Entwässerung über den gesamten Temperaturbereich erfolgt, vgl. auch Abb. 5-6 auf S. 95. Aus diesem Grund wurde die Auswertung der CH-Menge im Bereich zwischen etwa 450 °C und 550 °C mit der Tangentenmethode vorgenommen, vgl. Abs. 5.3.9. Die Tangentenschnittpunkte T_e und T_f wurden dabei für jede Kurve individuell ermittelt, da der Beginn und das Ende der CH-Entwässerung sowie die Steigungen der Kurve davor und danach bei jeder Messkurve leicht variierten.

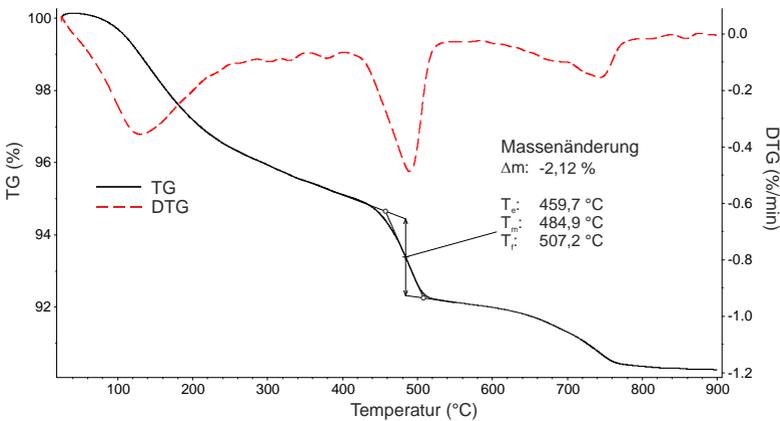


Abb. 6-42: TG/DTG-Ergebnisse an Zementstein ohne Zusatzstoffe nach 24 Stunden

Die Ergebnisse der CH-Mengen nach 8 und 24 Stunden sowie nach 28 Tagen sind in Abb. 6-43 zusammengefasst. Die Werte sind auf die trockene Zementmasse bezogen, vgl. Erläuterungen in Anhang 2-C. Zur besseren Übersicht sind zudem erneut auch die prozentualen Differenzen der Werte zu dem Ergebnis des reinen Zementsteins in Abb. 6-44 dargestellt. Die Größenordnung der CH-Mengen ist konform mit den Literaturangaben, wonach vollständig hydratisierter Zementstein einen Calciumhydroxidgehalt von etwa 20 % bis 25 % aufweist [45].

6 Untersuchungsergebnisse

Die CH-Menge wird zu Beginn der Hydratation durch alle Zusatzstoffe erhöht, wobei erneut die carbonatischen und die hochfeinen Stoffe den größten Effekt ausüben. Auffällig ist insbesondere der sehr hohe Wert bei Tonmehlzusatz nach 8 Stunden. Auch hier ist bereits nach 24 Stunden ein erheblich geringerer Einfluss der Zusatzstoffe auf die CH-Menge festzustellen. Auch die Ergebnisse nach 28 Tagen bestätigen die allgemein abnehmende Wirkung mit zunehmendem Probenalter. Nach 28 Tagen werden sogar geringere CH-Mengen ermittelt als bei reinem Zementstein. Letzteres lässt sich nicht mit dem Verdünnungseffekt erklären, da die Werte auf die Zementmasse bezogen sind. Die geringe CH-Menge bei Flugaschezusatz nach 28 Tagen könnte dagegen mit der puzzolanischen Reaktion zu erklären sein.

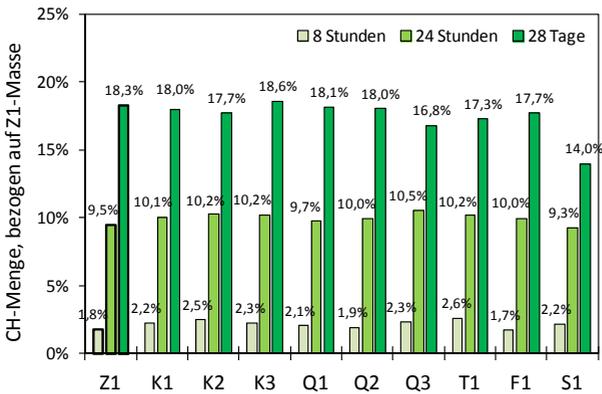


Abb. 6-43: CH-Menge von Zementstein mit und ohne Zusatzstoffen aus TG-Analysen

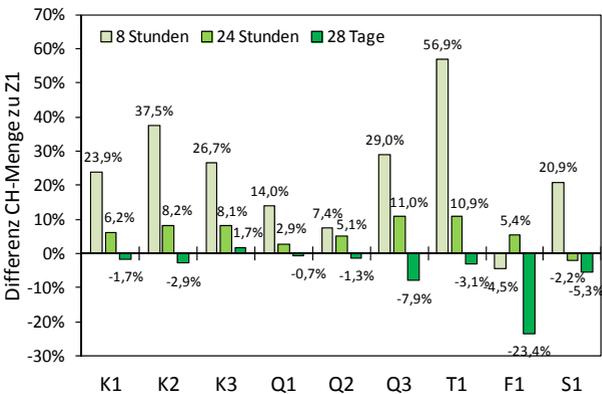


Abb. 6-44: Veränderung der CH-Menge gegenüber reinem Zementstein aus TG-Analysen

Die Entwicklung der CH-Menge mit zunehmendem Hydratationsgrad in Abb. 6-45 verdeutlicht jedoch, dass diese in erster Linie durch die unterschiedlichen Hydratationsgrade der Zementsteine bei Anwesenheit von Zusatzstoffen bedingt sein könnte. Aus dem engen Zusammenhang zwischen beiden Parametern lässt sich auf eine nicht wesentlich veränderte stöchiometrische Zusammensetzung der Hydratationsprodukte schließen. Die leichten Abweichungen bei einigen Stoffmischungen nach 8 Stunden sowie 28 Tagen könnten jedoch als Hinweis auf eine Veränderung der CH-Menge in Relation zur C-S-H-Menge und anderen Hydratationsprodukten bzw. auf ein verändertes C/S-Verhältnis gesehen werden. Zur genauen Klärung dieser Vermutung sind weitere Untersuchungen erforderlich.

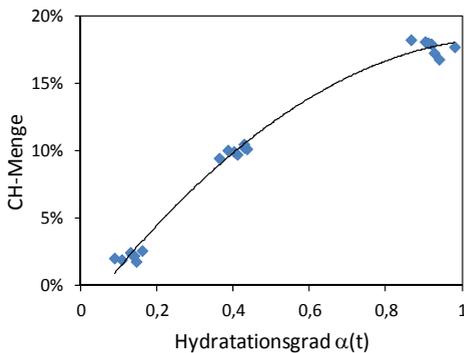


Abb. 6-45: Zusammenhang zwischen der CH-Menge aus TG-Analysen und dem Hydratationsgrad aus der Menge des nicht verdampfbaren Wassers

Einfluss der Zusatzstoffe auf die Hydratationsproduktbildung

Gabrovsek et al. [62] geben für die Entwässerung unterschiedlicher Monocarbonate Temperaturbereiche von 120 °C, 151 °C, 241 °C und 262 °C an. Eine Veränderung der DTG-Kurven bei Zementstein mit carbonatischen Zusatzstoffen in diesen Bereichen und somit eine Bildung von Monocarbonaten ist bei den vorliegenden Ergebnissen nicht zu erkennen (nicht abgebildet).

Die bei allen Zusatzstoff-/Zementsteinen beobachtete Verschiebung der Tangentenschnittpunkte T_e und T_f (vgl. Abb. 6-42) mit zunehmendem Zementsteinalter hin zu höheren Werten (nicht abgebildet) ist gemäß *Webb und Heystek* [200] damit zu begründen, dass die Kristallinität und die Durchmesser der CH-Kristalle zunehmend erhöht werden. Eine Veränderung der Kristallinität bzw. der Kristallitgrößen wird auch durch eine unterschiedliche Form des CH-Peaks in den DTG-Kurven angezeigt. Zu einem bestimmten Zeitpunkt sind hingegen keine Unterschiede bei den Temperaturbereichen der CH-Peaks festzustellen, die zudem eine sehr ähnliche Form aufweisen. Entsprechend lassen sich aus den Ergebnissen keine Hinweise auf eine veränderte Kristallitgröße oder Morphologie der CH-Kristalle bei Anwesenheit von Zusatzstoffen entnehmen.

Zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades und der CH-Menge (Diskussion)

Sowohl die zeitliche Entwicklung des aus der Hydratationswärmeabfuhr oder der Menge des nicht verdampfenden Wassers ermittelten Hydratationsgrades als auch die zeitliche Entwicklung der CH-Menge werden häufig als Maß für den Zementumsatz herangezogen. In Abb. 6-46 sind die Ergebnisse der CH-Menge aus TG- und XRD-Analysen, jeweils normiert auf den Wert nach 28 Tagen, im Vergleich zur ebenfalls normierten Hydratationsgradentwicklung abgebildet. Mit Ausnahme der Werte nach 24 Stunden stimmt die Entwicklung der CH-Menge aus TG-Analysen mit der Hydratationsgradentwicklung gut überein, während anhand der Ergebnisse aus XRD-Analysen zu Beginn der Hydratation erheblich größere relative CH-Mengen bestimmt werden. Als Erklärung kommen verschiedene Ursachen in Frage.

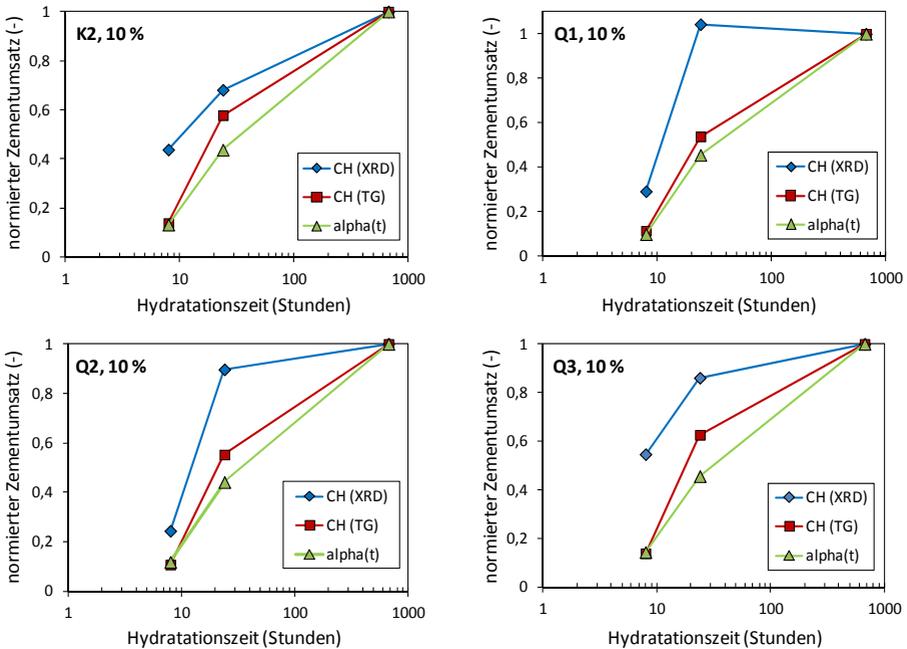


Abb. 6-46: Zeitliche Entwicklung der CH-Menge aus XRD und TG sowie des Hydratationsgrades $\alpha(t)$ (auf den Wert nach 28 Tagen normierte Ergebnisse)

Die Differenz zwischen dem normierten Hydratationsgrad und der normierten CH-Menge aus TG-Analysen nach 24 Stunden wird mit zunehmender Feinheit der Stoffe größer, wie am Beispiel der Quarzmehle Q1, Q2 und Q3 zu sehen ist. Auch bei den weiteren Stoffen mit guten Keimbildungseigenschaften, wie z.B. den Kreide- und Kalksteinmehlen oder den Tonmehlen, ist ein größerer Unterschied festzustellen (nicht abgebildet). Da der Effekt in abgeschwächter Form auch bei

reinem Zementstein zu beobachten ist, könnte dies auch ein Hinweis auf einen größeren Anteil der CH-Phasen am gesamten Hydratationsproduktvolumen zu Beginn der Hydratation sein (vgl. Abb. 2-2 und Abb. 2-3 in Abs. 2.1.4), während die der Berechnung des Hydratationsgrades zugrunde liegende stöchiometrische Zusammensetzung und das Mengenverhältnis der Hydratationsprodukte in Tab. 2-1 erst im höheren Zementsteinalter erreicht wird. Dies wird auch durch den nichtlinearen Zusammenhang in Abb. 6-45 deutlich. Die sehr ähnlichen Werte nach 8 Stunden deuten ebenfalls auf ein verändertes Mengenverhältnis der Hydratationsprodukte hin, wobei neben der C_3S - und C_2S -Reaktion auch die C_3A -Reaktion eine große Bedeutung haben kann. Zur Klärung der genauen Ursachen sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

Bereits in Abschnitt 2.1.2 wurde jedoch festgestellt, dass ein Teil des CH bei besonders kleinen Kristallitgrößen mittels XRD nicht erfasst wird [11, 45, 138]. Unter der Annahme, dass die Kristallinität und die Größe der CH-Kristallite mit der Zeit erhöht werden, müsste der mittels XRD erfasste relative Anteil der CH-Menge mit der Zeit ebenfalls zunehmen. Die Entwicklungen in Abb. 6-46 zeigen jedoch eine umgekehrte Tendenz, wenn unterstellt wird, dass aus den TG-Analysen die tatsächliche CH-Menge resultiert.

Die größeren relativen CH-Mengen aus XRD-Analysen zu Beginn der Hydratation deuten darauf hin, dass die CH-Kristalle röntgenografisch besser zu erfassen sind. Demnach müssten größere CH-Kristalle vorliegen. Auch Textureffekte können eine Rolle spielen, wobei eine zeitliche Veränderung der Texturierung bei der Probenpräparation schwer zu erklären ist. Da bekannt ist, dass große CH-Kristalle bevorzugt in großen, mit Wasser gefüllten Poren wachsen, könnte ein Zusammenhang zwischen der Füllerwirkung der Stoffe und der Kristallitgröße existieren.

Einen Hinweis auf eine veränderte Morphologie oder Größe der CH-Kristallite liefert das Verhältnis zwischen der Intensität und der Fläche des CH-Peaks bei $18,02^\circ 2\theta$ bei reinem Zementstein im Verhältnis zu den Zementsteinen mit verschiedenen Zusatzstoffen in Abb. 6-47. Ein größerer Verhältniswert deutet auf eine höhere Kristallinität oder größere Kristallite hin.

Der Anstieg des Verhältniswertes zwischen 8 und 24 Stunden ist mit dem starken Wachstum der CH-Kristalle in diesem Zeitraum zu erklären. Die unterschiedliche Höhe der Veränderung wird größtenteils durch den Hydratationsgrad nach 8 Stunden bedingt. Bei Stoffen mit besonders guter Keimbildungsfunktion, wie z.B. K1, K2, Q3 und T1, ist der Wert bereits nach 8 Stunden sehr hoch und steigt daher im anschließenden Zeitraum weniger stark an. Das im Vergleich zu reinem Zementstein geringere Niveau der Werte beim Zusatz dieser Stoffe nach 24 Stunden und 28 Tagen deutet auf kleinere CH-Kristallite hin. Die Abnahme des Verhältnisses zwischen der Peakintensität und der Peakfläche nach 28 Tagen kann mit der Verfeinerung der Gefügestruktur sowie der Umhüllung der CH-Kristalle mit anderen Hydratationsprodukten begründet werden, vgl. auch Abs. 2.1.2 und 2.2.

REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges

Die REM-Aufnahmen an Zementsteinen im Alter von 8 Stunden in Anhang 6-C, Abb. A-41 bis Abb. A-45 zeigen, dass das Zementsteingefüge durch die Zusatzstoffe zum Teil stark verändert wird. So geht aus Abb. A-43 hervor, dass die Oberflächen der groben Quarzpartikel zu diesem

6 Untersuchungsergebnisse

Zeitpunkt nur geringfügig mit Hydratationsprodukten belegt sind, während die Kreidepartikel in Abb. A-42 aufgrund des Belags mit Hydratationsprodukten bereits nicht mehr zu sehen sind. Die hochfeinen Quarzpartikel des Zusatzstoffes Q3 müssen ebenfalls mit Produkten belegt sein, da auch sie im Gefüge nicht gefunden werden konnten, vgl. Abb. A-44. Die mit Hydratationsprodukten belegten Q3-Partikel scheinen zudem „Brücken“ zwischen den größeren Zementpartikeln zu bilden. Die REM-Aufnahmen belegen weiter die allgemeine Tendenz zur Bildung feinerer CH-Kristalle bei Anwesenheit sehr feiner Zusatzstoffpartikel.

Die Ergebnisse bestätigen insgesamt die Erkenntnisse von *Chen et al.* [31], wonach hochfeine Füller zu einer Verfeinerung der Hydratationsprodukte beitragen, vgl. auch Abs. 2.1.2, 2.2.2 und 3.4.1. Als Ursache wird die Verfeinerung der Kapillarporen genannt, wodurch weniger Raum für das Wachstum großformatiger Kristalle zur Verfügung steht. Eine Ausnahme scheint bei Zementstein mit Tonpartikeln vorzuliegen, da hier neben den fein verteilten CH-Phasen vereinzelt auch sehr große CH-Kristalle beobachtet werden konnten. Der Effekt könnte mit der Agglomerationsneigung der Tonpartikel und der dadurch verursachten größeren Inhomogenität des Gefüges zu erklären sein. Da in dem Fall das Volumen der groben Kapillarporen zunimmt, ist ausreichend Platz für die Bildung großer CH-Kristalle verfügbar.

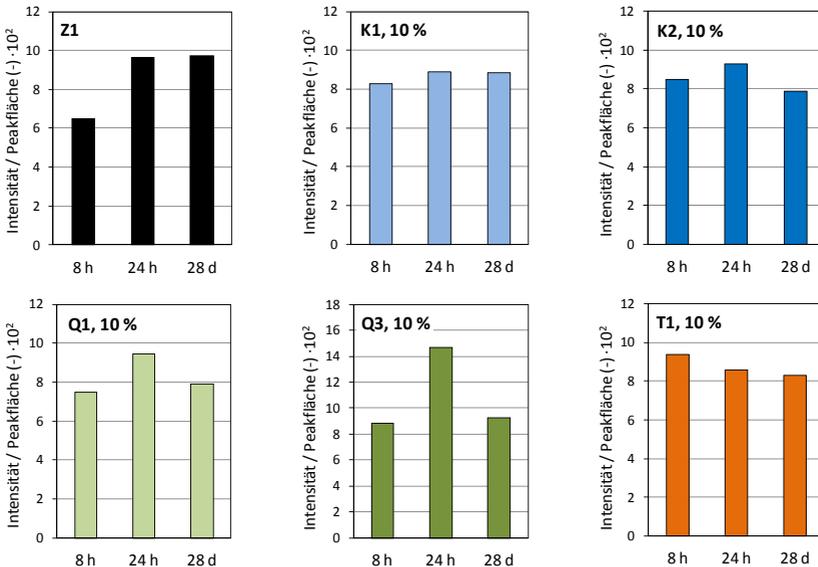


Abb. 6-47: Verhältnis zwischen Peakintensität und Peakfläche bei Zementstein mit und ohne Zusatzstoffe zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation

6.4.3 Ergebnisse der Porositätsanalysen (Hg-Porosimetrie)

Die Ergebnisse der Porositätsanalysen sind in Anhang 6-A abgebildet. Abb. A-35 gibt die Porenradienverteilungen der Zementsteine mit einem Zusatzstoffgehalt von 5 % und 10 % nach 2 und 28 Tagen jeweils im Vergleich zu reinem Zementstein wieder. In Abb. A-36 sind die Ergebnisse in Form von unterschiedlichen Porenklassen mit den jeweiligen absoluten Anteilen am gesamten Zementsteinvolumen abgebildet. In Anlehnung an *Romberg* [155] wurde dabei folgende Klasseneinteilung der Poren vorgenommen:

4 nm < r < 10 nm	Gelporen
10 nm < r < 100 nm	Mikro-/Mesokapillarporen
100 nm < r < 1 µm	Makrokapillarporen
r > 1 µm	Luftporen

Daneben sind auch alternative Einteilungen in Gel- und Kapillarporen möglich, einen Überblick geben z.B. [52] und [116].

Aus Abb. A-37 in Anhang 6-A geht hervor, dass die Gesamtporosität der Zementsteine mit Zusatzstoffen im jungen Alter höher ist als bei reinem Zementstein, mit zunehmendem Alter jedoch geringer wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der effektive w/z-Wert mit dem Zusatzstoffgehalt auf Werte von 0,42 (f/z = 5 %) und 0,44 (f/z = 10 %) ansteigt. Entsprechend ist ein Teil der höheren Gesamtporosität im Alter von 2 Tagen mit dem zusätzlichen freien Wasser im Gefüge zu erklären. Der gleiche Effekt dürfte auch für die geringere Gesamtporosität nach 28 Tagen hauptverantwortlich sein, da der höhere effektive w/z-Wert einen höheren Hydratationsgrad des Zements und somit eine Abnahme der Porosität bedingt, vgl. Abs. 6.3.3.

Weiter ist zu berücksichtigen, dass die Leime ohne Fließmittel hergestellt wurden und somit bei schlechter Verarbeitbarkeit von Beginn an eine höhere Zementsteinporosität vorliegt. Bei einem Zusatzstoffgehalt von 5 % war bei allen Stoffen, mit Ausnahme von K1, Q3 und S1, ein leichter Anstieg der Rohdichte zu verzeichnen, während bei einem Zusatzstoffgehalt von 10 % durchweg ca. 2 % bis 4 % geringere Werte ermittelt wurden. Der Einfluss der Rohdichte auf die Festigkeit von Zementstein und Mörtel wird in Abschnitt 6.4.4 behandelt.

Die Ergebnisse in Abb. A-35 verdeutlichen, dass die Zusatzstoffe die Porenradienverteilung im Zementstein stärker beeinflussen als die Gesamtporosität. Der Einfluss wird mit zunehmender Feinheit der Stoffe tendenziell größer, wobei das Quarzmehl Q3 und der Silikastaub trotz der sehr hohen spezifischen Oberfläche eine bemerkenswert geringe Wirkung haben. Bei Anwesenheit sehr feiner Zusatzstoffe werden die Porenradien im Allgemeinen kleiner, wobei der Anteil der Makrokapillarporen abnimmt und dagegen der Anteil der Mikrokapillarporen mit Radien von 10 bis 40 nm zunimmt. Der stärker ausgeprägte Peak bei Porenradien von etwa 10 bis 20 nm tritt besonders deutlich bei den feinen Kreide- und Kalksteinmehlen K1, K2 und K4 sowie bei den Tonmehlen T1 und T2 auf, vgl. Abb. A-35. Der Gelporenanteil wird durch die Zusatzstoffe deutlich weniger beeinflusst als der Anteil und die Radien der Kapillarporen, vgl. Abb. A-36.

Die Absolutwerte der Ergebnisse sind aufgrund der Einschränkungen der Hg-Porosimetrie (vgl. Abs. 5.3.12) fraglich, jedoch ist der Relativvergleich der Wirkung der verschiedenen Zusatzstoffe aussagekräftig. Entsprechend werden lediglich die allgemein erkennbaren Auswirkungen der Zusatzstoffe auf die Porenradienverteilung und die Gesamtporosität bei der Herleitung des Modells zum Einfluss der Zusatzstoffe auf die Hydratation in Abschnitt 7 berücksichtigt. Im folgenden Abschnitt wird zudem der Zusammenhang zwischen den Porositätsparametern und der Festigkeit von Zementstein untersucht.

6.4.4 Festigkeitsentwicklung von Zementstein und Mörtel

Einfluss auf die Zementstein- und Mörtelfestigkeit

Die Biegezug- und Druckfestigkeit von Zementstein mit und ohne Zusatzstoffe nach 2 und 28 Tagen Hydratationszeit nehmen bei Zementersatz durch Zusatzstoffe im Allgemeinen ab, vgl. Abb. A-38 in Anhang 6-B. Die positive Auswirkung des Keimbildungseffektes einiger Zusatzstoffe auf die Druckfestigkeit von jungem Zementstein ist erkennbar, da die Stoffe mit der besten Keimbildungsfunktion auch das beste Festigkeitsergebnis nach 2 Tagen bewirken. Die Festigkeit wird jedoch lediglich beim Zusatz von Kalksteinmehl K4 erhöht. Nach 28 Tagen sind alle Druckfestigkeiten der Zementsteine mit Zusatzstoffen geringer als die des reinen Zementsteins, wobei das Tonmehl T1 die größte Festigkeitsabnahme bedingt. Ein geringfügig abgeschwächter Effekt der Zusatzstoffe ist bei den Mörtelfestigkeiten in Abb. A-39 festzustellen.

Der Anstieg des effektiven w/z-Wertes von 0,40 bei reinem Zementstein auf 0,42 bzw. 0,44 bei Anwesenheit von Zusatzstoffen ist maßgeblich für die geringeren Festigkeiten verantwortlich. Der geringere Effekt der Zusatzstoffe bei Mörteln könnte mit dem höheren w/z-Wert der Mörtel von 0,50 erklärt werden, so dass ein Zementersatz durch Zusatzstoffe in gleicher Höhe einen geringeren Festigkeitsverlust nach sich zieht. Zudem nimmt der Zementanteil sowohl im Zementstein als auch im Mörtel mit dem Zusatzstoffgehalt ab, so dass bei Anwesenheit von Zusatzstoffen ein geringeres Hydratationsproduktvolumen gebildet wird. Im Folgenden werden weitere Ursachen für die Festigkeitsergebnisse diskutiert.

Einfluss der Rohdichte und der Porosität auf die Festigkeit

Der spezifische Effekt einiger Zusatzstoffe auf die Zementstein- und Mörtelfestigkeit könnte auch durch eine veränderte Porosität bedingt sein, die unter Anderem aus einer schlechteren Verarbeitbarkeit resultieren kann, da auf Fließmittel verzichtet wurde. Bei Betrachtung des Zusammenhangs zwischen den Druckfestigkeitsergebnissen und der Zementstein- bzw. Mörtelrohichte in Abb. A-38 sowie Abb. A-39 in Anhang 6-B wird deutlich, dass die geringeren Festigkeiten nach 2 Tagen tatsächlich teilweise durch die veränderte Rohdichte der Zementsteine verursacht werden. Die feinen Stoffe weisen im Allgemeinen ein höheres Druckfestigkeit-/Rohdichte-Verhältnis auf, was auf einen besseren Gefügeverbund hindeutet. Nach 28 Tagen spielt dieser Effekt jedoch keine bedeutende Rolle mehr.

Der Zusammenhang zwischen der Zementsteindruckfestigkeit nach 2 und 28 Tagen und verschiedenen Porositätsparametern ist in Abb. A-40 dargestellt. Bei den Ergebnissen nach 28

Tagen ist kein signifikanter Zusammenhang mit den Porositätsparametern festzustellen. Auch nach 2 Tagen zeigen die Druckfestigkeiten nur eine geringe Abhängigkeit von dem Makrokapillarporenanteil bzw. dem Kapillarporenanteil. Die Ergebnisse stehen somit auf den ersten Blick im Widerspruch zu mehreren Literaturquellen, in denen häufig ein Zusammenhang zwischen der Festigkeit und der Grobporosität bzw. dem Grobkapillarporenanteil festgestellt werden konnte, vgl. Abs. 2.2.4 und 3.4.3.

Der geringe Zusammenhang könnte jedoch mit den Einschränkungen der Messmethode zu erklären sein. So wurde festgestellt, dass die pyknometrisch bestimmte Gesamtporosität im Allgemeinen deutlich größer ist als der Wert aus Hg-Porosimetrie [116]. *Igarashi et al.* [83] zeigten, dass ein Teil der sehr großen Kapillarporen und Grobporen mittels Hg-Porosimetrie nicht erfasst wird. Somit ist denkbar, dass bei schlechter Verarbeitbarkeit der Zementsteine oder Mörtel im Messbereich der Hg-Porosimetrie zwar eine Verfeinerung der Poren festgestellt wird, jedoch tatsächlich zahlreiche große Poren mit Durchmessern $> 0,1$ mm vorhanden sind. Bei dem hier verwendeten Gerät ist der Messbereich auf Porenradien zwischen 4 nm und 52 μm beschränkt, vgl. Abs. 5.3.12. Da die Grobporen aufgrund ihrer Kerbwirkung die Festigkeit maßgeblich bestimmen und mittels Hg-Porosimetrie nicht erfasst werden, ist mit den vorliegenden Ergebnissen kein Zusammenhang zwischen Festigkeits- und Porosimetrieparametern herzustellen.

Einfluss des bezogenen Gelvolumenanteils auf die Festigkeit

Aus Abschnitt 2.2.4 geht hervor, dass üblicherweise ein klarer Zusammenhang zwischen der Zementstein- bzw. Mörteldruckfestigkeit und dem bezogenen Gelvolumenanteil X nach Gl. (2-28) auf S. 22 besteht. Im Folgenden soll überprüft werden, ob der Ansatz auch bei Vorhandensein feiner inerter Zusatzstoffe gültig ist oder zusätzliche Mechanismen eine Rolle spielen. Unter der Annahme, dass die Zusatzstoffe keinen Beitrag zum Hydratationsproduktvolumen leisten, lässt sich der Kapillarporenanteil wie bei reinem Zementstein aus der vorhandenen Wassermenge, abzüglich des im Porenraum gebildeten Hydratationsproduktvolumens berechnen. Somit ist Gl. (2-28) auch bei Anwesenheit inerter Zusatzstoffe gültig, und der bezogene Gelvolumenanteil kann wie folgt berechnet werden:

$$X = \frac{V_{hp}}{V_{hp} + V_{kap}} = \frac{\alpha \cdot [0,32 + w_{n,\infty} \cdot (v_n - a \cdot k)]}{(w/z)} = \frac{\alpha \cdot [0,32 + 0,2234 \cdot (0,75 - 4 \cdot 0,246)]}{(w/z)} \quad \text{Gl. (6-5)}$$

Der Zusammenhang zwischen dem bezogenen Gelvolumenanteil und der Druckfestigkeit nach 2 und 28 Tagen ist in Abb. 6-48 dargestellt. Zudem wurde die empirische Funktion nach Powers zum Zusammenhang zwischen dem bezogenen Gelvolumenanteil und der Druckfestigkeit (vgl. Gl. (2-28) auf S. 22) mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Ergebnisse angepasst. Der Verlauf der angepassten Funktion ist ebenfalls in Abb. 6-48 zu sehen.

Es wird deutlich, dass die Powers-Funktion in grober Näherung auch für Zementsteine mit inerten Zusatzstoffen anwendbar ist, auch wenn im Detail Abweichungen festzustellen sind. Bei genauerer Betrachtung der stoffspezifischen Einflüsse auf die Druckfestigkeit nach 2 und 28 Tagen in Abb. 6-48 (rechts) fällt auf, dass die Ergebnisse der Zementsteine mit Kreide- und Kalkstein-

mehl sowie Quarzmehl besonders nach 28 Tagen größere Werte und auch geringere Streuungen aufweisen als die Zementsteine mit Tonmehl. Eine besonders negative Abweichung von der Powers-Kurve ist trotz des größten Hydratationsproduktvolumens bei dem Zementstein mit 10 % Q3 festzustellen (Pfeilmarkierung). Dagegen ist bei den Ergebnissen nach 2 Tagen kein signifikanter Unterschied bei der Wirkung grober und hochfeiner Quarzpartikel auszumachen. Silikastaub bewirkt im Verhältnis zur Hydratationsproduktmenge einen Festigkeitszuwachs nach 28 Tagen. Auch bei reinem Zementstein wird eine überdurchschnittlich hohe Festigkeit nach 28 Tagen erzielt.

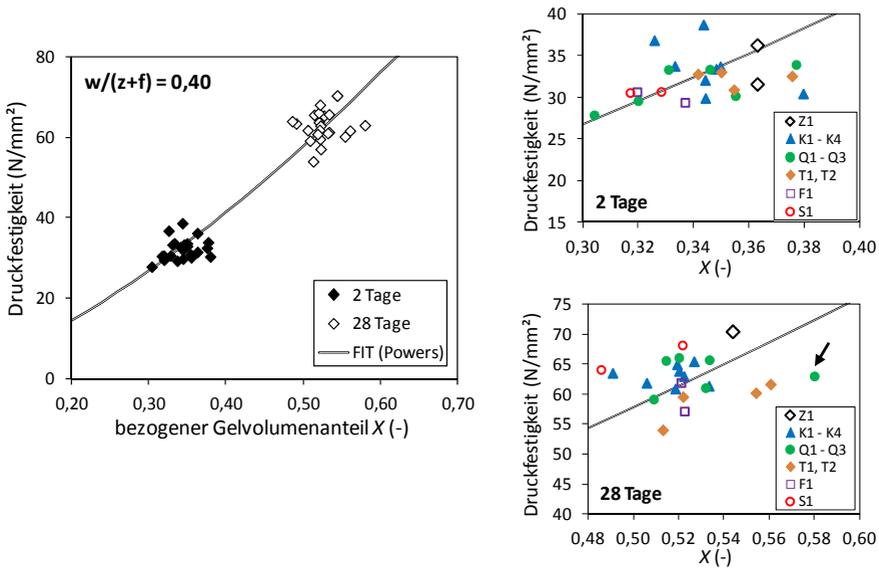


Abb. 6-48: Zusammenhang zwischen der Zementsteindruckfestigkeit und dem bezogenen Gelvolumenanteil nach Powers nach 2 und 28 Tagen Hydratationszeit [140]

6.4.5 Zusammenfassung zum Einfluss auf die Gefügestruktur

Es konnte gezeigt werden, dass die mittels TG-Analysen bestimmte Calciumhydroxidmenge mit dem Hydratationsgrad korreliert und somit eng mit der Keimbildungsfunktion der Zusatzstoffe zusammenhängt. Entsprechend ist die CH-Menge bei Anwesenheit von Zusatzstoffen mit guter Keimbildungsfunktion in jungem Zementstein höher, während der Effekt im erhärteten Zementstein deutlich nachlässt. Das Verhältnis der CH-Menge zur Menge des C-S-H und anderer Hydratationsprodukte verringert sich mit zunehmendem Alter unabhängig von der Art und der Menge der Zusatzstoffe. Eine Bildung von Monocarbonat konnte nicht festgestellt werden.

Die REM-Aufnahmen sowie die Ergebnisse aus XRD- und TG-Analysen bestätigen zudem, dass bei Anwesenheit von Zusatzstoffen im Allgemeinen feinere CH-Kristalle gebildet werden. Als Ursache konnte eine Verfeinerung der Poren sowie das Wachstum der Hydratationsprodukte auf den Oberflächen der Zusatzstoffpartikel festgestellt werden. Die Verfeinerung der CH-Phasen hat jedoch keinen Einfluss auf deren Morphologie.

Eine starke Partikelagglomeration kann neben der Porenverfeinerung im Mikro- und Mesokapillarporenbereich aufgrund der erhöhten Gefügeheterogenität auch zu einer Zunahme der Grobporen führen. Mit der Methode der Hg- porosimetrie lassen sich diese Poren jedoch nicht erfassen. Dies könnte eine Ursache für den geringen Zusammenhang zwischen den Festigkeits- und Porositätsparametern sein.

Die Ergebnisse der Gesamtporosität und der Festigkeiten von Zementstein und Mörtel konnten weitgehend mit der Zunahme des effektiven w/z -Wertes und dem Verdünnungsgrad (geringerer Zementgehalt) bei Anwesenheit von Zusatzstoffen erklärt werden. Die Biegezugfestigkeiten sowie das Verhältnis zwischen Druckfestigkeit und Rohdichte verdeutlichen, dass der Gefügeverbund im jungen Zementstein insbesondere durch Zusatz von Kreide- und Kalksteinmehlen sowie hochfeinen Stoffen verbessert werden kann. Nach 28 Tagen ist der Effekt der Feinstoffe dagegen nicht mehr festzustellen.

Der von Powers [140] gefundene Zusammenhang zwischen der Zementsteindruckfestigkeit und dem bezogenen Gelvolumenanteil konnte näherungsweise bestätigt werden. Der Zusatz von Tonmehl führt jedoch zu einer vergleichsweise geringeren Festigkeit nach 28 Tagen, was mit der Gefügeschwächung durch größere Agglomerate der Tonpartikel begründet werden könnte, vgl. Abs. 3.5.2.

6 Untersuchungsergebnisse

7 Modell zum Einfluss hochfeiner, inerter Zusatzstoffe auf die Hydrationskinetik und die Gefügeentwicklung bei der Zementhydratation

7.1 Modellkomponenten

7.1.1 Oberflächenladung der Zementpartikel in wässriger Lösung

Wie in Abschnitt 4.4.2 gezeigt wurde, weisen mineralische Oberflächen im hochalkalischen Bereich aufgrund der Deprotonisierung bzw. bei Zementpartikeln auch aufgrund der Hydrolyse im Normalfall eine negative Oberflächenladung auf. Je nach Art und Konzentration der Ionen in der Lösung kann es zudem durch spezifische Ionenadsorption zu einer Veränderung der Ladungsdichte und damit des Zetapotenzials kommen. Aufgrund der hohen Calciumionenkonzentration kommt es in Zementporenlösungen häufig sogar zu einer Umladung der Oberflächen. Das Vorzeichen und die Dichte der Oberflächenladungen von mineralischen Oberflächen in einer Zementporenlösung lassen sich nach heutigem Kenntnisstand nicht genau vorhersagen und müssen daher messtechnisch ermittelt werden.

Unmittelbar nach der Benetzung mit Wasser findet an der Zementkornoberfläche eine initiale Reaktion unter Bildung erster Hydratationsprodukte (Aft-, C-S-H-, CH-Phasen und weitere, vgl. Abs. 2.1) statt. Aus Abschnitt 4.4.2 geht hervor, dass die Hydratationsprodukte der Aluminatphasen mit großer Wahrscheinlichkeit ein positives Zetapotenzial und die CH- und C-S-H-Phasen ein negatives Zetapotenzial aufweisen. In Abb. 7-1 (links) ist ein Zementkorn dargestellt, bei dem die C_3S - und C_2S -Kristallite in einer C_3A -/ C_4AF -Matrix eingebettet sind. Ebenfalls in Abb. 7-1 (Mitte) ist der Belag der Klinkeroberflächen mit den Hydratationsprodukten nach dem ersten Wasserkontakt in Anlehnung an [135] skizziert. Unter der Annahme einer positiven Oberflächenladung der C_3A - und Aft-Phasen sowie einer negativen Oberflächenladung der C_3S -, C_2S -, CH- und C-S-H-Phasen ist im rechten Teil der Abbildung zudem der Oberflächenladungszustand des Zementkorns schematisch abgebildet.

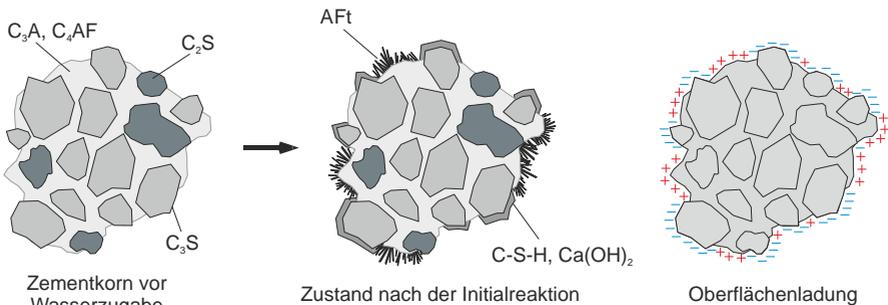


Abb. 7-1: Oberflächenladung der Zementpartikel im frischen Zementleim

Die eigenen Ergebnisse in Abschnitt 6.1.2, Tab. 6-2 zeigen, dass sich das Zetapotenzial in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration in der Suspension ändert und somit keine absoluten Aussagen zur Höhe des Zetapotenzials von Zement und Zusatzstoffen in Zementporenlösung möglich sind. Aufgrund des komplexen Einflusses der Randbedingungen, wie z.B. der Feststoffkonzentration, der Reaktivität des Klinkers und der Phasenzusammensetzung, sowie der teilweise noch unbekanntem Wirkungszusammenhänge kann das Vorzeichen des Zetapotenzials nicht zuverlässig bestimmt werden. Aus Tab. 6-2 geht jedoch hervor, dass das Zetapotenzial bei hohen Feststoffkonzentrationen einen zunehmend größeren Negativbetrag annimmt. Für die Modellbildung ist es ausreichend, bei Zementpartikeln unmittelbar nach der Benetzung mit Wasser von Oberflächenladungen mit unterschiedlichem Vorzeichen auszugehen.

In Abschnitt 4.4.3 wurde gezeigt, dass die Zementpartikel unabhängig von der Höhe und der Art der Oberflächenladungen aufgrund der hohen Ionenkonzentration in der Porenlösung immer agglomeriert vorliegen. In Abb. 4-7 wurde eine schematische Partikelanordnung im frischen Zementleim bei unterschiedlichen w/z-Werten vorgeschlagen. Auch wenn die feinen Zementpartikel grundsätzlich ein ähnliches Agglomerationsverhalten wie die feinen Zusatzstoffpartikel zeigen, wird im Folgenden angenommen, dass die Zementpartikel die Grobfraction und die Zusatzstoffpartikel die Feinfraction in einem gemeinsamen Stoffgemisch bilden, um den Effekt der Zusatzstoffe auf die Hydratation zu verdeutlichen. Diese Annahme ist sinnvoll, da die feinen Zementpartikel auch ohne die Wirkung der Zusatzstoffe schnell reagieren und die groben Zusatzstoffpartikel nur einen geringen Effekt auf die Hydratationskinetik ausüben.

7.1.2 Anordnung der Zusatzstoffpartikel im frischen Zementleim

Wie die Ergebnisse in Abschnitt 6.1.2 zeigen, weisen die meisten untersuchten Zusatzstoffe in hochalkalischer Umgebung auch bei Anwesenheit von Calciumionen ein negatives Zetapotenzial auf. Eine Ausnahme bilden die positiven Zetapotenziale der Kalksteinmehle hoher Reinheit K3 und K4, vgl. Tab. 6-3 und Abb. 6-8. Bei allen Stoffen erfolgt eine starke Verringerung des Zetapotenzialbetrages bei einem pH-Wert > 13 , was mit der Komprimierung der elektrischen Doppelschicht begründet wurde.

Weiter konnte gezeigt werden, dass das Zetapotenzial von Zusatzstoff-/Zementsuspensionen mit Ausnahme der silikatischen Zusatzstoffe über eine Addition der Zetapotenziale der Zement- und Zusatzstoffpartikel unter Berücksichtigung der spezifischen Oberflächen und des jeweiligen Anteils an der gesamten Feinstoffmischung berechnet werden kann. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Stoffe Q3 und S1 konnte nicht geklärt werden. Insgesamt wird jedoch deutlich, dass sich aus der Veränderung des Zetapotenzials durch die Zusatzstoffe nicht unmittelbar auf ein verändertes Agglomerationsverhalten der Zementpartikel schließen lässt. Entsprechend wird das Agglomerationsverhalten der inerten Stoffe im Folgenden auf der Grundlage der Zetapotenzial- und Sedimentationsergebnisse in hochalkalischer Umgebung beschrieben. Da die Porenlösung des verwendeten Zements einen pH-Wert von 12,8 aufweist, werden die Zetapotenziale der Stoffe in CH-Lösung bei diesem pH-Wert herangezogen, vgl. Abb. 6-8 bis Abb. 6-11.

Abb. 7-2 zeigt schematisch die Anordnung der verschiedenen Zusatzstoffpartikel im frischen Zementleimgefüge auf der Grundlage der vorgestellten Ergebnisse zu den chemisch-/physikali-

schen Partikeleigenschaften sowie zum Einfluss der Zusatzstoffe auf die Gefügestruktur und die Hydratationskinetik, vgl. Abs. 6.1, 6.2.3, 6.3.6 und 6.4.5. Dabei wird berücksichtigt, dass die Partikel der Kreidemehle K1 und K2 im Vergleich zu den Kalksteinmehlpartikeln stärker agglomeriert sind und sich aufgrund ihres negativen Zetapotenzials bevorzugt in der Nähe der positiven Ladungsplätze an den Zementkornoberflächen anlagern. Damit ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass auch an negativ geladenen Teiloberflächen oder im Porenraum ebenfalls K1- und K2-Partikel im agglomerierten Zustand vorliegen. Die Abbildungen verdeutlichen lediglich die wahrscheinlichste Anordnung der Partikel im Gefüge. Die K3- und K4-Partikel sind hingegen positiv geladen und befinden sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit bevorzugt in der Nähe der C_3S - und C_2S -Oberflächen. Dank der höheren Feinheit der K4-Partikel liegen diese häufiger agglomeriert vor als die groben K3-Partikel, weisen aber immer noch eine deutlich höhere spezifische Grenzfläche zur Porenlösung auf.

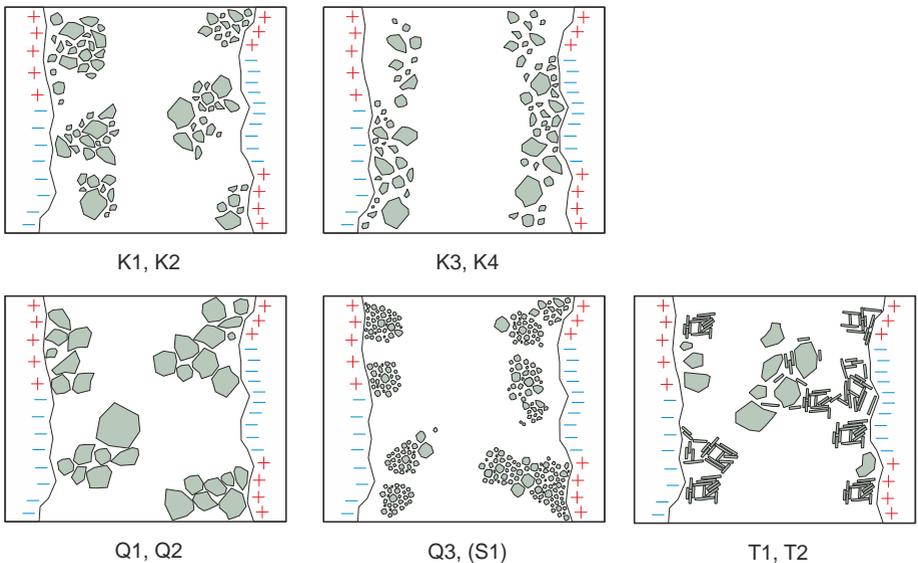


Abb. 7-2: Schematische Anordnung der Zusatzstoffpartikel im frischen Zementleim

Das Zetapotenzial der gröberen Quarzmehle Q1 und Q2 wurde nicht untersucht, da aufgrund des gleichen Ausgangsmaterials eine ähnliche Oberflächenladung wie bei den hochfeinen Quarzpartikeln (Q3) erwartet wurde. In Abschnitt 6.2.2 wurde jedoch festgestellt, dass die gröberen Q2-Partikel im hochalkalischen Bereich stärker agglomerieren, während sich das Agglomerationsverhalten der Q3-Partikel gegenüber entionisiertem Wasser nicht verändert. Der Effekt konnte mit dem Einfluss der Partikelgrößen auf die Gesamtpotenzialkurve erklärt werden, vgl. Abs. 6.2.2. Im Fall einer Agglomeration müssten entsprechend der DLVO-Theorie sehr geringe Partikelabstände im Nanometerbereich vorliegen, vgl. Abs. 4.3.2. Da derartig geringe Partikelabstände

aufgrund der Größe und der Rauigkeit der Partikel nur in sehr wenigen Kontaktpunkten möglich sind, wird die Agglomeratdichte in erster Linie von den Partikeldurchmessern bestimmt. Entsprechend sind die Agglomerate der Q3-Partikel in Abb. 7-2 trotz der höheren Stabilität nach DLVO-Theorie dichter als die der Q1- und Q2-Partikel. Sowohl die feinen als auch die groben Quarzpartikel dürften wie auch alle anderen Partikel mit negativem Zetapotenzial häufiger in der Nähe der C₃A-Oberflächen liegen als die Kalksteinmehlpartikel.

Die Tonpartikel liegen ebenfalls agglomeriert vor, wobei das Sedimentationsverhalten des Tonmehls T1 in hochalkalischer Umgebung auf eine Verdichtung der Agglomerate hindeutet. Dagegen ändert sich das Agglomerationsverhalten des Tonmehls T2 nur geringfügig gegenüber der natürlichen Umgebung. Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenladungen der Basisflächen und der Kanten bilden die Tonplättchen sowohl kompakte als auch voluminöse Agglomerate, die von den negativen wie auch von den positiven Oberflächen des Zementkorns elektrostatisch angezogen werden können. Entsprechend sind in Abb. 7-2 Agglomerate unterschiedlicher Dichte an Oberflächen mit beiden Ladungsvorzeichen positioniert. Das Tonmehl T1 besteht zudem aus größeren Quarzpartikeln, die sich ähnlich wie Q1- und Q2-Partikel verhalten.

In Abschnitt 6.4 konnte anhand von REM-Aufnahmen an jungem Zementstein gezeigt werden, dass die hochfeinen Stoffe Q3 und T1 zu einer erhöhten Gefügeheterogenität beitragen, während das Gefüge bei Anwesenheit von K2-Partikeln nicht sichtlich verändert wird. Die Beobachtung lässt sich mit den deutlich größeren Durchmessern der K2-Partikel erklären, die somit in größerer Entfernung von den Zementkornoberflächen liegen als die hochfeinen Q3- und T1-Partikel. Größere Zusatzstoffmengen müssen nicht den gleichen Effekt verursachen wie geringe Mengen. So ist davon auszugehen, dass sich zusätzliche Partikel in zunehmend größerer Entfernung von den Zementkornoberflächen befinden, da diese bereits belegt sind.

7.1.3 Keimbildungsfunktion der Zusatzstoffe

Es konnte gezeigt werden, dass die Wirkung der Zusatzstoffe auf die Hydrationskinetik und die Gefügeentwicklung eng mit dem Keimbildungseffekt verbunden ist, der sowohl vom Zetapotenzial als auch von der spezifischen Oberfläche der Stoffe bestimmt wird. Für die schlechte Keimbildungsfunktion der Quarzmehle zu Beginn der Hydratation könnte die negative Oberflächenladung verantwortlich sein, wodurch die Ausfällung der ersten kolloidalen Hydratationsprodukte (CH- und C-S-H-Phasen mit negativer Oberflächenladung) auf den Quarzoberflächen durch elektrostatische Abstoßung verhindert wird. Zudem könnte die Produktablagerung durch den hohen Zetapotenzialbetrag und die daraus resultierende Energiebarriere behindert werden.

Auch bei den hochfeinen Stoffen mit negativer Oberflächenladung Q3, T1 und S1 kann dieser Effekt eine Rolle spielen, jedoch tragen andere Mechanismen dazu bei, dass die Hydratation trotzdem beschleunigt wird. In Abschnitt 6.1.3 wurde gezeigt, dass auch das Quarzmehl Q3 und das Tonmehl T1 im hochalkalischen Bereich eine leichte Löslichkeit aufweisen. Somit ist anzunehmen, dass die gelösten Silizium- und Aluminiumionen zusammen mit den Calciumionen aus der Lösung Hydratationsprodukte bilden, die aufgrund des deutlich geringeren Zetapotenzialbetrags bessere Keimbildungseigenschaften aufweisen als die silikatischen Oberflächen. Auch der Ladungsausgleich durch die Adsorption von Calciumionen auf den negativ geladenen Oberflächen

trägt dazu bei, dass die elektrostatische Abstoßung der CH- und C-S-H-Produkte abnimmt und diese auf den silikatischen Oberflächen ausgefällt werden. Die starke Adsorption von Calciumionen auf den Tonmineraloberflächen wurde als Ursache für die schnellere Lösung des Zements und die dadurch bedingte sehr starke Beschleunigung der Hydratation erkannt [7, 123].

Die Adsorption von Calciumionen ist auch bei den größeren Quarzmehlparkeln für eine Umladung der Oberflächen und eine dadurch bedingte Verbesserung der Keimbildungsfunktion verantwortlich, jedoch hat der Prozess aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche eine deutlich geringere Auswirkung auf den Keimbildungseffekt und die Auflösung des Zements. Die gegenüber dem Quarzmehl Q3 leicht verbesserte Keimbildungsfunktion der Tonmehle ist mit den unterschiedlichen Oberflächenladungen der Tonpartikel zu erklären, da die silikatischen und aluminatischen Oberflächen sowie die Kanten der Tonplättchen andere Ladungsdichten und -vorzeichen und somit andere Zetapotenziale aufweisen. Auch der niedrige Zetapotenzialbetrag der Tonpartikel im hochalkalischen Bereich lässt auf eine gute Keimbildungsfunktion schließen.

Der Keimbildungseffekt der Kreide- und Kalksteinmehle kann mit dem gleichen Erklärungsansatz begründet werden. So könnte die „Affinität“ der Kalksteinpartikel für Hydratationsprodukte durch deren positives Zetapotenzial bedingt sein, so dass sogar eine elektrostatische Anziehung der CH- und C-S-H-Phasen mit negativer Oberflächenladung möglich ist. Die Kreidepartikel weisen ein niedriges negatives Zetapotenzial auf, das zuerst durch Adsorption von Calciumionen ausgeglichen werden muss, bevor die Ablagerung von Hydratationsprodukten ähnlich begünstigt wird wie bei den Kalksteinmehlen. Entsprechend zeigen die Kreidepartikel im Verhältnis zu ihrer spezifischen Oberfläche eine schlechtere Keimbildungsfunktion als die Kalksteinpartikel.

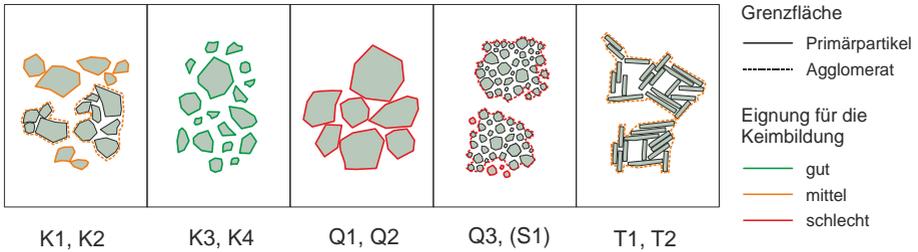
Einen wichtigen Einfluss auf die Keimbildungsfunktion hat auch die Agglomerationsneigung der Partikel, da sich die effektive Grenzfläche zur Porenlösung bei Agglomeraten um ein Vielfaches verringert, vgl. Prinzip in Abb. 6-34. Entsprechend sind die spezifischen Oberflächen der hochfeinen Stoffe im Allgemeinen weniger effizient als die der Stoffe geringerer Feinheit. Eine genaue Unterscheidung zwischen dem Effekt der elektrostatischen Abschirmung und der Agglomeration auf die Keimbildungsfunktion ist jedoch nicht möglich.

Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass die Oberflächeneigenschaften der verschiedenen Zusatzstoffe nur zu Beginn der Hydratation maßgebend für die Keimbildungsfunktion sind. Durch Adsorption von Calciumionen sowie durch Bildung einer Produktschicht auf den Partikeloberflächen wird die Keimbildungsfunktion im Verlauf der Beschleunigungsperiode zunehmend von den Eigenschaften der Hydratationsprodukte bestimmt, vgl. Abs. 6.3.4 und 6.3.6. Damit lässt sich die Beobachtung erklären, dass die chemisch-/mineralogischen Eigenschaften der Stoffe mit zunehmendem Hydratationsgrad eine immer geringere Rolle spielen und die Hydratationsgeschwindigkeit im Wesentlichen durch die spezifische Grenzfläche zur Porenlösung bestimmt wird, an der die weitere Hydratationsproduktbildung stattfindet.

In Abb. 7-3 sind die genannten Einflüsse auf die Keimbildungsfunktion der einzelnen Stoffe schematisch zusammengefasst. Dabei wurde in Abhängigkeit von den Ladungseigenschaften eine Einteilung nach gut, mittel und schlecht geeigneten Oberflächen vorgenommen. Zudem wurde bei der Grenzfläche zur Porenlösung zwischen den Oberflächen der Primärpartikel und der Agglo-

merate unterschieden. Bei Stoffen mit starker Agglomerationsneigung, wie z.B. dem hochfeinen Quarzmehl, den Tonmehlen und dem Silikastaub, wird die Grenzfläche zum Porenraum im Wesentlichen von den Agglomeratoberflächen gebildet. Aufgrund der geringen Agglomeratdichte stehen die Oberflächen der K3, K4, Q1- und Q2-Partikel dagegen nahezu vollständig für die Keimbildung und das Produktwachstum zur Verfügung.

zu Beginn der Hydratation



zu Beginn der Phase III

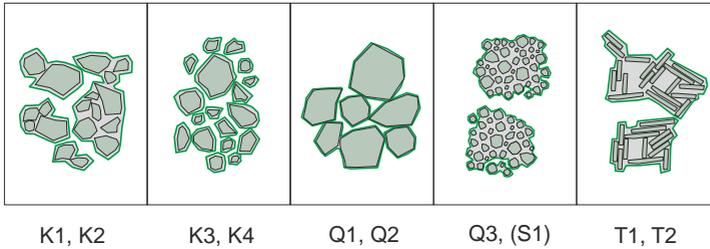


Abb. 7-3: Keimbildungsfunktion der Zusatzstoffe zu Beginn der Hydratation unter Berücksichtigung des Agglomerationsverhaltens (Prinzipiskizze)

Es bleibt anzumerken, dass die Partikelanordnungen in Abb. 7-3 stark idealisiert dargestellt sind. Das tatsächliche Verhalten der Partikel ist dagegen erheblich komplexer. Zudem liegt bei allen Zusatzstoffen ein bestimmter Anteil sehr feiner Partikel ebenfalls agglomeriert vor. Umgekehrt sind bei allen Stoffen auch unterschiedliche Anteile grober Partikel vorhanden, die sich anders verhalten als in Abb. 7-3 skizziert.

7.2 Anwendung des Modells

7.2.1 Vorbemerkung

Eine bedeutende Auswirkung des Keimbildungseffekts ist die Verringerung der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung, welche sowohl durch Adsorption der Calciumionen als auch durch die Ausfällung von kolloidalen Hydratationsprodukten auf den Keimbildungsflächen bedingt wird, vgl. auch Abs. 3.3.1. Die dadurch beschleunigte Zementauflösung ist ausschlaggebend für die stärkere Beschleunigung und die höhere Reaktionsrate in Phase III (Beschleunigungsperiode). In Abschnitt 6.3.5 konnte zudem anhand der scheinbaren Aktivierungsenergie gezeigt werden, dass nicht die Keimbildung, sondern die Lösungsgeschwindigkeit des Zements während der Hauptreaktion maßgeblich für die Höhe der Reaktionsrate ist, wenn die Keimbildung durch leistungsfähige Fremdkeime begünstigt wird.

Da die Calciumionenkonzentration in der Nähe der Zementkornoberflächen am größten ist, bewirken Fremdkeime an dieser Stelle eine stärkere Beschleunigung als in größerer Entfernung von der Zementkornoberfläche. Somit ist zu erwarten, dass neben dem Zetapotenzial und der spezifischen Oberfläche der Partikel auch deren Anordnung im Porenraum einen Einfluss auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung haben. Im Folgenden wird zunächst der prinzipielle Einfluss der Partikelanordnung auf die Hydratationskinetik und die Gefügestruktur zu unterschiedlichen Hydratationszeitpunkten modellhaft erläutert. In Abschnitt 7.2.3 wird der Zusammenhang zwischen den Partikeleigenschaften, der Partikelanordnung, der Hydratationskinetik und der Gefügeausbildung anhand von Beispielen verdeutlicht.

7.2.2 Auswirkung der Partikelanordnung auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung (Prinzip)

In Abb. 7-4 ist die Gefügeentwicklung bei unterschiedlichen Anordnungen feiner, agglomerierter Zusatzstoffpartikel im Vergleich zu Zement von der Induktionsperiode (Phase II) bis zur Phase der langsamen Reaktion (Phase V) modellhaft abgebildet. Darin ist berücksichtigt, dass kein flächendeckendes und konzentrisches Dickenwachstum der Hydratationsproduktschicht, sondern ein Wachstum auf Teilen der Zementkornoberfläche in radialer Richtung und in Flächenrichtung erfolgt [17, 186]. Während der Induktionsperiode weist die Produktschicht auf der Zementkornoberfläche nur eine geringe Dicke auf, welche jedoch für die Verlangsamung der Lösungsprozesse verantwortlich ist, vgl. Abs. 2.3.2. Dagegen kommt es in der Beschleunigungsperiode aufgrund der homogenen Keimbildung zu einem starken Wachstum der Hydratationsprodukte, das sich erst dann verlangsamt, wenn die Grenzfläche zur Porenlösung durch das Zusammenstoßen gegenüber liegender Produktschichten kleiner wird, vgl. Abb. 7-4 und Abs. 2.3.2. Bei den Produkten in Abb. 7-4 handelt es sich in Wirklichkeit um ein Gemisch aus CH- und C-S-H-Phasen mit einer bestimmten Porosität. Zudem ist davon auszugehen, dass die Produkte in der Nähe der Zementkornoberflächen grundsätzlich eine größere Dichte aufweisen als im Porenraum. Dies wird in Abb. 7-4 über unterschiedliche Graustufen angedeutet. Befinden sich dagegen Fremdkeime in der Nähe der Zementkornoberfläche (Anordnung A in Abb. 7-4), wird die Lösung des Zements stärker beschleunigt, was sich in einem früheren Ende der Induktionsperiode und einer stärkeren Beschleunigung der Hydratation in Phase III äußert.

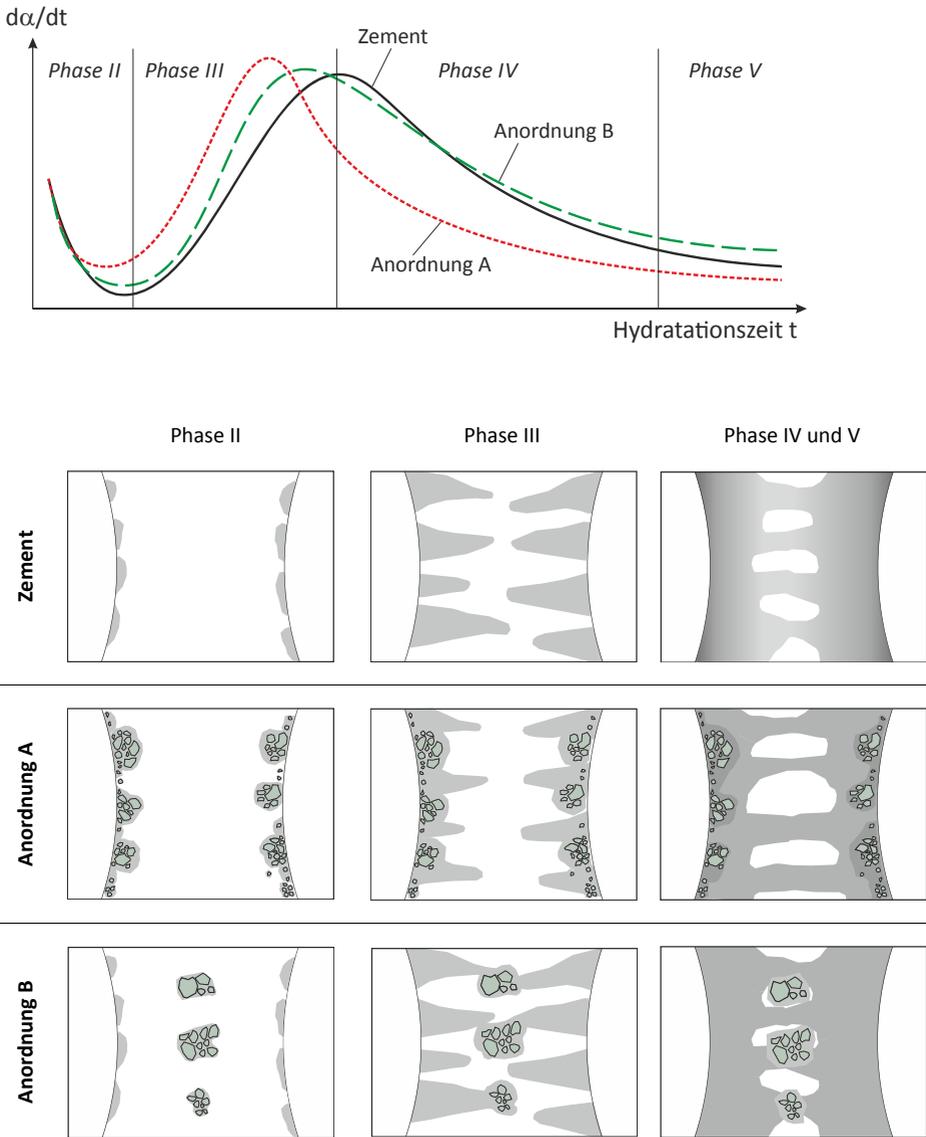


Abb. 7-4: Modell zur Auswirkung der Zusatzstoffe auf die Reaktionsrate und die Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Portlandzement (Prinzip)

Entsprechend liegt in Phase III und IV ein größerer Hydratationsgrad vor. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass der Übergang von Phase III zu Phase IV trotz der Hydratationsbeschleunigung mit wenigen Ausnahmen bei einem einheitlichen Hydratationsgrad α_1 erfolgt, vgl. Abs. 6.3.2. Zudem liegt ein enger Zusammenhang zwischen der Beschleunigung der Hydratation in Phase III und der Verlangsamung in Phase IV vor. Dies wird in Abb. 7-4 mit dem stärkeren Belag der Zementkornoberflächen mit Hydratationsprodukten bei Partikelanordnung A erklärt, der die Diffusion der Ionen von der Porenlösung zum Zementkorn (für die Bildung innerer Hydratationsprodukte, vgl. Abs. 2.2.2) und umgekehrt stärker behindert.

Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei Erhöhung der Lagerungstemperatur beobachtet, vgl. Abs. 2.2.5, da die Keimbildung aufgrund der günstigen thermodynamischen Bedingungen ebenfalls stark beschleunigt wird (vgl. Abs. 3.2.1). Die Folge ist eine Beschleunigung der Zementhydratation und eine Gefügeverdichtung in der Nähe der Zementkornoberfläche, woraus im erhärteten Zustand eine höhere Kapillarporosität und einer geringere Festigkeit resultiert.

Die hier untersuchten hochfeinen Stoffe Q3 und T1 entsprechen etwa dem Anordnungsprinzip A, wie aus Abschnitt 7.1.2 (Abb. 7-2) hervorgeht. Die trotz der starken Hydratationsbeschleunigung durch beide Stoffe im Vergleich zu reinem Zementstein erhöhte Gesamtporosität nach 2 Tagen entspricht der Vorhersage des Modells in Abb. 7-4.

Die Lage der gleichen Partikel im Porenraum (Anordnung B in Abb. 7-4) bewirkt eine geringere Beschleunigung der Hydratation in Phase III, aber auch eine geringere Gefügeverdichtung in der Nähe der Zementkornoberfläche. Aufgrund der räumlichen Behinderung der wachsenden Produktschichten, die durch die Lage der Partikel sogar leicht verstärkt wird, erfolgt der Übergang zu Phase IV bei einem ähnlichen Hydratationsgrad wie bei Zement ohne Zusatzstoffe. Da die Zementkornoberfläche länger frei von Produkten bleibt bzw. sich die Produktschicht aufgrund des verstärkten Wachstums im Porenraum weniger verdichtet, ist die Reaktionsrate in Phase IV und V aufgrund der besseren Diffusionsbedingungen höher als bei reinem Zement oder bei Partikelanordnung A.

Nach 365 Tagen weisen alle Zusatzstoff-/Zementsysteme einen ähnlichen Hydratationsgrad auf (Ausnahmen: bei Q1 und großen Mengen Q3, vgl. Abs. 6.3.3). Aufgrund des sehr langen Hydratationszeitraums kann es auch bei einer stärker behinderten Ionendiffusion zur allmählichen Bildung einer ähnlichen Hydratationsproduktmenge kommen. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr hohen Hydratationsgraden zudem hauptsächlich von der Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Ionen durch die innere Hydratationsproduktschicht gesteuert wird, vgl. Abs. 2.2. Da die Dichte der inneren Hydratationsprodukte nicht maßgeblich von den Zusatzstoffen beeinflusst wird, ist der Hydratationsgrad nach 365 Tagen unabhängig von der Art, der Menge und den Eigenschaften der Zusatzstoffe.

7.2.3 Anwendung auf verschiedene Zusatzstoff-/Zementsysteme

Einfluss der chemisch-/mineralogischen Eigenschaften sowie der Zugabemenge der carbonatischen Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung

Die Ergebnisse zeigen, dass die hier verwendeten Kreide- und Kalksteinmehle die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung unterschiedlich beeinflussen, was mit den jeweiligen Zetapotenzialen bzw. Oberflächenladungen begründet wurde. So zeigen die Kalksteinmehle K3 und K4 mit positivem Zetapotenzial besonders bei größeren Zusatzstoffgehalten einen besseren Keimbildungseffekt als die K1- und K2-Partikel. Entscheidend hierfür könnte ihre bevorzugte Lage an den negativen Ladungsplätzen der Zementoberflächen und somit in der Nähe der C_3S -Phasen sein (vgl. Abs. 7.1.2), wodurch insbesondere die C_3S -Reaktion stärker beschleunigt wird. Ein weiterer Unterschied zu den Kreidemehlen ist die geringere Agglomerationsneigung der Kalksteinpartikel sowie die geringere Dichte der Agglomerate. Entsprechend nehmen die Partikel im Gefüge eine unterschiedliche Lage ein, vgl. Abb. 7-5. Auf eine Unterscheidung zwischen positiven und negativen Ladungen wird verzichtet, da die vorliegenden Daten eine Unterscheidung zwischen dem Einfluss der Stoffe auf die C_3S - und die C_3A -Hydratation nicht erlauben. Damit wird die stärkere Ausprägung der Wärmeschulter (vgl. Kurve „K4 (real)“ in Abb. 7-5) nicht weiter betrachtet.

Die höheren Dichten der K1- bzw. K2-Partikelagglomerate haben eine stärkere Reduzierung der effektiven Keimbildungsfläche zur Folge, so dass der Keimbildungseffekt gegenüber K4 trotz der größeren spezifischen Oberfläche verringert ist. Dies äußert sich in einem späteren Beginn und einer geringeren Reaktionsrate in der Beschleunigungsperiode. Entsprechend wird während dieser Phase auch ein geringeres Hydratationsproduktvolumen gebildet. Unabhängig davon erfolgt der Übergang zur verlangsamteten Reaktion bei geringen Zugabemengen erneut bei einem ähnlichen Hydratationsgrad wie bei reinem Zementstein. Lediglich bei Erhöhung der K4-Menge findet der Übergang bei einem höheren Hydratationsgrad statt.

Weiter wurde festgestellt, dass bei einer Zugabemenge von 5 % die Verlangsamung in Phase IV etwa gleich ist, während bei 10 % Zugabe von K4 eine sehr starke Verlangsamung und bei 10 % Zugabe von K1 bzw. K2 sogar im Vergleich zu einer Menge von 5 % eine geringere Verlangsamung erfolgt. Davon unabhängig wurde nach 2 Tagen eine höhere Gesamtporosität des Zementsteins mit K1 und K2 gemessen.

Der Effekt lässt sich mit der Anordnung der zusätzlichen Partikel im Zementsteingefüge erklären. Während die in Abb. 7-5 (unten) dargestellte Anordnung der zusätzlichen, rot markierten K4-Partikel aufgrund der größeren räumlichen Behinderung des Produktwachstums zu einer stärkeren Abnahme der Reaktionsrate in Phase IV führt, begünstigt der größere Abstand der K4-Partikel zueinander bzw. die geringere Dichte der Agglomerate die Ionendiffusion sowie das weitere Wachstum durch Verdichtung der Produkte. Einen wichtigen Hinweis hierauf liefern auch die Untersuchungsergebnisse von *Türker und Erdogdu* [189], die eine erhöhte Porosität der auf den Kalksteinpartikeln gewachsenen Hydratationsprodukte beobachten konnten. Der bessere Gefügeverbund wird durch das hohe Druckfestigkeit/Rohdichte-Verhältnis der Zementsteine mit K4 im Alter von 2 Tagen belegt, vgl. Abb. A-39 in Anhang 6-B.

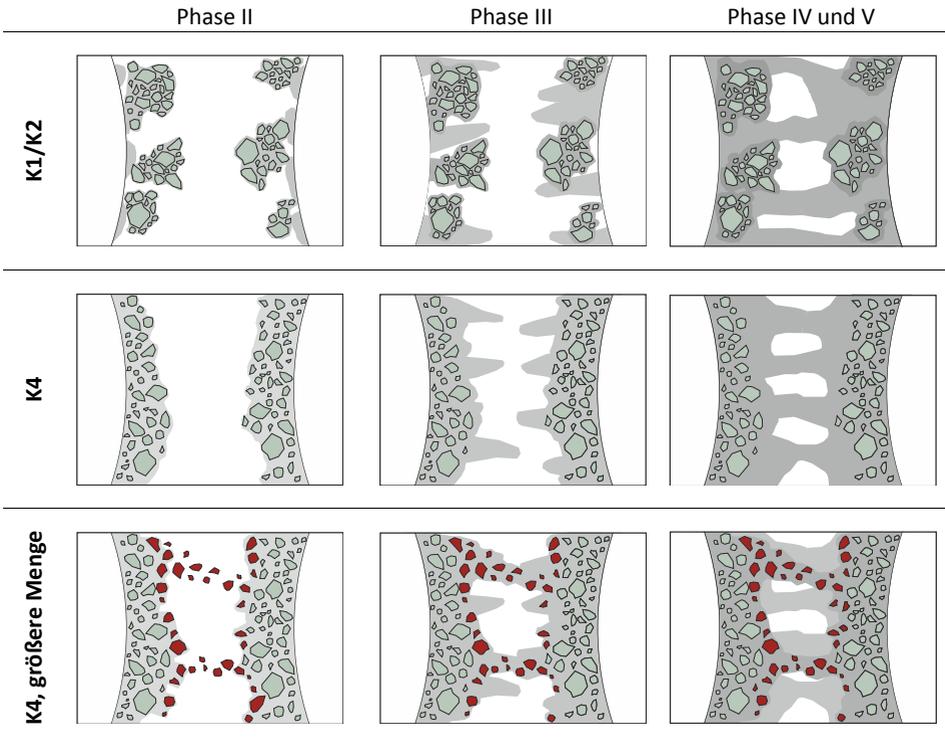
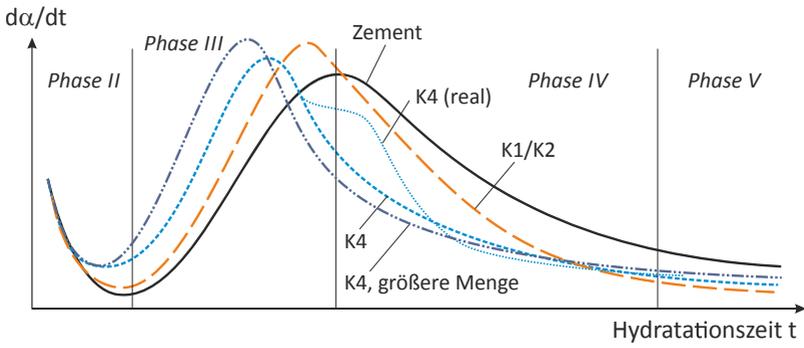


Abb. 7-5: Auswirkung der Kreide- und Kalksteinmehle auf die Reaktionsrate und die Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Portlandzement

Einfluss der Feinheit und der Agglomerationsneigung der Zusatzstoffe auf die Hydrationskinetik und die Gefügeentwicklung am Beispiel von Quarzmehl und Tonmehl

Im Unterschied zu den Kreide- und Kalksteinmehlen bewirken die Quarzmehle geringer Feinheit Q1 und Q2 keine signifikante Veränderung der Hydrationskinetik. So wird die Reaktion gegenüber reinem Zementstein nur leicht beschleunigt und der Beginn der Beschleunigungsperiode kaum beeinflusst. Weiter erfolgt der Übergang zu Phase IV auch bei Quarzmehl unabhängig vom Zusatzstoffgehalt bei dem gleichen Hydratationsgrad wie bei reinem Zement. Eine Veränderung der Wärmeschulter war bei einem $w/(z+f)$ -Wert von 0,40 ebenfalls nicht festzustellen. Für den geringen Effekt auf die Hydrationskinetik ist neben der geringen spezifischen Oberfläche auch die schlechte Keimbildungsfunktion der Stoffe verantwortlich.

In Abb. 7-6 wurde die Anordnung der agglomerierten Q2-Partikel im Zementsteingefüge aus Abb. 7-2 übernommen. Wie bereits in Abschnitt 7.1.2 argumentiert wurde, ist die Agglomeratdichte aufgrund der großen Partikeldurchmesser verhältnismäßig gering. Aufgrund ihres Abstandes zur Zementkornoberfläche und der schlechten Keimbildungsfunktion lagert sich auf den Oberflächen der Quarzpartikel zu Beginn der Hydratation nur eine geringe Hydrationsproduktmenge ab. Entsprechend verläuft die Hydratation des Zements wie im System ohne Zusatzstoffe. Aufgrund der Calciumionenadsorption bzw. der Ausfällung erster Hydrationsprodukte auf den Quarzoberflächen ändern sich deren Keimbildungseigenschaften allmählich. Entsprechend wird die Ausfällung der Hydrationsprodukte auf den Quarzoberflächen bereits in Phase III zunehmend begünstigt.

Die hochfeinen Stoffe, zu denen das Quarzmehl Q3 sowie die Tonmehle T1 und T2 zählen, liegen im hochalkalischen Bereich immer agglomeriert vor, vgl. Abs. 6.2.3 und 7.1.2. Stellvertretend für die hochfeinen Stoffe soll die Auswirkung der Partikelanordnung beim Tonmehl T1 in Abb. 7-2 auf die Kinetik und die Gefügebildung diskutiert werden. Aufgrund ihrer Lage in der Nähe der Zementkornoberfläche und der hohen spezifischen Oberfläche werden die Tonplättchen durch Calciumionenadsorption sowie Produktablagerungen deutlich schneller umgeladen oder von Hydrationsprodukten belegt als die gröberen Quarzpartikel, so dass sie bereits nach sehr kurzer Zeit gute Keimbildungseigenschaften aufweisen. Entsprechend wird die Induktionsperiode verkürzt und die Zementhydratation in Phase III stark beschleunigt, was sich auch in dem größten Hauptpeak aller untersuchten Stoffsysteme auswirkt. Einen Teil dieser Wirkung könnte auch die bei Tonpartikeln typische, starke Calciumionenadsorption bewirken.

Das Ergebnis der sehr starken Beschleunigung ist eine Verdichtung des Gefüges in der Nähe der Zementkornoberfläche, so dass die Hydratation im Anschluss stärker verlangsamt wird als bei der Zementreaktion ohne Zusatzstoffe. Die Inhomogenität des Gefüges im jungen Zementstein konnte anhand von REM-Aufnahmen belegt werden. Dagegen ermöglichen die Hg-Porosimetrieergebnisse keine Aussage zur Gefügeinhomogenität, da die Porenradialverteilungen zahlreiche Effekte abbilden und die Poren mit Radien $> 100 \mu\text{m}$ mit der Messmethode nicht erfasst werden können. Nach 365 Tagen konnte kein signifikanter Unterschied beim Hydratationsgrad der Zementsteine mit Tonmehlzusatz im Vergleich zu denen mit Q2-Zusatz ausgemacht werden.

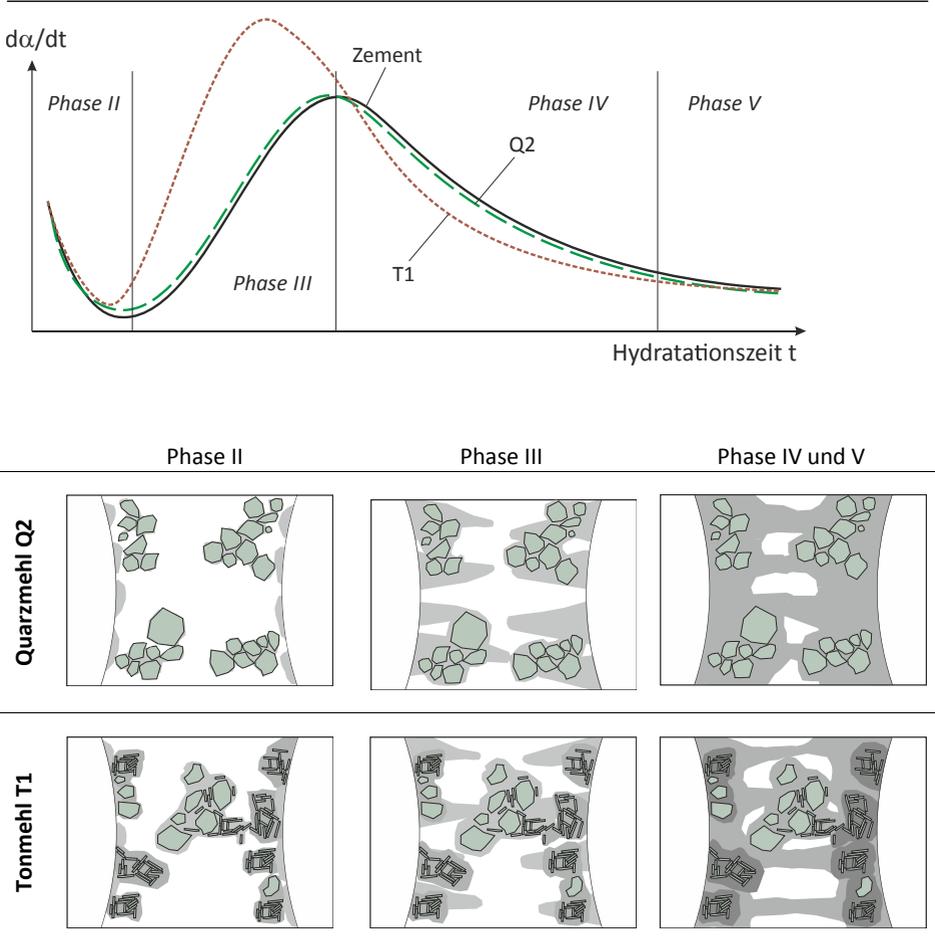


Abb. 7-6: Auswirkung des Quarzmehls Q2 und des Tonmehls T1 auf die Reaktionsrate und die Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Portlandzement

Das relativ hohe Druckfestigkeit/Rohdichte-Verhältnis bei 2 Tage altem Zementstein mit 5 % und 10 % Tonmehlzusatz verdeutlicht den positiven Effekt der Hydratationsbeschleunigung auf den Gefügeverbund im jungen Zementstein. Wie aus Abb. A-39 in Anhang 6-B aber auch hervorgeht, ist das Druckfestigkeit/Rohdichte-Verhältnis nach 28 Tagen geringer als bei anderen Zusatzstoffen. Auch das geringe Verhältnis der Druckfestigkeit zum bezogenen Gelvolumenanteil in Abb. 6-48 verdeutlicht die verhältnismäßig starke Herabsetzung der Druckfestigkeit des

Zementsteins bei Anwesenheit von Tonpartikeln. Als Erklärung hierfür wurde häufig die Gefügeschwächung durch die voluminösen Tonpartikelagglomerate aufgeführt, vgl. Abs. 3.5.2.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die umfassende Klärung des Einflusses der Partikeleigenschaften und –wechselwirkungen inerte Zusatzstoffe auf die Hydratation von Zement, wobei die Veränderung der Hydratationskinetik im jungen Alter sowie die Gefügegenwicklung im Fokus standen. Es konnten wichtige Erkenntnisse zur Rolle der granulometrischen und elektrophysikalischen Eigenschaften mineralischer Zusatzstoffe im Hinblick auf die Partikelanordnung im frischen Zementleim und die Keimbildungsfunktion gewonnen werden. Damit lassen sich die wesentlichen Auswirkungen der inerten Feinstoffe auf die Hydratationskinetik des Zementsteins und auf die Gefügegenwicklung über die Zeit erklären.

Um die genannten Effekte und Zusammenhänge beschreiben zu können, war eine umfassende Charakterisierung der Stoffeigenschaften, des Agglomerationsverhaltens sowie der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gefügeeigenschaften mit verschiedenen Methoden erforderlich. Mehrere Mechanismen ließen sich nicht direkt messtechnisch erfassen und mussten mittels indirekter Methoden sowie unter Zuhilfenahme von Literaturangaben geklärt werden. Zudem wurde erkannt, dass die Bestimmung der granulometrischen und elektrophysikalischen Eigenschaften sehr feiner Partikel aufgrund unzureichender Messmethoden nicht zuverlässig möglich ist. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

Zur Rolle und zur Bestimmung des Zetapotenzials von Zusatzstoff-/Zementsystemen

Die genaue Vorhersage der Ladungszustände an Oberflächen mineralischer Partikel in einer Zementporenlösung ist nicht möglich. Aus diesem Grund wurde zur Beschreibung der elektrophysikalischen Oberflächeneigenschaften das Zetapotenzial messtechnisch bestimmt und der Zusammenhang zwischen dem Zetapotenzial und dem Agglomerationsverhalten sowie der Keimbildungsfunktion erörtert.

Die elektroakustische Zetapotenzialbestimmung ist grundsätzlich auch an feststoffreichen Suspensionen möglich. Jedoch konnte bei Zementsuspensionen ein starker Einfluss der Feststoffkonzentration auf das Ergebnis festgestellt werden, bedingt durch die zunehmende Anzahl der Korn-zu-Korn-Kontakte und die Komprimierung der elektrischen Doppelschicht. Entsprechend lässt sich das „wahre“ Zetapotenzial von Zement nicht genau bestimmen, sondern nur ein auf die vorliegenden Randbedingungen (Feststoffkonzentration, pH-Wert, Ionenkonzentration) bezogener Wert. Für die Bestimmung des Zetapotenzials wurde in der vorliegenden Arbeit eine Feststoffkonzentration von 20 % gewählt.

Ergebnisse zum Zetapotenzial von Zusatzstoff-/Zementsystemen

Bei den meisten Zusatzstoffen wurde in hochalkalischer Umgebung aufgrund der OH⁻-Adsorption wie erwartet ein negatives Zetapotenzial ermittelt. Eine Ausnahme bilden die Kalksteinmehle K3 und K4 mit sehr hohem CaCO₃-Anteil, die bei Anwesenheit von Calciumionen auch bei pH-Werten > 13 ein positives Zetapotenzial aufweisen. Die Kreidemehle K1 und K2 mit geringerem CaCO₃-Anteil besitzen dagegen in natürlicher wie auch in hochalkalischer Umgebung ein nega-

tives Zetapotenzial. Am Beispiel von Kreide-, Kalkstein- und Tonmehl konnte das Zetapotenzial der Zusatzstoff-/Zementmischungen durch Addition der auf die spezifische Oberfläche der Stoffe bezogenen Zetapotenziale des Zements und der Zusatzstoffe berechnet werden.

Alle Stoffsysteme zeigten eine starke Veränderung des Zetapotenzials bei pH-Werten $> 12,5$, wobei die Zugabe von NaOH-Lösung zu einem anderen Ergebnis führte als die Zugabe von CH-Lösung. Die Ergebnisse für das Zetapotenzial des Zements und der eingesetzten Zusatzstoffe in entionisiertem Wasser sowie hochalkalischen Lösungen konnten mit der Deprotonisierung und der Umladung der Oberflächen, z.B. durch spezifische Adsorption von Calciumionen aus der Lösung oder durch Ablagerung von Hydratationsprodukten, begründet werden. Da das Zetapotenzial das Adsorptionsverhalten, die Keimbildungsfunktion sowie das Agglomerationsverhalten und die Lage der Partikel im Gefüge maßgeblich beeinflusst, lässt sich daraus schließen, dass die Wirkung der inerten Zusatzstoffe in hohem Maße vom pH-Wert sowie von der Art und der Konzentration der gelösten Ionen abhängt. Dies könnte auch ein wichtiger Hinweis auf die Ursachen für die Empfindlichkeit von Zusatzstoff-/Zementssystemen in Bezug auf die rheologischen Eigenschaften insbesondere bei Zugabe von Fließmitteln sein.

Packungsdichte und Agglomerationsverhalten von Zusatzstoff-/Zementssystemen

Bereits bei 5 % Zementersatz durch Kalkstein- und Kreidemehle sowie Quarzmehle normaler Feinheit konnte die Packungsdichte der Feinststoffmischungen deutlich erhöht werden, während die Zugabe hochfeiner Stoffe zu einem ähnlichen Ergebnis wie bei reinem Zement führte. Die chemisch-/mineralogische Zusammensetzung der Stoffe hat dabei im Vergleich zu ihrer spezifischen Oberfläche nur eine geringe Auswirkung auf das Ergebnis. Aus der maximal erzielbaren Packungsdichte lassen sich nur bedingt Rückschlüsse auf die initiale Gefügestruktur von Zementleim mit üblichen w/z-Werten ziehen, da das überschüssige freie Wasser eine höhere Porosität zur Folge hat. Der Effekt kann durch sehr feine Zusatzstoffe mit hoher Agglomerationsneigung u.U. verstärkt werden, da diese häufig eine größere Gefügeheterogenität bewirken.

Die Sedimentationsanalysen sowie die begleitenden REM-Aufnahmen zeigen, dass alle Stoffe in hochalkalischer Umgebung agglomeriert vorliegen und sich lediglich die Größe und die Dichte der Agglomerate unterscheiden. Die Agglomeration der Partikel führt zu einer Verschlechterung der Keimbildungsfunktion, da die Grenzfläche zur Porenlösung bei den Agglomeraten deutlich geringer ist als bei den Primärpartikeln und somit ein großer Teil der spezifischen Oberfläche unwirksam wird. Während die hochfeinen, inerten Zusatzstoffe Q3 und T1 aufgrund der Agglomerationsneigung eine geringere Keimbildungseffizienz zeigen, führt eine Erhöhung der Zugabemenge bei den Kreidepartikeln zu einem deutlich geringeren zusätzlichen Beschleunigungseffekt als bei den Kalksteinpartikeln.

Auch diese Beobachtung konnte mit dem geringen positiven Zetapotenzial der Kalksteinpartikel im hochalkalischen Bereich begründet werden, das die Ablagerung der CH- und C-S-H-Phasen mit negativer Oberflächenladung auf den Partikeloberflächen begünstigt. Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der Oberflächenladungen ist sogar eine elektrostatische Anziehung der CH- und C-S-H-Phasen durch die Kalksteinoberflächen denkbar. Mit entscheidend für den besonders guten Keimbildungseffekt der Kalksteinpartikel könnte auch deren bevorzugte Lage in der

Nähe der C_3S -Oberflächen und somit an den Stellen mit der größten CH - und $C-S-H$ -Konzentration sein. Somit könnten die Produkte schneller ausgefällt und in der Folge die Zementlösung stärker beschleunigt werden. Entscheidend für die gute Keimbildungsfunktion auch größerer Mengen sehr feiner Kalksteinpartikel ist die geringe Dichte der Agglomerate, so dass die auf den Kalksteinpartikeln gebildete Hydratationsproduktschicht eine höhere Porosität aufweist und die Ionendiffusion somit weniger behindert wird.

Einfluss der inerten Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik von Zement

Die Zementreaktion wird in der Anfangsphase durch Zugabe sehr feiner Zusatzstoffe beschleunigt, was eine Erhöhung des Hydratationsgrades im jungen Alter im Vergleich zu reinem Zementstein zur Folge hat. Neben der Keimbildungsfunktion hat auch die Agglomerationsneigung der Partikel einen entscheidenden Einfluss auf die Beschleunigung. Es konnten keine Unterschiede zwischen dem Einfluss inerner und reaktiver Stoffe festgestellt werden. Der Beschleunigungseffekt verringert sich zwar mit zunehmendem Zementsteinalter, ist jedoch bei einigen Zusatzstoff-/Zementssystemen auch nach einem Jahr noch vorhanden. Ein klarer Zusammenhang zwischen den Stoffeigenschaften und dem Hydratationsgrad nach einem Jahr konnte jedoch nicht gefunden werden.

Die Untersuchungen zur Hydratationskinetik ergaben zudem, dass die Keimbildungsfunktion der Zusatzstoffe nur zu Beginn der Hydratation durch die stoffspezifischen Oberflächeneigenschaften bestimmt wird. Die Ergebnisse zur scheinbaren Aktivierungsenergie verdeutlichen, dass bei Vorhandensein einer großen Anzahl geeigneter Keimbildungsoberflächen die Lösungsgeschwindigkeit des Zementes dabei der bestimmende Einflussfaktor für die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Unabhängig von der Art des Stoffes kommt es im Verlauf der Beschleunigungsperiode zu einem Belag der Partikeloberflächen mit Hydratationsprodukten, die ab diesem Zeitpunkt die Grenzfläche zur Porenlösung bilden und somit fortan die Keimbildungseigenschaften bestimmen. Entsprechend wurden in den Phasen der verlangsamteten Reaktion für alle Stoffsysteme sehr ähnliche Reaktionsraten ermittelt. Lediglich der Zeitpunkt und die Geschwindigkeit der Ablagerung von Hydratationsprodukten auf den Partikeloberflächen werden von deren Oberflächeneigenschaften beeinflusst. So erfordert die Umladung der Quarzoberflächen aufgrund der höheren negativen Ladungsdichte eine längere Zeit als die Umladung der Kreide- oder Tonoberflächen.

Das hochfeine Quarzmehl Q3 sowie das Tonmehl T1 zeigen darüber hinaus eine geringe Löslichkeit in hochalkalischer Umgebung. Demnach könnte auch eine Produktbildung der gelösten Silizium- und Aluminiumionen mit den Calciumionen aus der Porenlösung an den Partikeloberflächen zur Änderung der Keimbildungseigenschaften beitragen.

Tonminerale nehmen eine Sonderrolle ein, da die Tonplättchen aufgrund ihrer aluminatischen und silikatischen Basisflächen sowie der besonderen Eigenschaften ihrer Kanten in hochalkalischer Umgebung unterschiedliche Ladungen aufweisen und somit eine Ausfällung von Hydratationsprodukten durch elektrostatische Anziehung begünstigen. Bereits geringe Mengen des Tonmehls T1 bewirken daher eine besonders starke Beschleunigung. Die besondere Wirkung der Tonpartikel ist neben den Oberflächenladungen auch mit der Lage der Partikel bzw. Agglomerate im Gefüge sowie der geringfügigen Löslichkeit in hochalkalischer Umgebung zu erklären.

Einfluss der inerten Zusatzstoffe auf die Gefügeentwicklung von Zementstein

Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugung und Thermogravimetrie ergaben eine Verfeinerung der CH-Kristalle bei Zugabe inerer Zusatzstoffe mit guten Keimbildungseigenschaften. Neben dem Wachstum der Hydratationsprodukte auf den Oberflächen der Zusatzstoffpartikel dürften auch die aus der Füllerwirkung resultierenden kleineren Porenradien maßgeblich dafür verantwortlich sein. Die Morphologie der CH-Kristalle und die Zusammensetzung der Hydratationsprodukte werden durch die inerten Zusatzstoffe nicht signifikant verändert. Ebenso konnte eine Bildung von Monocarbonaten oder eine Reaktion der hochfeinen Quarz- und Tonmehle nicht nachgewiesen werden.

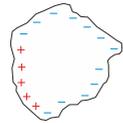
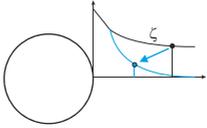
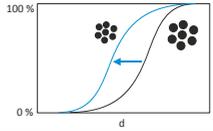
Weiter wurde beobachtet, dass der Gefügeverbund im jungen Zementstein durch Zusatzstoffe mit sehr guter Keimbildungsfunktion, wie z.B. den Kreide- und Kalksteinmehlen sowie allen hochfeinen Zusatzstoffen, unter Umständen verbessert wird. Nach 28 Tagen ist der Effekt jedoch nicht mehr festzustellen. Die Druckfestigkeit der Zementsteine und Mörtel wird wie zu erwarten von der Gesamtporosität bestimmt, welche mit zunehmender Zementersatzmenge aufgrund des höheren effektiven w/z -Wertes und des Verdünnungseffekts ansteigt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sowie um Sedimentationseffekte zu vermeiden, wurden die Zementsteine und Mörtel für die Porositätsanalysen und die Festigkeitsuntersuchungen ohne Fließmittel hergestellt. Die Folge der schlechteren Verarbeitbarkeit war eine erhöhte Porosität des Zementsteins und Mörtels. Während die Druckfestigkeit des jungen Zementsteins und Mörtels noch von dem Beschleunigungseffekt mitbestimmt wird, sind die Druckfestigkeitsergebnisse im Allgemeinen mit dem Verdünnungseffekt zu erklären, da die Abnahme der Festigkeit etwa der Verringerung des Zementanteils bzw. der Erhöhung des effektiven w/z -Wertes entspricht. Beim Zusatz von Tonmehl könnte ein Teil des Festigkeitsverlustes zudem mit der Gefügeschwächung durch die Tonagglomerate zu erklären sein, wie aus dem Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit und dem bezogenen Gelvolumenanteil nach Powers hervorgeht.

Modell zum Einfluss inerer Zusatzstoffe auf die Zementhydratation

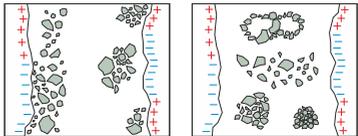
In Abb. 8-1 sind die wichtigsten Zusammenhänge und Einflussparameter noch einmal zusammengefasst. Anhand der Erkenntnisse zu den Wirkungsmechanismen konnte ein qualitatives Modell zur Wirkung der Zusatzstoffe abgeleitet werden, das einen Zusammenhang zwischen dem Zetapotenzial, der Agglomeratdichte und der Partikelanordnung mit der Hydratationskinetik und dem Einfluss auf die Gefügestruktur herstellt.

Mit Hilfe des Modells konnte unter Anderem die unterschiedliche Wirkung von Kalkstein- und Kreidemehl erklärt werden. Ausschlaggebend für die bessere Wirkung der Kalksteinpartikel sind demnach die geringere Agglomeratdichte sowie das positive Zetapotenzial. Damit lagern sich die Partikel bevorzugt in der Nähe der C_2S - und C_3S -Oberflächen an und beschleunigen somit insbesondere die C_2S - und C_3S -Reaktion. Dagegen kann die besonders starke Beschleunigungswirkung der Tonmehlpartikel mit den unterschiedlichen Ladungsvorzeichen der Basisflächen und Kanten erklärt werden, welche aufgrund der elektrostatischen Anziehung zu einer Anlagerung an den silikatischen und aluminatischen Klinkeroberflächen führen und eine Ausfällung aller Hydratationsprodukte erleichtern.

8 Zusammenfassung und Ausblick

	<p>Oberflächenladung</p> 	<p>Zetapotenzial</p> 	<p>Feinheit</p> 
Stoffeigenschaften			
Einflussgrößen	pH-Wert, Ionenart (Calciumionen), Ionenkonzentration, Stoffzusammensetzung		Mahlfeinheit, (Agglomeration)
Parameter	ζ -Potenzial		d_{50} (Lasergranulometrie), O_{sp} (BET)

Initiale Gefügestruktur und Keimbildungsfunktion

	<p>Keimbildungsfunktion</p> 	<p>Agglomerationsneigung und Partikelanordnung im Gefüge</p> 
Effekt		
Einflussgrößen	ζ -Potenzial, Oberflächenladung, Feinheit	
Parameter	(spezifische Keimbildungsoberfläche)	

Hydratationskinetik und Gefügeentwicklung

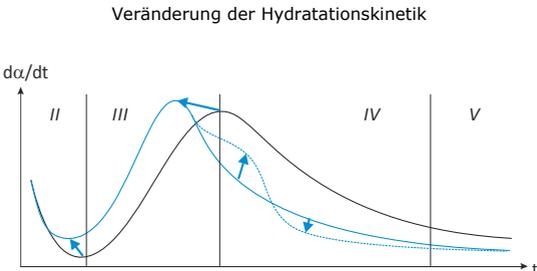
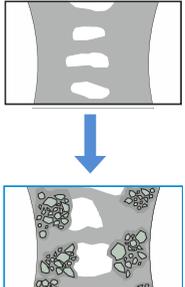
	<p>Veränderung der Hydratationskinetik</p> 	<p>Gefügeveränderung</p> 
Effekt		
Einflussgrößen	Keimbildungsfunktion, spezifische Keimbildungsoberfläche	
Ergebnis	Verkürzung Phase II; Hydratationsbeschleunigung; Beeinflussung des C_3A -Peaks; Erhöhung des Hydratationsgrades im jungen Alter; Effekte mit zunehmender Zeit geringer; Gefügeveränderung abhängig von Lage und Feinheit der Partikel	

Abb. 8-1: Schema zum Einfluss der Stoffeigenschaften auf die Partikelanordnung und die Keimbildungsfunktion sowie auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung

Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen den Stoffeigenschaften und der Hydratationskinetik sowie der Gefügeentwicklung sind an weiteren Zusatzstoff-/Zementsystemen zu verifizieren. Zudem ist der Einfluss der Porenlösungszusammensetzung und somit der Zementart umfassend zu untersuchen, um eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Zementsysteme sicherzustellen und weitere Erkenntnisse zur Beeinflussung der Hydratationskinetik der einzelnen Klinkerphasen durch die Zusatzstoffe zu gewinnen.

Einige wichtige Beobachtungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten nicht vollständig geklärt werden. So wird das zweite Wärmemaximum in Phase III durch Zusatzstoffe mit hoher spezifischer Oberfläche und allgemein durch carbonatische Zusatzstoffe stark erhöht. Da dieser Peak in den meisten Fällen der Beschleunigung der C_3A -Reaktion zugeschrieben wird, ist zu vermuten, dass diese Stoffe die C_3A -Reaktion besonders stark beeinflussen. Zur genauen Klärung der Ursachen ist eine Analyse der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Klinkerphasen bei Anwesenheit der Zusatzstoffe erforderlich.

Da die Ergebnisse an Zusatzstoff-/Zementsystemen ohne Fließmittelzugabe ermittelt wurden, konnte nicht die gesamte Leistungsfähigkeit der Zusatzstoffe genutzt werden. Entsprechend sind bei Zugabe von Fließmitteln andere Ergebnisse zur Wirkung der Zusatzstoffe zu erwarten, insbesondere da Fließmittel aufgrund ihrer elektrostatischen und sterischen Wirkung zu einer Verzögerung der Hydratation führen und das Adsorptionsverhalten der Fließmittelmoleküle auf den verschiedenen Zusatzstoffoberflächen voraussichtlich unterschiedlich ist. Entsprechend ist die Aussagekraft zum Einfluss der einzelnen Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik nur gering, da die nach außen wirksamen elektrophysikalischen Oberflächeneigenschaften der Partikel in dem Fall von den Fließmittelmolekülen bestimmt werden. Andererseits könnte die bessere Dispergierung der Partikel zu einer Verbesserung des Füllereffekts beitragen.

Bevor eine quantitative und realitätsnahe Modellierung der Hydratation gelingen kann, sind noch weitere Untersuchungen erforderlich. So wurde gezeigt, dass die räumliche Anordnung der Partikel im Gefüge eine entscheidende Rolle spielt und zudem die geschwindigkeitssteuernden Prozesse allmählich von lösungsgesteuert auf diffusionsgesteuert übergehen. Auch die komplexe räumliche Behinderung des Produktwachstums durch die Zusatzstoffe, zu der sowohl die Porenradialen als auch die Anordnung der Partikel beitragen, ist genauer zu beschreiben.

Eine Modellierung ist somit nur bei einer realitätsnahen, räumlichen Abbildung der initialen Gefügestruktur sinnvoll. Zudem ist zunächst die Hydratationskinetik der einzelnen Klinkerphasen in Abhängigkeit von den Keimbildungseigenschaften, der Partikelanordnung sowie der Porenlösungszusammensetzung zu beschreiben. Eine generelle Schwierigkeit bei der Modellierung des dreidimensionalen Zementsteingefüges besteht auch in der Notwendigkeit, sowohl sehr feine Strukturen als auch grobe Poren und Partikel abbilden zu müssen, um die Hydratationsprozesse und deren Auswirkung auf die Mikrostruktur korrekt abzubilden. Entsprechend ist eine realitätsnahe quantitative Modellierung des Einflusses hochfeiner Partikel auf die Gefügeentwicklung auf der Ebene grundlegender chemisch-/physikalischer Prozesse derzeit noch nicht möglich.

Quellenverzeichnis

Literatur

- [1] ALIZADEH, R.; BEAUDOIN, J. J.; RAKI, L.; MAKAR, J.; MOUDRAKOWSKI, I.: C-S-H seeding: An approach for the nanostructural tailoring of cement-based materials. In: 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 2011
- [2] ARNOLD, M.: Polymergesteuerte Kristallisation von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat. Dissertation, Siegen, 2004
- [3] AVRAMI, M.: Kinetics of phase change II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, Jg. 8, S. 212-224, 1940
- [4] BARRET, P.; MENETRIER, D.; BERTRANDIE, D.: Mechanism of C₃S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on. *Cement and Concrete Research*, Jg. 13, S. 728-738, 1983
- [5] BAUER, A.; VELDE, B.; BERGER, G.: Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied Geochemistry*, Jg. 13, S. 619-629, 1998
- [6] BECHTEL SAIC CO.: Heat capacity analysis report. U.S. Department of Energy, Report Nr. ANL-NBS-GS-000013 REV 01, 2004
- [7] BEEDLE, S. S.; GROVES, G. W.; RODGER, S. A.: The effect of fine pozzolanic and other particles on the hydration of C₃S. *Advances in Cement Research*, Jg. 2, S. 3-8, 1989
- [8] BELL, F. G.: Lime stabilization of clay minerals and soils. *Engineering Geology*, Jg. 42, S. 223-237, 1996
- [9] BENTZ, D. P., IRASSAR, E. F.; BUCHER, B. E.; WEISS, W. J.: Limestone fillers conserve cement. Part 1: an analysis based on Powers' model. *Concrete International*, Jg. 31, S. 41-46, 2009
- [10] BENTZ, D. P.; WALLER, V.; DE LARRARD, F.: Prediction of adiabatic temperature rise in conventional and high-performance concretes using a 3-D microstructural model. *Cement and Concrete Research*, Jg. 28, S. 285-297, 1998
- [11] BERGER, R. L.; MCGREGOR, J. D.: Influence of admixtures on the morphology of calcium hydroxide formed during tricalcium silicate hydration. *Cement and Concrete Research*, Jg. 2, S. 43-55, 1972
- [12] BERGER, R. L.; MCGREGOR, J. D.: Effect of temperature and water-solid ratio on the growth of Ca(OH)₂ crystals formed during the hydration of Ca₃SiO₅. *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 56, S. 73-79, 1973
- [13] BERLIN, T. S.; KHABAKOV, A. V.: Differences in the elektrokinetic potentials of carbonate sedimentary rocks of different origin and composition. *Geochemistry*, Jg. 3, S. 217-230, 1961
- [14] BERLINER, R.; POPOVICI, M.; HERWIG, K. W.; BERLINER, M.; JENNINGS, H. M.; THOMAS, J. J.: Quasielastic neutron scattering study of the effect of water-to-cement-ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, Jg. 28, S. 231-243, 1998

- [15] BEZJAK, A.; JELENIC, I.; MLAKAR, V.; PANOVIC, A.: A kinetic study of alite hydration. In: 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Bd. II, S. 111-116, 1980
- [16] BEZJAK, A.: Nuclei growth model in kinetic analysis of cement hydration. Cement and Concrete Research, Jg. 16, S. 605-609, 1986
- [17] BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L.: Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ c. Cement and Concrete Research, Jg. 39, S. 849-860, 2009
- [18] BLASK, O.: Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen. Dissertation, Siegen, 2002
- [19] BOGUE, R. H.: The chemistry of Portland cement. New York : Reinhold Publ., 1955
- [20] BONAVETTI, V.; DONZA, H.; MENENDEZ, G.; CABRERA, O.; IRASSAR, E. F.: Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy. Cement and Concrete Research, Jg. 33, S. 865-871, 2003
- [21] BROUWERS, H. J. H.: The work of Powers and Brownyard revisited. Part 1. Cement and Concrete Research, Jg. 34, S. 1697-1716, 2004
- [22] BROWN, P. W.: Effects of particle size distribution on the kinetics of hydration of tricalcium silicate. Journal of the American Ceramic Society, Jg. 72, S. 1829-1832, 1989
- [23] BROWN, P. W.; POMMERSHEIM, J. M.; FROHNSDORFF, G.: A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate. Cement and Concrete Research, Jg. 15, S. 35-41, 1985
- [24] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Ceramic Society, Jg. 60, S. 309-319, 1938
- [25] BUDELMANN, H.; KRAUSS, H.-W.: Einflüsse hochfeiner natürlicher Mineralstoffe auf Betoneigenschaften. In: 17. Ibausil, Weimar, S. 1-903 – 1-914, 2009
- [26] BULLARD, J. W.: A determination of hydration mechanisms for tricalcium silicate using a kinetic cellular automaton model. Journal of the American Ceramic Society, Jg. 91, S. 2088-2097, 2008
- [27] BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J.: Mechanism of cement hydration. Cement and Concrete Research, Jg. 41, S. 1208-1233, 2011
- [28] CAHN, J. W.: The kinetics of grain boundary nucleated reactions. Acta Metallurgica, Jg. 4, S. 449-459, 1956
- [29] CARTY, W. M.: The colloidal nature of kaolinite. The American Ceramic Society Bulletin, Jg. 78, S. 72-76, 1999
- [30] CHATTERJI, S.: Colloid electrochemistry of saturated cement paste and some properties of cement based materials. Advanced Cement Based Materials, Jg. 7, S. 102-108, 1998
- [31] CHEN, J. J.; SORELLI, L.; VANDAMME, M.; ULM, F. J.; CHANVILLARD, G.: A coupled Nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio Portland cement paste: evidence for C-S-H/Ca(OH)₂ nanocomposites. Journal of the American Ceramic Society, Jg. 93, S. 1484-1493, 2010
- [32] CHOKTAWEEKARN, P.; SAENGSOY, W.; TANGTERMSIRIKUL, S.: A model for predicting the specific heat capacity of fly-ash concrete. ScienceAsia, Jg. 35, S. 178-182, 2009

- [33] CHRISTEN, D. S.: Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik. 2. Aufl., Berlin u.a.: Springer, 2010
- [34] CICERONE, D. S.; REGAZZONI, A. E.; BLESIA, M. A.: Electrokinetic properties of the calcite/water interface in the presence of magnesium and organic matter. *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 154, S. 423-433, 1992
- [35] COPELAND, L. E.; KANTRO, D. L.: Hydration of Portland Cement. In: *Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokio, Bd. II, S. 387-421, 1969
- [36] COPELAND, L. E.; KANTRO, D. L.; VERBECK, G. J.: Chemistry of hydration of Portland cement. In: *Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington, Bd. I, S. 429-465, 1960
- [37] COSTOYA, M. M.: Effect of particle size on the hydration kinetics and microstructural development of tricalcium silicate. *Dissertation*, Lausanne, 2008
- [38] CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E.: Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, Jg. 36, S. 264-277, 2006
- [39] D'ALOIA, L.; CHANVILLARD, G.: Determining the "apparent" activation energy of concrete E_a – numerical simulations of the heat of hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, Jg. 32, S. 1277-1289, 2002
- [40] D'ALOIA, L.: Early age kinetics: Activation energy, maturity and equivalent age. *RILEM Report 25: Early Age Shrinkage Induced Stresses and Cracking in Cementitious Systems*, Abs. 4.6, S. 127-148, 2003
- [41] DAIMON, M.; ABO-EL-ENEIN, S. A.; HOSAKA, G.; GOTO, S.; KONDO, R.: Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 60, S. 110-114, 1977
- [42] DE WEERDT, K.; BEN HAHHA, M.; LE SAOUT, G.; KJELSEN, K. O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B.: Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, Jg. 41, S. 279-291, 2011
- [43] DE WEERDT, K.; BEN HAHHA, M.; LE SAOUT, G.; KJELSEN, K. O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B.: The effect of temperature on the hydration of composite cements containing limestone powder and fly ash. *Materials and Structures*, Jg. 45, S. 1101-1114, 2012
- [44] DIAMOND, S.; KINTER, E. B.: Adsorption of calcium hydroxide by montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 22, S. 240-249, 1966
- [45] DIAMOND, S.: Cement paste microstructure – an overview at several levels. In: *Hydraulic cement pastes: their structures and properties*. Conference Proceedings, Sheffield, S. 2-30, 1976
- [46] DIAMOND, S.: Mercury porosimetry – an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, Jg. 30, S. 1517-1525, 2000
- [47] DOHNALOVA, Z.; SVOBODA, L.; SULCOVA, P.: Characterization of Kaolin dispersion using acoustic and electroacoustic spectroscopy. *Journal of Mining and Metallurgy*, Jg. 44, S. 63-72, 2008

- [48] DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J.: Ultrasound for characterizing colloids – particle sizing, zeta potential, rheology. Amsterdam : Elsevier, 2002
- [49] ELAKNESWARAN, Y.; NAWA, T.; KURUMISAWA, K.: Zeta potential study of paste blends with slag. *Cement and Concrete Composites*, Jg. 31, S. 72-76, 2009
- [50] ESCALANTE-GARCIA, J. I.; SHARP, J. H.: Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, neat cements. *Cement and Concrete Research*, Jg. 28, S. 1245-1257, 1998
- [51] ESCALANTE-GARCIA, J. I.; SHARP, J. H.: The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements. *Cement and Concrete Composites*, Jg. 26, S. 967-976, 2004
- [52] ESPINOSA, R. M.: Sorptionsisothermen von Zementstein und Mörtel. Dissertation, Hamburg, 2005
- [53] FARDIS, M.; PAPAVALASSIOU, G.; ABULNASR, L.; MILJIKOVIC, L.; RUMM, R. J.; MILIA, F.; CHANIOTAKIS, E.; FRANGOULIS, D.: Effect of clay minerals on the hydration of cement. *Advanced Cement Based Materials*, Jg. 1, S. 243-247, 1994
- [54] FELDMAN, R. F.; SEREDA, P. J.: A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Constructions*, Jg. 1, S. 509-520, 1968
- [55] FELDMAN, R. F.; SEREDA, P. J.: A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Engineering Journal*, Jg. 53, S. 53-59, 1970
- [56] FENNIS, S. A.: Design of ecological concrete by particle packing optimization. Dissertation, Delft, 2010
- [57] FISCHER, H.-M.; FREYMUTH, H.; HÄUPL, P.; HOMAN, M.; JENISCH, R.; RICHTER, E.; STORER, M.: Lehrbuch der Bauphysik. 6. Aufl., Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2008
- [58] FLATT, R.; FERRARIS, C. F.: Acoustophoretic characterization of cement suspensions. *Materials and Structures*, Jg. 35, S. 541-549, 2002
- [59] FOLLIARD, K. J.; JUENGER, M.; SCHINDLER, A.; RIDING, K.; POOLE, J.; KALLIVOKAS, L.; SLATNICK, S.; WHIGHAM, J.; MEADOWS, J. L.: Prediction model for concrete behaviour – final report. CTR technical report 0-4563-1, Austin, 2008
- [60] FONTANA, P.: Einfluss der Mischungszusammensetzung auf die frühen autogenen Verformungen der Bindemittelmatrix von Hochleistungsbeton. Dissertation, Braunschweig, 2007
- [61] GABROVSEK, R.; VUK, T.; KAUCIC, V.: Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. *Acta Chimica Slovenica*, Jg. 53, S. 159-165, 2006
- [62] GABROVSEK, R.; VUK, T.; KAUCIC, V.: The preparation and thermal behavior of calcium monocarboaluminate. *Acta Chimica Slovenica*, Jg. 55, S. 942-950, 2008
- [63] GARRAULT, S.; NONAT, A.: Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: Experimental study and numerical simulations. *Langmuir*, Jg. 17, S. 8131-8138, 2001
- [64] GARRAULT, S.; FINOT, E.; LESNIEWSKA, E.; NONAT, A.: Study of C-S-H growth on C_3S surface during its early hydration. *Materials and Structures*, Jg. 38, S. 435-442, 2005

- [65] GARTNER, E. M.; TANG, F. J.; WEISS, S. J.: Saturation factors for calcium hydroxide and calcium sulfates in fresh Portland cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 68, S. 667-673, 1985
- [66] GARTNER, E. M.; GAIDIS, J. M.: Hydration mechanisms I. In: *Materials Science of Concrete*. The American Ceramic Society, Westerville, S. 95-125, 1989
- [67] GARTNER, E. M.; YOUNG, J. F.; DAMIDOT, D.; JAWED, I.: Hydration of Portland cement. In: *Structure and Performance of Cement*. London : Spon Press, S. 57-113, 2002
- [68] GROVES, G. W.: Microcrystalline calcium hydroxide in Portland cement pastes of low water/cement ratio. *Cement and Concrete Research*, Jg. 11, S. 713-718, 1981
- [69] GROVES, G. W.; RICHARDSON, I. G.: Microcrystalline calcium hydroxide in pozzolanic cement pastes. *Cement and Concrete Research*, Jg. 24, S. 1191-1196, 1994
- [70] GÜNTHER, T.: Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO₂-Partikel. Dissertation, Magdeburg, 2008
- [71] GUTTERIDGE, W. A.; DALZIEL, J. A.: Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. Part I: A fine non-hydraulic filler. *Cement and Concrete Research*, Jg. 20, S. 778-782, 1990
- [72] HACKLEY, V. A.; LUM, L.-S.; GINTAUTAS, V.; FERRARIS, C. F.: Particle size analysis by laser diffraction spectrometry: application to cementitious powders. NISTIR 7097, 2004
- [73] HAIST, M.: Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen. Dissertation, Karlsruhe, 2010
- [74] HANSEN, T. C.: Physical structure of hardened cement paste. A classical approach. *Materials and Structures*, Jg. 19, S. 423-436, 1986
- [75] HAWKINS, P.; TENNIS, P. D.; DETWILER, R.: The use of limestone in Portland cement: a state-of-the-art review. *Portland Cement Association Engineering Bulletin*, Jg. 227, 2003
- [76] HE, C.; OSBAECK, B.; MAKOVICKY, E.: Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, Jg. 25, S. 1691-1702, 1995
- [77] HEMMINGER, W. F.; CAMMENGA, H. K.: *Methoden der thermischen Analyse*. Berlin : Springer, 1989
- [78] HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3. Aufl., New York : M. Dekker, 1997
- [79] HOOTON, R. D.; NOKKEN, M.; THOMAS, M. D. A.: Portland-limestone cement: state-of-the-art report and gap analysis for CSA A 3000. *Cement Association of Canada*, SN 3053, Toronto, 2007
- [80] HUANG, Y. C.; SANDERS, N. D.; FOWKES, F. M.; LLOYD, T. B.: The impact of surface chemistry on particle electrostatic charging and viscoelasticity of precipitated calcium carbonate slurries. In: *Electroacoustics for Characterization of Particulates and Suspensions*. NIST Special Publication 856, S. 180-199, 1993
- [81] HUNTER, R. J.: *Introduction in modern colloid science*. Oxford ; Oxford Univ. Press, 1993
- [82] HUNTER, R. J.: Recent developments in the electroacoustic characterization of colloidal suspensions and emulsions. *Colloids and Surfaces A*, Jg. 141, S. 37-65, 1998

- [83] IGARASHI, S.; KAWAMURA, M.; WATANABE, A.: Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model. *Cement and Concrete Composites*, Jg. 26, S. 977-985, 2004
- [84] INGRAM, K. D.; DAUGHERTY, K.: A review of limestone additions to Portland cement and concrete. *Cement and Concrete Composites*, Jg. 13, S. 165-170, 1991
- [85] JANDER, W.: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. I.: Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen. *Zeitschrift für anorganische allgemeine Chemie*, Jg. 163, S. 1-30, 1927
- [86] JASMUND, K.; LAGALY, G.: *Tonminerale und Tone*. Darmstadt : Steinkopff, 1993
- [87] JENNINGS, H. M.; TENNIS, P. D.: Model for the developing microstructure in Portland cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 77, S. 3161-3172, 1994
- [88] JENNINGS, H. M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, Jg. 30, S. 101-116, 2000
- [89] JENNINGS, H. M.: Refinements to the colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cement and Concrete Research*, Jg. 38, S. 275-289, 2008
- [90] JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F.: Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering*, Jg. 135, S. 416-458, 1939
- [91] JONASSON, J. E.; GROTH, P.; HEDLUND, H.: Moisture field in concrete to study early age movements as a basis for stress analysis. In: *Thermal cracking in concrete at early ages*, S. 45-52. London : E & FN Spon, 1995
- [92] KADRI, E. H.; AGGOUN, S.; DE SCHUTTER, G.; EZZIANE, K.: Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. *Materials and Structures*, Jg. 43, S. 665-673, 2010
- [93] KAKALI, G.; TSIVILIS, S.; AGGELI, E.; BATI, M.: Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$. *Cement and Concrete Research*, Jg. 30, S. 1073-1077, 2000
- [94] KAWADA, N.; NEMOTO, A.: Calciumsilikate im frühen Verlauf der Hydratation. *Zement-Kalk-Gips*, Jg. 20, S. 65-71, 1967
- [95] KELZENBERG, A. L.; TRACY, S.; CHRISTIANSEN, B.; THOMAS, J. J.; CLARAGE, M.; HODSON, S.; JENNINGS, H. M.: Chemistry of the aqueous phase of ordinary Portland cement pastes at early reaction times. *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 81, S. 2349-2359, 1998
- [96] KJELLENSEN, K. O.; DETWILER, R. J.; GJØRV, O. E.: Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, Jg. 21, S. 179-189, 1991
- [97] KJELLENSEN, K. O.: Physical and mathematical modeling of hydration and hardening of Portland cement concrete as a function of time and curing temperature. Dissertation, Trondheim, 1990
- [98] KJELLENSEN, K. O.; DETWILER, R. J.: Reaction kinetics of Portland cement mortars hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, Jg. 22, S. 112-120, 1992

- [99] KNUDSEN, T.: On particle size distribution in cement hydration. In: Proceedings of the 7th International Congress on Chemistry of Cement, Paris, Bd. I, S. 170-175, 1980
- [100] KONAN, K. L.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J.-P.; SMITH, A.; JACQUET, A.; MAGNOUX, P.; AYRAULT, P.: Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 307, S. 101-108, 2007
- [101] KONDO, R.; DAIMON, M.: Early hydration of tricalcium silicate: a solid reaction with induction and acceleration periods. *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 52, S. 503-508, 1969
- [102] KONDO, R.; UEDA, S.: Kinetics and Mechanisms of the Hydration of Cements. In: Proceedings of the 5th International Symposium on Chemistry of Cement, Tokio, S. 203-255, 1969
- [103] KONERT, M.; VANDENBERGHE, J.: Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology*, Jg. 44, S. 523-535, 1977
- [104] KOPILSKII, D. B.; BUTT, Y. M.; KOLBASOV, V. M.: Question of the composition and properties of portlandite in hydrated Portland cements. *Soviet Physics – Crystallography*, Jg. 13, S. 945-948, 1969
- [105] KORPA, A.; TRETTIN, R.: The influence of different drying methods on cement paste microstructure as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. *Cement and Concrete Research*, Jg. 36, S. 634-649, 2006
- [106] KRISHNAIAH, S.; SINGH, D. N.: Determination of thermal properties of some supplementary cementing materials used in cement and concrete. *Construction and Building Materials*, Jg. 20, S. 193-198, 2006
- [107] KRÖNERT, W.; SCHWIETE, H. E.; WETZEL, K.: Reaktionen von Erdalkalihydroxiden mit Tonmineralien in wässriger Suspension. *Die Naturwissenschaften*, Jg. 31, S. 381-382, 1964
- [108] KRONLÖF, A.: Filler effect of inert mineral powder in concrete. Dissertation, Espoo, 1997
- [109] KROYER, H.; LINDGREEN, H.; JAKOBSEN, H. J.; SKIBSTED, J.: Hydration of Portland cement in the presence of clay minerals by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy. *Advances in Cement Research*, Jg. 15, S. 103-112, 2003
- [110] LAGALY, G.; SCHULZ, O.; ZIMEHL, R.: Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik fein verteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Darmstadt : Steinkopff, 1997
- [111] LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E.: Mineral admixtures in mortars: effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cement and Concrete Research*, Jg. 35, S. 1092-1105, 2005
- [112] LEHMANN, H.; LOCHER, F. W.; PRUSSOG, D.: Quantitative Bestimmung des Calciumhydroxids in hydratisierten Zementen. *Tonindustrie-Zeitung*, Jg. 94, S. 230-235, 1970
- [113] LEUNG, D. C.; TAYLOR, R. T.: Surface charge characterization of Portland cement in the presence of superplasticizers. In: *Electroacoustics for Characterization of Particulates and Suspensions*. NIST Special Publication 856, S. 238-262, 1993

- [114] LINDGREEN, H.; GEIKER, M.; KROYER, H.; SPRINGER, N.; SKIBSTED, J.: Microstructure engineering of Portland cement pastes and mortars through addition of ultrafine layer silicates. *Cement and Concrete Composites*, Jg. 30, S. 686-699, 2008
- [115] LOCHER, F. W.; RICHARTZ, W.; SPRUNG, S.: Erstarren von Zement. Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung. *Zement-Kalk-Gips*, Jg. 29, S. 435-442, 1976
- [116] LOCHER, F. W.: Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Düsseldorf : Verlag Bau+Technik, 2000
- [117] LOTHENBACH, B.; ALDER, C.; WINNEFELD, F.; LUNK, P.: Einfluss der Temperatur und Lagerungsbedingungen auf die Festigkeitsentwicklung von Mörteln und Betonen. *Beton*, Jg. 55, S. 604-609, 2005
- [118] LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ALDER, C.; WIELAND, E.; LUNK, P.: Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, Jg. 37, S. 483-491, 2007
- [119] LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K.: Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, Jg. 38, S. 848-860, 2008
- [120] LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D.: Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, Jg. 41, S. 1244-1256, 2011
- [121] LYKLEMA, J.: Points of zero charge in the presence of specific adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 99, S. 109-117, 1984
- [122] MALONN, T.: Zum Fließverhalten von Ton/Zement-Suspensionen und zur Verwendung von Ton für Betonwaren. Dissertation, Braunschweig, 2010
- [123] MANIC, V.; MILJKOVIC, L.; DJURIC-STANOJEVIC, B.: The ^1H T_1 study of the influence of clay addition on Portland cement hydration. *Applied Magnetic Resonance*, Jg. 13, S. 231-239, 1997
- [124] MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P.: The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, Jg. 37, S. 551-558, 2007
- [125] MEHTA, K.; MONTEIRO, P. J. M.: *Concrete: microstructure, properties, and materials*. 3. Aufl., New York : McGraw-Hill, 2006
- [126] MILLS, R. H.: Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes. In: Highway Research Board Special Report 40, NRC, Washington, S. 406-424, 1966
- [127] MOULIN, P.; ROQUES, H.: Zeta potential measurement of calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 261, S. 115-126, 2003
- [128] MÜLLER, C. J.: Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics. Dissertation, Zürich, 2005
- [129] MÜLLER, R. H.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996
- [130] NÄGELE, E.; SCHNEIDER, U.: The zeta-potential of blast-furnace slag and fly ash. *Cement and Concrete Research*, Jg. 19, S. 811-820, 1989
- [131] NEHDI, M.: Microfiller effect on rheology, microstructure, and mechanical properties of high-performance concrete. Dissertation, British Columbia, 1998

- [132] NEHDI, M.; MINDESS, S.: Microfiller partial substitution for cement. In: Materials Science of Concrete VI, S. 513-574. Westerville : American Ceramic Society, 2001
- [133] NOTHNAGEL, R.: Hydratations- und Strukturmodell für Zementstein. Dissertation, Braunschweig, 2007
- [134] PARROTT, L.: Measurement and modeling of porosity in drying cement paste. In: Microstructural Development During Hydration of Cement. Materials Research Society Symposium Proceedings, Jg. 85, Boston, S. 91-104, 1986
- [135] PLANK, J.; HIRSCH, C.: Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. Cement and Concrete Research, Jg. 37, S. 537-542, 2007
- [136] POWERS, T. C.: The properties of fresh concrete. New York : John Wiley & Sons, 1968
- [137] PRATT, P. L.; GHOSE, A.: Electron microscope studies of Portland cement microstructures during setting and hardening. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, Jg. 310, S. 93-103, 1983
- [138] PRESSLER, E. E.; BRUNAUER, S.; KANTRO, D. L.; WEISE, C. H.: Determination of the free calcium hydroxide contents of hydrated Portland cements and calcium silicates. Analytical Chemistry, Jg. 33, S. 877-882, 1961
- [139] POWERS, T. C.; BROWNYARD, T. L.: Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. Bulletin of the Research Laboratories, Portland Cement Association, Jg. 22, Chicago, 1948
- [140] POWERS, T. C.: Physical properties of cement paste. In: Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, Bd. II, S. 577-613, 1960
- [141] PUNTKE, W.: Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken. Beton, Jg. 52, S. 242-248, 2002
- [142] QUANTACHROME GMBH & CO. KG (HRSG.): Prozessnahe Partikelgrößenmessung mit den akustischen Spektrometern DT-100 und DT-1200 (S. 15-20), und: Prozessnahe Messung kolloidaler Eigenschaften (Zetapotenzial) mit den Elektroakustikgeräten DT-300 und DT-1200 (S. 21-26). In: Partikelwelt, Ausg. 8, 2008
- [143] RAMACHANDRAN, V. S.: Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes. Cement and Concrete Research, Jg. 9, S. 677-684, 1979
- [144] RAMACHANDRAN, V. S.; ZHANG, C.-M.: Dependence of fineness of calcium carbonate on the hydration behavior of tricalcium silicate. Durability of Building Materials, Jg. 4, S. 45-66, 1986
- [145] RAMACHANDRAN, V. S.; ZHANG, C.-M.: Hydration kinetics and microstructural development in the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system. Materials and Structures, Jg. 19, S. 437-444, 1986
- [146] RAMACHANDRAN, V. S.; ZHANG, C.-M.: Influence of CaCO_3 on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate. II Cemento, Jg. 3, S. 129-152, 1986
- [147] RAMACHANDRAN, V. S.: Thermal analyses of cement components hydrated in the presence of Calcium Carbonate. Thermochimica Acta, Jg. 127, S. 385-394, 1988
- [148] RAMACHANDRAN, V. S.: Thermal analysis. In: Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Park Ridge : Noyes Publ., S. 127-173, 2001

- [149] REGOURD, M.: Microstructure of cement blends containing fly ash, silica fume, slag and fillers. In: Microstructural development during hydration of cement. Materials Research Society, Boston, S. 187-200, 1987
- [150] RESCHKE, T.: Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügeentwicklung und die Festigkeit von Beton. Dissertation, Weimar, 2000
- [151] RICHARDSON, I. G.: Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. Cement and Concrete Research, Jg. 34, S. 1733-1777, 2004
- [152] RICHARTZ, W.; LOCHER, F. W.: Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung von Calciumsilicathydraten und zum Gefüge des Zementsteins. Zement-Kalk-Gips, Jg. 18, Nr. 9, S. 449-459, 1965
- [153] RICKERT, J.: Zeta-Potential und Rheologie von Zementleimen – Einfluss von Fließmittel sowie Hüttensand und Kalksteinmehl. Cement International, Jg. 10, S. 76-85, 2012
- [154] RÖHLING, S.: Zwangsspannungen infolge Hydratationswärme. 2. Aufl., Düsseldorf : Verlag Bau + Technik, 2009
- [155] ROMBERG, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften. Beton-Information, Jg. 18, Heft 5, S. 50-55, 1978
- [156] ROSTASY, F. S.; KRAUß, M.: Frühe Risse in massigen Betonbauteilen – Ingenieurmodelle für die Planung von Gegenmassnahmen. DAfStb-Heft 520, Berlin : Beuth, 2001
- [157] ROTHFUCHS, G.: Verbesserung des Betons durch mehlfeine Zusätze. Zement, Jg. 28, S. 84-87, 1939
- [158] RÖTHELE, S.; KESTEN, U.: Die Anwendung der Laserbeugung zur Partikelgrößenanalyse. 1990. Online zu finden unter: www.sympatec.com/DE/LaserDiffraction/publications.html; letzte Aktualisierung am 3.04.2013
- [159] SACHSENHAUSER, B.; PLANK, J.: Thermodynamische Untersuchungen zur Adsorption von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln an Kalksteinmehlen. In: GdCh Monographie 39, S. 373-384, 2008
- [160] SATO, T.; BEAUDOIN, J. J.: The effect of nano-sized CaCO_3 addition on the hydration of cement paste containing high volumes of fly ash. In: Proceedings of the 12th International Congress on Chemistry of Cement, Montreal, S. 1-12, 2007
- [161] SATO, T.; BEAUDOIN, J. J.: Effect of nano- CaCO_3 on hydration of cement containing supplementary cementitious materials. Advances in Cement Research, Jg. 23, S. 33-43, 2011
- [162] SATO, T.; DIALLO, F.: Seeding Effect of Nano- CaCO_3 on the Hydration of Tricalcium Silicate. Journal of the Transportation Research Board, Nr. 2141, S. 61-67, 2010
- [163] SCHERER, G. W.; ZHANG, J.; THOMAS, J. J.: Nucleation and growth models for hydration of cement. Cement and Concrete Research, Jg. 42, S. 982-993, 2012
- [164] SCHWIETE, H. E.; LUDWIG, U.; JÄGER, P.: Investigations in the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaO-H}_2\text{O}$. Highway Research Bulletin, Jg. 90, S. 353-367, 1966

- [165] SCRIVENER, K. L.: The microstructure of concrete. In: Materials Science of Concrete I, S. 127-161. Westerville : American Ceramic Society, 1989
- [166] SCRIVENER, K. L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. Cement and Concrete Composites, Jg. 26, S. 935-945, 2004
- [167] SEREDA, P. J.; FELDMAN, R. F.; RAMACHANDRAN, V. S.: Structure formation and development in hardened cement pastes. In: Proceedings of the 7th International conference on cement chemistry, Paris, Bd. 1, Heft VI, S. 1/22-31, 1980
- [168] SHARMA, R. L.; PANDEY, S. P.: Influence of minerals additives on the hydration characteristics of ordinary Portland cement. Cement and Concrete Research, Jg. 29, S. 1525-1529, 1999
- [169] SHI, C.; DAY, R. L.: Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators, Part I: Reaction kinetics. Cement and Concrete Research, Jg. 30, S. 51-58, 2000
- [170] SKALNY, J.; ODLER, I.: Pore structure of calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research, Jg. 2, S. 387-400, 1972
- [171] SKALNY, J.; TADROS, M. E.: Retardation of tricalcium aluminate hydration by sulfates. Journal of the American Ceramic Society, Jg. 60, S. 174-175, 1977
- [172] SPOHN, E.; LIEBER, W.: Reaktionen zwischen Calciumcarbonat und Portlandzement. Zement-Kalk-Gips, Jg. 16, S. 483-485, 1963
- [173] SPRUNG, S.; SIEBEL, E.: Beurteilung der Eignung von Kalkstein zur Herstellung von Portlandkalksteinzement (PKZ). Zement-Kalk-Gips, Jg. 44, S. 1-11, 1991
- [174] STARK, J.; MÖSER, B.; BELLMANN, F.: Hydratation von Portlandzement. Lehrbrief des F. A. Finger-Instituts, Weimar, 2004
- [175] STARK, J.; MÖSER, B.; BELLMANN, F.; RÖBLER, C.: Quantitative Charakterisierung der Zementhydratation. In: 16. Ibausil, Weimar, S. 1-0047 – 1-0066, 2006
- [176] STEINKE, U.; MÜLLER, B.; EBERT, I.; HENNIG, H.-P.: Zur Struktur mechanisch erzeugter amorpher Quarzsichten. Kristall und Technik, Jg. 14, S. 1469-1473, 1979
- [177] STIEß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 1. 2. Aufl., Berlin u.a. : Springer, 1995
- [178] TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H.: Hydration of pozzolanic cement. In: Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Bd. IV, S. 1-29, 1980
- [179] TAPLIN, J. H.: On the hydration kinetics of hydraulic cements. In: Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Bd. II, S. 337-348, Tokio, 1969
- [180] TATTERSALL, G. H.; BANFILL, P. F. G.: The rheology of fresh concrete. London : Pitman, 1983
- [181] TAYLOR, H. F. W.: Cement Chemistry. 2. Aufl., London : Thomas Telford, 1997
- [182] TEICHMANN, T.: Einfluss der Granulometrie und des Wassergehaltes auf die Festigkeit und Gefügedichtigkeit von Zementstein. Dissertation, Kassel, 2008
- [183] TENNIS, P. D.; JENNINGS, H. M.: A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. Cement and Concrete Research, Jg. 30, S. 855-863, 2000

- [184] THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M.; ALLEN, A. J.: The surface area of hardened cement paste as measured by various techniques. *Concrete Science and Engineering*, Jg. 1, S. 45-64, 1999
- [185] THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M.: Effects of D₂O and mixing on the early hydration kinetics of tricalcium silicate. *Chemistry of Materials*, Jg. 11, S. 1907-1914, 1999
- [186] THOMAS, J. J.: A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 90, S. 3282-3288, 2007
- [187] THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M.; CHEN, J.: Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. *Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 113, S. 4327-4334, 2009
- [188] THOMAS, J. J.; BIERNACKI, J. J.; BULLARD, J. W.; BISHNOI, S.; DOLADO, J.; SCHERER, G. W.; LUTTGE, A.: Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. *Cement and Concrete Research*, Jg. 41, S. 1257-1278, 2011
- [189] TÜRKER, P.; ERDOGDU, K.: Effects of limestone addition on microstructure and hydration of cements. In: *Proceedings of the 22nd International Conference on Cement Microscopy*, Montreal, S. 265-283, 2000
- [190] UCHIKAWA, H.; UCHIDA, S.; HANEHARA, S.: Flocculation structure of fresh cement paste determined by sample freezing – Back scattered electron image method. *II Cemento*, Jg. 84, S. 3-22, 1987
- [191] VAN BREUGEL, K.: Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials. Dissertation, Delft, 1991
- [192] VAN BREUGEL, K.: Hydration of cement-based systems – Aspects of possibilities of hydration of cement-based systems and possibilities to quantify the evolution of hydration process. *IPACS Report BE96-3843/2001:17-6*, 2001
- [193] VANDAMME, M.; ULM, F.-J.; FONOSOLLA, P.: Nanogranular packing of C-S-H at substoichiometric conditions. *Cement and Concrete Research*, Jg. 40, S. 14-26, 2010
- [194] VERBECK, G. J.; HELMUTH, R. A.: Structures and physical properties of cement paste. In: *Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokio, S. 1-44, 1968
- [195] VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. T. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam : Elsevier, 1948
- [196] VOGT, C.: Ultrafine particles in concrete. Dissertation, Stockholm, 2010
- [197] VOLLET, D. R.; CRAIEVICH, A. F.: Effects of temperature and of the addition of accelerating and retarding agents on the kinetics of hydration of tricalcium silicate. *Journal of Physical Chemistry B*, Jg. 104, S. 12143-12148, 2000
- [198] WALLEVIK, J. E.: Rheology of particle suspensions: fresh concrete, mortar and cement paste with various types of lignosulfonates. Dissertation, Trondheim, 2003
- [199] WALZ, K.: *Betonzusammensetzung und Verarbeitbarkeit*. *Beton und Eisen*, Jg. 35, S. 296-304, 1936
- [200] WEBB, T. L.; HEYSTEK, H.: The carbonate minerals. In: *The differential thermal investigation of clays*, S. 329-363. London : Mineralogical Society, 1957

- [201] YANG, M.; NEUBAUER, C. M.; JENNINGS, H. M.: Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions. *Advanced Cement Based Materials*, Jg. 5, S. 1-7, 1997
- [202] YE, G.; LIU, X.; DE SCHUTTER, G.; POPPE, A.-M.; TAERWE, L.: Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, Jg. 29, S. 94-102, 2007
- [203] YOSHIOKA, K.; TAZAWA, E.; KAWAI, K.; ENOHATA, T.: Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research*, Jg. 32, S. 1507-1513, 2002
- [204] YOUNG, J. F.; TONG, H. S.; BERGER, R. L.: Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 60, S. 193-198, 1977
- [205] ZHANG, J.; SCHERER, G. W.: Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, Jg. 41, S. 1024-1036, 2011

Normen

- [N1] DIN 66111: Sedimentationsanalyse – Grundlagen. Februar 1989
- [N2] DIN EN 196-1: Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit. Deutsche Fassung EN 196-1:2005
- [N3] DIN EN 196-2: Prüfverfahren für Zement – Teil 2: Chemische Analyse von Zement. Deutsche Fassung EN 196-2:2005

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Schema zum Einfluss der Zusammensetzung des Feinstoffleims auf die Rheologie und die Mikrostruktur des Zementsteins	2
Abb. 1-2:	Schema zum Ablauf des Versuchsprogramms	4
Abb. 2-1:	Reaktion des C_3A und des C_3S sowie Bildung von Hydratationsprodukten mit und ohne Sulfatträger	8
Abb. 2-2:	Schematische Darstellung der Hydratationsproduktentwicklung über die Zeit	9
Abb. 2-3:	Schematische Darstellung der Hydratationsproduktentwicklung über die Zeit	10
Abb. 2-4:	Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Klinkerphasen im Portlandzement....	11
Abb. 2-5:	Zusammenfassung der Mikrostrukturentwicklung rund um ein Zementkorn aus mehreren Klinkerphasen	12
Abb. 2-6:	Struktur des C-S-H nach Feldman und Sereda und Wasserarten im Gefüge	14
Abb. 2-7:	Kolloidaler Aufbau von LD-C-S-H, HD-C-S-H und Struktur einer C-S-H-Basiseinheit	16
Abb. 2-8:	Bildung von UHD-C-S-H bei sehr niedrigen w/z-Werten	17
Abb. 2-9:	Typische Wärmefreisetzungsrate bei der Hydratation von Portlandzement unter isothermen Bedingungen bei 20 °C	25
Abb. 2-10:	Zeitlicher Verlauf und Ursachen der Wärmefreisetzungsrate bei der C_3A -Reaktion bei Anwesenheit von Gips	27
Abb. 2-11:	Schema der metastabilen Barriere während der Induktionsperiode an einer C_3S -Kornoberfläche.....	30
Abb. 2-12:	Keimbildung und Wachstum in Abhängigkeit von der Übersättigung	31
Abb. 2-13:	Hydratationswärmeentwicklung und Löslichkeitsprodukt von CH bei der Hydratation von C_3S	32
Abb. 2-14:	Parameter für die Beschreibung der Hydratationskinetik.....	38
Abb. 3-1:	Einfluss des Verdünnungseffekts, der physikalischen Füllerwirkung und der puzzolanischen Reaktion auf die Druckfestigkeit von Mörtel	45
Abb. 3-2:	Wasserfilmdicke und Hohlraumwasser bei Zementleim ohne und mit Füller	46
Abb. 3-3:	Änderung der freien Enthalpie bei der Keimbildung mit dem Keimradius	47
Abb. 3-4:	Metastabiler Bereich bei homogener und heterogener Keimbildung	48
Abb. 3-5:	Phasenzusammensetzung von Zementstein ohne und mit Kalksteinmehl	49

Abb. 3-6:	Einfluss unterschiedlicher CaCO_3 -Zusatzmengen auf die Calciumionenkonzentration in der Porenlösung von C_3S -Suspensionen	51
Abb. 3-7:	Hydratationswärmeentwicklung von Mörtel mit Zusatzstoffen unterschiedlicher Zusammensetzung	53
Abb. 3-8:	Bezogenes Gelvolumen nach 28 Tagen in Abhängigkeit vom w/z-Wert und dem Kalksteingehalt des Zementes	55
Abb. 3-9:	Entwicklung der Porosität über den Hydratationsgrad bei Mörteln mit Portlandzement und unterschiedlichen Zusatzstoffgehalten	55
Abb. 3-10:	Korrelation zwischen Druckfestigkeit und Grobporosität aus REM-Analysen.....	56
Abb. 3-11:	Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit und dem bezogenen Gelvolumen bei Beton mit Portlandzement und Portlandkalksteinzement	57
Abb. 4-1:	Typischer Verlauf der Ionenkonzentrationen in der Porenlösung von Zementstein aus Portlandzement	62
Abb. 4-2:	Schema zum Aufbau der elektrischen Doppelschicht.....	64
Abb. 4-3:	Veränderung des Zetapotenzials in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration	65
Abb. 4-4:	Abstoßendes, anziehendes und resultierendes Potenzial zwischen zwei Partikeln in unterschiedlich konzentrierten Elektrolyten	67
Abb. 4-5:	Stabilität von Partikeln in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und dem Verlauf der resultierenden Potenzialkurve	68
Abb. 4-6:	Schematische Darstellung der Agglomeration von Zementpartikeln durch die Adsorption von Calciumionen aus der Lösung	71
Abb. 4-7:	Struktur im frischen Zementleim bei unterschiedlichen w/z-Werten	72
Abb. 5-1:	Beispiele für Glanz und Glätte der Leimoberfläche am Sättigungspunkt	82
Abb. 5-2:	Messprinzip der Schalldämpfungsspektrometrie	83
Abb. 5-3:	Prinzip der elektroakustischen Zetapotenzialmessung	85
Abb. 5-4:	Zonensedimentation von dünnen Suspensionen.....	88
Abb. 5-5:	Schematischer Aufbau des verwendeten Kalorimeters	92
Abb. 5-6:	Massenverlust der Hydratationsprodukte über die Temperatur	95
Abb. 5-7:	Methode zur Ermittlung der CH-Masse bei Zementstein	96
Abb. 6-1:	Korngrößenverteilungen der Kreide- und Kalksteinmehle sowie Zement	102
Abb. 6-2:	REM-Aufnahmen der Kreide- und Kalksteinmehle K2, K3 und K4	104
Abb. 6-3:	Korngrößenverteilungen der Quarzmehle.....	105
Abb. 6-4:	REM-Aufnahmen der Quarzmehle Q1 und Q3	106

Abb. 6-5:	REM-Aufnahmen der Tonmehle T1 und T2.....	108
Abb. 6-6:	Korngrößenverteilungen der Tonmehle und der Flugasche	109
Abb. 6-7:	Reaktionen zwischen Wassermolekülen und silikatischen bzw. aluminatischen Oberflächen	110
Abb. 6-8:	Zetapotenzial der Kreide- und Kalksteinmehle in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenart	114
Abb. 6-9:	Einfluss der Ionenkonzentration auf das resultierende Potenzial	115
Abb. 6-10:	Zetapotenzial von Q3 und S1 in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenart	115
Abb. 6-11:	Zetapotenzial der Tonmehle in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenart	116
Abb. 6-12:	Löslichkeit des Quarzmehls Q3 und des Tonmehls T1 in verschiedenen Medien ...	119
Abb. 6-13:	Wasseranspruch und Packungsdichte der Zusatzstoff-/Zementmischungen im Vergleich zu reinem Zement.....	120
Abb. 6-14:	Zusammenhang zwischen Wasseranspruch und granulometrischen Parametern ..	121
Abb. 6-15:	Sinkgeschwindigkeit der Kreide- und Kalksteinpartikel nach 60 Minuten in entionisiertem Wasser und in gesättigter CH-Lösung.....	122
Abb. 6-16:	Feststoffkonzentration im Sediment der Ausgangsstoffe in entionisiertem Wasser und in gesättigter CH-Lösung	123
Abb. 6-17:	Sinkgeschwindigkeit der Kalksteinpartikel nach 60 Minuten in entionisiertem Wasser und in gesättigter CH-Lösung	125
Abb. 6-18:	Resultierende Potenzialkurve bei Partikeln mit unterschiedlichen Durchmessern .	125
Abb. 6-19:	Feststoffkonzentration im Sediment der Zusatzstoff-/Zementsuspensionen in entionisiertem Wasser mit und ohne PCE-Fließmittel.....	127
Abb. 6-20:	Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit K2, Q2 und T1 aus quasi-isothermer Kalorimetrie	131
Abb. 6-21:	Prinzip zur Ermittlung der kinetischen Parameter aus Kalorimetrieergebnissen....	132
Abb. 6-22:	Zusammenhang zwischen dem Beginn der Beschleunigungsperiode (Phase III) und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsoberfläche.....	134
Abb. 6-23:	Zusammenhang zwischen der maximalen Beschleunigung in Phase III und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsoberfläche	135
Abb. 6-24:	Hydratationsgrad α_1 zum Zeitpunkt des Übergangs von Phase III zu Phase IV (Differenz zu reinem Zementstein).....	136
Abb. 6-25:	Zusammenhang zwischen dem Hydratationsgrad beim Übergang von Phase III zu IV und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsoberfläche.....	137
Abb. 6-26:	Zusammenhang der Hydratationsbeschleunigung bzw. -verlangsamung und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsoberfläche.....	138

Abb. 6-27: Hydratationsgradiententwicklung von reinem Zementstein aus der Menge des nicht verdampfbaren Wassers	140
Abb. 6-28: Hydratationsgrad nach 365 Tagen aus der Menge des nicht verdampfbaren Wassers	141
Abb. 6-29: Vergleich der Hydratationsgradiententwicklung aus Kalorimetriedaten und der Menge des nicht verdampfbaren Wassers	142
Abb. 6-30: Hydratationsgradiententwicklung von 8 bis 24 Stunden aus Kalorimetriedaten	143
Abb. 6-31: Hydratationsgradiententwicklung nach 7 und 365 Tagen aus der Menge des nicht verdampfbaren Wassers.....	144
Abb. 6-32: Anpassung der Reaktionsrate mit der JMAK- und der Jander-Modellfunktion	146
Abb. 6-33: Zusammenhang zwischen dem JMAK-Exponenten M und der zusätzlich verfügbaren spezifischen Keimbildungsoberfläche	149
Abb. 6-34: Grenzfläche zur Porenlösung in Abhängigkeit von der Partikelagglomeration	150
Abb. 6-35: Mögliche Anordnungen der Zusatzstoffpartikel im Porenraum	151
Abb. 6-36: „Arrhenius-plots“ für reinen Zementstein und Zementstein mit 10 % K1	154
Abb. 6-37: Scheinbare Aktivierungsenergien bei der Hydratation von Zement mit und ohne Zusatzstoffe (Geschwindigkeitsmethode)	156
Abb. 6-38: Röntgendiffraktogramme des Zementsteins zu verschiedenen Zeitpunkten	160
Abb. 6-39: Zeitliche Entwicklung der CH-Menge (aus XRD-Analysen).....	161
Abb. 6-40: CH-Menge bei 10 M.-% Zusatzstoff in Relation zu reinem Zementstein	161
Abb. 6-41: Zusammenhang zwischen der zusätzlichen spezifischen Keimbildungsoberfläche und der CH-Peakfläche.....	162
Abb. 6-42: TG/DTG-Ergebnisse an Zementstein ohne Zusatzstoffe nach 24 Stunden	163
Abb. 6-43: CH-Menge von Zementstein mit und ohne Zusatzstoffen aus TG-Analysen.....	164
Abb. 6-44: Veränderung der CH-Menge gegenüber reinem Zementstein aus TG-Analysen	164
Abb. 6-45: Zusammenhang zwischen der CH-Menge aus TG-Analysen und dem Hydratationsgrad aus der Menge des nicht verdampfbaren Wassers	165
Abb. 6-46: Zeitliche Entwicklung der CH-Menge aus XRD und TG sowie des Hydratationsgrades $\alpha(t)$ (auf den Wert nach 28 Tagen normierte Ergebnisse)	166
Abb. 6-47: Verhältnis zwischen Peakintensität und Peakfläche bei Zementstein mit und ohne Zusatzstoffe zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation	168
Abb. 6-48: Zusammenhang zwischen der Zementsteindruckfestigkeit und dem bezogenen Gelvolumenanteil nach Powers nach 2 und 28 Tagen Hydratationszeit	172
Abb. 7-1: Oberflächenladung der Zementpartikel im frischen Zementleim	175
Abb. 7-2: Schematische Anordnung der Zusatzstoffpartikel im frischen Zementleim	177

Abb. 7-3:	Keimbildungsfunktion der Zusatzstoffe zu Beginn der Hydratation unter Berücksichtigung des Agglomerationsverhaltens (Prinzipskizze).....	180
Abb. 7-4:	Modell zur Auswirkung der Zusatzstoffe auf die Reaktionsrate und die Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Portlandzement (Prinzip).....	182
Abb. 7-5:	Auswirkung der Kreide- und Kalksteinmehle auf die Reaktionsrate und die Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Portlandzement	185
Abb. 7-6:	Auswirkung des Quarzmehls Q2 und des Tonmehls T1 auf die Reaktionsrate und die Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Portlandzement	187
Abb. 8-1:	Schema zum Einfluss der Stoffeigenschaften auf die Partikelanordnung und die Keimbildungsfunktion sowie auf die Hydratationskinetik und die Gefügeentwicklung	193
Abb. A-1:	Korngrößenverteilungen des Zementes Z1, der Kreidemehle K1 und K2 sowie des Kalksteinmehls K3	225
Abb. A-2:	Korngrößenverteilungen des Kalksteinmehls K4 und der Tonmehle T1 und T2	226
Abb. A-3:	Korngrößenverteilungen der Quarzmehle Q1, Q2 und Q3.....	227
Abb. A-4:	Korngrößenverteilung der Steinkohlenflugasche F1.....	228
Abb. A-5:	REM-Aufnahmen des Portlandzements Z1	228
Abb. A-6:	REM-Aufnahmen der Kreide- und Kalksteinmehle K2 – K4	229
Abb. A-7:	REM-Aufnahmen der Quarzmehle Q1 und Q3.....	231
Abb. A-8:	REM-Aufnahmen der Tonmehle T1 und T2.....	232
Abb. A-9:	Wasseranspruch nach Punkte	233
Abb. A-10:	Packungsdichte aus dem Wassergehalt nach Punkte	233
Abb. A-11:	Sedimentationsverhalten von Kreide-, Kalksteinmehl- und Quarzmehlsuspensionen	234
Abb. A-12:	Sedimentationsverhalten von Tonmehl-, Flugasche- und Silikastaubsuspensionen	235
Abb. A-13:	Sedimentationsverhalten der reinen Zementsuspension sowie von Zementsuspensionen mit Kreide- und Kalksteinmehlzusatz.....	236
Abb. A-14:	Sedimentationsverhalten von Zementsuspensionen mit Quarzmehl-, Tonmehl-, Flugasche- und Silikastaubzusatz.....	237
Abb. A-15:	REM-Aufnahmen der Zementpartikel in entionisiertem Wasser	238
Abb. A-16:	REM-Aufnahmen der K2-Partikel in entionisiertem Wasser und in CH-Lösung.....	239
Abb. A-17:	REM-Aufnahmen der Q3-Partikel in entionisiertem Wasser und in CH-Lösung	240
Abb. A-18:	REM-Aufnahmen der T1-Partikel in entionisiertem Wasser und in CH-Lösung.....	241

Abb. A-19: REM-Aufnahmen der Zusatzstoff-/Zementsuspensionen mit K2, Q3 und T1 242

Abb. A-20: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit K1 aus quasi-isothermer Kalorimetrie 243

Abb. A-21: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit K2, K3 und K4..... 244

Abb. A-22: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit Q1 und Q2..... 245

Abb. A-23: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit Q2, Q3 und T1 246

Abb. A-24: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit F1 und S1..... 247

Abb. A-25: Anpassung der Reaktionsrate und des Hydratationsgrades mit der Jonasson-Funktion 248

Abb. A-26: 1. und 2. Ableitung des Hydratationsgrades für Zementsteine mit K1 und K2..... 249

Abb. A-27: 1. und 2. Ableitung des Hydratationsgrades für Zementsteine mit K3 und K4..... 250

Abb. A-28: 1. und 2. Ableitung des Hydratationsgrades für Zementsteine mit Q2 und Q3 251

Abb. A-29: 1. und 2. Ableitung des Hydratationsgrades für Zementsteine mit T1 und S1..... 252

Abb. A-30: Hydratationsgradentwicklung aus der Menge des nicht verdampfbaren Wassers.. 253

Abb. A-31: Anpassung der Reaktionsrate mit der JMAK- und der Jander-Modellfunktion 256

Abb. A-32: Anpassungsparameter M und k_{KW} (JMAK-Funktion) 257

Abb. A-33: Anpassungsparameter N_1 und $k_{D,1}$ (Jander-Funktion, Phase IV)..... 258

Abb. A-34: Anpassungsparameter N_2 und $k_{D,2}$ (Jander-Funktion, Phase V)..... 259

Abb. A-35: Porenradienverteilungen im Zementstein nach 2 und 28 Tagen..... 260

Abb. A-36: Porenanteile im Zementstein nach 2 und 28 Tagen 263

Abb. A-37: Gesamtporosität des Zementsteins nach 2 und 28 Tagen..... 264

Abb. A-38: Biegezug- und Druckfestigkeit von Zementstein nach 2 und 28 Tagen und Druckfestigkeit/Rohdichte-Verhältnis nach 28 Tagen 265

Abb. A-39: Biegezug- und Druckfestigkeit sowie Druckfestigkeit/Rohdichte-Verhältnis von Mörtel nach 2 und 28 Tagen 266

Abb. A-40: Zusammenhang zwischen der Zementsteindruckfestigkeit nach 2 und 28 Tagen und verschiedenen Porositätsparametern 267

Abb. A-41: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges ohne Zusatzstoffe nach 8 Stunden 268

Abb. A-42: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges mit K2 nach 8 Stunden Hydratation.... 269

Abb. A-43: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges mit Q1 nach 8 Stunden Hydratation ... 270

Abb. A-44: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges mit Q3 nach 8 Stunden Hydratation ... 271

Abb. A-45: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges mit T1 nach 8 Stunden Hydratation.... 272

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Zusammenfassung der chemischen Reaktionen von Portlandzement	5
Tab. 2-2:	Koeffizienten für die Bestimmung des nicht verdampfenden Wassers	20
Tab. 2-3:	Mögliche Ursachen für das Einsetzen der beschleunigten Zementhydratation	29
Tab. 5-1:	Überblick über die untersuchten Parameter und die verwendeten Rezepturen	78
Tab. 6-1:	Chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Zusatzstoffe	101
Tab. 6-2:	Ergebnisse der Elektroakustik- und Schalldämpfungsspektrometrie (Zementsuspensionen mit und ohne Zusatzstoffe)	111
Tab. 6-3:	Ergebnisse der Elektroakustik- und Schalldämpfungsspektrometrie (Ausgangsstoffe)	112
Tab. 6-4:	Kinetische Parameter der Zementsteine mit 5 % und 10 % Zusatzstoffgehalt	133
Tab. 6-5:	Einflüsse der Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik (Zusammenfassung)	159
Tab. A-1:	Spezifische Wärmekapazitäten der Ausgangsstoffe	217
Tab. A-2:	Bereiche der Masseänderungen bei thermischen Analysen an Zementstein	217
Tab. A-3:	Chemische Zusammensetzung, mechanische Daten und Normdruckfestigkeit des verwendeten Portlandzements	224

Anhang 2 Berechnungen

Anhang 2-A Berechnungen zur Partikelsedimentation in Feinstoffsuspensionen

Die Sinkgeschwindigkeit der Partikel in einer flüssigen Phase kann mit Gl. (A-1) berechnet werden [33, 177]. Bedingung für die Gültigkeit dieses Zusammenhangs ist, dass sich die Partikel beim Sedimentationsvorgang nicht gegenseitig behindern. Dies ist der Fall, wenn die Feststoffkonzentration $\Phi < 0,5$ Vol.-% beträgt [33]. Da sowohl die Funktion für den Strömungswiderstand der Partikel c_w als auch die Reynoldszahl Re_d nicht unabhängig voneinander sind, ist der Zusammenhang in Gl. (A-1) nicht explizit lösbar.

$$v_s = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_F - \rho_L}{\rho_L} \cdot \frac{g \cdot d_{\text{äq.}}}{c_w(Re_d)}} \quad \text{Gl. (A-1)}$$

Mit:

$$Re_d = \frac{v_s \cdot d_{\text{äq.}} \cdot \rho_L}{\eta_L} \quad \text{Gl. (A-2)}$$

Mit:	v_s	Sinkgeschwindigkeit eines Partikels [m/s]
	ρ_F	Rohdichte der Feststoffe (Partikel) [kg/m ³]
	ρ_L	Dichte der flüssigen Phase [kg/m ³]
	g	Erdbeschleunigung = 9,81 [m/s ²]
	$d_{\text{äq.}}$	Kugeläquivalenter Partikeldurchmesser [m]
	c_w	Widerstandsfunktion
	Re_d	Partikel-Reynoldszahl nach Gl. (A-2)
	η_L	Dynamische Viskosität der flüssigen Phase [Pa·s]

Unterhalb einer kritischen Reynoldszahl von 0,25 liegt eine laminare Strömung des flüssigen Mediums rund um das sinkende Partikel vor (*Stokes-Bereich*) [33, N1]. Es lässt sich rechnerisch zeigen, dass Partikel oder Agglomerate mit kugeläquivalenten Durchmessern $< 65 \mu\text{m}$ im *Stokes-Bereich* sedimentieren [33]. Durch Umformung von Gl. (A-2) nach v_s lässt sich die dazugehörige maximale Sinkgeschwindigkeit zu 0,0039 m/s ermitteln. Mit der im *Stokes-Bereich* gültigen Beziehung $c_w = 24/Re_d$ vereinfacht sich der Ausdruck in Gl. (A-1) zu:

$$v_s = \frac{d_{\text{äq.}}^2 \cdot g \cdot (\rho_F - \rho_L)}{18 \cdot \eta_L} \quad \text{Gl. (A-3)}$$

Durch Umformung der Gl. (A-3) lässt sich der kugeläquivalente Partikeldurchmesser bei bekannter Sinkgeschwindigkeit wie folgt berechnen:

$$d_{\text{äq.}} = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_L}{g \cdot (\rho_F - \rho_L)} \cdot v_s} \quad \text{Gl. (A-4)}$$

Anhang 2-A

Bei quantitativen Sedimentationsanalysen und unregelmäßigen Partikelformen ist es ratsam, den kugeläquivalenten Partikeldurchmesser nach Gl. (A-4) durch Korrektur mit Hilfe eines Kornformbeiwerts auf den tatsächlichen Partikeldurchmesser umzurechnen.

Handelt es sich um eine Suspension mit erhöhter Feststoffkonzentration im Bereich 0,5 Vol.-% < Φ < 10 Vol.-%, ist die gegenseitige Behinderung der sedimentierenden Partikel zu berücksichtigen. Dies kann beispielsweise über eine erhöhte Viskosität der Suspension in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration und der Partikelform unter Verwendung des folgenden Ansatzes nach *Einstein* erfolgen [33]:

$$\eta_{\text{Susp}} = \eta_L \cdot (1 + f_F \cdot \Phi). \quad \text{Gl. (A-5)}$$

Mit: η_{Susp} Viskosität der Suspension [Pa·s]
 f_F Formfaktor, $f = 2,5$ für kugelförmige Partikel, $f = 4,5$ für nicht kugelförmige Partikel
 Φ Feststoffkonzentration [-]

Mit der Viskosität des Wassers von $\eta_L = 1,0$ mPas ergibt sich für nicht kugelförmige Partikel und eine Feststoffkonzentration von 10 Vol.-% eine Viskosität der Suspension von $\eta_{\text{Susp}} = 1,45$ mPas. Damit wird Gl. (A-4) zu:

$$d_{\text{äq.}} = 0,0516 \cdot \sqrt{\frac{v_s}{\rho_F - \rho_L}}. \quad \text{Gl. (A-6)}$$

Anhang 2-B Berechnung des chemisch gebundenen Wassers

Wird einer Zementsteinprobe das freie und physikalisch gebundene Wasser z.B. durch Gefrier-trocknung und Vakuum nach Abschnitt 5.2.4 entzogen, besteht sie nur noch aus Hydratationsprodukten, nicht hydratisiertem Zement und ggf. Zusatzstoffen. Die Hydratationsprodukte beinhalten einen Teil der ursprünglichen Zementmasse und das nicht verdampfbare Wasser, das in guter Näherung als chemisch gebundenes Wasser bezeichnet werden kann. Die Massenbilanz kann also wie folgt ausgedrückt werden:

$$m_{\text{tr}} = z + f + w_n. \quad \text{Gl. (A-7)}$$

Mit: m_{tr} Masse der getrockneten Probe vor dem Glühen [g]
 z Gesamte (hydratisierte und nicht hydratisierte) Zementmenge in der Probe [g]
 f Menge der Zusatzstoffe in der Probe [g]
 w_n Masse des nicht verdampfenden Wassers in der Probe [g/g Zement]

Beim Glühen der Probe auf 1000 °C werden das chemisch gebundene Wasser, das in den Ausgangsstoffen ursprünglich vorhandene Wasser (Eigenfeuchte) sowie das CO₂ ausgetrieben. Die Eigenfeuchte und das CO₂ der Ausgangsstoffe lässt sich durch Glühen der mit der gleichen Methode (Gefrier-trocknung mit Vakuum, vgl. Abs. 5.2.4) vorgetrockneten Ausgangsstoffe bestimm-

Anhang 2-B

men (Glühverlust). Dabei wird angenommen, dass keine Carbonatisierung der Proben stattgefunden hat und der Glühverlust der Ausgangsstoffe in beiden Glühversuchen gleich ist.

Die Masse der geglühten Zementsteinprobe lässt sich also wie folgt berechnen:

$$m_{1000} = z \cdot (1 - GV_z) + f \cdot (1 - GV_f) = z \cdot [(1 - GV_z) + f/z \cdot (1 - GV_f)]. \quad \text{Gl. (A-8)}$$

Mit: m_{1000} Masse der Probe nach dem Glühen [g]
 GV_z Glühverlust des Zementes [g/g]
 GV_f Glühverlust des Zusatzstoffes [g/g]

Durch Umformen von Gl. (A-7) nach w_n und von Gl. (A-8) nach z erhält man folgenden Ausdruck für die auf die Ausgangszementmasse bezogene Menge des chemisch gebundenen Wassers:

$$\frac{w_n}{z} = \frac{m_{tr}}{m_{1000}} \cdot [(1 - GV_z) + f/z \cdot (1 - GV_f)] - (1 + f/z). \quad \text{Gl. (A-9)}$$

Anhang 2-C Berechnung der Calciumhydroxidmenge aus TG-Analysen

Die Zementsteinproben für die thermogravimetrischen (TG-)Analysen wurden mit dem gleichen Verfahren getrocknet wie die Proben für die Glühversuche. Da die Temperatur bei den TG-Analysen ebenfalls bis 1000 °C erhöht wird, kann man sie auch als Glühversuche betrachten. Damit gelten die Zusammenhänge in Gl. (A-7) und Gl. (A-8) gleichermaßen.

Entsprechend Abschnitt 5.3.9 wird die CH-Masse durch Bestimmung des Masseverlustes zwischen den beiden Schnittpunkten e und f nach Abb. 5-7, d.h. im Bereich zwischen den Temperaturen T_e und T_f , mit der Tangentenmethode ermittelt. Die Zementsteinprobe weist zu diesen Zeitpunkten die Masse m_e nach Gl. (A-10) bzw. m_f nach Gl. (A-11) auf. Darin ist c der aus dem Zement bzw. dem Zusatzstoff resultierende Masseverlust an den Punkten e bzw. f.

$$m_e = z + f + w_{n,e} - z \cdot GV_{z,e} - f \cdot GV_{f,e} \quad \text{Gl. (A-10)}$$

$$m_f = z + f + w_{n,f} - z \cdot GV_{z,f} - f \cdot GV_{f,f} \quad \text{Gl. (A-11)}$$

Mit: m_e Masse der Probe zu Beginn der CH-Entwässerung, nach Abb. 5-7 [g]
 m_f Masse der Probe am Ende der CH-Entwässerung, nach Abb. 5-7 [g]
 $w_{n,e}$ nicht verdampfbares Wasser zu Beginn der CH-Entwässerung [g/g Zement]
 $w_{n,f}$ nicht verdampfbares Wasser am Ende der CH-Entwässerung [g/g Zement]
 $GV_{z,e}$ Glühverlust des Zementes (trockener Ausgangsstoff) zu Beginn der CH-Entwässerung [g/g Zement]
 $GV_{z,f}$ Glühverlust des Zementes (trockener Ausgangsstoff) am Ende der CH-Entwässerung [g/g Zement]
 $GV_{f,e}$ Glühverlust des Zusatzstoffes (trockener Ausgangsstoff) zu Beginn der CH-Entwässerung [g/g Zusatzstoff]
 $GV_{f,f}$ Glühverlust des Zusatzstoffes (trockener Ausgangsstoff) am Ende der CH-Entwässerung [g/g Zusatzstoff]

Diese Korrektur kann bei den meisten Stoffen vernachlässigt werden, spielt aber insbesondere bei Zement und Tonmehl eine nicht zu vernachlässigende Rolle, wie die TG-Kurven der Ausgangsstoffe verdeutlichen (nicht gezeigt).

Der auf die ursprüngliche Zementmasse bezogene Wasserverlust der CH-Phasen Δw_{CH} ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gehalt des nicht verdampfbaren Wassers bei T_e und T_f zu $\Delta w_{CH} = \Delta w_n = w_{n,e} - w_{n,f}$. Mit Gl. (A-10) und Gl. (A-11) kann Δw_{CH} bezogen auf die Ausgangszementmasse wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\Delta w_{CH}}{z} = \frac{w_{n,e} - w_{n,f} - z \cdot (GV_{z,e} - GV_{z,f}) - f \cdot (GV_{f,e} - GV_{f,f})}{z} = \frac{\Delta w_n}{z} - \Delta GV_z - f/z \cdot \Delta GV_f. \quad \text{Gl. (A-12)}$$

Durch Umformen von Gl. (A-8) nach z und Einsetzen in Gl. (A-12) erhält man:

$$\frac{\Delta w_{CH}}{z} = \frac{\Delta w_n}{m_{1000}} \cdot [(1 - GV_z) + f/z \cdot (1 - GV_f)] - \Delta GV_z - f/z \cdot \Delta GV_f. \quad \text{Gl. (A-13)}$$

Um schließlich die Masse des Calciumhydroxids m_{CH} zu erhalten, muss Δw_{CH} noch mit dem Faktor der Molmassen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (74 g/mol) und H_2O (18 g/mol) multipliziert werden.

$$\frac{m_{CH}}{z} = \frac{74}{18} \cdot \frac{\Delta w_{CH}}{z} \quad \text{Gl. (A-14)}$$

Anhang 2-D: Berechnung des Hydratationsgrades $\alpha(t)$ aus der mittels quasi-isothermer Kalorimetrie gemessenen Temperaturentwicklung

Um die Hydratationsgradentwicklung $\alpha(t)$ mit der Näherung nach Gl. (6-1) auf S. 130 aus einer unter quasi-isothermen Bedingungen gemessenen Temperaturentwicklung im Probenkern $\Delta T_p(t)$ bestimmen zu können, muss die hydrationswärmebedingte Temperaturentwicklung $\Delta T_H(t)$ sowie die maximale Temperaturhöhung $\Delta T(t \rightarrow \infty)$ bekannt sein. Die Temperaturänderung im Probenkern $\Delta T_p(t)$ ergibt sich aus der hydrationswärmebedingten Temperaturänderung $\Delta T_H(t)$ abzüglich des Temperaturverlustes aufgrund des Temperatenausgleichs zwischen der Probe und dem Wasserbad $\Delta T_V(T)$ wie folgt:

$$\Delta T_p = \Delta T_H + \Delta T_V \quad \text{Gl. (A-15)}$$

Bei den Parametern in Gl. (A-15) handelt es sich um Summen der Temperaturinkremente $\Delta(\Delta T_{p,i})$ zu jedem Zeitschritt Δt_i . Somit kann Gl. (A-15) auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta T_p(t_N) = \sum_{i=0}^N \Delta(\Delta T_{p,i}) \cdot \Delta t_i = \sum_{i=0}^N \Delta(\Delta T_{H,i}) \cdot \Delta t_i + \sum_{i=0}^N \Delta(\Delta T_{V,i}) \cdot \Delta t_i. \quad \text{Gl. (A-16)}$$

Um den Temperaturverlust ΔT_V zwischen Probe und Wasserbad zu bestimmen, wird eine von der Proben­temperatur abhängige Temperaturübergangsfunktion $k(T_p)$ eingeführt, welche implizit sowohl die Wärmeübergangsbedingungen zwischen Probe und Zylinderwand sowie Zylinderwand und Wasserbad als auch die stoffspezifischen Eigenschaften der Probe und der Zylinderwand wie Rohdichte, Wärmeleitfähigkeit und Porosität beinhaltet.

Zur Ermittlung der Temperaturübergangsfunktion wurden die Proben nach Beendigung der Messung zunächst eine Woche lang luftdicht verschlossen bei 40 °C bzw. 60 °C gelagert, um einen möglichst hohen Hydratationsgrad zu erzielen. Anschließend wurde in dem Kalorimeter ein Abkühlversuch durchgeführt und die Temperaturentwicklung in der Probe sowie im Wasserbad aufgezeichnet.

Unter Vernachlässigung einer weiteren hydrationswärmebedingten Temperaturentwicklung und unter Annahme einer einheitlichen Proben­temperatur (punktförmige Probe) lässt sich die Temperatur im nächsten Zeitschritt während der Abkühlung wie folgt berechnen:

$$T_{p,i+1} = T_{p,i} + k(T_{p,i}) \cdot \Delta T_{pWb} \cdot \Delta t. \tag{A-17}$$

Dabei ist ΔT_{pWb} der Temperaturunterschied zwischen Probenkern und Wasserbad. Der Temperaturverlust ΔT_V zwischen Probe und Wasserbad im Abkühlversuch lässt sich über die einzelnen diskreten Zeitschritte Δt mit der Temperaturübergangsfunktion $k(T_{p,i})$ in Abhängigkeit von der jeweiligen Proben­temperatur $T_{p,i}$ und dem Temperaturunterschied zwischen Probenkern und Wasserbad ΔT_{pWb} wie folgt beschreiben [133]:

$$\frac{d(\Delta T_{V,i})}{\Delta t} = k(T_i) \cdot \Delta T_{pWb}. \tag{A-18}$$

Mit:

$$k(T_i) = a \cdot T_i + b \tag{A-19}$$

Es zeigte sich, dass mit einer linearen Temperaturübergangsfunktion nach Gl. (A-19) eine sehr gute Anpassung der simulierten Proben­temperatur nach Gl. (A-18) an die gemessene Temperatur im Abkühlversuch mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu erzielen ist. Die Anpassung der Koeffizienten a und b wurde nur in dem während der Kalorimetrie­messungen erreichten Temperaturbereich in Proben­mitte vorgenommen (bei 20 °C-Versuchen beispielsweise zwischen 25 °C und 20 °C, etc.).

Die hydrationswärmebedingte Temperaturänderung ΔT_H nach Gl. (A-16) ergibt sich dann mit dem Temperaturverlust an das Wasserbad zu jedem Zeitschritt zu:

$$\Delta T_H(t_N) = \sum_{i=0}^N \Delta(\Delta T_{p,i}) \cdot \Delta t_i - \sum_{i=0}^N k(T_i) \cdot \Delta T_{pWb} \cdot \Delta t_i. \tag{A-20}$$

Der maximale Temperaturanstieg für $t \rightarrow \infty$ ergibt sich für eine bekannte potenzielle Wärmemenge in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Feinstoffleims (w/z-Wert und f/z-Wert) wie folgt:

$$\Delta T_H(t \rightarrow \infty) = \frac{Q_{pot}}{c_z + \left(\frac{f}{z}\right) \cdot c_f + \left(\frac{w}{z}\right) \cdot c_w} \quad \text{Gl. (A-21)}$$

Mit: Q_{pot} Potenzielle Wärmemenge (maximale Wärmefreisetzung) bei vollständiger Zementhydratation [kJ/kg]
 c_i Spezifische Wärmekapazität der einzelnen Zementleinkomponenten [kJ/(kg·K)];
 Indizes: z: Zement, f: Feinstoff, w: Wasser

Für den in dieser Arbeit eingesetzten Zement Z1 ergibt sich für die Klinkerzusammensetzung in Tab. A-3 mit den Koeffizienten für C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF und CaO nach Gl. (2-8) auf S. 11 eine potenzielle Wärmemenge Q_{pot} von 497 kJ/kg. Mit den spezifischen Wärmekapazitäten nach Tab. A-1 kann die maximale Temperaturerhöhung innerhalb der Probe berechnet werden.

In Gl. (A-21) wird lediglich der Zement als Wärmequelle angesetzt, was für die hier eingesetzten Stoffe – mit Ausnahme des Silikastaubs – für die ersten 5 Tage näherungsweise zutrifft. Um eine einheitliche Vergleichsbasis zu schaffen, wird der Beitrag des Silikastaubs zur Temperaturerhöhung innerhalb der ersten 5 Tage trotzdem vernachlässigt. Wie in Abschnitt 6.3.2 gezeigt wird, liegt der Beitrag des Silikastaubes zur Temperaturerhöhung in der Größenordnung der anderen Stoffe, so dass sich nicht zwischen physikalisch und chemisch bedingtem Beitrag unterscheiden lässt.

In Gl. (A-21) wird der Verdünnungsfaktor automatisch berücksichtigt, d.h. bei Reduzierung der spezifischen Zementmenge im Feinstoffleim und Erhöhung der Zusatzstoffmenge resultiert eine geringere maximale Temperaturerhöhung. Entsprechend lässt sich mit $\Delta T(t \rightarrow \infty)$ nach Gl. (A-21) der Hydratationsgrad des Zements direkt bestimmen, vgl. Gl. (6-1) auf S. 130.

Anhang 3 Eigenschaften der Ausgangsstoffe

Anhang 3-A Eigenschaften des Zements

Tab. A-3: Chemische Zusammensetzung, mechanische Daten und Normdruckfestigkeit des verwendeten Portlandzements

Chemische Zusammensetzung¹⁾

SiO ₂	21,33	[M.-%]
Al ₂ O ₃	5,16	[M.-%]
Fe ₂ O ₃	2,26	[M.-%]
CaO	65,24	[M.-%]
MgO	0,96	[M.-%]
SO ₃	3,4	[M.-%]
Na ₂ O	0,29	[M.-%]
K ₂ O	0,72	[M.-%]
Na ₂ O-Äquivalent	0,76	[M.-%]
Freikalk (CaO)	0,60	[M.-%]
Chlorid	0,05	[M.-%]
Glühverlust	1,27	[M.-%]
Unlöslicher Rückstand	0,47	[M.-%]

Klinkerzusammensetzung²⁾

C ₃ S	56,4	[M.-%]
C ₂ S	18,6	[M.-%]
C ₃ A	9,9	[M.-%]
C ₄ AF	6,9	[M.-%]
Kalkstandard	93,4	

Normdruckfestigkeit³⁾

Nach 2 Tagen	28,8	[N/mm ²]
Nach 28 Tagen	58,6	[N/mm ²]

Weitere Eigenschaften³⁾

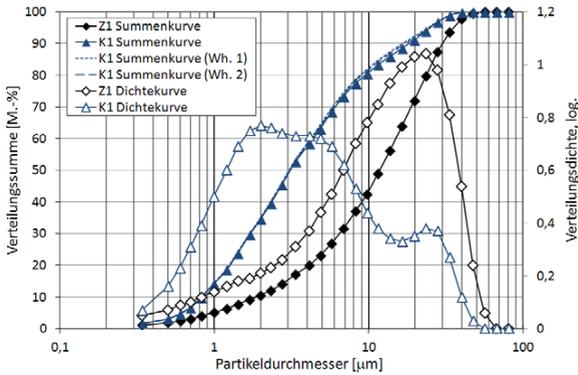
Wasseranspruch (Normsteife)	27,4	[M.-%]
Erstarren - Anfang	175	[min]
Raumbeständigkeit	0,1	[mm]

¹⁾ mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Herstellerangaben)

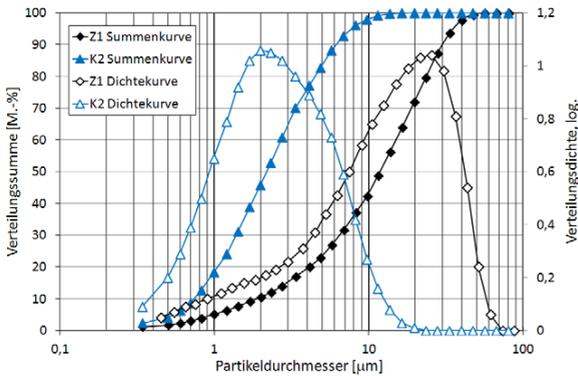
²⁾ mittels quantitativer Röntgenbeugungsanalyse (Herstellerangaben)

³⁾ Herstellerangaben

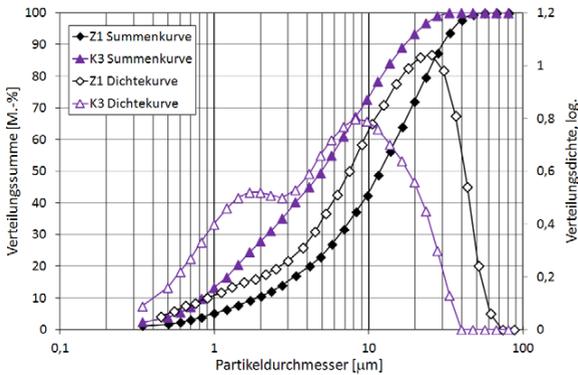
Anhang 3-B Korngrößenverteilungen der Stoffe aus Lasergranulometrie



a) K1 i. vgl. zu Z1

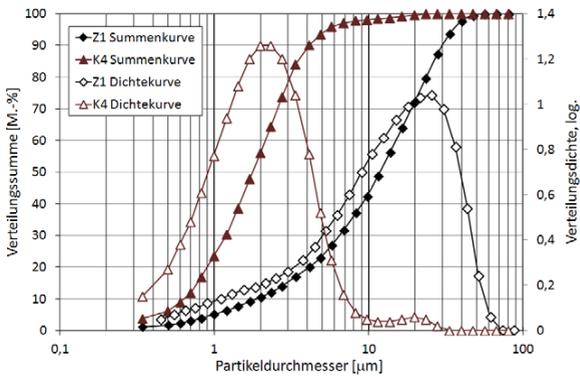


b) K2 i. vgl. zu Z1

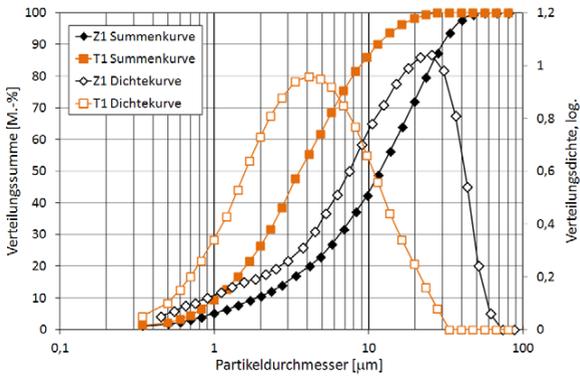


c) K3 i. vgl. zu Z1

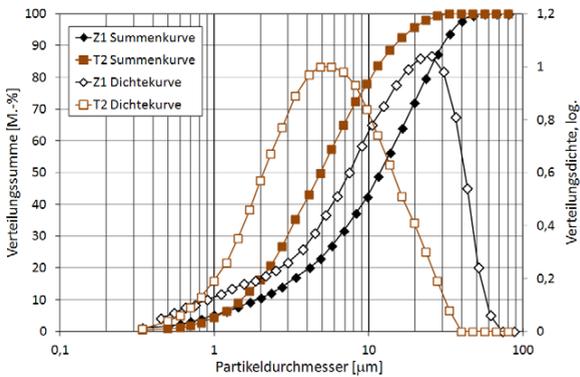
Abb. A-1: Korngrößenverteilungen des Zementes Z1, der Kreidemehle K1 und K2 sowie des Kalksteinmehls K3



a) K4 i. vgl. zu Z1

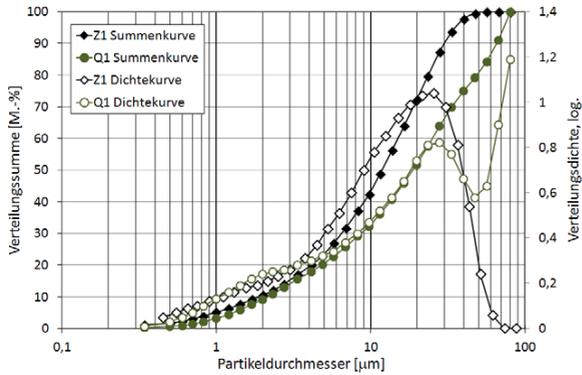


b) T1 i. vgl. zu Z1

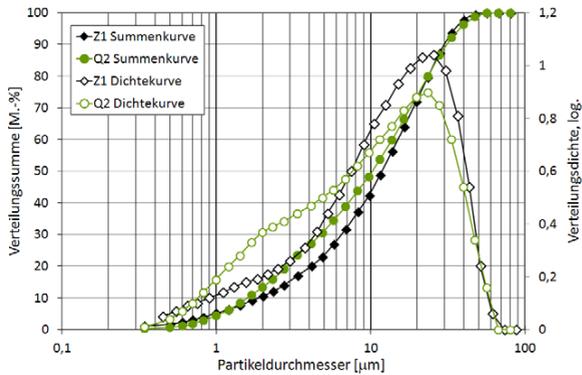


c) T2 i. vgl. zu Z1

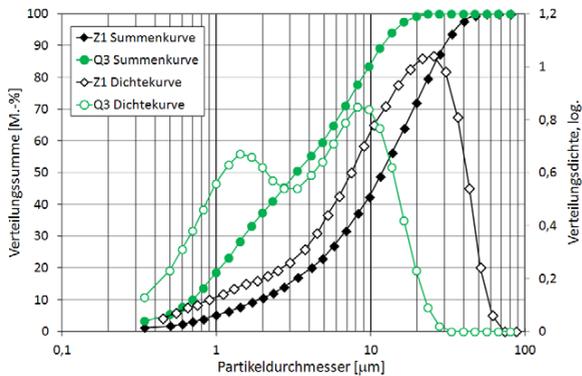
Abb. A-2: Korngrößenverteilungen des Kalksteinmehls K4 und der Tonmehle T1 und T2



a) Q1 i. vgl. zu Z1

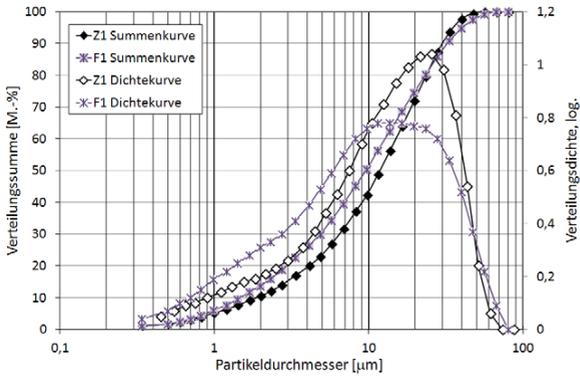


b) Q2 i. vgl. zu Z1



c) Q3 i. vgl. zu Z1

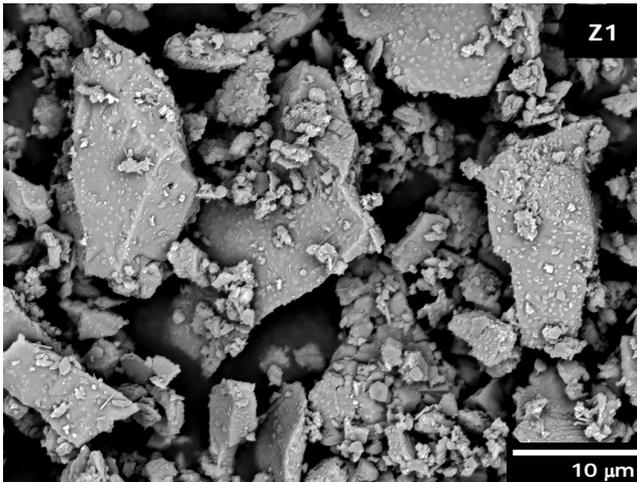
Abb. A-3: Korngrößenverteilungen der Quarzmehle Q1, Q2 und Q3



F1 i. vgl. zu Z1

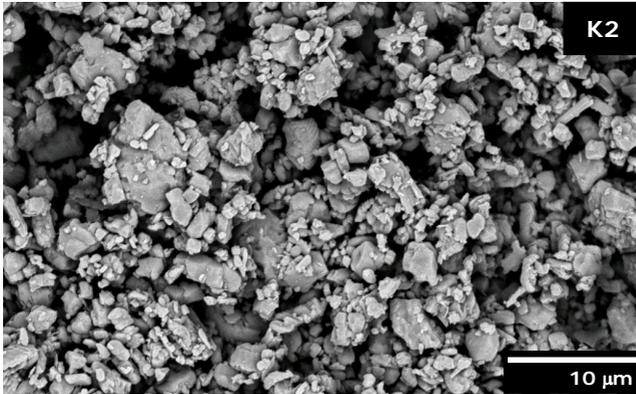
Abb. A-4: Korngrößenverteilung der Steinkohlenflugasche F1

Anhang 3-C Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangsstoffe

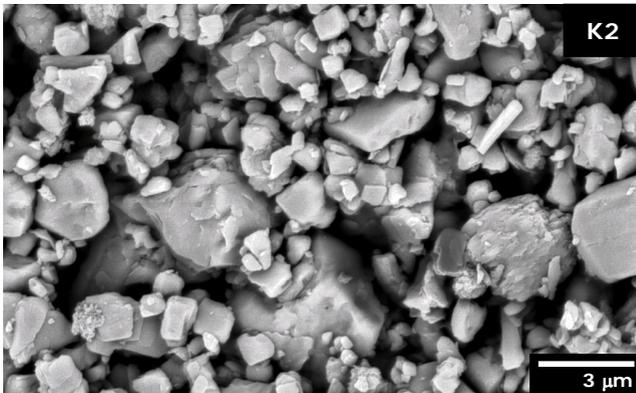


COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 50 μm

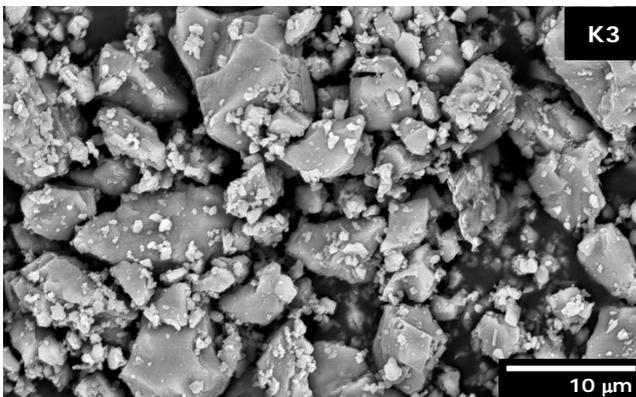
Abb. A-5: REM-Aufnahmen des Portlandzements Z1



a)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 50 μm

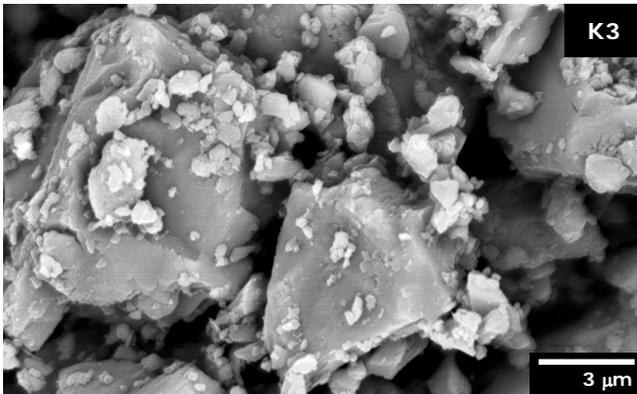


b)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm

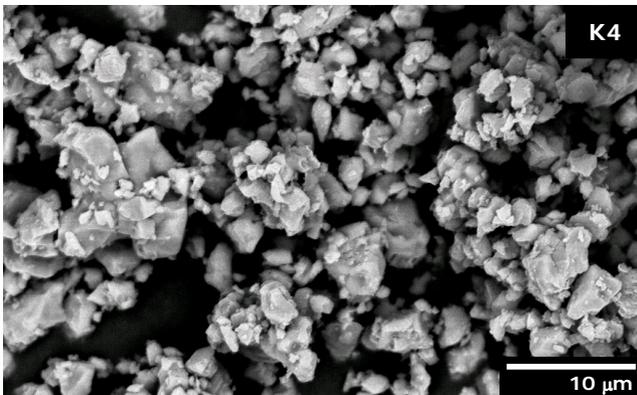


c)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 50 μm

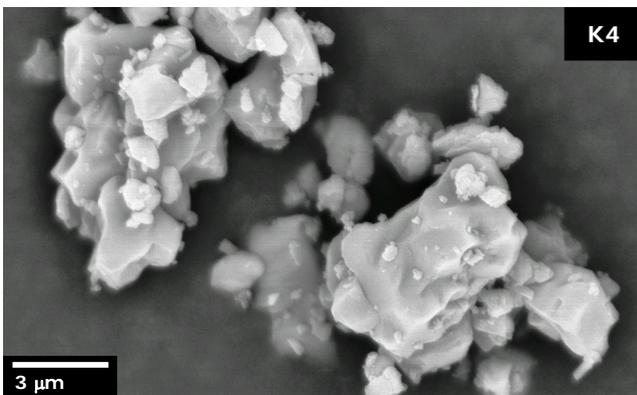
Abb. A-6: REM-Aufnahmen der Kreide- und Kalksteinmehle K2 – K4



d)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm



e)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm

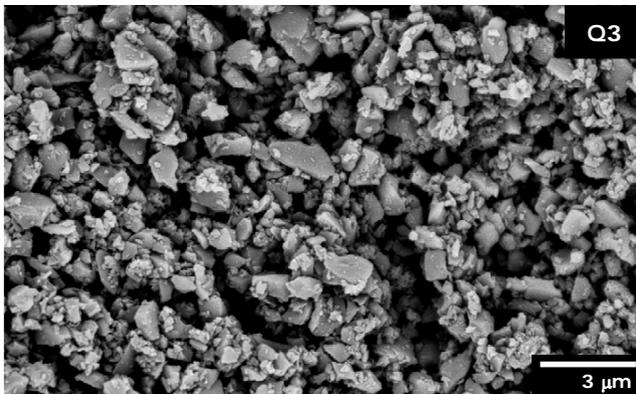


f)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm

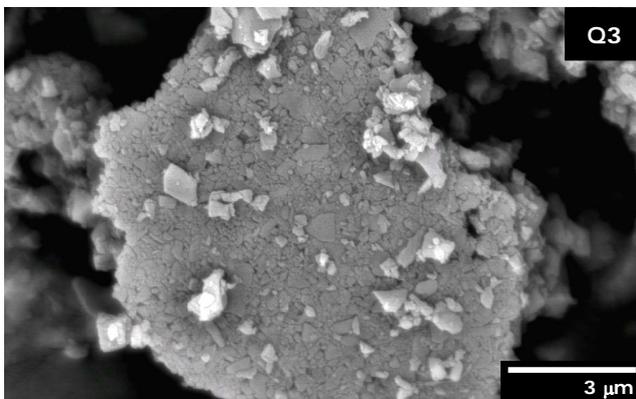
Abb. A-6: REM-Aufnahmen der Kreide- und Kalksteinmehle K2 – K4 (Fortsetzung)



a)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 600 μm

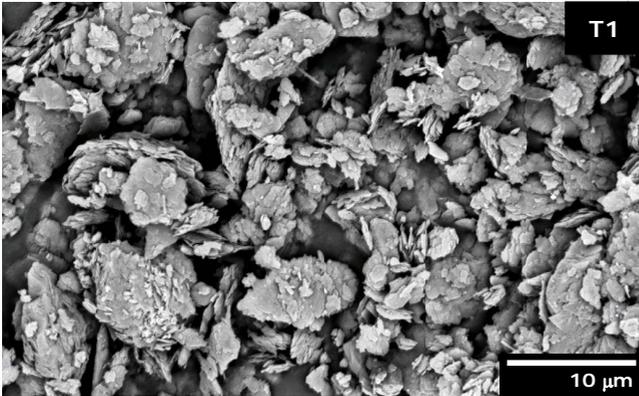


b)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm

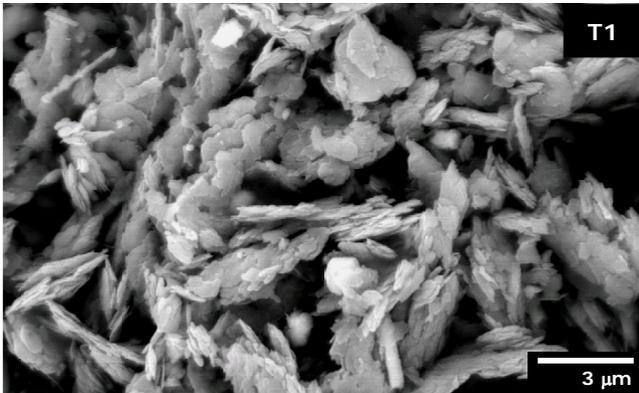


c)
COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 10 μm

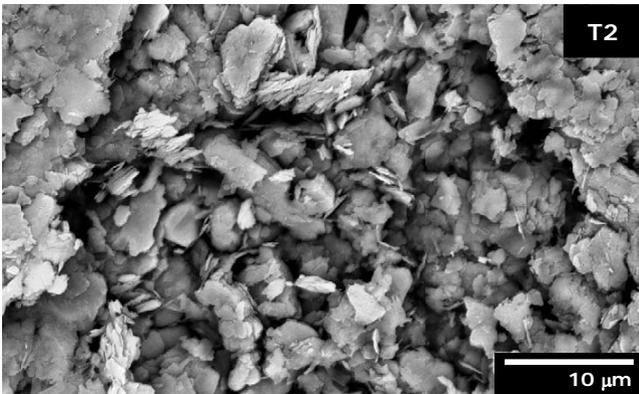
Abb. A-7: REM-Aufnahmen der Quarzmehle Q1 und Q3



COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 50 μm



COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm



COMPO-Modus
15 kV
Bildbreite 50 μm

Abb. A-8: REM-Aufnahmen der Tonmehle T1 und T2

Anhang 4 Ergebnisse an frischen Suspensionen

Anhang 4-A Wasseranspruch nach Punkte

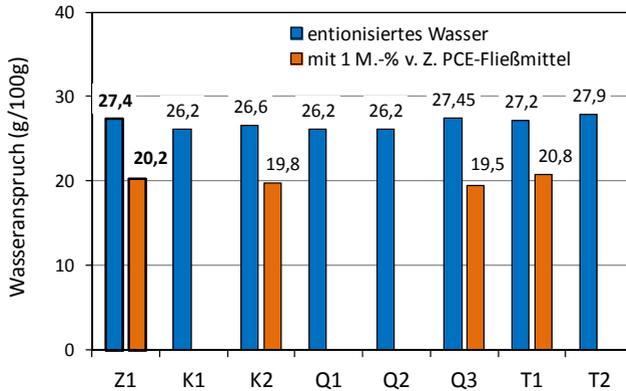


Abb. A-9: Wasseranspruch nach Punkte

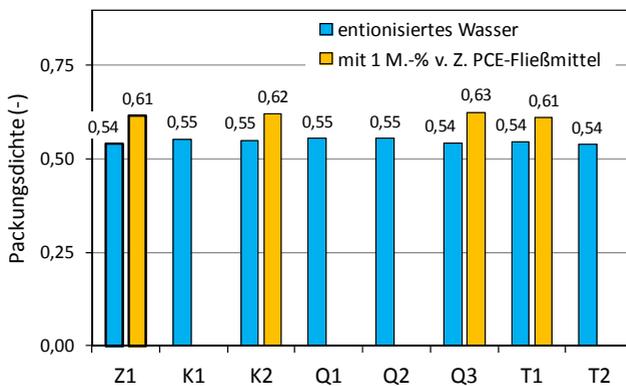


Abb. A-10: Packungsdichte aus dem Wassergehalt nach Punkte

Anhang 4-B Sedimentationsverhalten der Zement- und Zusatzstoffsuspensionen

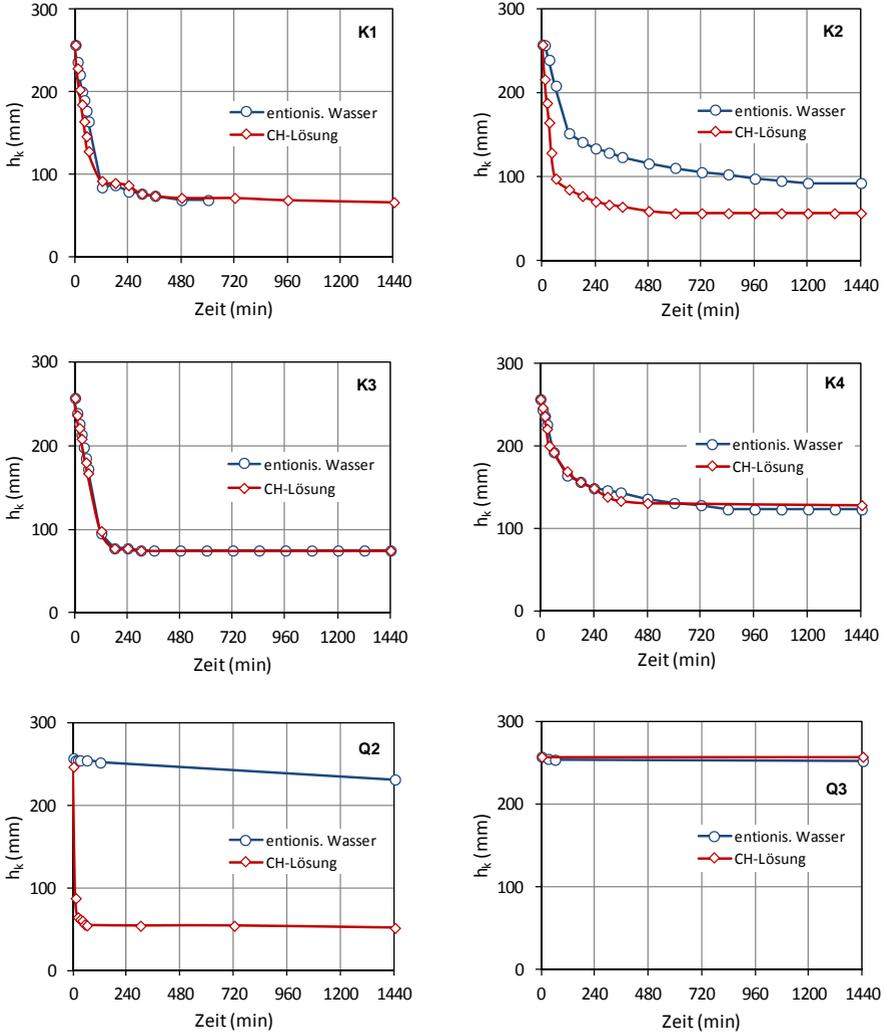


Abb. A-11: Sedimentationsverhalten von Kreide-, Kalksteinmehl- und Quarzmehlsuspensionen

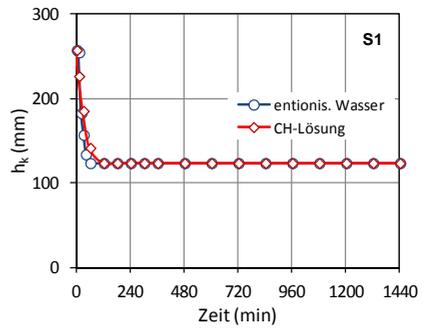
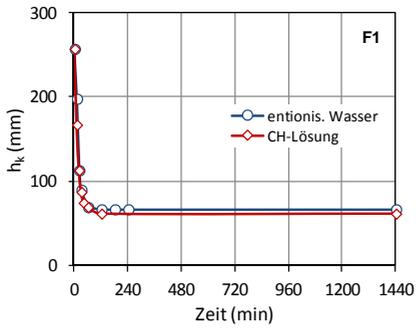
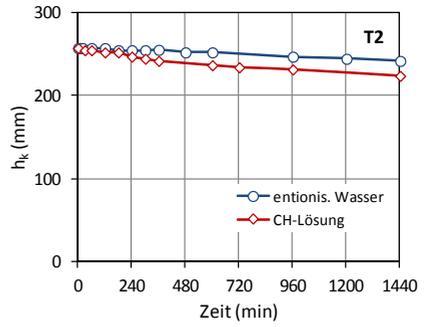
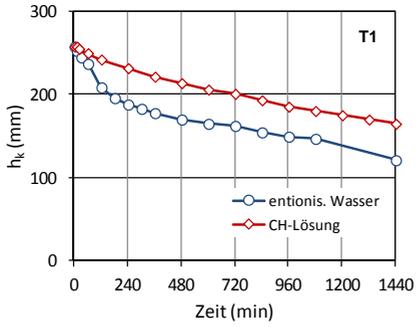


Abb. A-12: Sedimentationsverhalten von Tonmehl-, Flugasche- und Silikastaubsuspensionen

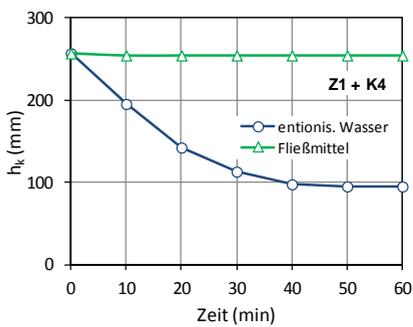
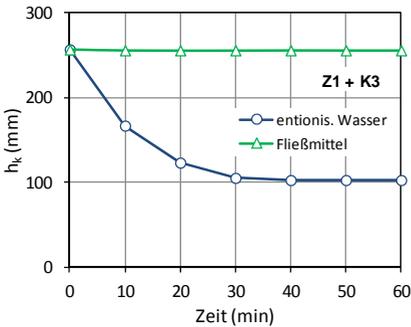
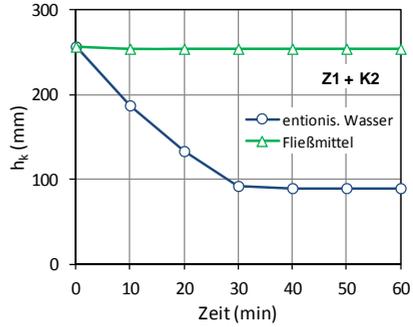
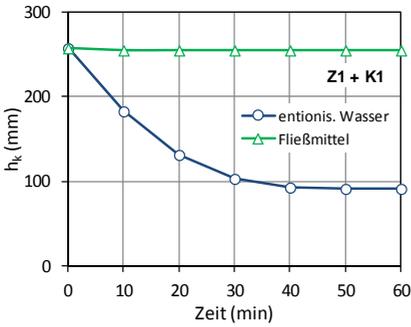
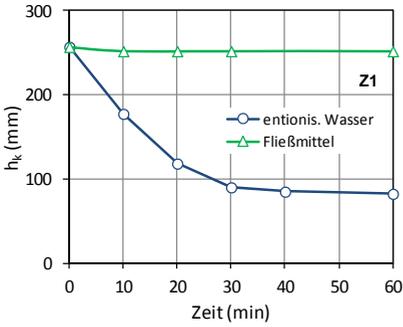


Abb. A-13: Sedimentationsverhalten der reinen Zementsuspension sowie von Zementsuspensionen mit Kreide- und Kalksteinmehlzusatz

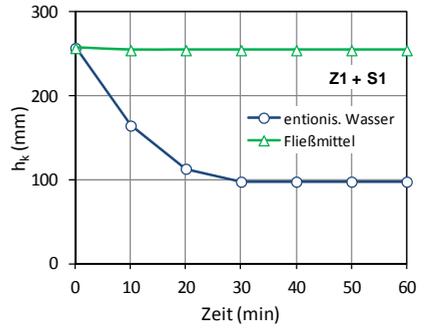
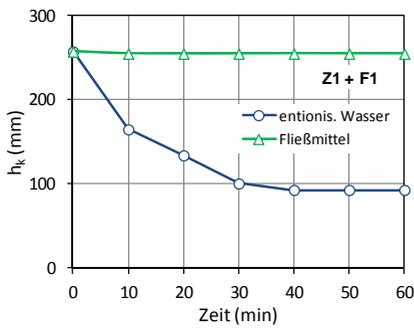
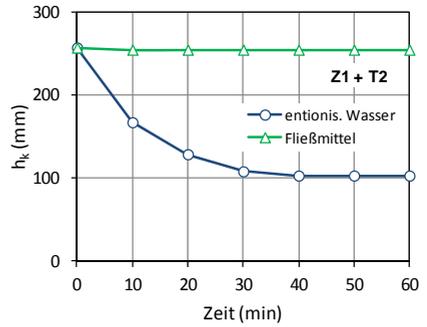
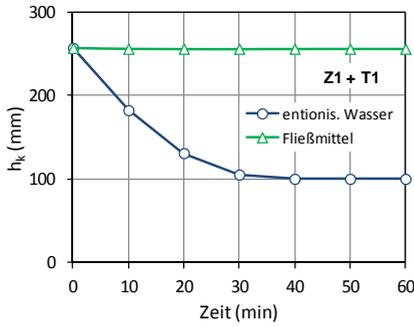
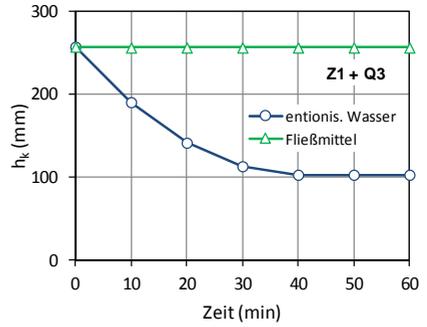
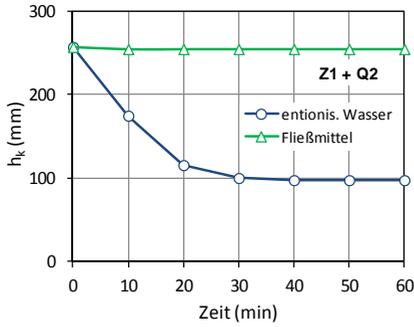
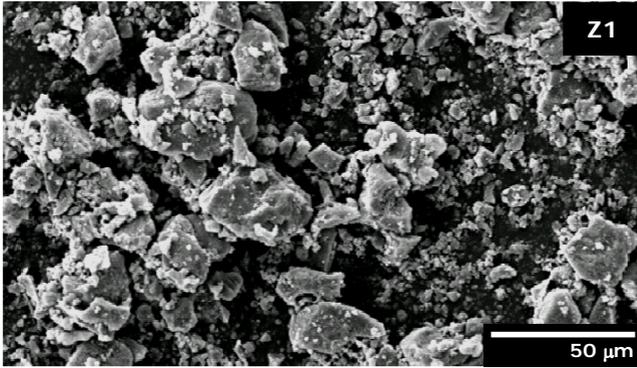
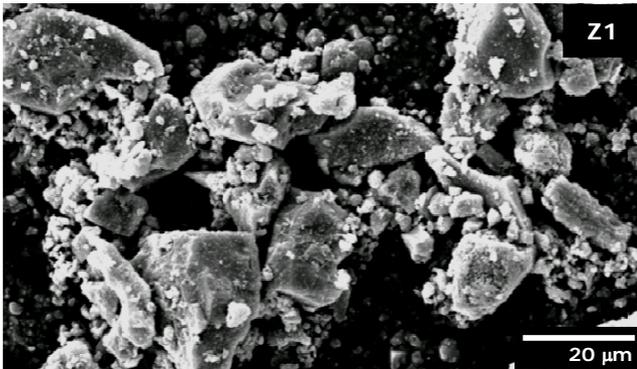


Abb. A-14: Sedimentationsverhalten von Zementsuspensionen mit Quarzmehl-, Tonmehl-, Flugasche- und Silikastaubzusatz

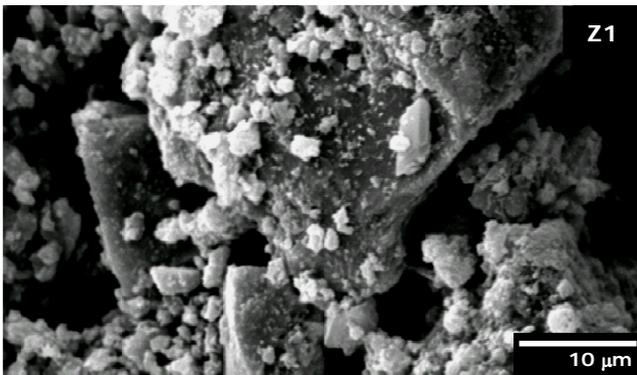
Anhang 4-C Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Feinstoffleime



SE-Modus
20 kV
Bildbreite 220 μm

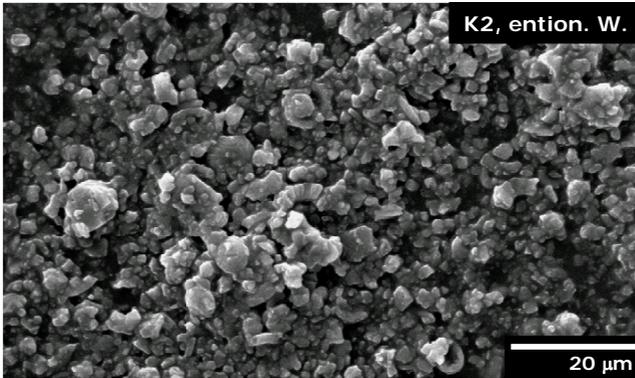


SE-Modus
20 kV
Bildbreite 112 μm

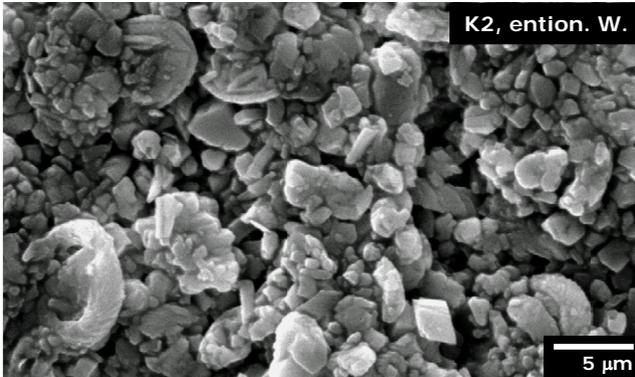


SE-Modus
20 kV
Bildbreite 45 μm

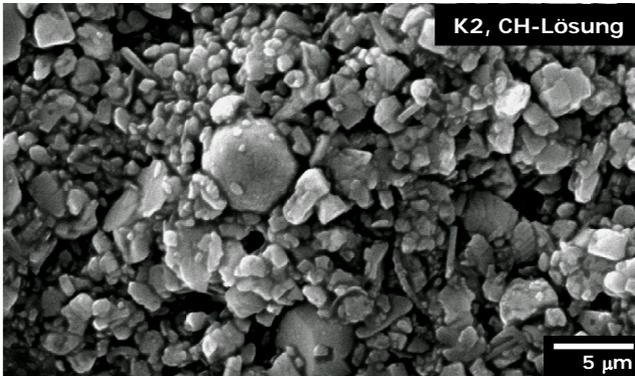
Abb. A-15: REM-Aufnahmen der Zementpartikel in entionisiertem Wasser



SE-Modus
20 kV
Bildbreite 100 μm

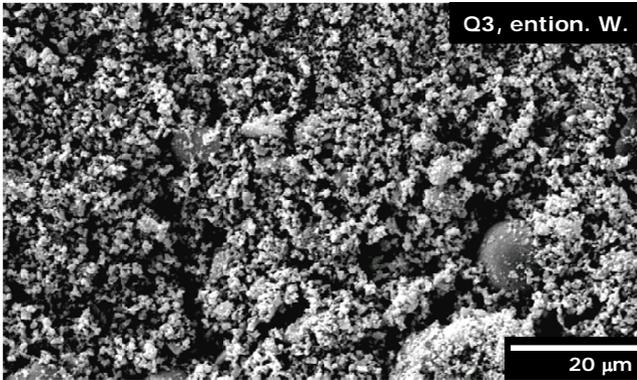


SE-Modus
20 kV
Bildbreite 40 μm

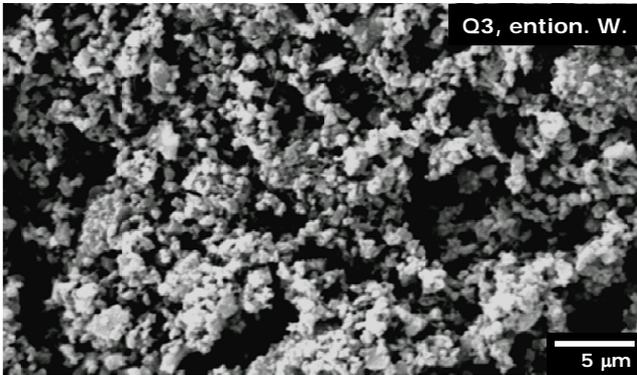


SE-Modus
20 kV
Bildbreite 40 μm

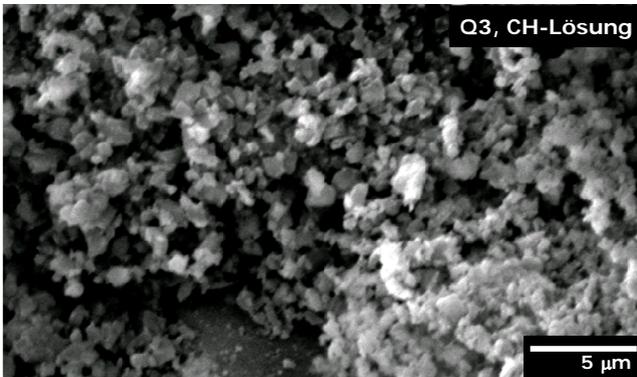
Abb. A-16: REM-Aufnahmen der K2-Partikel in entionisiertem Wasser und in CH-Lösung



SE-Modus
20 kV
Bildbreite 100 μm

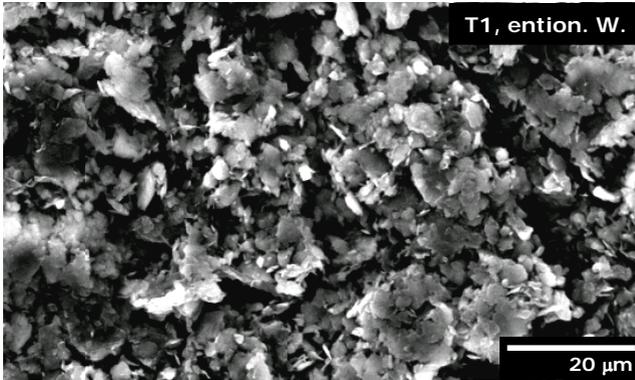


SE-Modus
20 kV
Bildbreite 40 μm

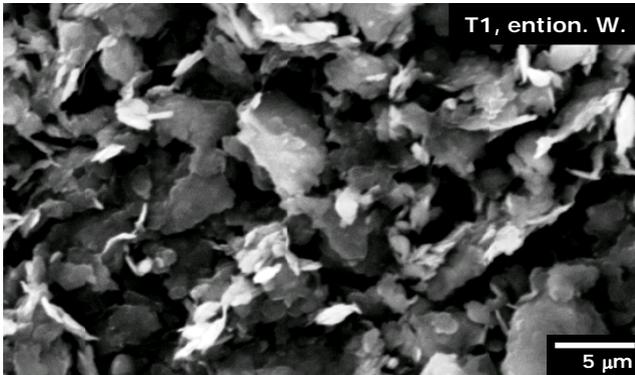


SE-Modus
20 kV
Bildbreite 30 μm

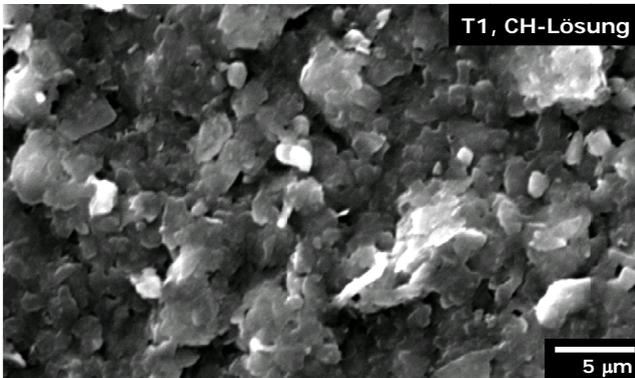
Abb. A-17: REM-Aufnahmen der Q3-Partikel in entionisiertem Wasser und in CH-Lösung



SE-Modus
20 kV
Bildbreite 100 μm

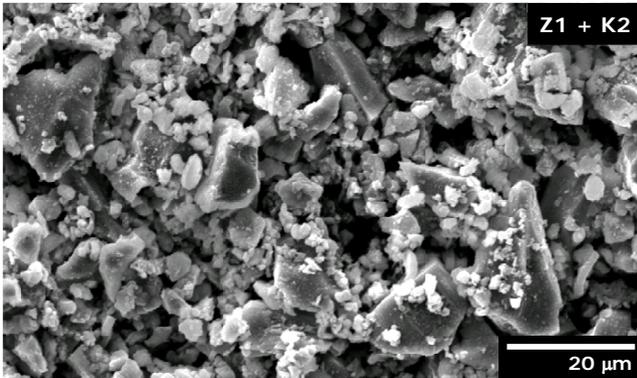


SE-Modus
20 kV
Bildbreite 40 μm

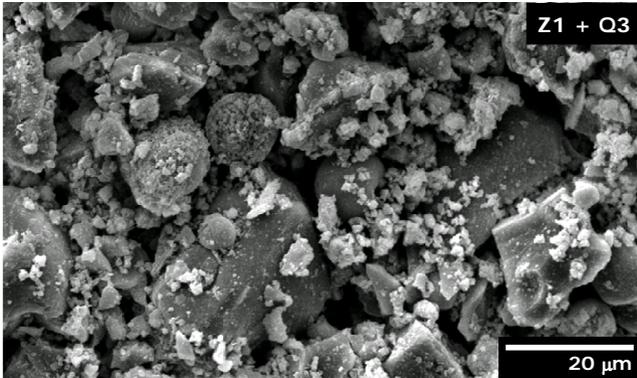


SE-Modus
20 kV
Bildbreite 40 μm

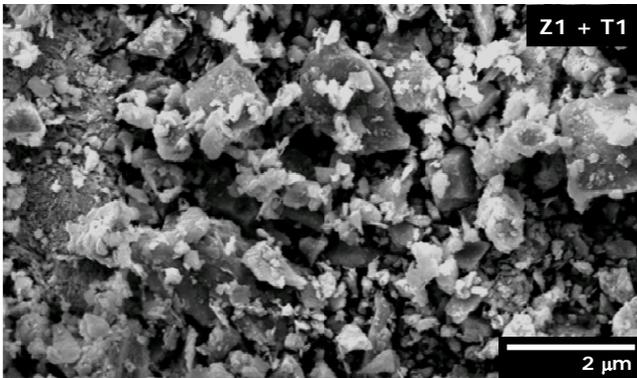
Abb. A-18: REM-Aufnahmen der T1-Partikel in entionisiertem Wasser und in CH-Lösung



SE-Modus
20 kV
Bildbreite 100 µm



SE-Modus
20 kV
Bildbreite 100 µm



SE-Modus
20 kV
Bildbreite 56 µm

Abb. A-19: REM-Aufnahmen der Zusatzstoff-/Zementsuspensionen mit K2, Q3 und T1

Anhang 5 Ergebnisse zur Hydratationskinetik

Anhang 5-A Verlauf der Reaktionsraten und der Hydratationsgrade bei 20 °C (quasi-isotherme Kalorimetrie)

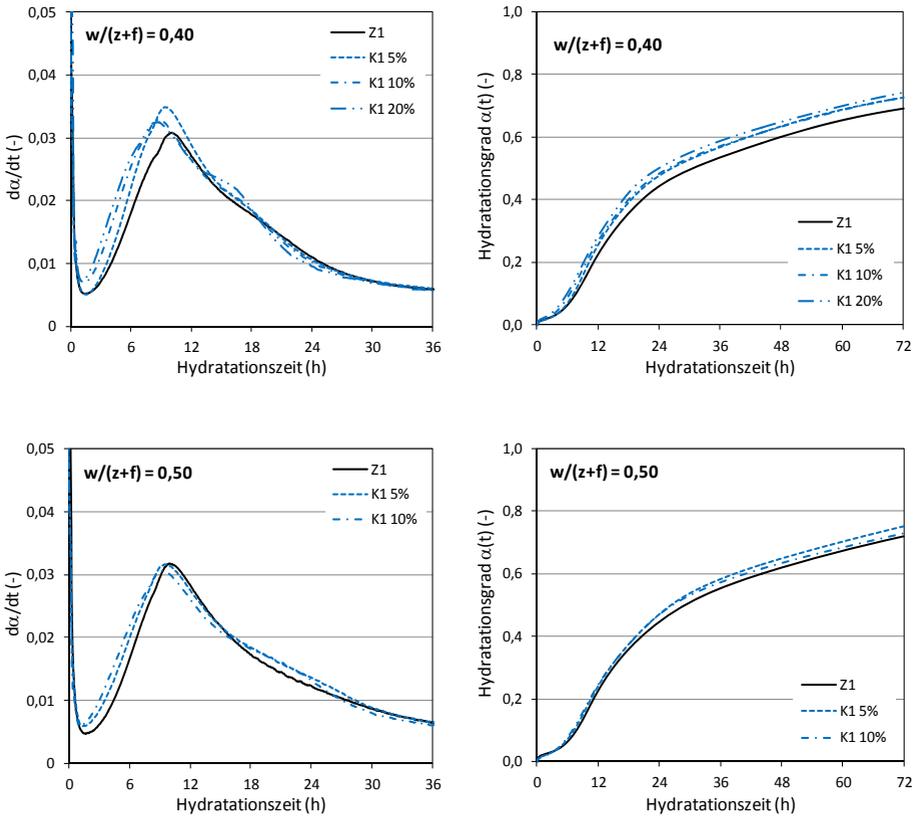


Abb. A-20: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit K1 aus quasi-isothermer Kalorimetrie bei 20 °C

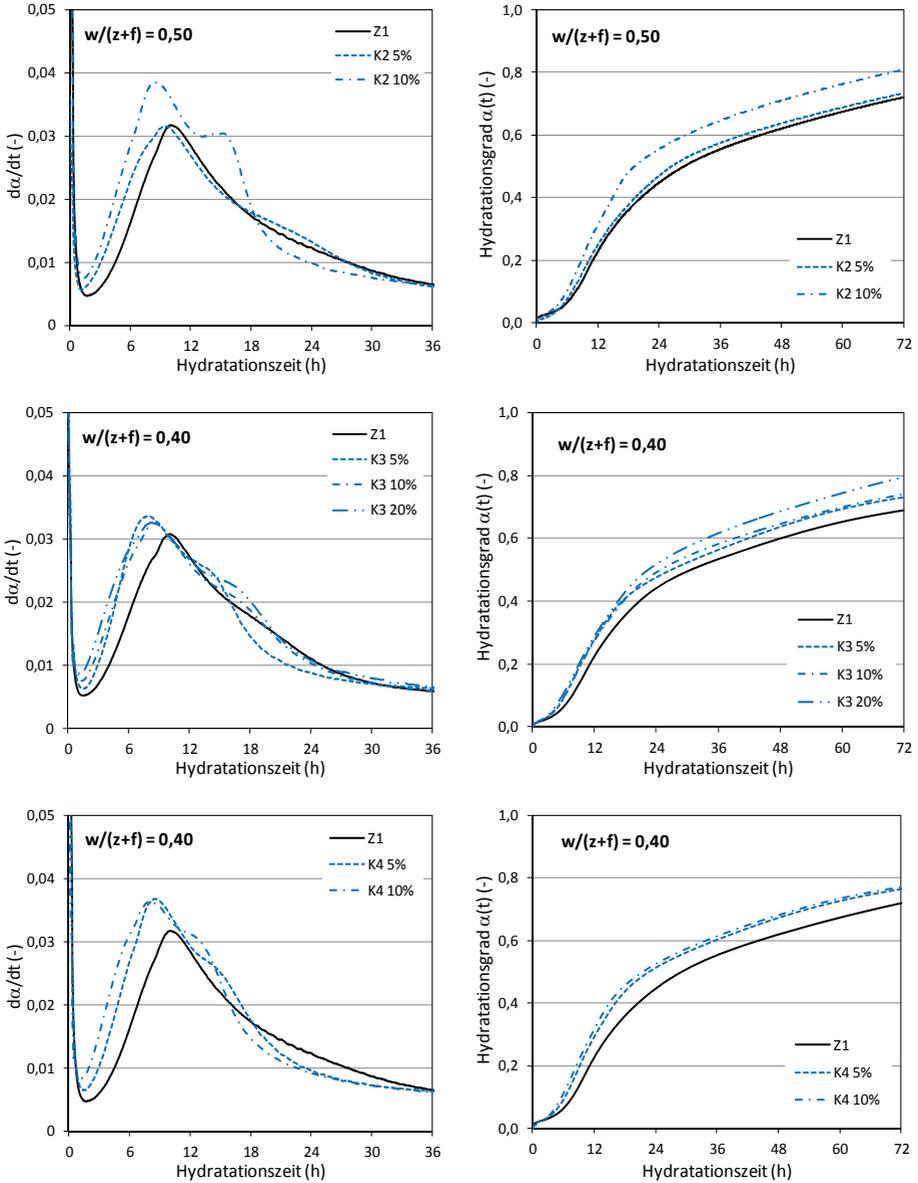


Abb. A-21: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit K2, K3 und K4 aus quasi-isothermer Kalorimetrie bei 20 °C

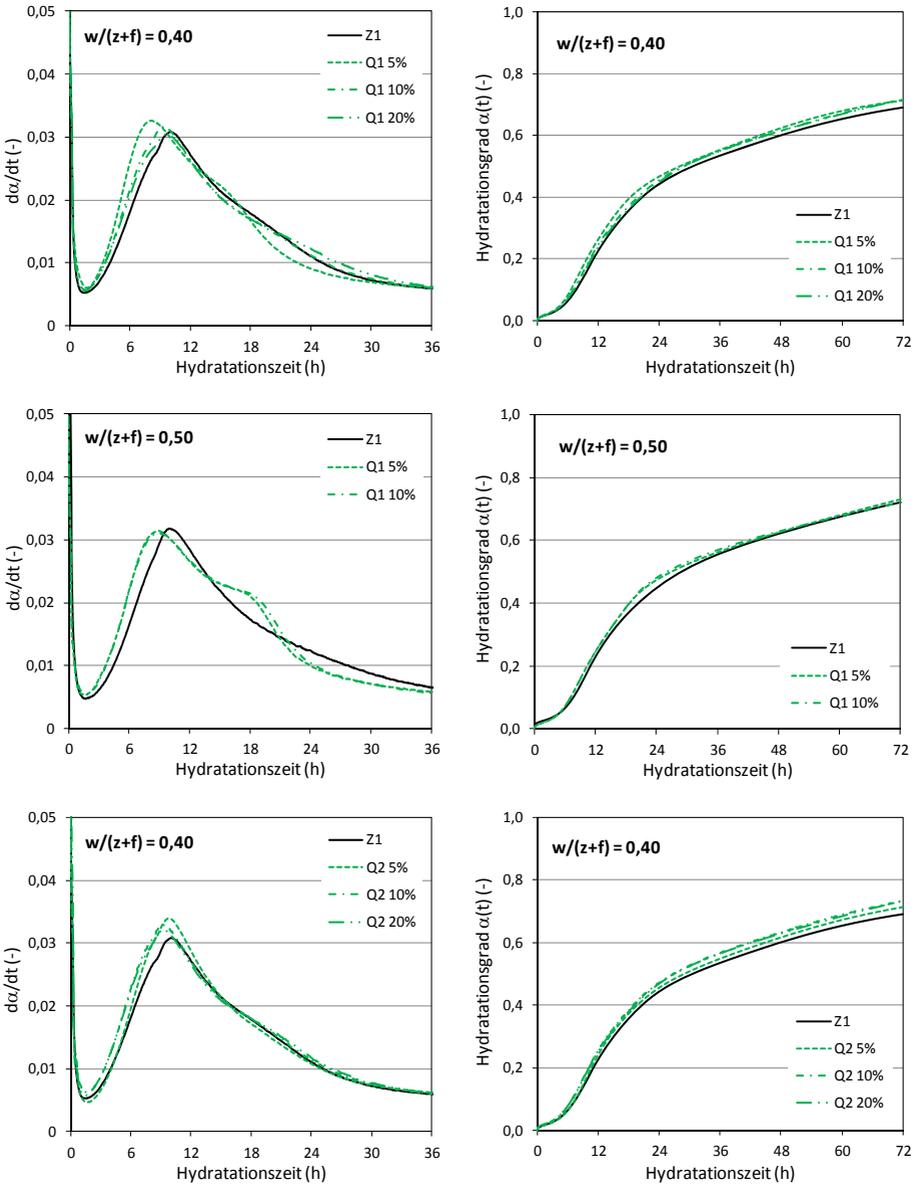


Abb. A-22: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit Q1 und Q2 aus quasi-isothermer Kalorimetrie bei 20 °C

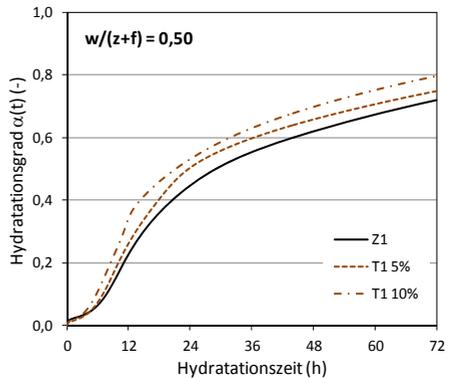
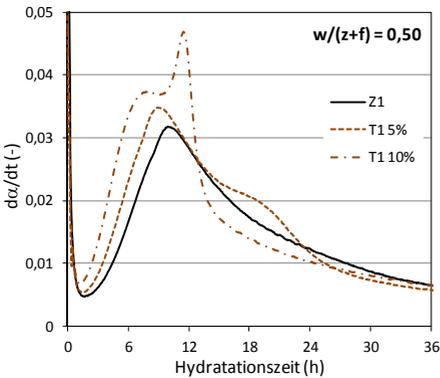
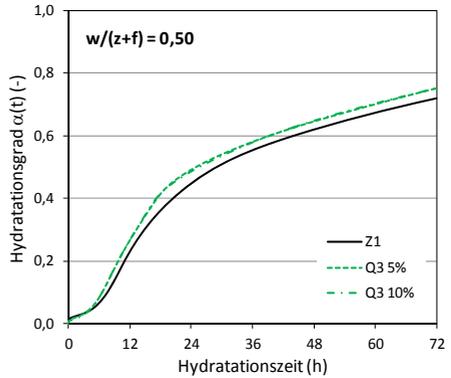
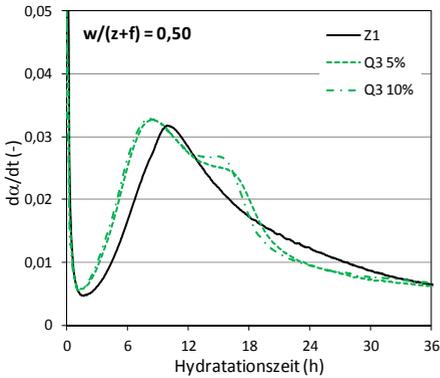
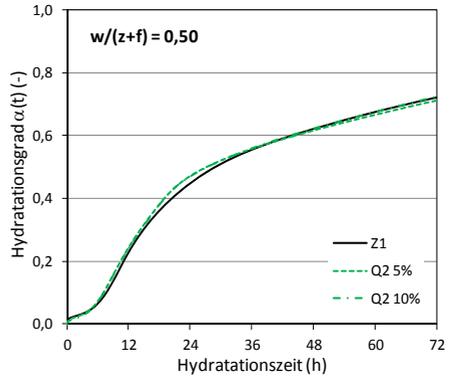
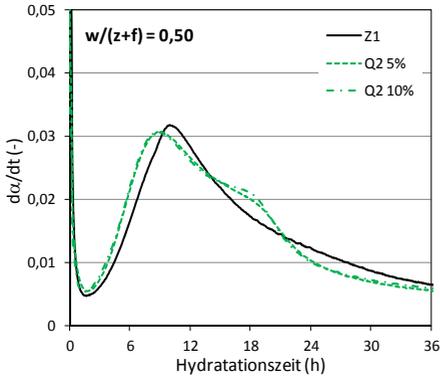


Abb. A-23: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit Q2, Q3 und T1 aus quasi-isothermer Kalorimetrie bei 20 °C

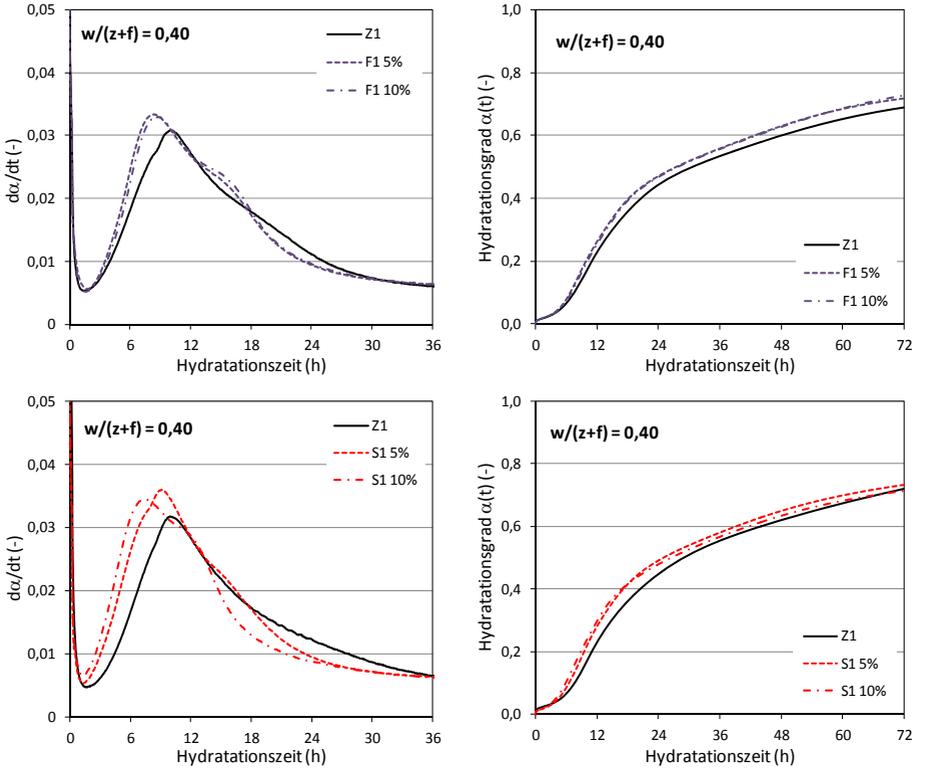


Abb. A-24: Reaktionsrate und Hydratationsgrad von Zementstein mit F1 und S1 aus quasi-isothermer Kalorimetrie bei 20 °C

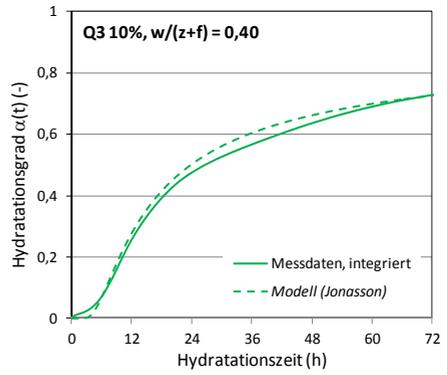
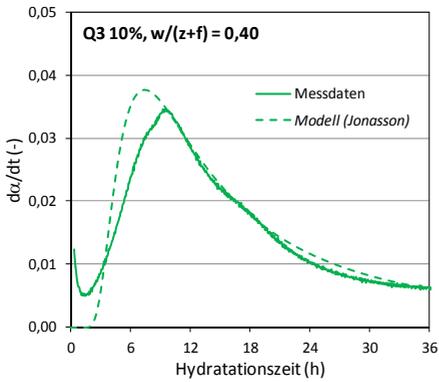
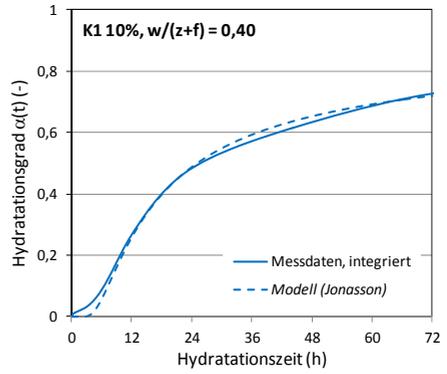
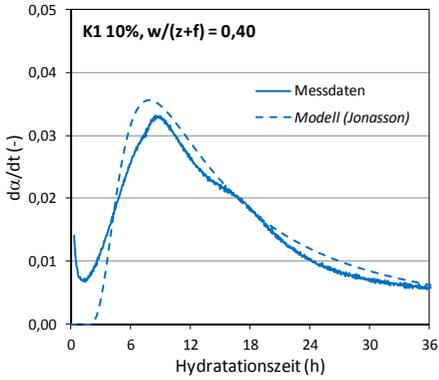
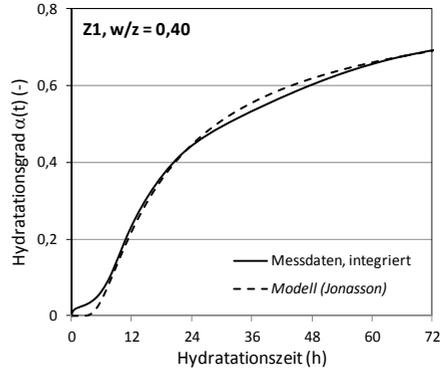
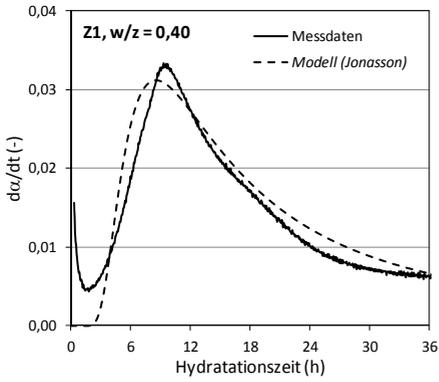


Abb. A-25: Anpassung der Reaktionsrate und des Hydratationsgrades mit der Jonasson-Funktion

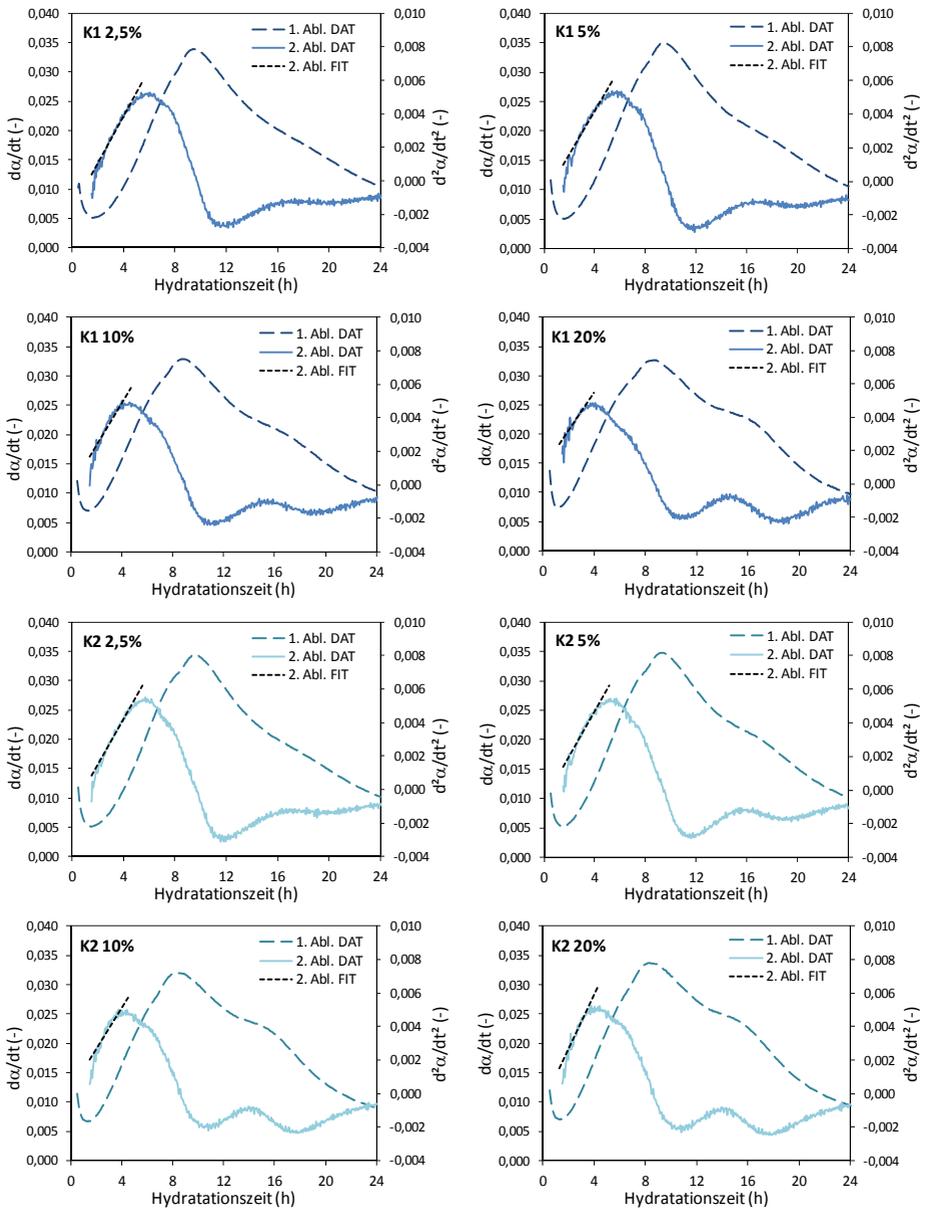


Abb. A-26: 1. und 2. Ableitung des Hydratationsgrades für Zementsteine mit K1 und K2

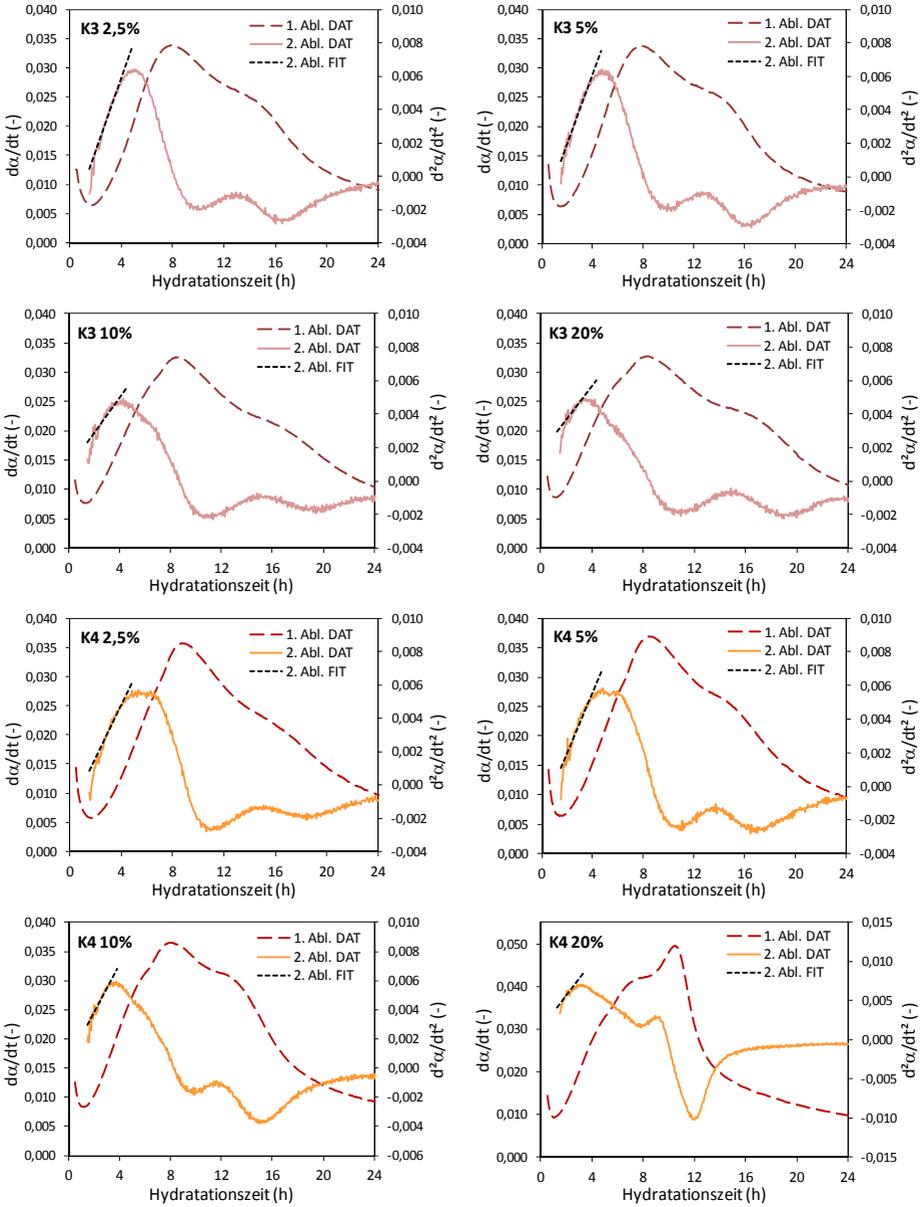


Abb. A-27: 1. und 2. Ableitung des Hydratationsgrades für Zementsteine mit K3 und K4

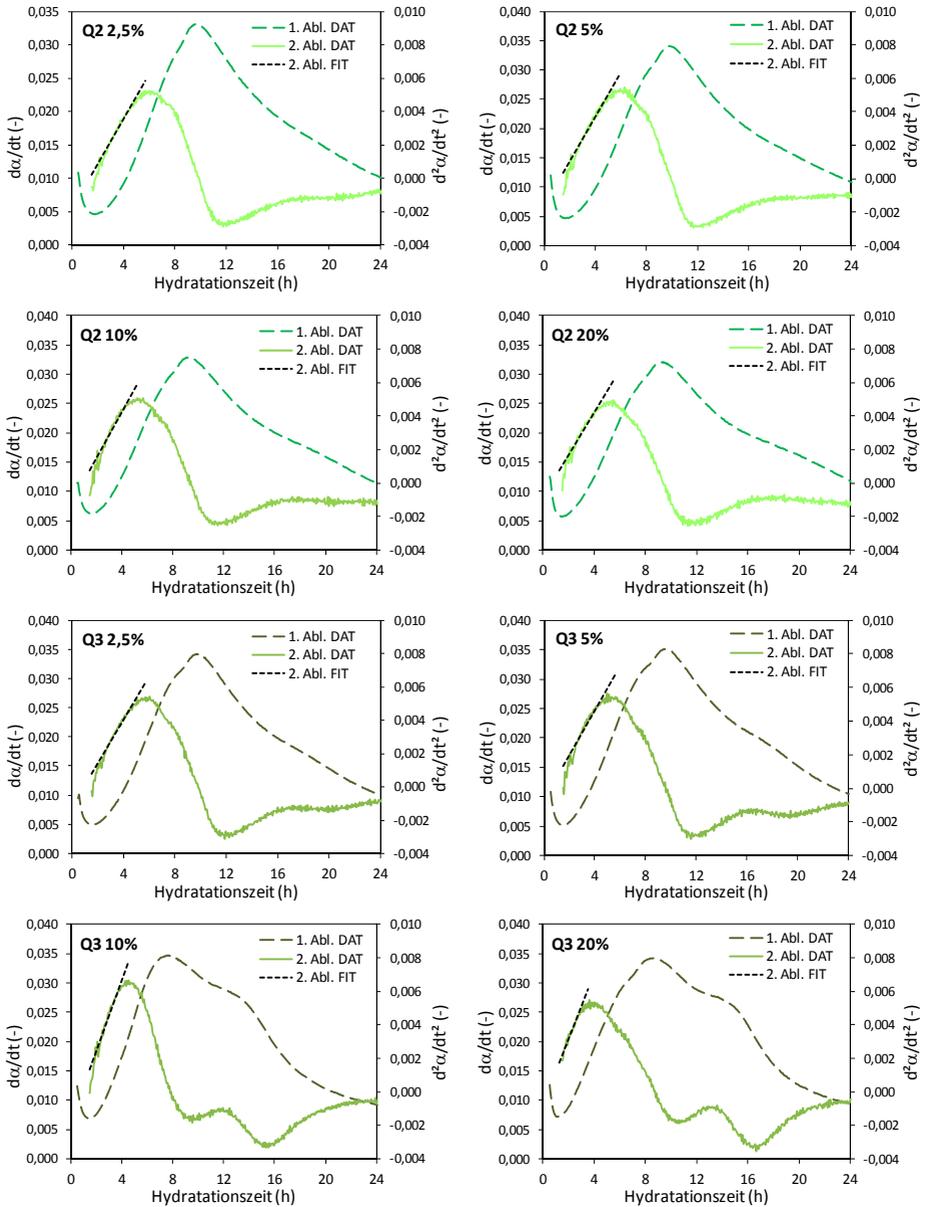


Abb. A-28: 1. und 2. Ableitung des Hydratationsgrades für Zementsteine mit Q2 und Q3

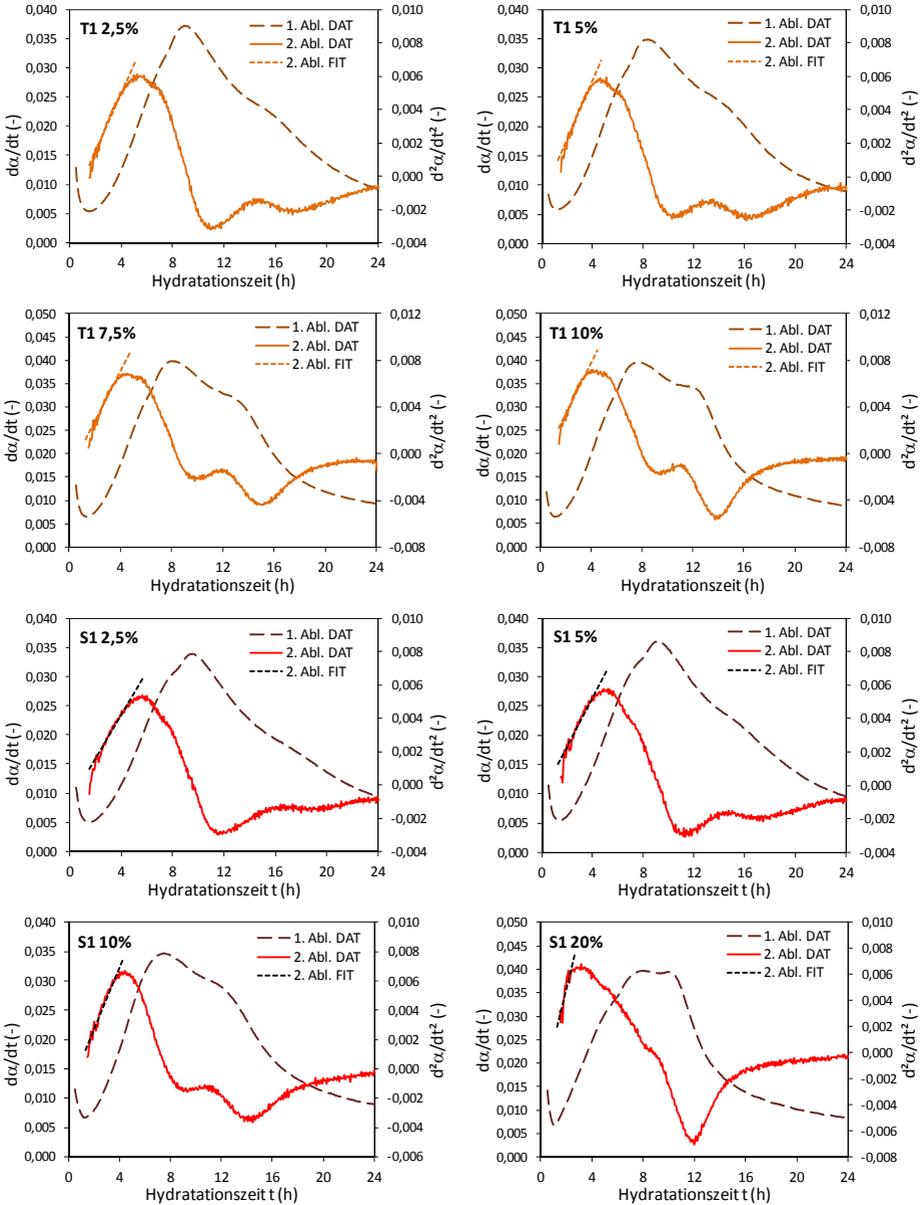


Abb. A-29: 1. und 2. Ableitung des Hydratationsgrades für Zementsteine mit T1 und S1

Anhang 5-B: Menge des nicht verdampfenden Wassers (aus Glühversuchen) und daraus ermittelter Verlauf der Hydratationsgrade bei 20 °C

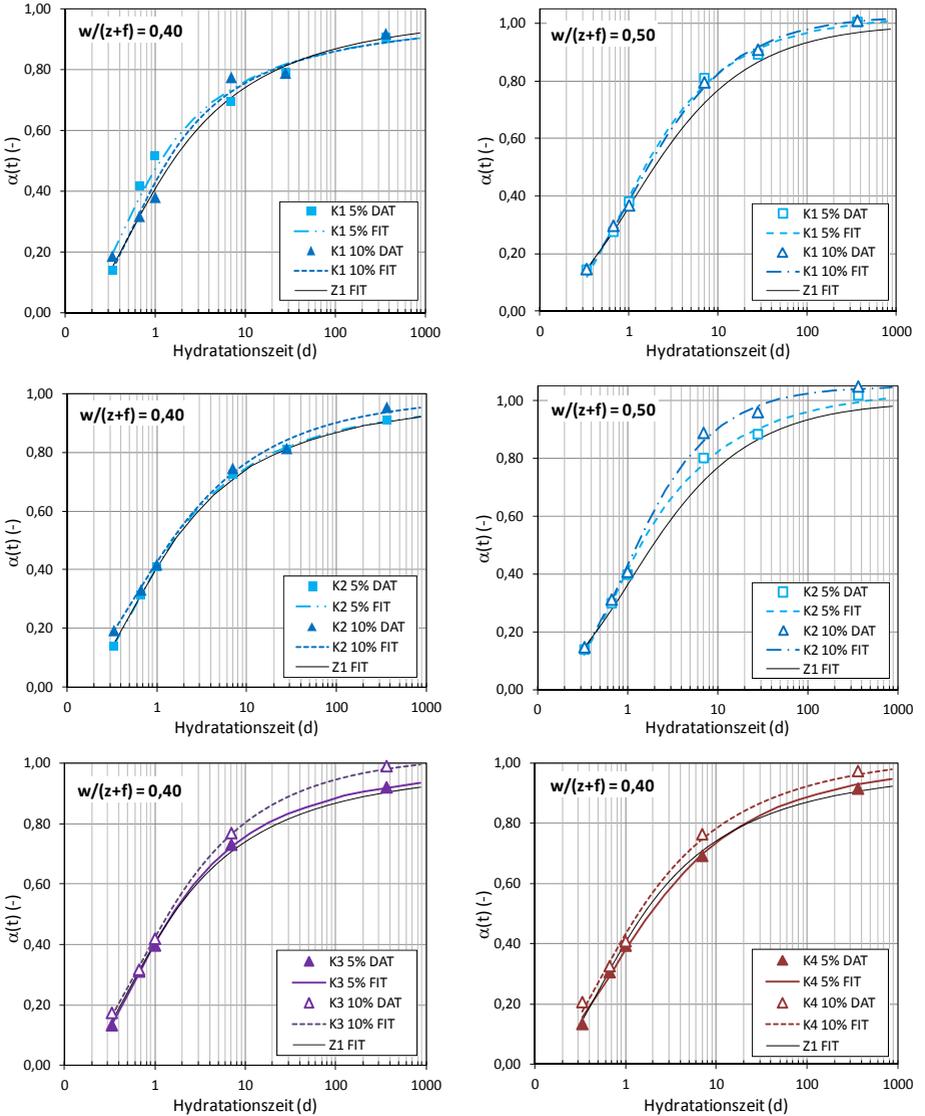


Abb. A-30: Hydratationsgradientwicklung aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers

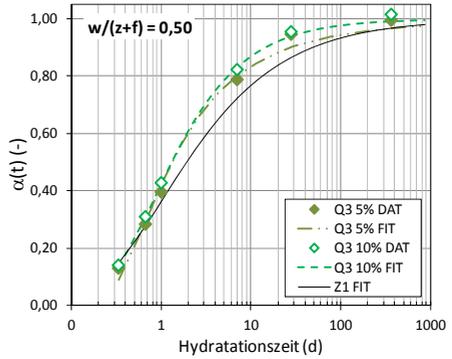
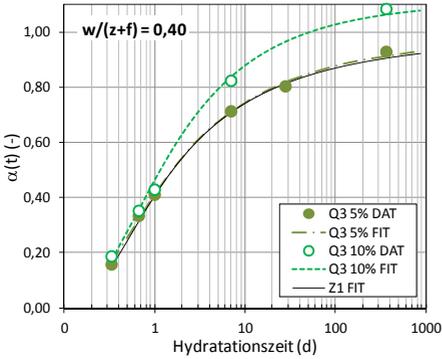
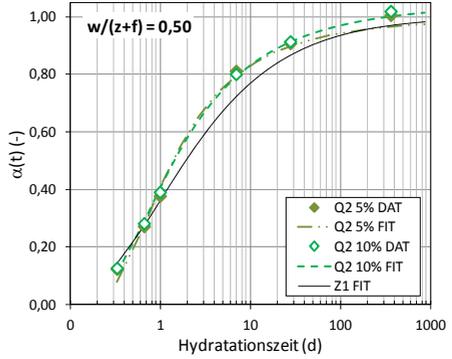
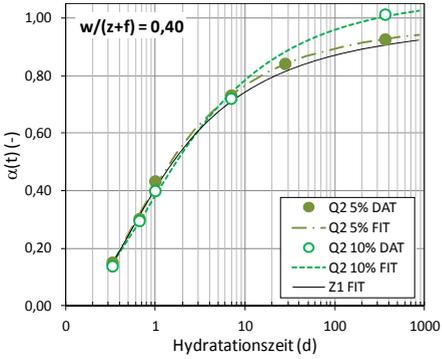
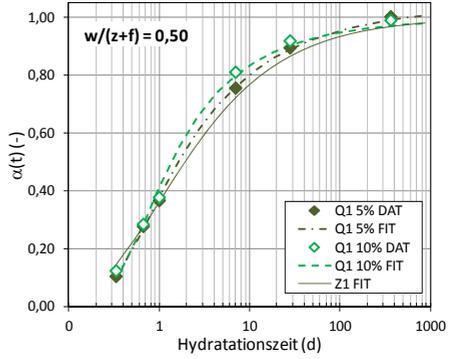
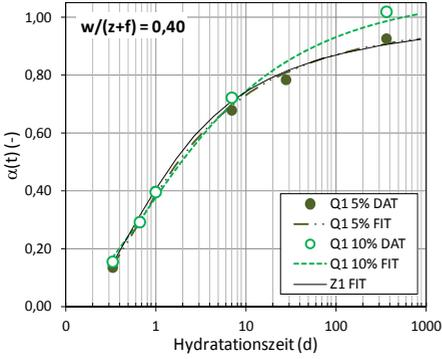


Abb. A-30: Hydratationsgradiententwicklung aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers (Fortsetzung 1)

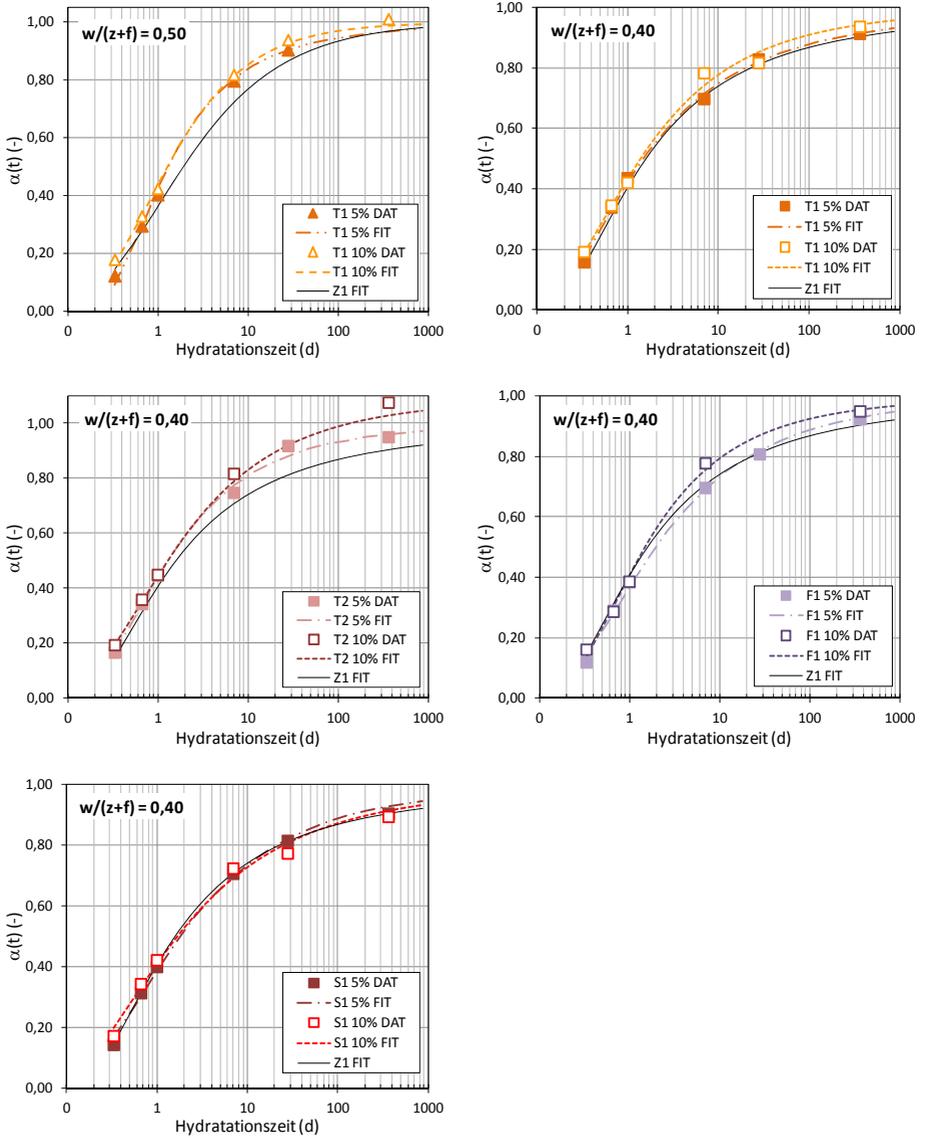


Abb. A-30: Hydratationsgradiententwicklung aus der Menge des nicht verdampfenden Wassers (Fortsetzung 2)

Anhang 5-C Anpassung der $d\alpha/dt$ -Kurven mit den Modellfunktionen nach *JMAK* und *Jander*

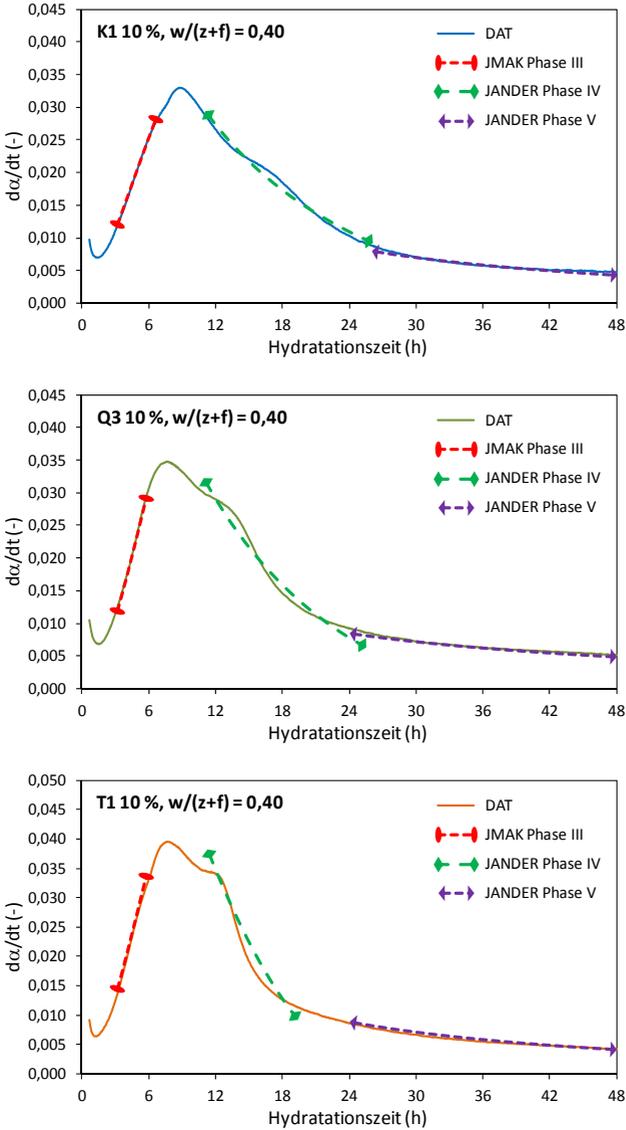


Abb. A-31: Anpassung der Reaktionsrate mit der JMAK- und der Jander-Modellfunktion

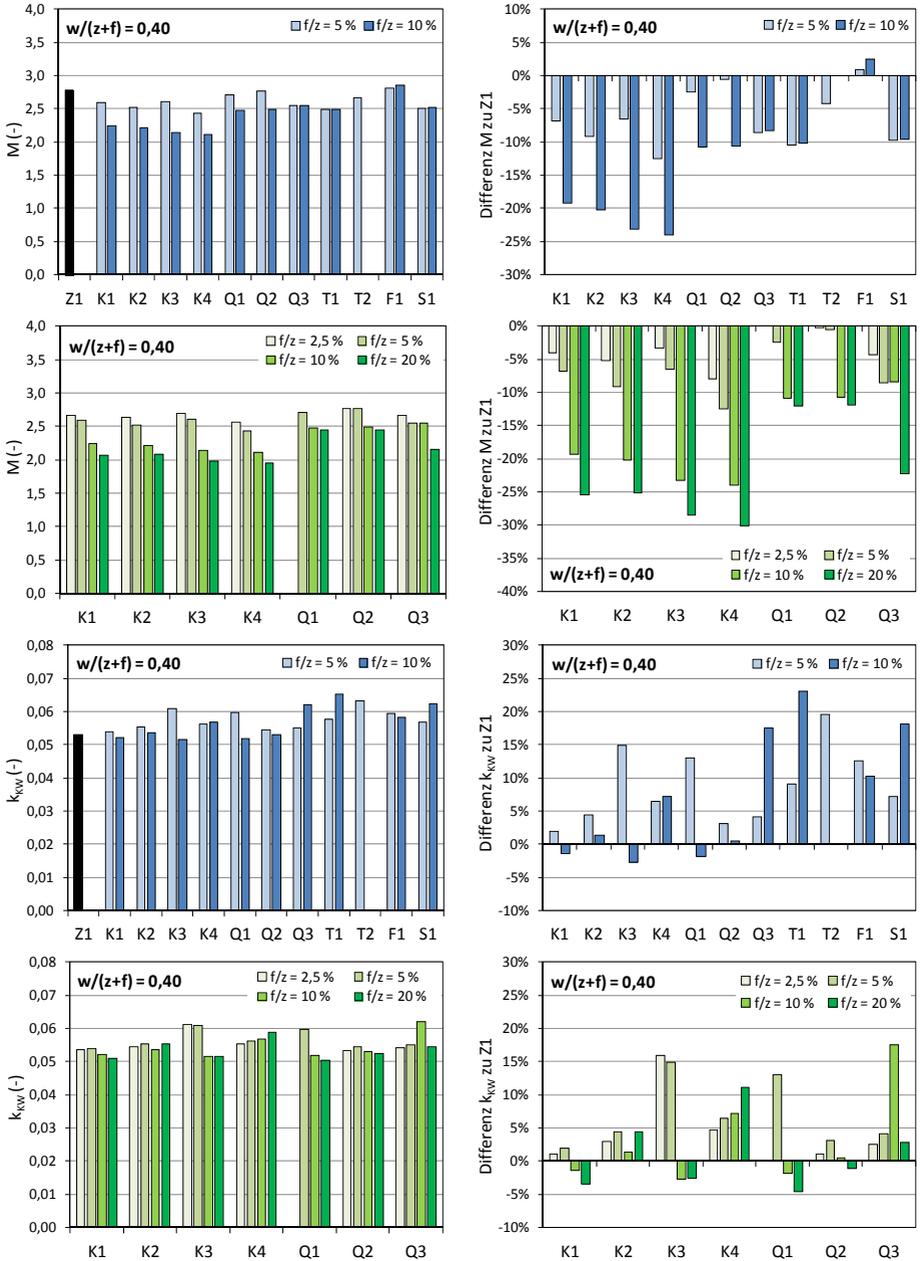


Abb. A-32: Anpassungsparameter M und k_{KW} (JMAK-Funktion)

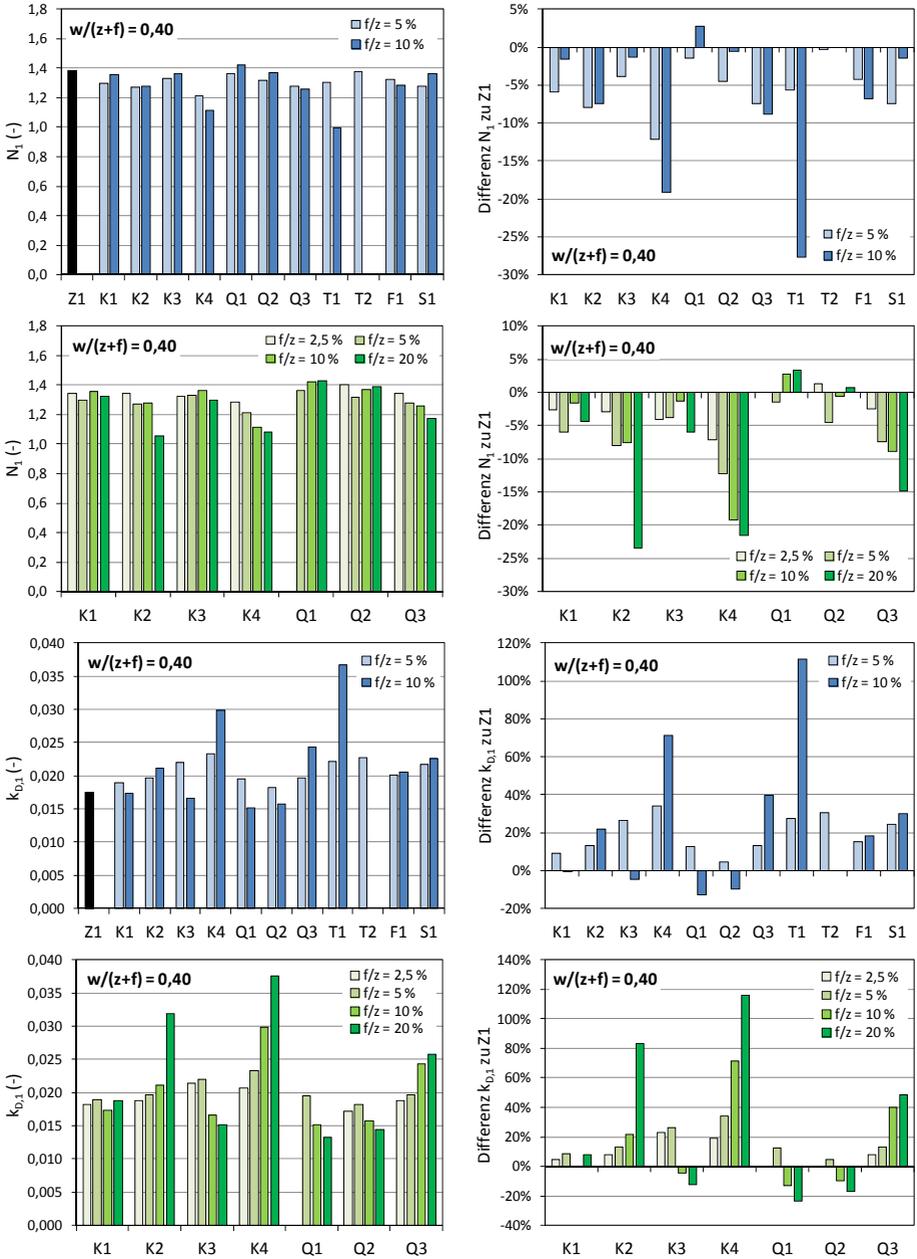


Abb. A-33: Anpassungsparameter N_1 und $k_{D,1}$ (Jander-Funktion, Phase IV)

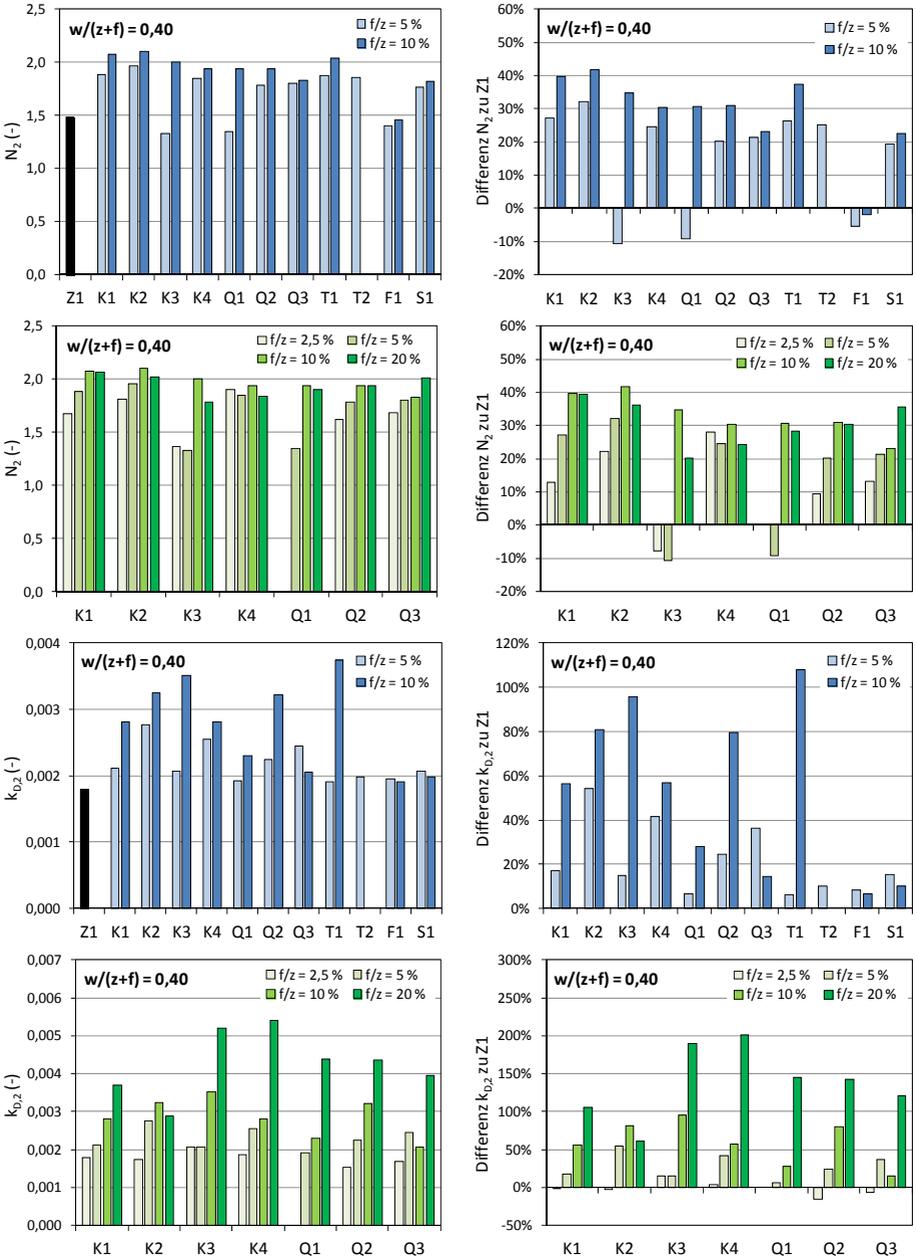


Abb. A-34: Anpassungsparameter N_2 und $k_{D,2}$ (Jander-Funktion, Phase V)

Anhang 6 Ergebnisse zur Gefügeentwicklung

Anhang 6-A Ergebnisse der Hg-Porosimetrieanalysen

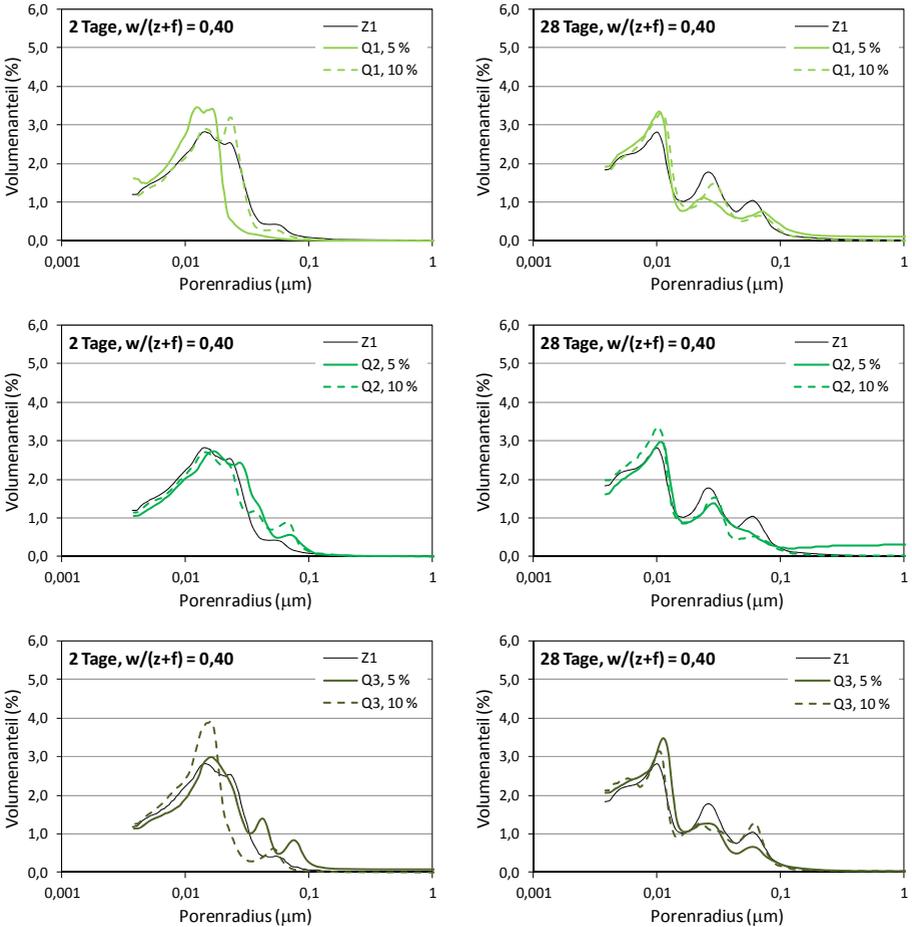


Abb. A-35: Porenradienverteilungen im Zementstein nach 2 und 28 Tagen

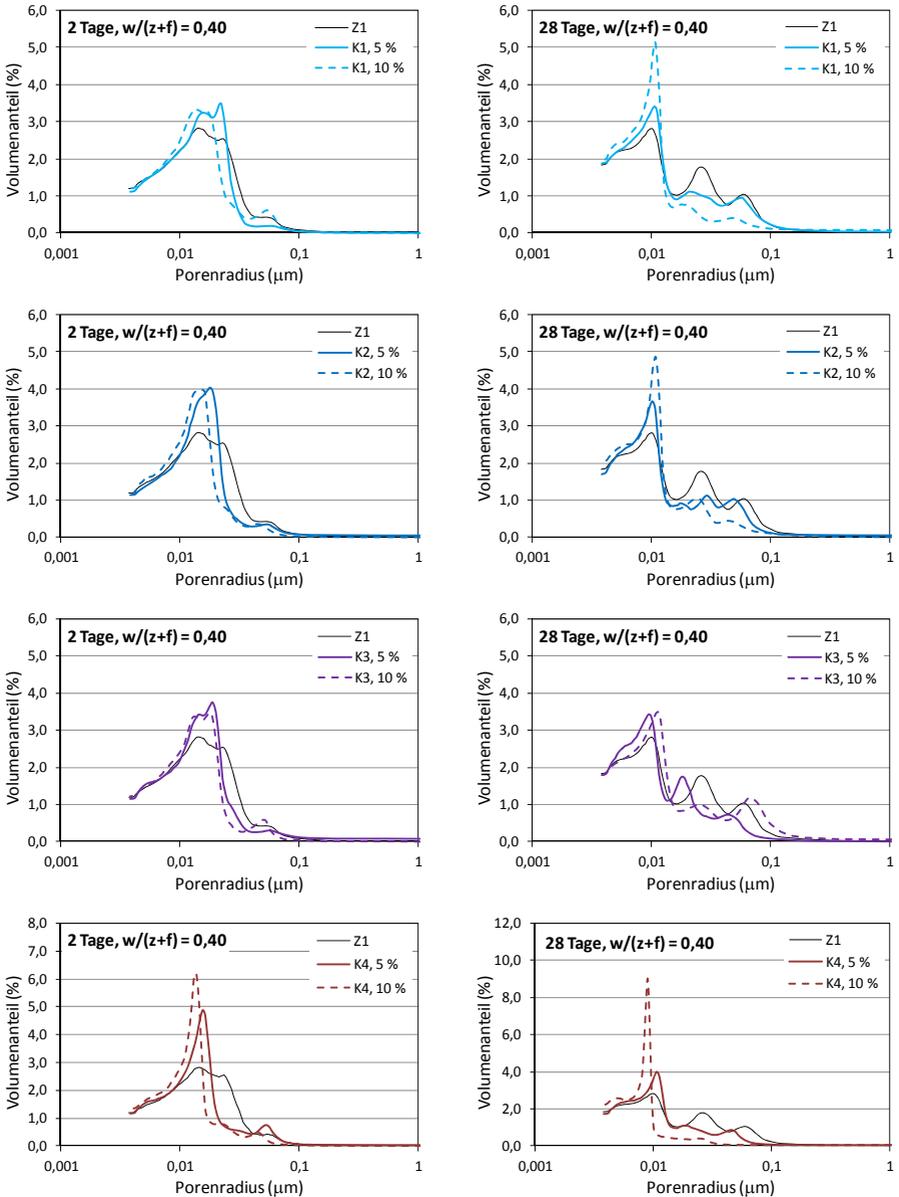


Abb. A-35: Porenradienverteilungen im Zementstein nach 2 und 28 Tagen (Fortsetzung 1)

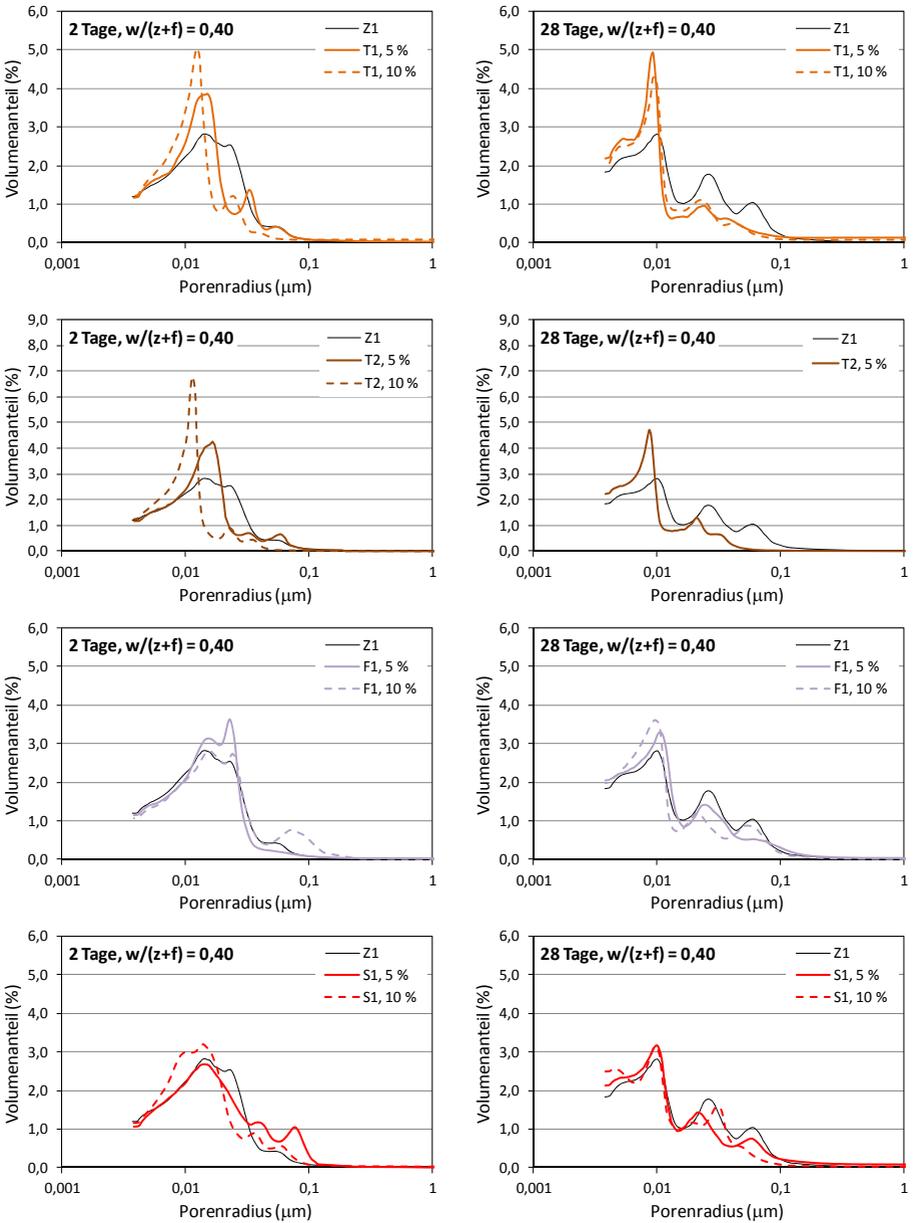


Abb. A-35: Porenradienverteilungen im Zementstein nach 2 und 28 Tagen (Fortsetzung 2)

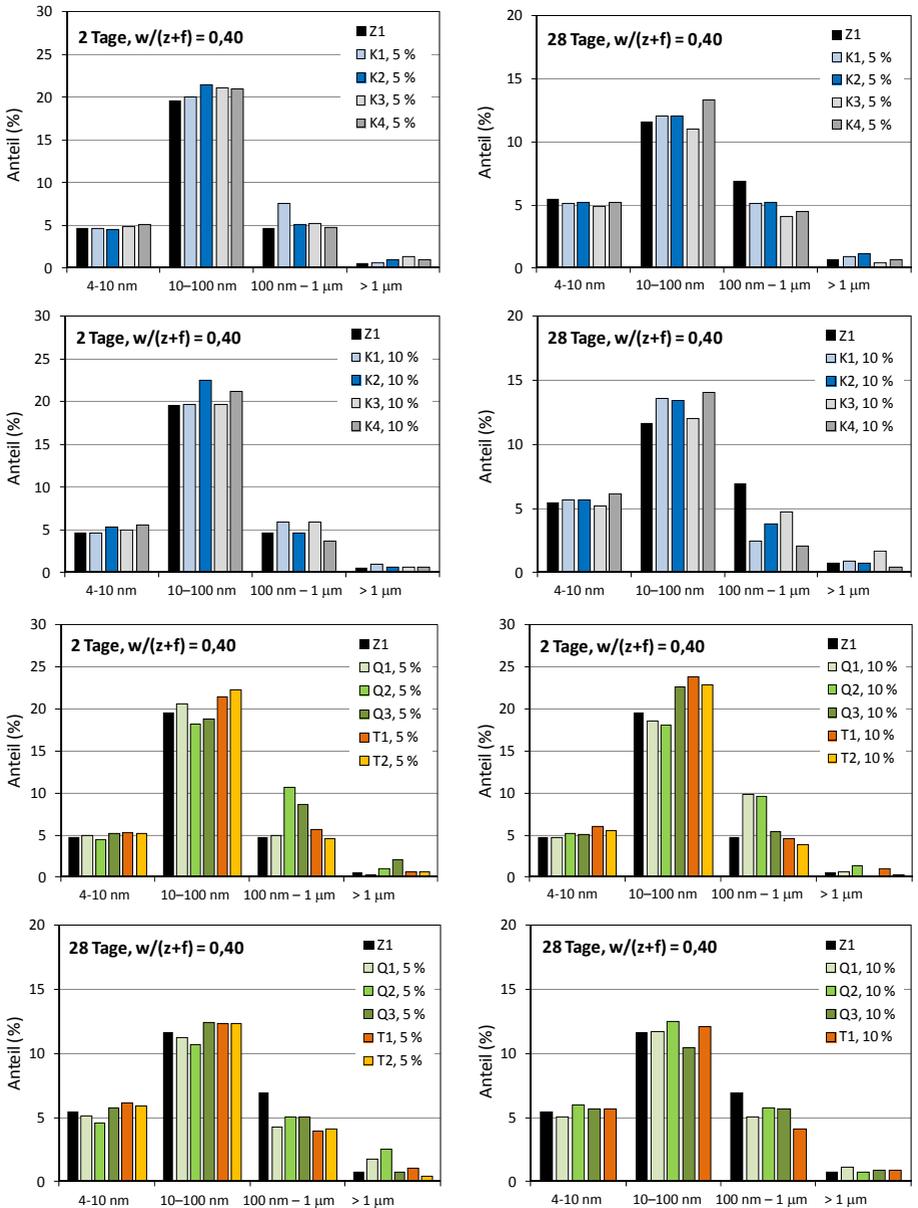


Abb. A-36: Porenanteile im Zementstein nach 2 und 28 Tagen

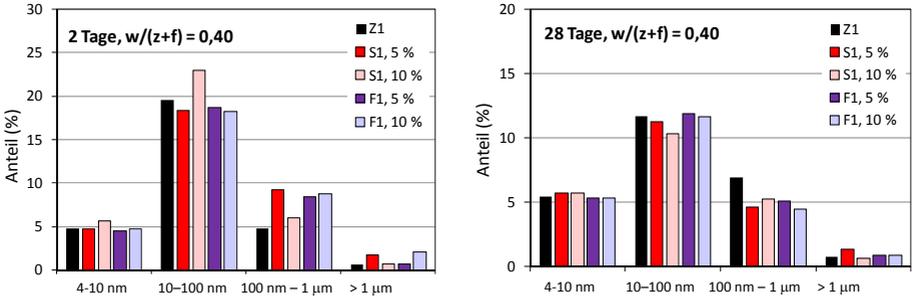


Abb. A-36: Porenanteile im Zementstein nach 2 und 28 Tagen (Fortsetzung)

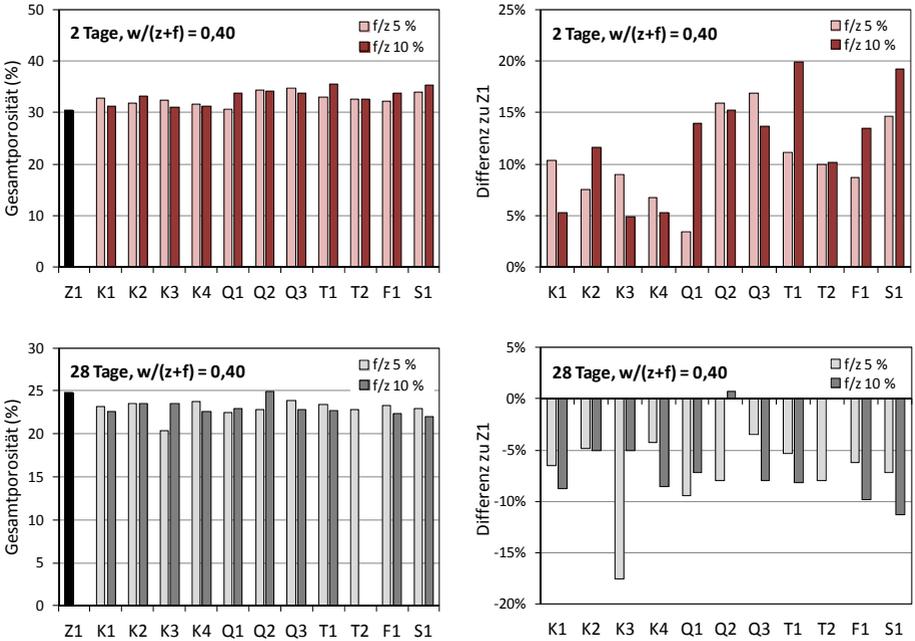


Abb. A-37: Gesamtporosität des Zementsteins nach 2 und 28 Tagen

Anhang 6-B Ergebnisse zur Festigkeit von Zementstein und Mörtel

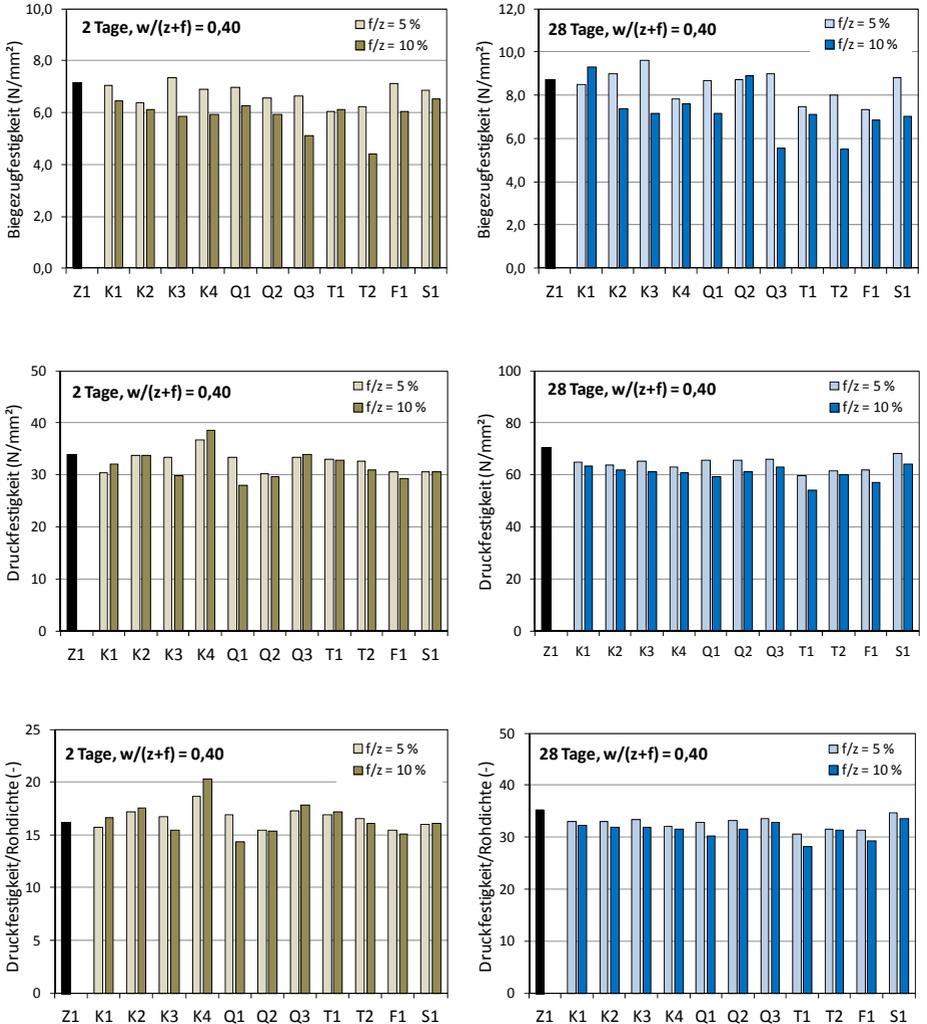


Abb. A-38: Biegezug- und Druckfestigkeit von Zementstein nach 2 und 28 Tagen und Druckfestigkeit/Rohdichte-Verhältnis nach 28 Tagen

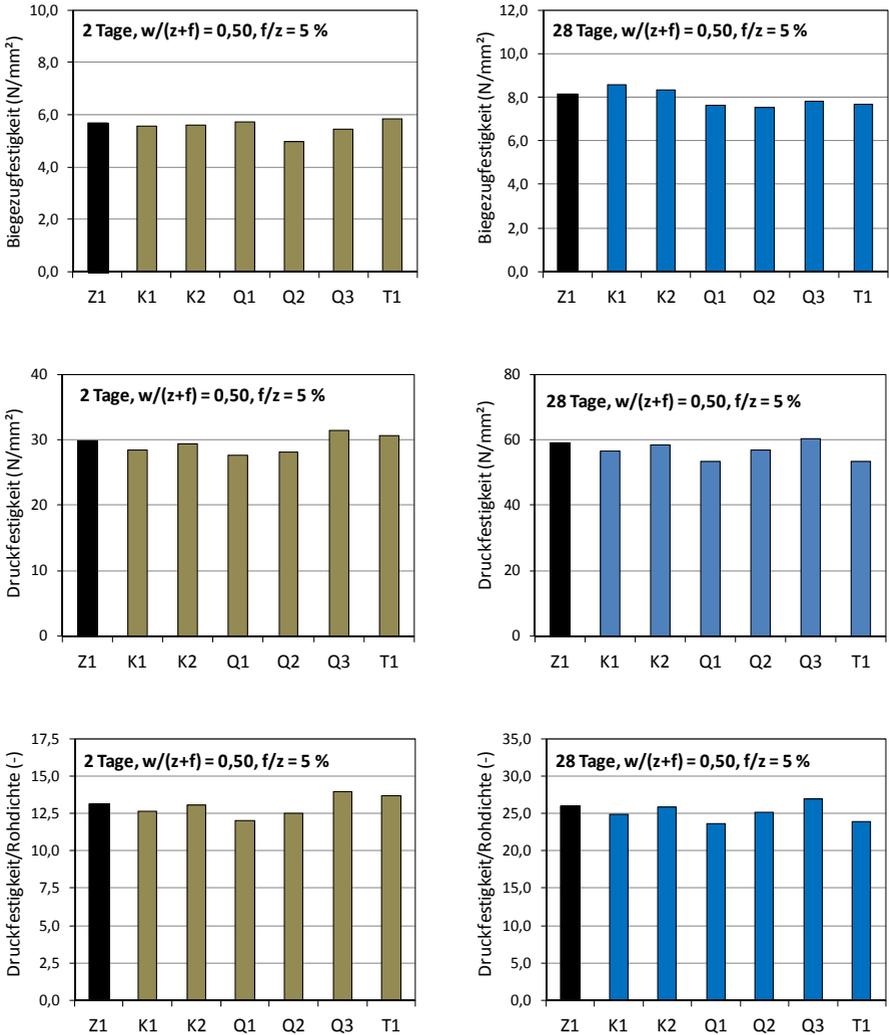


Abb. A-39: Biegezug- und Druckfestigkeit sowie Druckfestigkeit/Rohdichte-Verhältnis von Mörtel nach 2 und 28 Tagen

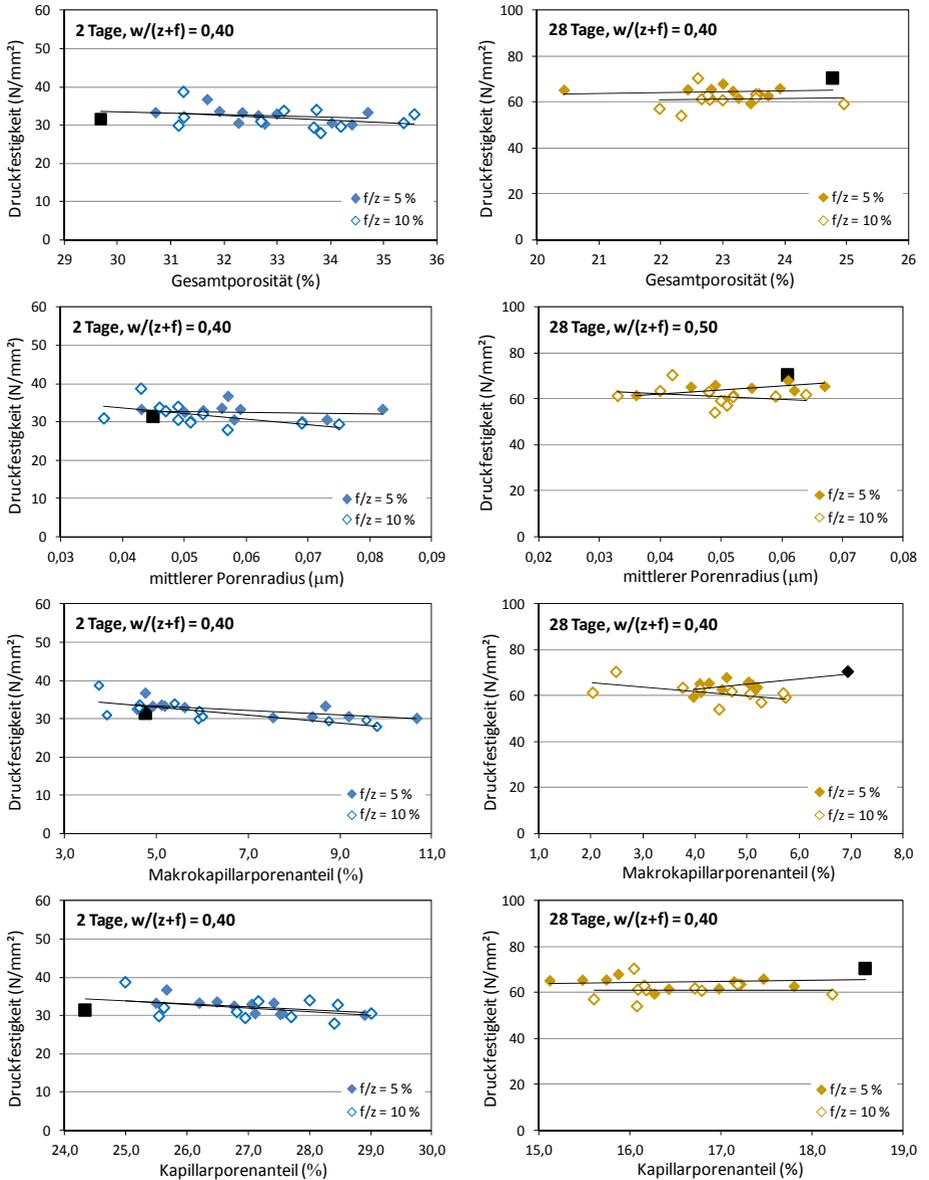
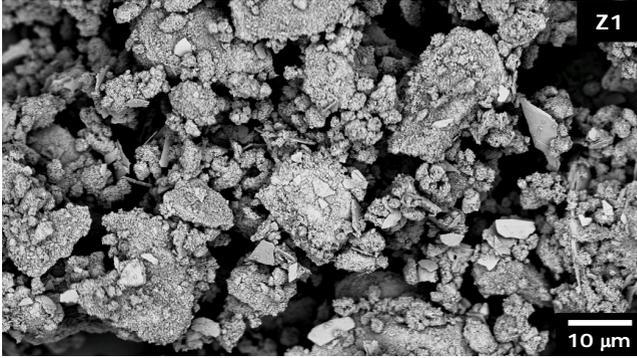
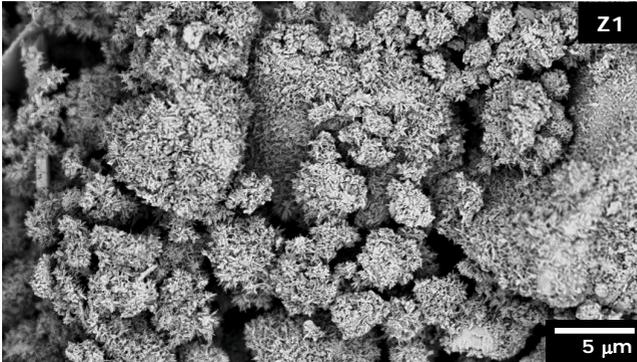


Abb. A-40: Zusammenhang zwischen der Zementsteindruckfestigkeit nach 2 und 28 Tagen und verschiedenen Porositätsparametern

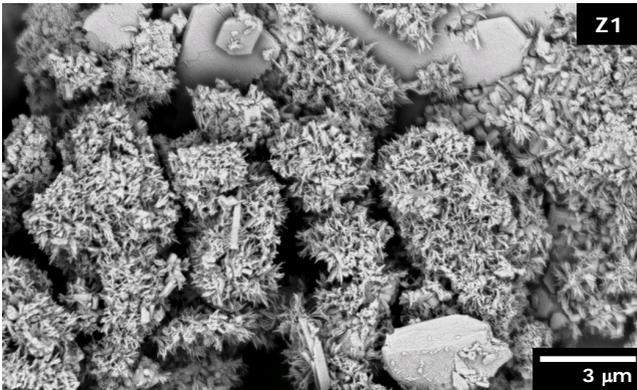
Anhang 6-C REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges nach 8 Stunden



COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 100 μm



COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 40 μm

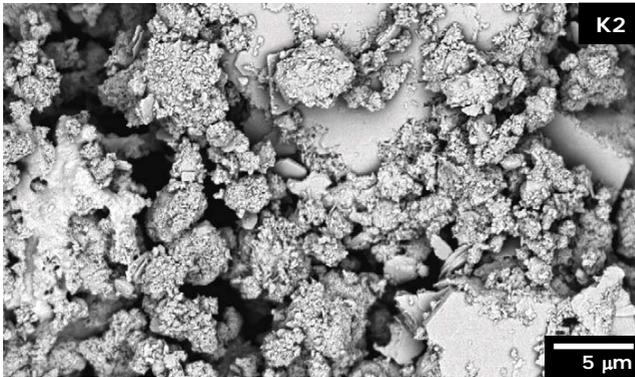


COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm

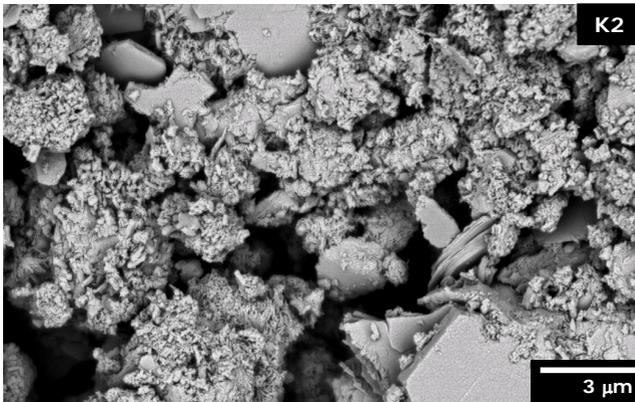
Abb. A-41: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges ohne Zusatzstoffe nach 8 Stunden



COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 100 μm

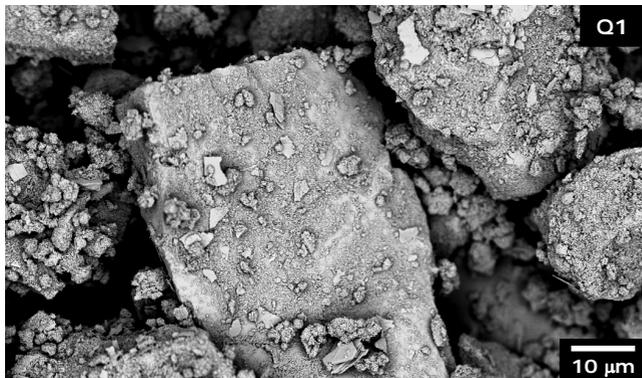


COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 40 μm

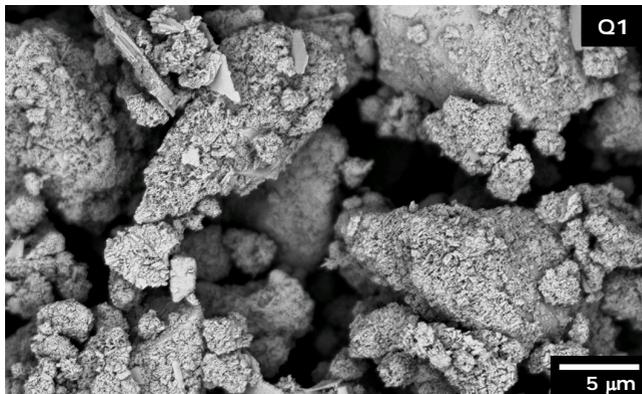


COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm

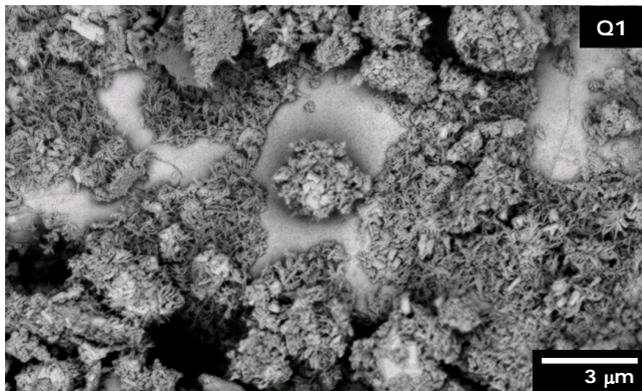
Abb. A-42: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges mit K2 nach 8 Stunden Hydratation



COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 100 μm

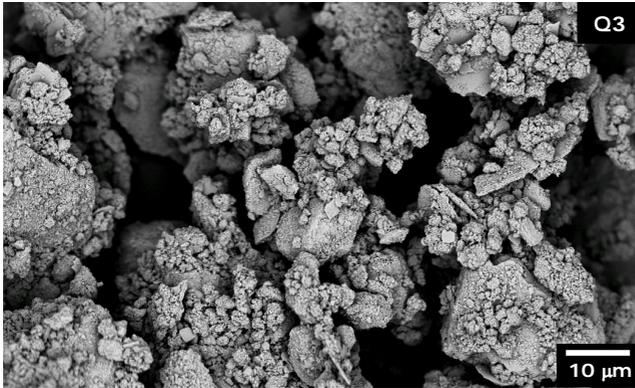


COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 40 μm

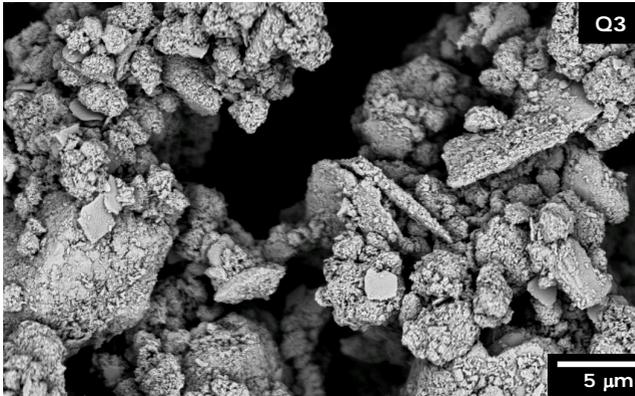


COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm

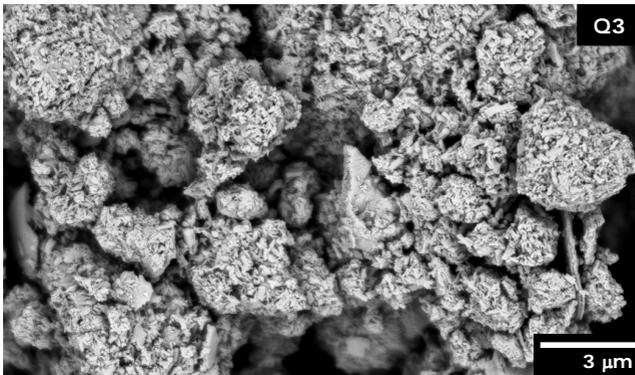
Abb. A-43: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges mit Q1 nach 8 Stunden Hydratation



COMPO-Modus
2 kV
Bildbreite 100 μm

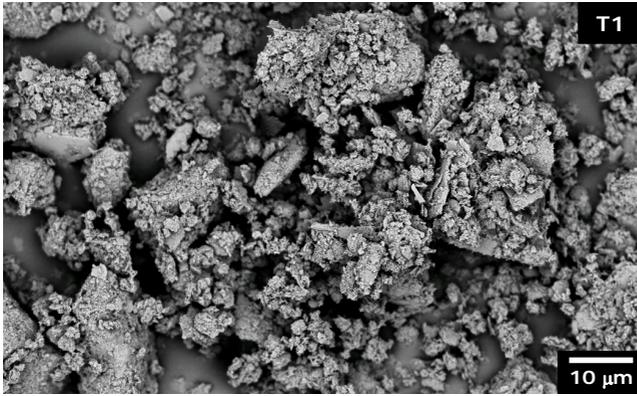


COMPO-Modus
2 kV
Bildbreite 40 μm

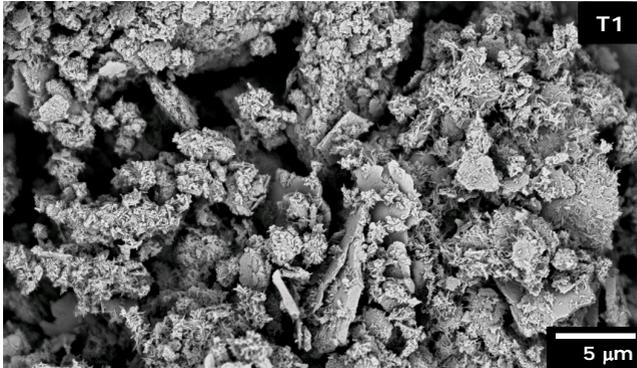


COMPO-Modus
2 kV
Bildbreite 20 μm

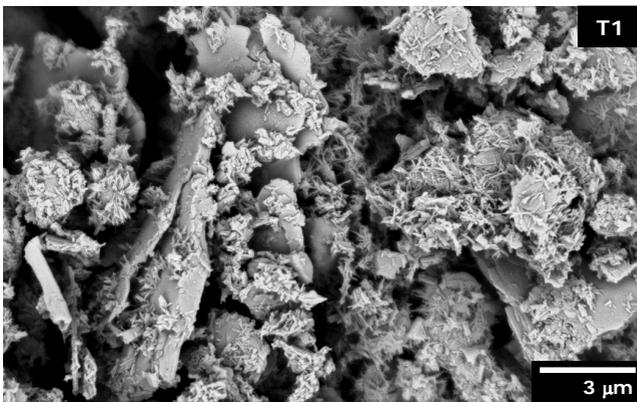
Abb. A-44: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges mit Q3 nach 8 Stunden Hydratation



COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 100 μm



COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 40 μm



COMPO-Modus
10 kV
Bildbreite 20 μm

Abb. A-45: REM-Aufnahmen des Zementsteingefüges mit T1 nach 8 Stunden Hydratation

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 öliger 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 Flächentragwerken 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 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 Riß- 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:

Nöltling, 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 Gleitschalungsbau. 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 Glasfaserverbundwerkstoff 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 praxisingerechten 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 zweiaxialer 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 Reiß- 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 Ribbildung 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 Normelbeton 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 Ribbreitenentwicklung 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.: Zwangribbildung 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 Spann-betonbauteile 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 Einschluß 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:

Holzenträger, 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 Zeitstandsverhaltens 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. 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 Kohlenstoffaser – 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 : Bericht ; 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 Braunschweig., 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 – Phasenveränderungen durch Temperaturbehandlung und Einsatzmöglichkeiten.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2001.
ISBN 3-89288-142-1.

Heft 162:

RO 70 : 50 Jahre Forschung und 25 Dissertationen ; Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. zum 70 Geburtstag gewidmet. 2002.
ISBN 3-89288-143-X.

Heft 163:

Praxisseminar Brandschutz bei Sonderbauten : 1. und 2. Oktober 2002 in Braunschweig ; Kurzreferate. 2002.
ISBN 3-89288-144-8

Heft 164:

Stahlfaserbeton : Ein unberechenbares Material? ; 14.-15. November - Braunschweiger 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 Bauteilen auf der Basis von experimentell ermittelten 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 ; Braunschweiger 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
Nicht in der Schriftenreihe erschienen.

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 Nutzbarkeit 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)rtter Betonbau : 10. und 11. November ; Braunschweiger Bauseminar 2005.
ISBN 3-89288-172-3
- H. 191:
Kurzberichte 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 Spannbetonfertigteiltalken 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
- H. 202:
Braunschweiger Brandschutz-Tage '08 : 22. Fachtagung ; Brandschutz bei Sonderbauten , 30.9. – 1.10.2008 – Tagungsband.
ISBN 978-3-89288-185-8

- H. 203:
Klinzmann, C.
Methodik zur computergestützten, probabilistischen Bauwerksbewertung unter Einbeziehung von Bauwerksmonitoring. 2008.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss.
ISBN 978-3-89288-186-5.
- H. 204:
Schnetgöke, R.
Zuverlässigkeitsorientierte Systembewertung von Massivbauwerken als Grundlage für die Bauwerksüberwachung. 2008.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss.
ISBN 978-3-89288-187-2.
- H. 205:
Budelmann, H. ; Gutsch, A.-W. [Hrsg.]
Bau Symposium Braunschweig (BSB 2008): Konstruktiver Holzbau ; 4. November 2008.
ISBN 978-3-89288-188-9.
- H. 206:
Kampmeier, B.
Risikogerechte Brandschutzlösungen für den mehrgeschossigen Holzbau. 2008.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2008.
ISBN 978-3-89288-189-6.
- H. 207:
Husemann, U.
Erhöhung der Verbundtragfähigkeit von nachträglich aufgeklebten Lamellen durch Bügelumschließungen.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2009.
ISBN 978-3-89288-190-2
- H. 208:
Braunschweiger Brandschutz-Tage '09 : 23. Fachtagung Brandschutz – Forschung und Praxis, 29.9.2008 – 30.9.2009 ; Tagungsband.
ISBN 978-3-89288-191-9
- H. 209:
Sperbeck, S.T.
Seismic Risk Assessment of Masonry Walls and Risk Reduction by Means of Prestressing. 2009.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2009.
ISBN 978-3-89288-192-6
- H. 210:
Braunschweiger Brandschutz-Tage 2010 : : 24. Fachtagung ; Brandschutz bei Sonderbauten , 21. und 22.9.2010 – Tagungsband.
ISBN 978-3-89288-194-0
- H. 211:
Hohm, V.
Wärmetransportmodell für gekoppelte Prozesse in der Brandsimulation. 2010.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss.
ISBN 978-3-89288-195-7.
- H. 212:
Kruse, D.
Entwicklung von Hochleistungsbrandschutzbeschichtungen zum Entzündungsschutz von Holz unter Vollbrandbedingungen. 2011.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2010.
ISBN 978-3-89288-196-4.
- H. 213:
Twelmeier, H.
Dauerhaftigkeitsprognose der Verfügun von gipshaltigem historischem Mauerwerk. 2011.
Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2010.
ISBN 978-3-89288-197-1.
- H. 214:
Braunschweiger Brandschutz-Tage 2011 : : 25. Fachtagung Brandschutz – Forschung und Praxis, 27. und 28.9.2011 – Tagungsband.
ISBN 978-3-89288-198-8

H. 215:

Hollmann, D.W.

Grundlagen und Ingenieurmodell für den Nachweis von Holzbauteilen mit Hochleistungsbrandschutzbeschichtungen. 2011.

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2011.

ISBN 978-3-89288-199-5

H. 216:

Rostásy, F.S.

Assessment of Mechanical Properties of Structural Materials for Cryogenic Application (June 1988). 2011.

ISBN 978-3-89288-200-8

H. 217:

Albrecht, C.

A risk-informed and performance-based life safety concept in case of fire. 2012.

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2012.

ISBN 978-3-89288-202-2.

H. 218:

Braunschweiger Brandschutz-Tage 2012 : : 26. Fachtagung Brandschutz bei Sonderbauten, 19. und 20.9.2012 – Tagungsband.

ISBN 978-3-89288-203-9.

H. 219:

Wichers, M.

Bemessung von bewehrten Betonbauteilen bei Teilflächenbelastung unter Berücksichtigung der Rissbildung. 2013.

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss. 2013.

ISBN 978-3-89288-204-6.

H. 220:

Braunschweiger Brandschutz-Tage 2013 : : 27. Fachtagung Brandschutz – Forschung und Praxis ; 25. und 26.9.2013 – Tagungsband.

ISBN 978-3-89288-205-

H. 221:

Krakowski, W..

Rissverhalten von Flächentragwerken aus Stahlbeton mit schiefwinkliger Bewehrung. 2013.

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss. 2013.

ISBN 978-3-89288-206-0

H. 222:

Krauss, H.-W.

Zur Auswirkung hochfeiner inerter Zusatzstoffe auf die Hydratationskinetik und die Mikrostruktur von Zementstein. 2013.

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss. 2013.

ISBN 978-3-89288-207-7