

1 PROBLEMSTELLUNG

Von der wohl ersten nachgewiesenen Anwendung eines gebrannten Kalkmörtels als Bindemittel vor etwa 10.000 bis 15.000 Jahren, über das auch unter Wasser aushärtende Mörtelgemisch der Phönizier vor 3.000 Jahren und das „opus caementitium“ der Römer wenige Jahrhunderte vor Christus, bis zum 6-Stoff-System des 21. Jahrhunderts aus Zement, Gesteinskörnung, Wasser, Zusatzstoffen, Zusatzmitteln und Luft, hat der heute als „Beton“ bekannte Baustoff eine gewaltige Entwicklung zum High-Tech-Werkstoff unserer Zeit erfahren. Dabei gilt aber: Beton ist heutzutage nicht mehr gleich Beton. Je nach Zusammensetzung, Herstellung, Einbau, physikalischen und chemischen Eigenschaften lassen sich zahlreiche Arten unterscheiden. Selbstverdichtende Betone (SCC), hochleistungsfähige (HPC) und ultrahochleistungsfähige Betone (UHPC) sowie transluzente (lichtdurchlässige) Betone stellen nur einige der neuesten Errungenschaften auf dem Gebiet der Betontechnologie dar.

Mit der rasanten Steigerung der Leistungsfähigkeit des Baustoffs Beton wachsen aber auch die Anforderungen an Hersteller, Planer und Ausführende auf der Baustelle. Ohne ausreichenden Kenntnisstand aller Beteiligten über das immer komplexer werdende System wächst das Risiko folgenschwerer und kostspieliger Schäden an der Konstruktion. Die Berücksichtigung stetig zunehmender Ansprüche an Tragfähigkeit, Gebrauchstauglichkeit, Dauerhaftigkeit und Nachhaltigkeit von Betonbauwerken erfordert daher ein genaues Verständnis der chemischen und physikalischen Vorgänge und Zusammenhänge – die fundierte Kenntnis eines Materials, dessen Verhalten in Abhängigkeit von der jeweiligen Betonart stark variieren kann.

Allen verschiedenen Modifikationen des Werkstoffs ist – gegenüber den vielfältigen Unterschieden – dabei jedoch ein wesentliches Merkmal gemein, die Stabilisierung des Mehrstoffsystems durch die Beimischung von Zement als hydraulischem Bindemittel und Wasser. Durch die Reaktion des Zements mit Wasser, die Hydratation, wird aus dem im Anfangsstadium mehr oder weniger fließfähigen Zementleim der so genannte „Zementstein“ gebildet, welcher die losen Gesteinskörner zu einem festen Ganzen verkittet. Die Ausbildung der Gefügestruktur und andere Charakteristika können dabei durch die Wahl der Zementart, das Verhältnis von Zement und Wasser sowie durch Zusatzmittel und Zusatzstoffe je nach Bedarf beeinflusst werden. Diese Matrix bestimmt primär die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Betons. Damit kommt dem System Zement/ Wasser entscheidende Bedeutung bei der Analyse des Materialverhaltens zu.

Doch obwohl Beton im Laufe der letzten Jahrzehnte zum High-Tech-Baustoff entwickelt wurde, sind zahlreiche grundlegende Mechanismen des Zementsteins als wesentlichem Bestandteil des Werkstoffs bis heute nur unzureichend erforscht. Nach ersten vereinzelt Untersuchungen des Bindemittels in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts leisteten Powers und seine Mitarbeiter durch präzise und ausführliche Erforschung von Struktur und Eigenschaf-

ten des Zementsteins in den 1940er Jahren Pionierarbeit auf dem Gebiet der Zementchemie. Weitere bedeutende Arbeiten wurden von Feldman & Sereda beigetragen¹. Die gesammelten Erkenntnisse spiegeln sich in verschiedenen Modellen wider, welche die im Zementgel tatsächlich vorherrschenden Verhältnisse durch näherungsweise Beschreibung des komplexen Systems vereinfachen und veranschaulichen sollen. Neben den Entwürfen von Powers & Brownyard und Feldman & Sereda sowie Arbeiten von Richartz & Locher und Kondo & Daimon ist hier besonders das so genannte „Münchner Modell“ nach Wittmann & Setzer zu nennen, welches um 1970 erstmals vorgestellt und in den letzten Jahrzehnten im Rahmen verschiedener Arbeiten stetig weiter entwickelt wurde. Jüngere Ergebnisse gingen in ein Strukturmodell von Jennings ein.

Ungeachtet dieser Fülle von Untersuchungen und Modellen herrscht noch bis heute Ungewissheit bezüglich vieler Eigenschaften und der genauen Vorgänge im Zementstein, was sich auch durch zum Teil unüberbrückbare Widersprüche zwischen einzelnen Modellen ausdrückt. Primär ist diese Tatsache auf die Struktur des mikroporösen Materials zurückzuführen, welche aufgrund der geringen Größe der einzelnen Bestandteile von oft nur wenigen Nanometern bis Mikrometern und dem damit zunehmendem Einfluss von Oberflächenwechselwirkungen den Kolloiden² zuzuordnen ist. Auch wenn modernste Analysegeräte heutzutage immer bessere Untersuchungsmöglichkeiten bieten, stoßen besonders so genannte „direkte“ Messmethoden³ bei der Erforschung auf der Nanoebene früh an ihre Grenzen. Umso bedeutender sind die „indirekten“ Methoden.³, welche aber vielfach verschiedenste oder nur wage Schlussfolgerungen auf die zu untersuchenden Eigenschaften des betrachteten Stoffes zulassen. Infolge des hygroskopischen Charakters des porösen Zementsteins, das heißt seiner Fähigkeit, Feuchtigkeit aus der Umgebung aufzunehmen, sie zu speichern und wieder abzugeben, sind viele dieser Eigenschaften auch nicht konstant, sondern variieren darüber hinaus mehr oder weniger ausgeprägt mit der Änderung des Wassergehalts in den Poren. Derartige feuchtigkeitsabhängige Strukturcharakteristika werden als „hygrische Eigenschaften des Zementsteins“ bezeichnet. Dazu zählen neben dem Schwind- und Kriechverhalten auch wesentliche mechanische Kenngrößen wie Festigkeit und der Elastizitätsmodul; aber auch strukturelle Merkmale wie die Porengrößenverteilung, die innere Oberfläche sowie die Rein- und Rohdichte des Gefüges werden durch die stetige Änderung des Wassergehalts beeinflusst. Das genaue Verständnis dieser grundlegenden Mechanismen in der Nano- und Mikroebene des Zementsteins ist zusammen mit der Übertragung auf makroskopische Gesetzmäßigkeiten Voraussetzung für die exakte Vorhersage (Modellierung) des zu erwartenden Materialverhaltens, um Schäden zu vermeiden und die Leistungsfähigkeit zu steigern – und bildet damit die Basis für einen sicheren und erfolgreichen Einsatz des High-Tech-Werkstoffs Beton in der Praxis.

¹Quellenangaben finden sich in den folgenden Kapiteln.

²System aus sehr kleinen Teilchen (Größenordnung meist 1 nm bis 1 µm), welche innerhalb eines Dispersionsmediums fein verteilt (dispersiv) vorliegen

³Im Allgemeinen werden optische und elektronenoptische Methoden (Mikroskopie etc.) als direkte Messmethoden bezeichnet. Demgegenüber zählen beispielsweise die Quecksilberdruckporosimetrie sowie die Wasserdampf- oder Stickstoffsorption zu den so genannten indirekten Methoden.

2 ZIEL DER ARBEIT

Aus den dargestellten Sachverhalten ergeben sich somit für die vorliegende Arbeit folgende Problemstellung und Zielsetzung:

- (1) Besonderer Fokus liegt im Rahmen der Bearbeitung auf dem Trocknungsschwinden des Zementsteins. In der Literatur diesbezüglich veröffentlichte Daten zeigen aufgrund unterschiedlichster Messmethoden zahlreiche Diskrepanzen und liegen nicht in ausreichender Präzision und Anzahl für eine zuverlässige Auswertung vor. Aus diesem Grund ist die im Vorfeld der Arbeit begonnene Weiterentwicklung eines bereits bestehenden Verfahrens fortzuführen und ein entsprechend optimierter Messaufbau zu erstellen, welcher insbesondere die Erfassung eines von Nebeneffekten wie Spannungsrelaxation etc. unbeeinflussten materialspezifischen Schwindens ermöglicht.
- (2) Mit Hilfe geeigneter Untersuchungsverfahren sind präzise und reproduzierbare Messdaten wesentlicher hygrischer Eigenschaften und Strukturmerkmale des Zementsteins zu erarbeiten. Dazu zählen:
 - das Trocknungsschwinden
 - die Sorptionsisotherme
 - der Elastizitätsmodul
 - die Reindichte
 - die Dichte des Porenwassers
 - die Schmelzenthalpie des Porenwassers

Die entsprechenden Analysen werden zur Bestimmung eines charakteristischen Materialverhaltens durch annähernd stationäre Bedingungen an dünnen Zementsteinproben vorgenommen. Um den Einfluss verschiedener Gefügestrukturen zu erfassen, ist das Wasserzementverhältnis im Bereich von $w/z = 0,35$ bis $w/z = 0,60$ zu variieren. Diese Werte entsprechen in etwa denen der in der Praxis üblicherweise hergestellten normalfesten Betone. Als Bindemittel wird ein CEM I verwendet.

(3) Durch detaillierte Auswertung und Kombination der gewonnenen Daten sind die Zusammenhänge zwischen dem im Zementstein enthaltenen Wasser und den untersuchten hygrischen Eigenschaften der Struktur zu klären. Folgende Fragestellungen sollen diesbezüglich bearbeitet werden:

- Welche Formänderungsmechanismen wirken im Zementstein? Welche Rolle spielen dabei die Änderung der Oberflächenenergie, der Spaltdruck des Wassers und die Kapillarspannungen? Lassen sich insbesondere im Münchner Modell und dessen Fortsetzung formulierte Zusammenhänge verifizieren, erweitern oder widerlegen?
- Auf welche Weise lassen sich äußere (Schwind-) Verformungen und innere Strukturänderungen (Reindichte) in Einklang bringen?
- Wie sind in dieser Hinsicht die von makroskopischen Gesetzmäßigkeiten abweichenden Eigenschaften des Porenwassers zu beurteilen?
- Wie sind reversible und irreversible Änderungen der Struktur zu erklären?
- Inwiefern werden weitere Eigenschaften des Zementsteins durch die Änderung des Wassergehalts beeinflusst?

II

GRUNDLAGEN
&
STAND DER FORSCHUNG

3 GRUNDLAGEN DES ZEMENTSTEINS

3.1 Zement – Definition und Zusammensetzung

Zement ist ein aus verschiedenen Ausgangsstoffen bestehendes anorganisches Bindemittel für Bauteile aus Beton oder Mörtel, welches unter Zugabe von Wasser hydraulisch erhärtet. Hauptbestandteil des Portlandzementes (CEM I) ist mit einem Anteil von etwa 95 % bis 100 % (abgesehen vom Sulfatträger) der so genannte „Portlandzementklinker“, welcher sich im Wesentlichen aus den in Tabelle 3.1 aufgeführten Bestandteilen zusammensetzt. Durch Mahlen und Sintern dieser Rohstoffe bilden sich die einzelnen Klinkerphasen (Tabelle 3.2 auf der nächsten Seite). Nach dem Feinmahlen des Klinkers entsteht ein mit Wasser schnell erhärtendes Bindemittel. Eine gezielte Zugabe von Anhydrit (CaSO_4) und/ oder Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) regelt dabei das Abbindeverhalten. Die Reaktion des Zements mit dem Wasser und die damit verbundene Entwicklung der Gefügestruktur werden als „Hydratation“ bezeichnet – ein Vorgang, welcher sowohl an der Luft als auch unter Wasser abläuft. Das Reaktionsprodukt, der Zementstein, bleibt nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig. Die noch nicht erhärtete Mischung aus Zement und Wasser wird als „Zementleim“ bezeichnet.

In DIN EN 197–1 (2004) werden fünf Hauptarten von Zement hinsichtlich der Zusammensetzung unterschieden:

- CEM I (Portlandzement)
- CEM II (Portlandkompositzement)
- CEM III (Hochofenzement)
- CEM IV (Puzzolanzement)
- CEM V (Kompositzement)

Tabelle 3.1: Bestandteile des Portlandzementklinkers (nach STARK & WICHT (2000))

Bestandteil	Chemische Formel	Kürzel	Anteil (%)
Calciumoxid (Kalk)	CaO	C	60 – 69
Siliziumdioxid (Quarz)	SiO_2	S	20 – 25
Aluminiumoxid (Tonerde)	Al_2O_3	A	4 – 7
Eisen(III)-Oxid (Hämatit)	Fe_2O_3	F	0,2 – 5
Magnesiumoxid (Periklas)	MgO	M	0,5 – 5
Natrium- und Kaliumoxid	Na_2O und K_2O	N, K	0,5 – 1,5
Schwefeltrioxid	SO_3	$\bar{\text{S}}$, s	0,1 – 1,3

Tabelle 3.2: *Klinkerphasen des Portlandzementklinkers (aus: STARK & WICHT (2000), VDZ (2002), GRÜBL ET AL. (2001))*

Klinkerphase	Chemische Formel	Kürzel	Anteil (%)
Tricalciumsilikat (Alit)	3 CaO·SiO ₂	C ₃ S	45 – 80
Dicalciumsilikat (Belit)	2 CaO·SiO ₂	C ₂ S	0 – 32
Tricalciumaluminat (Aluminat)	3 CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	7 – 15
Calciumaluminatferrit (Aluminatferrit)	4 CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₂ (A,F)	4 – 14
freies CaO (Freikalk)	CaO		0,1 – 3
freies MgO (Periklas)	MgO		0,5 – 4,5

3.2 Die Hydratation von Portlandzement

Der Begriff „Hydratation“ beschreibt die Anlagerung von Wasser an eine chemische Verbindung unter Bildung eines Hydrats. Diese Reaktion zwischen den einzelnen Zementkörnern und dem zugegebenen Wasser bewirkt das Erstarren und Erhärten der zunächst flüssigen bis plastischen Suspension. Die als feinste submikroskopische, kolloidale Reaktionsprodukte entstehenden Hydrate, im Wesentlichen Calciumsilikathydrate (CSH), bilden das Zementgel, welches etwa doppelt soviel Raum beansprucht wie die ursprünglichen Zementkörner. An dieser Gefügeentwicklung haben verschiedene Reaktionen ihren Anteil (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: *Reaktionen der Portlandzementhydratation (aus: LOCHER (2000))*

Reaktionsgleichung	Produkt
$2(3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ Ca}(\text{OH})_2$	CSH + Portlandit
$2(2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	CSH + Portlandit
$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ CaSO}_4 + 32 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$	Ettringit
$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4 + 12 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	Monosulfat
$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 18 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$	Tetracalciumaluminathydrat
$2 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 3 \text{ CaSO}_4 + 31 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$	AFt
$2 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 + 11 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	AFm
$2 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) + 2 \text{ Ca}(\text{OH})_2 + 17 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$	Tetracalciumaluminatferrithydrat

Der exotherm ablaufende Hydratationsprozess des Portlandzements wird in fünf Stadien eingeteilt. Die wesentlichen Charakteristika der einzelnen Abschnitte sind nach STARK ET AL. (2004):

Induktionsperiode (Anfangsphase direkt nach der Wasserzugabe):

- Benetzung der Klinkerteilchen mit Wasser, Beginn der Hydrolyse
- Bildung primärer Hydratationsprodukte (Ettringit, Syngenit) aus dem C_3A und dem Sulfatträger (Gips, Halbhydrat, Anhydrit)
- Bildung von $Ca(OH)_2$ (Calciumhydroxid, Portlandit) aus dem freien CaO
- Starker Anstieg des pH-Wertes auf etwa 12 bis 13

Dormante Periode (Ruhephase nach 30 bis 60 Minuten):

- Stillstand der C_3A -Reaktion infolge der Ettringithülle
- Bildung erster Calciumsilikathydrate (CSH-Phasen)

Accelerationsperiode (Beschleunigungsphase nach 2 bis 3 Stunden):

- Reaktion des C_3S (dichtes Wachstum nadelförmiger CSH-Phasen in die Poren)
- Zunahme der Oberfläche, Ausbildung einer stabilen Matrix
- starke Wärmeentwicklung
- verzögerte und langsamere Reaktion des C_2S gegenüber der des C_3S

Decelerationsperiode (Abklingphase nach etwa 11 Stunden):

- Absinkende Hydratationsgeschwindigkeit durch dichte Hüllen aus CSH um die noch unreaktierten Partikelreste der Klinkerkörner

Finalperiode (Endphase nach 1 bis 2 Tagen):

- stetig abnehmende Geschwindigkeit der nur noch diffusionskontrolliert ablaufenden Reaktionen

Eine schematische Darstellung der Bildung einzelner Phasen während der Gefügeentwicklung ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

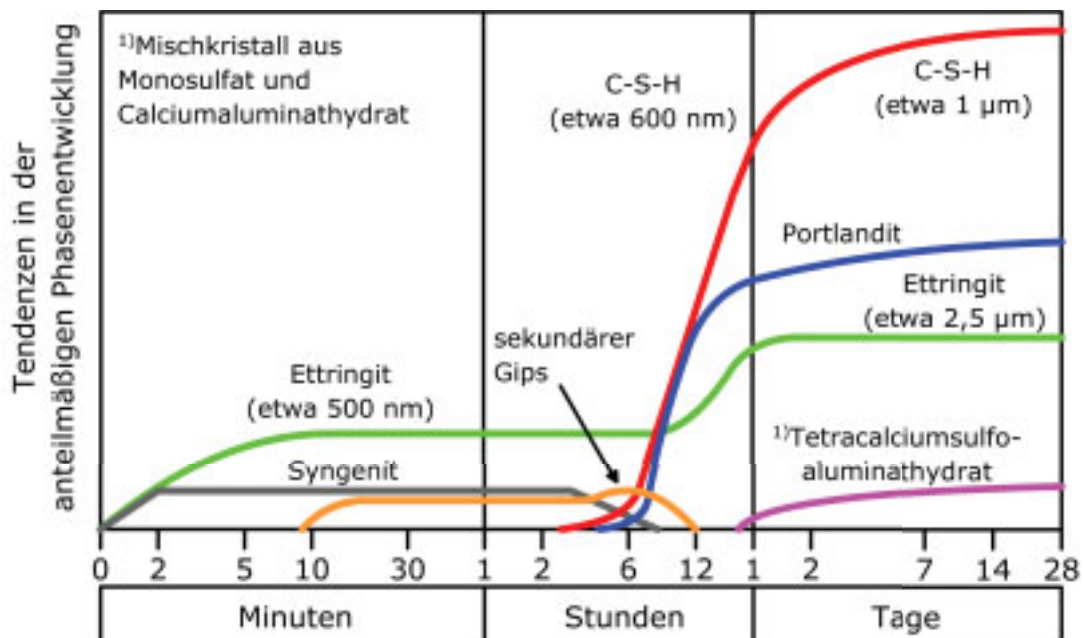


Abbildung 3.1: Schema der Portlandzementhydratation nach MÖSER & STARK (2001)