1 Einleitung und Zielsetzung

Der Baustoff Zement wurde im Jahre 1824 erfunden. Seit dem konnte man eine rasche Entwicklung beobachten, so dass heutzutage der Zement zu den am meist verarbeiteten Baustoffen der Welt gehört.

Die Dauerhaftigkeit der Bauwerke aus Beton gewinnt seit Vierzigen Jahren an Bedeutung. Mit dem Problem Dauerhaftigkeit stellt sich auch die Frage, wie kommt es überhaupt zu einem Schaden am Bauwerk, welche Schädigungsmechanismen entstehen dabei und wie kann man diese Schäden vermeiden.

Der Beton wird stark durch die Umweltbedingungen wie feuchtes Klima, starke Temperaturschwankungen, Einsatz von Schadstoffen beansprucht. Einer der häufigsten Schadensursachen dabei ist der Frostschaden.

Der Zusammenhang zwischen Zementzusammensetzung, Entwicklung der Zementsteinstruktur und Anwendungsbedingungen von Zementstein und Beton wird seit Jahrzehnten intensiv erforscht. Es wurden mehrere Modelle vorgestellt, die die Transportvorgänge und die entstehenden Schädigungsmechanismen beschreiben. Das von Setzer entwickelte Mikroeislinsenmodell gewinnt in der letzten Zeit an Bedeutung und wird am häufigsten angewendet. Die Grundlagen dieses Modells liegen in den Oberflächenwechselwirkungen zwischen Zementsteinmatrix und Porenwasser, die einen erheblichen Einfluss auf das Gefrierverhalten des Porenwassers darstellen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu untersuchen, inwieweit die Eigenschaften des Zementsteins durch Wechselwirkungen zwischen der Festkörperoberfläche und des Porenwassers im Tieftemperaturbereich beeinflusst werden. Es soll die Eisbildung im Zementstein und deren Auswirkungen auf das Gefrierverhalten des Zementsteins zu beschreiben. Daher soll sich diese Arbeit schwerpunktmäßig auf die Messungen der Längenänderung und kalorimetrischen Messungen konzentrieren. Es soll der Einfluss der Oberflächenkräfte auf die Eisbildung weiter verfolgt werden und das Gefrierverhalten in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad und Porosität dargestellt werden.

Es soll insbesondere auf solche Schädigungsmechanismen und Transportvorgänge wie Eisdehnung und Frostschwinden detailliert eingegangen werden.

Die Untersuchungen sollen nicht nur darstellen, welchen Einfluss die Oberflächenkräfte auf das Gefrierverhalten des Porenwassers haben, sondern in welchem Zu-

sammenhang die Zusammensetzung der Porenlösung mit den Phasenübergängen steht.

Schließlich soll der Einfluss des chemischen Schrumpfens auf den Frostwiderstand näher untersucht werden, der eine wichtige Erkenntnis dieser Arbeit ist und dessen Rolle bei der Frostbelastung nicht vernachlässigt werden darf.

Ferner sollen die Ergebnisse eine Möglichkeit darstellen, um die mathematischen Modelle zur Darstellung des Gefrierprozesses weiterzuentwickeln.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Zementstein und Porenraum

2.1.1 Zement

Zement ist ein feingemahlenes, hydraulisches Bindemittel, das mit Wasser angemacht Zementleim ergibt, welcher durch Hydratation sowohl an der Luft als auch unter Wasser zu einem künstlichen Stein, dem Zementstein, erhärtet und raumbeständig bleibt.

Die Hauptbestandteile im Zement sind Verbindungen des CaO (gebrannter Kalk), SiO_2 (Kieselsäure), Al_2O_3 (Tonerde) und Fe_2O_3 (Eisenoxid), die durch Sintern und Schmelzen entstanden sind. Neben den Hauptbestandteilen beeinflussen die Nebenbestandteile wie Sulfate und Alkalien bestimmte Eigenschaften des Zementes. Daher ist eine Begrenzung des Massenanteils an Nebenbestandteilen im Zement erforderlich.

Nach DIN 1164-1 [18] und DIN EN 197-1 [24] werden Zemente in fünf Zementarten unterteilt:

CEM I	Portlandzement
CEM II	Portlandkompositzement
CEM III	Hochofenzement
CEM IV	Puzzolanzement
CEM V	Kompositzement

Die Zementarten unterscheiden sich durch den verschiedenen Anteil an Portlandzementklinker, Hüttensand, Flugasche.

Zemente bestehen hauptsächlich aus Klinkerphasen, die sich durch das „Sintern“ bei unterschiedlichen Temperaturen bilden. Mit im Klinker enthaltenen Klinkerphasen werden die Eigenschaften der Zemente bei ihrer Erhärtung anteilig beeinflusst [56]. In Tabelle 2.1 sind verschiedene Klinkerphasen aufgelistet, die die Eigenschaften von Zement sowohl positiv als auch beim bestimmten Massenanteil negativ beeinflussen können.

Tabelle 2.1: Klinkerphasen, ihre Eigenschaften und Massenanteile [56], [78], [126]

Klinkerphasen	Chemische Formeln	Kurzbezeichnung	Eigenschaften	Massenanteile im Klinker (%)
Tricalciumsilicat (Alit)	$3CaO*SiO_2$	C_3S	Schnelle Erhärtung, hohe Hydratationswärme, hohe Festigkeit	45 bis 80
Dicalciumsilicat (Belit)	$2CaO*SiO_2$	C_2S	Langsame, stetige Erhärtung, niedriege Hydratationswärme	0 bis 30
Tricalciumaluminat (Aluminat)	$3CaO*Al_2O_3$	C_3A	Schnelle Reaktion mit H_2O, hohe Hydratationswärme, fällig gegen Sulfatwässer, Schwindneigung	7 bis 15
Calciumaluminatferrit (Aluminatferrit)	$4CaO(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	$C_4(A, F)$	Langsame und geringe Erhärtung, widerstandsfähig gegen Sulfatwasser	4 bis 14
Freies CaO (Freikalk)	CaO	C	In geringen Mengen unschädlich, sonst Kalktreiben	0,1 bi 3
Freies MgO (Periklas)	MgO	M	In größeren Mengen Treiben	0,5 bis 4,5

2.1.2 Hydratationsprozess

Das Erstarren und Erhärten des Zementsteines erfolgt durch Reaktion zwischen Zementteilchen mit Wasser. Dabei entstehen Hydrate als feinste, submikroskopische, kolloidale Reaktionsprodukte. Die Reaktion verläuft am Anfang exotherm und wird in zwei verschiedene chemische Reaktionen unterschieden [56]:

I. *Hydrolyse* – eine augenblicklich zu beobachtende Reaktion des Zementes mit Wasser beim Anmachen des Zementes, wobei Kalk in geringerem Umfang aus den Klinkerphasen freigesetzt wird und mit Wasser unter Bildung von OH^--Ionen reagiert.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Dadurch steigt der pH-Wert sofort auf ca. 12,5 an, der Zementleim wird stark alkalisch und der Korrosionsschutz für die Bewehrung wird erreicht.

II. *Hydratation* – eigentliche Erhärtungsreaktion, die nach dem Anmachen beginnt und wesentlich langsamer als die Hydrolyse verläuft. Die Hydratation führt zur Bildung von Calciumsilicathydraten, Calciumaluminathydraten und –ferrithydraten. Das Calciumsilicathydrat besitzt eine Kristallstruktur, die nadel-

und leistenförmig ist. Zwischen der Kristallstruktur können Wassermoleküle eingelagert werden, die dem chemisch gebundenen Wasser hinzugerechnet und als Zwischenschicht- oder Gelwasser bezeichnet werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Klinkerphasen in den ersten Tagen ist sehr unterschiedlich und wird wie folgt beschrieben [104]:

$$C_3A > C_3S > C_4(A,F) > \beta\text{-}C_2S$$

Der Verlauf der Hydratation des Portlandzementes unterscheidet sich teilweise deutlich von der Hydratation der einzelnen Klinkerphasen. Aufgrund der mehreren nebeneinander vorliegenden Phasen stellt sich ein anderes chemisches Gleichgewicht der wässerigen Phase ein, was auf die Bildung von Hydratationsprodukten auswirkt [106], [107].

Der Verlauf des Hydratationsprozesses [108] ist in der Abbildung 2.1 graphisch dargestellt. In den ersten Stunden wird eine Bildung von Syngenit und Ettringit aus C_3A-Phase beobachtet. Nach etwa 5 Stunden werden die Syngenit-Kristalle zersetzt und es bilden sich sekundärer Gips und Kaliumsulfat. Bei der Hydratation des C_3S werden nach etwa 2 Stunden die C-S-H-Phasen sowie Portlandit gebildet. Die C-S-H-Phasen haben eine nadel- oder plattenförmige Struktur. Nach 28 Tagen erreichen die C-S-H-Phasen eine Länge von 1 µm und durch langsames Weiterwachsen wird die Gefüge verdichtet, wozu auch die langsame Reaktion β - C_2S beiträgt. Die Fasern können sowohl aneinander wachsen als auch miteinander verzahnen und damit die Gelporen bilden.

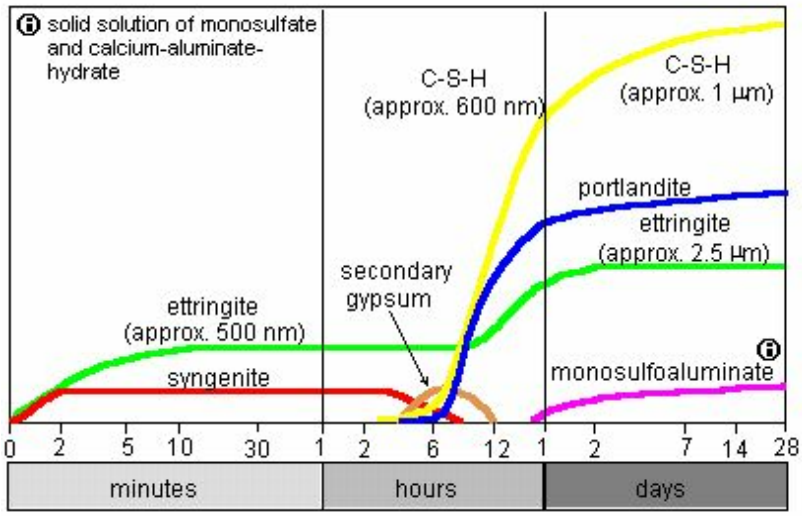

Abbildung 2.1: Verlauf des Hydratationsprozesses nach Stark [108]

Die Hydratationsgeschwindigkeit hängt von Eigenschaften der Ausgangsstoffe ab. Eine hohe Mahlfeinheit beschleunigt die Reaktion. Dies ist mit großer spezifischer Oberfläche verbunden. Als weitere Einflussgrößen können die Kristallgröße, Kristallgrößenverteilung genannt werden.

2.1.3 Zementsteinmodelle

Zementstein ist ein Hydratationsprodukt aus Zement und Wasser. Je nach unterschiedlichem Hydratationsgrad und Mischungsverhältnis des Wassers zu Zement entsteht der Zementstein mit unterschiedlicher Struktur. Der w/z-Wert unter 0,4 bewirkt, dass der Zementstein unvollständig hydratisiert ist, so dass im Zementstein nichtumgesetzter Zement vorliegt. Der größte Teil des Anmachwassers wird chemisch gebunden und zum anderen Teil physikalisch gebunden in den Gelporen. Sobald einen höheren w/z-Wert als 0,4 vorliegt, ist Überschusswasser im Zementstein vorhanden und die Kapillarporen werden ausgebildet.

In den letzten fünfzig Jahren wurden mehrere Zementsteinmodelle vorgestellt, die nicht nur Zementsteinstruktur beschreiben, sondern auch die Wechselwirkungen zwischen Zementsteinmatrix und Porenwasser berücksichtigen.

Zementsteinmodell nach Powers

Das erste Model wurde in vierziger Jahren von Powers und seinen Mitarbeiter vorgestellt [72]. Powers hat eine Klassifizierung des Porenraumes vorgenommen, in dem er die Poren in die Gel- und Kapillarporen unterteilte. Er konnte die Gelporengröße auf zwischen 2 bis 4 nm bestimmen. Die Kapillarporengröße hat er nur als wesentlich größer als die Gelporen eingestuft. Anhand seiner Messungen konnte er feststellen, dass die Kapillarporen sich nur dann ausbilden, wenn der w/z-Wert größer als 0,44 ist, sonst sind nur die Gelporen vorhanden.

Das, im Zementstein, gebundene Wasser wurde von Powers in drei Typen getrennt:

a. Chemisch gebundenes Wasser (nichtverdampfbar)
   Dieses Wasser existiert als OH-Gruppe in $Ca(OH)_2$ sowie ist möglicherweise in die Calziumaluminatsulfate eingebunden.

b. Gelwasser (verdampfbar)
   Das Wasser wird durch Oberflächenkräfte in den Gelporen adsorbiert.

c. Kapillarwasser (verdampfbar)
   Das Wasser befindet sich in Kapillarporen und wird durch Oberflächenkräfte nicht beeinflusst.

Er konnte feststellen, dass im Zementstein 20 –– 25 % Wasser chemisch und 19 – 24 % physikalisch in den Gelporen gebunden wird. Die Höhe an chemisch gebundenem Wasser ist von Zementart abhängig.

Zementsteinmodell nach Feldman und Sereda

Das Modell setzte aus einem völlig zufälligen Aufgebot an einzelnen Schichten zusammen und formte unregelmäßigen Zwischenschichtplatz. Wasser kann sich an und aus heraus der Zwischenschichtstelle nach dem Trocknen bewegen.

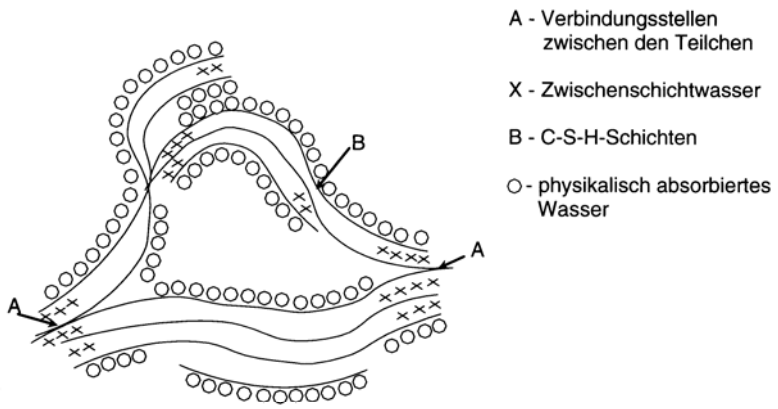

Abbildung 2.2: Zementsteinmodell nach Feldman und Sereda

In ihrem Modell unterscheiden sie zwischen adsorbiertem Wasser und Zwischenschichtwasser, Abbildung 2.2. An einigen Stellen sind die Hydratationsprodukte miteinander chemisch gebunden. Bei der Befeuchtung der trockenen Probe wird das Wasser physikalisch an der Oberfläche adsorbiert und gleichzeitig als Zwischenschichtwasser in gewellten Plättchen eingebaut. Anhand der Messungen der Längenänderung infolge Sorption von Wasser und Methanol konnte festgestellt werden, dass infolge der Trocknung der Probe bei 105°C eine Veränderung der Zementsteinstruktur stattfindet, die zu irreversiblem Schwinden führt.

Münchener Modell nach Wittmann und Setzer

Um das Verhalten der Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Feuchte im Beton zu beschreiben, wurde von Wittmann und Setzer [120] das sogenannte "Münchener Modell", Abbildung 2.3, entwickelt.

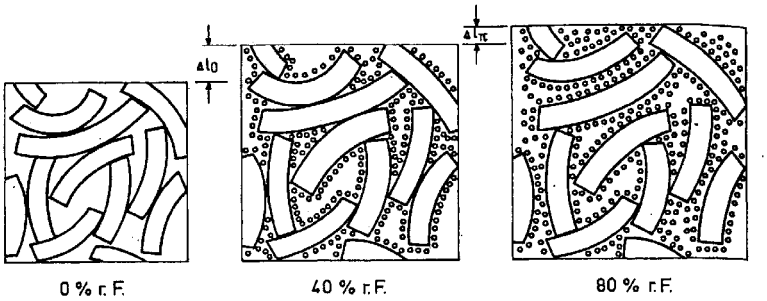

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des "Münchener Modells" [120]

Nahezu alle Eigenschaften des Betons werden vom Feuchtegehalt beeinflusst. Aus diesem Grund stellt das Modell die Wechselwirkung zwischen Zementsteinmatrix und dem absorbierten Wasser in den Mittelpunkt.

Als Grundlage für dieses Modell dienen zwei Elemente, die Oberflächenenergie und der Spaltdruck.

Aufgrund der Oberflächenenergie bestrebt jedes Teilchen seine Oberfläche zu minimieren, so dass im trockenen Zustand die trockenen Teilchen des Gelgerüstes durch die Oberflächenspannung komprimiert sind. Zwischen den tafelförmigen C-S-H-Partikeln, die durch Hydratation entstehen, lagert sich mit zunehmender Feuchtigkeit adsorptiv gebundenes Wasser an. Dadurch nimmt die Oberflächenspannung ab und das Gelgerüst dehnt sich aus.

Bei höheren Feuchten ab 60% können C-S-H-Partikel durch den Spaltdruck und der geschwächten Van-der-Waals-Wechselwirkung auseinander gedrückt werden und ab 80 % relativer Feuchte verlieren sie fast vollständig den Kontakt zueinander. Man könnte sagen, dass sich das Gefüge mit steigender Feuchte auflockert.

2.1.4 Porenraum

Zementstein ist ein poröser Baustoff, deren Porosität in wesentlichen vom w/z-Wert, vom Hydratationsgrad und von der Zementart abhängig ist. Die Porengrößenverteilung liegt im Bereich zwischen 1 nm und 1 mm. Powers [72] hat die Poren in Gel- und Kapillarporen unterteilt (Kapitel 2.1.3). Der größte Einfluss auf die Porosität hat der w/z-Wert und zwar mit steigendem Wassergehalt erhöht sich die Porosität, so dass z.B. bei einem w/z-Wert von 0,6 eine Porosität bis zu 50 Vol.-% erreicht wird.

Eine weitere Klassifizierung des Porenraumes wurde von Romberg [82], [83] anhand der Messungen der Quecksilberdruckporosimetrie vorgenommen. Es wurde ange-

nommen, dass alle Poren miteinander verbunden und durchgehend sind. In zementgebundenen Baustoffen werden mehrere Porenarten unterschieden. Das Vorhandensein von bestimmten Porenarten hängt entscheiden von solchen Einflussfaktoren wie Mischungszusammensetzung und Herstellung ab. Der Aufbau des Zementsteingerüstes in Abhängigkeit des w/z-Wertes wird schematisch in der Abbildung 2.4 dargestellt.

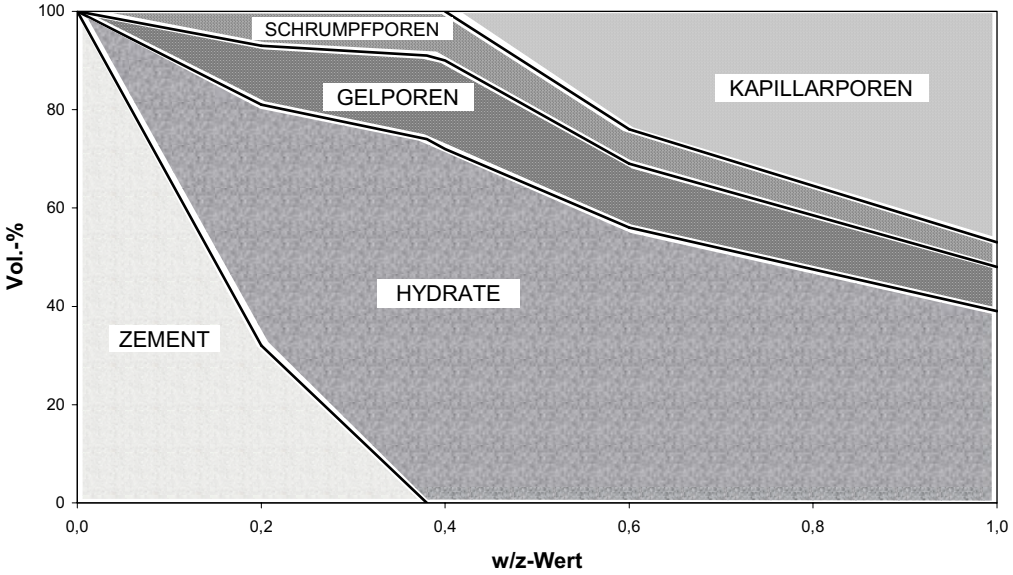

Abbildung 2.4: Aufbau des Zementsteines in Abhängigkeit von w/z-Wert

Die einzelnen Porenarten werden folgendermassen beschrieben.

Gelporen

Durch Hydratation wird etwa 25 M.-% chemisch und 19 M.-% physikalisch gebundenem Wasser in das Kristallgitter eingebaut. Zwischen den bei der Hydratation gebildeten Zementpartikeln verbleiben kleinste, wassergefüllte, verbundene Hohlräume, die man Gelporen nennt. Das in den Gelporen verbleibende Wasser wird zum großen Teil als einmolekulare Wasserschicht an der Porenwandung physikalisch adsorbiert. Die Bindung an die Hydratationsprodukte ist fast genau so groß wie die des chemisch gebundenen Wasser. So bleiben die Gelporen auch nach langer Trocknungszeit durch das Gelwasser geschlossen und lassen keinen Flüssigkeitstransport zu. Die Größe der Gelporen liegt zwischen 1 und 10 nm.

Schrumpfporen

Durch die Schrumpfvorgänge, die bei den Reaktionen der Ausgangsstoffe mit Wasser ablaufen, entstehen die Schrumpfporen. Die Schrumpfporen werden oft zu den