

4 Erstarrungs- und Erhärtungsmechanismus

Die Erstarrung und die Erhärtung zementgebundener Materialien wie Beton und Mörtel beruhen auf dem Hydratationsprozess des Zements. Dieser chemische Vorgang ist exotherm und beginnt mit dem Zeitpunkt, zu dem der Zement mit dem Anmachwasser in Berührung kommt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion bestimmt, wie schnell das Material ansteift, erstarrt und erhärtet und damit seine endgültigen Eigenschaften als Baustoff entwickelt. Weil das Ultraschallprüfverfahren als ein Instrument zur Beobachtung der Entwicklung der Materialeigenschaften genutzt werden soll, werden in diesem Kapitel die Prinzipien der hydraulischen Erhärtung kurz behandelt.

4.1 Hydratationsverlauf und Makrostruktur

Während der Hydratation verändert sich der zunächst flüssige bis plastische Zementleim kontinuierlich über das Ansteifen, Erstarren und Erhärten zum festen Zementstein.

Der Zementleim besteht unmittelbar nach dem Anmischen aus Zementkörnern, die von einer Wasserhülle umgeben sind. Mit dem Einsetzen der Hydratationsreaktion bilden sich die in Kapitel 4.2 beschriebenen Hydratationsprodukte (z. B. die kristallwasserhaltigen Hydratphasen). Sie lagern sich um die Oberfläche der Zementkörner an und bilden in ihrer Gesamtheit das sogenannte Zementgel. Die zwischen den Partikeln, aus denen das Zementgel besteht, verbleibenden Hohlräume werden Gelporen genannt.

Während des Hydratationsverlaufs wird das Zementkorn sukzessive aufgelöst und in Zementgel umgewandelt. Die Hydratationsprodukte wachsen in den wassergefüllten Raum zwischen den einzelnen Zementkörnern hinein. Ist diese Umwandlung vollständig vollzogen, so ist die Hydratation abgeschlossen. Die Hydratationsprodukte nehmen dann etwa das Doppelte des Platzbedarfs des ursprünglichen Zementkorns ein.

Die *Reaktionsgeschwindigkeit* eines bestimmten Zements wird u. a. durch seine Mahlfeinheit bestimmt. Je feiner der Zementklinker gemahlen ist, umso größer ist dessen Oberfläche, die für die topochemische Reaktion zur Verfügung steht. Vom Durchmesser der Zementkörner wiederum hängt es ab, wie viel Zeit die chemische Reaktion benötigt, um sie vollständig in die entsprechenden Hydratationsprodukte umzuwandeln.

Liegt der Wasserzementwert über etwa 0,40, so hat der Zement mehr Wasser zur Verfügung, als er für eine vollständige Hydratation und zur Bildung von Zementgel benötigt. Dieses übrige Wasser lagert sich dann in Hohlräumen, den sog. Kapillarporen zwischen den aus den Zementkörnern entstandenen Hydratationsprodukten an (Abbildung 4.1-1). Wird später der er-

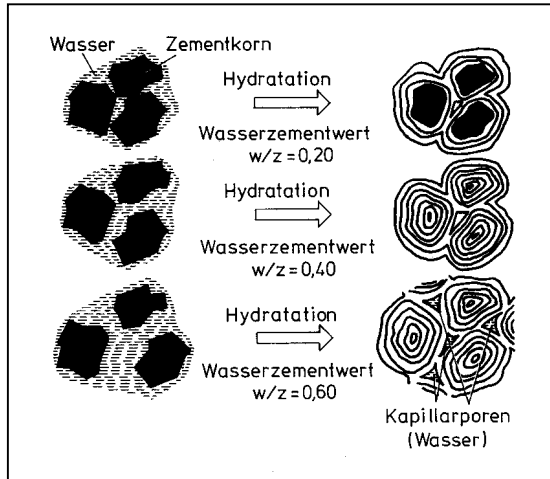


Abbildung 4.1-1:

Vom Zementleim zum Zementstein bei unterschiedlichen Wasserzementwerten [LOCHER und WISCHERS, 1984].

härtete Zementstein der Luft ausgesetzt, so trocknen diese Kapillarporen aus und erzeugen eine erhöhte Durchlässigkeit des Festkörpers.

In Abbildung 4.1-2 ist dargestellt, wie sich die Anteile an Kapillarporen V_k , nicht hydratisiertem Zement V_{nh} und Zementgel V_g während der Hydratation verändern. Bei Wasserzementwerten unter 0,42 verbleiben im sich bildenden Zementstein Teile unhydratisierter Zementkörner. Die Festigkeitsbildung wird dadurch nicht beeinträchtigt. Fazit dieser Darstellung ist vor allem, dass die Kapillarporosität mit steigendem Grad der Hydratation und sinkendem Wasserzementwert abnimmt.

Beim Hydratationsprozesses wird ein Teil des Anmachwassers vom Zement chemisch gebunden (ca. 25 M.-% des Zements). Der andere Teil ist das sog. Porenwasser, das allerdings nur teilweise in flüssiger Form vorkommt. Ansonsten liegt es als geordnetes Zwischenschichtwasser innerhalb der CSH vor (10 ± 5 M.-% des Zements) oder haftet adsorptiv an den anderen Hydratationsprodukten.

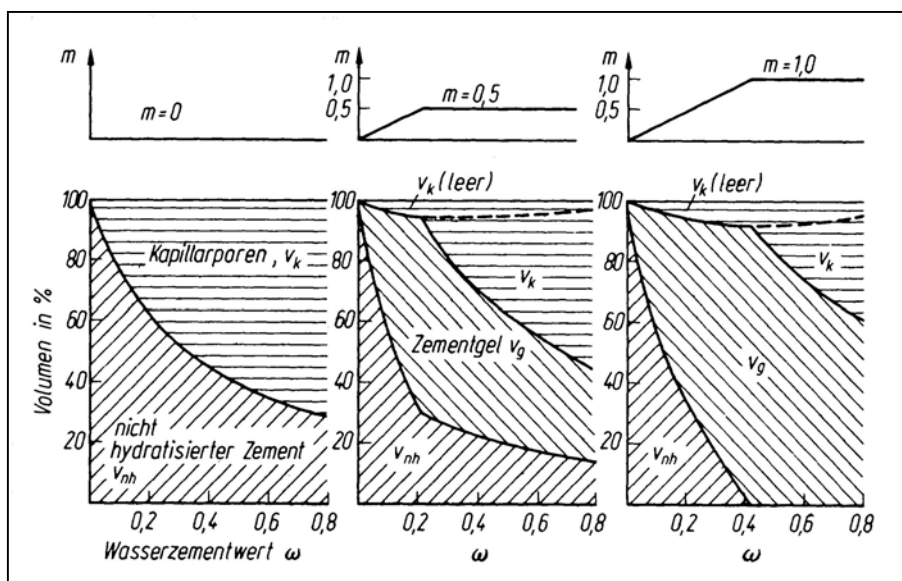


Abbildung 4.1-2:

Der Einfluß des Wasserzementwerts und des Hydratationsgrads auf die Volumenanteile der Bestandteile in Zementleim bzw. -stein [REINHARDT und HILSDORF, 2001].

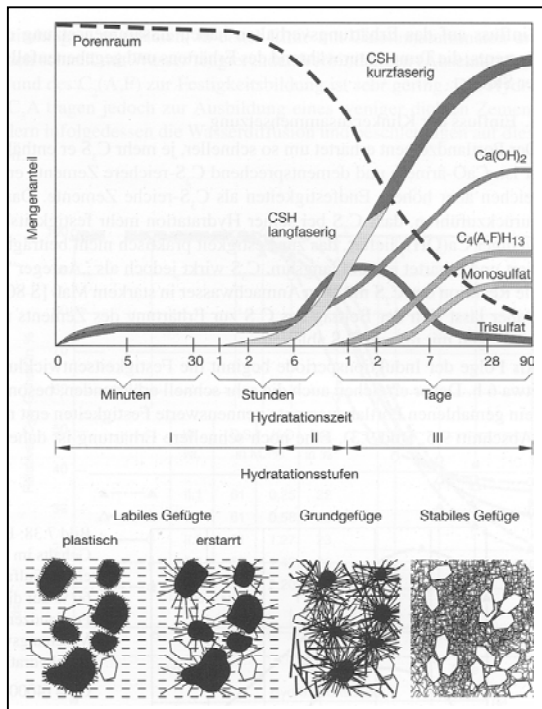


Abbildung 4.1-3:

Bildung der Hydratationsprodukte von Portlandzement
 [LOCHER et al., 1976].

LOCHER et al. [1976] unterteilen den Hydratationsverlauf in Abbildung 4.1-3 in drei Stufen.

In der

Hydratationsstufe I

- bis ca. 4 - 6 h nach Wasserzugabe – bilden sich zu Beginn in geringen Mengen *Calciumhydroxid* (Ca(OH)_2) und *Trisulfat* (Ettringit). In der daran anschließenden Ruheperiode finden keine chemischen Reaktionen statt. In Folge Umkristallisation beginnen lediglich die feinen Nadeln des auf der Oberfläche des Calciumaluminats entstandenen Trisulfats zu wachsen. Sie verbinden die einzelnen Zementpartikel untereinander, was ein *Ansteifen* bewirkt. Der Zementleim ist aber in diesem Stadium noch thixotrop.

In der

Hydratationsstufe II

- von 4 - 6 h bis 1 d nach Wasserzugabe – schreitet die Bildung des Trisulfats weiter fort, was die fortschreitende *Erstarrung* hervorruft. Parallel dazu hydratisieren nun auch die Calciumsilikate. Die dabei entstehenden *langfaserigen CSH-Kristalle* verfestigen zunehmend das Gefüge (*Erhärtung*) in dem sie die wassergefüllten Räume zwischen den Zementkörnern überbrücken. Während der nun folgenden

Hydratationsstufe III

- ab 1 d nach Wasserzugabe – wachsen in die noch existierenden Porenräume *kurzfaserige CSH*- sowie $\text{C}_4(\text{A,F})\text{H}_{13}$ -Kristalle hinein. Dabei wird das Gefüge weiter verdichtet und die Festigkeit des sich bildenden Zementsteins erhöht. Bei der nun fortschreitenden CSH-Kristallisation bildet

sich zunehmend *hexagonales Calciumhydroxid* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ohne wesentlichen Festigkeitszuwachs. Das Trisulfat wandelt sich langsam in Monosulfat um.

Die *Reaktionsgeschwindigkeit* von Zement wird nicht ausschließlich über die Mahlfeinheit beeinflusst. Beginn und Geschwindigkeit des Erstarrungsvorgangs hängt maßgeblich vom Gehalt an reaktionsfähigem Tricalciumaluminat sowie dem damit zu Trisulfat reagierenden zugesetzten Calciumsulfat ab. Die Hydratationsgeschwindigkeit des angemischten Mörtels oder Betons kann aber auch zusätzlich durch die Zugabe von Zusatzmitteln (z. B. Beschleuniger oder Verzögerer u.a.) gesteuert werden.

4.2 Hydratation der einzelnen Klinkerphasen zu Hydratphasen

Bei der Hydratation reagieren die vier Klinkerphasen mit dem Wasser in unterschiedlicher Intensität und Wirkung. Daraus ergeben sich die verschiedenen Eigenschaften des Zements. So ist das C_3S , das mengenmäßig im Zement die größte Rolle spielt, für eine schnelle Erhärtung und hohe Festigkeiten (Abbildung 4.2-1) verantwortlich bei gleichzeitig hoher Hydratationswärmeentwicklung (490 J/g); Das C_2S hingegen erhärtet weitaus langsamer, führt aber zu einer guten Nacherhärtung bei geringer Hydratationswärmeentwicklung (222 J/g); C_4AF liefert nur einen geringen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung und mäßige Hydratationswärme (465 J/g), macht aber die Hydratationsprodukte beständig gegen sulfathaltige Wässer; C_3A hat ebenfalls nur einen geringen Anteil an der Festigkeitsentwicklung, jedoch verursacht es eine erhöhte Empfindlichkeit gegen sulfathaltige Wässer und hat überdies einen sehr hohen Anteil an der hydrationsbedingten Wärmeentwicklung (1373 J/g). Die Angaben zu den Reaktionswärmen sind PAULINI & WAUBKE [1990] entnommen.

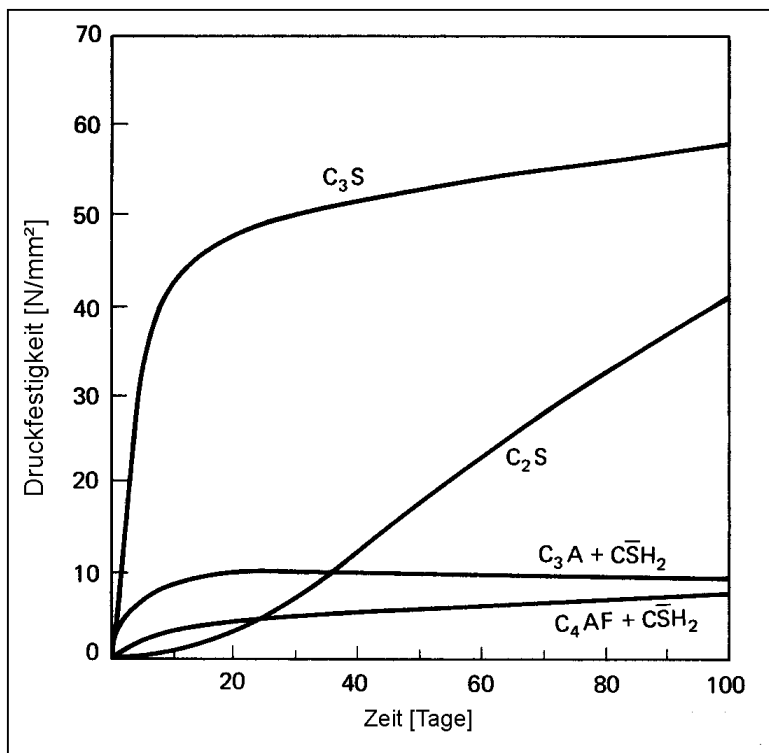


Abbildung 4.2-1:

Druckfestigkeitsentwicklung von Zementleim aus einzelnen Klinkerphasen

[MINDESS und YOUNG, 1981].

4.2.1 Calciumsilicate

Die Hydratation der beiden Calciumsilikatklinkerphasen wird mit nachfolgenden Reaktionsgleichungen beschrieben:



Die Tricalciumsilikatkörner beginnen sofort nach dem Kontakt mit Wasser Calcium- und Hydroxidionen abzugeben. Dadurch entsteht eine stark alkalische Lösung ($\text{pH} > 12$). Die Intensität dieses Prozesses sinkt rasch aber er bleibt auch während der Ruheperiode in Gang. Wird schließlich eine bestimmte Ionenkonzentration erreicht, beginnt die Kristallisation des *Calciumhydroxids* (CH, genauer $\text{Ca}(\text{OH}_2)$) und des *Calciumsilicathydrats* (CSH, genauer $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$). Die Reaktion des Tricalciumsilikats gewinnt wieder schnell an Intensität. Die Ruheperiode ist also der Zeitraum, in dem eine ausreichende Anzahl Ionen in Lösung gehen muss, um die Voraussetzung für die eigentliche Kristallbildung zu schaffen. Im Unterschied zur CH-Kristallisation, die aus der Lösung entstehen, bilden sich die CSH-Kristalle an der Oberfläche der C_3S -Körner. Mit zunehmendem Wachstum der Calciumsilicathydratkristalle werden die Tricalciumsilikatkörner immer dichter umhüllt. Diese Kristalle stellen schließlich eine Barriere sowohl für die Ionen als auch für das Wasser dar. Die bis dahin chemisch kontrollierte Reaktion wird zunehmend diffusionsgesteuert und verlangsamt sich sukzessive durch das Kristallwachstum, das gleichzeitig auch ein Wachstum dieser Diffusionsbarriere darstellt. Daraus ergibt sich die Erklärung für den allgemein asymptotischen Verlauf des Hydratationsgrads (Abbildung 4.2-2). Wird der Hydratationsprozess schließlich in der fünften Stufe (Endperiode) nur noch von den Diffusionsvorgängen gesteuert, so ist der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion unbedeutend.

Beim Dicalciumsilicat läuft die Reaktion ähnlich ab. Allerdings mit einer weit aus geringeren Intensität. Dies betrifft sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch die freiwerdende Hydratationswärme.

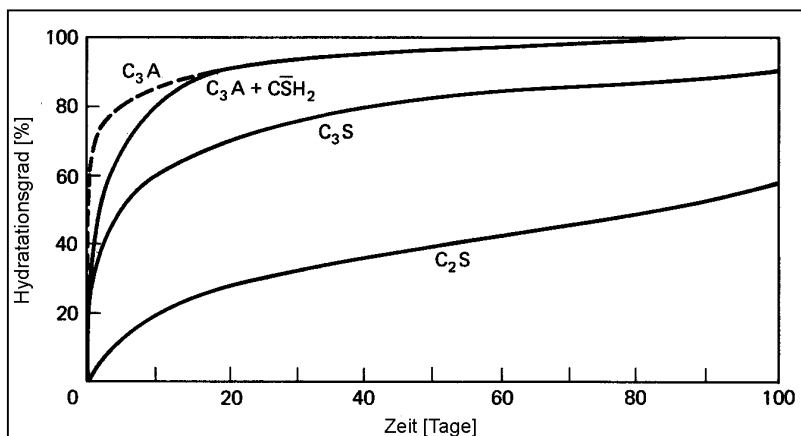


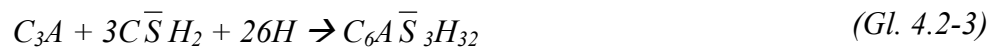
Abbildung 4.2-2:

Hydratationsgrad einzelner Klinkerphasen. [MINDESS und YOUNG, 1981].

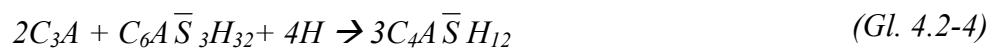
Das Calciumsilicathydrat ist die wichtigste Hydratphase bei der Hydratation von Zement. Zum einen weil es quantitativ die größte Rolle spielt und zum anderen da die Festigkeitsbildung des Zementsteins nahezu ausschließlich auf ihr beruht. D. h. mit dem Hydratisieren der beiden Klinkerphasen C_2S und C_3S wird der eigentliche Erhärtungsprozess eingeleitet.

4.2.2 Tricalciumaluminat

Zur Hydratation des Tricalciumaluminat werden Sulfationen benötigt. Deshalb wird bei der Herstellung von Portlandzement Gips bzw. Anhydrit ($3\overline{C}\overline{S}H_2$) zugesetzt. Der dann bei der Hydratationsreaktion in Lösung vorliegende Gips, liefert diese Ionen:



Gl. 4.2-3 beschreibt die, zu Beginn ablaufende Primärreaktion. Als Hydratationsprodukt entsteht dabei nadelförmiges *Trisulfat*, $C_6A\overline{S}_3H_{32}$ (Ettringit). Dadurch wird der Erstarrungsvorgang hervorgerufen. Sind keine Sulfationen mehr vorhanden und das C_3A ist noch nicht vollständig hydratisiert, so wandelt sich das Ettringit in einer weiteren Reaktion in tafelförmiges *Monosulfat*, $C_4A\overline{S}H_{12}$ um:



Reagiert das C_3A schneller mit den Sulfationen, als diese vom Gips in Lösung gebracht werden können, so bildet sich anstatt dem Trisulfat sofort das Monosulfat. Nur wenn eine bestimmte Konzentration an Sulfationen vorliegt, ist eine Ettringitbildung möglich. Beide Reaktionen haben einen exothermen Verlauf. Ebenso wie bei der CSH-Bildung entsteht durch das Trisulfat eine zunehmende Diffusionsbarriere. Dadurch wird die Reaktion des C_3A sukzessive gehemmt. Sobald sich das Trisulfat in Monosulfat umwandelt (Gl. 4.2-4), wird diese Barriere wieder abgebaut. Das Tricalciumaluminat beginnt dann erneut zu reagieren. Wann dies der Fall ist, hängt allerdings davon ab, nach welcher Zeit der vorhandene Gips chemisch aufgebraucht ist. Bei gebräuchlichen Zementen ist dies nach 12-36 h der Fall.

Der Verlauf der Hydratationswärmeentwicklung von C_3A (Abbildung 4.3-1b) gleicht zwar dem der beiden Calciumsilicatklinkerphasen (Abbildung 4.3-1a) trotz unterschiedlicher zugrundeliegender chemischer Reaktionen. Jedoch wird bei der Hydratation des Tricalciumaluminat eine größere Wärmemenge frei. Sollte das Monosulfat erneut mit Sulfationen in Berührung kommen, wie dies bei einem äußeren Sulfatangriff möglich ist, so entsteht wieder Ettringit.

Die Gefügeentwicklung ist sowohl von der Reaktionsfähigkeit des C_3A als auch vom in Lösung befindlichen Sulfatangebot abhängig. Aus Abbildung 4.2-3 wird außerdem ersichtlich, wie der Zustand des Erstarrens durch die Kristallisation des Ettringits bestimmt wird. In den Fällen I und II schreitet die Ettringitkristallbildung mit zunehmender Dauer voran, bis sich schließlich ein zusammenhängendes Gefüge gebildet hat. Der Zementleim ist erstarrt. Im Fall III bildet sich


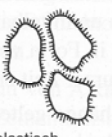
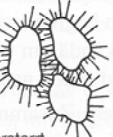



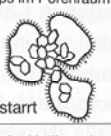
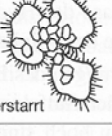
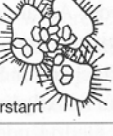
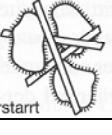
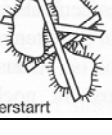
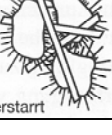
Reaktionsfähigkeit des Klinkers	Sulfatangebot aus der Lösung	Hydratationszeit		
		10 Minuten	1 Stunde	3 Stunden
Rekristallisation des Ettringits →				
I.		Ettringithülle		
gering	gering			
		plastisch	plastisch	erstarrt
II.				
hoch	hoch			
		plastisch	steif-plastisch	erstarrt
III.		Ettringithülle C ₄ AH ₁₃ -Monosulfat Gips im Porenraum		
hoch	gering			
		erstarrt	erstarrt	erstarrt
IV.		Ettringithülle, sek. Gips im Porenraum		
gering	hoch			
		erstarrt	erstarrt	erstarrt

Abbildung 4.2-3:

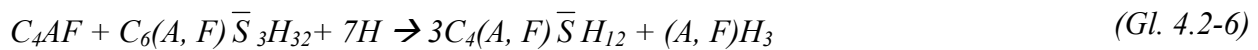
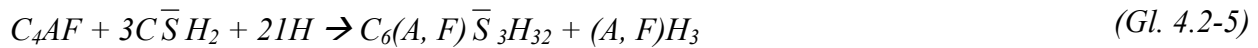
Gefügeentwicklung beim Erstarren von CEM I abhängig von der Reaktionsfähigkeit des C₃A und vom Sulfatangebot [LOCHER et al., 1980].

nur eine relativ dünne Schicht Trisulfat auf den Zementkörnern. Die Zwischenräume werden gleichzeitig mit tafelförmigem Monosulfat und Tetracalciumaluminathydrat ausgefüllt. Dieses hohlraumreiche Gefüge bewirkt ein recht rasches Ansteifen und Erstarren. Das Überangebot an Sulfationen im Fall IV ruft die schnelle Bildung einer ebenfalls dünnen Ettringitschicht hervor, kann jedoch nicht vollständig durch das C₃A abgebaut werden. Daher bilden sich zeitgleich dünne, leistenförmige Kristalle von sekundärem Gips. Sie stabilisieren das Gefüge von Beginn an, was ein frühzeitiges Erstarren hervorruft.

Auch das sogenannte *falsche Erstarren* ist dem Fall IV zuzuordnen. Hier ist das Sulfatangebot in Bezug auf die Reaktionsfähigkeit des C₃A nur geringfügig zu hoch. Der Zustand dieses Erstarrens, der ebenfalls seine Ursache in der Bildung von sekundärem Gips hat, kann durch erneutes Mischen wieder aufgehoben werden. Zemente, bei denen das Gleichgewicht zwischen Sulfatangebot und Reaktionsfähigkeit des C₃A ursprünglich optimal eingestellt worden ist, können durch längere Lagerung diese negative Eigenschaft annehmen. Während des Lagerns kann sich sowohl die C₃A-Aktivität vermindern, als auch das Sulfatangebot erhöhen; letzteres kann sich in Folge der Einwirkung von Feuchtigkeit und CO₂ der Luft auch vermindern. Dann allerdings tritt nicht ein beschleunigtes Erstarren sondern eine verzögernde Wirkung auf.

4.2.3 Calciumaluminatferrit

Das Calciumaluminatferrit reagiert bei der Hydratation entweder mit Gips (Gl. 4.2-5) oder mit Ettringit (Gl. 4.2-6). Im Unterschied zum C_3A läuft beim C_4AF der chemische Prozess langsamer ab und entwickelt dabei weniger Wärme. Mit größerem Eisengehalt wird die Reaktionsgeschwindigkeit weiter verringert.



MINDESS und YOUNG [1981] berichten von praktischen Erfahrungen, wonach ein hoher Gehalt an Calciumaluminatferrit günstig für die Beständigkeit gegen Sulfatangriff ist. Scheinbar kann das nach (Gl. 4.2-6) gebildete Monosulfat sich nicht in Ettringit umwandeln.

4.3 Hydratationsgrad

Der Hydratationsgrad h bewertet den Zustand der Hydratation. Der Wert $h = 1$ besagt hierbei, dass alle chemischen Prozesse, die die Hydratationsreaktion betreffen, beendet sind. Definiert wird h nach:

$$h(t) = p(t) / p_{max} \quad (\text{Gl. 4.3-1})$$

Der zeitabhängige Parameter p ist meist die Hydratationswärmemenge Q (vgl. Abbildung 4.3-1). Aber auch aus anderen Messgröße, die den Hydratationsvorgang charakterisieren, kann der Hydratationsgrad h ermittelt werden. Dazu gehören nach [PAULINI & WAUBKE, 1990] z. B.

- (A) die Konzentration der Calciumsilikatphasen (C_2S , C_3S),
- (B) der Anteil des chemisch gebundenen Wassers oder
- (C) das vom chemischen Schrumpfen hervorgerufene Volumendefizit.

SCHLÜSSLER et al. [1989] definieren die Hydratationsgrade nach (A) als *Reaktionsgrad* $\alpha_R(t)$, nach (B) oder (C) als *Hydratationsgrad* $\alpha_H(t)$ und mittels Hydratationswärmemenge Q als *Enthalpiegrad* $\alpha_Q(t)$.

Der Verlauf des Hydratationsgrades ermittelt aus der Schrumpfporenmessung (C) nach CZERNIN [1977] weicht zumindest während der Hydratationsstufe I von dem kalorimetrisch bestimmten Enthalpiegrad ab. Zu diesem Zeitpunkt spiegelt der Enthalpiegrad den tatsächlichen Status der chemischen Reaktion richtig wieder. Dass der Hydratationsgrad besonders in der Anfangsphase zeitweise erheblich vorseilt, liegt nach [SCHLÜSSLER et al., 1989] an dem mit der Trisulfatbildung verknüpften hohen Wasserbindungsanteil. Dieser Gesichtspunkt muss bei der

Beurteilung der auf unterschiedlichen Messgrößen basierenden Hydratationsgrade berücksichtigt werden.

Unter praxisbezogenen Gesichtspunkten hat sich allerdings eine andere Begrifflichkeit durchgesetzt [REINHARDT 1979] bzw. [REINHARDT ET AL 1982]. Grund ist, dass in der Realität ein Zement eher selten vollständig reagiert. Insbesondere größere Zementkörner hydratisieren nicht gänzlich. Daher sind bei den in dieser Arbeit kalorimetrisch untersuchten Mischungen die Mahlfineiten der verwendeten Zemente zu berücksichtigen. Wird nun also die freigesetzte Wärmemenge auf die tatsächlich vorkommende maximale Wärmemenge bezogen, erhält man den Reaktionsgrad r :

$$r(t) = Q(t) / Q_{max} \quad (Gl. 4.3-2)$$

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zum Hydratationsgrad basieren auf kalorimetrischen Messungen. Daher wird im Weiteren die Hydratationswärmeentwicklung genauer behandelt.

MINDESS und YOUNG [1981] beschreiben den kalorimetrischen Verlauf der Hydratation in fünf Stufen (Abbildung 4.3-1). In ihre Betrachtung beziehen sie die beiden für die Wärmebildung maßgeblichen Klinkerphasen C_3S und C_3A ein. Die erste Stufe stellt dabei eine sog. Periode rasanter Wärmeentwicklung dar. Sie dauert bei der Hydratation von reinem C_3S oder C_3A nur ungefähr 10-15 Minuten. Dann schließt sich ein Zeitraum an, in dem nahezu keine Reaktionsprozesse ablaufen. Er wird Ruheperiode genannt. Diese Zeitspanne ist für die Verarbeitbarkeit des entsprechenden zementgebundenen Materials von großer Bedeutung. Durch die Zugabe von Zusatzmitteln kann ihre Dauer bewusst verändert (sowohl verlängert als auch verkürzt) werden. Das Material verharrt währenddessen in seinem plastischen Zustand. Die dritte Stufe wird mit dem erneuten Ansteigen der Wärmeentwicklung eingeleitet (2-4 h nach Reaktionsbeginn); die Folge der wieder einsetzenden und an Geschwindigkeit gewinnenden Reaktion des C_3S . Diese Beschleunigungsperiode startet mit dem sog. Erstarrungsbeginn und endet mit einem Maximum an Wärmeentwicklung. Dieser Zeitpunkt ist nach 4-8 h erreicht. Bis dahin wurde auch bereits das Erstarrungsende durchlaufen und die Phase der einsetzenden Erhärtung begonnen. In der vierten Stufe, der Verzögerungsperiode sinkt die Wärmeentwicklung kontinuierlich, bis sie innerhalb 12-24 h die fünfte und letzte Stufe erreicht, die ~~Halbzeitkurve~~ in Abbildung 4.3-1c sich aus der Superposition der Kurven aus a) und b) ergibt, mag zunächst der Verlauf unerwartet erscheinen. Um diesen vermeintlichen Widerspruch aufzudecken, sollte die Zusammensetzung des Portlandzementklinkers betrachtet werden. Absolut gesehen erzeugt zwar die Klinkerphase Tricalciumaluminat bei der Hydratation eine höhere

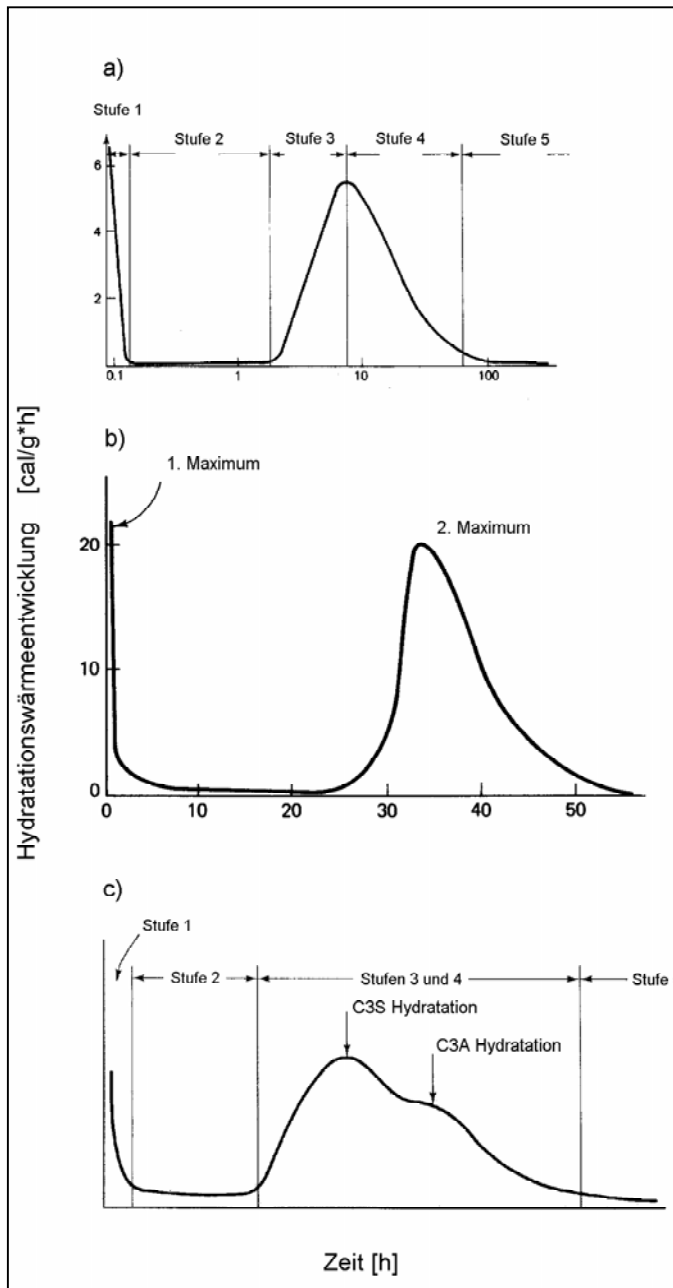


Abbildung 4.3-1:

Hydrationswärmeentwicklung von:

a) C₃S,

b) C₃A und

c) Portlandzement

[MINDESS und YOUNG, 1981].

Wärmemenge als das Tricalciumsilicat, jedoch ist letzteres mit einem 50 M.-% größeren Anteil im Portlandzement enthalten. Dadurch erzeugt die C₃S Hydratation einen absolut betrachtet höheren Wert in der Wärmeentwicklung.

4.4 Gefügemorphologie der Hydratationsprodukte

4.4.1 Elektronenmikroskopie

Konventionelle Rasterelektronenmikroskope haben bei der Untersuchung von frischen, zementgebundenen Materialien zwei Nachteile. Zum einen muss vor der Mikroskopierung die Probe präpariert werden. Dies geschieht üblicherweise durch Bedampfen der Probenoberfläche mit einer leitfähigen Kohlenstoffschicht (ca. 30 nm Dicke) oder dem oberflächlichen Besputtern mit Gold. Zum anderen kann die Probe nur in einem Hochvakuum mikroskopiert werden. Dies hat zur Folge, dass sie kein freies Wasser mehr enthalten darf. Der Hydratationsprozess muss also durch einen erforderlichen Trocknungsvorgang gestoppt werden. Insbesondere bei erst wenige Stunden oder Minuten alten Proben, denen mittels Tauchbad in Alkohol das Wasser entzogen wurde, ist eine Handhabung sehr schwierig. Daraus resultiert außerdem, dass der Hydratationsablauf nicht an einer identischen Probe verfolgt werden kann. Der jeweilige zeitliche Zustand der Kristallbildung kann nur *allgemein* bei unterschiedlich lange hydratisierten Proben mikroskopisch beurteilt werden. Das Fortschreiten des Kristallwachstums lässt sich nicht beobachten.

Erst durch die Ausstattung einzelner Forschungseinrichtungen mit neuartigen Elektronenmikroskopen ab Beginn der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts, wurde es möglich, wenige Minuten alte Hydratationsprodukte *ungestört* in geeigneter Vergrößerung abzubilden. Bis heute verfügen etwa ein Dutzend Institute in Deutschland über solche sogenannten *ESEM* (environmental scanning electron microscope). Diese Mikroskope erfordern kein Hochvakuum in der Probenkammer. Die zu mikroskopierenden Stoffe können deshalb Feuchtigkeit enthalten. Das Probenmaterial kann während dem Mikroskopieren weiter hydratisieren. Es ist möglich, einen bestimmten Bereich auf der Probenoberfläche zu focusieren und, solange mikroskopiert wird, diesen Bildbereich „einzufrieren“. Die einzige Einschränkung, die nicht unerwähnt bleiben soll, ist eine zur Raumtemperatur verringerte Temperatur in der Probenkammer. Dies rührt daher, dass bei atmosphärischem Druck die Abbildungseigenschaften nicht optimal sind. Deshalb wurde bei den für diese Arbeit durchgeführten Mikroskopierungen (siehe Abschnitt 4.4.3) der Druck auf 6 Torr (1 Torr = 133 Pa) abgesenkt. Gemäß dem Phasendiagramm für Wasser bzw. der Gleichung nach Antoine

$$D(T) = 100 \times e^{\left(19,016 - \frac{4064,95}{T+236,25}\right)} \quad (\text{Gl. 4.4-1})$$

(für $0,01^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C}$ mit $D(T)$ in [Pa] und T in [$^\circ\text{C}$])

stellt sich bei diesem Druck (6 Torr) und einer Temperatur von 8°C eine relative Luftfeuchte von 75 % ein. In den Zeiten, in denen keine Abbildungen aufgenommen wurden, wurde der Druck auf 8 Torr erhöht. Dadurch ergibt sich eine relative Umgebungsfeuchte von 100 %. Somit ist gewährleistet, dass die pfennigstückgroßen Proben nicht austrocknen und der Hydratationsprozess beeinflusst wird. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Klinkerphasen temperaturabhängig ist, verläuft die Hydratation unter diesen Bedingungen langsamer als bei normaler Raumtemperatur.

MÖSER [1998] geht der Frage nach, in wie weit sich das Gefüge durch die Präparation, welche für herkömmliche REM-Untersuchungen erforderlich ist, verändert. Durch den Wasserentzug beim Trocknen und das damit verbundene Schwinden entstehen Risse. Schwindrisse treten zwar auch bei Proben auf, die keiner Trocknungsprozedur unterzogen werden, aber Möser ermittelt experimentell eine Rissverbreiterung von 7,2 auf 16,7 μm . Die Temperaturbelastung, die die Kohlenstoffbedampfung mit sich bringt, erhöht die Rissbreite nur noch geringfügig um weitere 0,8 μm . Zusammengefasst heißt das, dass die Probenpräparation zum einen die vorhandenen Risse aufweitet und zum anderen eine zusätzliche Rissbildung hervorruft.

Ein weiterer Aspekt, der in der oben zitierten Arbeit beschrieben wird, ist die ebenfalls präparationsbedingte Veränderung der Hydratationskristalle in Größe und Morphologie. Beispielsweise ändern sich die Abmessungen von CSH-Phasen durch die Widerstandsbedampfung sowohl in der Dickenrichtung als auch in der Länge der nadelförmigen Kristalle z. T. um den Faktor 10. Des Weiteren stellt Möser fest, dass die Belastung der Kristalle während der Bedampfung ein Schrumpfen der Kristallspitzen sowie ein Einrollen ihrer Enden erzeugt. Auch wird eine deutliche Verbiegung der CSH-Kristalle beobachtet. Dadurch werden feine Präparatstrukturen überdeckt und neue erzeugt.

LOCHER [2000] stellt den selben Sachverhalt an einer hydratisierenden Probe mit Ettringitbildung dar. In Abbildung 4.4-1 ist zweimal die gleiche Stelle auf der Probenoberfläche zu sehen. Es handelt sich um ein Zement-Gips-Gemisch das nach einer Hydratationsdauer von 30 Minuten abgebildet wurde. Im oberen Bild, das unter konventionellen REM-Bedingungen (Präparation durch Goldbedampfung) erstellt wurde, sind kleine abgerundete Partikel zu erkennen. Das untere Bild ist zeitlich unmittelbar davor mit einem ESEM aufgenommen worden und zeigt, worum es sich tatsächlich bei diesen runden Gebilden handelt. Es sind sehr kleine, filigrane, schon nach wenigen Minuten entstandene Ettringitkristalle.

All diese präparationsbedingten oder durch das Hochvakuum im konventionellen REM hervorgerufenen Artefakte können mittels Einsatz eines ESEM vermieden werden.

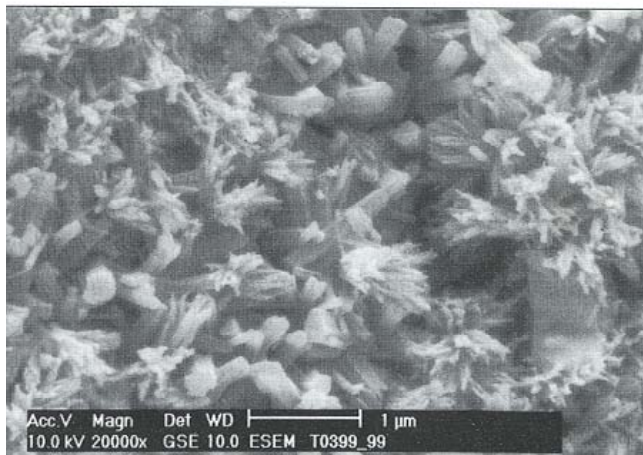
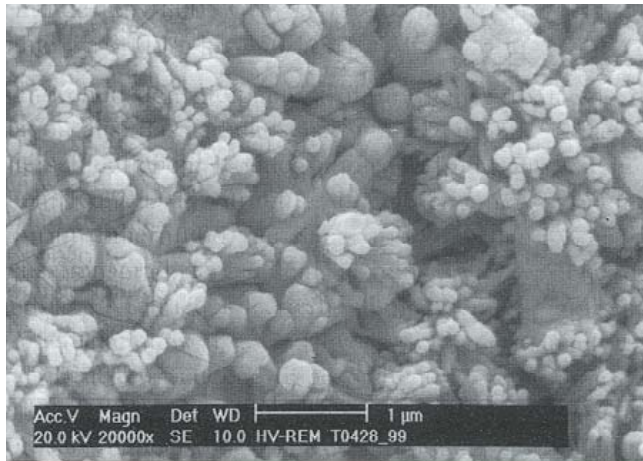


Abbildung 4.4-1

Gefüge einer hydratisierenden, noch plastischen Zement-Gips-Paste (3,5 M.-% SO_3 ; $w/z = 0,45$) nach 30 minütiger Hydratation.

oben: Goldbedampfte Probenoberfläche

unten: gleiche Stelle im ESEM

[LOCHER, 2000].

4.4.2 ESEM-Aufnahmen der Hydratphasen

Um die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemachten ESEM-Bilderⁱ richtig beurteilen zu können, werden in diesem Abschnitt die einzelnen Hydratationsprodukte in ihrer kristallförmigen Gestalt bildhaft dargestellt. In der Literatur finden sich auch zahlreiche Aufnahmen, die mit konventionellen Rasterelektronenmikroskopen erstellt wurden. Aus den oben erwähnten Gründen werden diese Bilder hier nicht verwendet. Bei den meisten der hier gezeigten Aufnahmen ist das Alter der Präparate bekannt und angegeben. Damit lassen sich die jeweiligen kristallinen Gebilde konkret dem Hydratationsfortschritt zuordnen.

Abbildung 4.4-2 zeigt die Ergebnisse der Hydratationreaktion zwischen C_3S und destilliertem Wasser zu vier unterschiedlichen Zeitpunkten. Offensichtlich ist es hier nicht gelungen, jeweils dieselbe Stelle auf der Probenoberfläche zu mikroskopieren. Eigene Mikroskopierungen haben ebenfalls gezeigt, wie schwierig es ist, über den Hydratationsfortschritt immer den selben Bildausschnitt auf der Präparatoberfläche zu beobachten. Beispielsweise bewegt sich die Probe

ⁱ Die Mikroskopierungen wurden durchgeführt in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Baustoffe der TU Dresden (Prof. Dr.-Ing. H. Schorn / Dr. rer. nat. habil. M. Schiek)

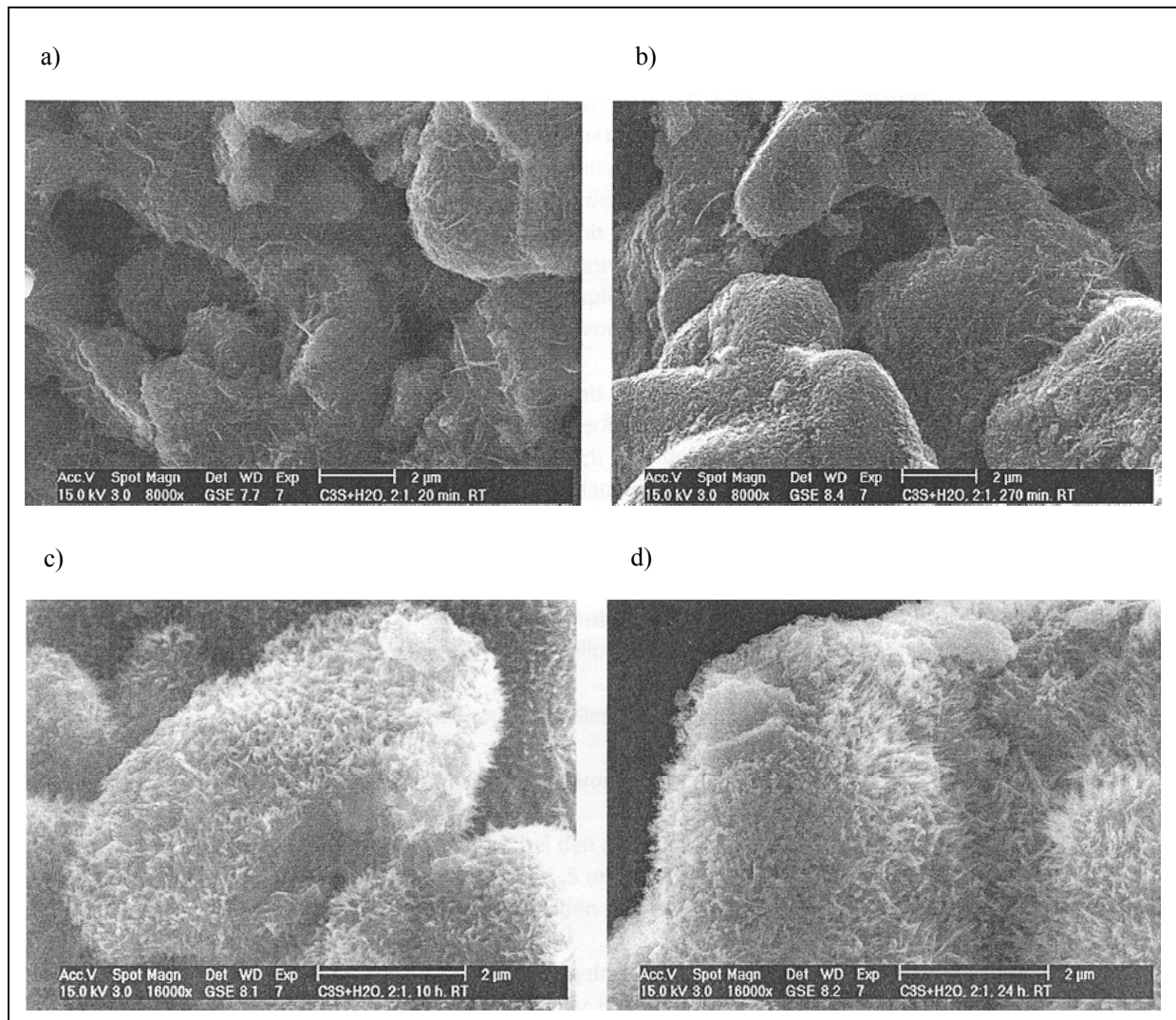


Abbildung 4.4-2:

Hydratationsprodukte aus der Reaktion von C_3S und destilliertem H_2O :

- a) wabenförmige bis nadelige CSH-Kristalle nach 20 min, Hydratationsdauer,**
 - b) Bedeckung der C_3S -Klinker mit CSH-Kristallen nach 4,5 h Hydratationsdauer,**
 - c) nadelige CSH-Kristalle nach 10 h Hydratationsdauer und**
 - d) nadelige CSH-Kristalle und große, hexagonale CH-Kristalle nach 24 h Hydratationsdauer**
- [LANGENFELD, 1998].**

während Phasen intensiven Kristallwachstums oder infolge Veränderung des Drucks in der Probenkammer. Dadurch kann die Probe auf dem Objektträger wandern. Den letzten Bildausschnitt dann wiederzufinden, gestaltet sich als äußerst schwierig.

Die Bildung von CSH- sowie CH-Kristallen in 24 h lang hydratisiertem Portlandzementklinker ist in Abbildung 4.4-3 dargestellt. Kleine, spitznadelige Fasern bilden eine CSH-Umhüllung der Zementpartikel. Die Calciumhydroxid-Kristalle sind als hexagonale, flache Plättchen zu erkennen.

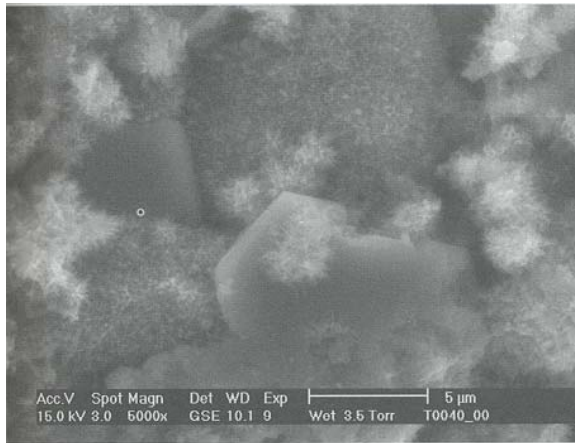


Abbildung 4.4-3:

Mikrokristalline CSH-Phase und Calciumhydroxid-Kristalle [MÖSER, 1998a].

Ebenfalls Calciumsilicathydrat-Kristalle werden in Abbildung 4.4-4 gezeigt. Aufgrund einer Wärmebehandlung bei 90°C haben sich allerdings CSH-Phasen mit der doppelten Länge ausgebildet. Der Detailausschnitt macht deutlich, dass dieses Hydratationsprodukt ohne Berücksichtigung seiner Abmessungen im µm-Bereich auch fälschlicherweise für Ettringit gehalten werden kann.

Das bei der Hydratation des C_3A (unter Anwesenheit von Sulfationen) entstehende o. a. Ettringit hat unter dem ESEM betrachtet eine besonders eindrucksvolle Gestalt. Es bildet sich als lange, prismatische Kristalle ab und weist einen offensichtlich hexagonalen Querschnitt auf (Abbildung 4.4-5). In Abbildung 4.4-6 ist die dünnplattige, hexagonale Kristallform des Mono-sulfats dargestellt.

LOCHER [2000] berichtet von zahlreichen Untersuchungen [LOCHER et al., 1967 und 1980], die gezeigt haben, dass zwischen der Bildung der frühen (wenige Minuten oder Stunden nach Wasserzugabe) Hydratationsprodukte und dem Erstarren bzw. Erhärten des Zementleims ein enger Zusammenhang besteht. LOCHER geht zwar in [1967] davon aus, dass die *Konsistenznahme* während des Erstarrens von Feststoffbrücken zwischen den Zementkörnern herrührt. Für

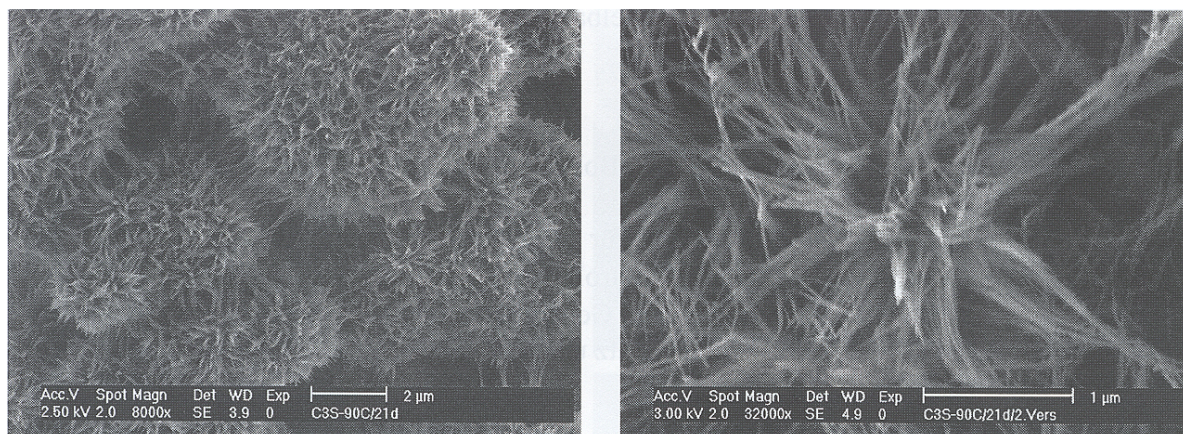


Abbildung 4.4-4: Calciumsilicathydrat nach 21 d bei einer Wärmebehandlung bei 90°C [STARK, 2002].

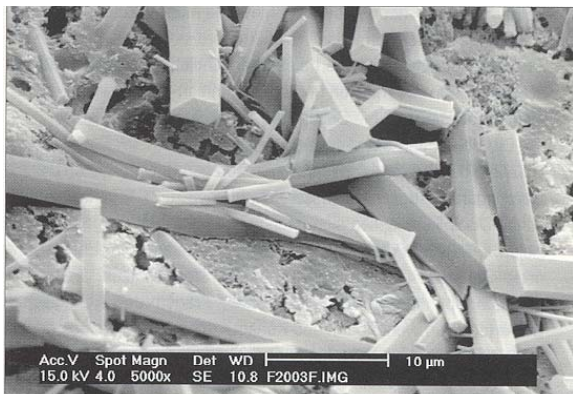


Abbildung 4.4-5:

Ettringit-Kristalle (Aufnahme Dr. M. Degenkolb, Universität-GH Siegen) [REINHARDT, 2000].

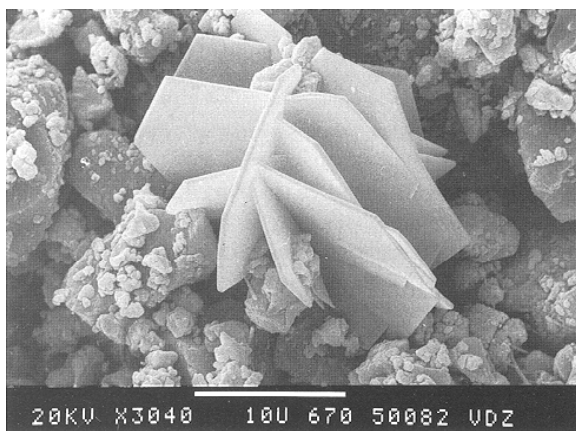


Abbildung 4.4-6:

Monosulfat-Kristalle (Aufnahme VDZ) [LOCHER, 2000].

wahrscheinlicher hält er jedoch die von HAYDEN [1957] vertretene Erklärung. Demnach wird ein Teil des Anmachwassers in den Hohlräumen zwischen dem lockeren Gerüst, das die Hydratationsprodukte bilden, gebunden. Es steht dann nicht mehr zur Bildung der Wasserhüllen zur Verfügung, die für die Verarbeitbarkeit notwendig sind. Unterstützt wird diese These von Versuchen mit Ethanol. Bereits erstarrter Zementleim lässt sich mit Ethanol wieder vollständig suspendieren. Dieses Suspendieren des Zements funktioniert noch bis zu einer Hydratationsdauer von ca. sechs Stunden. Später zerfällt der hydratisierte Zement nicht mehr in seine ursprüngliche Kornfeinheit sondern griesartig. Nach etwa zehn Stunden ist eine Suspendierung des Zementsteins nicht mehr möglich. Wären Feststoffbrücken für das Erstarren verantwortlich, so wäre das beschriebene Suspendieren nicht möglich.

4.4.3 Kontinuierliche Mikroskopierung des Hydratationsprozesses

Für die eigenen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit stand ein Rasterelektronenmikroskop XL 30 ESEM von Philips zur Verfügung (siehe Abschnitt 4.4.2). Parallel dazu erfolgten Ultraschallmessungen. Um hierbei die selben Hydratationsbedingungen zu gewährleisten, wurde der Probenträger der Ultraschallmessenrichtung in einem Klimaschrank platziert. Sowohl Temperatur als auch relative Luftfeuchte entsprachen somit den klimatischen Bedin-

gungen in der Probenkammer des Mikroskops. Mikroskopiert wurde mit Vergrößerungsstufen 500-, 4000- und 16000-fach.

Gegenstand der Untersuchung war eine Mörtelprobe. Es wurde ein Mörtel ($w/z = 0,50$) mit folgender Zusammensetzung angemischt:

1350 g CEN-Normsand (EN 196-1)
 450 g CEM I 42,5 R (Fa. Schwenk, Allmendingen)
 225 g Wasser (destilliert)

Der Hersteller machte zum verwendeten Zement folgende Angaben: (Mittelwerte der Ergebnisse der Phasenanalyse)

Tabelle 4.4-1: Phasenanalyse des CEM I 42,5 R

Klinkerphasen	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
[M.-%]	63,9	15,4	9,9	7,8

Der Erstarrungsbeginn liegt bei 141 Minuten. Die Mahlfineinheit nach Blaine beträgt 4071 cm²/g. Außerdem liegen folgende Festigkeitswerte vor:

Tabelle 4.4-2: Festigkeitswerte des Normsandmörtels

	nach 2 d	nach 28 d
Biegezugfestigkeit [N/mm²]	6,4	8,9
Druckfestigkeit [N/mm²]	33,8	60,5

Unmittelbar nach dem Anmischen wird der Mörtel auf einen ca. 10 mm Ø großen Probenteller gestrichen und in die Probenkammer eingeschleust. Dieser Vorgang dauert ca. 45 min. Damit die bei der frühen Hydratation entstandenen Phasen nicht carbonatisieren, wird unter CO₂-Abschluß mikroskopiert. Dazu wird beim o. a. Schleusungsvorgang die Probenkammer entgast und anschließend mit Wasserdampf durchgespült. Um die Probenstruktur nicht zu beeinträchtigen, muss die Anpassung des Probenkammerklimas sehr langsam erfolgen.

Aufgrund des verwendeten Zements kann im Hinblick auf die Gefügeentwicklung beim Erstarren gemäss Abbildung 4.2-3 der *Fall II* mit einer hohen Reaktionsfähigkeit des Klinkers sowie einem hohen Sulfatangebot (bestätigt durch den Zementhersteller) in Betracht gezogen werden.

Bevor auf die entstandenen ESEM-Aufnahmen eingegangen wird, sei insbesondere im Hinblick auf eine Beurteilung der Reaktionsgeschwindigkeit erneut ausdrücklich auf die Temperatur in der Probenkammer von 8°C (vgl. Abschnitt 4.4.1) hingewiesen.

Mit einem Vergrößerungsfaktor von 500-fach kann ein Ausschnitt auf der Probenoberfläche von knapp 500 μm Länge betrachtet werden. Bei Abbildung 4.4-7 bis Abbildung 4.4-10 handelt es sich um jeweils den selben Probenbereich zu vier unterschiedlichen Zeitpunkten. Abbildung 4.4-7 zeigt die Probenoberfläche nach einer Hydrationsdauer von 4 h 10 min. Die hellen Körnchen sind Zementpartikel. (Der VDZ [2000] gibt an, dass bei einem Zement der Sorte CEM I 42,5 im Mittel $2/3$ der Körner kleiner als 16 μm sind.) Der in der rechten Bildhälfte schräg verlaufende helle Bereich markiert den Rand eines Zuschlagkorns. Bei dieser Vergrößerungsstufe kann sowohl in Abbildung 4.4-8 und Abbildung 4.4-9 das Wachstum von Trisulfatkristallen als auch in Abbildung 4.4-10 die Umwandlung des Ettringits in Monosulfat beobachtet werden.

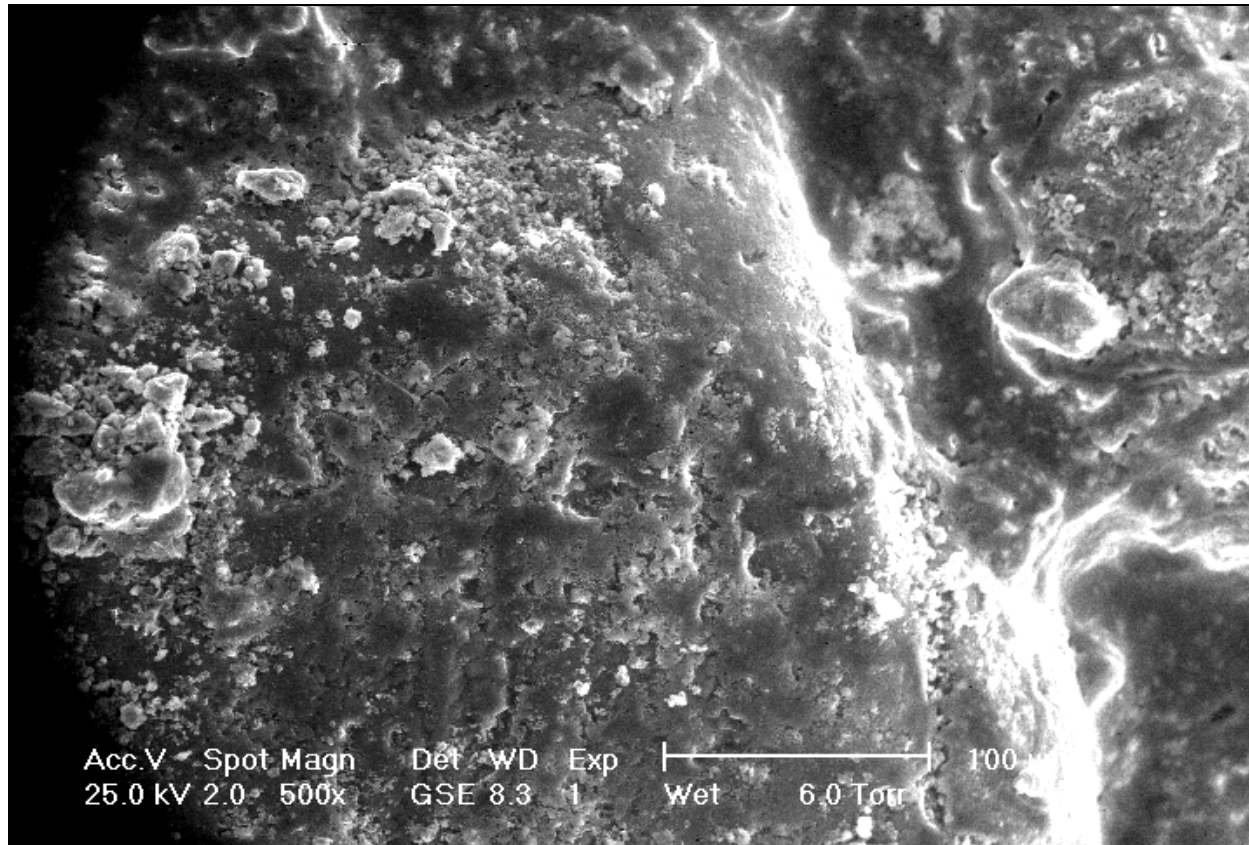


Abbildung 4.4-7: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydratationsdauer: 4h 10 min).

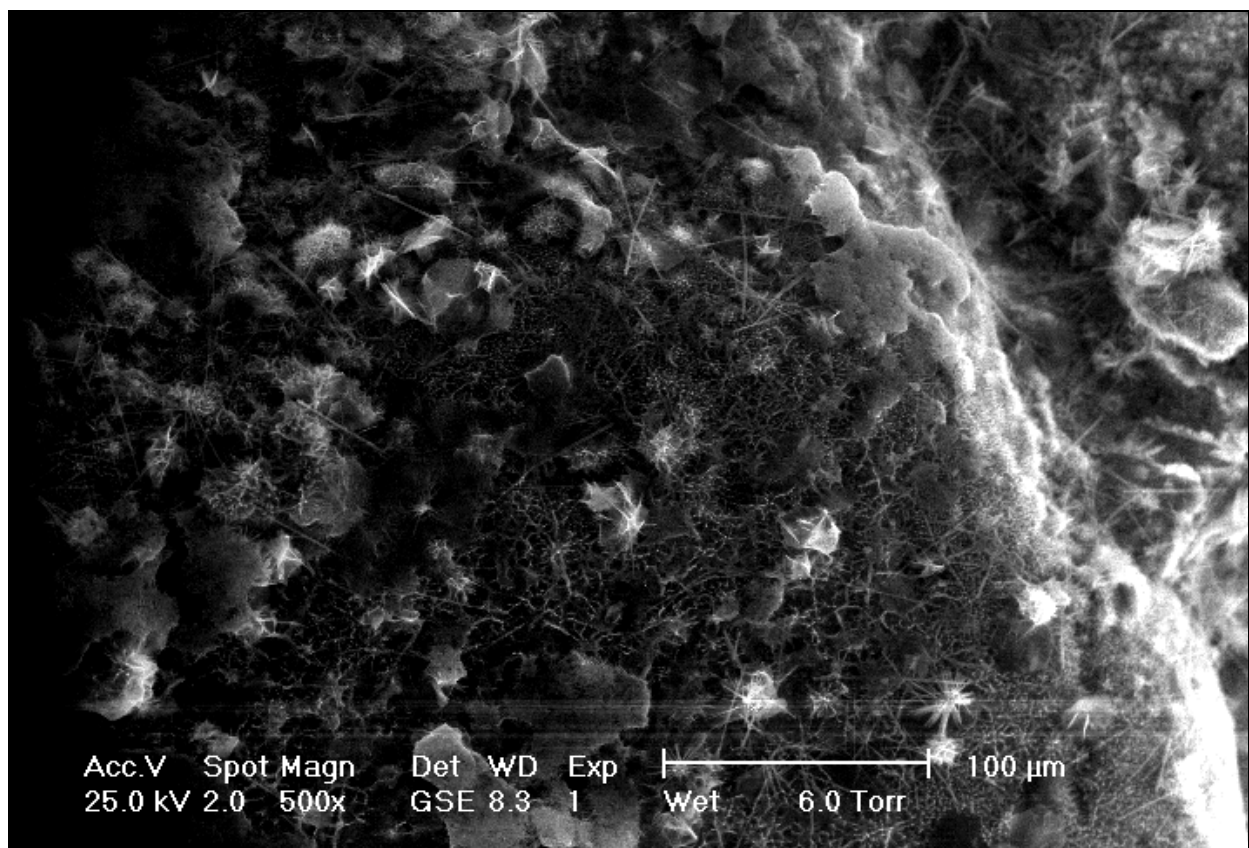


Abbildung 4.4-8: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydratationsdauer: 6h 10 min).

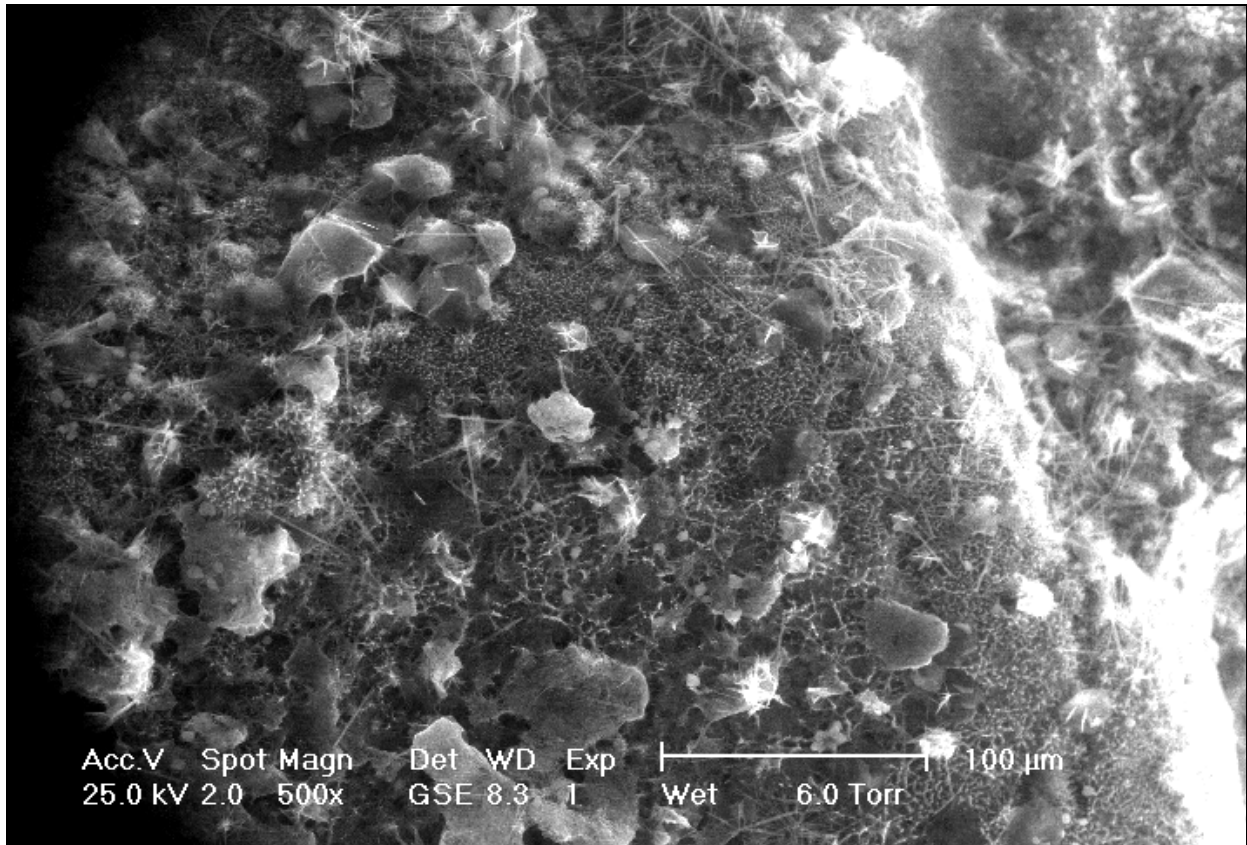


Abbildung 4.4-9: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydrationsdauer: 7h 30 min).

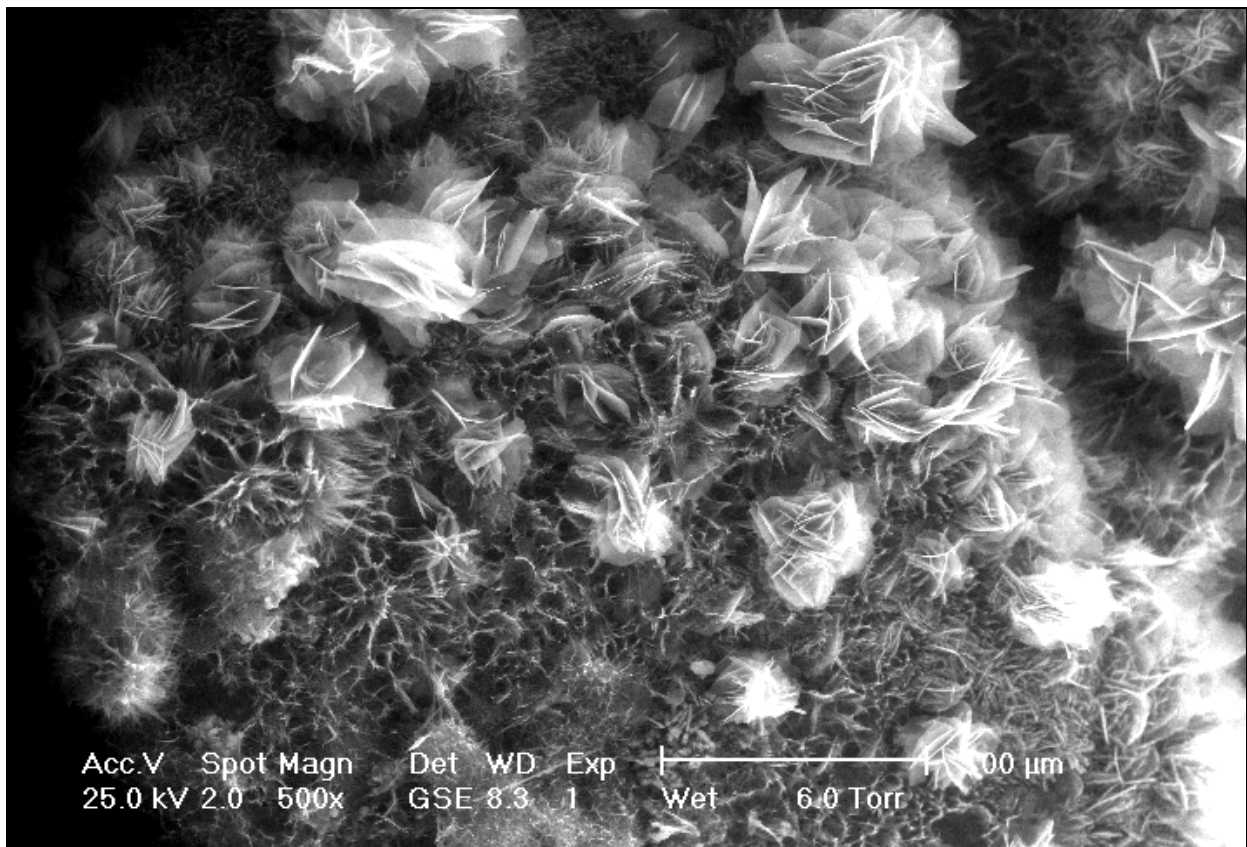


Abbildung 4.4-10: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydrationsdauer: 23h 40 min).

Bei höherer Vergrößerung werden weitere bei der Hydratation gebildete Kristalle sichtbar. Die nachfolgenden vier Abbildungen stellen jeweils Ausschnittsvergrößerungen (4000 fach) aus den Abbildung 4.4-7 bis Abbildung 4.4-10 dar. Sie umfassen einen ca. $61 \times 41 \mu\text{m}$ großen Bereich genau aus der Mitte der genannten Abbildungen. In diesem Maßstab ist es weitaus schwieriger, sich auf den Bildern zu orientieren, um die Veränderungen der Kristalle beurteilen zu können. Lediglich der Zusammenhang zwischen Abbildung 4.4-12 und Abbildung 4.4-13 ist offensichtlich. Die Zugehörigkeit der beiden anderen Abbildungen dieser Serie lässt sich erst nach genauerem Untersuchen belegen. Bei den zeitlichen Abständen, die zwischen diesen Abbildungen liegen, ist das Kristallwachstum zu rasant, um auf Anhieb entsprechende Übereinstimmungen zu entdecken. Das exakte Übereinanderlegen aufeinanderfolgender Bilder der gleichen Auflösungsstufe offenbart schließlich die Veränderungen der jeweiligen kristallinen Hydratationsprodukte.

In der Entwicklung von Abbildung 4.4-12 zu Abbildung 4.4-13 ist zu erkennen, wie innerhalb 1 h 20 min das Gefüge der CSH-Kristalle dichter und vernetzter wird. Zusätzlich entstehen jetzt hexagonale Calciumhydroxidkristalle (CH oder Portlandit) (vgl. auch Abschnitt 4.1 mit Abbildung 4.1-3 sowie Abbildung 4.4-3). Die darauffolgende Abbildung 4.4-14 zeigt schließlich eine weitere Veränderung der CSH-Phase. Außerdem ist die Umwandlung von Trisulfat in Monosulfat sichtbar.

Hinsichtlich der Geometrie des kristallinen Gefüges können weitere Beobachtungen gemacht werden. Beispielsweise weisen die CSH-Kristalle (im rechten oberen Bildausschnitt) nach einer Hydratationsdauer von 6 h 20 min einen regelmäßigen mittleren Abstand von ca. $1,5 \mu\text{m}$ auf. Dieser verändert sich bis zur nächsten Abbildung (7 h 40 min) nur geringfügig auf $1,8 \mu\text{m}$. Diese Anordnung der CSH-Kristalle mit einem gleichmäßigen Abstand entwickelt sich hin zu einem reihenförmigen Gebilde, welches nach 23 h 40 min wie ein Tal aussieht. Die beiden Flanken – um beim Bild des Tales zu bleiben – haben einen Abstand von 8 bis $15 \mu\text{m}$ und bilden somit quasi einen ersten Porenraum.

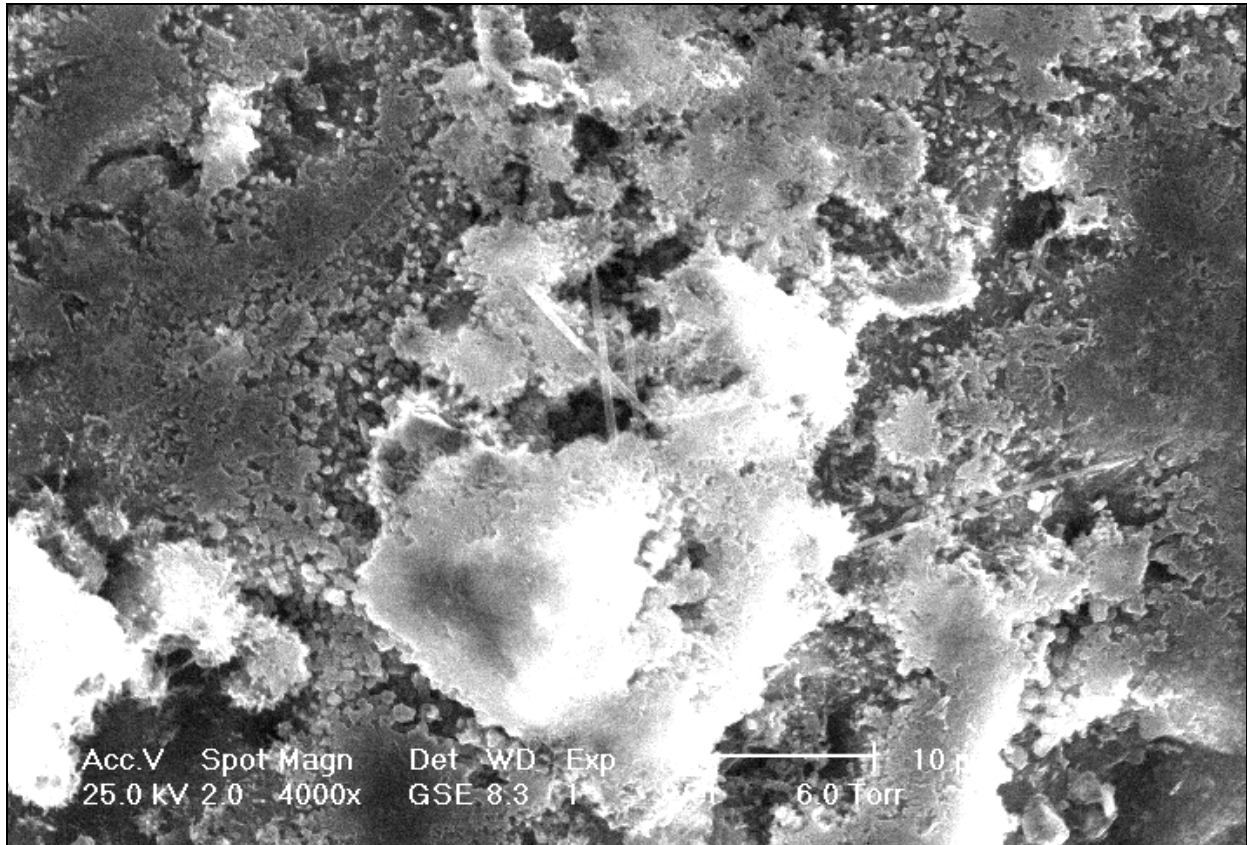


Abbildung 4.4-11: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydrationsdauer: 4h 20 min).

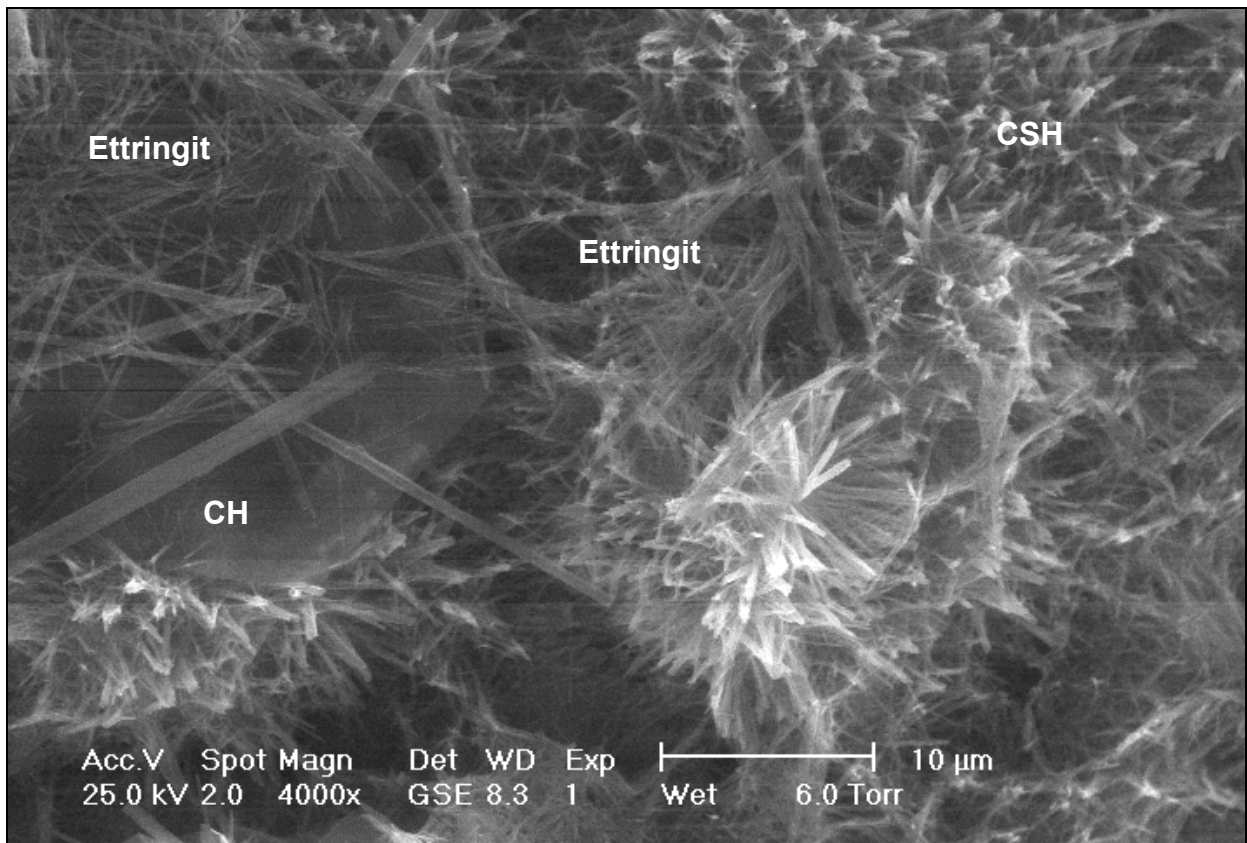


Abbildung 4.4-12: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydrationsdauer: 6h 20 min).

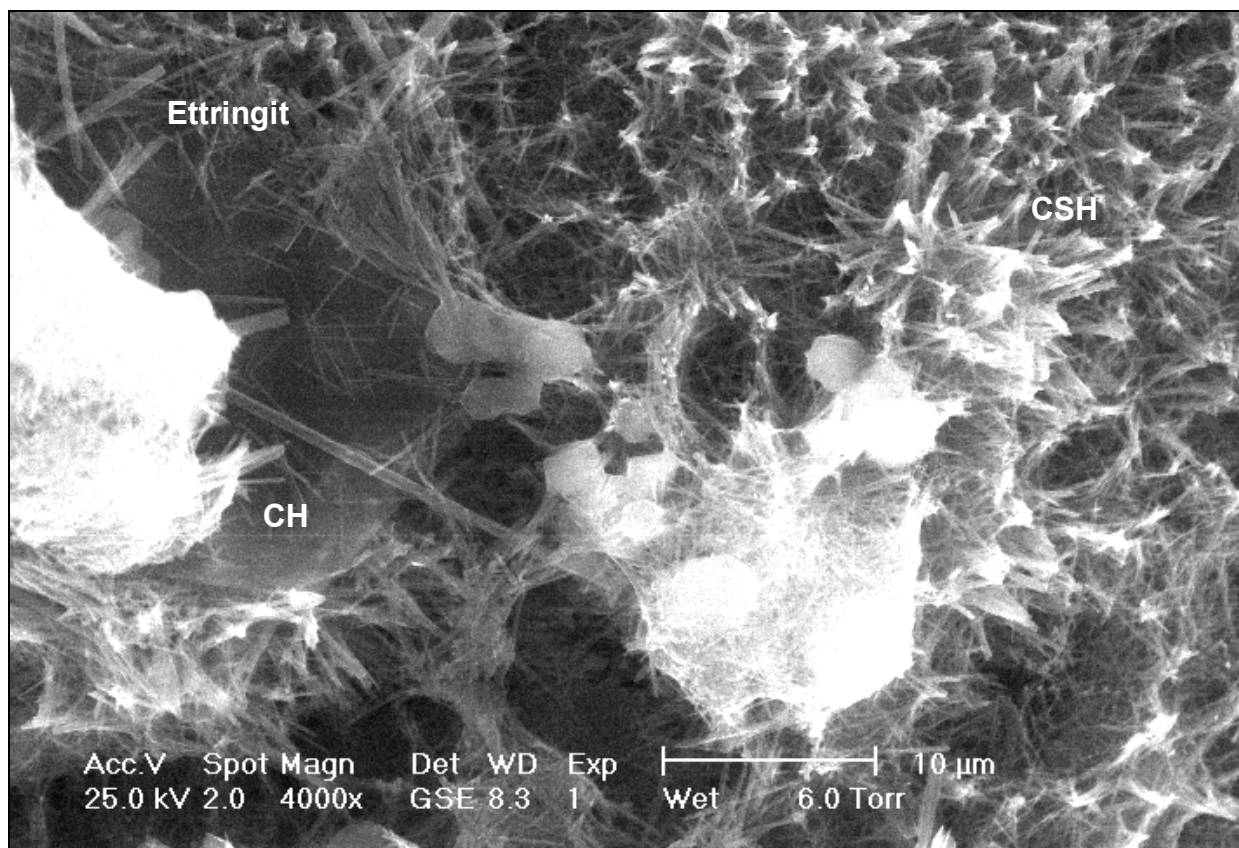


Abbildung 4.4-13: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydratationsdauer: 7h 40 min).

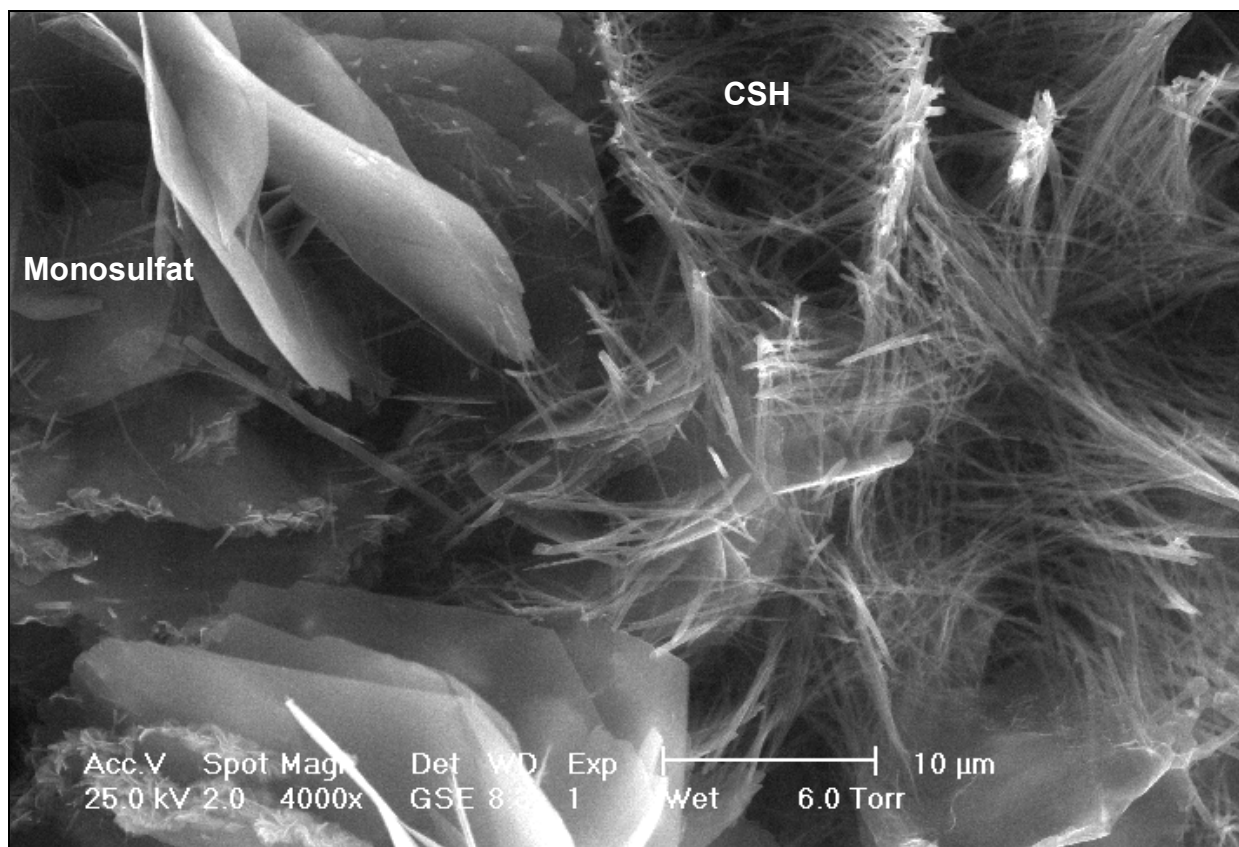


Abbildung 4.4-14: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydratationsdauer: 23h 40 min).

Als Orientierungshilfe für den Betrachter sind bei der dritten Bilderfolge mit einer Vergrößerung von 16.000-fach Analogien in der Kristallstruktur gestrichelt hervorgehoben. Bei diesen Aufnahmen handelt es sich wiederum um Ausschnittvergrößerungen der vorausgehenden Abbildungsreihe.

Die visuelle Analyse von Abbildung 4.4-16 wird durch einen Feuchtigkeitsfilm auf der Oberfläche erschwert. Dennoch müsste es sich hierbei um ein Zementkorn handeln, das einen beginnenden Saum von Ettringitnadeln und CSH-Kristallen aufweist. Knapp 2 h später sind im gleichen Probenbereich in Abbildung 4.4-17 lange lanzettenförmige Strukturen (50nm dick) als Trisulfat bzw. Ettringit sichtbar, die unsere erste These bestätigen. Beleg dafür ist neben der eindeutigen Kristallform das zusätzlich erstellte unten abgebildete Röntgenspektrum zur quantitativen Erfassung der chemischen Bestandteile, das einen deutlichen Gehalt an Schwefel bestätigt. Das gemessene Spektrum zeigt allerdings außerdem einen beträchtlichen Siliziumanteil an. Das Silizium entstammt sowohl aus den Feinstbestandteilen des Normsandess als auch aus den unhydratisierten Zementpartikeln und einem bereits ebenfalls entstehenden Anteil an CSH-Kristallen. Diese Bestandteile der Probe werden bei derartigen Vergrößerungen aufgrund physikalischer Effekte mit angeregt, ohne selbst in der ESEM-Abbildung erscheinen zu müssen. Bei verringerter Vergrößerung (4000-fach) sind in Abbildung 4.4-12 neben dem zu diesem Zeitpunkt vorherrschenden nadelförmigen Ettringit auch größere Calciumhydroxid-Plättchen und im oberen Randbereich eine beginnende CSH-Kristallentstehung sichtbar. Bei noch geringerer Vergrößerung (500-fach) sind auch Zementpartikel zu erkennen. Der Zustand der Probe zum Alter von knapp 6,5 h lässt sich zusammenfassend durch das Vorhandensein einer ausgeprägten und stabilen Ettringitphase bei gleichzeitig üblichem CH-Anteil und beginnender Bildung von CSH-Kristallen beschreiben.

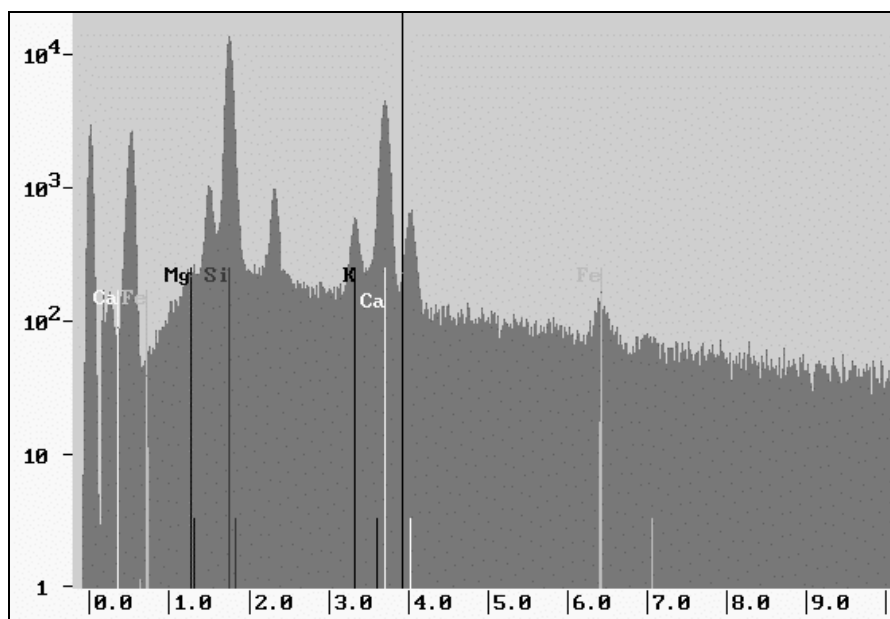


Abbildung 4.4-15:

Röntgenspektrum zur quantitativen Erfassung der chemischen Bestandteile (zugehörige ESEM-Aufnahme Abbildung 4.4-17).

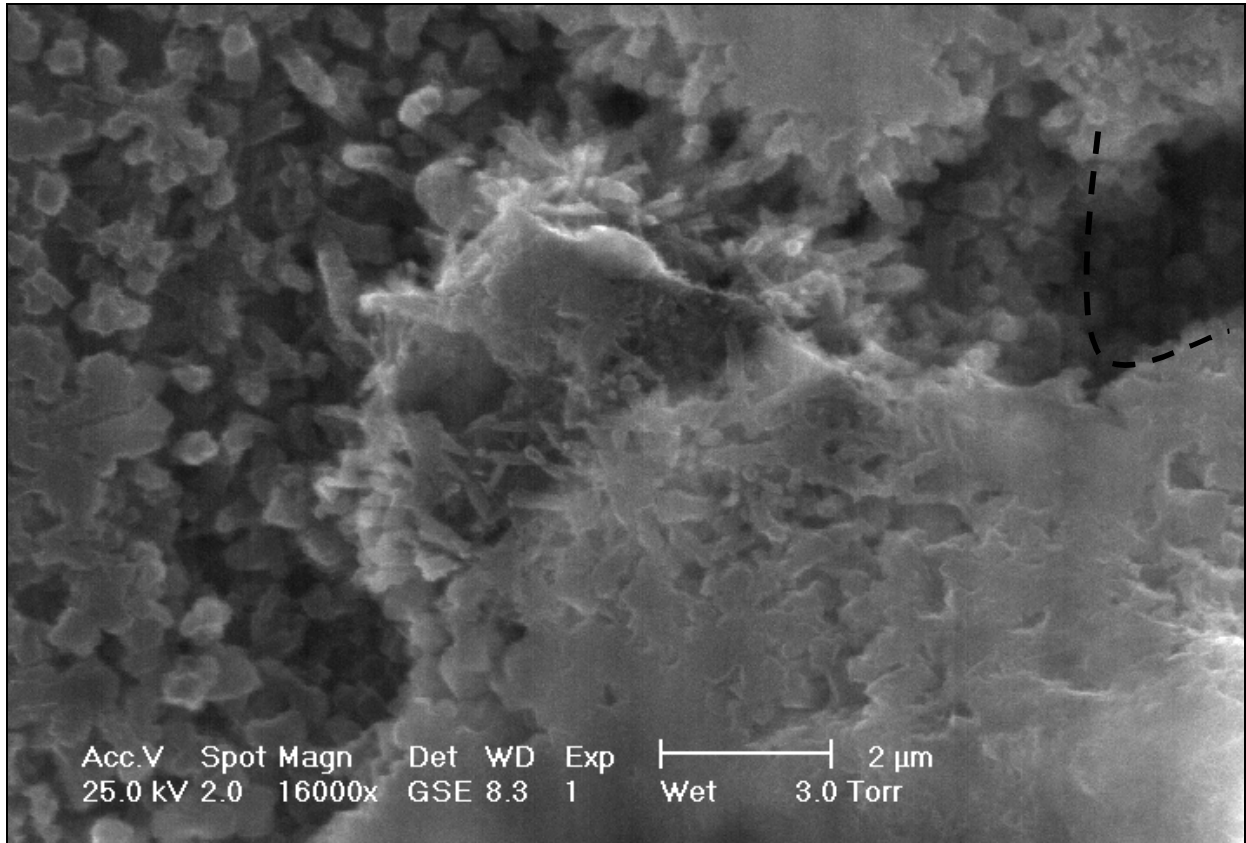


Abbildung 4.4-16: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydrationsdauer: 4h 30 min).

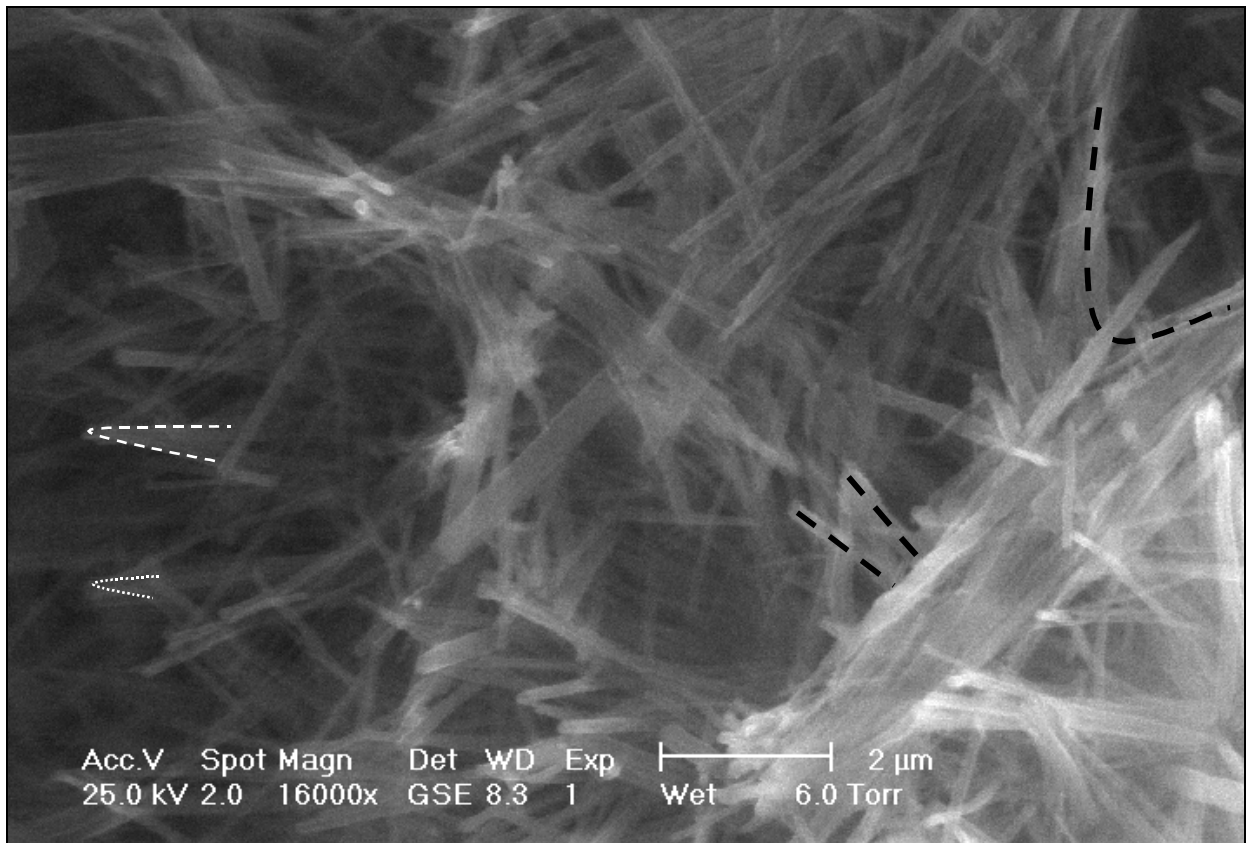


Abbildung 4.4-17: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydrationsdauer: 6h 20 min).

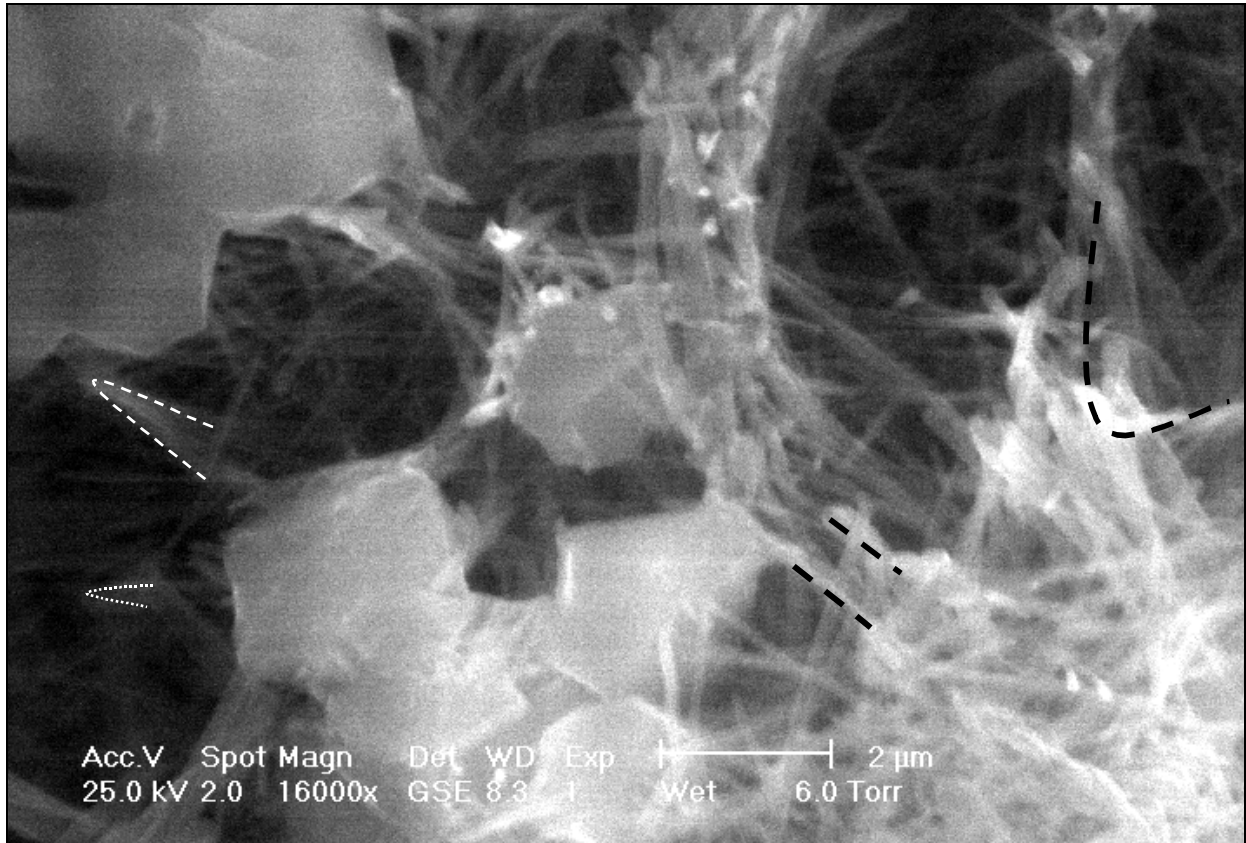


Abbildung 4.4-18: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydratationsdauer: 7h 50 min).

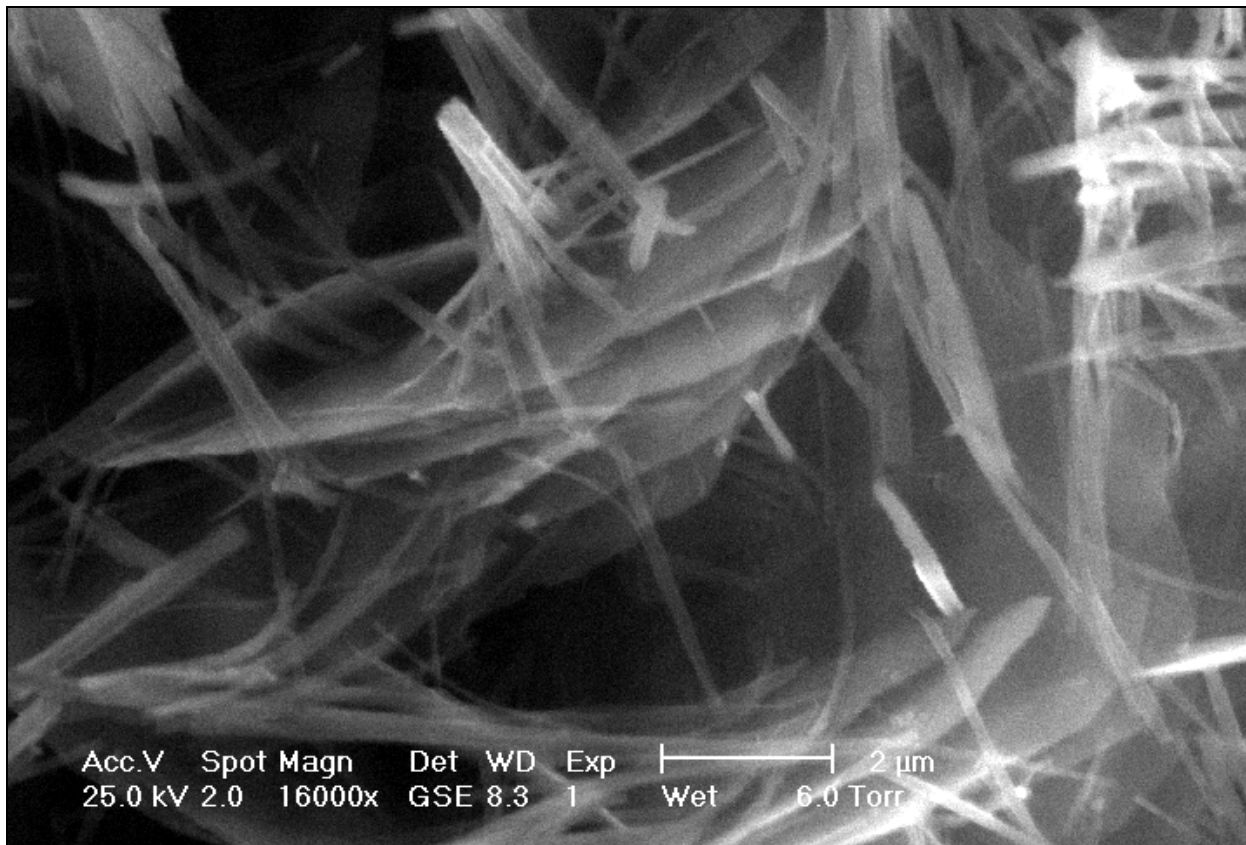


Abbildung 4.4-19: ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe (Hydratationsdauer: 23h 50 min).