

# Physikalische Eigenschaften des Zementsteins\*)

Von Gerd Wischers, Düsseldorf

## Übersicht

*Der Zementstein verkittet im Beton den Zuschlagstoff und ist dadurch für nahezu sämtliche Eigenschaften des Betons maßgebend. Die Beton-technologie wendet sich daher in neuerer Zeit in verstärktem Maße der Zementsteinforschung zu. Im Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf wurde in den letzten Jahren eine größere Zahl von reinen oder mit Feinstsand gemagerten Zementsteinen physikalisch, chemisch, mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Umfangreiche Versuche betrafen vor allem den Aufbau des Zementsteins, seine Struktur, seinen Porenraum, die Dichte, seine Festigkeit und sein Festigkeitsverhalten bei veränderten Temperaturen. Von besonderem Interesse war der Einfluß des Wasserzusatzes (Wasserzementwert) auf diese Eigenschaften. Neben den eigenen Versuchen wurde auch das Schrifttum, insbesondere die amerikanischen Veröffentlichungen von T. C. Powers und Mitarbeitern, herangezogen.*

## 1. Einleitung

Das frische Gemisch aus Zement und Wasser bezeichnen wir als Zementleim. Durch die Hydratation wird es fest und geht in den Zementstein über. Der Zementstein verkittet im Zementmörtel und Beton die Zuschlagstoffe miteinander. Es ist daher verständlich, daß die physikalischen Eigenschaften des Zementsteins die des Mörtels und Betons maßgeblich bestimmen, weil das Gestein des Zuschlagstoffs in der Regel fester und beständiger als der Zementstein ist.

Im folgenden wird ein Überblick über die physikalischen Eigenschaften des Zementsteins gegeben, so wie er sich aus Versuchen im Forschungsinstitut oder aus dem Schrifttum [1, 2, 3, 4, 5] ergibt. Dabei wird auf den Aufbau des Zementsteins und seine wichtigsten Eigenschaften, vor allem auf die Festigkeit und die Wasserdurchlässigkeit, eingegangen. Die Wärmeausdehnung und die Elastizität werden nur kurz, andere physikalische Eigenschaften, wie z. B. das Schwinden und Kriechen, nicht behandelt.

## 2. Zusammensetzung des Zementsteins

Mit dem gleichen Zement können durch verschieden hohen Wasserzusatz unterschiedliche Zementleime – und damit auch

---

\*) Vortrag auf der Zement-Tagung des Vereins Deutscher Zementwerke vom 13. bis 15. September 1960 in Salzburg.

Tafel 1 Zusammensetzung reiner und gemagerter Zementleime aus PZ 275

Bezeichnung		Mischungsverhältnis in Gewichtsteilen				Wirksamer Wasserzementwert *)	Stoffraum des Feinstsand des Vol.-%
		Zement	Normensand I	Kalksteinsand	Wasser		
Z 0,15	Reiner Zementleim	1	—	—	0,15	0,19	—
Z 0,25		1	—	—	0,25	0,26	—
Z 0,32		1	—	—	0,32	0,32	—
Z 0,45		1	—	—	0,45	0,41	—
ZN 0,45	Gemagerter Zementleim	1	0,80	—	0,45	0,42	29,1
ZK 0,45		1	—	0,82	0,45	0,41	29,3
ZN 0,60		1	1,50	—	0,60	0,56	39,2
ZN 0,80		1	2,80	—	0,80	0,79	48,0
ZN 1,00		1	3,50	—	1,00	0,99	49,9

\*) (Wasser nach Sedimentation + Luftporen als Wasser) : Zement

unterschiedliche Zementsteine – hergestellt werden. Dabei ist jedoch nicht jedes beliebige Mischungsverhältnis möglich, sondern es sind dem Wasserzusatz Grenzen gesetzt: nach unten durch mangelnde Verdichtungswilligkeit und nach oben durch das Absetzen des Zementleims, das man auch als Wasserabsondern oder „Bluten“ bezeichnet.

In Tafel 1 ist die Zusammensetzung der untersuchten Zementleime wiedergegeben. Dabei ist unterschieden zwischen reinem Zementleim, also nur Zement und Wasser, und gemagertem Zementleim. Die gemagerten Zementleime enthalten neben Zement und Wasser noch inerte Gesteinsmehle, und zwar Normensand I oder Kalksteinsand gleicher Feinheit. Man kann die gemagerten Zementsteine also auch als Feinstmörtel bezeichnen. Der niedrigste Wasserzusatz der reinen Zementleime lag bei 15 Gew.-% des Zementes, entsprechend einem Wasserzementwert von 0,15. Hiermit entstand eine krümelige, erdfeuchte Paste, die sich nur durch sehr hohen Druck verdichten ließ. Bereits mit einem Wasserzementwert von 0,45 wurde ein dünnflüssiger Zementleim erhalten, der merklich sedimentierte. Auf noch höhere Wasserzusätze (Wasserzementwerte) wurde daher bei reinen Leimen verzichtet. Bei den gemagerten Zementleimen betragen die Wasserzusätze 45, 60, 80 und 100 Gew.-% des Zementes. Der Feinstsandanteil (Gesteinsmehle) wurde so bemessen, daß ein plastischer, wenig blutender Feinstmörtel entstand. Dabei nahm der Feinstsand innerhalb des Mörtels einen Raum von rund 30, 40 und 50 Raum.-% ein.

Der wirksame Wasserzementwert kann von dem Anmachwasserzementwert merklich abweichen. Die erdfeuchten Pasten mit niederem Wasserzusatz lassen sich oft nicht vollständig verdichten, und die zunächst mit Luft gefüllten Leimporen füllen sich bei der Wasserlagerung mit Wasser; sie wirken dann praktisch wie ein erhöhter Wasserzusatz beim Anmachen.

Andererseits kann weicher oder flüssiger Zementleim mit hohem Wasserzusatz bis zum Erstarren Wasser abstoßen; er ver-

mindert dadurch seinen Wasserzementwert. In der vorletzten Spalte der Tafel 1 ist der beim Versuch gemessene wirksame Wasserzementwert der untersuchten Zementsteine angegeben. Er liegt bei niedrigem Wasserzusatz über dem Anmachwasserzementwert, bei hohem Wasserzusatz darunter und ist bei  $w = 0,32$  gleich geblieben.

### 3. Erhärtung, Struktur und Porenraum des Zementsteins

Reiner und vollständig verdichteter Zementleim besteht nur aus Zement und Wasser, d. h., der Raum zwischen den einzelnen Zementteilchen ist überall mit Wasser ausgefüllt. Die wassergefüllten Zwischenräume, die zunächst untereinander in Verbindung stehen, bezeichnet man als Kapillarporen. Bei der Reaktion zwischen Zement und Wasser wachsen nun die Hydratationsprodukte in die wassergefüllten Kapillarporen hinein, wobei sich das ursprüngliche Zementkorn langsam zersetzt.

In Bild 1 ist dieser Vorgang in drei Stufen unter dem Mikroskop wiedergegeben<sup>1)</sup>. Es zeigt ein Pulverpräparat (Durchmesser rd.  $10 \mu$ ) des Zementminerals Alit (vorwiegend Trikalziumsilikat) a) unmittelbar, b) 28 Stunden und c) 9 Tage nach dem Anmachen in rd. 850facher Vergrößerung. Deutlich ist zu erkennen, wie das Zementkorn (Klinkerkorn) sich vom Rande beginnend zersetzt und die helleren Hydratationsprodukte in den wassergefüllten Zwischenraum hineinwachsen, so daß die in Bild a) voneinander getrennten Körner in Bild b) zum Teil zusammengewachsen sind. Auch in Bild c) sind nach 9 Tagen noch dunkle, nicht hydratisierte Klinkerreste in Kornmitte zu erkennen, obwohl der Korndurchmesser mit rd.  $10 \mu$  kleiner ist als die im Zement überwiegend vorhandene Kornfraktion  $10 \dots 60 \mu$ .

Die Hydratationsprodukte wachsen so lange in den Kapillarporenraum hinein, bis dieser ganz ausgefüllt ist oder bis sich das Zementkorn vollständig zersetzt hat. Bei niedrigem Wasserzusatz und dementsprechend kleinem Kapillarporenraum ist dieser bald ganz ausgefüllt und damit die Hydratation beendet. Nur mit einer bestimmten, verhältnismäßig großen Anmachwassermenge findet bei Feuchtlagerung im Verlauf der Zeit eine vollständige Hydratation des Zements statt.

Bild 2 ist die mikroskopische Aufnahme eines fünf Monate unter Wasser gelagerten, reinen Zementsteins mit einem wirksamen Wasserzementwert von 0,19 (Zementstein Z 0,15 der Tafel 1). Die Hydratation ist zum Stillstand gekommen, weil der ursprüngliche Kapillarporenraum vollständig mit Hydratationsprodukten ausgefüllt und das Wasser verbraucht ist. Man erkennt deutlich die hellen, nicht hydratisierten Zementteilchen (Klinkerreste), die durch eine undefinierte, dunkelgraue Masse miteinander verkittet sind.

<sup>1)</sup> Mit freundlicher Genehmigung des Institutes für Film und Bild, Berlin, sind die Bilder den Arbeitskopien des Filmes „Grundlagen der Betontechnologie“ entnommen (Idee und Manuskript von Prof. K. Walz; Fachberatung von Dr. G. Wischers). Die mikroskopischen Aufnahmen wurden im Institut für den wissenschaftlichen Film, Göttingen, an Präparaten und nach Arbeitsanweisung von Herrn Dr. F. Gille, Düsseldorf, hergestellt.

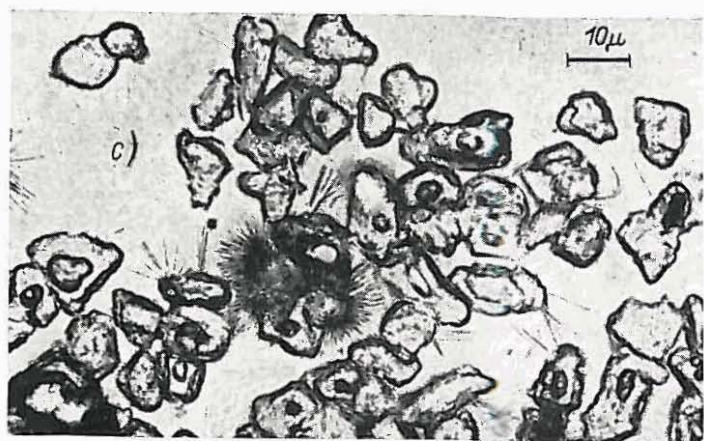
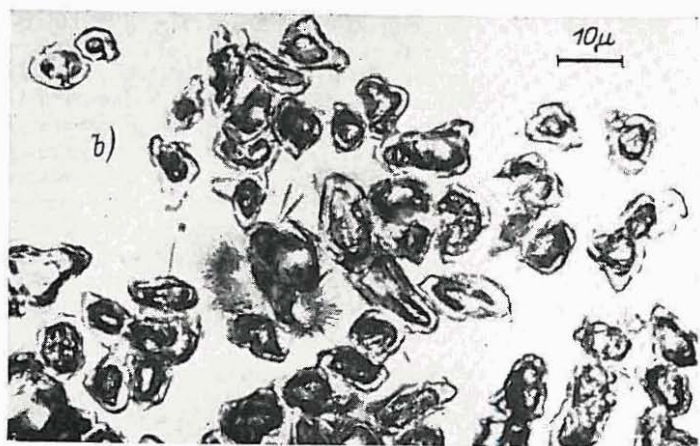


Bild 1 Hydratation von Alit unter dem Mikroskop im  $\square$  Durchlicht. — a) Unmittelbar nach Wasserzugabe, b) 28 Stunden nach Wasserzugabe, c) 9 Tage nach Wasserzugabe

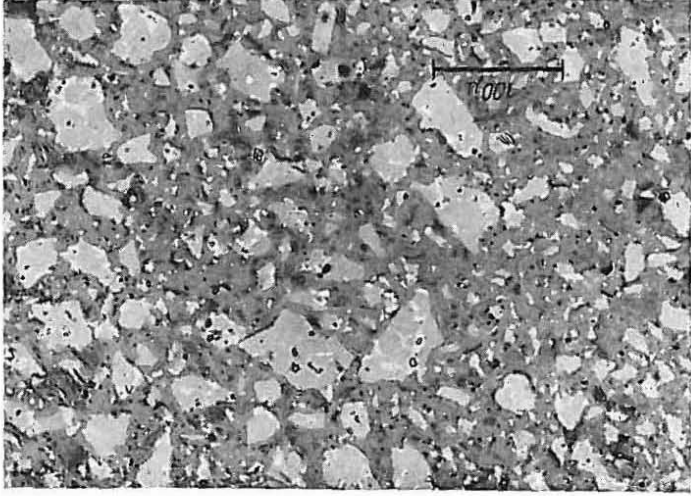


Bild 2 Mikroskopische Aufnahme eines Zementsteins mit einem wirksamen Wasserzementwert von 0,19 nach rd. 5 Monaten Wasserlagerung bei + 20 °C (Anschnitt)

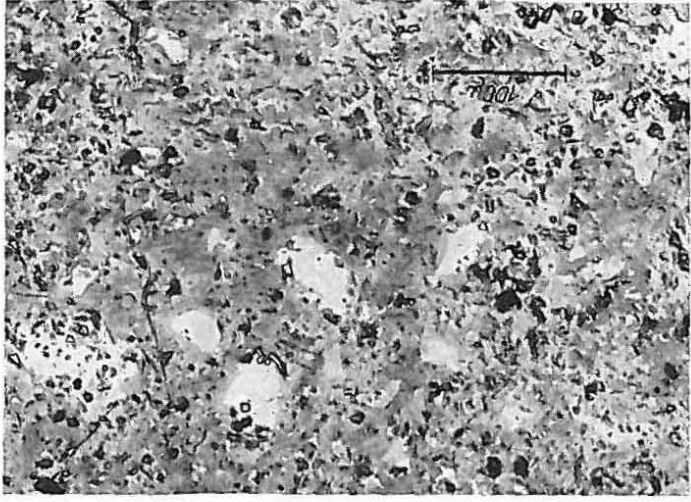


Bild 3 Mikroskopische Aufnahme eines Zementsteins mit einem wirksamen Wasserzementwert von 0,41 nach rd. 5 Monaten Wasserlagerung bei + 20 °C (Anschnitt)

Bild 3 zeigt unter sonst gleichen Verhältnissen (gleicher Zement, gleiche Lagerung, gleiche Vergroberung) einen Zementstein mit einem wirksamen Wasserzementwert von 0,41 (Zementstein mit 0,45 der Tafel 1). Auch hier ist die Hydratation praktisch beendet und der ursprüngliche Kapillarporenraum mit Hydratationsprodukten ausgefüllt. Die meisten Zementkörner sind jedoch zersetzt; es finden sich nur noch Reste der vormals sehr groben Zementkörner, die weit voneinander entfernt liegen. Die

graue Zwischenmasse erscheint nicht einheitlich, sondern weist unterschiedliche Färbungen und anscheinend auch unterschiedliche Dichte auf.

Aus diesen beiden Aufnahmen geht – auch als Bestätigung anderer Untersuchungen – hervor, daß zur vollständigen Hydratation des Zementes ein Wasserzementwert von mindestens 0,4 vorhanden sein muß und daß eine Verdunstung dieses Wassers über Monate hinweg verhindert werden muß.

Trocknet man solche vollständig durchhydratisierten Zementsteine bei 105 °C aus, so geben sie beträchtliche Mengen Wasser ab. Hieraus ist zu folgern, daß der Zement das Wasser, das er zu seiner vollständigen Hydratation benötigt (etwa 40 Gew.-%), chemisch nur teilweise gebunden hat. Folglich müssen die Hydratationsprodukte selbst porös sein. T. C. Powers hat diese Poren im Gegensatz zu den Kapillarporen als Gelporen bezeichnet, weil die Hydratationsprodukte teilweise Eigenschaften aufweisen, wie sie für ein Gel kennzeichnend sind [1].

Aus der Menge dieses verdampfbareren Wassers kann das Porenvolumen errechnet werden; dabei wird vorausgesetzt, daß einerseits das gesamte bei 105 °C verdampfbarere Wasser im Zementstein als freies Wasser in den Poren vorliegt und daß andererseits eine Temperatur von 105 °C ausreicht, um auch das durch Oberflächenkräfte in den Gelporen physikalisch gebundene Wasser auszutreiben. Beides wird nicht genau zutreffen, jedoch wird durch Verdampfen zumindest die Größenordnung des Porenraumes richtig festgestellt, wie auch die Versuche von W. Arnds [3] zeigen.

In Bild 4 ist der aus dem verdampfbareren Wasser errechnete Porenraum der Zementsteine aus Tafel 1 nach rd. 5monatiger Wasserlagerung über dem wirksamen Wasserzementwert aufgetragen. (Bei den gemagerten Zementsteinen ist der Porenraum auf den darin enthaltenen reinen Zementstein bezogen.) Neben dem volumenmäßigen Anteil des Wassers und des Zements im frischen Zementleim sind dort außerdem die Poren infolge „Überschußwasser“ angegeben, bei dem angenommen ist, daß 20 Gew.-% (bezogen auf den Zement), chemisch gebunden sind. Mit Wasserzementwerten über 0,4, bei denen der Zement bei längerer Wasserlagerung weitestgehend hydratisiert, nähern sich die Meßwerte dieser rechnerischen Kurve. Bezieht man den Porenraum auf das Volumen der Hydratationsprodukte (ohne Klinkerreste und ohne etwaige Kapillarporen), so nehmen die dann nur noch vorhandenen Gelporen etwa ein Drittel der Hydratationsprodukte ein.

#### 4. Festigkeit des Zementsteins

Die wichtigste Eigenschaft des Zementsteins ist seine Festigkeit. In Bild 5 ist die Biegezug- und Druckfestigkeit der Zementsteine aus Tafel 1 nach rd. 5monatiger Wasserlagerung bei + 20 °C über dem wirksamen Wasserzementwert aufgetragen. Mit einem wirksamen Wasserzementwert von 0,19 wurden eine Biegezugfestigkeit von rd. 230 kg/cm<sup>2</sup> und eine Druckfestigkeit von nahezu 1700 kg/cm<sup>2</sup> erreicht. Mit zunehmendem Wasserzementwert nahm die Festigkeit ab. Der Abfall war zunächst bei der Biegezugfestigkeit besonders groß; überschritt der Was-

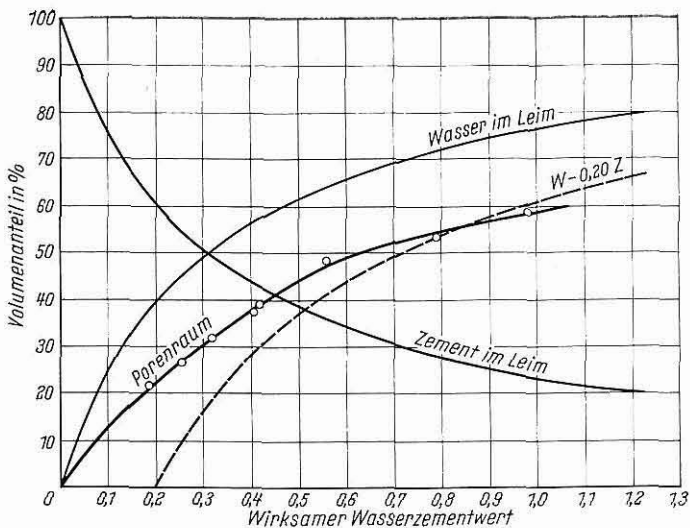


Bild 4 Gesamt-porenraum von rd. 5 Monate unter Wasser bei + 20 °C gelagertem Zementstein in Abhängigkeit vom Wasserzementwert

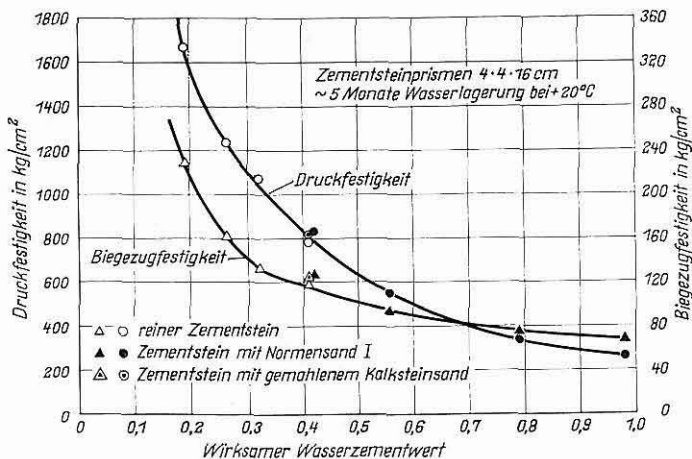


Bild 5 Druck- und Biegezugfestigkeit von rd. 5 Monaten unter Wasser bei + 20 °C gelagertem Zementstein in Abhängigkeit vom Wasserzementwert

serzementwert jedoch etwa 0,30, dann wirkte sich eine weitere Erhöhung des Wasserzusatzes auf die Biegezugfestigkeit weniger aus als auf die Druckfestigkeit.

Bei gleichbleibendem Wasserzementwert beeinflusste eine Magerung des Zementsteins durch feinste Zuschlagstoffe, wie Normensand I oder Kalksteinmehl, die Festigkeit praktisch nicht, wie aus den Festigkeiten der reinen und gemagerten Zementsteine mit einem wirksamen Wasserzementwert um 0,41 hervorgeht (Bild 5). In beiden Fällen stieg die Biegezug- und Druckfestigkeit sogar geringfügig an.

Auch heute ist die Frage, warum die Festigkeit des Zementsteins mit einem unter 0,4 sinkenden Wasserzementwert zunimmt, noch nicht restlos geklärt. Wie aus den oben gebrachten mikroskopischen Aufnahmen hervorgeht, füllt sich bei Zementsteinen mit Wasserzementwerten unter 0,4 der ursprünglich mit Wasser gefüllte Porenraum vollständig. Sofern die Hydratationsprodukte stets gleich beschaffen sind, muß man daher erwarten, daß alle Zementsteine mit einem Wasserzementwert unter 0,4 gleiche Endfestigkeit erreichen. Dies ist aber nicht der Fall, wie aus Bild 5 eindeutig hervorgeht. Andererseits haben T. C. Powers und Mitarbeiter durch Adsorptions- und Hydratationswärmemessungen gezeigt, daß sich bei technischen Zementen während der Hydratation in Annäherung stets das gleiche Produkt bildet. Aus diesen Untersuchungen kann man jedoch nicht schließen, daß sich an allen Stellen im ursprünglichen Kapillarporenraum stets das gleiche Produkt bildet. Es ist vielmehr möglich und wahrscheinlich, daß sich die Hydratationsprodukte bei ihrer Bildung separieren und daß hierin vor allem die Ursachen für die noch zunehmende Festigkeit bei einem unter 0,4 abnehmenden Wasserzementwert zu suchen ist.

Das Schema des Bildes 6 erläutert diese Vorstellungen näher. Aus jeweils drei, etwa gleich großen Zementkörnern und Wasser sind Zementleime mit Wasserzementwerten 0,20, 0,40 und 0,60 (im Bild links) zusammengesetzt. Bei einem Wasserzementwert 0,20 berühren sich die Körner; mit ansteigendem Wasserzementwert werden sie durch immer dickere Wasserschichten voneinander getrennt.

Bei der Hydratation entstehen aus den Kalziumsilikaten des Zements kalkärmere, tobermoritähnliche Hydratationsprodukte, die anscheinend der Hauptträger der Festigkeit sind. Bei der Neubildung dieser Kalziumsilikathydrate wird Kalziumhydroxyd frei, da das ursprüngliche Zementkorn kalkreicher ist.

Im Einklang mit anderen Autoren [6, 7] wird nun vermutet, daß sich die festigkeitsbildenden Hydratationsprodukte in der

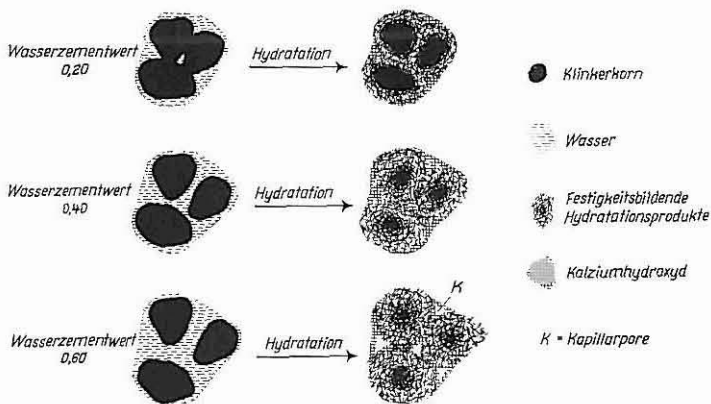


Bild 6 Schematischer Aufbau von Zementleim und Zementstein mit Wasserzementwerten von 0,20, 0,40 und 0,60



nächstmöglichen Zone des unhydratisierten Zementkorns (Intergranularfilm) bilden. Sie werden also nicht über größere Entfernungen in einer Lösung befördert, um dann an irgendeiner Stelle des Kapillarporenraumes auszufallen, sondern sie entstehen unmittelbar an der jeweiligen Grenze zwischen bereits gebildeten Gel und Kapillarwasser. Dagegen ist das Kalziumhydroxyd in Lösung frei beweglich und fällt daher im gesamten mit übersättigter Lösung gefüllten Kapillarraum aus.

Sind die Klinkerkörner zunächst voneinander getrennt ( $w = 0,40$  und  $0,60$ ), so fallen bei Beginn der Reaktion auch zwischen ihnen Kalziumhydroxydkristalle aus, welche die hochfesten Zonen, die langsam in den Kapillarporenraum hineinwachsen, mehr oder weniger durchsetzen. Sind hingegen die Körner bei niederem Wasserzusatz dicht benachbart, so sind die Kalziumhydroxydpartien schwächer und nicht zusammenhängend. Es wachsen zahlreiche Gel-Festigkeitsbrücken von einem Korn zum anderen, welche die sehr hohe Festigkeit bewirken.

Eine gute Bestätigung fand diese Festigkeitshypothese durch mikroskopische Untersuchungen von F. Gille. Er untersuchte die gleichen Zementsteine, die in den Bildern 2 und 3 im Auflicht wiedergegeben sind, auch in Dünnschliffen und stellte dabei fest, daß das Kalziumhydroxyd in Zementstein mit hohem Wasserzementwert ganze räumliche Systeme ausbildet, die häufig über mehrere Zementkörner reichen.

Neben den silikatischen Hydratationsprodukten üben möglicherweise auch die unhydratisierten Klinkerreste, die bei Zementstein mit Wasserzementwerten unter  $0,4$  wie Zuschlagstoff in die Hydratationsprodukte eingebettet sind, eine zusätzliche Festigkeitsbildende Wirkung aus. Der Klinker selbst dürfte eine sehr hohe, dem Basalt oder der Hochofenschlacke verwandte Festigkeit mit ebenfalls hohem Elastizitätsmodul besitzen. Die Haftung zwischen Klinker und Hydratationsprodukten ist auf alle Fälle sehr gut, und die Beanspruchung der Hydratationsprodukte zwischen diesen hochfesten Klinkerresten ist bei der Prüfung eine günstigere als bei reinen Hydratationsprodukten.

Überschreitet der Wasserzementwert  $0,4$ , so reichen auch bei vollständiger Hydratation des Zementes die Hydratationsprodukte nicht aus, um den gesamten, ursprünglich mit Wasser gefüllten Kapillarporenraum zu füllen (Bild 6, Wasserzementwert  $0,60$ ). Es verbleiben also infolge des „Überschußwassers“ Kapillarporen, welche die Festigkeit des Zementsteins herabsetzen. Auch bei niederem Wasserzementwert (bis  $0,4$ ) verbleiben festigkeitsmindernde Kapillarporen, wenn der Zementstein vorzeitig austrocknet und dadurch die Hydratation unterbrochen wird.

## 5. Wasserdurchlässigkeit

Unter 3. wurde bereits ausgeführt, daß die Hydratationsprodukte zu rund einem Drittel ihres Volumens von Gelporen durchzogen sind. Es wäre daher zu erwarten, daß auch der vollständig hydratisierte Zementstein mit einem solch porösen Gel in hohem Maße wasserdurchlässig ist. Amerikanische Untersuchungen [8, 9.] haben aber ergeben, daß dies trotz des hohen Gel-Porenvolumens nicht der Fall ist.

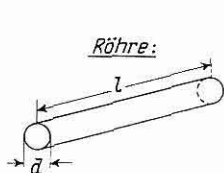
Die Ursache für die geringe Wasserdurchlässigkeit ist die äußerst geringe Größe der Gelporen. Die Form und die Größe der einzelnen Gelporen kann man auch mit dem Elektronenmikroskop nicht erkennen. Man kann aber den Gesamtporenraum und mittels der Adsorptionsmessungen und der BET-Theorie<sup>2)</sup> die Gesamtoberfläche des Porenraumes errechnen. Bei gleichartigen Poren kann aus dem Gesamtporenraum und der Gesamtoberfläche auf die Größe der Gelporen geschlossen werden, wie dies in Bild 7 gezeigt wird.

1 cm<sup>3</sup> Zementstein (w=0,4) enthält nach vollständiger Erhärtung

Porenvolumen:  $\sim 0,33 \text{ cm}^3$

Innere Oberfläche:  $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$  (nach T.C. Powers)

$$\frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} = \frac{0,33}{3 \cdot 10^6} = 11 \cdot 10^{-8} \text{ cm (Hydraulischer Radius)}$$



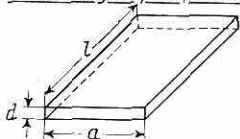
$$\text{Volumen } V = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot l$$

$$\text{Oberfläche } O = \pi \cdot d \cdot l$$

$$\frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} = \frac{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot l}{\pi \cdot d \cdot l} = \frac{d}{4}$$

$$\underline{d = 4 \cdot 11 \cdot 10^{-8} = 44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}$$

Rechteckiger Spalt ( $a >> d$ ):



$$\text{Volumen } V = a \cdot d \cdot l$$

$$\text{Oberfläche } O = 2(a+d) \cdot l$$

$$\frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} = \frac{a \cdot d \cdot l}{2(a+d) \cdot l} \approx \frac{d}{2}$$

$$\underline{d = 2 \cdot 11 \cdot 10^{-8} = 22 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}$$

Bild 7 Berechnung des Durchmessers der Gelporen im Zementstein

1 cm<sup>3</sup> vollständig erhärteter Zementstein mit einem Wasserzementwert von 0,4 enthält etwa zu einem Drittel Gelporen und eine innere Oberfläche von rd. 3 Millionen cm<sup>2</sup>. Im Mittel liegt daher das Verhältnis von Porenvolumen zu Oberfläche – das man auch als hydraulischen Radius bezeichnet – bei  $11 \times 10^{-8}$  cm oder rd. 10 Å. Nimmt man nun an, daß die Gelporen Röhren mit stets gleichem Durchmesser sind, so muß jede einzelne Röhre den gleichen hydraulischen Radius besitzen. Aus dieser Überlegung errechnet sich der Durchmesser der Röhren zu 44 Å. Die Gelporen können jedoch auch schmale Spalten zwischen Plättchen sein. Auch dann kann man unter der Voraussetzung, daß alle Spalten etwa gleich breit sind, aus dem hydraulischen Radius die mittlere Spaltenweite zu 22 Å errechnen.

<sup>2)</sup> Nach der 1938 von S. Brunauer, P. H. Emmet und E. Teller aufgestellten Theorie kann die Oberfläche eines Stoffes aus der gewichtsmäßigen Zunahme durch Gasadsorption bei definierten Dampfdrücken errechnet werden. Bei porösen Stoffen, deren Poren mit der äußeren Atmosphäre in Verbindung stehen, wird hierbei auch die „innere“ Oberfläche dieser Poren erfaßt.

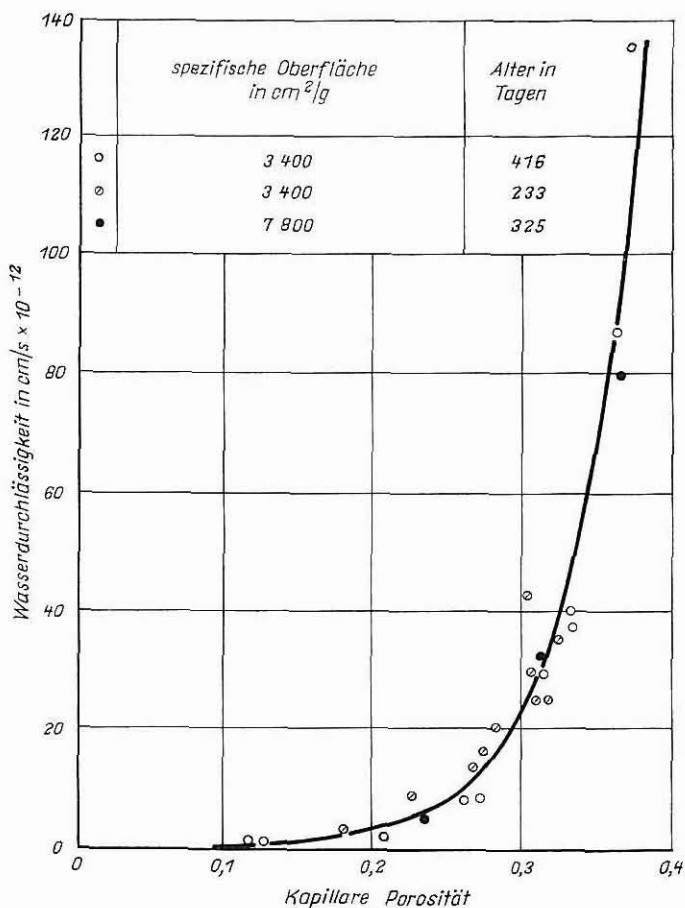


Bild 8 Wasserdurchlässigkeitskoeffizient von Zementstein in Abhängigkeit von der Kapillar-Porosität (nach T. C. Powers)

Wie die Gelporen gestaltet sind, wissen wir nicht; aber wir können sagen, daß sie eine Porenweite zwischen etwa 10 und 50 Å haben. Das bedeutet, daß nur 3 bis 15 Wassermoleküle nebeneinander eine Gelpore passieren können.

Jede bewegte Flüssigkeit erfährt an den Wänden ihrer Leitung eine Reibung, die von der Zähigkeit der Flüssigkeit und der Beschaffenheit der Wand abhängt. Die Reibung wirkt sich um so mehr auf die mittlere Geschwindigkeit in der Leitung aus, je weniger Moleküle gleichzeitig einen Querschnitt passieren können, d. h., je enger die Leitung ist. Die Wasserdurchlässigkeit des vollständig mit Hydratationsprodukten (Gelmasse) ausgefüllten Zementsteins ist also deshalb so gering, weil die Gelporen so eng sind. Der Durchlässigkeitskoeffizient  $K$  (nach Darcy) von vollständig erhärtetem Zementstein mit einem Wasserzementwert von 0,4 liegt bei  $10^{-12}$  cm/sec [1]; das bedeutet gleiche Durchlässigkeit wie sehr dichter Basalt, Marmor oder

Kalkstein. Während solcher Zementstein aber rd. 33 Raum-% Gelporen hat, besitzen diese Steine nur Porenanteile unter 1 Raum-%.

Übersteigt der Wasserzementwert 0,4 oder trocknet der Zementstein mit kleinerem Wasserzementwert vorzeitig aus, so verbleiben im Zementstein Kapillarporen. Mit deren Anwachsen nimmt auch die Wasserdurchlässigkeit zu (Bild 8). Solange die Kapillarporen untereinander noch nicht verbunden sind – Wasserzementwert bis zu etwa 0,6 –, ist der Anstieg der Durchlässigkeit erträglich. Bei Wasserzementwerten über 0,65 bis 0,70 werden aber auch bei vollständiger Hydratation die Kapillarporen durch die Hydratationsprodukte nicht mehr ausreichend unterbrochen [10], so daß solcher Zementstein stark wasserdurchlässig ist. Der Wasserzementwert, von dem ab alle Kapillarporen durchgehend sind, kann bei feiner gemahlten Zementen ein wenig höher liegen.

## 6. Verhalten des Zementsteins bei Temperaturänderung

**Wärmedehnung.** Bereits in den dreißiger Jahren stellte S. L. Meyers [11, 12, 13] fest, daß die Wärmedehnung des Zementsteins von der relativen Feuchtigkeit der umgebenden Luft bzw. seiner Ausgleichsfeuchte abhängig ist. Die Wärmedehnung ist am kleinsten bei vollständig trockenem und bei wassergesättigtem Zementstein. Der Wärmeausdehnungskoeffizient beträgt dann rd.  $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Bei etwa 70 % relativer Feuchtigkeit ist der Ausdehnungskoeffizient jedoch mehr als doppelt so groß.

Die Wärmedehnung einiger wassergesättigter Zementsteine aus Tafel 1 wurde an Prismen  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$  bestimmt, die zunächst rd. 6 Monate unter Wasser bei  $+20^{\circ}\text{C}$  erhärteten. Bild 9 gibt die Ergebnisse dieser Untersuchungen an Zementstein Z 0,32 wieder. Zunächst wurden die Prismen im Wasserbad auf  $+40^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Bei dieser Temperatur verblieben sie einen Tag. Dann wurden sie auf  $+20^{\circ}\text{C}$  zurückgekühlt und ebenfalls einen Tag bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend wurden sie auf  $+5^{\circ}\text{C}$  abgekühlt; sie verblieben bei  $+5^{\circ}\text{C}$  noch weitere 6 Wochen.

Über der Temperatur ist in Bild 9 die zugehörige Dehnung in mm/m aufgetragen. Besonders charakteristisch ist das Dehverhalten nach Abkühlung auf  $+5^{\circ}\text{C}$ . Zunächst zieht sich der Zementstein schnell und stark zusammen. Anschließend dehnt er sich – zunächst stärker, dann immer mehr abklingend – wieder aus. Dabei nimmt der Zementstein an Gewicht etwas zu, d. h., er saugt Wasser nach. Die Ursache für dieses Verhalten liegt hauptsächlich in den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Zementstein und Wasser; und zwar dehnt sich das Wasser im Temperaturbereich von  $+5$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$  dreibis viermal so stark aus wie der Zementstein. Umgekehrt will es sich bei Abkühlung auch viel stärker zusammenziehen, so daß in den wassergefüllten Poren des Zementsteins ein Unterdruck entsteht. Die ursprüngliche Quellwirkung des Wassers geht zurück, und dadurch zieht sich der Körper sehr stark zusammen. Infolge des Unterdrucks saugt der Zementstein Wasser nach, und dabei dehnt er sich teilweise wieder zurück. Zeitlich hängen das Nachsaugen und Wiederausdehnen von der Wasserdurchlässig-

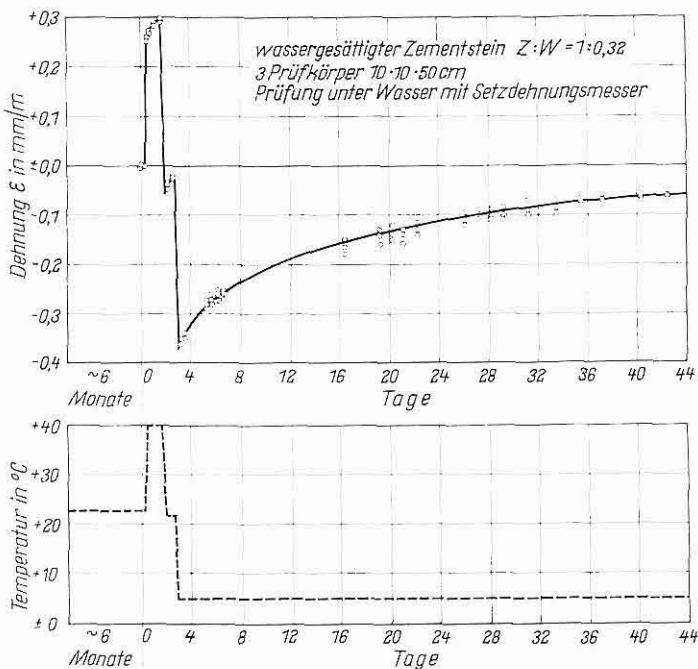


Bild 9 Längenänderung wassergesättigter Zementsteinprismen durch Temperaturänderung

keit des Zementsteins und der Prüfkörpergröße ab. Der Vorgang verläuft um so langsamer, je dichter der Zementstein – d. h. je niedriger der Wasserzementwert – und je größer der Prüfkörper ist.

Will man aus den Dehnungsmessungen den Wärmeausdehnungskoeffizienten errechnen, so muß man zwischen zwei Werten wählen: Entweder man verwendet die große Formänderung sofort nach dem Temperaturwechsel oder man wartet, bis der Stein zur Ruhe gekommen ist, und errechnet demzufolge mit kleineren Formänderungsgrößen. Aus der gemessenen, sofort auftretenden Verkürzung errechnete sich für reinen, wassergesättigten Zementstein mit Wasserzementwerten von 0,32 und 0,45 ein Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen  $18$  und  $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Durch Magerung mit 30 Raum-% Normensand I ging er auf  $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  zurück.

**Spannungen.** Verändert man die Temperatur von wassergesättigtem Zementstein, so findet in seinen Poren eine Tage oder Wochen anhaltende Wasserbewegung statt. Es ist zu erwarten, daß dabei im Zementstein Spannungen auftreten, die seine Festigkeit dauernd oder vorübergehend verändern. Dieser Frage wurde unter [5] nachgegangen; hierin waren auch Zuschlagstoffe mit unterschiedlichem Wärmeausdehnungskoeffizienten einbezogen. Hier sei nur erwähnt, daß die Biegezugfestigkeit wassergesättigten Zementsteins durch Abkühlen vorübergehend stark erhöht und durch Erwärmen gesenkt wird. Die Druckfestigkeit wird in gleichem Sinne beeinflusst; jedoch sind die Änderungen

wesentlich kleiner, dafür aber bleibend. Durch Magerung mit Zuschlagstoffen werden die Festigkeitsänderungen durch Temperaturveränderung kleiner. Zuschlagstoffe mit extrem hohem oder niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten riefen keine die Festigkeit herabsetzenden Spannungen hervor [5].

## 7. Elastizität des Zementsteines

Über die elastischen und plastischen Eigenschaften des Zementsteines ist bis heute nur wenig bekannt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden nur einige Tastversuche an Prismen  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 30\text{ cm}$  durchgeführt, um eine Vorstellung über die Größenordnung des Druck-Elastizitätsmoduls zu erhalten. Der reine Zementstein Z 0,32 wies nach einjähriger Wasserlagerung eine Druckfestigkeit am  $10\text{ cm}$ -Würfel von  $1062\text{ kg/cm}^2$  auf, hatte aber nur einen Elastizitätsmodul von rd.  $200\,000\text{ kg/cm}^2$ . Betone gleicher Festigkeit haben im allgemeinen einen doppelt bis dreimal so großen Elastizitätsmodul. Der Elastizitätsmodul üblicher Schwerbetonzuschlagstoffe überschreitet im allgemeinen  $400\,000\text{ kg/cm}^2$  und erreicht in einzelnen Fällen (z.B. Basalt) sogar  $1\,000\,000\text{ kg/cm}^2$ . Im Beton stellt der Zementstein also eine relativ nachgiebige Ver kittungsmasse dar.

## 8. Zusammenfassung

Das frische Gemisch aus Zement und Wasser bezeichnen wir als Zementleim; aus ihm entsteht durch die Hydratation der Zementstein. Die physikalischen Eigenschaften des Zementsteins – soweit sie hier behandelt worden sind – lassen sich wie folgt zusammenfassen:

8.1 Mit dem gleichen Zement entsteht durch verschieden hohen Wasserzusatz Zementstein mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften.

8.2 Der Zement benötigt zu seiner vollständigen Hydratation einen Wasserzementwert von mindestens 0,4. Unterhalb dieses Wertes bleiben im Zementstein unhydratisierte Klinkerreste zurück, oberhalb dieses Wertes verbleiben Kapillarporen.

8.3 Der Zement benötigt zwar zu seiner Hydratation einen Wasserzementwert von 0,4; er kann aber nur etwas mehr als die Hälfte dieses Wassers binden. Der Rest verbleibt als freies Wasser in den Gelporen, die die Hydratationsprodukte (Gel) zu rd. einem Drittel durchziehen.

8.4 Unter der Voraussetzung vollständiger Verdichtung des Zementleimes nimmt die Festigkeit bei abnehmendem Wasserzementwert ständig zu, obwohl bei Wasserzementwerten unter 0,4 ein Teil des Zementes nicht hydratisiert. Festigkeitsmindernd wirken bei ansteigendem Wasserzementwert Kapillarporen und wahrscheinlich Kalziumhydroxydzone n. Festigkeitssteigernd wirkt das Korngerüst der Klinkerreste im unterhydratisierten Zementstein.

8.5 Die Hydratationsprodukte selbst (vorwiegend Gel) sind praktisch wasserundurchlässig, weil die Gelporen so eng sind. Mit zunehmendem Kapillarporenanteil infolge unvollständiger Hydratation oder zu hohem Wasserzementwert wird der Zementstein zunehmend wasserdurchlässiger.

8.6 Trockener oder wassergesättigter Zementstein hat eine kleinere Wärmeausdehnung als feuchter Zementstein.

Weil das Wasser einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als der Zementstein besitzt, treten bei Temperaturänderungen im wassergesättigten Zementstein Unter- oder Überdrücke auf, die zu Raumänderungen und Spannungen führen.

8.7 Der Elastizitätsmodul des Zementsteins ist sehr niedrig und nur  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  so groß wie der üblicher Zuschlagstoffe. Der Zementstein stellt daher im Beton eine relativ nachgiebige Verformungsmasse dar.

#### SCHRIFTTUM :

- [1] Powers, T. C.: Structure and physical properties of hardened portland cement paste. Bulletin 94, Portland Cement Association, Chicago 1958.
- [2] Hummel, A.: Das Belon-ABC. 12. Aufl. Verlag Wilh. Ernst & Sohn, Berlin 1959.
- [3] Arnds, W.: Der Porenraum im Zementstein, seine Entstehung und Erfassung und sein Einfluß auf die Druckfestigkeit. Diss. T. H. Aachen, 1959.
- [4] Czernin, W.: Zementchemie für Bauingenieure. Bauverlag G.m.b.H., Berlin, Wiesbaden 1960.
- [5] Wischers, G.: Einfluß einer Temperaturänderung auf die Festigkeit von Zementstein und Zementmörtel mit Zuschlagstoffen verschiedener Wärmeausdehnung. Diss. T. H. Aachen, 1961.
- [6] Locher, F. W.: Hydraulische Eigenschaften von kalkreichen Gläsern des Systems  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . H. 25, Schriftenreihe der Zementindustrie, Düsseldorf, 1960.
- [7] Powers, T. C.: Einige physikalische Gesichtspunkte zur Hydratation von Portlandzement. Zement-Kalk-Gips 14 (1961) H. 3, S. 81/87.
- [8] Powers, T. C., L. E. Copeland, J. C. Hayes und H. M. Mann: Permeability of portland cement paste. Bulletin 53, Portland Cement Association, Chicago 1955.
- [9] Powers, T. C., H. M. Mann und L. E. Copeland: The flow of water in hardened portland cement paste. Bulletin 106, Portland Cement Association, Chicago 1959.
- [10] Powers, T. C., L. E. Copeland und H. M. Mann: Capillary continuity or discontinuity in cement pastes. Bulletin 110, Portland Cement Association, Chicago 1959.
- [11] Meyers, S. L.: Volume changes in cement, mortar and concrete. Concrete 43 (1935) S. 16/20.
- [12] Meyers, S. L.: Thermal coefficient of expansion of portland cement. Industr. and Engng. Chemistry 32 (1940) S. 1107/1112.
- [13] Meyers, S. L.: Thermal expansion characteristics of hardened cement paste and of concrete. Proc. Highw. Res. Board 30 (1950) S. 193/203.