

Über die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins

Von Werner Richartz, Düsseldorf

Übersicht

Der Zementstein, der die Zuschlagkörner im Beton miteinander verkittet, beeinflußt maßgeblich sämtliche Betoneigenschaften. Das Forschungsinstitut der Zementindustrie beschäftigt sich deshalb seit mehreren Jahren mit dem Aufbau und den Eigenschaften des Zementsteins. Im nachfolgenden Beitrag wird ein Überblick über den derzeitigen Stand der Erkenntnisse gegeben, die im wesentlichen durch elektronenmikroskopische Untersuchungen erhalten wurden. Die Ergebnisse erklären den Zusammenhang zwischen Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins und befassen sich mit dem Einfluß verzögerter oder beschleunigter Hydratation auf die Festigkeit. Ferner wird die Möglichkeit geprüft, ob die Festigkeit von Mörtel durch Zusatz von sehr dünnen Perlon- oder Glasfasern merklich gesteigert werden kann. Die Kriterien für eine derartige Verbesserung werden erörtert.

1. Einleitung

Im Ausgangszustand bestehen Mörtel und Beton aus Zement, Wasser und Zuschlaggestein. In dieser Mischung bildet Zement mit Wasser zunächst den Zementleim, der die Zuschlagkörner als plastisch verformbare Masse umgibt. Durch Reaktion des Zements mit dem Wasser des Zementleims entstehen die Hydratphasen, die mit fortschreitender Reaktionszeit in zunehmendem Maß miteinander und mit den Zuschlagstoffen verwachsen. Auf diese Weise verfestigt sich der Zementleim zum Zementstein, der die Zuschlagkörner in Form von dünnen, festen Stegen miteinander verkittet.

Die mechanischen Eigenschaften der Feststoffe, z. B. der natürlichen Gesteine, der Metalle oder der keramischen Werkstoffe, hängen im wesentlichen von ihrem Gefüge ab, d. h. von Art, Größe, Gestalt und Anordnung ihrer Bestandteile. Das gilt auch für den Zementstein. Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, hatten zum Ziel, zur Kenntnis dieses Zusammenhangs beizutragen und die Möglichkeiten zur Verbesserung der Gefüge- und Festigkeitsentwicklung zu erörtern.

Für eine vollständige Hydratation des Zements reicht theoretisch eine Wassermenge von 38 % des Zementgewichts aus.

Die tatsächlichen Wassermengen des Zementleims liegen entsprechend den in der Praxis angewendeten Wasserzementwerten von 0,4 und höher stets über diesem theoretischen Wert. Infolgedessen enthält der Zementstein einen Anteil Wasser, das nicht zur Reaktion benötigt wird und deshalb fein verteilt vorliegt und Mikroporen bildet.

Die Bestandteile des Zementsteingefüges, Hydratphasen und Mikroporen, sind so klein, daß sie auch mit den leistungsstärksten Lichtmikroskopen nicht mehr erkennbar sind. Gefügeuntersuchungen können deshalb nur mit dem Elektronenmikroskop durchgeführt werden.

2. Entwicklung des Zementsteingefüges

Das Zementsteingefüge, das sich während der Erhärtung ausbildet, wird im wesentlichen durch vier wasserhaltige kristalline Phasen aufgebaut, die in verschiedenen Mengen entstehen und unterschiedliche Bedeutung für Gefügebau und Festigkeit des Zementsteins haben. Die weitaus wichtigste Komponente des Zementsteingefüges ist das Calciumsilicathydrat. Es entsteht durch Hydratation der Calciumsilicate Alit ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Belit ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und besteht fast ausschließlich aus faserigen Kristallen mit geringem strukturellen Ordnungsgrad. Die Länge der Fasern beträgt im allgemeinen um etwa $1 \mu\text{m}$, ihr Durchmesser schwankt etwa zwischen $0,005$ und $0,1 \mu\text{m}$.

Der Ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) entsteht in relativ langen, nadeligen Kristallen durch Reaktion von Calciumaluminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) oder Calciumaluminatferrit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) mit Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Er ist zusammen mit dem Calciumhydroxid das erste Hydratationsprodukt, das sich nach dem Anmachen des Zements bildet. Bei fortschreitender Hydratation und in Gegenwart von Calciumhydroxid und Aluminat kann er sich unter Abspaltung von Gips in Monosulfat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) umwandeln. Es ist daher fraglich, ob er als Phase mit geringer Stabilität zum Aufbau eines stabilen Gefüges wesentlich beitragen kann.

Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) entsteht bei der Hydratation von Alit und Belit. Calciumaluminathydrat ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) bildet sich durch Hydratation von Calciumaluminat oder Aluminatferrit, jedoch erst dann, wenn der gesamte Gipsanteil des Zements für die Ettringitbildung verbraucht wurde. Calciumhydroxid und Calciumaluminathydrat kristallisieren beide in hexagonal tafelförmiger Form. Ihr Beitrag zur Gesamtfestigkeit des Zementsteins ist gering.

Ein weiterer sehr wesentlicher Bestandteil des Gefüges sind die Poren, die im Gesamtverband des Zementsteins Schwächezonen darstellen. Da die Hydratationsprodukte mehr Raum einnehmen als ursprünglich der Zement, wird mit fortschreitender Hydratation der Gesamtporenraum kleiner. Dementsprechend ändert sich das Gefüge, und die Festigkeit steigt an. Aus diesem Grunde waren die Gefügeuntersuchungen vorwiegend auf die Poren und deren

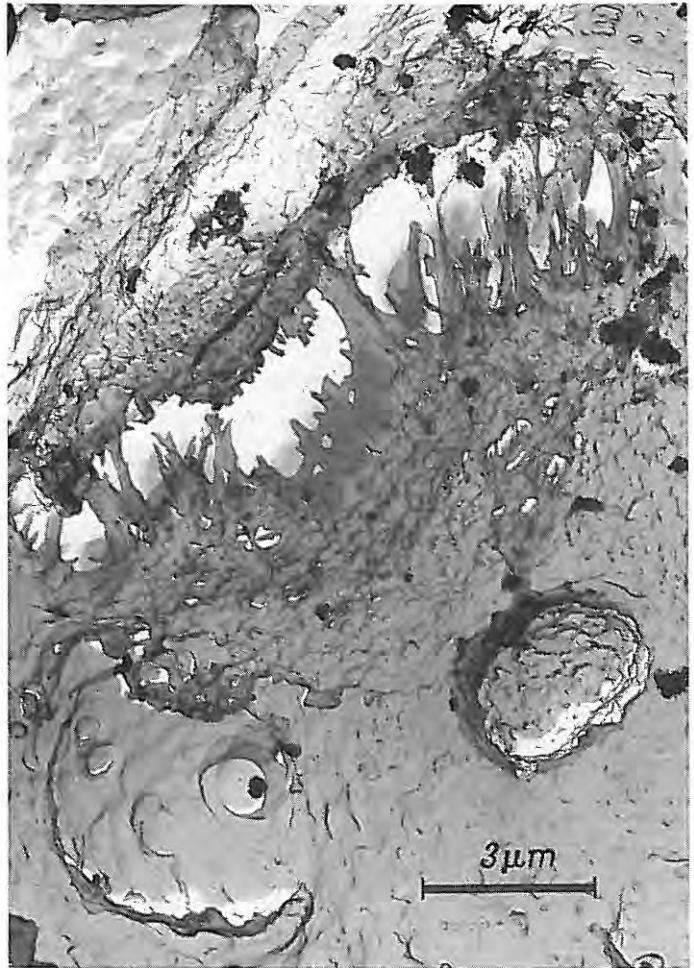


Bild 1 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges einer 3 Tage alten Tricalciumsilicatpaste; W/Z = 0,44 (Kohlehülle)

Veränderung während der Erhärtung ausgerichtet. Die Untersuchungen wurden zum größten Teil an Pasten aus reinem Tricalciumsilicat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ausgeführt, da dessen Hydratationsprodukte, Calciumsilicathydrat und Calciumhydroxid, auch für die Gefügeentwicklung des technischen Zementsteins von ausschlaggebender Bedeutung sind. Durch diese Vereinfachung wurde außerdem die meist sehr schwierige Identifizierung der Gefügebestandteile erleichtert.

Bild 1 zeigt eine Pore einer Tricalciumsilicatpaste nach 3tägiger Erhärtung. Oberer und unterer Porenrand sind durch wenige Calciumsilicathydratfasern miteinander verbunden, im Poreninneren ist also die Gefügeentwicklung auch nach 3tägiger Hydratation

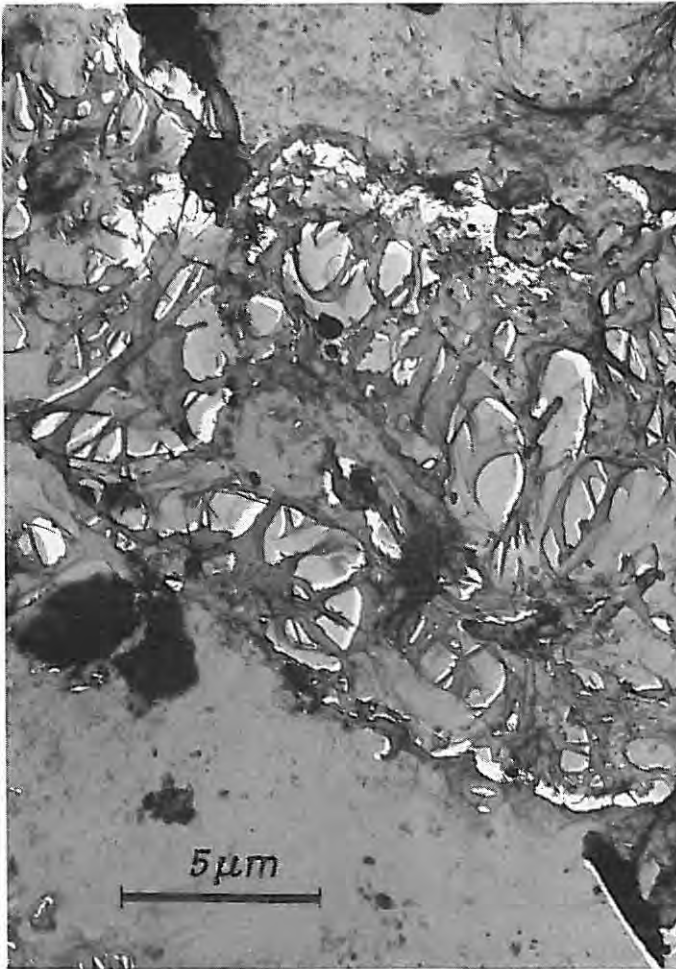


Bild 2 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges einer 3 Tage alten Tricalciumsilicatpaste; W/Z = 0,44 (Kohlehülle)

tation noch im Anfangsstadium. Dagegen ist der untere Teil des Bildes dicht mit Calciumsilicathydraten erfüllt. In diesem Bereich ist daher schon das Endstadium der Gefügeentwicklung erreicht.

Bild 2 zeigt den Gefügebereich einer ursprünglich relativ großen Pore, ebenfalls im Alter von 3 Tagen. Einige relativ langfaserig ausgebildete Calciumsilicathydrate überspannen den ganzen Porenraum und unterteilen ihn. Die auf diese Weise entstandenen kleineren Poren enthalten dementsprechend kürzere Fasern. Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß sich die langen Calciumsilicathydratfasern im frühen Hydratationsstadium gebildet haben, weil nur zu diesem Zeitpunkt der Porenraum ein ausgeprägtes

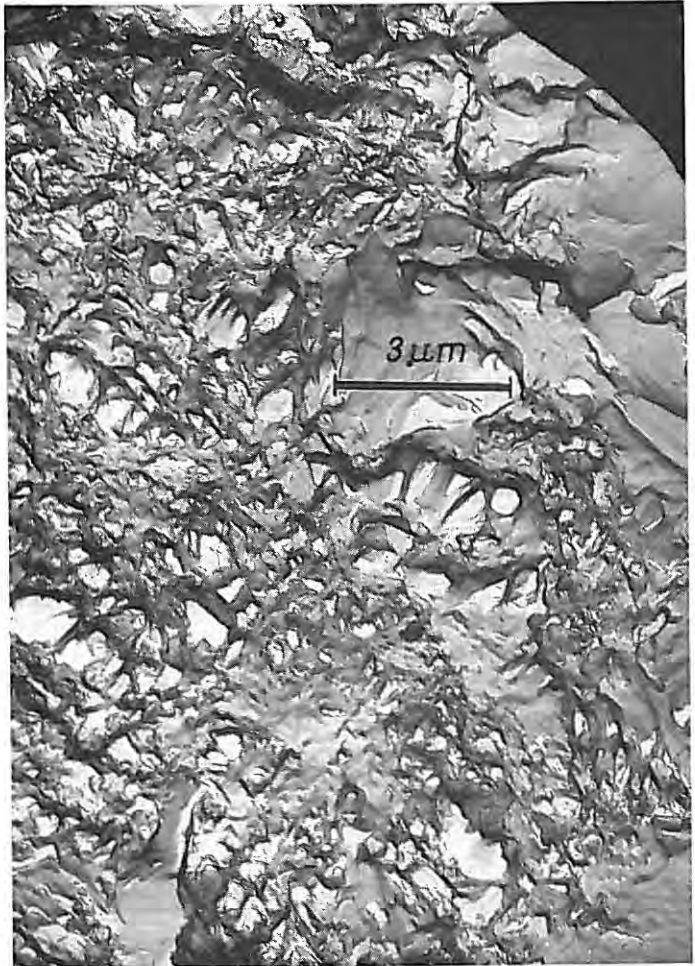


Bild 3 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges einer 90 Tage alten Tricalciumsilicatpaste: W/Z = 0,44 (Kohlehülle)

Längenwachstum zuließ. Die Fasern konnten dementsprechend auch schon nach 1tägiger Hydratation elektronenmikroskopisch erkannt werden. Mit fortschreitender Erhärtung werden die einzelnen Poren zunehmend unterteilt, und der Gesamtporenraum wird verkleinert. Je kleiner aber die Gefügaporen sind, desto kürzer sind die Calciumsilicathydratfasern. Auf diese Weise wird das Gefüge mehr und mehr verdichtet. Dies veranschaulicht Bild 3, das das Gefüge derselben Tricalciumsilicatpaste nach 90tägiger Erhärtung zeigt. Hier liegt ein fein differenziertes Gefüge vor, das nur noch sehr kleine Poren enthält und das dementsprechend überwiegend aus kurzen Calciumsilicathydratfasern besteht. Die

langen Fasern fehlen in diesem Gefüge nicht; sie sind jedoch im Erhärtungsprozeß von den feinteiligen Hydratationsprodukten überdeckt worden und deshalb im Bild nicht sichtbar.

Die elektronenmikroskopischen Bilder 1 bis 3 kennzeichnen die Entwicklung des Gefüges in einer erhärtenden Tricalciumsilicatpaste. Als Hydratationsprodukte liegen hier ausschließlich Calciumsilicathydrat und Calciumhydroxid vor. Bei der Hydratation von Portland- oder Hüttenzement bilden sich aber, wie oben schon erwähnt, außerdem Ettringit, Monosulfat und Tetracalciumaluminathydrat, jedoch nicht gleichzeitig, sondern nacheinander. Aufgrund röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Untersuchungen der Reaktionsprodukte nach verschiedenen Hydratationszeiten ergab sich der in Bild 4 schematisch wiedergegebene Zusammenhang zwischen Reaktionsablauf und Gefügebildung.

Die erste Hydratationsstufe ist durch die Bildung von Calciumhydroxid und Ettringit gekennzeichnet. Diese Phasen lassen sich elektronenmikroskopisch etwa 3 bis 10 min nach dem Anmachen des Zements nachweisen. Eine Verfestigung ist noch nicht festzustellen.

Die zweite Hydratationsstufe beginnt nach etwa einer Stunde mit der Bildung von zunächst sehr feinen Calciumsilicathydratkristallen. Bis zu diesem Zeitpunkt hat die Größe der Zementkörnchen nicht wesentlich abgenommen, weil nur eine dünne Oberflächenschicht an der Reaktion beteiligt war und die neu entstandenen Hydratphasen sehr feinkörnig sind. Die wassergefüllten Zwischenräume zwischen den Zementkörnchen haben deshalb noch praktisch die gleiche Größe wie bei Hydratationsbeginn. Infolgedessen haben Calciumsilicathydrat und Ettringit die Möglichkeit, langfaserig zu wachsen, dadurch die Poren zu überbrücken und, wie oben beschrieben, die Einzelporen mehr und mehr zu unterteilen. Auf diese Weise werden in der zweiten Hydratationsstufe durch Aufbau eines Grundgefüges weitreichende Verstreibungen geschaffen. Die Endfestigkeit des Zementsteins ist um so höher zu erwarten, je größer der Anteil langfaseriger Calciumsilicathydrate bei sonst gleich dichtem Gefüge ist. Die zweite Hydratationsstufe, die bis zu etwa 24 Stunden andauert, ist daher für die Festigkeitsentwicklung von besonderer Bedeutung. Mit ihrem Abschluß ist auch die Ettringitbildung beendet, denn nach etwa 24 Stunden ist unter normalen Erhärtungsbedingungen der zugesetzte Gips verbraucht.

In der dritten Hydratationsstufe, die sich bis zur vollständigen Hydratation erstreckt, werden die noch vorhandenen Poren durch die jeweils entstehenden Hydratationsprodukte mehr und mehr ausgefüllt und das Gefüge dadurch zunehmend dichter. Voraussetzung dafür ist, daß im Zementstein das erforderliche Wasser verfügbar bleibt. Anstelle des Ettringits entsteht in der dritten Hydratationsstufe Tetracalciumaluminathydrat ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), in dem ein Teil der Tonerde durch Eisenoxid ersetzt ist. In diesem fortgeschrittenen Hydratationsstadium kann sich Ettringit in Monosulfat umwandeln. Deshalb ist seine Bedeutung für die Endfestigkeit zweifelhaft, mit Sicherheit ist er aber mitbestimmend für die Ausbildung des ersten Gefüges, d. h. für das Erstarren und die Frühfestigkeit des Zements.

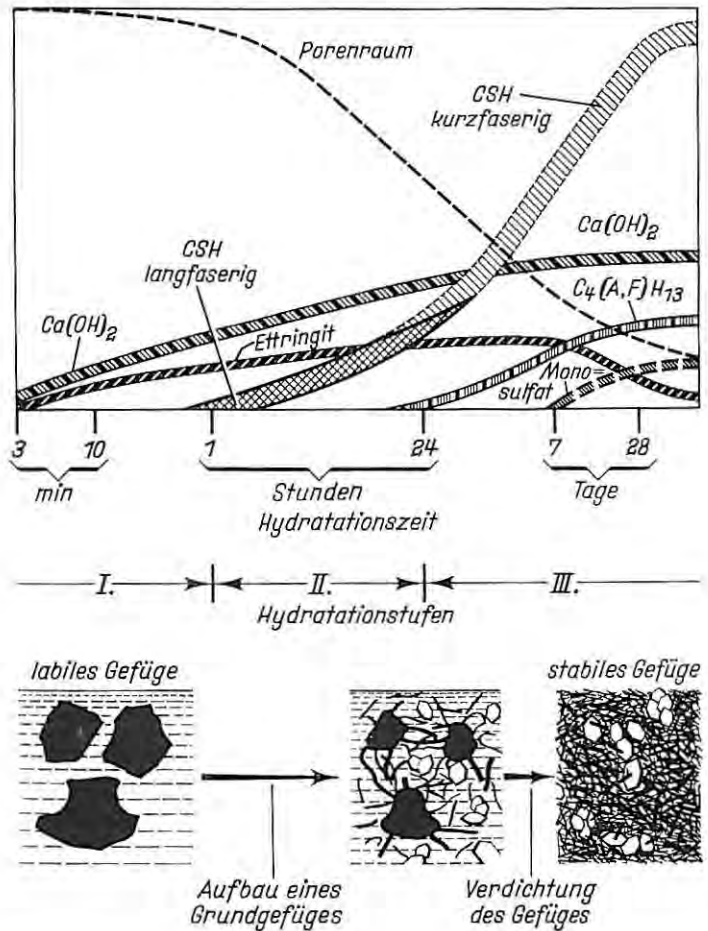


Bild 4 Entstehung der Hydratphasen und Gefügeentwicklung bei der Zement-erhärtung

Die zeitliche Begrenzung der Hydratationsstufen gemäß Bild 4, besonders aber der zweiten Hydratationsstufe, läßt sich durch Änderung der Hydratationsbedingungen beeinflussen. Dadurch wird, wie nachfolgend gezeigt wird, die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung verändert. Mörtel oder Betone, die mit den gleichen Stoffen und im gleichen Mischungsverhältnis Zement zu Wasser zu Zuschlag hergestellt werden, erlangen unterschiedliche Festigkeiten, wenn sie verschiedenen Erhärtungsbedingungen unterworfen werden, weil hierdurch vor allem die Neubildungen in der zweiten Hydratationsstufe beeinflusst werden.

3. Einfluß der Hydratationsbedingungen auf Zementsteingefüge und Festigkeit

3.1 Verzögerte Erhärtung

Der Zement hydratisiert um so langsamer, je gröber er ist und je niedriger die Erhärtungstemperatur ist. Außerdem läßt sich die Reaktion durch Zusatz bestimmter Stoffe verzögern. K. Walz und J. Bonzel [1] berichteten 1961, daß bei niedrigen Hydratationstemperaturen die anfängliche Erhärtung deutlich verzögert, die Endfestigkeit aber stets erhöht wird, und wiesen darauf hin, daß

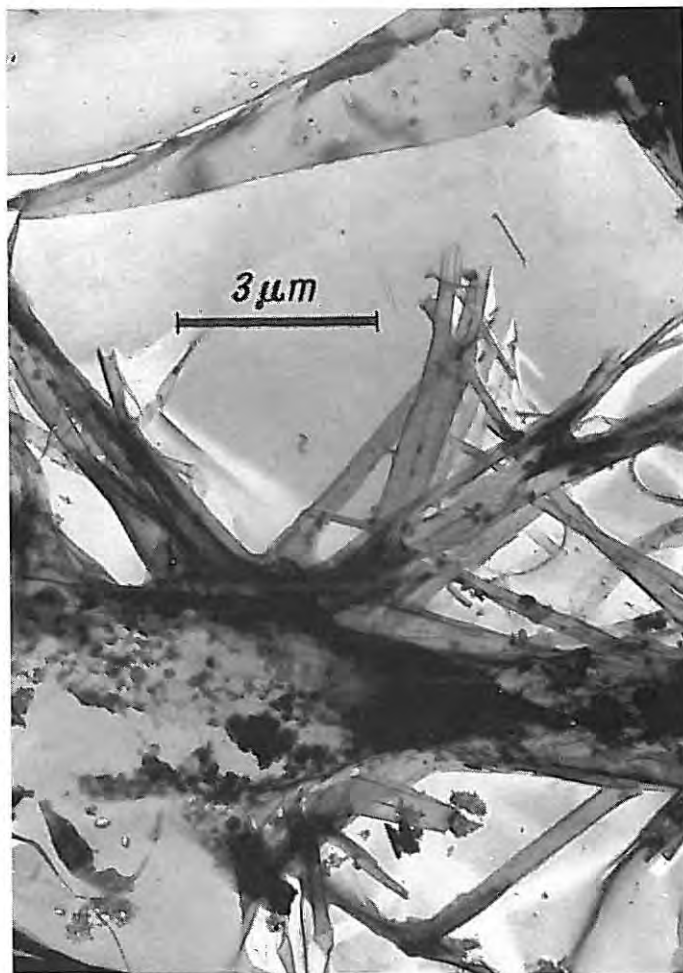


Bild 5 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges einer Tricalcium-silicatpaste im Alter von 7 Tagen, deren Erhärtung durch Zusatz von 1 % Zinkoxid verzögert wurde; W/Z = 0,44 (Kohlehülle)

dies von einer anderen Ausbildung der bei niedriger Temperatur langsamer entstehenden Neubildungen abhängen dürfte. Praktisch gleiche Ergebnisse erhielten O. P. Mtschedlow-Petrossian und W. L. Tschernjowski [2] durch 24stündiges Einfrieren (bis -20°C) von Mörtelproben und anschließender Erhärtung bei normaler Temperatur. Diese Ergebnisse lassen sich wie folgt erklären: Bei niedriger Temperatur läuft die Reaktion des Zements mit dem Anmachwasser langsamer ab; es entstehen je Zeiteinheit weniger Hydratationsprodukte, und der Zement erhärtet infolgedessen langsamer. Die Reaktionsverzögerung bewirkt außerdem, daß die Hydratationsstufen gemäß Bild 4 länger andauern. Dadurch kann sich vor allem in der zweiten Hydratationsstufe ein Grundgefüge mit einem größeren Anteil an langfaserigen Calciumsilicathydraten ausbilden, die durch weitreichende Verstreubungen mit einer entsprechend größeren Anzahl von Kontaktstellen eine höhere Endfestigkeit hervorrufen. Über den Einfluß der Erhärtungstemperatur auf die Morphologie der Calciumsilicathydrate wurde schon früher berichtet [3].

Ähnliche Änderungen im Gefüge und in der Festigkeitsentwicklung verursachen chemische Zusätze, die das Erhärten des Zements verzögern. Bild 5 stellt das Gefüge einer Tricalciumsilicatpaste im Alter von 7 Tagen dar, deren Erhärtung durch 1 % Zinkoxid verzögert wurde. Unter diesen Bedingungen erreichte ein Teil der Calciumsilicathydratfasern Längen bis zu $10\ \mu\text{m}$, in einigen Fällen wurden sogar bis $30\ \mu\text{m}$ gemessen. Dem veränderten Gefüge entsprechend ist die Endfestigkeit wesentlich höher als bei normaler Erhärtung. Untersuchungen von W. Lieber [4] ergaben zum Beispiel, daß durch Zusatz von Zinkoxid die Anfangsfestigkeit stark herabgesetzt, die Endfestigkeit aber um etwa 20 % gesteigert wird. Ähnliche Ergebnisse teilten K. Walz und H. Mathieu [5] mit, die den Einfluß verschiedener Verzögerungsmittel auf die Festigkeitsentwicklung von Zementen untersuchten. Sie stellten fest, daß immer eine höhere Endfestigkeit erreicht wurde, wenn die Anfangserhärtung verzögert wurde.

Die Ursache der Verzögerungswirkung ist noch nicht geklärt, man darf jedoch annehmen, daß die Zusätze die Oberfläche der Zementkörnchen zunächst blockieren und dadurch die Hydratationsreaktionen hemmen.

3.2 Beschleunigte Erhärtung

Die Zementhydratation läßt sich beschleunigen durch Erhöhung der Kornfeinheit des Zements, durch Erhöhung der Erhärtungstemperatur und durch Zusatz von Beschleunigern.

Werden die Hydratationsreaktionen beschleunigt, so bildet sich sehr schnell eine stark übersättigte Porenlösung, die eine spontane Keimbildung und ein überhastetes Kristallwachstum der Hydratphasen begünstigt. Dadurch können in der zweiten Hydratationsstufe nur wenige Calciumsilicathydratkristalle langfaserig wachsen, obwohl in diesem Zeitraum für ein derartiges Längenwachstum genügend Platz zur Verfügung steht. Das Zementsteingefüge, das sich bei beschleunigter Erhärtung aufbaut, be-



Bild 6 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges einer Tricalciumsilicatpaste im Alter von 7 Tagen, deren Erhärtung durch Zusatz von 1 Gew.-% Calciumchlorid beschleunigt wurde; W/Z = 0,44 (Kohlehülle)

steht daher überwiegend aus kurzfasrigen Calciumsilicathydraten. Ein Beispiel hierfür ist in Bild 6 dargestellt, das das Gefüge einer Tricalciumsilicatpaste nach 7tägiger Erhärtung mit einem Zusatz von 1 Gew.-% Calciumchlorid als Beschleuniger darstellt. Der Anteil an langfasrigen Kristallen, die als Mikroverstrebung wirken können, ist hier geringer als bei normaler oder verzögerter Hydratation.

Die Frühfestigkeiten sind bei beschleunigter Erhärtung höher als bei normaler. Dies ist jedoch nur durch den höheren Hydratationsgrad bedingt. Dementsprechend wird auch die vollständige Hydratation und damit die Endfestigkeit früher erreicht.

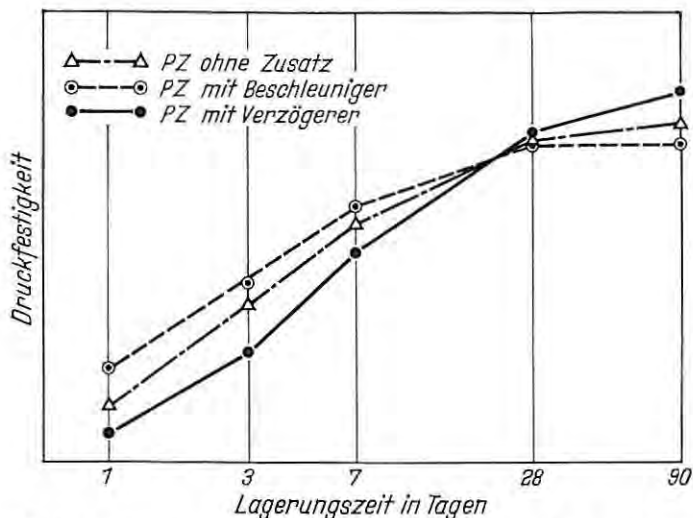


Bild 7 Festigkeitsentwicklung des Zementsteins bei normaler, beschleunigter und verzögerter Erhärtung

Ein Vergleich der Festigkeitsentwicklung bei normaler, beschleunigter und verzögerter Erhärtung ist in Bild 7 dargestellt. Die höhere Anfangsfestigkeit bei beschleunigter Erhärtung ist auf die schnellere Reaktion des Zements mit dem Anmachwasser zurückzuführen. Nach etwa 28 Tagen ist die Hydratation beendet. Damit ist gleichzeitig die Endfestigkeit erreicht. Erhärtet der Zement unter normalen Bedingungen, so entsteht zwar eine deutlich niedrigere Anfangsfestigkeit, jedoch wird nach etwa 28 Tagen eine ähnlich hohe Festigkeit wie bei beschleunigter Erhärtung erreicht. Zu diesem Zeitpunkt ist aber die Hydratation noch nicht beendet, so daß die Festigkeit bei weiterer Lagerung bis zu 90 Tagen weiter zunimmt. Der verzögert erhärtende Zement hat die niedrigsten Frühfestigkeiten, erreicht jedoch zwischen 20 und 30 Tagen die Festigkeit der normalen und beschleunigten Erhärtung und übertrifft diese bei weiterer Wasserlagerung wesentlich [2].

Diese Untersuchungen haben damit gezeigt, daß ein enger Zusammenhang zwischen Gefügeentwicklung und Festigkeit des Zementsteins besteht. Hohe Frühfestigkeiten werden im wesentlichen durch hohen Hydratationsgrad, hohe Endfestigkeiten durch große Dichtigkeit und einen deutlichen Anteil an relativ langfaserigen Calciumsilicathydraten bedingt.

In diese Darstellung über den Zusammenhang zwischen Gefügebau und Festigkeitsentwicklung scheinen Zemente mit hoher Mahlfineinheit zunächst nicht zu passen, denn elektronenmikroskopische Untersuchungen an Pasten aus PZ 475 hatten zwar den für beschleunigte Erhärtungen typischen Gefügebau aus überwiegend kurzfasrigen Hydratationsprodukten, aber die Festigkeitsprüfung ergab, daß auch die 90-Tage-Festigkeit die eines gröber gemahlten PZ 275 mit etwa gleicher Phasen-

zusammensetzung übertraf. Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Durch den höheren Feinstkornanteil des PZ 475 läßt sich ein Ausgangsgefüge mit stärker aufgeteiltem Porenraum herstellen. Die Zwischenräume zwischen den Zementpartikeln sind kleiner als im Zementleim eines PZ 275. Bei einem bestimmten Wasserzementwert reichen deshalb kleinere Fasern zur Porenüberbrückung aus, um ein stabiles Gefüge aufzubauen. Außerdem bilden sich in der ersten Hydratationsstufe (vergl. Bild 4) die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kriställchen schneller, aber auch als kleinere Plättchen aus, so daß sich die Trennwirkung dieser Primärkristalle in geringerem Maße auswirkt. Zemente mit höherer Mahlfeinheit bauen bei einem bestimmten Wasserzementwert durch den stärker aufgeteilten Porenraum und die schnellere Hydratation ein homogeneres und dichteres Gefüge mit einem geringeren Anteil an Kapillarporen auf als gröbere Zemente und erreichen deshalb auch eine höhere Endfestigkeit. Umgekehrt lassen sich für eine bestimmte Korngrößenverteilung (Mahlfeinheit) die Porengrößen durch Wahl eines niedrigen Wasserzementwertes vermindern, so daß ebenfalls kurzfasrige Hydratphasen für die Überbrückung der Poren ausreichen und so ein stabiles und dichtes Gefüge sowohl mit hoher Früh- als auch mit hoher Endfestigkeit entwickelt werden kann.

4. Versuche zur Festigkeitssteigerung durch Faserverstärkung

Die festigkeitssteigernde Wirkung von langfaserigen Calciumsilicathydraten regte zu Versuchen an, den Zementstein durch Zusätze von Fremdfasern zu verstärken.

Als Fasermaterial wurden zunächst Perlonfäden mit einer Schnittlänge zwischen 6 und 10 mm und Durchmessern von 0,25 und 0,6 mm verwendet (Dichte etwa $1,0 \text{ g/cm}^3$). Diese Fasern wurden einem PZ 275 in Mengen von 1, 3 und 5 Gew.-% zugemischt und daraus $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ -Mörtelprismen zur Bestimmung der Biegezug- und Druckfestigkeit hergestellt. Die Biegezugfestigkeit konnte durch diesen Faserzusatz nicht verbessert werden. In Bild 8 sind die Druckfestigkeiten im Vergleich zu faserfreien Prismen dargestellt. Daraus geht hervor, daß durch Zusatz bis zu 3 Gew.-% die Druckfestigkeit geringfügig gesteigert werden konnte. Die Prüfkörper mit 5 % Perlonfasern erreichten jedoch in keinem Alter die Festigkeit des Vergleichsmörtels. Einschränkung ist allerdings anzumerken, daß es bei der Herstellung der Mörtel nicht gelungen war, diese Fasermenge gleichmäßig zu verteilen, wie sich nachträglich an Bruchflächen der Prismen erkennen ließ. Außerdem ragten nahezu alle Fasern häufig bis zu ihrer halben Länge aus der Bruchfläche heraus. Sie waren also beim Bruchvorgang nicht zerrissen. Infolge ihres niedrigen Elastizitätsmoduls beteiligten sich die Perlonfasern bei zunehmender Spannung im Mörtel nur wenig an der Kraftaufnahme; bei größeren Verformungen dehnten sie sich stärker, wurden dabei durch ihre Querkontraktion dünner, so daß der Verbund zwischen Faser und Mörtel praktisch aufgehoben wurde und die Fasern an den Bruchstellen aus dem Mörtel herausschlüpften.

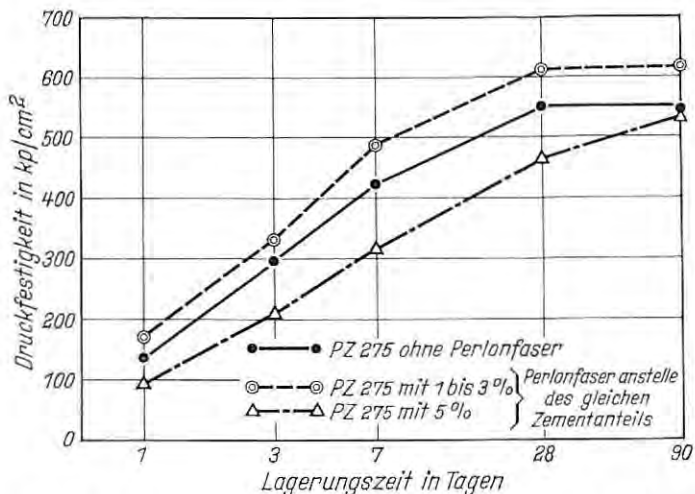


Bild 8 Druckfestigkeiten von Zementmörteln mit verschiedenen Zusätzen von Perlonfasern

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Mörtelprismen der Abmessungen $4 \times 4 \times 16$ cm, die bis zu 30 Gew.-% alkalifreie SiO_2 -reiche Boratglasfasern enthielten, auf ihre Festigkeit geprüft. Die Fasern hatten eine Schnittlänge von 10 mm und einen Durchmesser von $20 \mu\text{m}$. Der Elastizitätsmodul der Boratglasfasern ist wesentlich größer als der des Zementsteins. Außerdem wurden die Glasfasern durch das stark alkalische Milieu des Zementsteins nicht chemisch zersetzt, wie in Vorversuchen ermittelt wurde. Damit schienen einige wesentliche Voraussetzungen für eine Faserverstärkung erfüllt zu sein. Die Festigkeitsprüfung ergab jedoch, daß durch diese Glasfaserzusätze weder die Biegezug- noch die Druckfestigkeit der Mörtelprismen erhöht werden konnte.

Dieses Ergebnis überrascht zunächst, wenn man es mit der erfolgreichen Glasfaserverstärkung von Kunststoffen vergleicht. Auch Metalle [6] und keramische Massen [7] ließen sich durch Zusatz faserförmiger Kristalle (Whisker) deutlich verstärken, wenn der E-Modul der Faser den des Metalls oder des keramischen Stoffes wesentlich überstieg. Es konnte aber auch nachgewiesen werden, daß ein guter Verbund zwischen Faser und umgebender Matrix vorhanden war, der ebenfalls eine wesentliche Voraussetzung für eine verstärkende Wirkung von Fasern ist.

Ein ausreichender Verbund (Haftung zwischen Faser und Zementstein) war jedoch bei den Prüfkörpern mit Glasfaserzusätzen nicht vorhanden, wie an den Bruchflächen der Prüfkörper zu erkennen war. Die Fasern waren aus der umgebenden Zementsteinmatrix herausgeschlüpft, ohne zu zerreißen, so daß ihr hoher E-Modul wegen mangelnder Verbundwirkung nicht für eine Festigkeitssteigerung genutzt werden konnte.

Eine Verstärkung des Zementsteingefüges durch Fasern aus Fremdstoffen ist demnach nur möglich, wenn alle folgenden Bedingungen erfüllt sind:

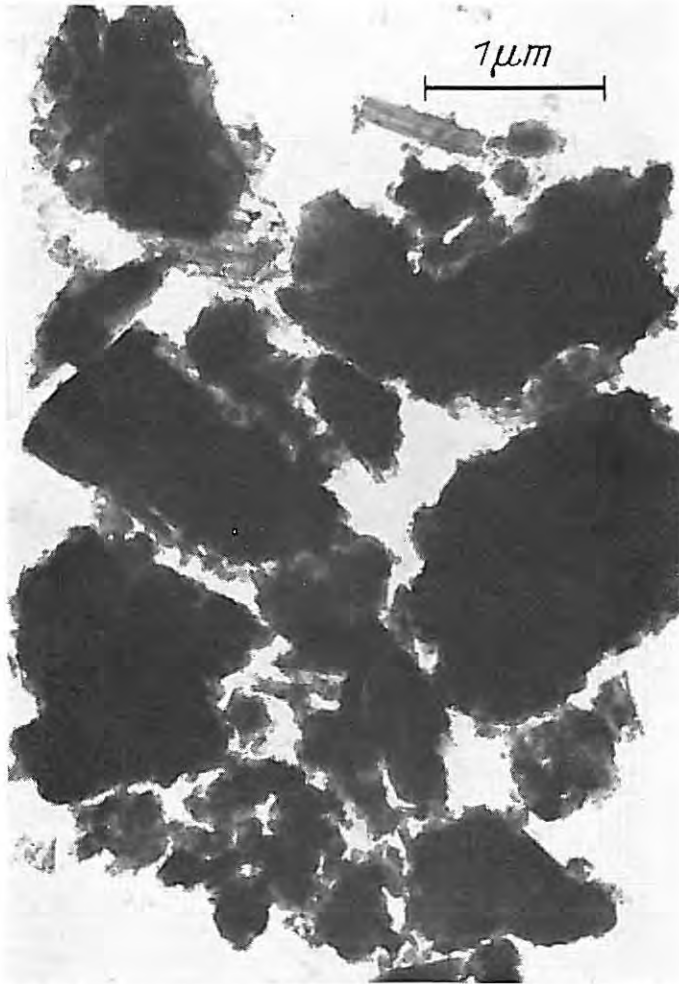


Bild 9 Elektronenmikroskopische Aufnahme von Zementstein ($W/Z = 0,19$), der nach 5jähriger Trockenlagerung fein gemahlen wurde (Durchstrahlungsaufnahme)

Entsprechend der Mechanik der Formänderung unter Belastung und der Mechanik des Bruchvorganges von Zementstein und Faser muß die Faser einen wesentlich höheren E-Modul haben als der Zementstein.

Die Fasern müssen gleichmäßig im Zementstein verteilt sein.

Die zugesetzte Fasermenge muß so bemessen sein, daß eine Vielzahl von Fasern in regelloser Orientierung vorliegt (bei Druckbeanspruchung wäre eine Orientierung in Richtung der Querdehnung und bei Zugbeanspruchung in Richtung der Zugdehnung günstiger).

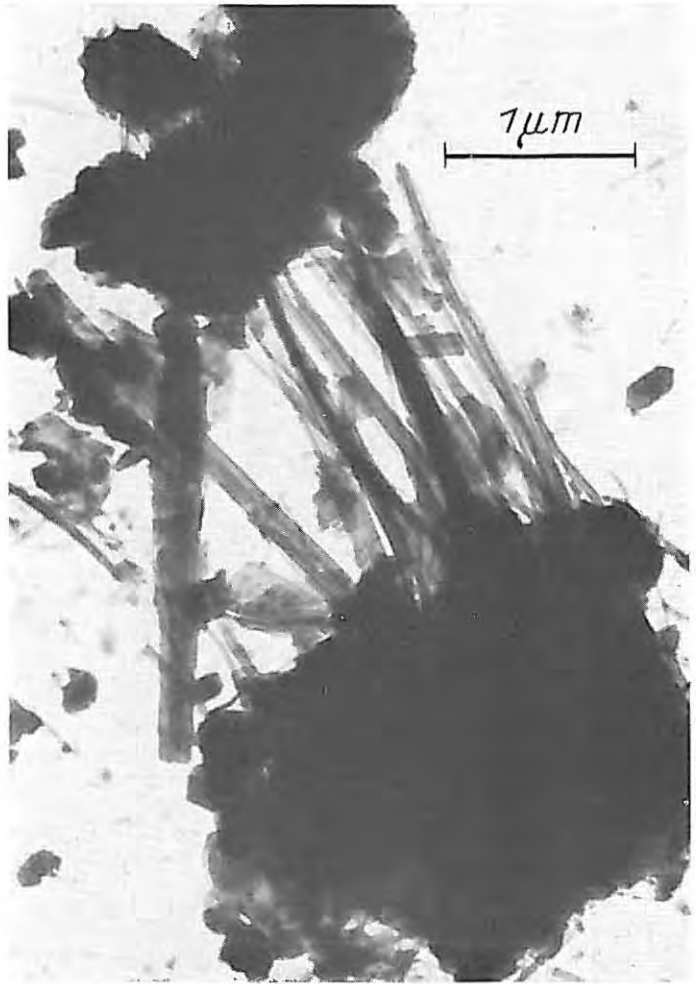


Bild 10 Elektronenmikroskopische Aufnahme des fein gemahlten Zementsteins von Bild 9 nach einer Wasserbehandlung von 15 Minuten (Durchstrahlungsaufnahme)

Zwischen Faser und Zementstein muß ein guter Verbund gewährleistet sein, damit die geringere Formänderung und die hohe Eigenfestigkeit der Faser wirksam werden können.

Die Fasern müssen sich gegen das alkalische Milieu des Zementsteins resistent verhalten, da sonst eine verstärkende Wirkung im Laufe der Zeit wieder abgebaut wird. Sie müssen ihre im trockenen Zustand vorteilhaften Eigenschaften auch im feuchten Zementstein beibehalten. —

Eine Teilreaktion, die sich nur auf eine dünne Oberflächenschicht der Glasfaser gleichmäßig erstreckt, könnte die bei den bisher-

gen Versuchen beobachtete ungünstige Haftwirkung im Zementstein verbessern. In der Praxis reagiert ein gewöhnliches, chemisch weniger widerstandsfähiges Glas jedoch nicht gleichmäßig, sondern an verschiedenen Stellen unterschiedlich schnell, so daß es zu Erscheinungen kommt, die der Lochfraßkorrosion ähnlich sind und die Festigkeit der Faser stark vermindern.

Die Verstärkung des Zementsteins durch Faserzusätze aus organischen oder anorganischen Fremdstoffen ist demnach an besondere Voraussetzungen gebunden, die bisher nur mit Asbestfasern erfüllt werden konnten.

Eine erfolgversprechende Verstärkung des Zementsteins scheint jedoch durch „arteigene“ Fasern möglich zu sein; denn die Hydratationsprodukte des Zements haben untereinander offenbar eine sehr gute Haftfähigkeit. Derartige Fasern bilden sich sehr schnell, wenn man fein gemahlene Zementstein erneut mit Wasser reagieren läßt, wie ein Vergleich der Bilder 9 und 10 zeigt. Ein mehrere Jahre trocken gelagerter Zementstein mit dem Wasserzementwert 0,19 besteht nach Feinmahlung aus unregelmäßig geformten Partikeln (Bild 9), die gemäß röntgenographischer Untersuchung teils Hydratphasen, teils Klinkerrelikte sind. Diese Partikel bilden nach Wasserzugabe innerhalb von 10 bis 30 min faserige Hydratationsprodukte (Calciumsilicathydrat und Ettringit), die häufig Längen von mehr als 10 µm erreichen (Bild 10). Würde man also fein gemahlene Zementstein bei der Betonherstellung zusetzen, so könnten diese in kurzer Zeit entstehenden Fasern als Impfkern für die Hydratation wirken und dadurch die Keimbildungsarbeit vermindern und die Erhärtung beschleunigen. Außerdem würden sie aufgrund ihrer relativ großen Faserlänge eine festigkeitssteigernde Mikroverstrebung darstellen, die die Endfestigkeit erhöht (Abschnitt 3.1). So lassen sich auch die Ergebnisse von Duriez und Lezy [8] sowie von Balazs und Mitarbeitern [9] verstehen, die durch „Impfen“ eines Portlandzementbetons mit 2 Gew.-% fein gemahlene Zementstein (bezogen auf das Zementgewicht) die Frühfestigkeit um 10 bis 30 % steigern konnten, aber auch eine um 20 bis 25 % höhere 90-Tage-Festigkeit erzielten. Entsprechende Versuche werden voraussichtlich in der zweiten Hälfte dieses Jahres im Forschungsinstitut der Zementindustrie aufgenommen.

5. Zusammenfassung

5.1 Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung des Zementsteingefüges lassen sich drei Hydratationsabschnitte unterscheiden:

Unmittelbar nach der Wasserzugabe zum Zement bilden sich im ersten Hydratationsabschnitt nur Calciumhydroxid und Ettringit. Nach etwa einer Stunde beginnt im zweiten Hydratationsabschnitt die Kristallisation von langfaserigen Calciumsilicathydraten aus Tricalciumsilicat und Dicalciumsilicat. Zusammen mit dem nadelförmigen Ettringit überbrücken die langfaserigen Calciumsilicathydrate auch größere Mikroporen und geben dem Gefüge bereits eine gewisse Stabilität.

Im dritten Hydratationsabschnitt werden die noch vorhandenen Porenräume durch feinkristallines Calciumsilicathydrat ausgefüllt und verkleinert. Dadurch wird das Grundgefüge verdichtet und die Festigkeit erhöht.

5.2 Wird die Erhärtung durch Lagerung bei tieferen Temperaturen oder durch Zusatz von Fremdstoffen verzögert, so wird der zweite Hydratationsabschnitt zeitlich verlängert. Infolgedessen entstehen mehr langfaserige Calciumsilicathydrate, und die Endfestigkeit ist um etwa 20% höher als bei normaler Erhärtung. Wird die Reaktion beschleunigt, so ist zwar die Anfangsfestigkeit höher, die Endfestigkeit aber niedriger, da wegen der Abkürzung der Hydratationsabschnitte weniger langfaserige Calciumsilicathydrate entstehen.

5.3 Durch Zusatz von Fasern aus Fremdstoffen läßt sich die Festigkeit des Zementsteins nur dann erhöhen, wenn die Fasern einen höheren E-Modul haben als der Zementstein und wenn zwischen beiden ein guter Verbund besteht. Perlonfasern haben einen zu niedrigen E-Modul und praktisch keinen Verbund. Glasfasern werden entweder durch die alkalische Porenlösung des Zementsteins chemisch angegriffen oder ergeben keinen ausreichenden Verbund, wenn sie chemisch widerstandsfähig sind. Durch Reaktion von gemahlenem Zementstein mit Wasser entstehen innerhalb von 10 bis 30 min langfaserige Hydratationsprodukte. Durch Zusatz solcher „arteigener“ Fasern wird die Festigkeit möglicherweise merklich erhöht.

SCHRIFTTUM

- [1] Walz, K., und J. Bonzel: Festigkeitsentwicklung verschiedener Zemente bei niedriger Temperatur. *beton* 11 (1961) H. 1, S. 35/48; ebenso *Beton-technische Berichte* 1961, Beton-Verlag, Düsseldorf 1962, S. 9/46.
- [2] Mischedlow-Petrossian, O. P., und W. L. Tschernjowski: Einfluß niedriger Temperaturen auf den Hydratationsprozeß von Portlandzementen. *Silikatechnik* 18 (1967) H. 3, S. 72/76.
- [3] Richartz, W., und F. W. Locher: Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung von Calciumsilicathydraten und zum Gefüge des Zementsteins. *Zement-Kalk-Gips* 18 (1965) H. 9, S. 449/459.
- [4] Lieber, W.: Einfluß von Zinkoxyd auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzementen. *Zement-Kalk-Gips* 20 (1967) H. 3, S. 91/95.
- [5] Walz, K., und H. Mathieu: Einfluß der Zusatzmenge von Betonverflüssigern auf die Festigkeitsentwicklung. *beton* 11 (1961) H. 9, S. 619/624, und H. 10, 691/696; ebenso *Beton-technische Berichte* 1961, Beton-Verlag, Düsseldorf 1962, S. 241/266.
- [6] Brenner, S. S.: The case for whisker reinforced metals. *Journal of Metals* 14 (1962) S. 809/811.
- [7] Hoffmann, U.: Faserverstärkte keramische Werkstoffe. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 43 (1966) H. 5, S. 337/345.
- [8] Duriez, M., und R. Lezy: New possibilities for ensuring the rapid hardening of cements, mortars, and concretes. *Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics (Paris), Annales No. 9, 1956, S. 138.*
- [9] Balazs, G., J. Kelemen und J. Kilian: New method for accelerating the hardening of concrete. *Epitoayag (Budapest)* 10 (1958) S. 326/331. Zusammenfassung in *Proc. Amer. Concr. Inst.* 57 (1960/61) S. 239.