

Die Festigkeit des Zements^{*)}

Von Friedrich W. Locher, Düsseldorf

Übersicht

Aus verschiedenen Untersuchungen über den Einfluß der Kapillarporosität auf die Druckfestigkeit des Zementsteins läßt sich ableiten, daß dem porenfreien Zementstein eine spezifische Festigkeit von rd. 2000 kp/cm² zugeschrieben werden kann. Diese wird durch die Kapillarporosität gesetzmäßig vermindert. Die spezifische Zementsteinfestigkeit hängt innerhalb gewisser Grenzen von der Zusammensetzung und den Erhärtungseigenschaften des Zements ab. Außerdem spielen die Erhärtungsbedingungen eine wesentliche Rolle. So lassen sich z. B. durch Pressen bei höherer Temperatur Zementsteinproben mit Druckfestigkeiten von mehr als 6000 kp/cm² herstellen.

Die Festigkeitsentwicklung läßt sich auf verschiedene Weise beschleunigen. Feineres Mahlen ist nur begrenzt wirksam, da dann der Zement nicht nur schneller erhärtet, sondern für seine Verarbeitung auch mehr Wasser beansprucht, das die Festigkeit vermindert. Bei Zementen mit normaler Zusammensetzung beginnt die Erhärtung erst nach Ablauf der sog. Ruheperiode, die im allgemeinen rd. sechs Stunden dauert. Sie läßt sich anscheinend durch Zusatz von Fremdstoffen abkürzen, eine technische Nutzung ist jedoch aus verschiedenen Gründen derzeit noch nicht möglich. Höhere Festigkeiten nach wenigen Stunden lassen sich daher ohne Wärmebehandlung nur mit solchen Zementen erreichen, die eine besonders reaktionsfähige Aluminatverbindung und Sulfat enthalten.

1. Einleitung

Maßgebend für die Festigkeit des Betons sind in erster Linie die Festigkeitseigenschaften seiner beiden Hauptbestandteile Zuschlag und Zementstein. Die Festigkeit des Zementsteins steigt mehr oder weniger schnell mit fortschreitender Hydratation des Zements an. Dementsprechend sollte man annehmen, daß sich eine bestimmte Endfestigkeit einstellt, wenn der Zement vollständig hydratisiert ist. Das gilt jedoch nur innerhalb gewisser Grenzen, da z. B. sowohl beim Austrocknen als auch bei längerer Wasserlagerung bleibende Gefügeänderungen möglich sind, die

^{*)} Nach einem Vortrag auf der Technisch-wissenschaftlichen Tagung des Vereins Deutscher Zementwerke vom 24. bis 26. September 1975 in Stuttgart.

sich in geringerem Maß auch auf die Festigkeit auswirken können. Die Endfestigkeit kann nur erreicht werden, wenn das für die vollständige Hydratation des Zements erforderliche Wasser zur Verfügung steht. Unter technischen Bedingungen ist das häufig nicht der Fall. Für die Praxis ist daher die Festigkeit maßgebend, die in einer bestimmten, z. B. durch die Gebrauchsfähigkeit eines Bauwerks festgelegten Zeitspanne erreicht wird. Die Endfestigkeit ist demnach von geringerer Bedeutung.

Aus technischer Sicht wichtiger ist die Geschwindigkeit der Festigkeitszunahme. Ein schnelles Erhärten ist nicht immer erstrebenswert, beispielsweise dann nicht, wenn zu Beginn der Erhärtung mit höheren mechanischen Spannungen gerechnet werden muß, z. B. infolge stärkerer Temperaturänderungen, und in dieser Zeitspanne eine höhere Verformungswilligkeit, d. h. eine niedrigere Betonfestigkeit sinnvoll ist. Das langsame Erhärten erfordert jedoch andererseits eine längere Nachbehandlung. Für viele Bauvorhaben ist eine schnellere Festigkeitsentwicklung erwünscht, um die für den speziellen Zweck erforderliche Mindestfestigkeit schneller zu erreichen. In einzelnen Fällen können darüber hinaus höhere Festigkeiten schon nach wenigen Stunden vorteilhaft sein.

Die Anforderungen, die an die Entwicklung der Betonfestigkeit gestellt werden, können demnach extrem verschieden sein. Dem läßt sich weitgehend durch Wahl einer entsprechend abgestimmten Betonzusammensetzung Rechnung tragen. Darüber hinaus stehen Zemente mit verschiedenem Erhärtungsverhalten zur Verfügung. Die Festigkeitseigenschaften des Zements sind besonders ausgeprägt an zementreichen Gemischen erkennbar, z. B. am Normmörtel nach DIN 1164, und an zuschlagfreien Zement-Wasser-Gemischen, d. h. am Zementstein.

Die nachstehenden Ausführungen befassen sich insbesondere mit den Erhärtungseigenschaften des Zements, die sich aus Untersuchungen mit Zementstein ergeben haben. Dabei wird zunächst die Endfestigkeit und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Einflußgrößen behandelt. Der zweite Teil befaßt sich mit der Festigkeitsentwicklung und den Möglichkeiten, sie gezielt zu verändern.

2. Endfestigkeit

2.1. Allgemeines

Nach T. C. Powers [1] hat das Zementgel, d. h. das dicht gepackte Gefüge der Hydratationsprodukte, eine bestimmte, konstante Festigkeit. Diese Festigkeit wird durch Hohlräume vermindert, die das Zementgel durchsetzen, und zwar Luftporen mit Durchmessern zwischen etwa 0,1 und 2 mm und Kapillarporen mit Größen zwischen etwa 1 und 10 μm . Die sogenannten Gelporen, deren Existenz noch umstritten ist und denen man noch wesentlich kleinere Durchmesser zwischen 2 und 4 nm zuschreibt, werden dem Zementgel zugerechnet. Da nach T. C. Powers [2] ihr Gesamtvolumen einen bestimmten Mindestwert nicht unterschreitet und sich außerdem nur in verhältnismäßig engen Grenzen ändert, wird ihr Einfluß auf die Festigkeit des Zementgels als

praktisch konstant angenommen. Maßgebend für die Zementsteinfestigkeit sind demnach die spezifische Festigkeit des Gels und das Gesamtvolumen der Kapillar- und Luftporen, die das Gel durchsetzen, d. h. die Ausfüllung des verfügbaren Raumes mit Gel. Bei dieser Art der Betrachtung wird der noch nicht hydratisierte Anteil des Zements nicht berücksichtigt, weil seine Körner eine höhere Festigkeit aufweisen und man unterstellt, daß nur die niedrigere Gelfestigkeit für die Zementsteinfestigkeit ausschlaggebend ist.

Die Raumaufüllung mit Gel und demnach auch die Zementsteinfestigkeit hängt nur vom Volumenanteil der im Gel enthaltenen Kapillar- und Luftporen ab. Der Zusammenhang zwischen Kapillarporosität und Festigkeit ist in den letzten Jahren an verschiedenen Stellen untersucht worden. Dabei hat man jedoch das Kapillarporenvolumen stets auf das Gesamtvolumen des Zementsteins bezogen, das auch den Volumenanteil des nicht-hydratisierten Zements umfaßt, und nicht, dem Vorschlag von T. C. Powers entsprechend [1, 2], nur auf das Gelvolumen. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen sind in Bild 1 zusammenfassend dargestellt. Die offenen Dreiecke, Kreise und Quadrate im unteren Teil des Bildes kennzeichnen Meßwerte aus vier Untersuchungen [3, 4, 5, 6], bei denen der Zement unter normalen Temperaturbedingungen erhärtete. Der gleiche Zusammenhang zwischen Porosität und Festigkeit ergab sich aber auch für die im Autoklaven dampfgehärteten Zementsteinproben, die ohne Zusatz von Quarzmehl hergestellt wurden [4] und deren Meßwerte als geschlossene Punkte dargestellt sind.

Die Kapillarporosität wurde mit verschiedenen Verfahren ermittelt, und zwar aus der Wasserfüllung der Poren oder mit einer Helium-Durchflußmethode [8, 9]. Einige Werte [6] wurden auch nachträglich anhand der angegebenen Anfangs-Wasserzementwerte und des Hydratationsgrades unter der Annahme errechnet, daß das Gel eine konstante Gelporosität aufweist [10].

Die besonders niedrigen Kapillarporositäten von 1,5 bis 2,0 Vol.-%, im Bild als offene Quadrate gekennzeichnet, ergaben sich bei den Untersuchungen von M. Yudenfreund u. a. [5] unter normalen Erhärtingsbedingungen. Der Zementstein wurde aus Klinkerpulver hergestellt, das mit verschiedenen Mahlhilfen in Mengen von 0,5 Gew.-% auf spezifische Oberflächen zwischen 6000 und 9000 cm^2/g gemahlen worden war. Mit Zusatz von Ligninsulfonat und Kaliumcarbonat konnte daraus Zementleim mit einem Wasserzementwert von 0,2 hergestellt werden, der sich durch Vibrieren vollständig verdichten ließ. Nach Wasserlagerung bis zu 180 Tagen ergaben sich dann Hydratationsgrade bis zu 70 %.

Wesentlich höhere Festigkeiten wurden bei den Untersuchungen von D. M. Roy und G. R. Gouda [7] erreicht, bei denen Zementleim mit extrem niedrigen Wasserzementwerten von rd. 0,1 heiß gepreßt wurde. Während des Pressens betrug die Temperatur zwischen 100 und 250 °C, der Druck zwischen 1750 und 3500 kp/cm^2 ; diese Bedingungen wurden zwischen einer halben Stunde und zwei Stunden aufrechterhalten.

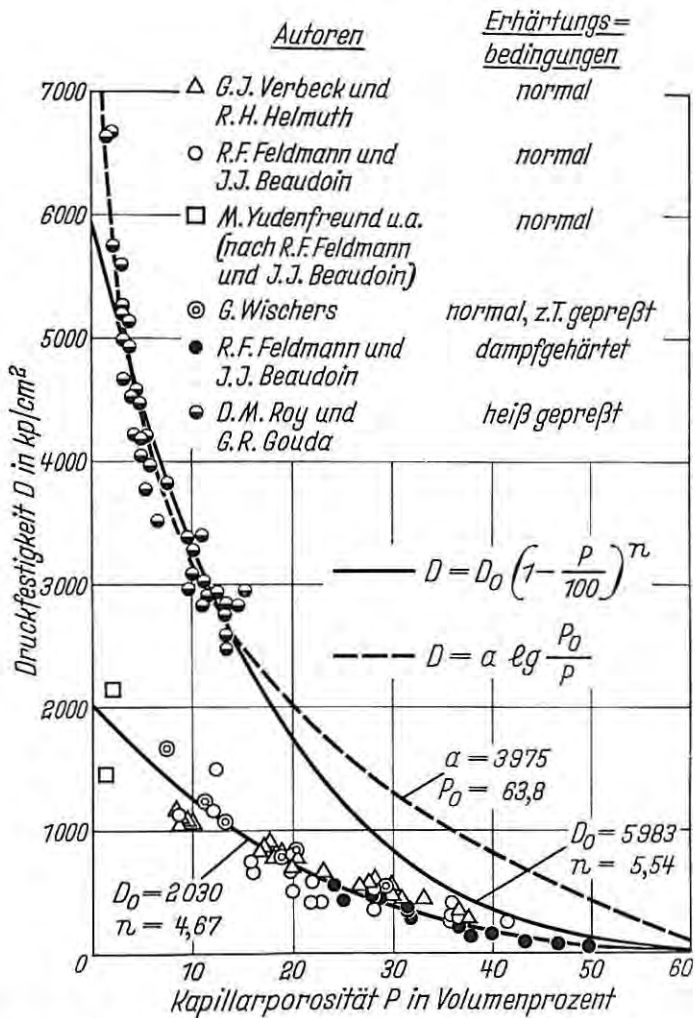


Bild 1 Einfluß der Kapillarporosität auf die Druckfestigkeit von Zementstein

Der Zusammenhang zwischen der Kapillarporosität und der Festigkeit läßt sich mathematisch-empirisch auf verschiedene Weise beschreiben. Im Schrifttum werden dazu verschiedene Formeln angegeben, die entweder aufgrund von Modellvorstellungen abgeleitet oder aus einer größeren Zahl von Meßwerten mit Hilfe statistischer Methoden ermittelt worden sind. Die beiden Formeln, die sich aufgrund der statistischen Prüfung am besten eignen, sind in Bild 1 angegeben. Die erste Formel wurde von M. J. Bal'shin [11] für metallkeramische Werkstoffe abgeleitet, die zweite Formel, die von K. K. Schiller [12] stammt, verwendeten D. M. Roy und G. R. Gouda [7] zur Auswertung

ihrer Untersuchungsergebnisse. In Bild 1 ist die erste Formel graphisch als ausgezogene Kurve, die zweite Formel als gestrichelte Kurve dargestellt.

Die statistische Prüfung ergab, daß sich der Zusammenhang zwischen Porosität und Festigkeit bei den normal erhärteten und bei den dampfgehärteten Proben besser mit der ersten Formel beschreiben läßt und bei den heiß gepreßten Proben mit der zweiten Formel. Dabei lieferten die an den Kurven angegebenen Werte für die Parameter D_0 und n in der ersten Formel und a und P_0 in der zweiten Formel jeweils das höchste Bestimmtheitsmaß, und zwar 89 % für die erste Formel und 94 % für die zweite Formel. Die erste Formel wurde auch zur Beschreibung des Zusammenhangs bei den heiß gepreßten Proben angewendet, in Bild 1 durch die obere ausgezogene Kurve gekennzeichnet. Dabei ergab sich im günstigsten Fall ein Bestimmtheitsmaß von 88 %. Wurde die zweite Formel auf die normal erhärteten und die dampfgehärteten Zementsteinproben angewendet — in Bild 1 nicht dargestellt —, so betrug das Bestimmtheitsmaß 85 %. Ähnliche Werte für das Bestimmtheitsmaß lieferten auch andere Formeln, die sich bei keramischen Werkstoffen als geeignet erwiesen haben, z. B. die Formel von E. Ryschkewitch und W. Duckworth [13], die auch I. Soroka und P. J. Sereda [14] sowie R. F. Feldman und J. J. Beaudoin [4] bei der Auswertung ihrer Versuche zugrunde legten.

2.2. Einfluß der Porosität

Unabhängig davon, welche Formel den Zusammenhang zuverlässiger wiedergibt, zeigt die Darstellung in Bild 1, daß die Druckfestigkeit des Zementsteins nur von seiner Kapillarporosität abhängt. Als Kapillarporosität gilt dabei das Gesamtvolumen der Kapillarporen, bezogen auf das Zementsteinvolumen. Danach ist einer bestimmten Kapillarporosität eine bestimmte Festigkeit zuzuordnen. Die Kapillarporosität des Zementsteins steigt unter sonst gleichen Bedingungen mit zunehmendem Wasserzementwert an und nimmt mit fortschreitender Hydratation ab. Infolgedessen können Zementsteinproben mit verschiedenen Wasserzementwerten gleiche Kapillarporosität besitzen, wenn die bei höheren Wasserzementwerten ursprünglich größere Kapillarporosität durch einen höheren Hydratationsgrad in entsprechend stärkerem Maß vermindert wird.

Ein höherer Hydratationsgrad bedeutet einen höheren Anteil an Hydratationsprodukten und daher auch an Zementgel und einen geringeren Anteil an nichthydratisiertem Zement. Die Kapillarporen sind nur im Zementgel enthalten, die Partikel des nichthydratisierten Zements sind praktisch kapillarporenfrei. Eine bestimmte Kapillarporosität des Zementsteins ergibt sich demnach sowohl mit einem höheren Anteil an porenärmerem Zementgel in Verbindung mit einem niedrigeren Gehalt an nichthydratisiertem Zement als auch mit einem niedrigeren Gehalt an porenreicherem Zementgel und einem entsprechend erhöhten Anteil an nichthydratisiertem Zement. Das gilt auch für die Festigkeit des Zementsteins, da diese nach Bild 1 nur von der auf das Gesamtvolumen des Zementsteins bezogenen Kapillarporosität

abhängt. Daraus geht hervor, daß die auf das Gelvolumen bezogene Kapillarporosität und demnach auch die Raumausfüllung mit Zementgel (Raumfüllungsgrad des Gels) allein nicht maßgebend für die Zementsteinfestigkeit ist. Bei einem konstanten Raumfüllungsgrad des Zementgels vermindert sich nämlich die auf das Zementsteinvolumen bezogene Kapillarporosität, und die Festigkeit steigt entsprechend dem in Bild 1 dargestellten Zusammenhang an, wenn der Anteil an nichthydratisiertem Zement zunimmt. Für die Festigkeit des Zementsteins ist es demnach ohne Bedeutung, ob seine Kapillarporosität auf einem höheren Anteil an nichthydratisiertem Zement, d. h. auf einem verminderten Hydratationsgrad, oder auf einem höheren Raumfüllungsgrad des Gels beruht.

Diese Schlußfolgerung gilt jedoch uneingeschränkt nur dann, wenn ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Festigkeit des Zementsteins und seiner Kapillarporosität besteht. Nach dem Kurvenverlauf in Bild 1 trifft das zu, aufgrund der Streuung der Meßwerte ist jedoch nicht ganz auszuschließen, daß sich bei gleicher Kapillarporosität des Zementsteins auch die Volumenanteile des Zementgels und des nichthydratisierten Zements noch innerhalb bestimmter Grenzen auf die Festigkeit auswirken.

Aus dem in Bild 1 dargestellten Zusammenhang geht hervor, daß bei gleichem Raumfüllungsgrad des Zementgels ein steigender Anteil an nichthydratisiertem Zement die Festigkeit des Zementsteins erhöht. Der Anteil an nichthydratisiertem Zement trägt demnach wesentlich zur Festigkeit bei. Das ist wahrscheinlich auf die sehr feste Verwachsung zwischen den Partikeln des nichthydratisierten Zements und dem Zementgel zurückzuführen, die zur Folge hat, daß zwischen diesen beiden Komponenten des Zementsteins keine eigentliche Grenzfläche besteht. Daraus läßt sich ableiten, daß sich die Festigkeit auch dann nicht ändern würde, wenn an die Stelle des hydratisierten Zements solche Fremdstoffe treten würden, die eine niedrige Porosität aufweisen und mit dem Zementgel einen festen Verbund bilden können. Es ist denkbar, daß darauf die Wirkung hydraulischer Zusatzstoffe beruht.

2.3. Spezifische Festigkeit des Zementsteins

Der in Bild 1 angegebenen ersten Formel entsprechend kommt dem Zementstein die spezifische Festigkeit D_0 zu, die durch die Kapillarporosität vermindert wird. Die Festigkeit D_0 ist demnach die Festigkeit des kapillarporenfreien Zementsteins. Ein kapillarporenfreier Zementstein entsteht dann, wenn beim Anmachen des Zementleims ein bestimmter Grenz-Wasserzementwert von etwas unter 0,40 nicht überschritten wurde, der Zementleim nach dem vollständigen Verdichten ständig unter Wasser gelagert wurde und die Hydratation des Zements abgeschlossen ist. Je nach Ausgangs-Wasserzementwert besteht dieser Zementstein aus kapillarporenfreiem Gel und einem mehr oder weniger großen Anteil an nichthydratisiertem Zement, der z. B. bei einem versuchstechnisch noch möglichen Wasserzementwert von 0,20 rd. 25 Vol.-% beträgt. Aus dem Verlauf der unteren ausgezogenen Kurve in Bild 1 geht hervor, daß die Druckfestigkeit des

kapillarporenfreien Zementsteins von diesem Anteil an nicht-hydratisiertem Zement unabhängig ist und rd. 2000 kp/cm² beträgt.

Für die Zementsteinproben, die ohne Zusatz z. B. von Quarz im Autoklaven dampfgehärtet wurden — in Bild 1 durch die ausgefüllten Kreise gekennzeichnet —, gilt der gleiche Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Kapillarporosität wie für die unter normalen Bedingungen erhärteten Proben. Formal kommt ihnen daher die gleiche spezifische Zementsteinfestigkeit zu. Die niedrige Festigkeit der dampfgehärteten Zementsteinproben kann demnach auf ihre hohe Kapillarporosität zurückgeführt werden. Ursache dafür ist anscheinend das Dicalciumsilicathydrat, das sich unter diesen Temperatur- und Druckbedingungen bildet und dessen Dichte mit 2,8 g/cm³ deutlich höher ist als z. B. die des bei Zusatz von Quarz entstehenden Tobermorits, die nur 2,45 g/cm³ beträgt.

Wesentlich höhere Druckfestigkeiten zwischen 2500 und über 6000 kp/cm² wiesen die von D. M. Roy und G. R. Gouda [7] hergestellten heißgepreßten Zementsteinproben auf. Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Porosität und Festigkeit eignete sich in diesem Fall die zweite in Bild 1 angegebene Formel aufgrund des höheren Bestimmtheitsmaßes besser als die erste Formel. Diese Feststellung gilt jedoch nur für den sehr engen Porositätsbereich zwischen etwa 2 und 15 Vol.-%, der bei dieser Untersuchung nicht überschritten wurde. In dieser Formel tritt die spezifische Zementsteinfestigkeit nicht auf, da die Festigkeit des kapillarporenfreien Zementsteins formelmäßig unendlich groß ist. Stattdessen enthält die Formel eine kritische Porosität P_0 , bei der die Festigkeit rechnerisch gleich Null wird und für die sich bei der statistischen Auswertung ein Wert von 63,8 Vol.-% ergab.

Die Untersuchungsergebnisse von D. M. Roy und G. R. Gouda zeigen, daß sich durch Heißpressen von Zementstein Druckfestigkeiten von über 6000 kp/cm² erreichen lassen. Aus den sehr geringen Gehalten an nichtverdampfbarem Wasser zwischen 4 und 8 Gew.-% geht hervor, daß unter diesen Bedingungen nur ein sehr geringer Teil des Zements hydratisierte. Der Zementstein bestand demnach im wesentlichen aus den Körnern des nichthydratisierten Zements, die durch sehr dünne Filme von Hydratationsprodukten miteinander verbunden waren. Aus der Klebtechnik ist bekannt, daß Klebverbindungen um so fester sind, je dünner die Klebstoffschicht ist und je höher der Anpreßdruck beim Kleben war. Man könnte daher vermuten, daß die Zementsteinfilme, die beim Heißpressen von Zementstein mit Drücken zwischen 2500 und über 6000 kp/cm² entstehen, besonders feste Klebverbindungen darstellen, so daß die Festigkeit des auf diese Weise hergestellten Zementsteins im wesentlichen der Festigkeit des Klinkers entspricht. Dem Zementklinker schreibt man ähnliche Festigkeiten wie dem Basalt zu, für den Druckfestigkeiten von weniger als 2000 bis über 4000 kp/cm² angegeben werden. Die Festigkeit des heißgepreßten Zementsteins liegt demnach noch deutlich über der des Klinkers. Das ist entweder darauf zurückzuführen, daß die sehr kleinen Klinkerkörner des gemahlene Zements eine wesentlich größere Festig-

keit aufweisen als der von Gefügestörungen durchsetzte ungemahlene Klinker oder daß beim Heißpressen Hydratationsprodukte auch in den Mikrorissen und Poren der Klinkerkörner entstehen, diese ausheilen und ausfüllen und auf diese Weise auch deren Festigkeit erhöhen.

Die extrem hohen Zementsteinfestigkeiten, die D. M. Roy und G. R. Gouda erreichten, lassen sich wahrscheinlich nur in Sonderfällen technisch nutzen. Für den üblichen Betonbau ist mit spezifischen Zementsteinfestigkeiten zu rechnen, die sich aus der unteren Kurve von Bild 1 ergeben. Aus ihrem Verlauf könnte man ableiten, daß die spezifische Zementsteinfestigkeit konstant und demnach unabhängig ist von Art und Zusammensetzung des Zements und der Art seiner Erhärtung. Diese Schlußfolgerung ist jedoch nicht ohne weiteres zulässig. Die Streuung der Meßwerte aus den verschiedenen Untersuchungen ist nämlich verhältnismäßig groß, und zwar ergab sich für die spezifische Zementsteinfestigkeit ein Vertrauensbereich von rd. 1750 bis 2350 kp/cm^2 für eine 95%ige Wahrscheinlichkeit. Es ist daher nicht auszuschließen, daß ein wesentlicher Anteil der Streuung auf Unterschiede in der Zusammensetzung und den Erhärtungseigenschaften der für die Versuche verwendeten Zemente zurückzuführen ist.

3. Erhärtungsgeschwindigkeit

3.1. Einfluß des Wasserzementwerts und des Hydratationsgrades auf die Festigkeit

Auf der Grundlage des in Bild 1 dargestellten Zusammenhangs zwischen Kapillarporosität und Zementsteinfestigkeit läßt sich auch der Einfluß des Wasserzementwerts und des Hydratationsgrades ableiten, da die Kapillarporosität eine Funktion dieser beiden Werte ist. Das Ergebnis dieser Berechnung, die auf den Vorstellungen von T. C. Powers über den Aufbau des Zementsteins fußt, gibt Bild 2 wieder. Darin ist die Druckfestigkeit des Zementsteins in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad des Zements für verschiedene Wasserzementwerte zwischen 0,2 und 0,8 dargestellt. Als spezifische Festigkeit des Zementsteins wurden 2000 kp/cm^2 zugrunde gelegt.

Der Kurvenverlauf gibt zunächst den vorherrschenden Einfluß des Wasserzementwerts wieder. Man erkennt, daß sich Zementsteinfestigkeiten von z. B. 500 kp/cm^2 überhaupt nur erreichen lassen, wenn ein Wasserzementwert von 0,6 nicht überschritten wird. Die spezifische Zementsteinfestigkeit von 2000 kp/cm^2 ergibt sich nur bei Wasserzementwerten unterhalb eines bestimmten Grenz-Wasserzementwerts, der rechnerisch bei 0,36 liegt, d. h. unter Bedingungen, unter denen ein kapillarporenfreier Zementstein entstehen kann.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeit hat aber auch der Hydratationsgrad, d. h. die Zementmenge, die mit Wasser reagiert hat, bezogen auf die Gesamtmenge an Zement. Aus dem Verlauf der Kurven geht hervor, daß sich mit fortschreitender Hydratation,

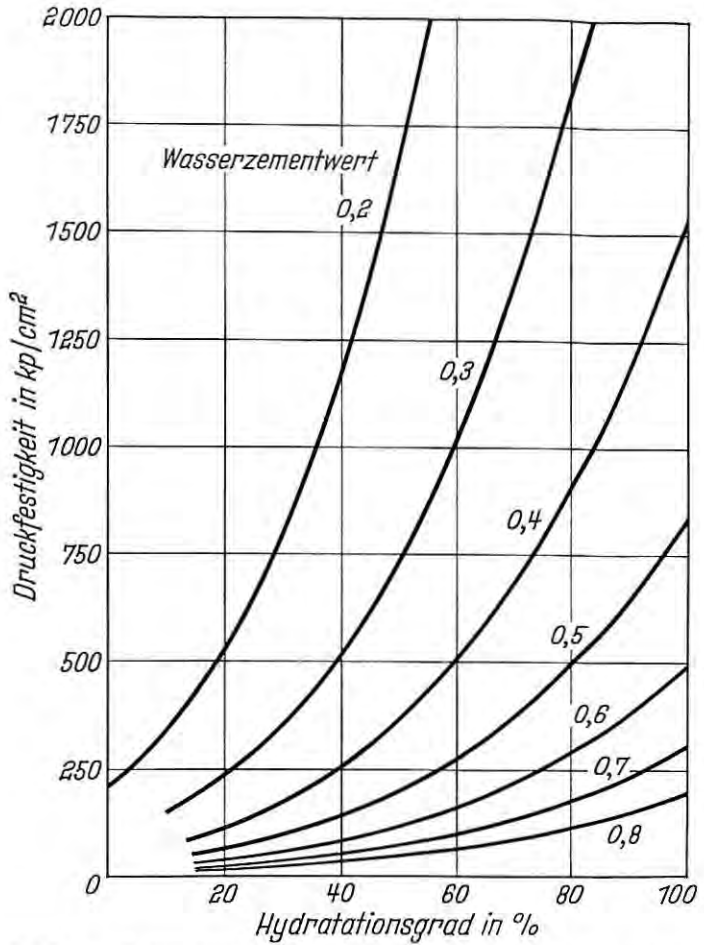


Bild 2 Einfluß des Wasserzementwerts und des Hydratationsgrads auf die Druckfestigkeit von Zementstein

d. h. mit Zunahme des Hydratationsgrades um einen bestimmten Betrag, die Zementsteinfestigkeit um so stärker erhöht, je niedriger der Wasserzementwert ist. Die quantitative Auswertung zeigt, daß das für den absoluten Wert der Festigkeitssteigerung gilt; die prozentuale Erhöhung ist praktisch unabhängig vom Wasserzementwert und etwa gleich groß.

Der Zement kann nur dann vollständig hydratisieren und die nach Bild 2 höchstmögliche Festigkeit erreichen, wenn der Zementstein ständig mit Wasser gesättigt ist. Das ist erforderlich, damit das für die weitere Hydratation benötigte Wasser in ausreichendem Maß zur Verfügung steht. Außerdem ist die Wassersättigung Voraussetzung für die Verminderung der Kapillarporosität mit fortschrei-

tender Hydratation, da das entstehende Zementgel anscheinend nur wassergefüllte Poren besetzen kann. In der Praxis ist jedoch mit einem ausreichenden Wasserangebot meistens nur während einer begrenzten Zeit zu rechnen, so daß die Hydratation ausklingt, bevor der Zement vollständig umgesetzt ist. In vielen Fällen kommt es daher darauf an, möglichst schnell einen hohen Hydratationsgrad zu erreichen.

Die Hydratationsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Wasserzementwert in starkem Maß zu. Das zeigten z. B. Untersuchungen von T. C. Powers und T. L. Brownyard [15], bei denen aus dem gleichen Zement verschiedene Zementsteinproben mit einheitlichem Hydratationsgrad von rd. 60 % hergestellt wurden. Dabei verkürzte sich die Hydratationsdauer von 20 über 14 auf 7 Tage, wenn der Wasserzementwert von 0,316 über 0,432 auf 0,582 erhöht wurde. Das gilt jedoch nur für Zementstein. Im Mörtel und Beton, d. h. im Gemisch mit Zuschlägen, verläuft die Hydratation insgesamt wesentlich schneller, weil dann anscheinend der Wassernachschub zu den noch nicht hydratisierten Zementkörnern des Zementsteins schneller ablaufen kann. Infolgedessen wirken sich dann auch niedrige Wasserzementwerte auf die Hydratationsgeschwindigkeit wesentlich weniger stark hemmend aus.

3.2. Einfluß der Mahlfineheit

Der Zement hydratisiert um so schneller, je größer die Oberfläche ist, die für die Reaktion mit Wasser zur Verfügung steht. Mit zunehmender Mahlfineheit des Zements steigt daher in erster Linie die Anfangsfestigkeit. Mit der Mahlfineheit ändern sich aber auch andere Eigenschaften des Zements, die sich auf die Festigkeit auswirken, insbesondere der Wasseranspruch und in Verbindung damit auch die Neigung zum Wasserabsondern.

Die Anmachwassermenge, die für einen Zementleim mit Normsteife erforderlich ist, liegt zwischen 23 und 30 Gew.-%. Sie erhöht sich in erster Linie mit zunehmender Mahlfineheit und mit steigendem Gehalt an Tricalciumaluminat und Alkalien und vermindert sich mit zunehmendem Gehalt an Calciumsulfat. Aus den Untersuchungen von Ö. Kalvenes [16] sowie von J. Gebauer und W. Schrämlí [17] läßt sich ableiten, daß dieser Einfluß der Mahlfineheit erst bei spezifischen Oberflächen über etwa 4000 cm²/g stärker hervortritt. Er macht sich in Mörtel und Beton, insbesondere solchen mit feinkörnigen Stoffen, graduell weniger bemerkbar als im Zementleim. Im Bereich hoher spezifischer Oberflächen kann demnach bei noch feinerem Mahlen der Wasseranspruch so stark zunehmen, daß für gleiche Verarbeitbarkeit der Wasserzementwert erhöht werden muß. Der Zement erhärtet dann zwar schneller, als Folge des höheren Wasserzementwerts ergibt sich jedoch unter sonst gleichen Bedingungen eine verminderte Festigkeit. Bei extremer Feinmahlung ist es daher nicht ausgeschlossen, daß die festigkeitsmindernde Wirkung des höheren Wasserzementwerts größer ist als die Festigkeitssteigerung. Bei den Untersuchungen von M. Yudenfreund und Mitarbeitern [5] war es jedoch auch bei sehr hohen Mahlfineheiten entsprechend spezifischen Oberflächen

zwischen 6000 und 9000 cm²/g möglich, durch Zusatz von Lignin-sulfonat bis 1 Gew.-% in Verbindung mit 0,5 Gew.-% Kaliumcarbonat den Wasseranspruch so weit zu senken, daß zur Herstellung von Zementleim mit ausreichender Verarbeitbarkeit ein Wasserzementwert von 0,2 ausreichte.

Auf diese Weise konnten schnellerhärtende Zementsteinproben mit geringer Porosität und hoher Festigkeit hergestellt werden.

3.3. Einfluß der Zusammensetzung

Die schnelle Erhärtung kalkreicher, d. h. tricalciumsilicatreicher Zemente wird in vielen Arbeiten erwähnt, ebenso die beschleunigende Wirkung höherer Gehalte an Tricalciumaluminat sowie an Alkalien. Die Ursache ist noch nicht in ausreichendem Maß geklärt. Es wurde jedoch festgestellt, daß in Gegenwart von Alkalien das Tricalciumsilicat schneller hydratisiert, daß dabei aber anscheinend auch ein Zementstein mit etwas höherer Porosität und entsprechend geringerer Endfestigkeit entstehen kann.

Die von W. Richartz [18] beschriebenen Untersuchungen ergaben, daß die Hydratation des Tricalciumsilicats im Zement erst nach einer Ruhe- oder Induktionsperiode von rd. 6 Stunden beginnt. Aus Prüfungen der Normfestigkeit ging hervor, daß auch erst danach die Festigkeitsentwicklung einsetzt. Das gilt für alle Portlandzemente unabhängig von ihrer Zusammensetzung und Mahlfineinheit und vom Wasserzementwert des Zementleims. Da sich die gleiche Ruheperiode auch bei einem Gemisch aus Zement und Quarzmehl ergab, ist anzunehmen, daß auch der Zuschlag im Mörtel und Beton darauf keinen Einfluß hat.

Dieser Reaktionsverlauf zeigt, daß bei allen Portlandzementen, auch bei solchen aus besonders kalkreichem Klinker mit hoher Mahlfineinheit, das Erhärten erst nach Ablauf der Ruheperiode, d. h. nach mehreren Stunden, beginnt. Höhere Festigkeiten zu noch früheren Zeiten lassen sich daher nur erreichen, wenn entweder die Ruheperiode des Tricalciumsilicats abgekürzt wird, z. B. durch Erwärmung, oder wenn schon während der Ruheperiode des Tricalciumsilicats andere, schneller erhärtende Bestandteile eine höhere Anfangsfestigkeit hervorrufen.

Das Erhärten des Tricalciumsilicats läßt sich durch Zusätze beschleunigen, die entweder bei der Klinkerherstellung dem Rohstoffgemisch oder erst nachträglich dem Zement zugesetzt werden. Ihre Wirkung wurde meistens anhand der Festigkeitsentwicklung und dann im allgemeinen frühestens nach einer Erhärtungsdauer von einem Tag geprüft. Aus den Ergebnissen geht daher nicht hervor, ob sich die Zusätze schon auf die Ruheperiode des Tricalciumsilicats auswirken oder ob die höhere Festigkeit nach einem Tag einer besonders schnellen Reaktion nach einer normalen Ruheperiode zuzuschreiben ist.

Über Zusätze zum Zement gibt es ein sehr umfangreiches Schrifttum. Eingehend untersucht ist bislang aber nur die Wirkung des Calciumchlorids, das anscheinend die Ruheperiode des Tricalciumsilicats wesentlich abkürzt. Nach japanischen Untersuchungen [19] sollen Calciumnitrit, Calciumnitrat und Calciumformiat das Erhär-

ten in ähnlicher Weise beschleunigen wie gleiche Mengen Calciumchlorid, ohne wie dieses den Korrosionsschutz der Bewehrung zu beeinträchtigen. Bei der Untersuchung wurden diese Stoffe stets in Verbindung mit einer Dampfbehandlung angewendet. Mit Zusatz von 2 Gew.-% Calciumnitrit, bezogen auf den Zement, ergaben sich dann nach 4 Stunden Betonfestigkeiten zwischen 125 und 200 kp/cm², d. h. Werte, die sich bei Dampfbehandlung auch ohne Zusätze erreichen lassen.

Als Zusätze, die das Erhärten beschleunigen sollen, werden in der Patentliteratur neuerdings auch Melamin-Formaldehyd-Kondensate genannt [20, 21], z. T. in Verbindung mit Ligninsulfonat. Dabei handelt es sich um Stoffe, die in starkem Maß verflüssigend wirken können [22]. Es ist daher nicht ganz auszuschließen, daß die beschleunigende Wirkung teilweise oder vollständig dem verminderten Wasserzementwert zuzuschreiben ist. Ein unmittelbarer Einfluß auf die Hydratation des Tricalciumsilicats oder anderer Zementbestandteile ist wenig wahrscheinlich. Das läßt sich auch aus einer Bemerkung von F. Vavrin in seinem Hauptbericht über die Wirkung chemischer Zusätze ableiten, den er im Jahr 1974 auf dem Moskauer Kongreß über die Chemie des Zements erstattete [23]. Danach beruht die festigkeitssteigernde Wirkung dieser Stoffe darauf, daß sie die Bindung zwischen Zuschlag und Zementstein zu Beginn der Erhärtung verstärken.

Das Erhärten des Tricalciumsilicats läßt sich auch durch Einbau von Fremdstoffen in sein Kristallgitter beschleunigen. Man kann daher erwarten, daß sich auf diese Weise die Ruheperiode des Tricalciumsilicats wesentlich abkürzen läßt. Darauf deuten verschiedene Untersuchungen sowohl mit Tricalciumsilicat als auch mit Zementklinker hin, bei denen die Fremdstoffe dem Rohstoffgemisch vor dem Brennen zugesetzt wurden. So wurde z. B. festgestellt, daß geringe Mengen an Phosphat, Mangan, Chrom und Fluor die Reaktionsbereitschaft des Tricalciumsilicats erhöhen und infolgedessen die Anfangsfestigkeit steigern [24, 25]. Die Wirkungsweise ist jedoch noch nicht geklärt. Das Chrom beschleunigt z. B. das Erhärten auch dann, wenn es nachträglich dem Zement als Alkalichromat zugesetzt wird [26]. Das mag z. T. auch der damit verbundenen Erhöhung des Alkalihydroxidgehalts zuzuschreiben sein. Der Zusatz von Chromverbindungen, die beim Brennen zu Chromat oxidiert werden, ist im übrigen mit wesentlichen Nachteilen für die Verwendung des Zements verbunden. Da außerdem diese Zusätze die Festigkeit zu Beginn der Erhärtung nicht in entscheidendem Maß erhöhen [27], dürfte eine technische Nutzung derzeit noch nicht wirtschaftlich sinnvoll sein.

Das Tricalciumsilicat ist demnach anscheinend nicht in der Lage, in den ersten Stunden nach dem Anmachen wesentlich zur Erhärtung beizutragen. In diesem Zeitraum sind daher höhere Festigkeiten nur mit anderen erhärtungsfähigen Verbindungen zu erzielen. Das sind in erster Linie die Calciumaluminat, die hydraulisch wirksamen Bestandteile des Tonerdezements oder andere, damit verwandte und auch ähnlich reagierende Verbindungen.

Ein Zement mit dieser Zusammensetzung und entsprechenden Erhärtungseigenschaften ist der von L. A. Sacharow [28] beschriebene sog. Tonerde-Belit-Zement, der 60 bis 65 Gew.-% β -Dicalciumsilicat und 15 bis 25 Gew.-% Monocalciumaluminat enthält. Der dritte Hauptbestandteil ist das vom Quellzement her bekannte Calciumaluminatsulfat mit der Formel $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$. Die erhöhte Anfangsfestigkeit beruht auf der schnellen Reaktion des Monocalciumaluminats und des Calciumaluminatsulfats, die weitere Festigkeitsentwicklung auf der langsamen Hydratation des Dicalciumsilicats, die dann allerdings ein längeres Feuchthalten erfordert.

Eine abweichende Zusammensetzung weist der in den USA entwickelte Regulated Set Cement auf, in Deutschland „Schnellzement“ genannt, sowie der auf ähnlicher Grundlage in Japan hergestellte sog. Jet Cement [29]. Beide Zemente bestehen im wesentlichen aus Tricalciumsilicat, einem fluoridhaltigen Calciumaluminat und Anhydrit. Dabei enthält der japanische Jet Cement außer verschiedenen Zusätzen anscheinend etwas weniger Tricalciumsilicat und etwas mehr Calciumaluminat als der amerikanische Regulated Set Cement.

Die Entwicklung der Normfestigkeit beim Regulated Set Cement oder Schnellzement und als Vergleich die des Portlandzements Z 550 ist in Bild 3 dargestellt. Der Kurvenverlauf zeigt, daß der Schnellzement schon nach 6 Stunden eine Normfestigkeit von rd. 100 kp/cm^2 aufweist, wenn der Portlandzement Z 550 erst zu erhärten beginnt. Nach 2 Tagen sind die Festigkeiten beider Zemente etwa gleich, danach ist die Festigkeit des Portlandzements Z 550 deutlich höher als die des Schnellzements.

Das schnelle Erhärten des Schnellzements ist in erster Linie auf seinen Calciumaluminatanteil zurückzuführen. Die daraus entstehenden Hydratationsprodukte bilden sehr schnell ein festes Gefüge, das anschließend durch Calciumsilicathydrate weiter verfestigt wird, die sich aus dem verhältnismäßig hohen Anteil an Tricalciumsilicat bilden. Für das Langzeitverhalten des erhärteten Schnellzements ist die Art der aus dem Calciumaluminatanteil entstehenden Hydratationsprodukte entscheidend. Aus röntgenographischen Untersuchungen geht hervor, daß sich keine reinen Calciumaluminathydrate bilden, sondern ausschließlich das beständige Monosulfat mit der Formel $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ oder die ihm strukturell ähnlichen sulfathaltigen Mischkristalle. Das dazu erforderliche Sulfat stammt aus dem Anhydrit, der dem Schnellzement zugesetzt wird. Diese Reaktion verläuft sehr schnell, kennlich daran, daß nach 15 Stunden der Anhydrit vollständig verschwunden ist.

Der Tonerde-Belit-Zement, der von L. A. Sacharow beschrieben wurde, hydratisiert in ähnlicher Weise. Da er jedoch anstelle von Tricalciumsilicat nur Dicalciumsilicat enthält, nimmt die Festigkeit nach der schnellen Anfangserhärtung nur langsam zu. Außerdem ist damit zu rechnen, daß der Calciumhydroxidgehalt des erhärteten Tonerde-Belit-Zements deutlich niedriger ist als der des Schnellzements.

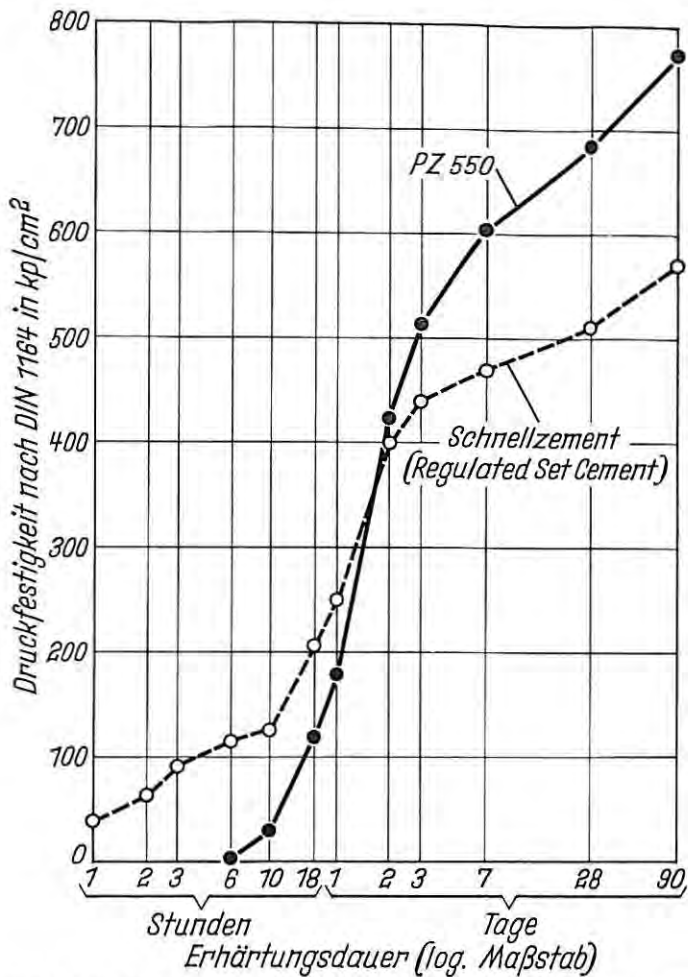


Bild 3 Festigkeitsentwicklung von Portlandzement Z 550 und Schnellzement, geprüft nach DIN 1164 Blatt 7

4. Schlußfolgerung

Als wesentliches Ergebnis dieser Betrachtungen über die Zementfestigkeit ist zunächst festzustellen, daß die Endfestigkeit von Zementstein, die sich bei normaler Erhärtung im günstigsten Fall erreichen läßt, rd. 2000 kp/cm² beträgt. Die Zusammensetzung des Zements und die Bedingungen bei der Erhärtung können die Endfestigkeit innerhalb bestimmter Grenzen beeinflussen. Wichtigste Einflußgröße ist die Kapillarporosität und infolgedessen der Wasserzementwert und der Hydratationsgrad. Andere Einflüsse sind zwar nicht auszuschließen, spielen aber eine weniger bedeutende Rolle.

Da sich die Endfestigkeit unter technischen Bedingungen im allgemeinen nicht erreichen läßt, kommt der Erhärtungsgeschwindigkeit erhebliche Bedeutung zu. Sie steigt mit zunehmendem Gehalt an Tricalciumsilicat, Tricalciumaluminat und Alkalien und insbesondere mit zunehmender Mahlfeinheit. Die Anfangsfestigkeit ist jedoch begrenzt, da die Hydratation des Tricalciumsilicats nicht unmittelbar nach dem Anmachen, sondern erst nach einer Ruheperiode von mehreren Stunden beginnt. Eine wesentliche Beschleunigung dieser Reaktion ist derzeit nur durch Wärme, nicht jedoch auf andere Weise möglich. Höhere Festigkeiten nach wenigen Stunden lassen sich daher bislang nur mit solchen Zementen erreichen, die schneller hydratisierende erhärtungsfähige Bestandteile enthalten. Das ist in erster Linie der Schnellzement, dessen Aluminat- und Anhydritanteile ohne Ruheperiode reagieren. Die dabei entstehenden tafelförmigen Kristalle des beständigen Monosulfats bauen sehr schnell ein festes Gerüst auf, das für die Anfangsfestigkeit ausschlaggebend ist.

SCHRIFTTUM

- [1] Powers, T. C.: The physical structure and engineering properties of concrete. PCA Res. Dept. Bull. 90 (1958).
- [2] Powers, T. C.: Physical properties of cement paste. Proc. IV. Intern. Sympos. Chem. Cem., Washington (1960), Bd. 2, S. 577/609.
- [3] Verbeck, G. J., und R. H. Helmut: Structures and physical properties of cement pastes. Proc. V. Intern. Sympos. Chem. Cem., Tokio (1968), Bd. 3, S. 1/32.
- [4] Feldman, R. F., und J. J. Beaudoin: Microstructure and strength of hydrated cement. VI, Intern. Congress Chem. Cem., Moskau (1974), Suppl. paper.
- [5] Yudenfreund, M., K. M. Hanna, J. Skalny, F. Odler und S. Brunauer: Hardened portland cement pastes of low porosity. V, Compressive strength. Cem. Concr. Res. 2 (1972), Nr. 6, S. 731/743.
- [6] Wischers, G.: Einfluß einer Temperaturänderung auf die Festigkeit von Zementstein und Zementmörtel mit Zuschlagstoffen verschiedener Wärmedehnung. Schriftenreihe der Zementindustrie H. 28 (1961).
- [7] Roy, D. M., und G. R. Gouda: High strength generation in cement pastes. Cem. Concr. Res. 3 (1973), Nr. 6, S. 807/820.
- [8] Feldman, R. F.: The flow of helium into the interlayer spaces of hydrated portland cement paste. Cem. Concr. Res. 1 (1971), Nr. 3, S. 285/300.
- [9] Feldman, R. F.: Density and porosity studies of hydrated portland cement. Cem. Technol. 3 (1972), Nr. 1, S. 5/14.
- [10] Locher, F. W.: Volumenänderungen bei der Zementerhärtung. Zement und Beton (1975), H. 85/86, S. 1/4.
- [11] Bal'sin, M. J.: Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften pulverförmiger Metalle von der Porosität und Grenzeigenschaften poröser metallkeramischer Materialien. Dokl. Akad. Nauk, UdSSR 67 (1949), Nr. 5, S. 831/834.
- [12] Schiller, K. K.: Strength of porous materials. Cem. Concr. Res. 1 (1971), Nr. 4, S. 419/422.

- [13] Ryshkewitch, E.: Compression strength of porous sintered alumina and zirconia. Diskussionsbeitrag von W. Duckworth. J. Amer. Ceram. Soc. 36 (1953), Nr. 2, S. 65/68.
- [14] Soroka, I., und P. J. Sereda: The structure of cement-stone and the use of compacts as structural models. Proc. V. Intern. Sympos. Chem. Cem., Tokio (1968).
- [15] Powers, T. C., und T. L. Brownard: Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. Part 2. Studies of water fixation. J. Amer. Concr. Inst., Proc. 43 (1946), Nr. 3, S. 249/302; ebenso PCA Res. Dept. Bull. 22.
- [16] Kalvenes, O.: The effect of certain parameters on the development of the threshold of shear of cement during its hydration. Beitrag zum Colloquium "The rheology of cement from the point of mixing to that of indeformability", Cembureau (1966).
- [17] Gebauer, J., und W. Schrämli: Variations in water requirement of industrially produced portland cements. Amer. Ceram. Soc. Bull. 53 (1974), Nr. 2, S. 161/162.
- [18] Richartz, W.: Reaktionen beim Erstarren des Zements. Vortrag auf der Techn.-wissenschaftl. Tagung des VDZ am 24. 9. 1975 in Stuttgart.
- [19] Saito, T., S. Nishi, A. Oshio, Y. Goto, Y. Omori und S. Miyanari: Acceleration of strength development of high strength concrete (Orig. jap., Zus. engl.). J. Res. Onoda Cem. Co. 27 (1975), Nr. 93, S. 40/56.
- [20] Aignesberger, A., und H. G. Rosenbauer: Verfahren zur Herstellung von vergütetem Zement. Offenlegungsschrift 2 254 668 (1972).
- [21] Peppler, R. B., und P. A. Roskopf: Cement set accelerator, US-Patent 3 767 436 (1973).
- [22] Bonzel, J., und E. Siebel: Fließbeton und seine Anwendungsmöglichkeiten. beton 24 (1974), H. 1, S. 20/24, und H. 2, S. 59/63; ebenso Beton-technische Berichte 1974, Beton-Verlag, Düsseldorf 1975, S. 21/44.
- [23] Vavrin, F.: Effect of chemical additions on hydration processes and hardening of cement. VI. Intern. Congr. Chem. Cem., Moscow (1974), Principal paper II-6.
- [24] Teramoto, H.: Manufacture of superhigh early strength portland cement. Amer. Ceram. Soc. Bull. 51 (1972), Nr. 8, S. 625/629.
- [25] Salge, H., und P. Thormann: Über den Einfluß von P_2O_5 auf die Konstitution von Zementklinker. Zement-Kalk-Gips 26 (1973), Nr. 11, S. 532/539.
- [26] Teramoto, H., und S. Koie: Phasenzusammensetzung und Hydratation eines höchstwertigen Portlandzementklinkers mit Fremdbestandteilen. Zement-Kalk-Gips 28 (1975), Nr. 9, S. 370/376.
- [27] Imlach, J. A.: Assessment of the role of chromium in portland cement manufacture. Amer. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975), Nr. 5, S. 519/522.
- [28] Sacharow, L. A.: Tonerde-Belitzement. Silikatechnik 22 (1971), Nr. 11, S. 374/376.
- [29] Osborne, G. J., und M. A. Smith: Exploratory studies of regulated-set cements. Cem. Technol. 5 (1974), Nr. 3, S. 335/354.