

Reaktionen im Zementstein durch Wärmebehandlung

Von Heinz-Martin Sylla, Düsseldorf*)

Überblick

Im Forschungsinstitut der Zementindustrie sind in den vergangenen Jahren verschiedene Bauteile aus Beton untersucht worden, die Schäden durch Rißbildung zeigten. Dabei handelte es sich um Treppenstufen, Kühlturmstützen, Bodenplatten, Schleuderbetonmaste oder Spannbetonschwellen. Die Schäden waren erst nach mehrjähriger Nutzung in feuchter Umgebung erkennbar und traten nur an Bauteilen auf, die bei der Herstellung wärmebehandelt worden waren. Anfangs bildeten sich wenige Haarrisse, deren Anzahl allmählich zunahm. Im Laufe der Zeit erweiterten sich die Risse, bis schließlich die Bauteile ausgebaut und ersetzt werden mußten.

Mikroskopische, röntgenographische und mikrofluoreszenzanalytische Untersuchungen zeigten in Rissen und um Zuschläge nadelartige Kristalle, die dem Ettringit in seiner Morphologie ähnlich waren, jedoch neben Aluminium auch Kieselsäure enthalten. Dieser Befund deutete auf die sekundäre Bildung von Mischkristallverbindungen zwischen Ettringit und Thaumazit hin, die zu Treibeffekten in zuvor im Mikrobereich entstandenen Rissen sowie zu einer Entfestigung führten.

1. Einleitung

Phasenneubildungen treten in jedem feuchten Beton über lange Zeiträume hinweg auf. Sie können je nach Art der Neubildung insbesondere dann zu Gefügestörungen führen, wenn sie konzentriert an einzelnen Stellen entstehen. In wärmebehandeltem Beton kann das der Fall sein, wenn

1. Reaktionspartner, insbesondere Sulfationen, in reaktionsfähiger Form und ausreichender Menge im Beton vorliegen,
2. der Beton zumindest zeitweise durchfeuchtet ist und
3. das Gefüge einen Transport der gelösten Reaktionspartner zuläßt und es dadurch zur lokalen Anreicherung der Reaktionsprodukte kommt.

In trockenem Beton unterbleibt demnach jegliche Phasenneubildung und eine hierdurch hervorgerufene Gefügestörung. So sind

*) Nach einem Vortrag auf der Technisch-wissenschaftlichen Zementtagung '88 des VDZ am 20./21. Januar 1988 in Düsseldorf.

z. B. unter Brücken oder in Eisenbahntunneln bisher keine Spannbetonschwellen gefunden worden, die das für eine nicht sachgerecht durchgeführte Wärmebehandlung typische Schadensbild aufwiesen. Ähnliches gilt auch für Beton in Trockenräumen.

Die Untersuchungen, über deren Ergebnisse in den folgenden Abschnitten berichtet wird, hatten zum Ziel, die bei einer Wärmebehandlung von Beton maßgeblichen Einflüsse auf den Reaktionsablauf bei der Zementhydratation und die Gefügeausbildung im Zementstein und Beton zu erfassen. Von besonderem Interesse waren in diesem Zusammenhang die

- chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Zemente, die
- Dauer der Vorlagerung vor der Wärmebehandlung, die
- Intensität und Dauer der Wärmebehandlung selbst sowie die
- Lagerungsbedingungen der Probekörper nach der Wärmebehandlung.

Ergänzt wurden diese chemisch-mineralogischen Grundlagenuntersuchungen durch praxisnahe Untersuchungen an wärmebehandelten Betonprüfkörpern, über die im nächsten Heft dieser Zeitschrift berichtet wird. Ziel dieser sehr umfangreichen, mit hohem Kostenaufwand verbundenen und sich über mehrere Jahre erstreckenden Untersuchungen war es, Grundlagen für Empfehlungen über eine sachgerechte Wärmebehandlung von frühhochfesten Betonen zu erarbeiten. Solche Empfehlungen werden derzeit von einem Arbeitsausschuß des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) unter Mitbeteiligung des Forschungsinstituts der Zementindustrie ausgearbeitet. Ein Teil der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurde finanziell aus Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft durch die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) gefördert; dafür sei auch an dieser Stelle gedankt.

2. Hydratation des Zements bei normaler und erhöhter Temperatur

Das Tricalciumaluminat (C_3A) in Verbindung mit dem zur Erstarrungsregelung dienenden Sulfatträger in Form von Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), teilentwässertem Gips (Halbhydrat $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) oder Anhydrit ($CaSO_4$) oder deren Mischungen und das Tricalciumsilicat (C_3S) sind diejenigen Bestandteile des Portlandzements, deren Hydratationsreaktionen für das Erstarrungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung in erster Linie maßgebend sind [1 bis 3].

2.1 Tricalciumaluminat

Unmittelbar nach Zugabe des Anmachwassers bei Normaltemperatur geht ein geringer Teil des Tricalciumaluminats in Lösung und reagiert mit dem gleichfalls gelösten Calciumsulfat des Sulfatträgers unter Bildung von Ettringit ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) und/oder Monosulfat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$). Ob Ettringit und/oder Monosulfat entsteht, hängt weitgehend davon ab, wie reaktionsfähig das Tricalciumaluminat und der Sulfatträger im Zement sind, das

heißt in welchen Mengen die beiden Anteile im Anmachwasser zu Beginn der Hydratation gelöst sind. Überwiegt das Sulfatangebot, so bildet sich zunächst Ettringit. Bei geringerem Sulfatangebot entsteht neben Ettringit auch Monosulfat. Mit zunehmender Hydrationszeit bildet sich überwiegend Monosulfat neben sulfatfreien Calciumaluminhydraten, wenn das vorhandene Sulfat vollständig reagiert hat, also gewissermaßen aufgebraucht ist. In Normzementen mit üblichem C_3A -Gehalt reicht der Sulfatgehalt von maximal 3,5 bzw. 4,5 Gew.-% niemals aus, um bei vollständiger Hydratation das gesamte Tricalciumaluminat in Ettringit zu überführen. Bei einem C_3A -Gehalt von z. B. 10 Gew.-% müßte der Zement dafür nämlich rd. 9 Gew.-% SO_3 oder rd. 19 Gew.-% Gips enthalten.

Bei steigender Temperatur, das heißt unter Bedingungen wie sie auch bei der Wärmebehandlung anzutreffen sind, nimmt die Reaktionsfähigkeit des Tricalciumaluminats und damit dessen Lösungsgeschwindigkeit zu. Demgegenüber vermindert sich die Lösungsgeschwindigkeit der zur Erstarrungsregelung dienenden Sulfatträger Gips, Anhydrit und Halbhydrat. Hierdurch verringert sich das Sulfatangebot in der Lösung und die Neigung zur Bildung sulfatärmerer Calciumaluminatsulfhydrate, das heißt von Monosulfat, nimmt zu.

2.2 Tricalciumsilicat (Alit)

Der Alit¹⁾ hydratisiert unter Bildung von Calciumsilicathydraten (CSH). Der Zementleim beginnt zu erhärten, wenn sich eine bestimmte Mindestmenge an CSH-Phasen gebildet hat. Die Hydratation des Alits läuft um so schneller ab, je höher die Temperatur ist, das heißt der Zementstein erreicht bei erhöhten Temperaturen schneller eine höhere Anfangsfestigkeit. Diese Eigenschaft wird deshalb technisch bei der Wärmebehandlung ausgenutzt.

3. Einfluß der Wärmebehandlung

3.1 Gefügestörungen

Aus mikroskopischen (Bild 1) und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (Bild 2) an Betonen, die ein ausgeprägtes Schadensbild durch Ribbildung zeigten, ging hervor, daß die Risse nahezu vollständig mit nadelförmigen Reaktionsprodukten ausgefüllt waren. Die Reaktionsprodukte wiesen eine gleichsinnige Wachstumsrichtung auf. Sie waren senkrecht entweder zur Zuschlagoberfläche oder zur Ribfläche orientiert. Diese einheitliche Orientierung ist ein zuverlässiges Indiz dafür, daß die Kristalle in einheitlicher Wachstumsfront in einen bereits zuvor entstandenen Rib hineingewachsen waren und diesen wie eine Kluft im Laufe der Zeit ausfüllten. Abhängig davon, ob ein weiterer Stofftransport stattfinden konnte, ist nicht auszuschließen, daß die Kristalle nach dem Ausfüllen der Klüfte weiter gewachsen sind und dabei einen Wachstums- oder

¹⁾ Der im Portlandzementklinker vorliegende Alit ist kein reines Tricalciumsilicat, sondern es sind Spuren anderer Elemente in sein Gitter eingebaut.

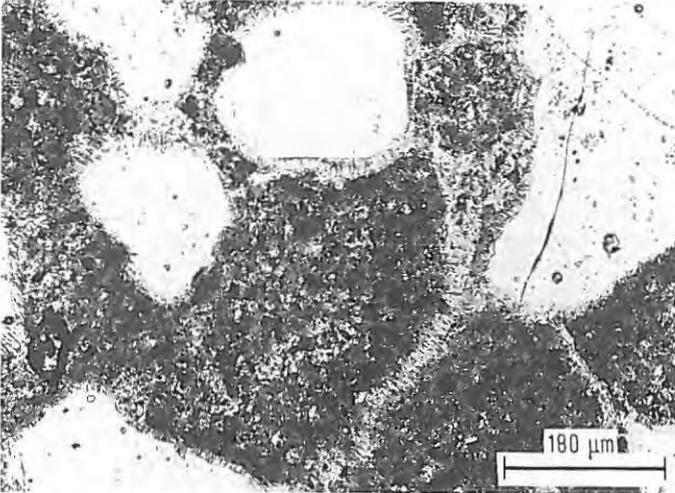


Bild 1 Phasenneubildungen um Zuschläge und in Rissen des Zementsteins; Mikroskopische Aufnahme

Kristallisationsdruck [4 bis 6] hervorgerufen haben, der zur Schädigung des Betons durch Treiben führte.

Aufgrund der mikroskopischen Untersuchungsergebnisse ist demnach auszugehen, daß erste Mikrorisse und Störungen im Zementstein und Beton bereits vorgelegen haben und nicht erst als Folge chemisch-mineralogischer Reaktionen entstanden sind. Untersuchungen an Beton [7] deuten darauf hin, daß als Ursachen für

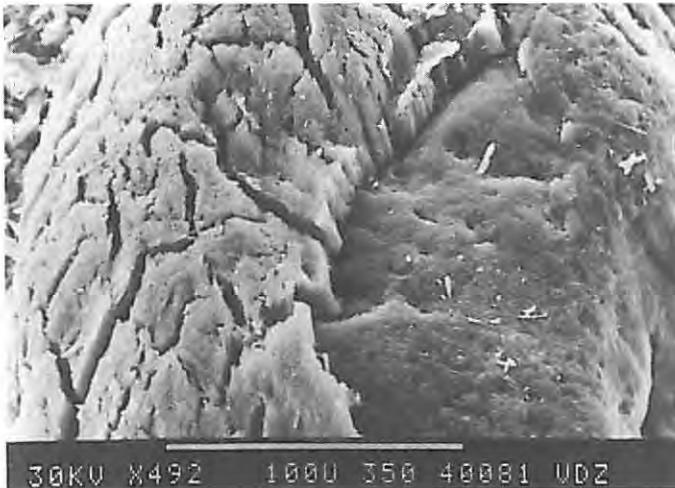


Bild 2 Phasenneubildungen auf der Oberfläche eines Zuschlagkorns; Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

die Rißbildung vor allem Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten der zur Betonherstellung verwendeten Ausgangsstoffe in Betracht kommen. So hat z. B. das Anmachwasser des Betons eine etwa zehnmal so große Wärmeausdehnung wie alle übrigen Feststoffe. Beim Herstellen und Verdichten des Betons entsteht unmittelbar auf der Oberfläche von dichten, nichtsaugenden Zuschlagstoffen eine dünne, wasserangereicherte Schicht [8]. Wird der Beton kurz nach dem Verdichten erwärmt, so dehnt sich diese Schicht stärker aus und lockert das Gefüge des noch wenig festen Betons. Wird der Beton erst nach einigen Stunden erwärmt, so ist ein geringer Teil des Anmachwassers bereits in die ersten Hydratphasen eingebaut, außerdem weist der Beton bereits eine geringe Festigkeit auf. Beide Vorgänge, nämlich die Verminderung des Anmachwassers durch Hydratation und das Entstehen einer gewissen Festigkeit, mindern das Risiko, daß durch die Wärmebehandlung Gefügelockerungen entstehen.

Aus diesem Grund sollte mit dem Erwärmen erst begonnen werden, wenn der Beton eine bestimmte Mindestfestigkeit erreicht hat. Hierfür ist eine entsprechend lange Vorlagerung erforderlich. Ähnliche Schlußfolgerungen können auch aus Untersuchungsergebnissen von I. Odler [9] gezogen werden. Danach ließen sich Mikrorisse um so häufiger mit Hilfe von Schallemissionsmessungen nachweisen, je kürzer die Zeitspanne zwischen Betonherstellung und Beginn der Wärmebehandlung war.

3.1.1 Vorlagerungsdauer und Wasserzementwert

Der Einfluß unterschiedlicher Vorlagerungszeiten vor Beginn der Wärmebehandlung auf die Entstehung von Rissen geht sehr anschaulich aus Untersuchungen an Flachzylindern hervor. Die Flachzylinder wurden ohne Zuschlag aus Zementleim mit Wasser/Zement-Werten von 0,30 bis 0,50 unter Verwendung von handelsüblichem Portlandzement Z 55 hergestellt und unter Auflast verdichtet. Bild 3 gibt einen Überblick über das Prüfkörpergefüge unmittelbar nach dem Abkühlen der bei 80 °C wärmebehandelten Proben. Abgebildet sind die Schnittflächen von neun durchgesägten Flachzylindern. Die drei Prüfkörper links wiesen einen w/z-Wert von 0,30 auf, die mittleren einen w/z-Wert von 0,40 und die drei Prüfkörper rechts einen w/z-Wert von 0,50. In jeder der drei Gruppen steht links der Prüfkörper, der vor der Wärmebehandlung nicht vorgelagert worden war, in der Mitte der Prüfkörper mit einer Stunde und rechts der Prüfkörper mit drei Stunden Vorlagerung.

Das Gefügebild läßt erkennen, daß Dehnung und Rißbildung um so stärker ausgeprägt waren, je höher der w/z-Wert und je kürzer die Vorlagerungsdauer gewählt wurden. In den Rissen waren nach dieser kurzen Hydratationsdauer keine sekundären Reaktionsprodukte nachzuweisen. Die Gefügeschädigung ist demnach ausschließlich physikalisch bedingt. Der Prüfkörper mit dem niedrigsten w/z-Wert und der längsten Vorlagerung wies demgegenüber die geringste Dehnung auf und war frei von Rissen (3. Prüfkörper von links). Die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Zemente hatte auf das Ausmaß der Dehnung praktisch keinen Einfluß, wie weiterführende Untersuchungen zeigten [10].

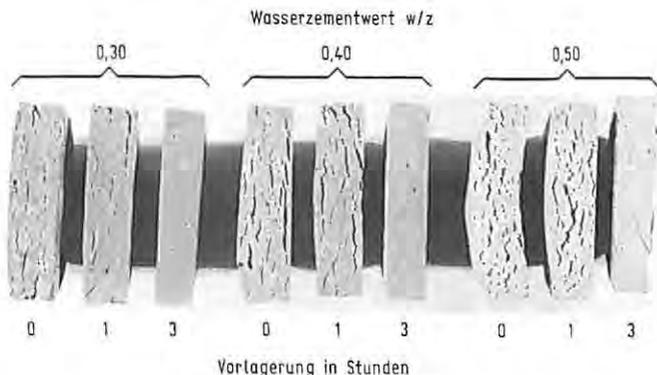


Bild 3 Schnittflächen von Flachzylindern aus Purzementpaste mit unterschiedlichen w/z-Werten nach verschiedenen Vorlagerungszeiten

3.1.2 Lagerungsbedingungen

Die chemischen Reaktionen, die nach der Wärmebehandlung im Beton ablaufen können, hängen in starkem Maße von der Temperatur der anschließenden Nachlagerung ab. Das ging aus Versuchen an den in Bild 3 dargestellten Prüfkörpern hervor, wenn diese halb oder vollständig eingetaucht in Wasser bei 5, 20 oder 40 °C gelagert wurden. Dabei entstanden in den anfangs nicht gefüllten Rissen aller Prüfkörper mit der Zeit neue nadelförmige Phasen. Die ersten Phasenneubildungen wurden bereits nach drei Monaten festgestellt. Die weitere Untersuchung ergab, daß sich stets Ettringit bildete, wenn die Prüfkörper bei 40 °C in Wasser halb oder vollständig eingetaucht lagerten. Bei 20 °C und Zutritt von Kohlenstoffdioxid aus der Luft entstanden ettringitreiche Mischkristalle der Ettringit/Thaumasit-Mischkristallreihe und bei noch niedrigeren Lagerungstemperaturen um 5 °C entsprechende Mischkristalle mit höherem Thaumasitanteil. Die Phasenneubildung führte zu einer Verbreiterung der Risse. Nach mehreren Jahren Lagerung waren einige Prüfkörper vollständig durch Treiben zerstört, insbesondere die, die bei 40 °C gelagert wurden.

In den Proben, die nach der Wärmebehandlung weder mikroskopisch nachweisbare Risse noch Schlieren aufwiesen, zeigten sich auch nach sechs Jahren Lagerung bei allen Lagerungsbedingungen weder Risse noch Phasenneubildungen.

3.2 Sulfatbindung

Wenn Zement bei höheren Temperaturen hydratisiert, können sich die Hydratationsreaktionen der Zementbestandteile gegenseitig beeinflussen. Das trifft vor allem für die Art und den Umfang der Sulfatbindung zu.

Um der Frage nach der Sulfatbindung weiter nachzugehen, wurden Zementleimproben mit einem w/z = 0,40 aus zwei technischen Zementen A und B der Festigkeitsklasse Z 55 hergestellt und ohne Vorlagerung 1, 2, 3, 4 und 5 Stunden bei 20, 40, 60 und 80 °C —

Zement B noch zusätzlich bei 70 °C — hydratisiert. Die beiden Zemente enthielten 3,55 bzw. 3,36 Gew.-% SO_3 und unterschieden sich insbesondere in ihrem C_3A -Gehalt. Der Zement A enthielt rechnerisch 8,7 und der Zement B 12,1 Gew.-% C_3A . Der Kalkstandard betrug bei beiden Zementen etwa 98.

Um den Temperatureinfluß auf die Phasenbildung unmittelbar zu erfassen, wurden die Proben nicht vorgelagert. Außerdem wurden der Zement, das Anmachwasser und das Hydratationsgefäß vor der Anmachwasserzugabe auf die Temperatur gebracht, bei der die Hydratation erfolgen sollte. Nach ein bis fünf Stunden wurde die Hydratation mit Aceton gestoppt, die Probe mit Diethylether getrocknet und der relative Gehalt an Ettringit röntgendiffraktometrisch und der von Monosulfat thermoanalytisch mit Hilfe einer dynamischen Differenzkalorimeterzelle ermittelt.

Die Ergebnisse für den C_3A -armen Zement A sind in Bild 4 und die für den C_3A -reichen Zement B in Bild 5 in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer dargestellt. Aus beiden Diagrammen geht hervor, daß sich bei 40 °C immer die größte Ettringitmenge bildete. Sie nahm bei Temperaturen über 40 °C und gleicher Hydrationsdauer ab. Bei konstanter erhöhter Temperatur stieg der Ettringitgehalt mit fortschreitender Hydratation zunächst an (Ausnahme bei 80 °C), erreichte dann ein Maximum und fiel anschließend wieder ab. Das

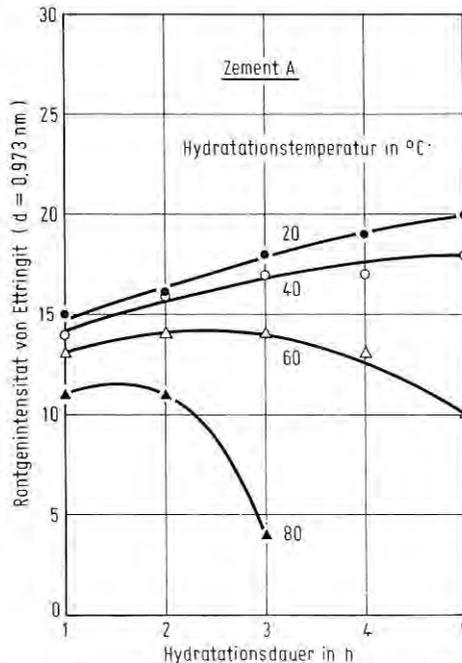


Bild 4 Änderung des röntgendiffraktometrisch bestimmten relativen Ettringitgehaltes in Pasten und Zementstein aus Portlandzement A in Abhängigkeit von Dauer und Temperatur der Hydratation ohne Vorlagerung

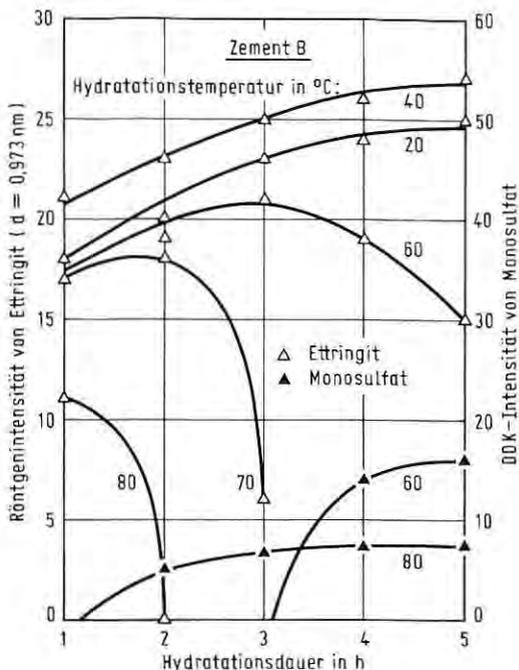


Bild 5 Änderung des röntgendiffraktometrisch bestimmten relativen Ettringit- und thermoanalytisch ermittelten relativen Monosulfatgehalts in Pasten und Zementstein aus Portlandzement B in Abhängigkeit von Dauer und Temperatur der Hydratation ohne Vorlagerung

Maximum der Ettringitbildung lag bei um so kürzeren Hydrationszeiten, je höher die Hydratationstemperatur war. Außerdem nahm die Ettringitmenge im Maximum mit steigender Hydratationstemperatur ab.

Monosulfat trat in den Proben aus Zement A (Bild 4) nicht, demgegenüber jedoch in den Proben aus Zement B (Bild 5) auf. In stärkerem Maße wurde Monosulfat nach vier Stunden in der Probe nachgewiesen, die bei 60 °C hydratisierte. Eine Temperaturerhöhung auf 80 °C verminderte die Monosulfatbildung. Aus den Bildern geht weiterhin hervor, daß bei 80 °C Hydratationstemperatur kein Ettringit mehr nachzuweisen war, wenn die Proben aus Zement B länger als eine Stunde, die Proben aus Zement A länger als drei Stunden bei dieser Temperatur hydratisierten.

Das Verhalten der Zemente A und B ist zunächst einmal auf den unterschiedlichen C_3A -Gehalt und auf die unterschiedliche C_3A -Reaktivität zurückzuführen. Im Vergleich mit Zement A enthält der Zement B einen höheren C_3A -Gehalt, außerdem war das C_3A reaktiver.

Eine höhere Reaktivität bedeutet in diesem Zusammenhang, daß bei gleicher Hydrationsdauer und -temperatur der hydratisierte Anteil des C_3A aus dem Klinker größer ist. Beides führte bei der Hy-

dratation von Zement B (Bild 5) und bei einem bis zu einer Hydratationstemperatur von 60 °C offenbar noch ausreichend hohen Sulfatangebot stets zur Bildung größerer Ettringitmengen als bei der Hydratation von Zement A (Bild 4).

Nach der Hydratation bei 80 °C enthielt jedoch der Zementstein aus Zement A mehr Ettringit als der aus Zement B. Ursache hierfür könnte der bei 80 °C höhere C₃A-Umsatz sowie ein sich bei dieser Temperatur verstärkt auswirkender Sulfatmangel sein. Ein Sulfatmangel führt generell zur Bildung von Monosulfat.

Die Monosulfatbildung allein erklärt jedoch nicht die bei steigender Hydratationstemperatur und -dauer insgesamt abnehmende Ettringitmenge oder die Tatsache, daß bei 80 °C und einer Hydratationsdauer von über einer Stunde (Zement B) bzw. von über drei Stunden (Zement A) überhaupt kein Ettringit mehr entsteht. Da außer etwas Monosulfat bei der Hydratation von Zement B keine weitere sulfathaltige Phase im Zementstein nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, daß der überwiegende Anteil des ursprünglich im Zement vorhandenen Sulfats unter diesen Lagerungsbedingungen zunehmend an Calciumsilicathydrate angelagert wird. Bestätigt wurde diese Annahme durch mikrofluoreszenzanalytische und thermoanalytische Untersuchungen [10] sowie auch durch Untersuchungen anderer Autoren [11 bis 13].

Demgegenüber zeigten die Untersuchungen an Proben, die vor der Hydratation bei erhöhter Temperatur drei Stunden bei Raumtemperatur vorlagerten, ein völlig anderes Ergebnis. Unter diesen Bedingungen blieb der während der Vorlagerung gebildete Ettringit erhalten. Das war auch nach einer Hydratationsdauer von fünf Stunden bei 80 °C der Fall. Zu gleichen Ergebnissen führten auch die Untersuchungen an Portlandzementen der Festigkeitsklasse Z 35 F und Z 45 F.

3.3 Phasenneubildung

Aus der Untersuchung der Sulfatbindung ging hervor, daß sich unter dem Einfluß höherer Temperaturen die Neigung der Sulfationen mit Aluminathydrat unter Bildung von Ettringit und Monosulfat zu reagieren, verminderte. Statt dessen lagerten sie sich an das Calciumsilicathydrat an. Hierdurch wird die Bildung neuer Phasen im bereits verfestigten Zementstein begünstigt, wenn die Lagerung nach der Wärmebehandlung bei normalen Temperaturen fortgesetzt wird. Untersuchungen zeigten, daß die Umgebungstemperatur die Zusammensetzung der neugebildeten Phasen maßgeblich beeinflusst.

3.3.1 Ettringit und Monosulfat

Mehrere Proben aus Zementleim mit einem w/z = 0,40 aus Portlandzement Z 55 aus den Werken A und B wurden fünf Stunden ohne Vorlagerung bei 40, 60 und 80 °C hydratisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde bei jeweils einer dieser Proben die weitere Hydratation mit Aceton gestoppt und der relative Ettringit- und Monosulfatgehalt röntgendiffraktometrisch ermittelt. Die anderen Proben aus der jeweiligen Serie wurden bei 20 °C und 100% r. F. gelagert. Daran wurde nach einer Lagerungsdauer von

28 und 56 Tagen ebenfalls der Ettringit- und Monosulfatgehalt bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in den Bildern 6 (Zement A) und 7 (Zement B) dargestellt.

In beiden Bildern entspricht der Ausgangswert (Nachlagerungsdauer 0 Tage) dem Mengenanteil an Ettringit nach einer Hydratation von 5 Stunden bei 40, 60 und 80 °C. (Die Zahlenwerte sind mit denen aus Bild 4 und 5 nicht unmittelbar vergleichbar, da für die Auswertung ein anderer Röntgenreflex für Ettringit zur Bestimmung der relativen Intensität verwendet wurde.)

Aus Bild 6 für den Zement A mit einem C_3A -Gehalt von 8,7 Gew.-% und einem SO_3 -Gehalt von 3,55 Gew.-% geht hervor, daß nach 28 Tagen Lagerung die Ettringitgehalte in den Proben, die bei 40 und 60 °C hydratisiert worden waren, nur geringfügig anstiegen und sich einander annäherten. In der bei 80 °C hydratisierten Probe, die zu Beginn der Lagerung keinen Ettringit enthielt, stieg dagegen der Ettringitgehalt sehr schnell innerhalb von 28 Tagen auf den gleichen Wert an wie in den bei niedrigeren Temperaturen hydratisierten Proben. Eine Verlängerung der Lagerungsdauer von 28 auf 56 Tage führte bei allen Proben nur noch zu einer geringen Steigerung des Ettringitgehalts.

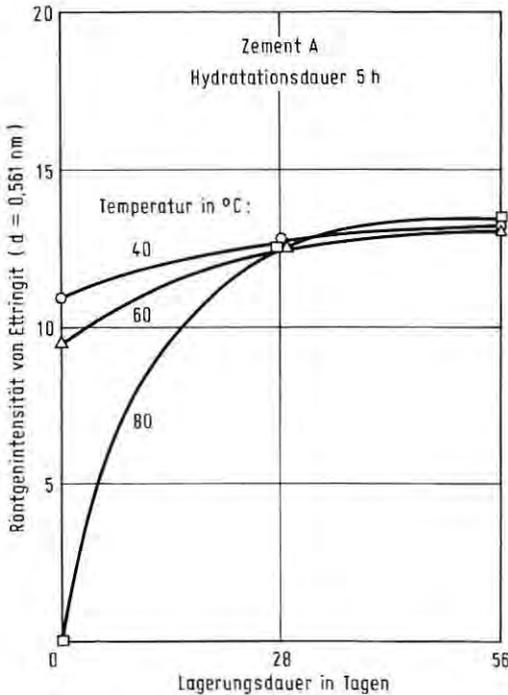


Bild 6 Röntgendiffraktometrisch bestimmte relative Ettringitgehalte in Zementstein aus Portlandzement A nach fünf Stunden Hydratation bei unterschiedlichen Temperaturen und nach 28 und 56 Tagen Lagerung bei 20 °C und 100% r. F.

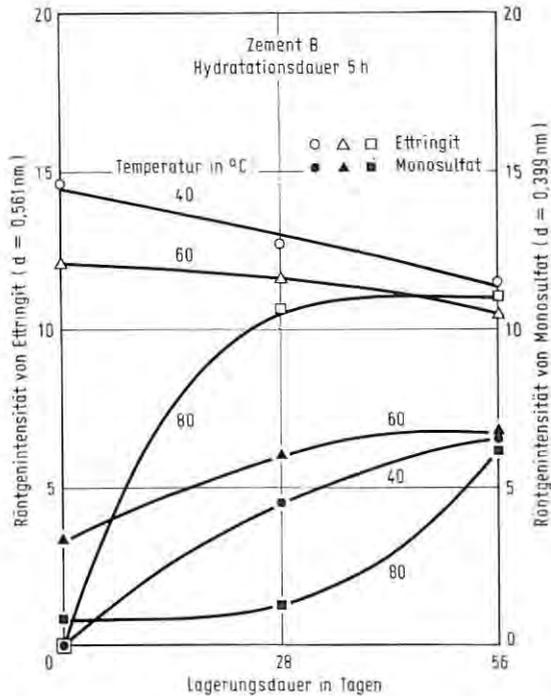


Bild 7 Röntgendiffraktometrisch bestimmte relative Ettringit- und Monosulfatgehalte in Zementstein aus Portlandzement B nach fünf Stunden Hydratation bei unterschiedlichen Temperaturen und nach 28 und 56 Tagen Lagerung bei 20 °C und 100% r. F.

Bei allen Proben waren keine Gefügestörungen nachzuweisen. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der neugebildete Ettringit in feiner Verteilung über die ganze Probe kristallisierte und trotz der großen Ettringitmenge der Kristallisationsdruck nicht ausreicht, um das Gefüge zu zerstören. Bei lokaler Anreicherung in Mikrorissen, die in längeren Zeiträumen bei Feuchtlagerung durch Transportvorgänge möglich ist, würde diese neugebildete Ettringitmenge vermutlich ausreichen, um ein Treiben und damit eine Gefügeschädigung hervorzurufen.

Die Phasenzusammensetzung in den Proben aus Zement B (Bild 7) mit einem C_3A -Gehalt von 12,1 Gew.-% und einem SO_3 -Gehalt von 3,36 Gew.-% unterscheidet sich mit steigender Lagerungsdauer deutlich von der des Zements A. In den Proben, die nach der Herstellung fünf Stunden bei 40 und 60 °C hydratisiert worden waren, nahm der Ettringitgehalt mit steigender Lagerungsdauer stetig ab. Gleichzeitig stieg der Monosulfatgehalt an. Demgegenüber bildete sich Ettringit in der bei 80 °C hydratisierten Probe — ähnlich wie bei der entsprechenden Probe aus Zement A — erst während der Nachlagerung bei 20 °C. Die Ettringitmenge nahm in den ersten 28 Tagen sehr stark zu und näherte sich nach 56 Tagen dem Wert der bei

niedrigeren Temperaturen hydratisierten Proben an. Gleichzeitig entstand Monosulfat in etwa gleich großer Menge wie in den anderen Proben aus Zement B. Auch in diesen Proben konnten im Gegensatz zu Untersuchungen von S. Chatterji und J. W. Jeffery [14] keine Gefügerisse oder Längenänderungen aufgrund der Ettringit- und Monosulfatbildung festgestellt werden.

3.3.2 Thaumasit

Aus den Untersuchungen an den Spannbetonschwellen ging hervor, daß die in Rissen nachträglich kristallisierenden Phasen nicht nur aus Ettringit, sondern auch aus Mischkristallen von Ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) und Thaumasit ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) bestanden. Aus dem Schrifttum ist bekannt, daß die Thaumasitbildung bei Temperaturen unterhalb von 20°C begünstigt abläuft [15, 16]. Daher sollte geprüft werden, wie sich die bei höheren Hydratationstemperaturen bzw. durch Wärmebehandlung veränderte Sulfatbindung auf die Phasenneubildung, insbesondere die Thaumasitbildung, auswirkt.

Als Ausgangsmaterial diente eine ettringitfreie, das heißt eine ohne Vorlagerung fünf Stunden bei 80°C hydratisierte Probe aus Zement B (Wärmebehandlung), und zum Vergleich ein ettringithaltiger, fünf Stunden unter normalen Bedingungen bei 20°C hydratisierter Zement. Die nahezu vollständig hydratisierten und anschließend fein gemahlene Zementsteinproben wurden in Wasser suspendiert. Da Thaumasit Carbonat in der Kristallstruktur enthält und niedrigere Temperaturen dessen Bildung begünstigen (siehe Abschnitt 3.1.2), wurde die Suspension bei 5°C gelagert und gleichzeitig Kohlenstoffdioxid eingeleitet. Nach drei Monaten wurden die

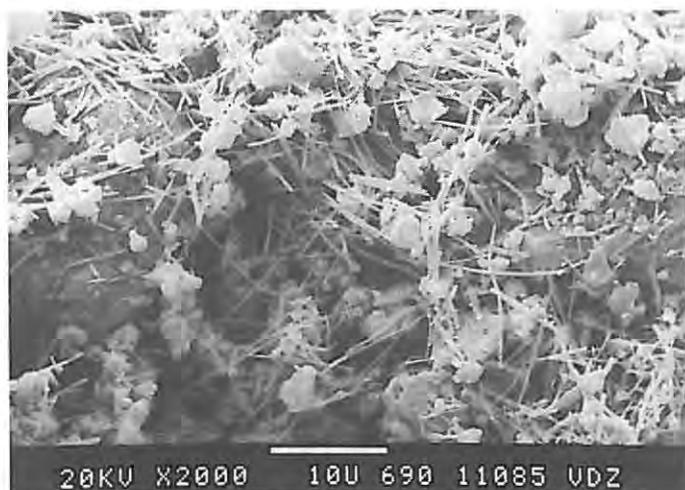


Bild 8 Deutliche Bildung von Thaumasit/Ettringit-Mischkristallen in einer Suspension aus wärmebehandeltem Zementstein nach drei Monaten bei 5°C in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid; Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

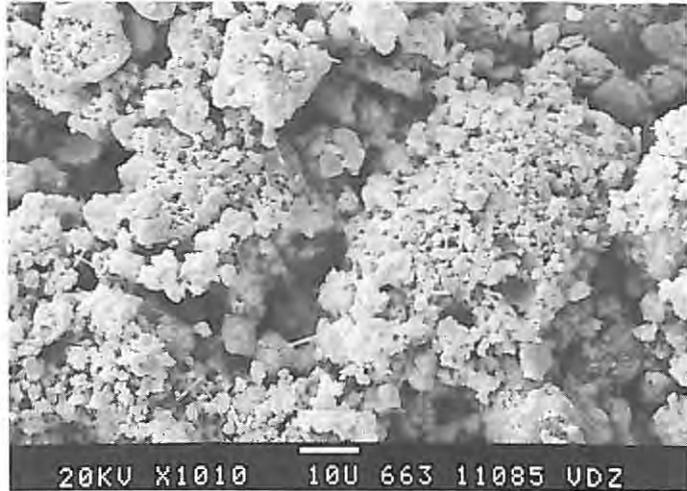


Bild 9 Ettringit und CSH-Phasen in nicht wärmebehandeltem Zementstein nach drei Monaten bei 5 °C in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid; Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

Proben filtriert und der Rückstand rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Das Ergebnis geht aus den Bildern 8 und 9 hervor.

In der wärmebehandelten Probe (Bild 8) wurden neugebildete Phasen festgestellt. Bei den stengelig bis faserförmig ausgebildeten Kristallen handelt es sich, wie mikrofluoreszenzanalytisch nachgewiesen wurde, um Mischkristalle von Ettringit und Thaumazit mit einem hohen Thaumazitanteil. In der nicht wärmebehandelten Probe (Bild 9) wurden keine neugebildeten Phasen nachgewiesen. Der anfänglich aufgetretene Ettringit ist nur noch in wenigen nadeligen Kristallen erhalten und hat sich mit steigender Hydratationsdauer mit weiter hydratisierendem Aluminat zu Monosulfat umgebildet, das morphologisch hier im Bild nicht erkennbar ist und mit den sehr feinkörnig ausgebildeten CSH-Phasen eng verwachsen sein muß, wie röntgen-diffraktometrische Untersuchungen zeigten.

Weitergehende Untersuchungen, auf die in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen wird, haben gezeigt [10], daß die sekundäre Bildung von Ettringit und von Thaumazit auf unterschiedlichen Reaktionsmechanismen beruht. Beide Reaktionen können jedoch Gefügestörungen hervorrufen, die mit einem Festigkeitsverlust verbunden sind. Die für die Reaktionen erforderlichen Sulfatmengen stammen aus dem Sulfatanteil, der während der Wärmebehandlung bei Temperaturen von über 60 °C nicht mehr in den Aluminatsulfathydraten (Ettringit, Monosulfat) gebunden werden kann, sondern in schwacher Bindung an Calciumsilicathydrate angelagert wird. Bei normalen Temperaturen und Feuchtlagerung des Betons wird dieser Sulfatanteil mobilisiert und kann zur Bildung von sekundärem Ettringit führen. Wenn sich dabei der sekundäre Ettringit gleichzeitig aufgrund von Transportvorgängen z. B. in zuvor entstandenen Rissen anreichert, können sehr hohe Kristallisations-

drücke entstehen, die ein Treiben bewirken. Im Extremfall kann durch Aufweitung von Rissen oder die Entstehung neuer Risse eine weitgehende Zerstörung des Gefüges und damit ein entsprechend großer Festigkeitsverlust eintreten.

Demgegenüber wird für die sekundäre Bildung von Thaumasil oder von Thaumasil/Ettringit-Mischkristallen bei Temperaturen unterhalb von 20 °C außer Sulfat zusätzlich Kohlenstoffdioxid und Kieselsäure benötigt. Die erforderliche Kieselsäuremenge stammt dabei zum großen Teil aus den Calciumsilicathydraten, deren Kristallstruktur durch teilweise Auflösung geschwächt wird. Auch diese Reaktion führt zu einer Entfestigung des Zementsteins und damit zu Festigkeitsverlusten des Betons.

4. Einfluß der Zementzusammensetzung

Untersuchungen an zahlreichen Klinkern und Portlandzementen [10] lassen zwar einen gewissen Einfluß der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung des Klinkers erkennen, jedoch sind die Einflüsse insgesamt schwach und auch nicht systematisch ausgeprägt. Etwas deutlicher als die Zusammensetzung des Klinkers wirkten sich Art und Menge des Sulfatträgers aus. Portlandzemente, deren Sulfatträger nach Art und Menge auf den Wasseranspruch, auf das Erstarren und die Erhärtung optimiert waren, verhielten sich hinsichtlich des Dehnungsverhaltens bei hohen Wärmebehandlungstemperaturen etwas günstiger als andere ebenfalls normgemäße Portlandzemente. Dieses relativ günstigere Verhalten reicht nicht aus, Schäden zuverlässig zu vermeiden, sondern es muß auch dann, wenn der Sulfatträger optimiert ist, unabhängig von der Herkunft und Festigkeitsklasse des Portlandzements mit mangelnder Dauerhaftigkeit des Betons gerechnet werden, wenn zunächst zeitlicher Ablauf und Intensität der Wärmebehandlung sowie anschließend die Lagerung bei der Nutzung ungünstig sind.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich andere Zementarten — z. B. solche mit höheren Anteilen an latenthyaualischen oder puzzolanischen Bestandteilen — bei der Wärmebehandlung anders verhalten [17] und weniger empfindlich sind. Diese Zemente erhärten jedoch von Natur aus langsamer als Portlandzement, insbesondere solche der Festigkeitsklasse Z 45 F und Z 55. Daher eignen sich Zemente mit größeren Anteilen an Zumahlstoffen im allgemeinen weniger zur Herstellung von frühhochfesten Betonen, und zwar auch dann nicht, wenn dabei eine Wärmebehandlung zur Steigerung der Frühfestigkeit angewendet wird.

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die mikroskopischen, röntgenographischen und mikrofluoreszenz-analytischen Untersuchungen an unterschiedlich intensiv thermisch behandelten Zementsteinproben lassen sich wie folgt zusammenfassen. Gleichzeitig sind daraus für die Wärmebehandlung in der Praxis im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit von Beton wichtige Schlußfolgerungen zu ziehen.

5.1 Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Ausgangsstoffe des Betons ist sehr unterschiedlich, z. B. ist der des Anmachwassers et-

wa 10mal größer als der der festen Bestandteile. Dadurch kann es bei einer unmittelbar nach der Herstellung einsetzenden Wärmebehandlung von Beton zu bleibenden Gefügelockerungen kommen, und zwar insbesondere zu feinen Rissen und Spalten.

5.2 In der Anfangsphase der Hydratation von Portlandzement entstehen neben Calciumsilicathydraten insbesondere Calciumaluminatsulfathydrat. Dabei handelt es sich je nach Sulfatangebot in der Lösung um das sulfatärmere Monosulfat oder um den sulfatreicheren Ettringit (= Trisulfat). Diese primär gebildeten, sulfathaltigen Kristalle sind relativ stabil, d. h. sie sind sehr schwer löslich. Mit ansteigender Temperatur nimmt die Hydratationsgeschwindigkeit des Tricalciumaluminats zu, die Löslichkeit der Sulfatträger hingegen ab. Mit ansteigender Temperatur tritt daher zunächst eine Tendenz zur primären Bildung sulfatärmerer Calciumaluminatsulfathydrate ein.

5.3 Bei einer sehr frühzeitigen Wärmebehandlung bei Temperaturen von deutlich über 60 °C wird das zum Regeln des Erstarrens zugesetzte Calciumsulfat, das bis zur Erwärmung noch nicht mit dem Aluminat reagiert hat, nicht mehr als Monosulfat oder Ettringit gebunden, sondern in wenig stabiler Form an Calciumsilicathydrate angelagert. Die Calciumsilicathydrate können dieses leicht lösliche Sulfat nach dem Abkühlen auf Normaltemperatur wieder an die Porenlösung im Beton abgeben. Es ist also relativ mobil und kann sich bei bestimmten Lagerungsbedingungen, z. B. wechselnde Durchfeuchtung und Trocknung, an Fehlstellen des Gefüges (siehe Abschnitt 3.1) konzentrieren.

5.4 Das mobile Sulfat kann bei einem ausreichenden Feuchtigkeitsangebot je nach Lagerungstemperatur eine sekundäre Bildung von Ettringit und/oder Monosulfat, aber auch von Thaumazit oder Mischkristallen zwischen Ettringit und Thaumazit bewirken. Diese Sekundärbildungen können — insbesondere bei einer Konzentration an vorgeschädigten Stellen — zur Auflösung des Verbunds im Beton durch Treiben oder zu einer Entfestigung des Betons durch Zersetzen festigkeitsbildender Hydratationsprodukte führen.

5.5 Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Festigkeit und die Dauerhaftigkeit von feucht gelagertem Beton in mehrfacher Hinsicht durch eine zu früh begonnene und bei zu hoher Temperatur ausgeführte Wärmebehandlung beeinträchtigt werden können. Daraus leiten sich für die Praxis die Schlußfolgerungen ab, daß die Wärmebehandlung von Beton, der anschließend einer feuchten Lagerung ausgesetzt wird, erst nach einer Vorlagerung von mindestens drei Stunden beginnen und daß die Höchsttemperatur während der Wärmebehandlung + 65 °C nicht überschreiten darf.

SCHRIFTTUM

- [1] Locher, F. W.: Erstarren und Anfangsfestigkeit von Zement. Zement-Kalk-Gips 26 (1973), S. 53/62
- [2] Locher, F. W., W. Richartz und S. Sprung: Erstarren von Zement. Teil II: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes. Zement-Kalk-Gips 33 (1980), S. 271/277
- [3] Ludwig, U.: Über das Erstarren und Erhärten von Zementen. Tonind.-Ztg. 96 (1972), Nr. 4, S. 85/92

- [4] Mehla, P. K.: Expansion characteristics of calcium sulfoaluminate hydrates. *J. Amer. Ceram. Soc.* 50 (1967), S. 204/208
- [5] Negro, A., und A. Bacchiiorini: Expansion associated with ettringite formation at different temperatures. *Cem. Concr. Res.* 12 (1982), S. 677/684
- [6] Ish-Shalom, M., und A. Bentur: Properties of type K expansive cement of pure components.
 I Hydration of unrestrained paste of expansive components — results. *Cem. Concr. Res.* 4 (1974), S. 519/532
 II Proposed mechanism of ettringite formation and expansion in unrestrained paste of pure expansive component. *Cem. Concr. Res.* 4 (1974), S. 709/721
 III Hydration of pure expansive component under varying restraining conditions. *Cem. Concr. Res.* 5 (1975), S. 139/152
- [7] Merkblatt für die Herstellung geschlossener Betonoberflächen bei einer Wärmebehandlung. Anmerkungen von G. Wischers. *Beton-technische Berichte* 1967, S. 35/50
- [8] Rehm, G., und R. Zimbelmann: Untersuchung der für die Haftung zwischen Zuschlag und Zementmatrix maßgebenden Faktoren. *Deutscher Ausschluß für Stahlbeton* (1977) H. 283, S. 5/37
- [9] Odler, I.: Über die Rißbildung bei der Wärmebehandlung von Beton. *Beton* 1985, S. 235/237
- [10] Sylla, H.-M.: Einfluß der Wärmebehandlung auf Dehnung und Phasen-neubildung im Zementstein. Veröffentlichung in Vorbereitung
- [11] Kalousek, G. L.: Analyzing SO_3 -bearing phases in hydrating cement. *Mat. Res. a. Sland* 6 (1965), S. 292/304
- [12] Odler, I.: Interaction between gypsum and CSH-phase formed in C_3S hydration. *Proc. 7th Intern. Congr. Chem. Cem. Paris* 1980, Vol. 4, S. 493/495
- [13] Ludwig, U., und D. Heinz: Einflüsse auf die Schadreaktion in wärme-behandelten Betonen. Aus: *Baustoff* 85, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, Berlin 1985, S. 105/110
- [14] Chatterji, S., und J. W. Jeffery: A new hypothesis of sulphate expansion. *Mag. Concr. Res.* 15 (1963), S. 83/86
- [15] Bensted, J., und S. Prakash Varma: Studies of thaumasite. Part 1. *Silic. Industr.* 38 (1973), S. 29/32
- [16] Bensted, J., und S. Prakash Varma: Studies of thaumasite. Part 2. *Silic. Industr.* 39 (1974), S. 11/19
- [17] Heinz, D., U. Ludwig und R. Nasr: Modellversuche zur Klärung von Schadensursachen an wärmebehandelten Betonfertigteilen. Teil 2: Wärmebehandlung von Mörteln und späte Ettringitbildung. *Tonind.-Ztg.* 106 (1982), S. 178/183