

UNTERSUCHUNG ÜBER DIE HYDRATATION VON PORTLANDZEMENT

Von

G. Y. ZIMONYI

Lehrstuhl für Experimentalphysik, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 15. Dezember, 1971)

Vorgelegt von Prof. Dr. J. MÁTRAI-ZEMPLÉN

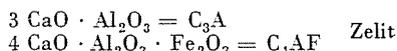
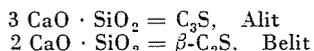
Das im Bauwesen in den größten Mengen verbrauchte hydraulische Bindemittel, der Silikat-zement, oder unter seinem bekannteren Namen der Portlandzement, stellt ein vorwiegend aus kristallinen Stoffen bestehendes Produkt von komplexer mineralischer Zusammensetzung dar, das zu Pulver vermahlen verbraucht wird. Seine wichtigsten mineralischen Bestandteile* sind das in größter Menge vorhandene (37 bis 60%) Trikalziumsilikat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und die in geringeren Mengen vorkommenden Komponenten: (15 bis 37%) Dikalziumsilikat ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$), (7 bis 15%) Trikalziumaluminat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) und (9 bis 18%) Tetrakalziumaluminatferrit ($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Außerdem sind stets auch glasige Phase und in geringer Menge Freikalk anwesend.

Nach Beimengen von Wasser spielen sich verwickelte chemische und physikalische Vorgänge ab, wobei die Portlandzementbestandteile von einem Zustand mit höherer Energie in einen mit niedrigerer Energie übergehen. Neue stabile Verbindungen, kristallinische und koloidale Hydratationsprodukte entstehen. Während des Erstarrens und Erhärtens verwandelt sich der Zementbrei in hochfesten Zementstein.

Die Vorgänge beginnen beim Kontakt des Zements mit Wasser und die Gefügeänderung dauert jahrelang fort. Sie werden durch eine Anzahl von Faktoren, wie z. B. chemische Zusammensetzung, Mahlfeinheit, Wasser/Zement-Verhältnis (der sog. Wasserzementfaktor), geringe Mengen von Zusatzmitteln (Erstarrungsbeschleuniger oder Verzögerungsmittel), von der Temperatur beeinflusst.

Von den ausgedehnten Forschungen über die Hydratationsvorgänge sollen hier nur einige genannt werden, um zu zeigen, daß unterschiedliche Verfahren unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen zu diesem Zweck

* Im Zementschrifttum gebräuchliche Bezeichnungen



verwendet wurden. Von SZUK [1] wurde an dünnen Proben mit dem Wasserzementfaktor 9 unter dem Lichtmikroskop nach einer Hydratation von einigen Minuten das Anwachsen von Kristallen beobachtet und eine Übereinstimmung zwischen der elektrischen Widerstandsänderung der Probe und der Kristallisation nachgewiesen. SCHWIETE und NIËL [2] wiesen unter dem Elektronenmikroskop in der 30. Sekunde der Hydratation Kalziumhydroxid- und Ettringitkristalle im Zementbrei mit dem Wasserzementfaktor 0,35 nach. ASCHAN [3] stellte fest, daß aus der Spannungsänderung eines galvanischen Blei-Zementbrei-Kupferelements auf den Erstarrungsvorgang geschlossen werden kann. Von ZIMONYI [4] wurde an einem Zementbrei mit dem Wasserzementfaktor 0,35 Übereinstimmung zwischen der Änderung der Ca^{++} -Ionenkonzentration, der elektrischen Polarisationsspannung, der Erstarrung sowie dem Kristallwachstum gezeigt. TSUMARA [5] untersuchte die Hydratationsgeschwindigkeit an Klinkermineralen mit röntgenographischer Methode. DREIZLER [6] wies an Betonanschliffen das Vorhandensein verschiedener Kristalle lichtmikroskopisch nach.

Bei den Zementuntersuchungen wurden z. B. der Mössbauer-Effekt, die IR-Spektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse [7–10] ebenfalls angewandt.

In der Ausgestaltung des Zementsteingefüges spielt die Anfangsperiode der Hydratation eine bedeutende Rolle, wo die Untersuchung der sich abspielenden Vorgänge die meisten Schwierigkeiten verursacht. Im weiteren soll einerseits gezeigt werden, daß sich unter geeigneten Versuchsbedingungen der Hydratationsvorgang mit kontinuierlichen, konduktometrischen Prüfungen gut verfolgen läßt, andererseits, daß ein beschleunigter Hydratationsvorgang einen Zementstein mit gröberer Mikrostruktur ergibt.

Zu unseren Versuchen wurde Vácer Portlandzement 600 gewählt und an diesem wurden komplexe Untersuchungen durchgeführt. Mit dem Vicat-Gerät wurden (durch Einsenkung in die Zementpaste einer mit 300 Pond belasteten Stahlnadel mit 1 mm² Querschnitt und flacher Spitze) »Beginn« und »Ende« der Erstarrung bestimmt; in Kunststoffzellen mit Platinelektroden wurden der Wechselstromwiderstand der Zementpaste, die Gleichspannungsdifferenz zwischen den Elektroden bei konstanter Stromstärke, die Temperaturänderung der Paste gemessen; nach chemischen Verfahren wurden die Ca- und Si-Gehalte in der aus der Zementpaste ausgepreßten Lösung sowie die Mengenänderung des freien $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in der Zementpaste* ermittelt; an dünnen Zementpastenproben wurde das Erscheinen der Kalziumhydroxidkristalle beobachtet und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls im Zementmörtel gemessen.

* Ich benütze die Gelegenheit, dem wissenschaftlichen Mitarbeiter, Herrn L. JESZENSZKY für die Hilfe bei den chemischen Analysen meinen Dank auszusprechen.

Die Kunststoffgefäße mit dem Prüfstoff standen in einem Wasserbad mit konstanter Temperatur. Oberteile der Platinelektroden wurden mit einer Isolierschicht überzogen, um die Störwirkung der Pastenoberfläche zu beseitigen. Die Temperaturänderung wurde in einem Doppelkalorimeter, die Ca^{++} -Ionenkonzentration komplexometrisch, der Si-Gehalt mit der Molybdänreaktion gemessen. Der freie Kalkgehalt in der Zementpaste wurde nach der Frankeschen Methode [11] mit einer Extraktionszeit von 60 Min ermittelt [12].

Eine solche Meßreihe ist in Abb. 1 dargestellt. Einige Zementbestandteile reagieren sehr rasch mit dem Wasser, die Zementpaste erwärmt sich, es entsteht eine an Kalk reiche Lösung und in kurzer Zeit beginnt auch der Kristallisationsvorgang. Mit zunehmendem Ionengehalt vermindert sich der Widerstand der Paste, gleichzeitig erhöht sich die Polarisationsspannungsspannung.

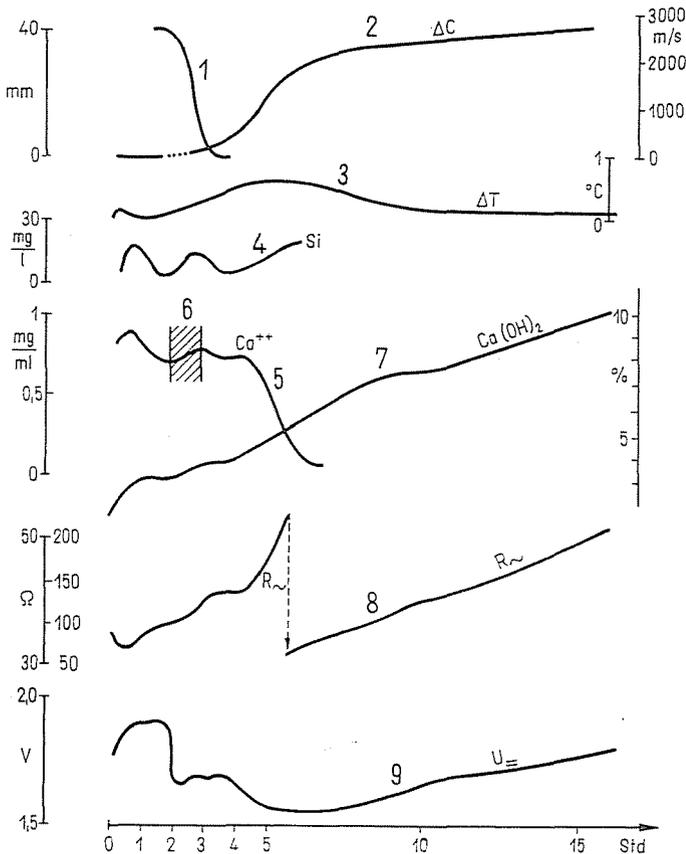


Abb. 1. 1. Einsinken der Vicat-Nadel; 2. Änderung des Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls; 3. Temperaturunterschied im Doppelkalorimeter; 4. Si-Gehalt der aus der Zementpaste ausgepressten Lösung; 5. Ca-Gehalt der aus der Zementpaste ausgepressten Lösung; 6. Beginn der Wahrnehmbarkeit der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle mit dem Lichtmikroskop; 7. Freier Kalk in der Paste; 8. Wechselstromwiderstand der Zementpaste; 9. Gleichspannungskurve.

differenz. Nach Erreichen eines Maximums nehmen die Ca- und Si-Gehalte in der Lösung wieder ab, nach Überschreitung weiterer zwei Maxima ist eine starke Verminderung des Ca^{++} -Ionengehalts zu verzeichnen. Die Wechselstromwiderstands- und die Gleichspannungskurve weisen in den entsprechenden Zeitpunkten Maxima und Minima bzw. an einigen Stellen Inflexionspunkte auf. Die konduktometrischen Messungen geben also über die Änderung der Ionenkonzentration quantitativen Aufschluß. Die Aufnahme der Gleichspannungskurve hat jedoch den Vorteil, daß auch bei der Zugabe eines Beschleunigers, wie z. B. CaCl_2 , auf Beginn und Ende der Erstarrung entschieden geschlossen werden kann [13]. Der mit dem üblichen Ausdruck als Erstarren bezeichnete Vorgang spielt sich zwischen zwei Minima der Ca^{++} -Ionenkonzentration ab.

In der Zementpaste bilden sich innerhalb der Körner auf topochemischem Wege Kalziumsilikathydrate, jedoch entstehen solche auch in der Lösung, im Intergranularraum. Dieses Hydrat unterscheidet sich jedoch wesentlich vom auf topochemischem Wege entstandenen »Gel« [14].

Aus der parallelen Änderung des Kalzium- und Siliziumgehalts der aus der Zementpaste ausgepreßten Flüssigkeit kann darauf geschlossen werden, daß die Bildung von Kalziumsilikathydrat in der intergranularen Lösung periodisch vor sich geht. Auch die Zunahme des freien $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erfolgt nicht kontinuierlich, sondern stufenweise, der veränderlichen Ionenkonzentration entsprechend. In der in Abb. 1 gezeigten Meßreihe ist sogar 1,5 Stunden nach der Bereitung der Zementpaste eine schwache Verminderung der freien $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Menge zu beobachten. Ein solcher Rückgang des freien Kalks wurde von Niël an Zementpaste mit K_2CO_3 -Zusatz beobachtet [15]. Die von uns wahrgenommene Verminderung stimmt eigentlich mit der Meßfehlergrößenordnung überein, es ist jedoch unwahrscheinlich, daß sich bei mehrfacher Wiederholung immer an derselben Stelle ein Minimum ergibt.

Aus der Änderung des Ca^{++} - bzw. SiO_2 -Gehalts sowie der freien $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Menge läßt sich darauf schließen, daß das freie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ der Lösung zum Teil in das Kalziumsilikathydrat eingebaut wird, während sich der andere Teil kristallisiert. Es sind dazu etwa 2 Stunden erforderlich, daß die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle eine Größe erreichen, daß sie lichtmikroskopisch beobachtet [4] bzw. röntgenographisch nachgewiesen werden können [15]. Zu dieser Zeit lockert sich auch die Gelschicht auf der Oberfläche der Zementkörnchen auf; für diesen Umstand zeugt die Beobachtung, daß bei Ultraschallmessungen in Zementmörtel beim Beginn des Erstarrungsvorgangs die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit unsicher wird.

Die über die Zementbestandteile, die sog. Klinkerminerale, erhaltenen Untersuchungsergebnisse bzw. deren Interpretation stimmen nicht in jedem Falle überein und können nicht immer direkt auf die Hydratation des Zements übertragen werden, obwohl sich über diese der Hydratationsvorgang des

Zements klären läßt. Es ist aus der Literatur allgemein bekannt, daß sich im Laufe der Hydratation das CaO/SiO_2 bzw. das $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ Verhältnis ändert, und von mehreren Verfassern wird das Vorhandensein einer Zwischenphase angenommen. Diese Annahme scheint auch aus rein theoretischer Überlegung gerechtfertigt zu sein, da ja bei jedem Auflösungs- und Kristallisationsvorgang [16] an der Grenze Feststoff-Lösung eine halbgeordnete Übergangsgrenzschicht von weder kristallinischer noch Lösungsstruktur vorhanden ist. Nach diesen Überlegungen muß der Annahme einer Übergangszone (-phase) beigepflichtet werden. Auch aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von der sich erhärtenden Zementpaste kann auf die Existenz einer derartigen Übergangsschicht geschlossen werden.

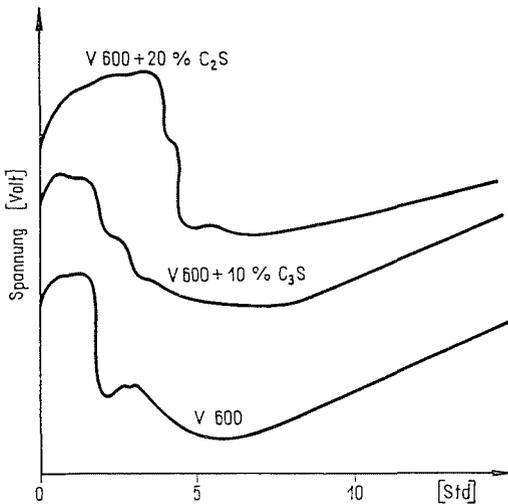


Abb. 2. Einfluß der mineralischen Zusammensetzung auf die Hydratation

Abb. 2 zeigt, daß der Hydratationsvorgang durch die mineralische Zusammensetzung des Zements wesentlich beeinflusst wird. Dem Vácer Portlandzement 600 wurden 10% Trikalziumsilikat bzw. 20% Dikalziumsilikat beigelegt, und unter vollkommen gleichen Versuchsbedingungen die Gleichspannungskurven aufgenommen und gegeneinander versetzt, doch in demselben Maßstab aufgezeichnet. Beim Zement mit größerem Dikalziumsilikatgehalt ist eine wesentliche Verschiebung des Erstarrungsbeginns zu verzeichnen.

Die Hydratation des Zements wird durch die Temperatur stark beeinflusst. Das bedeutet gleichzeitig, daß für bei unterschiedlichen Temperaturen bereitete und gelagerte Betonkörper auch die Endfestigkeit unterschiedlich sein wird, da auch bei unterschiedlicher Hydratationsgeschwindigkeit entstandene Zementsteine unterschiedliche Mikrostrukturen aufweisen können.

Um diese Frage zu klären, wurden bei Temperaturen von 5, 20 und 35 °C Zementmörtelkörper bereitet und gelagert, und vom Alter von 0,3 Stunden an die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Longitudinal-Ultraschallwellen mit einer Frequenz von 40 kHz gemessen. Für die beobachteten Abweichungen wurde durch röntgen-, derivatographische, licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen eine Erklärung gesucht.

Obwohl zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls im Beton und der Druckfestigkeit keine direkte Beziehung besteht, läßt sich unter vorgegebenen Bedingungen, unter Anwendung von empirischen Formeln aus dieser Geschwindigkeit die Druckfestigkeit ermitteln [17].

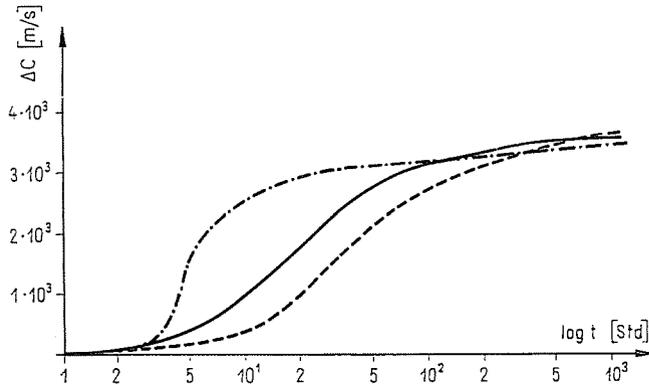


Abb. 3. Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in Zementmörteln, Bereitung und Lagerung bei 5 °C (-----), bei 20 °C (—), bei 35 °C (-·-·-·-)

An Literaturangaben angelehnt darf angenommen werden, daß der in Abb. 3 dargestellte Verlauf der Geschwindigkeitsänderung, der an bei Temperaturen von 5, 20 und 35 °C gelagerten Proben gemessen wurde, gleichzeitig auch für die Festigkeitsänderung kennzeichnend ist. In bei einer Temperatur von 35 °C gelagerten Prüfkörpern erreicht der Ultraschall die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die nach POHL [18] einer annehmbaren Betondruckfestigkeit ($M 180 \text{ kp/cm}^2$) entspricht (etwa 3600 ms^{-1}), in 24 Stunden. Bei Prüfkörpern niedrigerer Temperatur ist eine wesentlich längere Zeit erforderlich, um diese Festigkeit zu erreichen. Die Kurven in Abb. 3 zeigen jedoch auch, daß die Festigkeiten der bei niedrigeren Temperaturen gelagerten Proben die Werte der bei höherer Temperatur gelagerten Proben nicht nur erreichen, sondern diese auch übertreffen. Das bedeutet aber, daß die Endfestigkeit der Zementmörtel von vollkommen gleicher Zusammensetzung unterschiedlich ist, je nach dem, bei welcher Temperatur die Erhärtung erfolgte.

Um die Ursache des beobachteten Geschwindigkeits- bzw. des entsprechenden Festigkeitsunterschieds festzustellen, wurden Zementpasten mit

den Wasserzementfaktoren 0,3 und 0,4 bei Temperaturen von 5, 20 und 35 °C bereitete und gelagerte. Da sich die Ultraschall-Geschwindigkeiten in den Mörteln nach 16 Tagen gut annäherten, wurde bei den Pasten in diesem Alter

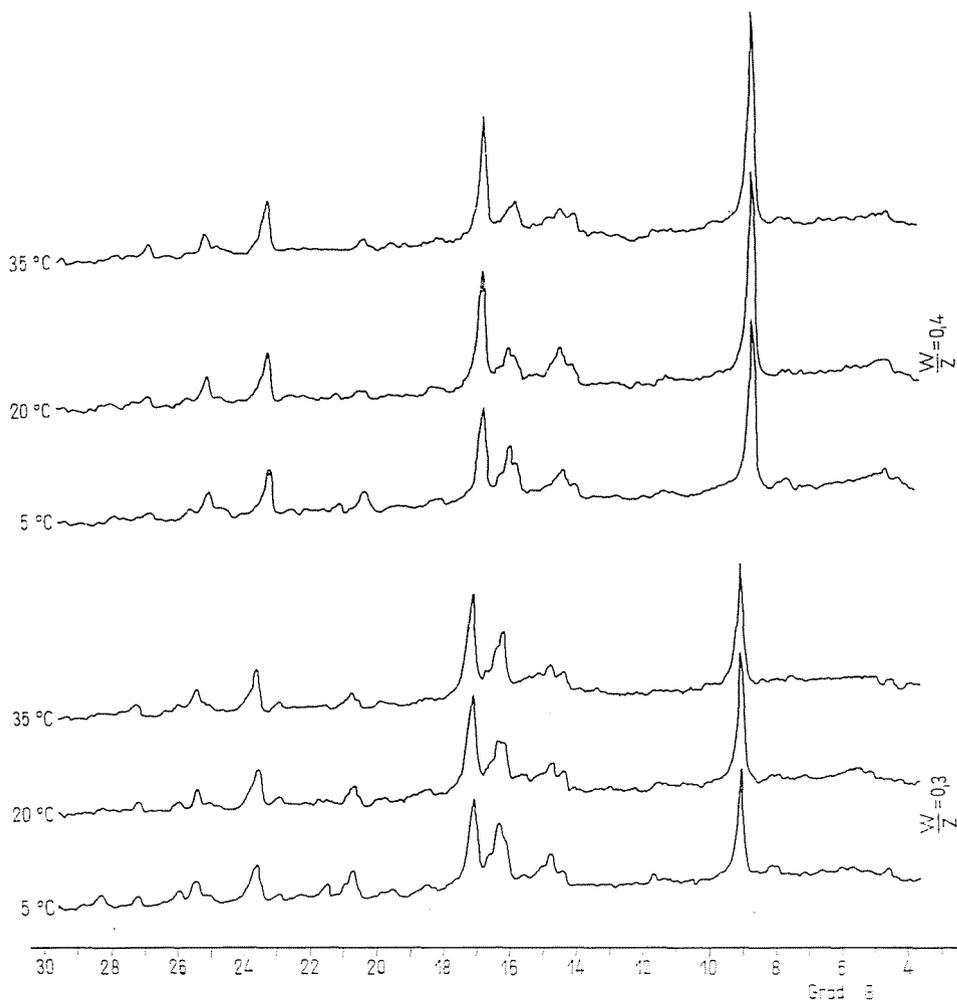


Abb. 4. Röntgendiagramme der bei verschiedenen Temperaturen bereiteten und gelagerten Zementpasten

die Hydratation mit der bekannten Isopropylalkoholbehandlung unterbrochen, sodann wurden röntgenographische und derivatographische Untersuchungen vorgenommen (Abb. 4 und 5).

Das Derivatogramm des Zementsteines im Alter von 16 Tagen läßt sich nicht eindeutig auswerten, jedoch kann anhand sowohl der Röntgendiagramme als auch der Derivatogramme festgestellt werden, daß sich die Zementproben bei höheren Temperaturen stärker hydratisierten. Im Verhältnis zur bei 20 °C

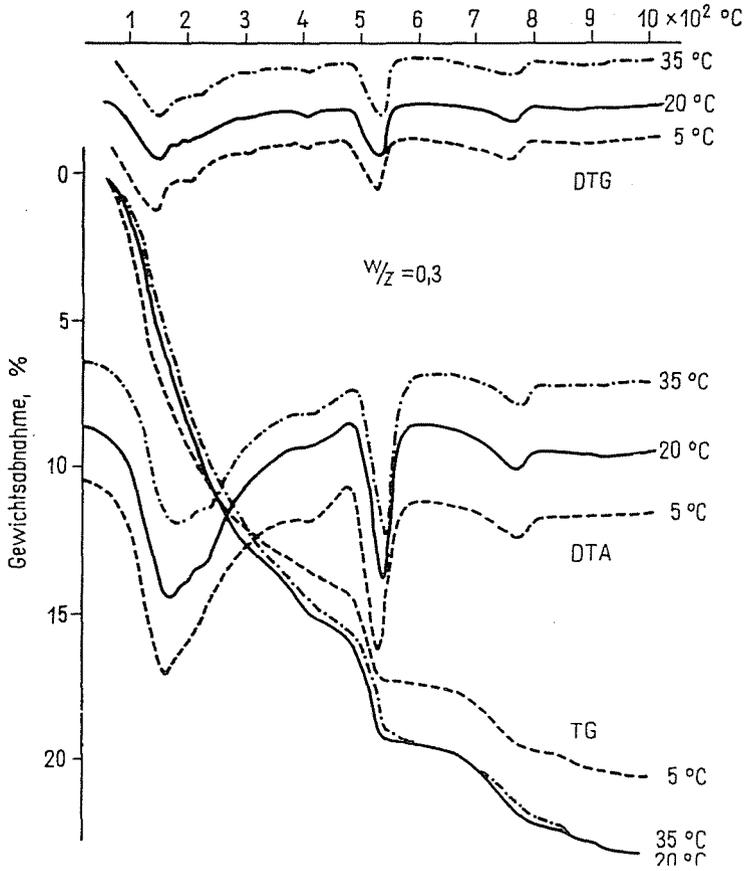
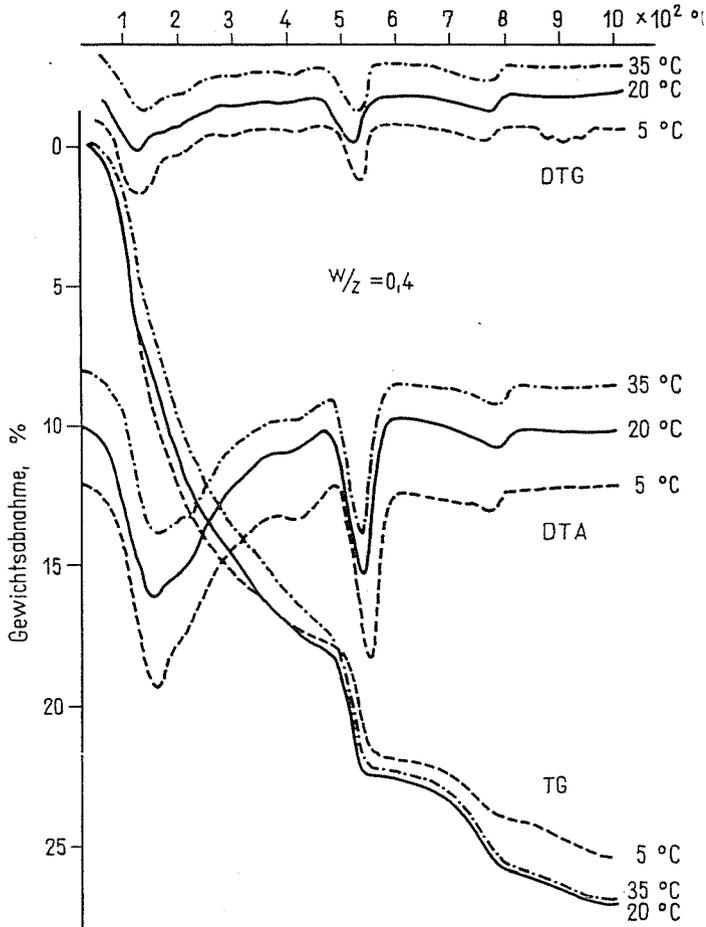


Abb. 5. Derivatogramme der bei verschiedenen a) $W/Z = 0,3$

hydratisierten Stoffmenge ergeben sich für das Maß der Hydratation aufgrund des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalts die folgenden Prozentanteile:

	$\frac{\text{Wasser}}{\text{Zement}} = 0,3$	0,4
5 °C	91%	84%
20 °C	100%	100%
35 °C	102%	102%

Die bei 20 °C in die Hydrate eingebaute Wassermenge ebenfalls für 100% gesetzt, erhält man die Werte



b) $W/Z = 0,4$

Temperaturen bereitet und gelagerten Zementpasten.

Lagerungstemperatur der Zementpaste	Wasserszementfaktor			
	0,3		0,4	
	H ₂ O %		H ₂ O %	
	Insgesamt	Strukturwasser	Insgesamt	Strukturwasser
5 °C	91,7	87,0	95,4	95,0
20 °C	100	100	100	100
35 °C	100,5	106,0	102,0	101,4

Bei niedrigen Temperaturen entstehen Hydrate mit weniger Strukturwassergehalt.

Aus den Röntgendiagrammen und Derivatogrammen läßt sich noch feststellen:

Bei 5 °C bildet sich mehr Ettringit als bei 20 oder 35 °C.

Bei größerem Wasserzementfaktor und höherer Temperatur bildet sich mehr Tobermorit.

Aus dem Gesagten ergibt sich der Widerspruch, daß der stärker hydratisierte und mehr tobermoritähnliche Phase enthaltende Zementstein von geringerer Festigkeit ist, wenn sich die Hydratation bei höherer Temperatur

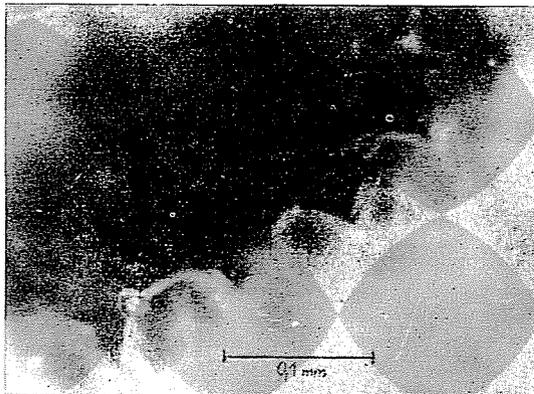
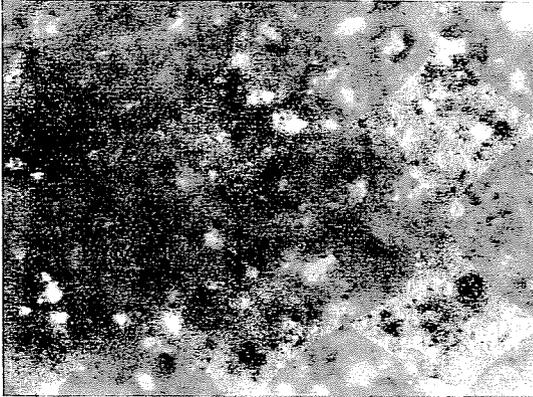


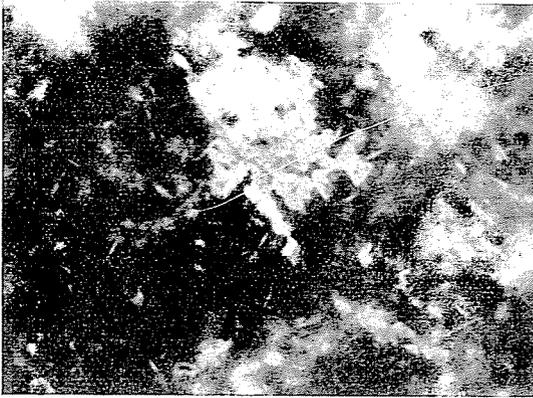
Abb. 6. Ca(OH)_2 -Kristalle in der Zementpaste

abspielt. Der Widerspruch läßt sich dadurch erklären, daß die Ausbildung der Gefügestruktur des Zementsteins (die Bildung der quasikristallinen »Blättchen« der tobermoritähnlichen Phase mit inbegriffen) bei niedrigeren Temperaturen und geringerer Hydratationsgeschwindigkeit langsamer vor sich geht, daher ergeben die Hydratationsprodukte durch eine stärkere Haftung aneinander und an den Zuschlagstoff, mit dem sie sich berühren, eine höhere Festigkeit.

Um die Bedeutung der Kristallisationsvorgänge zu zeigen, sollen hier nur zwei Abbildungen mitgeteilt werden. Abb. 6 zeigt die in der bei höherer Temperatur gelagerten Zementpaste angeschlossenen Ca(OH)_2 -, sog. Portlanditkristalle, Abb. 7 wurde vom Dünnschichtpräparat mit 0,5 Wasserzementfaktor unter dem Polarisationsmikroskop angefertigt, u. zw. das erste Bild unmittelbar nach dem Vermischen des Zements mit dem Wasser, das zweite in achttägigem Alter.



a



b

Abb. 7. Polarisationsmikroskopbild des Dünnschichtpräparats mit Wassercementfaktor 0,5.
a) Nach der Bereitung; b) in achttägigem Alter

Zusammenfassung

Um den Hydrationsvorgang des Portlandzements zu prüfen, wurden komplexe Untersuchungen durchgeführt. Die Hydratation der Zementpaste wurde in der Anfangsperiode mit dem Vicat-Gerät, durch konduktometrische Gleich- und Wechsellspannungsmessungen, Temperaturmessungen, durch die chemische Bestimmung des Ca- und Si-Gehalts der aus der Paste ausgepressten Lösung sowie des in der Paste entstandenen Freikalks, ferner durch Beobachtungen unter dem Mikroskop, Messung der Ultraschallgeschwindigkeit untersucht. In späterem Alter wurden Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen, mikroskopische, röntgenographische Untersuchungen durchgeführt.

In der Anfangsperiode stimmen die Ergebnisse der kontinuierlichen Untersuchungsmethoden mit den durch chemische Analyse erhaltenen Ergebnissen gut überein. Die Gestaltung der Mikrostruktur des Zementsteins wird durch die Temperatur wesentlich beeinflusst. Bei höherer Temperatur wird zufolge des größeren Gefüges ein Zementstein von geringerer Festigkeit bereitet. Bei einer Temperatur von 5 °C bildet sich mehr Ettringit als bei 20 oder 35 °C. Bei höherer Temperatur und mit größerem Wassercementfaktor entsteht mehr Tobermorit.

Literatur

1. SZUK, G.: Mikroconductometry of some silicate products. VIIIth Conference on the Silicate Industry, Budapest, 1965.
2. SCHWIETE, H. E.—NIÉL, E.: Untersuchung über die Neubildungen beim Beginn der Hydratation von Klinker und Zement. Zement—Kalk—Gips **19**, 402 (1966).
3. ASCHAN, N.: Determining the setting time of cement paste, mortar and concrete with a copper-lead electrode. Magazin of Concrete Research No 56 (18) Sept. 1966. 153—159.
4. ZIMONYI, GY.: Untersuchung des Abbindevorganges von Portlandzementen. Wissenschaftliche Arbeiten der Technischen Universität für Bau- und Verkehrswesen. Budapest, XIII, S. 51 (1967).
5. TSUMARA, S.: Der Hydratationsmechanismus der Klinkerminerale in Pastenform. Zement-Kalk-Gips **19**, 511 (1966).
6. DREIZLER, I.: Zur Mikroskopie des Betons. Zement-Kalk-Gips **19**, 216 (1966).
7. WITTMANN, W.—POBELL, F.—WIEDEMANN, W.: Untersuchung der Hydratation eisenhaltiger Klinkerbestandteile mit Hilfe des Mössbauer-Effekts. Zeitschrift für angewandte Physik **19**, 281—284 (1965).
8. SCHWIETE, H. E.—NIÉL, E.: Die Bestimmung der verschiedenen Sulfate in Zementen während des Erstarrens. Zement-Kalk-Gips **18**, 157—164 (1965).
9. BRANSKI, A.: Infrarot-Untersuchungen der Hydratation des Mono-Ca-, Sr-, Ba-Aluminats und der silikatischen Ca-, Sr-, Ba-Zemente. Zement-Kalk-Gips **18**, 164—172 (1965).
10. LAHL, W.: Röntgen-Fluoreszenzanalyse zur Steuerung und Kontrolle im Zementwerk. Zement-Kalk-Gips **18**, 78—83 (1965).
11. FRANKE, B.: Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat. Z. anorg. allg. Chem. **247**, 180—184 (1941).
12. LOCHER, F. W.: Stöchiometrie der Hydratation von Tricalciumsilicat. Zement-Kalk-Gips **20**, 402—407 (1967).
13. ZIMONYI, GY.—BALÁZS, GY.: Physikalische Prüfung des Wirkungsmechanismus von Kalziumchlorid, Silikattechnik **17**, 14—16 (1966).
14. JOISEL, A.: Some principles in cement hydration. Proc. Fifth Intern. Symp. Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. II. pp. 268.
15. NIÉL, M. M. G.: The influence of alkali-carbonate on the hydration of cement. Proc. Fifth Intern. Symp. Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. II. pp. 472.
16. GYULAI Z.: Kristálynövekedés és határréteg. Abteilungsmittelungen der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, 1951. I. 10.
17. FAÇAOARU, I.: Contr. la studierea prin metode ultrasonore a intaririi betoanelor. Cand. Diss. Temesvár, 1960.
18. POHL, E.: Kerntechnik im Bauwesen. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1964.

Dr. Gyula ZIMONYI, Budapest XI., Budafoki u. 8, Ungarn