

Prinzipien der hydraulischen Erhärtung*

P. Paulini und N. V. Waubke, Innsbruck (Österreich)

Übersicht. Das Erhärtungsverhalten hydraulisch gebundener Baustoffe wird maßgeblich von der chemischen Reaktion des Bindemittels bestimmt. Während der exothermen Hydratation wird freie Energie in Bindungsenergie und Wärmeenergie umgewandelt. Infolge ansteigender Bindungsenergien wird das Material zunehmend komprimiert und es tritt ein Volumenschwund (chemisches Schrumpfen) auf. Die freigesetzte Bindungsenergie wird auf sämtliche im reagierenden System vorhandenen Stoffe aufgeteilt. Dadurch gelangen auch die Zuschläge und das Kapillarporenwasser unter Druck. Diese Komprimierungsenergie geht der reagierenden Verbundmatrix an Bindungsenergie verloren.

Principles of hydraulic hardening

Contents. Hardening of hydraulic bound materials is primarily influenced through the chemical reaction of binders. During the exothermic hydration free energy will be transformed into bond energy and heat energy. The material becomes more and more compacted because of increasing bond energies resulting in a volume loss (chemical shrinking). The liberated bond energy will be distributed to all materials in the reacting system. Thus aggregates and capillar pore water reach a state of hydrostatic pressure. For the reacting matrix this compacting energy corresponds to a loss in bond energy.

1 Einführung

Hydraulisch gebundene Baustoffe weisen ein zeitabhängiges Erhärtungsverhalten auf. Festlegungen der zu erzielenden Festigkeiten werden für solche Baustoffe in Normen meist erst nach einer Zeit von 7 bzw. 28 Tagen getroffen. Wirtschaftliche Bauverfahren benötigen ausreichende Baustofffestigkeiten zu wesentlich früheren Zeitpunkten, z. T. bis zu wenigen Stunden nach der Wasserzugabe. Ein starkes Interesse der Bauindustrie besteht daher an der Erfassung und Beeinflussung des Erhärtungsverhaltens von hydraulischen Bindemitteln. Im folgenden sollen einige Grundprinzipien der hydraulischen Erhärtung zusammengefaßt werden.

Der Erhärtungsverlauf hydraulischer Bindemittel steht in engem Zusammenhang mit dem zeitlichen Verlauf der chemischen Reaktion des Bindemittels mit Wasser, der Hydratation. Der Hydratationsgrad α kennzeichnet da-

* Herrn o. Prof. em. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Karl Kordina zum 70. Geburtstag gewidmet.

o. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Nils V. Waubke ist seit 1986 Vorstand des Instituts für Baustofflehre und Materialprüfung der Universität Innsbruck, Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter Paulini ist Universitätsassistent an diesem Institut.

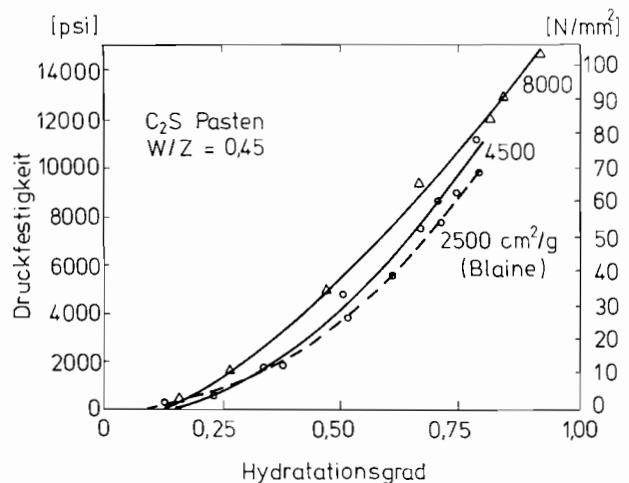


Bild 1. Druckfestigkeit von C_2S Pasten in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad nach [1]

bei den Grad der abgelaufenen chemischen Reaktion. Der Hydratationsgrad wird aus

$$\alpha = p(t)/p_{\max} \quad (1)$$

bestimmt, wobei als zeitabhängige Parameter $p(t)$ meist folgende Meßgrößen herangezogen werden:

- die freigesetzte Reaktionswärme
- die chemischen Konzentrationen der Calziumsilikatphasen
- das chemisch gebundene Wasser
- das Schrumpfvolumen.

Festigkeitsentwicklungen in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad liefern Beziehungen wie sie in Bild 1 für C_2S Pasten dargestellt sind.

Kraftgesteuert bestimmte Arbeitslinien von Beton im Druckversuch ergeben Verläufe wie in Bild 2a qualitativ dargestellt. Integriert man die Spannungen bis zur Bruchspannung, so erhält man mit dem Hydratationsgrad progressiv anwachsende Bruchenergien. Unterteilt man die Bruchenergie in ihren elastischen und plastischen Anteil, so stellt man fest, daß die elastische Bruchenergie anteilmäßig steigt, während die plastische fällt. Bild 2b zeigt dies anhand normierter Werte [2]. Die Festigkeitszunahme wird daher durch die Zunahme der elastischen Bruchenergie bestimmt.

Dem Anstieg an Bruchenergie muß ein Anstieg an Bindungsenergie entsprechen, der aus der chemischen Reaktion des Bindemittels resultiert. Unser weiteres Interesse gilt hier der Energieumsetzung, die während der hydraulischen Bindemittelreaktion erfolgt.

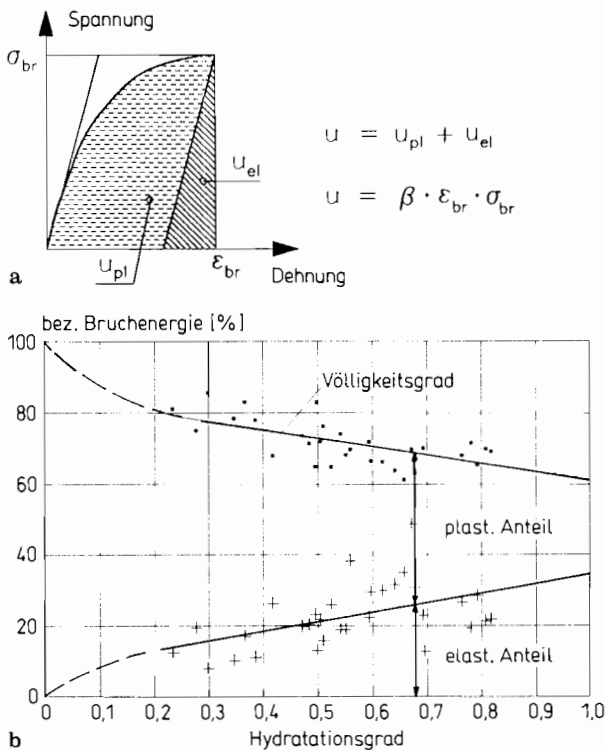


Bild 2 a und b. Beton im kraftgesteuerten Druckversuch. **a** Arbeitslinie (qualitativ); **b** bezogene Bruchenergie in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad nach [2]

2 Hydraulische Bindemittel

Hydraulische Bindemittel bzw. latent hydraulische Stoffe wie Zement, hydraulischer Kalk, Gips, Flugaschen oder Hochofenschlacken sind aus den jeweiligen Rohmaterialien aufbereitete, gebrannte und zu Pulvern vermahlene Materialien, die in Verbindung mit Wasser er härten. Beim Produktionsprozeß kommt dem Brenn- und Kühlvorgang die primäre Bedeutung für das Erhärungsverhalten zu. Während dem Brennen wird dem Material Energie zugeführt, die beim Abkühlen in der Struktur „eingefroren“ wird. Das Bindemittel ist dadurch in einen Zustand höherer freier Energie versetzt worden, aus dem heraus chemische Reaktionen erst möglich sind. Dieser Vorgang des Einfrierens von Energie soll kurz erläutert werden. Dabei spielen die Silikatbindungen die wichtigste Rolle für das Verständnis.

Je nach ihrer Art, ob Ketten-, Schicht- oder Gerüstsilikate, ordnen sich Silikate in immer denselben räumlichen Einheiten an (mehrere SiO_3^- -Tetraeder) und bilden so den Kristall. Sie besitzen dadurch einen sehr hohen kristallinen Ordnungsgrad. Wird dem Kristall thermische Energie zugeführt, so ändert sich die kristalline Ordnung bei gewissen Temperaturen sprunghaft. Die SiO_3^- -Tetraeder erhalten so hohe freie Energien, daß sie sich zu anderen Bausteinen umgruppieren. Dieser Phasensprung zu einer metastabilen Modifikation äußert sich in folgenden Erscheinungsformen:

- höherer Unordnung (Entropie),
- höherer freier Energie und freier Enthalpie,
- größerem spezifischem Volumen bzw. geringerer Dichte,
- geringerer Bindungsenergie.

Bild 3 zeigt dieses Verhalten für fehlgeordneten Quarz, der sich bei ca. 780 °C zu Tridymit und bei ca. 1470 °C zu Cristobalit umwandelt.

Kühlt man derartige metastabile Phasen sehr rasch ab, so besitzen die Silikattetraeder nicht genügend Zeit, sich an den Sprungtemperaturen wieder zurückzuformieren. Die

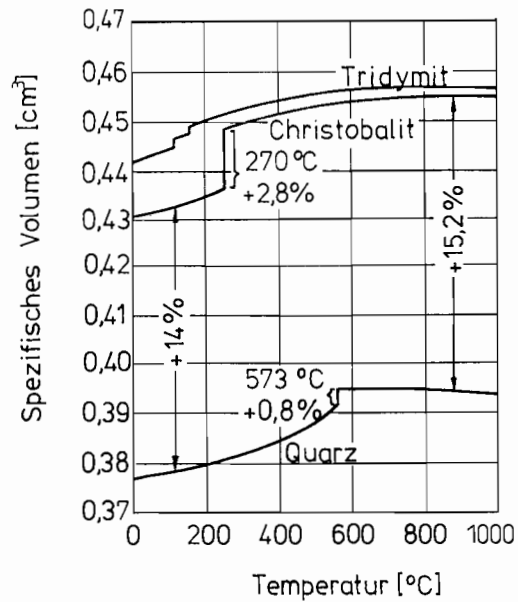


Bild 3. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens von Quarz, Tridymit und Cristobalit nach [3]

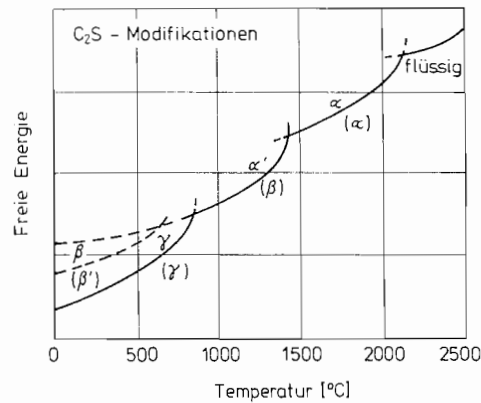
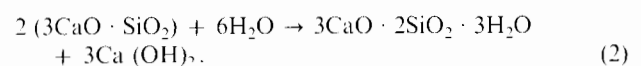


Bild 4. Freie Energie von C_2S -Modifikation in Abhängigkeit von der Temperatur nach [4]

Struktur verbleibt in ihrem ungeordneteren Zustand sozusagen eingefroren. Dieser Vorgang ist von der Glaserzeugung her bekannt; er gilt aber analog auch für die Calciumsilicat-Phasen (CS-Phasen) der hydraulischen Bindemittel. Bild 4 zeigt dies für C_2S , eine CS-Phase, die in Zement und hydraulischem Kalk vorkommt.

Derart angeregte CS-Phasen reagieren wegen ihrer höheren freien Energie in Kontakt mit Wasser exotherm – es bildet sich ein chemisches Potential – zu einer stabilen CSH-Phase mit geringerem Volumen und höheren Bindungsenergien. Dabei wird die freie Energie in Bindungsenergie und in Wärmeenergie transformiert. Weil es sich um metastabile Phasen handelt, benötigt die Reaktion anfangs noch eine Aktivierungsenergie (Bild 5).

Nach den obigen Überlegungen handelt es sich bei den während der Hydratation auftretenden Volumenänderungen jeweils um Volumenverringeringen. Die ansteigende Bindungsenergie komprimiert das Material zunehmend, und es tritt dabei ein Verlustvolumen (Schrumpfvolumen) auf. Wir betrachten nun die stöchiometrische Reaktionsgleichung von C_3S , der in handelsüblichen Zementklinkern überwiegend enthaltenen CS-Phase:



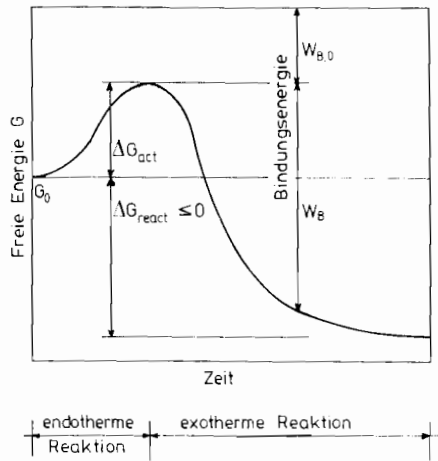


Bild 5. Reaktion mit Aktivierungsenergie

Tabelle 1 zeigt die Berechnung der Molvolumina von Ausgangs- und Reaktionsprodukt. Die Dichten der CS-Phasen wurden aus Lea [5] entnommen. Die Dichten von Ausgangs- und Reaktionsprodukt werden durch Division von Molmasse und Molvolumen erhalten. Bildet man die Differenz der Molvolumina von Reaktions- und Ausgangsprodukten (V_r, V_a), so ergibt sich ein Volumenschwund V_s

$$V_s = V_r - V_a \leq 0. \tag{3}$$

Schrumpfvolumen treten auch bei allen anderen bekannten hydraulischen Reaktionen auf. Führt man dieselbe Berechnung wie in Tabelle 1 für C_3S gezeigt für weitere bekannte Reaktionen aus, so erhält man die Volumenwerte der Tabelle 2. Diese Volumenwerte beziehen sich auf die abgelaufene Reaktion mit einem Hydratationsgrad von $\alpha = 1$. Man

Tabelle 1. Berechnung der Molvolumina von C_3S nach Gleichung (2)

Chemische Verbindung	Molmasse g/mol	Dichte g cm ³	Molvolumen cm ³ mol
2 (3CaO · SiO ₂)	456.65 = F	3.130	145.89 = V _r
6 (H ₂ O)	108.09 = W	0.998	108.29 = V _w
Ausgangsprodukt	564.74	2.222	254.18 = V _a
3 CaO · 2SiO ₂ · 3H ₂ O	342.45	2.630	130.21
3 (Ca(OH) ₂)	222.28	2.230	99.68
Reaktionsprodukt	564.74	2.457	229.89 = V _r
$W/F = 0.2367$			
$V_{cs} = V_a/F = -0.0532$			
$V_r - V_a = -24.29 = V_s$			
$V_s/V_a = -0.0956$			
$V_s/V_r = -0.1665$			
$V_w/V_r = -0.7422$			

Tabelle 2. Schrumpfvolumina und Volumenverhältnisse hydraulischer Reaktionen

Hydraulische Phase + H ₂ O	V _s cm ³ mol	V _s /V _r	V _{cs} cm ³ g	W/F	V _w /V _r
3 C ₃ S + 6H	-24.29	-0.166	-0.0532	0.237	0.742
2 C ₂ S + 4H	-13.78	-0.131	-0.0400	0.209	0.687
C ₃ A + 6H	-48.24	-0.536	-0.1785	0.400	1.202
C ₄ AF + 2CH + 10H	-61.82	-0.422	-0.1113	0.362	1.375
C + H	-2.35	-0.134	-0.0418	0.321	1.030
Ettringit + 32H	-56.59	-0.181	-0.0720	0.596	1.503
Monosulphat + 12 H	-31.93	-0.194	-0.0722	0.407	1.099
α - CaSO ₄ · 1/2 H	-5.51	-0.105	-0.0379	0.186	0.514
β - CaSO ₄ · 1/2 H	-8.05	-0.146	-0.0555	0.186	0.490

Tabelle 3. Reaktionswärmen hydraulischer Prozesse

Hydraulische Phase + H ₂ O	Exotherme Reaktionswärme	
	cal/g	J/g
3 C ₃ S + 6H	117	490
2 C ₂ S + 4H	53	222
C ₃ A + 6H	328	1373
C ₄ AF + 2CH + 10H	111	465
C + H	276	1155
α - CaSO ₄ · 1/2 H	24	103
β - CaSO ₄ · 1/2 H	27	112

erkennt daraus, daß sämtliche hydraulischen Reaktionen von einem Volumenschwund begleitet werden [2].

Sind von einem Bindemittel die Massenanteile X_i der einzelnen Phasen bekannt, so läßt sich das zu erwartende massenbezogene Schrumpfvolumen V_{cs} einfach errechnen zu

$$V_{cs} = \sum X_i V_{cs,i}. \tag{4}$$

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Energietransformation bei hydraulischen Reaktionen betrifft die Umsetzung von freier Energie zu Wärmeenergie. Sämtliche hydraulischen Reaktionen sind exotherme Vorgänge, die z.T. auch heftig und spontan ablaufen können. Die wichtigen CS-Reaktionen verlaufen hingegen eher langsam. Einige Werte exothermer hydraulischer Reaktionswärmen sind in Tabelle 3 angegeben.

Die Reaktionswärmen sind jedoch dissipative Energien, die vom reagierenden System langfristig an die Umgebung abgegeben werden. Sie verbleiben nicht im Material und leisten daher keinen Beitrag zur Bindungsenergie und damit auch nicht zur Festigkeitsbildung. Sehr wohl beeinflussen sie jedoch den zeitlichen Ablauf, die Kinetik der Reaktion, nach dem allgemein gültigen Arrhenius-Gesetz.

3 Linear irreversible Prozesse

Hydraulische Reaktionen sind eindeutig Prozesse, die von einem energetischen Ungleichgewicht zu einem Gleichgewichtszustand hin verlaufen. Sie lassen sich daher mit den Gesetzen der linear irreversiblen Thermodynamik beschreiben. Insbesondere gilt der 2. Hauptsatz der Thermodynamik von der Zunahme der Entropie bei unbeeinflußt ablaufenden Reaktionen in abgeschlossenen Systemen:

$$dS \geq 0. \tag{5}$$

Die Änderung der Entropie wird meist noch unterteilt in die Summe eines im System verbleibenden Anteils dS_i und eines dissipativen, vom System mit der Umgebung ausgetauschten Flußanteils dS_e :

$$dS = dS_i + dS_e. \tag{6}$$

Für linear irreversible Prozesse gilt in der Thermodynamik zusätzlich, daß der im System verbleibende Anteil dS_i positiv wird [6]:

$$dS_i \geq 0. \tag{7}$$

Um den 2. Hauptsatz zu gewährleisten, muß daher der innere Entropieanteil gegenüber dem dissipativen Anteil überwiegen:

$$dS_i \geq -dS_e. \tag{8}$$

Gleichung (5) kann äquivalent auch über die Abnahme der freien Energie dF (Helmholtz) und die Abnahme der freien Enthalpie dG (Gibbs) ausgedrückt werden:

$$dF = -p dV - SdT \leq 0. \tag{9}$$

$$dG = Vdp - SdT \leq 0. \tag{10}$$

Für das angestrebte Gleichgewicht gilt in den Ungleichungen das Gleichheitszeichen, so daß die Entropie einem Maximum und die freien Energien einem Minimum zustreben.

Betrachten wir nun Bild 6, das in einem p - V -Diagramm eine Zustandsänderung zwischen dem Ausgangszustand 0 und dem Endzustand 1 darstellt. Wir verstehen hier unter dem Druck p_B nicht, wie gewöhnlich, einen äußeren, auf das System wirkenden Druck, sondern die innere Bindungskraft bzw. Bindungsspannung. Die Volumenänderung ΔV stellt dann das infolge ansteigender Bindungsdrücke im reagierenden System sich einstellende Schrumpfvolumen V_s dar.

Verfolgen wir zunächst den reversiblen Gleichgewichtsprozeß entlang dem adiabaten Pfad 0 – 1. Durch den ansteigenden Bindungsdruck p_B wird eine positive Arbeit ΔW_{rev} geleistet:

$$\Delta W_{rev} = \int p_B dV. \tag{11}$$

Als Gegenreaktion dazu erwärmt sich das System, und es wird eine für das System negative, da von ihm freigesetzte, Wärmeenergie geleistet. Da es sich um einen Gleichgewichtszustand handelt, nimmt die Entropie in den Gln. (9) und (10) den Maximalwert S_{eq} an:

$$\Delta Q_{rev} = S_{eq} (T_1 - T_0). \tag{12}$$

Als Gleichgewichtszustand gilt in den Gln. (9) und (10) das Gleichheitszeichen, woraus sich die unterschiedlichen Vorzeichen von Volumenarbeit und Wärmeenergie ergeben:

$$\Delta W_{rev} = -\Delta Q_{rev}. \tag{13}$$

Dieses Verhalten wird als Le Chateliersches Prinzip der Flucht aus dem Zwang bezeichnet.

Untersuchen wir nun den irreversiblen Prozeß entlang dem Reaktionspfad 0 – 2 – 1. Dabei unterliegen die reagierenden Stoffe neben der reversiblen auch einer irreversiblen

Volumenarbeit ΔW_{irr} . Die insgesamt aufgebrauchte Volumenarbeit wird

$$\Delta W = \Delta W_{rev} + \Delta W_{irr} = -\Delta p_B \cdot V_s. \tag{14}$$

Für die Strukturbildung und die Festigkeitsentwicklung des Materials kommt aber nur dem irreversiblen Arbeitsterm Bedeutung zu. Dieser ergibt sich aus den Gln. (14) und (11):

$$\Delta W_{irr} = -\Delta p_B \cdot V_s + \int p_B dV. \tag{15}$$

Gleichzeitig mit den irreversiblen Volumenarbeiten treten bei chemischen Reaktionen auch irreversible Reaktionswärmen ΔQ_R auf. Man unterscheidet zwischen exothermen und endothermen Reaktionen. Damit der 2. Hauptsatz sowie Gl. (8) erfüllt werden, müssen die Energieänderungen in chemisch reagierenden Systemen folgenden Bedingungen genügen:

$$T \cdot dS_e \leq 0 \leq T \cdot dS_i$$

$$dQ_R \leq 0 \leq dW_{irr} \text{ exotherme Reaktionen} \tag{16a}$$

$$dW_{irr} \leq 0 \leq dQ_R \text{ endotherme Reaktionen} \tag{16b}$$

Dies bedeutet, daß exotherme Reaktionen jeweils von einer Volumenverringerng (Schrumpfung) und steigenden Bindungsdrücken begleitet werden, während endotherme Reaktionen Volumenvergrößerungen (Quellungen) und sinkende Bindungsdrücke aufweisen. Chemische Erhärtungsvorgänge sind daher immer exothermer Natur.

Für Festigkeitsbetrachtungen müssen wir die irreversible Bindungsenergie

$$\Delta W_B = \Delta W_{irr} \tag{17}$$

beschreiben. Hierfür benötigt man in Gl. (15) Ausdrücke für den Bindungsdruck und das Schrumpfvolumen. Direkte Messungen von intermolekularen Bindungsdrücken bzw. von Bindungskräften in Ionenkristallen während der Reaktion sind naturgemäß kaum möglich. Wesentlich einfacher sind Volumenmessungen durchzuführen. Werden die Volumenänderungen kontinuierlich während der Reaktion aufgezeichnet, so lassen sich mit deren differentiellen Änderungen die Bindungsdrücke über den Kompressionsmodul K bestimmen:

$$p_B = -\int K \cdot dV_s / V_0. \tag{18}$$

Unter der Annahme eines konstanten Kompressionsmoduls wird die Bindungsenergie mit den Gln. (11), (15) und (18) eine in V_s quadratische Funktion:

$$\Delta W_B = K [V_s^2 / V_0 - \int \int 1 / V_0 \cdot d^2 V_s] \tag{19}$$

Nach diesen grundsätzlichen Überlegungen zu irreversiblen chemischen Prozessen, die für sämtliche chemischen Erhärtungsvorgänge gelten, soll die Kinetik hydraulischer Reaktionen etwas näher besprochen werden.

4 Kinetik und Mechanismen hydraulischer Reaktionen

Kinetische Daten von chemischen Reaktionen lassen sich nach dem oben Gesagten entweder über Wärmeenergie oder über Volumenarbeit erfassen. Bisher wurden meist kalorimetrische Verfahren zur Beurteilung der hydraulischen Reaktionen herangezogen. Für die Festigkeitsentwicklung interessieren jedoch die im System verbleibenden Volumenarbeiten. Es wurde daher in [7] ein Meßverfahren zur Aufnahme der Schrumpfvolumina, basierend auf dem Tauchwäageprinzip, vorgestellt. Bild 7 zeigt ein Systembild dieser Meßanordnung.

Damit lassen sich sowohl reine Bindemittelreaktionen als auch solche von Verbundbaustoffen wie Beton, Mörtel und

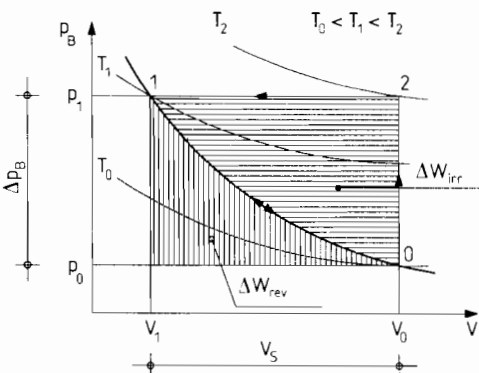


Bild 6. Volumenarbeit bei reversiblen und irreversiblen Prozessen

Putz aufnehmen. Der Hydratationsgrad ermittelt sich aus dem Schrumpfvolumen zu

$$\alpha(t) = V_s(t)/V_{s,max} \quad (20)$$

So ermittelte Reaktionskurven zeigen dieselben Charakteristika wie kalorimetrische Verläufe. Bild 8 zeigt eine typische Zementreaktion, Bild 9 die sehr starke C₃A-Reaktion jeweils

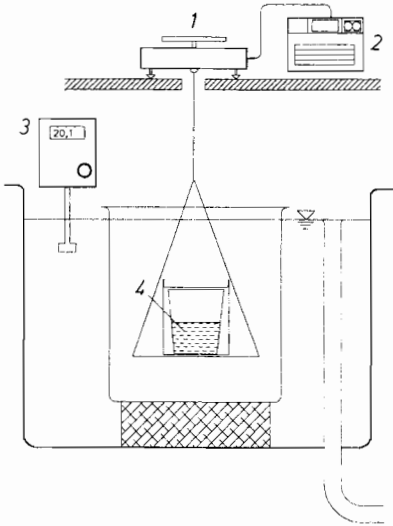


Bild 7. Meßanordnung der Tauchwägung; 1 Waage; 2 Datenerfassung; 3 Thermostat; 4 Probe

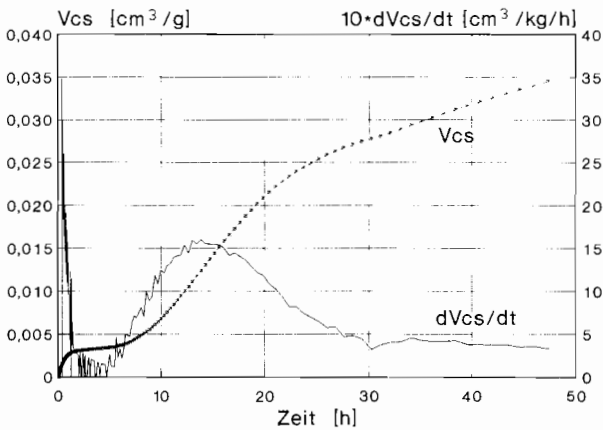


Bild 8. Bezogenes Schrumpfvolumen in Abhängigkeit von der Zeit einer typischen Zementreaktion

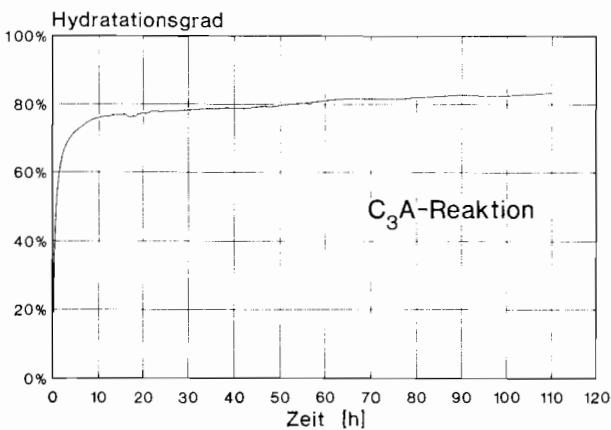


Bild 9. Hydratationsgrad in Abhängigkeit von der Zeit einer C₃A-Reaktion

bei isothermer Temperaturlagerung von 20 °C und mit einem *W/F*-Wert von 0,40. Typisch ist die Zunahme der Schrumpfvolumina, hier als positive Werte aufgetragen, und ihr Ansteigen zum Maximalwert *V_{s,max}* hin.

Unterschiede zu kalorimetrischen Verläufen weist jedoch die Anfangsphase der Reaktion, die Ruheperiode, auf. Wie Reaktionskurven einiger Zementarten zeigen, stellen sich in der frühen Phase auch Volumenvergrößerungen (Quellungen) ein. Besonders bei langsamen Reaktionen mit tiefen Reaktionstemperaturen, mit HOZ-Zementen, mit frisch gemahlten Zementen oder bei Zugabe von Verzögerern kann dieses Quellverhalten beobachtet werden. Bild 10 zeigt die Bandbreite, die Zementreaktionen in der frühen Phase bis zu 12 Stunden aufweisen können.

Das Auftreten von Volumenquellungen bei verzögerten Reaktionen weist darauf hin, daß bei solchen Reaktionen negative Bindungsdrücke (abstoßende Kräfte) wirksam werden. Es muß sich daher um endotherme Reaktionen unter Aufnahme von Wärmeenergie aus der Umgebung handeln.

Der Mechanismus zur Beschreibung hydraulischer Reaktionen kann wie folgt angesehen werden: In Kontakt mit Wasser erfolgt zuerst eine Dissoziation von Ionen aus dem Kristallverband der Festphase des Bindemittels in die wässrige Lösung hinein. Dabei tritt ein Phasenübergang festflüssig mit der dabei verbundenen Volumenvergrößerung auf. Bild 11 zeigt diesen Vorgang im bekannten Zustands-

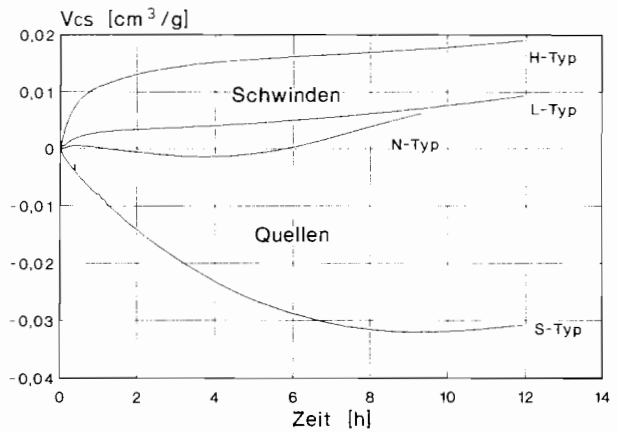


Bild 10. Bandbreite von Zementreaktionen im jungen Alter

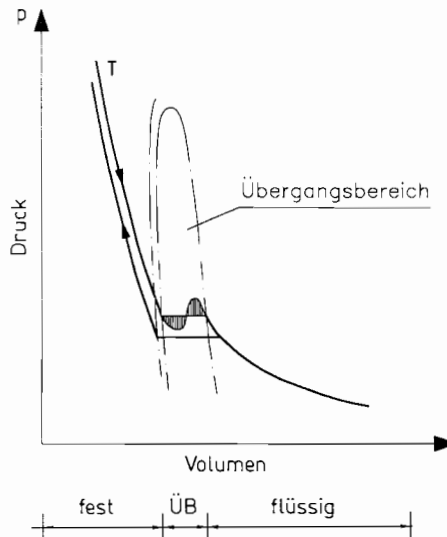


Bild 11. Phasenübergang nach der Van-der-Waals-Theorie

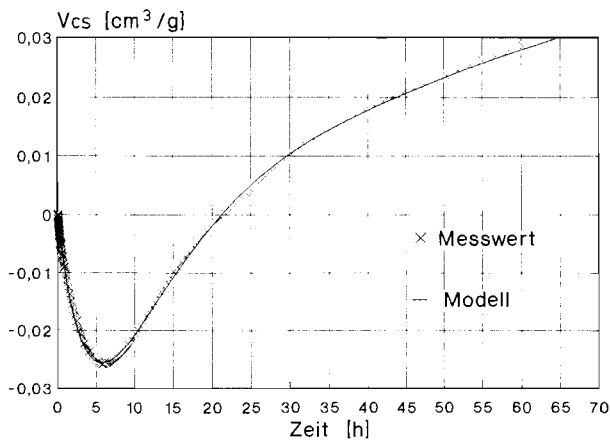
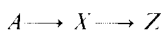


Bild 12. Vergleich von Meß- und Modellwerten von Schrumpfvolumen

diagramm nach der Van-der-Waals-Theorie. Dazu ist eine Aktivierungsenergie notwendig, die über Wärmeenergie aus der Umgebung gewonnen wird. Dieser Lösungsprozeß muß daher endotherm erfolgen (Bild 5).

Erst nach Erreichen eines übersättigten Lösungszustandes im Porenwasser erfolgt die exotherme Kristallisation zu CSH-Phasen. Dabei tritt ein Phasenübergang von flüssig zu fest auf, verbunden mit einer Volumenverringerung. Diese ist betragsmäßig größer als die Quellung des Dissoziationsvorgangs, so daß insgesamt ein Schrumpfvolumen verbleibt. Solange die negativen Bindungskräfte des Lösungsvorgangs stärker sind als die positiven Bindungsdrücke der Kristallisation, wird das reagierende System ein Quellverhalten aufweisen und keine Festigkeit bilden können. Erst vom Überwiegen der positiven Kristallisationsdrücke an, d. h. vom Zeitpunkt des Umschlagens von Quellen zu Schrumpfen an, wird sich Festigkeit aufbauen können. Dieser Zeitraum wird beim hydraulischen Erhärten als Ruheperiode bezeichnet.

Der gesamte Hydratationsprozeß läßt sich mit der bereits von Le Chatellier aufgestellten Through-Solution-Theorie beschreiben. Er läßt sich durch eine einfache Folgereaktion ausdrücken:



Darin bedeuten *A* die Konzentration der Ausgangsstoffe des Bindemittels, *X* die Ionenkonzentration des Bindemittels in wäßriger Lösung und *Z* die Bindemittelkonzentration in der reagierten stabilen Endphase. Setzt man die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes sowie konstante Reaktionsgeschwindigkeiten k_1 und k_2 zwischen den einzelnen Zuständen voraus, so ergibt sich eine Differentialgleichung, deren Lösung in der Literatur angegeben wird [8]. Damit wird bei geeigneter Parameterwahl eine mathematische Beschreibung des Reaktionsverlaufs möglich. Bild 12 stellt dazu ein Beispiel eines gemessenen und berechneten Verlaufs dar [2].

Wir haben uns bisher mit der Transformation von freier Energie zu Bindungsenergie sowie deren zeitlicher Entwicklung während der Hydratation befaßt. Im weiteren sollen einige Überlegungen zur Verteilung der Bindungsenergie auf die einzelnen von der Reaktion betroffenen Stoffe erfolgen.

5 Energieverteilung und Festigkeitsbildung

An einem Verbundmaterial, wie z. B. Beton, sind neben den reagierenden Stoffen Bindemittel und Wasser noch Füllstoffe wie Zuschläge und kapillares Überschußwasser beteiligt. Diese sind durch die reagierende Matrix eingeschlossen und

gelangen somit unter den Einfluß der allseitig wirkenden Bindungsdrücke. Dadurch werden die Zuschlagstoffe komprimiert und nehmen entsprechend ihren Steifigkeiten elastische Volumenarbeit auf. Die gesamte irreversible Volumenarbeit der chemischen Reaktion setzt sich aus der Bindungsenergie der Matrix (CSH-Phasen) ΔW_{csh} und aus den an Porenwasser ΔW_{pw} und Zuschlägen ΔW_{zu} geleisteten Volumenarbeiten zusammen:

$$\Delta W_{irr} = \Delta W_{csh} + \Delta W_{zu} + \Delta W_{pw} \quad (21)$$

Die an Porenwasser und Zuschlägen geleistete Volumenarbeit ist im Material elastisch gespeichert und wirkt der Bindungsenergie der Matrix entgegen. Das Porenwasser gerät dadurch unter einen Kapillardruck, dessen Wert nach oben hin durch die Porengröße begrenzt wird. Die elastisch gespeicherten Volumenarbeiten bilden sozusagen einen Eigenspannungszustand. Verdunstet z. B. das Porenwasser infolge Zufuhr von Wärmeenergie, so lagert sich die Porenwasserenergie als Eigenspannungszustand in das Material um und belastet es. Dadurch wird die Bindungsenergie der Matrix und der Zuschlagstoffe zusätzlich erhöht, und die Festigkeit steigt. Gleichzeitig verformt sich das Material infolge allseitiger Kompression. Dieser Verformungsvorgang wird als Trocknungsschwinden bezeichnet. Auch die Festigkeitszunahme ist bei Beton als Festigkeitssprung nach dem Ende der Feuchtlagerung von Proben bekannt.

Die Festigkeit eines Verbundmaterials wird stark von derjenigen der Matrix bestimmt. Mit zunehmenden Matrixfestigkeiten und damit steigenden Verbundspannungen werden immer mehr die Zuschläge am Tragvermögen beteiligt. Die zeitliche Festigkeitsentwicklung eines Verbundmaterials wird daher primär durch die Zunahme der Verbundspannungen der Matrix bestimmt.

Einer der stärksten Einflußfaktoren für die Festigkeit hydraulischer Verbundmaterialien ist das Verhältnis von Wasser zu Bindemittel (*W/Z*-Wert). Je höher die Volumenarbeit am Porenwasser und den Zuschlägen wird, umso geringer muß die für die CSH-Matrix verbleibende Bindungsenergie werden. Die Volumenarbeit am Zuschlag ist über dessen Kompressionsmodul relativ genau berechenbar. Aus Gl. (21) erkennt man den gravierenden Einfluß, den die Porenwasserenergie für die Festigkeitsbildung hydraulischer Verbundmaterialien haben muß. Je größer das Porenvolumen wird, umso höher werden die darin gespeicherten Porenwasserenergien, die sich als Verlustanteile für die Bindungsenergie der CSH-Matrix äußern.

Betrachten wir in Bild 13 die Volumenänderungen in einer Zementsteinmatrix, die sich während der Reaktion er-

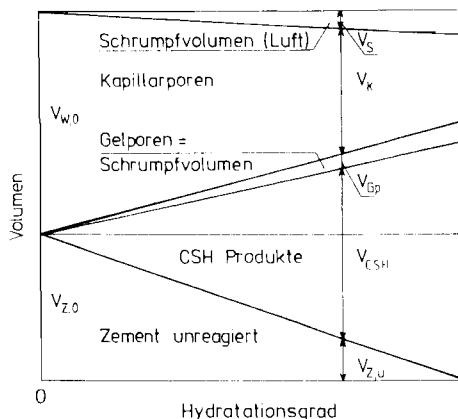


Bild 13. Volumenänderungen im Zementstein

geben. Unter der Annahme linearer Volumenänderungen je Hydratationsschritt dz nehmen die Volumina von Kapillarwasser und unreaktiertem Zement linear ab und diejenigen von Zementstein (CSH-Phasen) entsprechend zu. Der Kapillarporenraum wird durch den zunehmenden Zementstein immer weiter verkleinert und verdichtet, der Gelporenraum wächst kontinuierlich an. Es ändert sich somit laufend die Porengrößenverteilung im Zementstein.

Um die Porenwasserenergie ΔW_{pw} zu beschreiben, benötigt man die Verteilungsfunktion der Porengrößen. Dies ist bisher nur durch Modellansätze möglich, die von gemessenen Porenverteilungen ausgehen. Gl. (21) teilt sich damit in bekannte und unbekannte Energieterme:

$$\Delta W_{wr} - \Delta W_{pw} = \Delta W_{esh} + \Delta W_{zu}. \quad (22)$$

Die in Gl. (22) unbekanntenen Energieterme für die CSH-Matrix und die Zuschläge unterliegen demselben allseitigen Bindungsdruck p_B . Bei Kenntnis der Steifigkeiten (K -Modul) von Zementstein und Zuschlägen läßt sich der Bindungsdruck unter Anwendung der Verbundtheorie von Eshelby berechnen. Der Bindungsdruck p_B kann als allseitige Zugfestigkeit im Material angesehen werden. Unter Anwendung der Mohr-Coulombschen Bruchtheorie kann damit eine Material-Druckfestigkeit berechnet werden [2].

6 Zusammenfassung

Hydraulische Reaktionen verlaufen – so, wie sämtliche freiwillig ablaufenden chemischen Reaktionen – von einem energetischen Ungleichgewicht zu einem Gleichgewichtszustand. Dabei wird die für die Reaktion verfügbare freie Energie in Wärmeenergie und Volumenarbeit umgewandelt. Bei exothermen Reaktionen verbleibt die Volumenarbeit als Bindungsenergie im System, während die Wärmeenergie an die Umgebung abgegeben wird. Für endotherme Reaktionen gilt dies umgekehrt. Eine Zunahme von Festigkeit bzw. von Bruchenergie während der Reaktion kann nur aus den im reagierenden System verbleibenden Energieanteilen resultieren.

Anhand bekannter stöchiometrischer Reaktionsgleichungen lassen sich diese Energieprinzipien für hydraulische Reaktionen aufzeigen. Hydraulische Reaktionen weisen immer exotherme Wärmeabgaben verbunden mit Volumenverringerungen (Schrumpfen) auf. Kinetische Messungen der Hydratation können kalorimetrisch oder volumetrisch erfolgen. Als Reaktionsmechanismus der Hydratation bestätigt sich die Le Chateliersche Lösungstheorie. Danach tritt zuerst

eine Lösungsperiode mit nachfolgender Kristallisation auf. Der Lösungsvorgang wird durch eine Volumenquellung begleitet, die endotherm verläuft. Der zweifache Phasenübergang im Dissoziations-Kristallisationsprozeß bestimmt die Dauer der Ruheperiode.

Die hydraulische Erhärtung wird durch die im reagierenden System auftretenden Bindungsdrücke bestimmt. Diese lassen sich aus den gemessenen Schrumpfvolumen unter gewissen Annahmen berechnen. Der Ansatz eines konstanten Kompressionsmoduls wird der Realität nur in erster Näherung gerecht. Er führt jedoch zu qualitativ richtigen Ergebnissen, wonach sich Festigkeiten als quadratische Funktionen der Schrumpfvolumen bzw. des Hydratationsgrades ergeben. Nicht reagierende Füllstoffe wie Zuschläge und Porenwasser sind von der reagierenden Matrix umschlossen und gelangen ebenfalls unter den Bindungsdruck. Dadurch ergeben sich im Kapillarwasser Porendrücke deren Betrag durch die Porengröße bestimmt wird. Die an Zuschlägen und Porenwasser verrichtete Volumenarbeit wirkt der Bindungsenergie der Matrix entgegen. Für die Abschätzung der Porenwasserenergie müssen Annahmen über die Porengrößenverteilung getroffen werden. So ermittelte Modellfestigkeiten weisen gute Übereinstimmung in ihrer zeitlichen Entwicklung zu gemessenen Werten auf. Es wird damit eine direkte Anbindung einer Modellfestigkeit an die gemessenen Schrumpfvolumina der hydraulischen Reaktion erreicht.

Literatur

1. Verbeck, G. J.; Helmuth, R. A.: Structures and physical properties of cement pastes. Proc. 5th Int. Congr. Chemistry of Cement, Tokyo: Vol. 3 (1968) 1–32
2. Paulini, P.: Kinetik der Zementhydratation und ihr Einfluß auf die Festigkeit von Beton im jungen Alter. Dissertation, Univ. Innsbruck, 1988
3. Salmang, H.; Scholze, H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, 5. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1968
4. Jewstropjew, K. S.; Toropow, N. A.: Einführung in die Silikatchemie. Wiesbaden: Bauverlag 1958
5. Lea, F. M.: Chemistry of cement and concrete. London: Arnold 1970
6. Glansdorff, P.; Prigogine, I.: Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. London: Wiley 1971
7. Paulini, P.: Kinetische Reaktionsmessungen der Zementhydratation mit dem Tauchwägevorfahren. Zement-Kalk-Gips 10 (1988) 525–531
8. Laidler, K. J.; Meiser, J. H.: Physical chemistry. Menlo Park: Cummings 1982

Kurze Technische Berichte

Der Einfluß einer Längzugkraft auf die Schubtragfähigkeit von Stahlbetonbauteilen ohne Schubbewehrung

Im Sommer 1955 kam es zum Teileinsturz des Wilkins Air Force Depot Warehouse in Shelby, Ohio; er war auf das Versagen eines auf Schub und Längszug beanspruchten Stahlbetonbauteils ohne Schubbewehrung zurückzuführen und führte im ACI Building Code zu einer empfindlichen Verschärfung der diesbezüglichen Bemessungsregeln. Sowohl die damals neu eingeführten Bestimmungen als auch die zwischenzeitlich erfolgten Normenänderungen erfassen zwar den degressiven Einfluß einer Längzugkraft auf die Schubtragfähigkeit von Stahlbetonbau-

teilen, lassen jedoch den traglaststeigernden Einfluß der Längsbewehrung außer acht, so daß sich für kombinierte Beanspruchungen aus Schub und Längszug ein zu konservatives Bemessungsniveau ergibt.

Das in einer Reihe von Versuchen beobachtete Tragverhalten eines durch Schub und Längszug beanspruchten Stahlbetonbauteils kann anhand der „Modified Compression Field Theory“ rechnerisch beschrieben und der günstige Einfluß der Längsbewehrung auf die Schubtragfähigkeit von Stahlbetonbauteilen