

Kinetische Reaktionsmessungen der Zementhydratation mit dem Tauchwägeverfahren

Kinetic reaction measurements in cement hydration with the immersion weighing method

Mesures des réactions cinétiques de l'hydratation du ciment par le procédé par pesage en immersion

Von P. Paulini, Innsbruck/Österreich

Zusammenfassung

Eine Reihe von Bauverfahren erfordern kinetische Messungen der Zementhydratation. In diesem Beitrag werden die physikalischen Grundlagen kinetischer Messungen an Zement kurz erläutert. Weiters wird das Tauchwägeverfahren als relativ einfaches und genaues Meßverfahren vorgestellt sowie damit gewonnene Reaktionskurven diskutiert. Die Interpretation des Reaktionsverlaufs von Zement in der Anfangsphase führt zu einem erweiterten Verständnis der Ruheperiode. Danach bestimmen die Lösungsdrücke der Zementsolvation die Dauer der Ruheperiode. Festigkeitsbildung beginnt mit dem Auftreten von Volumenverringeringen (Schrumpfen). Das Tauchwägeverfahren ist sowohl mit Zement als auch mit Frischmörtel bzw. Frischbetonproben durchführbar.

Summary

(Complete English translation in ZKG 12/1988, Edition B)

A number of construction techniques require kinetic measurements of the hydration of cement. The physical principles of kinetic measurements on cement are briefly explained in this article. Furthermore, the immersion weighing method is introduced as a relatively simple and accurate method of measurement, and reaction curves determined in this way are discussed. The interpretation of the reaction behaviour of cement in the initial phase yields a fuller understanding of the dormant period. It appears that the solution pressures of the cement solvation determine the length of the dormant period. Strength development begins with the occurrence of volume reductions (chemical shrinkage). The immersion weighing method can be applied both with cement and with fresh mortar or fresh concrete samples.

Résumé

Une série de procédés de construction exige des mesures cinétiques de l'hydratation du ciment. Dans cet article, les fondements physiques de ces dernières sur le ciment sont brièvement expliqués. Ensuite est présenté le procédé par pesage en immersion comme procédé relativement simple et précis; les courbes de réaction obtenues sont discutées. L'interprétation du déroulement de la réaction du ciment dans la phase initiale conduit à une compréhension étendue de la période dormante. D'après cela les pressions de solution de la solvation du ciment déterminent la durée de la période de repos. La formation de la résistance commence avec l'apparition des réductions de volume (retrait chimique). Le procédé de pesage par immersion est effectuable avec des échantillons de ciment et de mortier de frais, ou de béton frais.

1. Einführung

Reaktionsmessungen haben für chemische Vorgänge eine außerordentliche Bedeutung, da sie Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit und den Grad der abgelaufenen Reaktion ermöglichen. Im Bauwesen spielt die Zementhydratation eine grundlegende Rolle, und es haben sich eine Reihe von Verfahren entwickelt, die auf der gezielten Beeinflussung des Erhärtungsvorganges der Zementreaktion mit Wasser beruhen (z.B. thermische und chemische Erhärtungsbeschleunigung, Autoklavverfahren etc.). Spezielle Bauverfahren benötigen ausreichende Festigkeiten nach wenigen Stunden (Gleitschalungsbau, Tunnelbau) bis zu Minuten nach der Wasserzugabe (Spritzbeton). Umgekehrt sucht man bei zementgebundenen Saniermörteln eine ausreichend lange Nachbearbeitungszeit zu erreichen, weshalb eher langsamer reagierende Zemente eingesetzt werden. Für die Baupraxis besteht deshalb in vielen Bereichen die Notwendigkeit, den Reaktionsverlauf von Zement zu messen.

In der Literatur sind eine Reihe unterschiedlicher Verfahren zur Bestimmung des Hydratationsverlaufs von Zement bekannt¹⁾. In Tabelle 1 wurden die gängigen Meßverfahren angeführt. Dabei wurde unterschieden in direkte Verfahren,

die kontinuierlich während der Reaktion durchgeführt werden können, und in indirekte Verfahren, die einen präparativen Aufwand erfordern und damit diskrete Messungen liefern.

Die meisten dieser Verfahren benötigen einen größeren Meßgeräteaufwand und werden deshalb vorwiegend in Forschungslabors angewandt. Daneben gibt es auch einige einfachere Verfahren wie Festigkeitsbestimmung, Pull-out Tests, Eindringverfahren oder Temperaturmessungen, die auch oft auf Baustellen Anwendung finden. Baustellenmessungen sind jedoch stärkeren äußeren Schwankungen unterworfen (Klima, Qualität) und liefern meist nicht ausreichend genaue Ergebnisse. Zur Beurteilung einzelner Parameter, wie z.B. Temperatur oder Zusatzmitteldosierung auf den Reaktionsverlauf von Zement, bestünde deshalb für bauüberwachende Labors durchaus der Bedarf eines einfach zu handhabenden und genauen Meßverfahrens. Ein derartiges Meßverfahren, basierend auf dem Tauchwägeprinzip, soll im folgenden vorgestellt werden. Das Verfahren ist in²⁾ beschrieben und wird seit ca. 4 Jahren angewandt.

TABELLE 1

Verfahren zum Messen des Hydratationsverlaufs von Zement

Methods for measuring the hydration behaviour of cement

Direkte Verfahren	Indirekte Verfahren
Kalorimetrische Verfahren (IT)	Thermoanalyseverfahren (TW)
Volumetrische Verfahren (IV)	Röntgendiffraktom. (In unhy. Zement)
	Elektronenmikroskopie (In CSH)
	Naßchemische Verfahren (In CSH)
	Porosimetrie (Pr)
	BET-Methoden (spez. Oberfläche)
	dyn. E. Modulmessung (E. dyn)

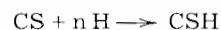
2. Physikalische Grundlagen

Die in Tabelle 1 angeführten Verfahren liefern Meßwerte, die folgenden Gruppen zugeordnet werden können:

- chemische Kennwerte,
- Strukturkennwerte,
- energetische Kennwerte.

Im weiteren soll der Zusammenhang dieser Kennwerte zum Hydratationsgrad beschrieben werden.

Die chemische Reaktion zwischen Zement und Wasser kann symbolisch wie folgt beschrieben werden:



Dabei werden die chemischen Konzentrationen der Ausgangsstoffe zunehmend abgebaut und diejenigen der Reaktionsprodukte (CSH-Gel) aufgebaut. Diese Konzentrationsänderungen können durch einige der in Tabelle 1 angeführten Verfahren gemessen werden. Bei vollständiger Reaktion wird der Zement (CS) völlig abgebaut und zusammen mit dem gebundenen Wasser (H) in Zementstein umgewandelt sein. Der Hydratationsgrad wird als Anteil der chemischen Umsetzung zur vollständigen Umsetzung definiert.

Mit laufender Reaktion wird sich zunehmend Zementstein (CSH-Gel) im reagierenden System bilden und somit ein Gefüge aufgebaut. Nach Powers und Brownard³¹ ergeben sich je Reaktionsschritt $d\alpha$ gleiche Massen- und Volumenänderungen. Die Volumenverhältnisse im Zementstein, abhängig vom Hydratationsgrad α , sind in Bild 1 gezeigt.

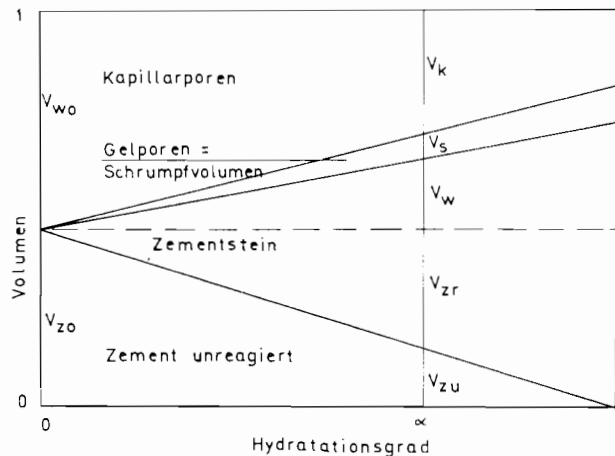


Bild 1: Volumenverhältnisse im Zementstein (w/z = 0.40)
Volume proportions in hardened cement paste (water/cement ratio = 0.40)

Der Kapillarporenraum wird daher linear mit zunehmendem Hydratationsgrad reduziert³¹. Der Hydratationsgrad kann bei Messungen des Porenvolumens als Verhältnis der Volumenänderung der Kapillarporosität zur maximal möglichen Kapillarporenänderung ausgedrückt werden.

Energiebetrachtungen bei chemischen Reaktionen werden meist über den 2. Hauptsatz der Thermodynamik geführt, der besagt, daß die Entropie während der Reaktion nur zunehmen kann:

$$\Delta S \geq 0 \quad (1)$$

Dabei verläuft die Reaktion derart, daß freie Energie (Helmholtz' Energie) und freie Enthalpie (Gibbs' Energie) verbraucht werden:

$$\Delta F \leq 0 \quad (2)$$

$$\Delta G \leq 0 \quad (3)$$

Betrachtet man das reagierende System Zement + Wasser als abgeschlossenes System, so läßt sich zeigen²⁹, daß die Entropieänderung in der Form

$$\Delta S = \frac{1}{T} (\Delta Q_R + \Delta W_{irr}) \quad (4)$$

beschrieben werden kann. Darin bedeutet ΔQ_R den Reaktionswärmeanteil, der sich als freigesetzte exotherme Energie für das System mit negativem Vorzeichen ergibt. Damit Gl. (1) erfüllt wird, muß die irreversible Volumenarbeit ΔW_{irr} positiv und absolut größer als die Reaktionswärme werden:

$$\Delta Q_{R, exoth.} < 0 < \Delta W_{irr} \quad (5a)$$

Für endotherme Reaktionen gilt analog:

$$\Delta W_{irr} < 0 < \Delta Q_{R, endoth.} \quad (5b)$$

Man erkennt, daß ΔQ_R und ΔW_{irr} entgegengesetzt gerichtete Energiegrößen darstellen, die versuchen, die Entropiezunahme zu minimieren. Dieses Prinzip wird als Le Chatelier'sches Prinzip der Flucht aus dem Zwang bezeichnet und besitzt für physikalisch-chemische Reaktionen eine fundamentale Bedeutung.

Gleichung (4) gilt auch für differentielle Änderungen. Die Kinetik einer chemischen Reaktion kann daher entweder

durch die Messung von Reaktionswärmen oder von Volumenarbeiten aufgezeichnet werden. Bisherige direkte Meßverfahren der Reaktionskinetik von Zement bedienten sich hauptsächlich kalorimetrischer Verfahren. Dabei liefern konduktionskalorimetrische Messungen die in der Praxis brauchbarsten Reaktionsverläufe. Ein für Zement typischer Verlauf dieser Meßmethode samt der Einteilung in Reaktionszustände gibt Bild 2 wieder.

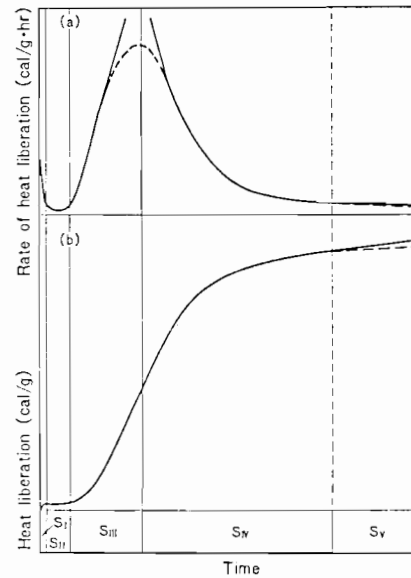


Bild 2: Wärmefreisetzung im Konduktionskalorimeter nach Kondo und Ueda¹³

Heat release in the conduction calorimeter according to Kondo and Ueda¹³

S_I Anfangsreaktion	S_I initial reaction
S_{II} Ruheperiode	S_{II} dormant period
S_{III} Beschleunigungsphase	S_{III} acceleration period
S_{IV} Abklingphase	S_{IV} decay period
S_V Auslaufende Reaktion	S_V terminal reaction

Kalorimetrische Verfahren messen meist nicht direkt eine Energieänderung, sondern eine Temperaturänderung. Um die Wärmeenergie auszudrücken, muß zunächst die Wärmekapazität des Kalorimeters C_K bestimmt werden. Außerdem muß eine Annahme über die Wärmekapazität C_S im reagierenden System Zement + Wasser getroffen werden. Die Temperaturabhängigkeit von C_S wird oft über eine Potenzreihe der Form

$$C_S(T) = a + bT + cT^{-2} \quad (6)$$

beschrieben. Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der sich ändernden Struktur im reagierenden System bleibt damit jedoch unberücksichtigt. Die Reaktionswärme wird durch das Integral

$$\Delta Q_R = C_K(T_1 - T_0) + \int_{T_0}^{T_1} C_S(T) dT \quad (7)$$

bestimmt. Der Hydratationsgrad α kann als Verhältnis der Reaktionswärme zur maximalen Hydratationswärme bei voller Reaktion ausgedrückt werden:

$$\alpha = \frac{Q_R}{\max Q_{Hy}} \quad (8)$$

Hydratationswärmen von ASTM Typ I-IV Zementen, sowie von Klinkerphasen bei vollständiger Reaktion sind bei Lea³¹ angegeben und in Tabelle 2 aufgeführt.

Der Reaktionswärme entgegengesetzt wirkt die irreversible Volumenarbeit ΔW_{irr} . Chemische Reaktionen bedingen

TABELLE 2

Hydratationswärmen nach Lea³¹

Heat of hydration values according to Lea³¹

Klinker Phasen	Q_{Hy}		Zement ASTM	Q_{Hy}	
	cal/g	J/g		cal/g	J/g
C_3S	117	490	Typ I	118	494
C_2S	53	222	Typ II	101	423
C_3A	328	1373	Typ III	121	507
C_4AF	111	465	Typ IV	87	364

nicht nur Änderungen der freien Energietermine, sondern auch der Bindungsenergien. Diese führen zu Änderungen der Bindungsdrücke und der Ionen-Gitterabstände. Volumenänderungen bei chemischen Reaktionen (Schrumpfen, Quellen) sind deshalb ursächliche Erscheinungen der Energieumlagerungen zwischen freien und Bindungsenergien.

Irreversible Volumenarbeiten lassen sich durch ein Integral der Form

$$\Delta W_{\text{irr}} = - \int_{V_0}^{V_1} p_{\text{irr}}(V) dV = \int_{p_0}^{p_1} V_{\text{irr}}(p) dp \quad (9)$$

beschreiben. Mißt man z.B. die Volumenänderung dV , so muß der Druck p_{irr} als Funktion vom Volumen ausgedrückt werden. Für den Energieausdruck ΔW_{irr} erhält man damit eine analoge Beziehung, wie sie Gl. (7) für die Reaktionswärme darstellt.

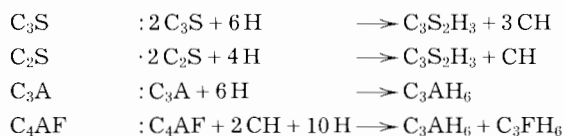
Volumenmessungen zur Aufzeichnung der Kinetik der Zementreaktion sind seit den Schrumpfvolumenmessungen von Czernin häufig und mit unterschiedlichen Meßverfahren durchgeführt worden. Sie lieferten jedoch oft nicht dieselbe Meßgenauigkeit wie kalorimetrische Messungen. Neuere Meßergebnisse bestätigen jedoch die Anwendbarkeit von Volumenmessungen zur genauen kinetischen Aufnahme der Zementreaktion^{2, 6, 7)}. Im weiteren sollen deshalb die Grundlagen und einige Ergebnisse dieser Meßmethode vorgestellt werden.

TABELLE 3
Volumenverhältnisse der C₃S-Reaktion
Volume proportions of the C₃S reaction

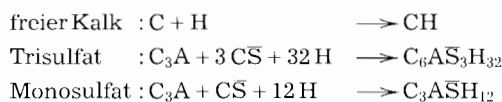
Chem. Verbindung	Molmasse g/mol	Masse- anteil	Dichte- g/cm ³	Molvol. cm ³ /mol	Volumen- anteil
C ₃ S					
2(3CaO · SiO ₂)	456.6460	0.8086	3.1300	145.8933	0.5740
6(H ₂ O)	108.0918	0.1914	0.9982	108.2867	0.4260
Ausgangsprodukt	564.7378	1.0000	2.2218	254.1800	1.0000
3CaO · 2SiO ₂ · 3H ₂ O	342.4538	0.6064	2.6300	130.2106	0.5664
3(Ca(OH) ₂)	222.2841	0.3936	2.2300	99.6790	0.4336
Reaktionsprodukt	564.7379	1.0000	2.4566	229.8895	1.000
			V _s =	-24.2905	
W/F =	0.2367		V _s /V _a =	-0.0956	
V _w /V _f =	0.7422		V _s /V _f =	-0.1665	
V _{cs} =	-0.0532		V _s /V _w =	0.2243	

3. Volumenänderungen der Zementhydratation

Portlandzement besteht aus unterschiedlichen Klinkerphasen, die nach folgenden symbolischen Reaktionsgleichungen mit Wasser reagieren:



Weitere, oft spontan in der Anfangsphase der Zementhydratation ablaufende Reaktionen sind:



Sämtliche der hier angeführten Reaktionen weisen tendenziell das gleiche volumetrische Verhalten auf. Betrachtet man das Volumen von Ausgangs- und Reaktionsprodukten, so stellt man fest, daß die Reaktionsprodukte jeweils das kleinere Volumen als die Ausgangsprodukte besitzen. Tabelle 3 zeigt dies exemplarisch für die C₃S-Reaktion. Die in Tabelle 3 eingesetzten Dichten wurden aus Lea⁵⁾ entnommen.

Das Schrumpfvolumen V_s ergibt sich als Differenz des Molvolumens der Reaktionsprodukte und der Ausgangsprodukte immer negativ. Dies bedeutet, daß im CSH-Gel die höheren Bindungsenergien als in den Ausgangsprodukten vorliegen.

In Tabelle 3 wurden weiters einige Volumenverhältnisse des Schrumpfvolumens zum Ausgangsvolumen, zum Feststoffvolumen und zum Wasservolumen gebildet. Ein oft interessierender Wert stellt das Massenverhältnis von Wasser zu Feststoff W/F dar. Der Wert V_{cs} stellt das auf Feststoffmasse bezogene Schrumpfvolumen in cm³/g dar.

Führt man diese Berechnungen für sämtliche Klinkerphasen durch, so lassen sich für einen gegebenen Zement mit bekannten Phasenanteilen spezifische Kennwerte ermitteln:

$$F_s = -0.2243 C_3S - 0.1909 C_2S - 0.4455 C_3A - 0.3071 C_4AF \quad (10)$$

$$F_{wv} = 0.7422 C_3S + 0.6874 C_2S + 1.2023 C_3A + 1.3754 C_4AF \quad (11)$$

$$F_{wm} = 0.2367 C_3S + 0.2092 C_2S + 0.4000 C_3A + 0.3619 C_4AF \quad (12)$$

$$F_{cs} = -0.1665 C_3S - 0.1312 C_2S - 0.5356 C_3A - 0.4224 C_4AF \quad (13)$$

$$V_{cs}^{\wedge} = -0.0532 C_3S - 0.0400 C_2S - 0.1785 C_3A - 0.1113 C_4AF \quad (14)$$

Die Gleichungen (10–14) stellen derartige Zementkennwerte dar. Darin bedeuten:

F_s = volumetrischer Anteil des Schrumpfvolumens V_s/V_a

F_{wv} = volumetrischer Wasseranspruchsfaktor V_w/V_f

F_{wm} = massebezogener Wasseranspruchsfaktor W/F

F_{cs} = volumetrischer Schrumpffaktor V_s/V_f

V_{cs}[∧] = massebezogener Schrumpffaktor V_s/F (cm³/g)

Für einige amerikanische Zementarten wurden diese Kennwerte ermittelt, und sind in Tabelle 4 angegeben. Dabei wurden die auf 100 % fehlenden Anteile mit einer um 30 % verminderten Reaktivität angesetzt.

Ähnliche Werte des Wasseranspruchs und des Schrumpfvolumens werden auch von anderen Autoren berichtet (z.B.³⁾. Mit F_{wv} und F_{cs} lassen sich die in Bild 1 angegebenen Volumenverhältnisse einfach ausdrücken. Führt man eine Schrumpfvolumenmessung durch, so kann der Hydratationsgrad durch

$$\alpha(t) = \frac{V_{cs}(t)}{V_{cs}^{\wedge}} \quad (15)$$

beschrieben werden.

TABELLE 4
Zementkennwerte
Characteristic values of cements

ASTM	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Ges.	F _s	F _{wv}	F _{wm}	F _{cs}	V _{cs}
	%	%	%	%	%					cm ³ /g
Type I	49	25	12	8	94	-0.246	0.825	0.256	-0.203	-0.650
Type II	46	29	6	12	93	-0.234	0.819	0.249	-0.191	-0.608
Type III	56	15	12	8	91	-0.248	0.827	0.258	-0.205	-0.669
Type IV	30	46	5	13	94	-0.227	0.812	0.245	-0.185	-0.577
Type V	43	36	4	12	95	-0.228	0.808	0.245	-0.184	-0.578

4. Das Tauchwägevverfahren

Die Bestimmung von Volumen bzw. Dichten mittels Tauchwägevverfahren erfolgt nach dem Archimedischen Prinzip. Damit lassen sich natürlich auch Volumenänderungen der Zementstein- bzw. Betonhärtung messen. Seit der Entwicklung digitaler Waagen mit Datenausgang bietet sich deshalb eine Gerätekonzeption PC-Rechner-Waage zur automatischen Erfassung der Zementreaktion an. Anwendungen des Tauchwägevverfahrens auf Zementreaktionen erfolgten bereits durch Geiker-Knudsen⁷⁾ und Raffle⁶⁾.

Der prinzipielle Versuchsaufbau der Tauchwägung wird wie in Bild 3 dargestellt gewählt.

Das Tauchwägebekken wird in ein äußeres, temperaturregeliertes Wasserbad und ein inneres, beruhigtes Wasserbad unterteilt. Beide Wasserbäder stehen über eine Mantelöffnung geringen Querschnitts im inneren Behälter miteinander in Verbindung. Der gemeinsame Wasserspiegel wird auf

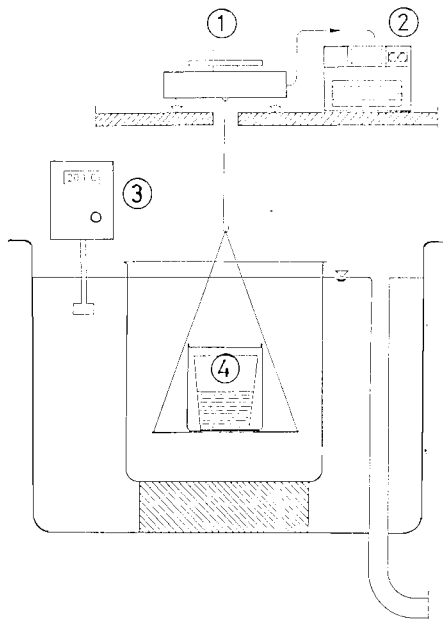


Bild 3: Tauchwägewerfahren zum Erfassen der Zementhydratation

Immersion weighing method for the determination of cement hydration

- | | |
|------------------|---------------------|
| 1 Waage | 1 weighing machine |
| 2 Datenerfassung | 2 data logging unit |
| 3 Thermostat | 3 thermostat |
| 4 Probenbehälter | 4 sample holder |

einem gleichbleibendem Niveau konstant gehalten. Die Waagenabhängung taucht in das innere Wasserbad, wodurch eine Beeinflussung der Wägung durch Wellenbewegungen der Umwälzpumpe ausgeschaltet wird. Das Probenmaterial befindet sich in einem Plastikbehälter, der seinerseits durch einen Behälter vom inneren Wasserbad getrennt ist. Im Deckel dieses Umschließungsbehälters befindet sich eine kleine Öffnung, so daß das Tauchwägewerprinzip gewährleistet bleibt, ein freier Massenaustausch zum inneren Wasserbad hin jedoch behindert wird. Damit soll erreicht werden, daß eine stärkere Dichteänderung des Wägemediums während der Reaktion nach Möglichkeit vermieden wird. Versuche mit einer Plastik-Folienabdeckung des Probenbehälters haben sich nicht bewährt. Eine Dichtbeeinflussung des Wägemediums infolge Temperatur wird durch Verwendung eines Thermostaten bei konstanter Temperaturregelung im äußeren Wasserbad weitgehend ausgeschlossen. Eine Dichteänderung infolge Diffusion der Lösungsprodukte durch die Deckelöffnung ergibt vernachlässigbare Werte, hängt aber letztlich von den gewählten Volumen- bzw. Massenverhältnissen der Versuchsanordnung ab.

Das Einsetzen des Wägebekälters in die Waagenabhängung muß unter Wasser sowie unter Vermeidung von Lufteinschlüssen im Behälter erfolgen. Bis zur Beruhigung und zur Einstellung des Wasserspiegels auf sein Niveau vergeht noch eine Zeitspanne. Dadurch sind erste Messungen erst nach 1 bis 2 Minuten nach Wasserzugabe und Mischung erzielbar. Die Meßwerte werden durch eine digitale Waage (Meßbereich 0,001 g) aufgenommen und über eine Datenleitung an einen Kleinrechner übergeben. Die Häufigkeit der Meßwertaufnahme kann softwaremäßig eingestellt werden und erfolgt hier in logarithmisch konstanten Zeitschritten. Die Auswertung der Meßwerte wird mit einem Spreadsheet-Programm an einem PC-Rechner durchgeführt. Der gesamte Geräteaufwand der Tauchwägung ist relativ gering, wobei am Institut für Baustofflehre und Materialprüfung der Universität Innsbruck folgende Geräte benutzt werden:

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| – Waage | Mettler PE 360 |
| – Thermostat | Braun Thermomix 1442D |
| – Datenerfassung | Epson HX-20 |
| – Datenauswertung | IBM-PC kompatibler Rechner. |

Als Probematerial können sowohl Zementleimproben wie auch Mörtel- und Betonproben benutzt werden. Zementleimproben werden mit Zementmengen von 20–50 g durchgeführt. Das Zementgewicht wird direkt gewogen, mit dem Anmachwasser (W/Z meist 0,40, mit oder ohne Zusatzmittel) gemischt und eingesetzt. Bei Mörtel- bzw. Betonproben ist auf eine genügende Probenmenge zu achten, so daß die Rückrechnung auf die Zementmenge in der Probe, je nach Waagengenauigkeit, eine noch hinreichende Meßgenauigkeit liefert.

Insgesamt gesehen ist das Tauchwägewerfahren, verglichen mit kalorimetrischen Verfahren, sehr stabil. Im verwendeten Temperaturbereich bis zu 40°C sind digitale Waagen temperaturkompensiert. Signifikante Nullpunktsdriften bei Messungen über Zeiträume bis zu 7 Tagen konnten nicht beobachtet werden. Der Waagenhersteller gibt als Maximalwert der Nullpunktsdrift unter sich ändernden Klimabedingungen 20 Digit über 10 Tage an. Rechnet man wegen konstanter Klimabedingungen mit dem halben Wert, so entspricht dies bei einer Einwaage von 20 g Zement einer Meßgenauigkeit von ca. 1%, bezogen auf die aufgenommene Gewichtsänderung der Tauchwägung. Eine konstante Einstellung des Wasserspiegelniveaus sowie der Temperatur des äußeren Wasserbades ist ebenfalls relativ einfach erreichbar. Somit sind die Voraussetzungen für reproduzierbare Versuche weitgehend gegeben.

Die Auswertung kinetischer Messungen mit dem Tauchwägewerfahren gestaltet sich recht einfach. Dazu werden folgende Bezeichnungen verwendet:

- Z Zementmasse
- $W = W_n$ Masse des chemisch gebundenen Wassers
- G Masse der Tauchwägungsprobe
- V_z Volumen des Zements
- V_w Volumen des Hydratwassers vor der chemischen Bindung
- V_{wn} Volumen des Hydratwassers nach der chemischen Bindung
- V_s Schrumpfvolumen
- V_{cs} chemisches Schrumpfvolumen bezogen auf die Zementmasse
- ρ_z Dichte des Zements
- ρ_w Dichte des Wassers vor der chemischen Bindung

Das Gewicht der Tauchwägung ergibt sich nach dem Archimedisches Prinzip zu

$$G = (Z + W_n) - (V_z + V_{wn}) \rho_w \quad (16)$$

mit
$$V_{wn} = V_w - V_s \quad (17a)$$

Mit dem volumetrischen Schrumpffaktor F_s

$$F_s = \frac{V_s}{V_w} \quad (18)$$

schreibt sich (17a) in der Form

$$V_{wn} = V_w (1 - F_s) \quad (17b)$$

Ersetzt man in (16) die Gewichtsgrößen durch

$$Z = V_z \rho_z \quad (19)$$

und

$$W_n = W = V_w \rho_w \quad (20)$$

so erhält man mit (17b)

$$G = V_z (\rho_z - \rho_w) + V_w F_s \rho_w \quad (21)$$

Betrachtet man einen isothermen stationären Zustand, so bildet das zur Hydratation benötigte Wasser V_w die einzige zeitabhängige Größe der rechten Seite von (21). Durch Differentiation nach der Zeit erhält man aus (21) mit (18)

$$\frac{dG}{dt} = \frac{d(V_w F_s)}{dt} \rho_w = \rho_w \frac{dV_s}{dt} \quad (22)$$

Durch Integration von (22) gewinnt man weiter

$$\Delta G = \rho_w \Delta V_s \quad (23)$$

oder

$$G(t) = \rho_w V_s(t) + G_0 \quad (24)$$

Das Schrumpfvolumen ergibt sich daraus als

$$V_s(t) = \frac{G(t) - G_0}{\rho_w} = \frac{\Delta G_0(t)}{\rho_w} \quad (25)$$

und bezogen auf Zementmasse

$$V_{cs}(t) = \frac{\Delta G_0(t)}{Z \rho_w} \quad (26)$$

Das an sich negative Schrumpfvolumen V_{cs} wird hier mit einem positiven Vorzeichen eingeführt. Dies vor allem, um zu gängigen Darstellungen der Reaktionskurven zu gelangen. Einer Gewichtszunahme der Tauchwägung entspricht daher eine Volumenverringerung bzw. eine insgesamt Dichtezunahme. Die Gewichtsänderung der Tauchwägung ist proportional der Änderung des chemischen Schrumpfvolumens und damit der Menge des gebundenen Wassers W_n .

5. Meßergebnisse

Aus bisher über 200 durchgeführten Messungen sollen hier einige typische Reaktionsverläufe gezeigt werden. Bei den dargestellten Reaktionskurven handelt es sich um V_{cs} -Zeitdiagramme. Positive V_{cs} -Werte bedeuten Schrumpfvolumina, negative Werte bedeuten Quellvolumina. Die Reaktionen wurden isotherm, und, so nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt. Die Messungen erfolgten in logarithmisch konstanten Zeitschritten und über mittlere Zeiträume von 2–3 Tagen.

Bild 4 zeigt einen typischen Reaktionsverlauf eines PZ 35F. Nach einer kurzen Anfangsreaktion S_I stellt sich die Ruheperiode S_{II} ein. Nach ca. 6 Stunden folgt die Beschleunigungsphase S_{III} mit einer maximalen Reaktionsrate bei ca. 14 Stunden. Darauf folgen die Abklingphase S_{IV} und, nicht mehr aufgenommen, die auslaufende Reaktion S_V . Bild 5 stellt den Verlauf der durch numerisches Differenzieren gewonnenen Reaktionsraten dV_{cs}/dt dar.

Im Tauchwägetverfahren ermittelte Reaktionsverläufe unterscheiden sich vorwiegend durch die Art ihrer Anfangsreaktion. Bild 6 stellt die Bandbreite bisher gemessener Anfangsreaktionen von Zement dar und gibt den Versuch einer Typeneinteilung wieder.

Charakterisiert man die einzelnen Reaktionstypen, so gelangt man zu folgender Beschreibung:

- Typ H: hohe Anfangsreaktion wurde ausschließlich mit Reaktionsbeschleunigern (BE-Mitteln) erreicht.
- Typ L: leichte Anfangsreaktion wurde an schneller reagierenden Zementtypen festgestellt.
- Typ N: keine Anfangsreaktion wurde an normal erhärtenden Zementarten festgestellt.
- Typ S: stark lösende Anfangsreaktion (Solution) wurde oft an HS-Zement und HOZ-Zement sowie bei NaOH-Zugabe festgestellt, konnte aber auch nach Labormahlung an gewöhnlichen Zementarten beobachtet werden.

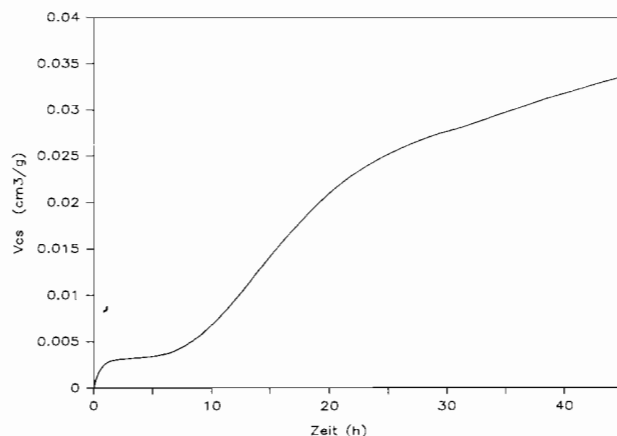


Bild 4: Typischer Reaktionsverlauf der Zementhydratation, Änderung des Schrumpfvolumens

Typical reaction curve of cement hydration: change in contraction volume

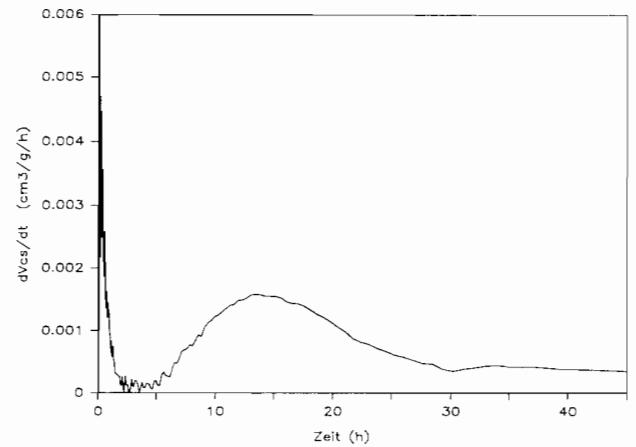


Bild 5: Typischer Reaktionsverlauf der Zementhydratation, Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit

Typical reaction curve of cement hydration: change in reaction velocity

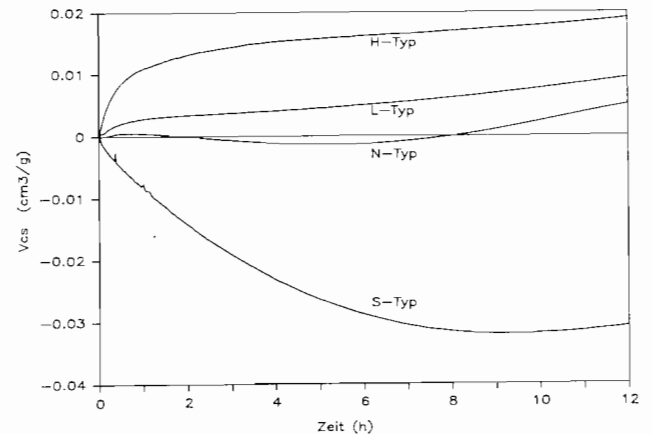


Bild 6: Anfangsreaktionen der Zementhydratation

Initial reactions of cement hydration

Der Einfluß unterschiedlicher Lagerungstemperaturen geht aus den Bildern 7 und 8 hervor. Verwendet wurde ein S-Typ Zement PZ 35F, der eine leichte anfängliche Quellphase aufwies. Steigende Lagerungstemperaturen führten zu einer kontinuierlichen Abnahme des Zeitpunkts des maximalen Quellvolumens. Trägt man die Schrumpfvolumen bezogen vom Zeitpunkt des Umschlagens von Quellen zu Schrumpfen auf, so ergeben sich die Verläufe wie in Bild 8 dargestellt. Damit wird die bekannte beschleunigende Wirkung der Temperaturlagerung auf die Zementreaktion auch im Tauchwägetverfahren klar ersichtlich. Die Zeitspanne des Quellens kann als Ruheperiode bezeichnet werden.

In Bild 8 zeigt sich auch ein bekanntes Verhalten beschleunigter Zementreaktionen. Je stärker die Anfangsbeschleunigung war, zu umso niedrigeren Endwerten des Schrumpfvolumens bzw. des Hydratationsgrades läuft die späte Reaktion. Dies bildet auch den Grund für den bekannten Festigkeitsabfall beschleunigter Reaktionen gegenüber unbeschleunigten.

Eine Reihe von Reaktionsverläufen wurde im Zusammenhang mit Erstarrungsbeschleunigern hinsichtlich deren Wirkung auf die Erhärtung aufgenommen. Beschleunigte Reaktionen verlaufen in der Anfangsphase sehr rasch, und die Wirksamkeit eines BE-Mittels (z. B. als Spritzhilfe) wird in den ersten 2 Minuten beurteilt. Mit dem Tauchwägetverfahren sind erste Meßergebnisse im Zeitraum zwischen einer und zwei Minuten nach Wasserzugabe erreichbar. Die Beurteilung von BE-Mitteln erfolgt daher durch ein gekoppeltes Meßverfahren. Die frühe Reaktion bis zu 2 Minuten wird mittels eines modifizierten Vicatversuchs beurteilt, die weitere Reaktion mit dem Tauchwägetverfahren. Die Bilder 9 und 10 zeigen unterschiedliche Beschleunigungswirkungen diverser BE-Mittel an zwei Zementarten.

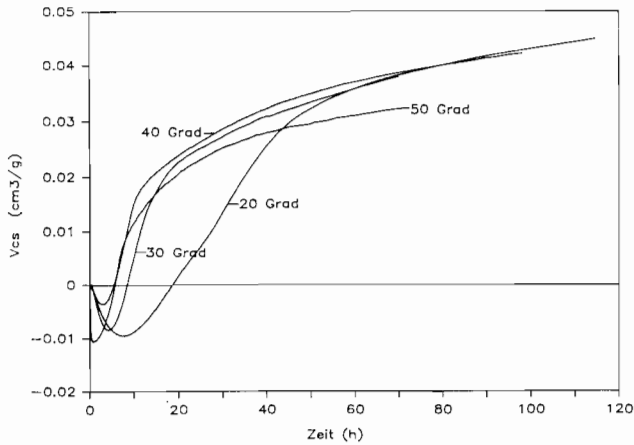


Bild 7: Reaktionsverlauf der Zementhydratation. Temperatureinfluß
Reaction behaviour of cement hydration: temperature influence

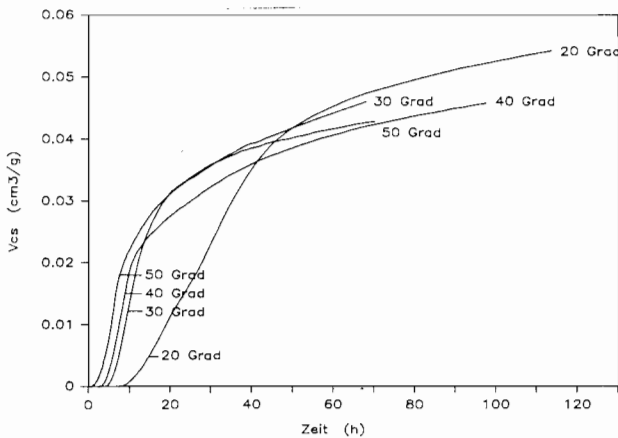


Bild 8: Reaktionsverlauf der Zementhydratation, Temperatureinfluß, korrigiertes Schrumpfvolumen
Reaction behaviour of cement hydration: temperature influence, corrected contraction volume

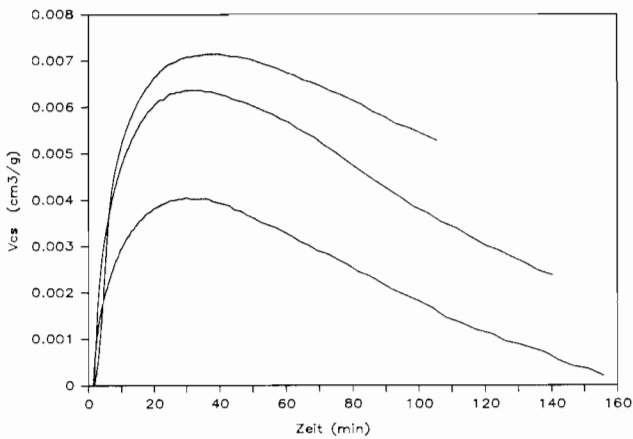


Bild 9: Reaktionsverlauf der Zementhydratation, Einfluß eines Beschleunigers (5 %) auf Portlandzement mit normaler Zusammensetzung
Reaction behaviour of cement hydration: effect of an accelerator (5 per cent) on portland cement of normal composition

Neben Zementhydratation können mit dem Tauchwägeverfahren auch andere Hydratationsreaktionen beobachtet werden. Bild 11 zeigt ein Beispiel für die Gipsreaktion mit Wasser, Bild 12 zeigt die heftige C_3A -Reaktion mit Wasser.

6. Diskussion

Die im Tauchwägeverfahren aufgenommenen Zementreaktionen ergeben im wesentlichen die gleichen Verläufe wie sie aus konduktionskalorimetrischen Messungen bekannt sind. Unterschiede zur Konduktionskalorimetrie sind in den frühen Reaktionsphasen bei Zementreaktionen des

S-Typs (Bild 6) festzustellen. Einige Überlegungen dazu sollen im folgenden angeführt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k der Zementreaktion wird am besten durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben⁸⁾:

$$k = k_0 e^{-1G/RT} \quad (27)$$

Danach führt eine Temperatursteigerung zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit k . Für den Zustand S_1 der Zementreaktion gilt dieses Gesetz anscheinend nicht. Die Raten der Hydrationswärmen im S_1 -Zustand fallen, von anfangs sehr hohen Werten, rasch nahe gegen Null (Bild 2). Offenbar bedingt die Temperaturerhöhung der exothermen Anfangsreaktion keine Steigerung, sondern eine Verminde-

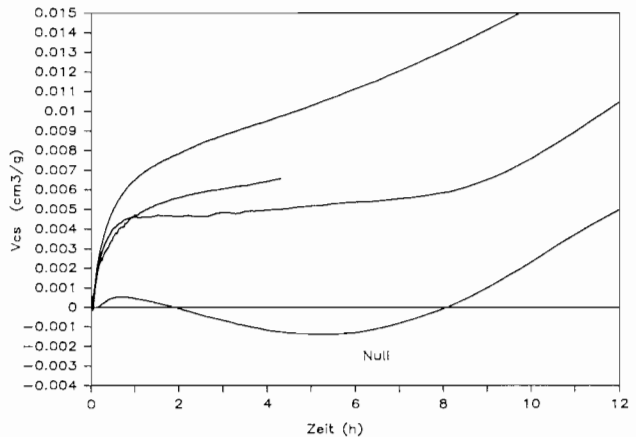


Bild 10: Reaktionsverlauf der Zementhydratation, Einfluß eines Beschleunigers (5 %) auf Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand

Reaction behaviour of cement hydration: effect of an accelerator (5 per cent) on portland cement with high sulphate resistance

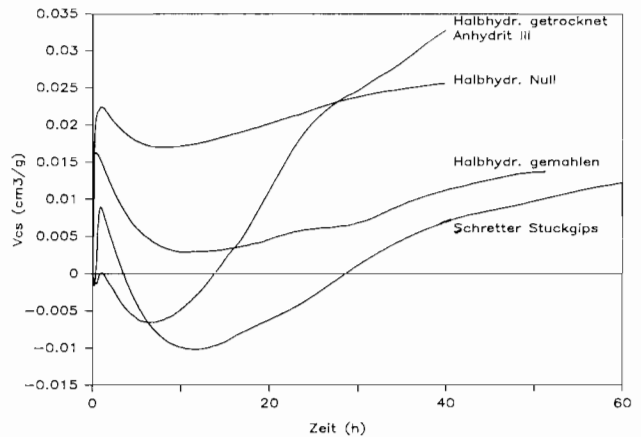


Bild 11: Reaktionsverlauf der Hydratation verschiedener Calciumsulfate

Reaction behaviour of the hydration of various calcium sulphates

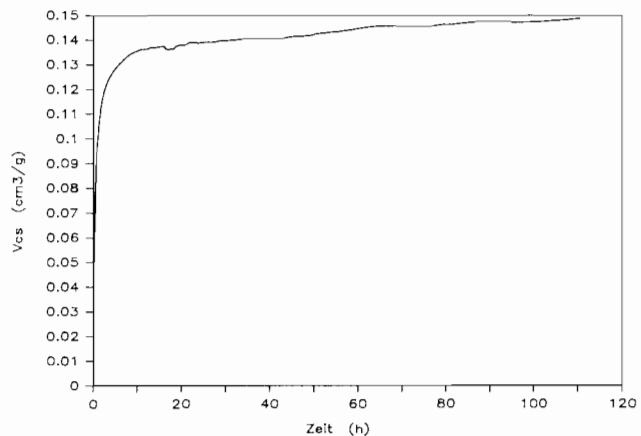


Bild 12: Reaktionsverlauf der Hydratation von Tricalciumaluminat

Reaction behaviour of the hydration of tricalcium aluminate

zung der Reaktionsgeschwindigkeit. Nach Angaben im Schrifttum sind nach Kenntnis des Verfassers im Zustand S_{II} die Hydrationswärmeraten konstant niedrig, jedoch immer noch positiv (exotherm).

Ein völlig anderes Bild ergibt die Interpretation einer S-Typ-Zementhydratation. Dabei wird in den Phasen S_I und S_{II} Volumen vergrößert (Quellen), was einen negativen ΔW_{HT} Energieanteil bedeutet. Nach Gl. (5b) muß die Reaktion daher endotherm, unter Abzug von Wärmeenergie aus dem System, verlaufen. Erst ein Überwiegen der Volumenverringerng infolge Kristallisation beendet die Quellphase.

Die verschiedenen Zementreaktionen (Bild 6) lassen sich durch das Le Chateliersche Hydrationsmodell erklären²⁾, wonach zuerst ein Lösungsvorgang und anschließend der Kristallisationsvorgang erfolgen. Die Anfangsreaktion S_I ist bei vielen Zementen nicht ausgebildet, bzw. wird durch die Quellphase S_{II} überlagert. In der Quellphase verläuft die Reaktion endotherm, was Abzug von Wärme aus dem System bei gleichzeitiger Volumenvergrößerung bedeutet. Dabei überwiegen die Lösungsdrücke gegenüber den Kristallisationsdrücken, wodurch es zur Volumenvergrößerung und Aufweitung des Gefüges kommt (Bluten, Ruheperiode). Ein Überwiegen der gleichzeitig laufenden Kristalli-

sation beendet die Quellphase S_{II} und führt zur beschleunigten exothermen Reaktion S_{III} . Dabei tritt Volumenverringerng (Schrumpfen) bei gleichzeitiger Wärmeenergiefreisetzung auf (Gl. 5a). Die Dauer der Quellphase kann daher mit der Ruheperiode gleichgesetzt werden. Festigkeitsbildung beginnt mit dem Auftreten von Schrumpfvolumen.

Schrifttum

- 1) Kondo, R. und Ueda, S.: Kinetics of hydration of cements. Proc. 5th Int. Congr. Chem. Cement. Tokyo, Vol. II (1968) S. 203–248.
- 2) Paulini, P.: Kinetik der Zementhydratation und ihr Einfluß auf die Festigkeit von Beton im jungen Alter. Dissertation Universität Innsbruck (1988).
- 3) Powers, T. C. und Brownard, T. L.: Studies on the physical properties of hardened portland cement paste. PCA Bull. 22 (1948).
- 4) Ludwig, U. und Krogbeumker, G.: Beitrag zur Beurteilung des Zementsteingefüges in Abhängigkeit von der Mahlfineinheit, W/Z-Wert und der Hydratationstemperatur. Forschungsbericht Nr. 2330 des Landes Nordrhein-Westfalen. Westdeutscher Verl., Opladen (1973).
- 5) Lea, F. M.: Chemistry of cement and concrete. Ed. Arnold Publ., London (1970).
- 6) Raffle, J. F.: Volume changes during hydration of cements and plasters. Proc. Brit. Ceramic Society 35 (1984) S. 295–303.
- 7) Geiker, M. und Knudsen, T.: Chemical shrinkage of portland cement pastes. Cement Concr. Research 12 (1982) S. 603–610.
- 8) Freisleben Hansen, P., et al.: Physical and chemical properties of cement mortar cured at elevated temperatures. Proc. 5th Int. Cong. Chem. Cement. Tokyo, Vol. III (1968) S. 503–521.

Tagungsberichte Conference reports

Lehrgang „Getriebschmierung in der Anlagentechnik“ Technische Akademie Esslingen, Ostfildern (16.–18. Mai 1988)

Unter Leitung von Dipl.-Ing. G. P. Wollhofen fand vom 16.–18. Mai 1988 – in Zusammenarbeit mit der Gesellschaft für Tribologie e. V., an der TA Esslingen – der Lehrgang „Getriebschmierung in der Anlagentechnik“ statt. Die gut besuchte Veranstaltung richtete sich an Betriebs- und Instandhaltungsingenieure, Konstrukteure sowie Fachingenieure aus den Bereichen Anlagentechnik, Getriebebau und Tribotechnik. Die Vorträge befaßten sich mit Auslegungskriterien, der konstruktiven Gestaltung und speziellen Betriebsproblemen von Getrieben in Anlagen sowie mit Fragen der Wartung und Instandhaltung der Maschinen und Aggregate im Hinblick auf eine optimale Verfügbarkeit. Einen großen Raum nahmen dabei Getriebe in Anlagen der Zementindustrie ein. Nachstehend die Zusammenfassung einiger, sich speziell mit diesem Themenbereich befassender Referate:

Dipl.-Ing. W. Saxer: (Holderbank Management und Beratung AG) Holderbank/Schweiz

„Betriebsverhalten und Schmierung von offenen und geschlossenen Großantrieben in der Praxis unter Berücksichtigung der Zahnkräfte, Verformung, dynamischer Zusatzkräfte und des Lagerinflusses sowie der Auswirkungen auf die tribotechnischen Beanspruchungen zwischen den Zahnflanken“.

Maßgebend für die Dimensionierung von Großantrieben in der Zementindustrie können die Pitting- und die Zahnbruchgrenze angesehen werden. Wegen der relativ niedrigen Umfangsgeschwindigkeit bei Großantrieben (besonders bei Zahnkranzantrieben) ist die Freßtragfähigkeit in der Regel kein Kriterium bei der Auslegung. Die Tragfähigkeitsberechnung erfolgt in Europa üblicherweise in Übereinstimmung mit dem ISO-Vorschlag (ISO-DIS 6336) bzw. der Norm DIN 3990. Bei dieser Berechnung wird die Normalspannung, welche nur unter idealen Bedingungen auftritt, mit K-Faktoren modifiziert. Sie stellen die Belastungs- oder Betriebseinflüsse dar. Die Werkstoff-Festigkeit wird mit den Z- und Y-Faktoren modifiziert. Sie beschreiben die festigkeitsmindernden Einflüsse, die durch den Betrieb, die Zahngeometrie, den hydrodynamischen Zustand etc. bedingt sein können.

In der Praxis liegen oft Rechnung und Wirklichkeit weit auseinander, d. h., daß die rechnerischen Sicherheiten in Wirklichkeit oft gar nicht vorhanden sind. Bei der Berechnung einer Verzahnung werden fast immer ideale Randbedingungen in bezug auf die Schmierbildung, Breiten- und Stirnlastverteilung und dynamische Zusatzbelastungen, zugrunde gelegt, da in der Regel keine relevanten Meßwerte vorliegen. Wie weit die bezeichnete Sicherheit der Realität entspricht, hängt von den effektiven Betriebsbedingungen ab, welchen eine Verzahnung unterworfen ist. Die wesentlichen Einflußgrößen sind die Tragfähigkeit des Schmierfilms, die Breiten- und Stirnlastverteilung unter Betriebslast sowie die Höhe der statischen und dynamischen Beanspruchungen.

Der Schmierstoff wirkt sich bei einer Verzahnung auf die Verteilung (Verlauf) der Hertz'schen Pressung aus. Die Zahnfußbeanspruchung wird nicht beeinflußt. Bei der Auslegung einer Verzahnung wird der elasto-hydrodynamische Einfluß des Ölfilms auf die Hertz'sche Pressungsverteilung durch den Schmierstoff-Faktor, den Geschwindigkeitsfaktor und den Rauigkeitsfaktor berücksichtigt. Eine Verbesserung der Schmierfilmbildung kann durch gezielte Zahnprofilkorrekturen am Ritzel, durch Schmierstoffe mit höherer Betriebsviskosität und durch eine Verbesserung der Flankenoberflächen erreicht werden. Eine Herabsetzung der Gleitreibung an der Kontaktstelle ist durch eine Vergrößerung des Eingriffswinkels und gezielte Profilverschiebung möglich. Oberflächenrauheiten lassen sich durch eine sorgfältige Herstellung optimieren sowie durch ein gezieltes Einlaufverfahren verbessern. Die Lastverteilung einer Verzahnung unter Betriebsbedingungen, sowohl in Breitenrichtung wie auch über der Eingriffsstrecke gesehen, kann durch Tragbildaufnahmen mittels ölfestem Getriebeprüflack wie auch meßtechnisch mittels Dehnmeßstreifen- (DMS) Applikation ermittelt und beurteilt werden. Aufgrund von Meßergebnissen ist eine Beurteilung des Lastverteilungsverhaltens unter Betriebslast möglich. Bei der Entwicklung von Großantrieben, besonders bei mehrfachleistungsverzweigten Getrieben mit gehärteten Verzahnungen, sind solche Untersuchungen bei der Entwicklung unerlässlich. Das Erreichen einer genügenden Lastaufteilung über der Zahnbreite ist bei Großantrieben, seien es Zahnkranzantriebe oder geschlossene Getriebe, ein zentrales Problem. Bei Zahnkranzantrieben sind es die unabhängige Lagerung von Ritzel und Zahnkranz sowie Herstellungs- und Montageeinflüsse, welche die Breitenlastverteilung ungünstig beeinflussen. Bei Zahnkranzantrieben konnte eine Verbesserung des Breitenlastverhaltens durch geänderte Herstellungsverfahren erreicht werden. Das oft beobachtete Kantentragen bei der Inbetriebnahme von Zahnkranzantrieben könnte durch gezielte Flankenkorrektur-Maßnahmen, wie z. B. durch die Breitenballigkeit, praktisch eliminiert werden. Besonders notwendig ist eine solche Flankenkorrektur, falls man die Verwendung von einsatzgehärteten/geschliffenen Ritzeln für die Zukunft ins Auge faßt. Gehärtete, geschliffene und breitenkorrigierte Ritzel würden die Gesamtsicherheit anheben und damit auch die Betriebssicherheit. Bei geschlossenen Großantrieben wird eine ungleichmäßige Breitenlastverteilung durch elastische Deformation des Zahnes und der Welle unter Last, durch Herstellungs- und Montagefehler sowie durch die Nachgiebigkeit der Lager im Gehäuse verursacht. Das Problem besteht nun vor allem darin, all diese Einflüsse im voraus exakt zu ermitteln und so die wirksame Flankenlinienabweichung zu bestimmen. Darauf basierend müssen dann die Flanken in Breitenrichtung gezielt korrigiert werden, so daß sich unter Vollast eine optimale Breitenlastverteilung einstellt. Nachdem die Flanken entsprechend der ermittelten Flankenlinienabweichung korrigiert worden sind, muß sichergestellt werden, daß am Einsatzort jegliche Montageeinflüsse ausgeschaltet sind und daß die Randbedingungen denen entsprechen, welche bei der Berechnung der Flankenlinienabweichung zugrunde gelegt wurden.

Bei Zentralantrieben von Rohr- und Vertikalmühlen sind die durch äußere Einflüsse hervorgerufenen dynamischen Zusatzbelastungen