

# Auswirkungen nachträglich hydratisierender Portlandzement - Partikel in Zementstein und Mörtel bei sehr niedrigen w/z-Werten

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Christoph Hofheinz  
geb. am 25.02.1972 in Siegen

eingereicht beim Fachbereich 8  
der Universität Siegen  
Siegen 2003

urn:nbn:de:hbz:467-498

---

Tag der mündlichen Prüfung: 22.09.2003  
Gutachter: Prof. Dr. D. Knöfel  
Prof. Dr-Ing. J. Stark

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Labor für Bau- und Werkstoffchemie der Universität Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Knöfel. Im danke ich an erster Stelle für Vergabe des interessanten Themas und die persönliche Betreuung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Stark, dem Direktor des F. A. Finger Instituts für Baustoffkunde der Bauhaus Universität Weimar, sowie Herrn Prof. Dr. H.-J. Deiseroth für die Mitwirkung in der Promotionskommission.

Ein weiter großer Dank gilt allen Mitarbeitern des Labors für Bau- und Werkstoffchemie der Universität Siegen, sowie Herrn F. Büttner vom Verein Deutscher Zementwerke e. V. Düsseldorf für die angenehme und kooperative Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich Frau L. Donner für die Beseitigung bürokratischer Hürden und ihre freundliche Unterstützung bedanken, sowie bei Herrn Dr.-Ing. K. G. Böttger und Herrn Dr. F. Winnefeld für wertvolle Diskussionen. Bei Frau F. Dostdaar, Frau I. Hommel, Herrn Dipl.-Ing. D. Oerter und Frau Dipl.-Ing. U. Quabach bedanke ich mich für ihre Mithilfe während des praktischen Teils der Arbeit.

Herrn Dipl.-Ing. R. Steingen vom Verein Deutscher Zementwerke e. V. Düsseldorf danke ich herzlich für die Bereitstellung des Autoklavs für die Prüfung Raumbeständigkeit nach ASTM, Herrn Dr. L. Holzer von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt Dübendorf (CH) für die Hilfe bei den ESEM Untersuchungen sowie Herrn Dipl.-Ing. B. Jungermann für die Hilfe bei den Untersuchungen am UV-Mikroskop.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Nicht zuletzt sage ich allen Menschen, die mich während des Studiums und der Promotion begleitet und unterstützt haben, insbesondere bei meinen Eltern herzlichen Dank.

## Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Beantwortung der Frage, unter welchen Bedingungen nicht hydratisierter Portlandzementklinker in erhärtetem Portlandzementstein mit nachträglich von außen zugeführtem Wasser reagiert. Es sollte geklärt werden ob diese späte Hydratation eine „treibende Reaktion“ darstellt, welche das Gefüge durch Bildung voluminöser Reaktionsprodukte schädigt und somit die Dauerhaftigkeit und Festigkeit des Bindemittelsteins beeinträchtigt.

Es wurde gezeigt, daß Portlandzementsteine, welche mit niedrigem Wasser/Zement-Wert hergestellt waren, und somit einen hohen Anteil an nicht hydratisiertem Klinker aufwiesen, bis zu einer Hydratationsdauer von 360 d und einer relativen Umgebungsfeuchte von mehr als 95 % bzw. unter Wasser kontinuierlich hydratisierten, mit allen bekannten und gewünschten Konsequenzen, insbesondere Gefügeverdichtung sowie Festigkeitszuwachs. Erst nach 540 d konnten Indizien für schädliche Gefügeveränderungen festgestellt werden, welche aber nicht systematisch zu Festigkeitsverlusten führten. Mit Hilfe der Aufricht-UV-Mikroskopie konnte lediglich eine einzige ungünstige Probe identifiziert werden, bei der Gefügeschädigungen in Form von sternförmigen Rissen ausgehend von nachträglich hydratisierten Klinkerpartikeln auftraten. Es handelte sich um einen CEM I 32.5 R mit KSt 99 unter Zusatz von 10 M.-% Klinkergrieß 125-250 µm bei isothermer Lagerung bei 50 °C unter Wasser.

Damit steht fest, daß eine der wichtigsten Eigenschaften des Portlandzementsteins, seine Druckfestigkeit, im betrachteten Zeitintervall und bei den betrachteten Lagerungen nicht systematisch durch nachträgliche Hydratation verschlechtert wird. Lediglich bei außergewöhnlichen Bedingungen - wie stark erhöhter Temperatur in Verbindung mit einem sehr grobem Bindemittel - konnten nachträglich hydratisierte Portlandzementpartikel mit Hilfe der UV-Mikroskopie für Gefügeschäden verantwortlich gemacht werden.



**Abstract**

The aim of this research project was to answer the question under which conditions unhydrated Portland cement particles do react in the hardened cement paste with additional water permeated into the specimen and if this late hydration is a kind of an expansion reaction altering the microstructure by means of precepitation of voluminous hydration products thus reducing the durability and strength of the paste.

It was shown that Portland cement pastes prepared with low water/cement-ratios, thus having a high content of unhydrated clinker grains, show continuous hydration until 360 d when stored at a relative humidity higher than 95 % or under water, accompanied with all well-known and desired consequences with regard to microstructure densification and gain in compressive strength. But after 540 d there were signs for a deteriorated microstructure which was not systematically connected with a loss in compressive strength. By means of UV-microscopy only one specimen with a deteriorated microstructure in terms of starlight-shaped cracks originating from partially hydrated clinker particles could be identified. This was a CEM I 32.5 R with a LSF of 0.99 and addition of 10 M.-% of clinker 125-250  $\mu\text{m}$  after curing at 50 °C under water isothermally.

This leads to the conclusion that one of the most important properties of Portland cement pastes, its compressive strength, is not deteriorated systematically during the observed period of time and under the applied curing conditions due to late hydration. Only under unusual conditions - like elevated temperatures connected with a coarse cement - post hydrating clinker particles could be determined by means of UV-microscopy being responsible for a deteriorated microstructure.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>X</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>XI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XVI</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen, Literaturübersicht.....</b>	<b>4</b>
2.1 Portlandzement.....	4
2.1.1 Herstellung von Portlandzement .....	4
2.1.2 Zementarten nach DIN EN 197-1.....	9
2.1.3 Druckfestigkeitsklassen nach DIN EN 197-1.....	10
2.2 Hydratation von Portlandzement.....	10
2.2.1 Die Rolle des Wasserzementwerts .....	12
2.2.2 Hydratation von Portlandzement bei verschiedenen Temperaturen.....	13
2.2.3 Hydratation von Portlandzement unter hydrothermalen Bedingungen .....	18
2.2.4 Hydratation von Portlandzement bei reduzierter relativer Luftfeuchtigkeit ..	19
2.3 Verflüssigende Zusatzmittel für Beton nach DIN EN 934-2 .....	19
2.4 Formänderungen des Zementsteins.....	21
2.4.1 Feuchteänderungen, hygri sche Volumenänderungen.....	22
2.4.2 Wärmedehnung.....	24
2.4.3 Chemische Reaktionen .....	24
2.4.3.1 Zementhydratation.....	24
2.4.3.2 Treibende Reaktionen.....	25
2.4.3.3 Carbonatisierungsschwinden.....	27
2.5 Poren in Zementstein.....	28
2.6 Ausgangspunkt der Untersuchungen.....	30
<b>3 Untersuchungsmethoden.....</b>	<b>32</b>
3.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe .....	32
3.1.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	32
3.1.2 Bestimmung des Freikalks.....	32
3.1.3 Bestimmung der Reindichte .....	32

3.1.4	Bestimmung der spezifischen Oberfläche .....	33
3.1.5	Bestimmung der Korngrößenverteilung .....	33
3.1.6	Röntgenbeugungsanalyse (RBA) .....	33
3.1.7	Punktzählmethode .....	33
3.1.8	Kalorimetrie.....	34
3.1.9	Bestimmung der Erstarrungszeiten und Normsteife.....	35
3.1.10	Bestimmung des Luftgehalts .....	35
3.2	Untersuchungen am Zementstein .....	35
3.2.1	Bestimmung der Dehnung .....	35
3.2.2	Bestimmung der Biegezugfestigkeit und der Druckfestigkeit.....	36
3.2.3	Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmoduls (dyn. E-Modul).....	36
3.2.4	Bestimmung der Porenradienverteilung .....	36
3.2.5	Röntgenbeugungsanalyse (RBA) .....	37
3.2.6	Rasterelektronenmikroskopie (HV-SEM / E-SEM).....	37
3.2.7	Auflicht-UV-Mikroskopie .....	37
3.2.8	Bestimmung der Raumbeständigkeit.....	38
<b>4</b>	<b>Ausgangsstoffe und deren Charakterisierung.....</b>	<b>40</b>
4.1	Werkzemente .....	41
4.2	Laborzemente .....	41
4.2.1	Rohmehl.....	42
4.2.2	Synthese des Portlandzementklinkers .....	42
4.2.3	Synthese des Sulfatträgers .....	43
4.2.4	Zementherstellung .....	44
4.3	Ergebnisse der Charakterisierung der Bindmittel .....	45
4.3.1	Elementare Zusammensetzung .....	45
4.3.2	Potentieller und aktueller Phasenbestand .....	45
4.3.3	Röntgenbeugungsanalyse .....	45
4.3.4	Hydratationsverhalten der Bindemittel (ohne Fließmittel).....	46
4.3.5	Normsteife nach DIN EN 196-3.....	50
4.3.6	Luftgehalt in Anlehnung an DIN EN 413-2 .....	51
4.3.7	Erstarrungszeiten .....	51
4.4	Fließmittel .....	51
4.4.1	Melaminsulfonat.....	51
4.4.2	Naphthalinsulfonat.....	52

4.4.3	Ligninsulfonat.....	52
4.4.4	Polycarboxylat.....	52
4.4.5	Hydratationsverhalten der Bindemittel mit Fließmittel.....	53
4.5	CEN-Normsand nach DIN EN 196-1.....	54
<b>5</b>	<b>Herstellung und Lagerung der Prüfkörper.....</b>	<b>55</b>
5.1	Zemensteinprismen nach DIN EN 196-1.....	56
5.2	Le-Chatelier Ringe für die Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3.....	57
5.3	Zementsteinprismen für die Raumbeständigkeitsprüfung nach ASTM C 151.....	58
5.4	Mörtelprismen.....	58
<b>6</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>60</b>
6.1	Zementstein.....	60
6.1.1	Dehnung.....	60
6.1.1.1	Dehnung und Lagerungsbedingungen.....	60
6.1.1.2	Dehnung und w/z-Wert bzw. Zusatzmittel.....	62
6.1.1.3	Dehnung und Kalkstandard.....	64
6.1.1.4	Dehnung und Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß.....	65
6.1.1.5	Dehnung und Zementfeinheit.....	66
6.1.1.6	Zusammenfassung Dehnung.....	67
6.1.2	Biegezug- und Druckfestigkeit.....	67
6.1.2.1	Druckfestigkeit und Lagerungsbedingungen.....	68
6.1.2.2	Druckfestigkeit und w/z-Wert bzw. Zusatzmittel.....	69
6.1.2.3	Druckfestigkeit und Kalkstandard sowie Zementfeinheit.....	72
6.1.2.4	Druckfestigkeit und Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß.....	73
6.1.2.5	Zusammenfassung Druckfestigkeit.....	75
6.1.3	Dynamischer E-Modul (dyn. E-Modul).....	76
6.1.4	Porenradienverteilung.....	77
6.1.4.1	Porenradienverteilung und Lagerungsbedingungen.....	78
6.1.4.2	Porenradienverteilung und w/z-Wert bzw. Zusatzmittel.....	79
6.1.4.3	Porenradienverteilung und Kalkstandard.....	81
6.1.4.4	Porenradienverteilung und Klinkergrieß.....	83
6.1.4.5	Zusammenfassung Porenradienverteilung.....	83
6.1.5	Röntgenbeugungsanalyse (RBA).....	85
6.1.6	Rasterelektronenmikroskopie.....	86

6.1.7	Auflicht-UV-Mikroskopie .....	90
6.2	Raumbeständigkeitsprüfungen .....	94
6.2.1	Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 mit normsteifen Zementpasten .....	94
6.2.2	Raumbeständigkeitsprüfung in Anlehnung an DIN EN 196-3 .....	95
6.2.3	Raumbeständigkeitsprüfung in Anlehnung an ASTM C 151 an Zementstein-Normprismen mit $w/z = 0.20$ und $0.35$ .....	97
6.3	Ergebnisse der Mörtelprüfungen .....	98
6.3.1	Dehnung .....	99
6.3.2	Biegezug- und Druckfestigkeit .....	100
6.3.3	Dynamischer E-Modul (dyn. E-Modul) .....	101
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>102</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>108</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>118</b>

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Parameter der Korngrößenverteilungen und der massenbezogenen Oberfläche von Portlandzementen .....	5
Tabelle 2: Statistik über Kennwerte und chemische Zusammensetzung von Portlandzementklinkern.....	6
Tabelle 3: Potentielle Phasenzusammensetzung deutscher Portlandzementklinker.....	9
Tabelle 4: Relative Luftfeuchtigkeit, ab der Hydratation stattfindet .....	19
Tabelle 5: Berechnung der Volumenänderung bei der Hydratation von Tricalciumsilicat (Betrachtung aller Phasen).....	25
Tabelle 6: Berechnung der Volumenänderung bei der Hydratation von Tricalciumsilicat (Betrachtung der festen Phasen) .....	26
Tabelle 7: Berechnung der Volumenänderung bei der Hydratation von Tricalciumaluminat (Betrachtung aller Phasen).....	26
Tabelle 8: Berechnung der Volumenänderung bei der Hydratation von Tricalciumaluminat (Betrachtung der festen Phasen) .....	27
Tabelle 9: Poreneinteilung nach Setzer .....	29
Tabelle 10: Übersicht der verwendeten Bindemittel mit ihrer Bezeichnung.....	40
Tabelle 11: Ergebnisse der Bestimmung der Reindichte und der spezifischen Oberfläche .....	41
Tabelle 12: Ergebnisse der Rohmehlberechnung (auf 100% normiert mit SM = 2.5 und TM = 2.1).....	42
Tabelle 13: Brenndauer und mittlerer Freikalkgehalt der Klinker .....	43
Tabelle 14: Ergebnisse der Bestimmung der Reindichte und der spezifischen Oberfläche .....	44
Tabelle 15: Potentieller und aktueller Phasenbestand der verwendeten Klinker.....	46
Tabelle 16: Erforderliche Zusatzmitteldosierung (Wirkstoffmenge bezogen auf Zementmenge) zur Herstellung von Zementleim mit $w/z = 0.20$ für verschiedene Zemente mit einer spezifischen Oberfläche von $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$ .....	56
Tabelle 17: Durchgeführte Lagerungen ab dem 7. d (Hauptlagerung).....	57

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema des Verlaufs der Wärmeentwicklung von Portlandzement bestimmt im Wärmeflußkalorimeter nach Knöfel .....	11
Abbildung 2: Diffraktogramme der eingesetzten Sulfatträger .....	43
Abbildung 3: Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate der Laborzemente mit einer spezifischen Oberfläche von 2300 cm <sup>2</sup> /g mit verschiedenen Kalkstandards ...	48
Abbildung 4: Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate der Laborzemente (KSt 85) mit verschiedenen Feinheiten .....	48
Abbildung 5: Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate des Zements W99F bei verschiedenen Temperaturen .....	49
Abbildung 6: Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate des Zements W99M mit verschiedenen w/z-Werten ohne Zusatzmittel .....	49
Abbildung 7: Wasserzementwert bei dem Normsteife nach DIN EN 196-3 vorliegt in Abhängigkeit vom Kalkstandard und der Feinheit .....	50
Abbildung 8: Wasserzementwert bei dem Normsteife nach DIN EN 196-3 vorliegt in Abhängigkeit von „Zuschlag“ .....	50
Abbildung 9: Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate des Zements W99F mit w/z= 0.50 und 0.5 M.-% des jeweiligen Zusatzmittels (Wirkstoffmenge bezogen auf Zementmenge) .....	53
Abbildung 10: Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate des Zements W99F mit w/z= 0.50 und unterschiedlicher Polycarboxylatdosierung (Wirkstoffmenge bezogen auf Zementmenge) .....	54
Abbildung 11: Dehnung des Zements W99F mit w/z = 0.35 bei verschiedener Lagerung unter Wasser .....	61
Abbildung 12: Dehnung des Zements W92G mit w/z = 0.20 bzw. 0.35 bei verschiedener Lagerung .....	62
Abbildung 13: Dehnung des Zements W92M mit verschiedenen w/z-Werten und verschiedenen Polycarboxylat-Konzentrationen bei 20 °C unter Wasser .....	63
Abbildung 14: Dehnung des Zements W92M mit w/z = 0.20 und verschiedenen Zusatzmitteln bei 20 °C unter Wasser .....	63
Abbildung 15: Dehnung der Laborzemente mit unterschiedlichem Kalkstandard, w/z = 0.20 und 3200 cm <sup>2</sup> /g nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser .....	64

Abbildung 16: Dehnung des Werkszements mit KSt 92 sowie mit Zusatz von 10 % Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß der Korngröße 125 - 250 µm mit w/z = 0.20 bei 20 °C unter Wasser .....	65
Abbildung 17: Dehnung des Werkszements mit KSt 92 sowie Zusatz mit von 10 % Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß der Korngröße 125 - 250 µm mit w/z = 0.35 bei 20 °C unter Wasser .....	66
Abbildung 18: Dehnung der Laborzemente mit KSt 99 und unterschiedlichen Feinheiten bei w/z = 0.35 nach Lagerung bei 20°C unter Wasser.....	67
Abbildung 19: Druckfestigkeit bei verschiedenen Lagerungen und Hydratationsdauern am Beispiel des Werkszements mit KSt 99 und 10 % Klinker der Korngröße 125 - 250 µm bei w/z = 0.20.....	68
Abbildung 20: Druckfestigkeit des Zements W92M nach 90 d nach Lagerung unter Wasser bei 20°C mit unterschiedlichen w/z-Werten und unterschiedlichen Gehalten an Polycarboxylat .....	70
Abbildung 21: Entwicklung der Druckfestigkeit des Werkszemente mit KSt 99 sowie w/z = 0.20 (Zusatzmittel Ligninsulfonat) bei unterschiedlichen Lagerungen ..	71
Abbildung 22: Entwicklung der Druckfestigkeit des Werkszemente mit KSt 92 sowie w/z = 0.20 (Zusatzmittel Ligninsulfonat) bei unterschiedlichen Lagerungen ..	71
Abbildung 23: Entwicklung des dyn. E-Moduls des Laborzements mit KSt 92 sowie w/z = 0.20 (Zusatzmittel Ligninsulfonat) bei unterschiedlichen Lagerungen ..	72
Abbildung 24: Druckfestigkeit der Laborzemente nach 28 d Lagerung bei 20 °C unter Wasser .....	73
Abbildung 25: Einfluß des Klinkerzusatzes auf die 7 d-Druckfestigkeit des Werkszements KSt 92 nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser.....	73
Abbildung 26: Einfluß von Quarz bzw. Klinker der Korngröße 125-250 µm auf die Druckfestigkeit des Werkszements mit KSt 99 sowie w/z = 0.35 nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser .....	74
Abbildung 27: Einfluß von Quarz bzw. Klinker der Korngröße 125-250 µm auf die Druckfestigkeit des Werkszements mit KSt 99 sowie w/z = 0.20 nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser .....	75
Abbildung 28: Korrelation dyn. E-Modul und Druckfestigkeit bei der Lagerung W20.....	76
Abbildung 29: Porenradienverteilung von Prüfkörpern aus Zement W92M mit w/z = 0.20 ...	77
Abbildung 30: Porenradienverteilung des Zements W92M mit w/z = 0.20 nach 90 d Lagerung .....	78



Abbildung 31: Porenradialverteilung des Zements W92M mit $w/z = 0.20$ nach Lagerung bei $50^{\circ}\text{C}$ unter Wasser .....	79
Abbildung 32: Prüfkörper von Zement W99M nach 90 d Lagerung bei $20^{\circ}\text{C}$ unter Wasser bei unterschiedlichen $w/z$ -Werten.....	80
Abbildung 33: Porenradialverteilung W92M 0.35 nach 90 d bei $20^{\circ}\text{C}$ unter Wasser mit steigender Zusatzmittelkonzentration .....	80
Abbildung 34: Porenradialverteilung des Zements W92M mit $w/z = 0.20$ nach 540 d Lagerung bei $50^{\circ}\text{C}$ unter Wasser mit verschiedenen Zusatzmitteln.....	81
Abbildung 35: Porenradialverteilung der CEM I 32.5 R mit $w/z = 0.20$ unter Verwendung von Polycarboxylat nach 7 d Hydratation bei Lagerung W20.....	82
Abbildung 36: Porenradialverteilung der CEM I 32.5 R mit $w/z = 0.20$ unter Verwendung von Polycarboxylat nach 540 d Hydratation bei Lagerung W50.....	82
Abbildung 37: Porenradialverteilung des Zements W99M mit $w/z = 0.20$ nach 7 d Lagerung bei $20^{\circ}\text{C}$ unter Wasser teilweise mit Klinkergrieß .....	84
Abbildung 38: Porenradialverteilung des Zements W92M mit $w/z = 0.20$ nach 540 d Lagerung bei $50^{\circ}\text{C}$ unter Wasser teilweise mit Klinkergrieß .....	84
Abbildung 39: Pulverdiffraktogramme von Zement W99F mit $w/z = 0.35$ nach unterschiedlich langer Lagerung bei $20^{\circ}\text{C}$ unter Wasser .....	85
Abbildung 40: Pulverdiffraktogramme von Zement W99M mit $w/z = 0.35$ nach 90 d Lagerung bei unterschiedlichen Bedingungen .....	86
Abbildung 41: Laborzement $3200\text{ cm}^2/\text{g}$ mit Kalkstandard 99 und $w/z = 0.20$ nach 28 d Lagerung bei $20^{\circ}\text{C}$ unter Wasser .....	87
Abbildung 42: Vergrößerung von Abbildung 41 .....	87
Abbildung 43: L99M 0.35 28 d W20.....	87
Abbildung 44: Vergrößerung von Abbildung 43 .....	87
Abbildung 45: Klinkerrelukt in Zement W92M 0.35 28 d W20 .....	88
Abbildung 46: Hydratationsprodukte in Zement W99F 0.35 90 d W20.....	88
Abbildung 47: W99M10G 0.20 nach 540 d bei Lagerung W50, Druck ca. 1 mbar .....	88
Abbildung 48: Die selbe Probe bei ca. $10^{-5}$ mbar nach ca. 10 min im Hochvakuum .....	88
Abbildung 49: Rißverlauf entlang Klinkerpartikel in Probe W99M10G 0.20 540 d W50.....	89
Abbildung 50: Rißverlauf durch Klinkerpartikel in Probe W99M10G 0.20 540 d W50 .....	89
Abbildung 51: Rißverlauf sternförmig in Probe SM10G 0.20 540 d W50 .....	90
Abbildung 52: Vergrößerung von Abbildung 51 .....	90
Abbildung 53: W92M10G 0.35 540 d W20.....	91

Abbildung 54: W92M10G 0.35 540 d W20.....	91
Abbildung 55: W99M10G 0.35 540 d W20.....	92
Abbildung 56: W92M10G 0.35 540 dW20.....	92
Abbildung 57: W99M 0.20 540 d W50 .....	92
Abbildung 58: W99M0.20A 540 d W20.....	92
Abbildung 59: W99M10G 0.20 540 d W50.....	93
Abbildung 60: W99M10G 0.20 540 d W50.....	93
Abbildung 61: Vergrößerung von Abbildung 59 .....	94
Abbildung 62: Vergrößerung von Abbildung 59 .....	94
Abbildung 63: Vergrößerung von Abbildung 60 .....	94
Abbildung 64: Vergrößerung von Abbildung 60 .....	94
Abbildung 65: Dehnungsmaße der CEM I 32.5 R (W99M und W92M) nach Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3, wobei teilweise 10 % bzw. 20 % des Zements durch Klinkergrieß unterschiedlicher Korngröße ersetzt wurde.....	95
Abbildung 66: Dehnungsmaße der Werkszemente (W99M und W92M) nach Raumbeständigkeitsprüfung in Anlehnung an DIN EN 196-3, jedoch mit $w/z=0.35$ bzw. $0.20$ (bei $w/z = 0.20$ mit Polycarboxylat). Teilweise wurden 10 % bzw. 20 % des Zements durch Klinkergrieß unterschiedlicher Korngröße ersetzt .....	96
Abbildung 67: Dehnungsmaße der Laborzemente (L99, L92 und L85) unterschiedlicher Feinheit nach Raumbeständigkeitsprüfung in Anlehnung an DIN EN 196-3, jedoch mit $w/z=0.35$ bzw. $0.20$ (bei $w/z = 0.20$ mit Polycarboxylat). Teilweise wurden 10 % des Zements durch Klinkergrieß der Korngröße 90 - 125 $\mu\text{m}$ ersetzt .....	96
Abbildung 68: Dehnung der Werkszemente mit KSt 92 und unterschiedlicher Feinheit und unterschiedlichem Zusatz von Klinkergrieß bei $w/z = 0.20$ nach unterschiedlich langer Vorlagerungszeit in der Form (1 d) oder unter Wasser (90 d und 360 d), Fließmittel Polycarboxylat (wenn nicht anders angegeben).....	98
Abbildung 69: Dehnung der Mörtel mit $w/z = 0.50$ im Vergleich zu den Zementsteinen mit $w/z = 0.35$ nach Lagerung bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Wasser.....	99
Abbildung 70: Dehnung der Mörtel mit $w/z = 0.40$ hergestellt aus Zement L92G mit steigender Polycarboxylatkonzentration nach Lagerung bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Wasser .....	100

Abbildung 71: Druckfestigkeit der Mörtelprismen mit $w/z = 0.50$ nach Lagerung bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Wasser.....	100
Abbildung 72: Dyn. E-Modul der Mörtel hergestellt aus Werkszement W92M mit $w/z = 0.40$ und unterschiedlichen Gehalten an Polycarboxylat bzw. mit $w/z = 0.50$ ohne Zusatzmittel.....	101

## Abkürzungsverzeichnis

### Schreibweise der Oxide in der Zementchemie

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$	- Aluminiumoxid
C	$\text{CaO}$	- Calciumoxid
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	- Eisen-(III)-oxid
H	$\text{H}_2\text{O}$	- Wasser
S	$\text{SiO}_2$	- Siliciumdioxid
s	$\text{SO}_3$	- Schwefeltrioxid
M	$\text{MgO}$	- Magnesiumoxid
K	$\text{K}_2\text{O}$	- Kaliumoxid

### Phasen in Portlandzement bzw. Portlandzementstein

$\text{C}_3\text{S}$	Tricalciumsilicat (Alit)
$\text{C}_2\text{S}$	Dicalciumsilicat (Belit)
$\text{C}_3\text{A}$	Tricalciumaluminat (Aluminat)
$\text{C}_4\text{AF}$	Tetracalciumaluminatferrat (Ferrat)
C	Calciumoxid (Freikalk)
M	Magnesiumoxid (Periklas)
CH	Calciumhydroxid (Portlandit)
$\text{C}_3\text{A} * 3 \text{Cs} * 32 \text{H}$	Trisulfat , Ettringit
$\text{C}_3\text{A} * \text{Cs} * 12 \text{H}$	Monosulfat
$\text{Ks} * \text{Cs} * \text{H}$	Syngenit

AH	<b>Anhydrit III</b>
ASTM	<b>American Society for Testing and Materials</b>
BAM	<b>Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung</b>
CEN	<b>Comité Européen de Normalisation (Europäisches Komitee für Normung)</b>
d	<b>Tage</b>
DIN	<b>Deutsches Institut für Normung</b>
E-SEM	<b>Environmental Scanning Electron Microscope</b>
h	<b>Stunden</b>
HH	<b>Calciumsulfat-Halbhydrat</b>
HV-SEM	<b>High Vacuum - Scanning Electron Microscope</b>
IUPAC	<b>International Union of Pure and Applied Chemistry</b>
Kleinprisma	<b>Prüfkörper nicht genormt (15 mm x 15 mm x 60 mm)</b>
KSt	<b>Kalkstandard</b>
L.O.I.	<b>Loss of Ignition, Glühverlust</b>
M.-%	<b>Massenprozent</b>
n. b.	<b>nicht bestimmt</b>
Normprisma	<b>Prüfkörper nach DIN EN 196-1 (40 mm x 40 mm x 160 mm)</b>
p. A.	<b>pro Analyse (zur Analyse) entspricht Reinheit &gt; 98.5 %</b>
r. F.	<b>relative Luftfeuchtigkeit</b>
RBA	<b>Röntgenbeugungsanalyse</b>
RFA	<b>Röntgenfluoreszenzanalyse</b>
RRSB-Netz	<b>nach Rosin, Rammler, Sperling und Bennett (DIN 66145)</b>
SM	<b>Silicatmodul</b>
TM	<b>Tonerdemodul</b>
TOC	<b>Total Organic Carbon (Gesamt Kohlenstoffgehalt)</b>
UV	<b>Ultraviolett</b>
V.-%	<b>Volumenprozent</b>
VDZ	<b>Verein Deutscher Zementwerke e. V.</b>
w/b-Wert	<b>Massenverhältnis von Wasser zu Bindemittel bei der Herstellung von Bindemittelleim, Mörtel oder Beton</b>
w/z-Wert	<b>Massenverhältnis von Wasser zu Zement bei der Herstellung von Zementleim, Mörtel oder Beton</b>
Wn	<b>Gehalt an gebundenem Wasser</b>

# **1 Einleitung und Zielsetzung**

Portlandzement ist mit einer Weltjahresproduktion von über 1600 Mio. t<sup>1</sup> das am häufigsten synthetisierte Produkt unserer Zeit (zum Vergleich: Rohstahl ca. 850 Mio. t<sup>2</sup>). Pionier für die Zementherstellung in Deutschland war Hermann Bleibtreu, der im Jahre 1852 erste systematische Versuche in Bonn durchführte<sup>3</sup>. Mit Wasser und Zuschlagstoffen vermischt wird Portlandzement seit vielen Jahren für dauerhafte und im plastischen Zustand nahezu beliebig formbare Konstruktionsbaustoffe - Beton bzw. Mörtel - verwendet.

Eine der wichtigsten Eigenschaften dieses künstlichen Steins ist seine Druckfestigkeit. Sie wird in erster Linie durch die Mahlfeinheit des Portlandzements bestimmt. Die zeitliche Festigkeitsentwicklung wird neben der Verwendung von latent hydraulischen bzw. puzzolanischen Zumahlstoffen maßgeblich durch das Verhältnis der beiden festigkeitsbildenden Phasen des Portlandzements bestimmt, dem Tricalciumsilicat (Alit) und dem Dicalciumsilicat (Belit). Je höher der Gehalt an Alit, desto größer die Frühfestigkeit und desto früher und ungleichmäßiger wird die Hydratationswärme freigesetzt. Umgekehrt gilt: je höher der Gehalt an Belit, desto größer die Langzeitfestigkeit und desto gleichmäßiger die Freisetzung der Hydratationswärme. Zemente mit einer hohen Frühfestigkeit werden verwendet, wenn Bauteile früh belastet oder entschlack werden sollen. Im Gegensatz dazu werden Zemente mit einer gleichmäßigen Hydratationswärmeentwicklung bevorzugt, wenn Bauteile mit großen Querschnitten hergestellt werden sollen und daher große Temperaturgradienten (thermische Spannungen) wegen unterschiedlich schneller Abführung der freigesetzten Hydratationswärme zu erwarten sind.

Sowohl die Fließeigenschaften des frischen Betons als auch die Dichtigkeit (Porosität) und damit die Dauerhaftigkeit des erhärtenden Betons werden maßgeblich durch das Massenverhältnis von Wasser zu Zement (w/z-Wert) bei der Herstellung bestimmt. Mindestens seit 1897<sup>4</sup> ist bekannt, daß sich bei Verringerung des w/z-Werts die Festigkeit des resultierenden Zementsteins erhöht. Jedoch nimmt die Viskosität des frischen Betons mit abnehmendem w/z-Wert zu, so daß die Festigkeit zu Lasten der Verarbeitbarkeit steigt.

Nach und nach entdeckten Forscher aus aller Welt, daß die Eigenschaften des frischen Bindemittelleims sowie des erhärtenden Bindemittelsteins durch zahlreiche Zusatzstoffe und Zusatzmittel gezielt beeinflusst werden können<sup>5</sup>, so daß Beton heute als Fünf-Stoff-System be-

stehend aus Zement, Zuschlag, Wasser, Zusatzstoffen sowie Zusatzmitteln betrachtet wird. In den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde zufällig der erste Betonverflüssiger entdeckt, ein sulfoniertes Naphthalin-Formaldehyd-Kondensat, welches als Dispergierungsmittel in pigmentiertem Beton eingesetzt wurde. Die Verarbeitbarkeit des frischen Betons konnte damit bei gleichbleibendem w/z-Wert verbessert werden bzw. der Wasserbedarf bei gleichbleibender Konsistenz verringert werden. In Folge dessen begann die systematische Suche nach Stoffen mit vergleichbarer Wirkung sowie geringeren Herstellungskosten. Es wurde herausgefunden, daß Ligninsulfonate, Melaminsulfonate sowie zahlreiche synthetische Polymere ebenfalls die gewünschten Auswirkungen auf frischen Beton aufwiesen. Inzwischen ist die dritte Generation von Betonverflüssigern auf dem Markt, so daß mittlerweile Betone mit 28 Tage-Druckfestigkeiten (28 d) von über 200 MPa sowie entmischungsfrei fließfähige selbstverdichtende Betone<sup>6, 7</sup> herstellbar sind. Durch letztere kann auf die nachträgliche laute, arbeitsintensive und für Verarbeitungsfehler anfällige Verdichtung des in die Schalung eingebrachten Frischbetons verzichtet werden.

Erhärteter Portlandzementstein besteht überwiegend aus nanokristallinen Calciumsilicathydrat-Phasen (C-S-H-Phasen), Calciumaluminatsulfathydratphasen (vor allem Ettringit und Monosulfat) und Calciumhydroxid sowie aus mehr oder weniger wassergefüllten Poren. Jedoch werden in erhärteten Betonproben auch nach jahrelanger Hydratationszeit und trotz überschüssigem Wasser noch unhydratisierte Portlandzementklinker-Partikel gefunden<sup>8, 9</sup>. Die Anzahl solcher reaktiven Teilchen nimmt deutlich zu, wenn der w/z-Wert unterhalb von etwa 0.4 liegt. Diese 40 M.-% Wasser bezogen auf Zementmasse beinhalten das chemisch (durch Neubildungen) gebundene (ca. 25 g Wasser bezogen auf 100 g Zement) und das physikalisch (durch Adsorption) gebundene (ca. 15 g Wasser bezogen auf 100 g Zement) Wasser. Da für hochfeste Betone bisweilen w/z-Werte unter 0.20 verwendet werden, besteht der hochfeste Zementstein zu einem nicht unerheblichen Anteil aus nicht hydratisiertem Klinker. Dieser wirkt als hochfester Zuschlag<sup>10, 11</sup> in der nahezu kapillarporenfreien Zementsteinmatrix. Neben dem erheblichen Energieverbrauch für den bei 1450 °C aufwendig hergestellten „Zuschlag“ könnte der thermodynamisch metastabile Portlandzementklinker (typischerweise hat Portlandzement eine Hydratationswärme von 375 bis 525 J/g<sup>12</sup> nach DIN EN 197-8) aus einem anderen Grund unerwünscht sein. Xu et al.<sup>13</sup> berechneten, daß das Feststoffvolumen bei der Hydratationsreaktion von Portlandzement um den Faktor 2.13 zunimmt. Falls Wasser in die Zementsteinmatrix eindringt, und diese Expansionsreaktion stattfindet, könnten Spannungen im Inneren des Zementsteins entstehen, die, wenn sie größer sind als die Zugfestigkeit des

---

Zementsteins, zu Rissen und Festigkeitsverlust führen. Durch solche Gefügeschädigungen würde der weitere Zutritt von Wasser erleichtert und die eben beschriebene treibende Reaktion beschleunigt. Außerdem wäre der Zutritt von betonangreifenden Medien wie z. B. Chloridlösungen, Kohlendioxid (Bewehrungskorrosion) oder Sulfatlösungen (Sulfatangriff) erleichtert, was die Dauerhaftigkeit negativ beeinflussen würde.

Ziel dieser Arbeit ist die Beantwortung der Frage, ob und unter welchen Bedingungen wäßrige Lösungen in die Prüfkörper gelangen und ob dies zu einer Schädigung durch nachträgliche Hydratation von unhydratisiertem Portlandzementklinker in der erhärteten Zementsteinmatrix führt. Es werden sowohl im Labor synthetisierte Zemente als auch Werkszemente untersucht. Die Zemente sollen sich lediglich in einem unterschiedlichen Verhältnis der festigkeitsbildenden Calciumsilicate (Alit und Belit) unterscheiden. Darüber hinaus bleibt die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Bindemittel konstant. Die Feinheit der Bindemittel wird durch unterschiedliche Mahldauern sowie durch Verwendung von Zementklinkergriß variiert. Die Prüfkörper werden bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten und Temperaturen gelagert und nach verschiedenen Zeitintervallen hinsichtlich einer Änderung ihrer makroskopischen Eigenschaften (vor allem Dehnung, dyn E-Modul, Festigkeiten) sowie ihrer Mikrostruktur untersucht. Zunächst sollen Prüfkörper aus reinen Bindemittelpasten untersucht werden, um das beobachtete System möglichst einfach zu gestalten und maximale Dehnungen beobachten zu können. Der w/z-Wert beträgt 0.35 bis herab zu 0.20. Wenn Hydratationsbedingungen und Bindemittelzusammensetzungen feststehen, die als „günstig“ bzw. „ungünstig“ für nachträgliche Hydratation gelten, sollen auch Mörtelprüfkörper hergestellt werden, um auch den Einfluß der Zementstein-Zuschlag-Grenzfläche zu berücksichtigen.



## **2 Grundlagen, Literaturübersicht**

### **2.1 Portlandzement**

Die Zusammensetzung von Portlandzement sowie die an ihn gestellten Anforderungen und Konformitätskriterien sind zur Zeit in der DIN EN 197-1 genormt. Die in der Arbeit verwendeten industriell hergestellten Portlandzemente waren noch nach der (zum Zeitpunkt des Projektbeginns gültigen) DIN 1164-1 : 1994-10 genormt, aus der die DIN EN 197-1 hervorgegangen ist. Portlandzement ist ein hydraulisches Bindemittel. Das bedeutet, daß es mit Wasser reagiert bzw. Wasser bindet und sowohl an Luft als auch unter Wasser erhärtet und im erhärteten Zustand wasserfest ist. Die Forschung am hydraulischen Bindemittel Portlandzement begann - wie bereits in der Einleitung erwähnt - schon im 19. Jahrhundert. Als Lehrbücher zum Thema anorganische Bindemittel sei hier auf<sup>14, 15, 16, 17</sup> verwiesen.

#### **2.1.1 Herstellung von Portlandzement**<sup>18</sup>

Zur Herstellung werden fein gemahlene kalkhaltige und tonhaltige Rohstoffe sowie Korrekturstoffe (zusammen das Rohmehl) bis zur Sinterung erhitzt (ca. 1450 °C). Das Reaktionsprodukt (Portlandzementklinker) wird anschließend zerkleinert und zur Herstellung von Portlandzement mit einem Sulfatträger als Erstarrungsregler<sup>19, 20, 21</sup> auf eine Feinheit von etwa 3000 cm<sup>2</sup>/g gemahlen. Tabelle 1 zeigt Parameter der Korngrößenverteilungen und der massenbezogenen Oberfläche von Portlandzementen aus dem Jahr 1985. Ein CEM I 32.5 hatte demnach im Mittel eine spezifische Oberfläche von 3040 cm<sup>2</sup>/g, wobei 63.2 M.-% des Zementpulvers eine Korngröße von kleiner als 24.8 µm aufwiesen. Die Korngrößenverteilung eines Zements niedrigerer Festigkeitsklasse ist im Vergleich zu Portlandzementen höherer Festigkeitsklassen breiter.

Für optimale Eigenschaften des Produkts (Sinterverhalten bei der Herstellung, Festigkeitsentwicklung des Zementsteins) sind hohe Anforderungen an die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe erforderlich. Es werden folgende Kennwerte unterschieden:

Kalkstandard (KSt)

Er gibt das Massenverhältnis zwischen tatsächlich vorhandenem Calciumoxidgehalt und demjenigen Calciumoxidgehalt an, der unter technischen Brenn- und Kühlbedingungen von den Hydraulefaktoren (Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Eisen-(III)-oxid) gebunden werden kann, in Prozent an. Es ergibt sich folgende Formel<sup>22</sup>:

$$KSt_{III} = \frac{100 \cdot (CaO + 0.75 \cdot MgO)}{2.80 \cdot SiO_2 + 1.18 \cdot Al_2O_3 + 0.65 \cdot Fe_2O_3} \quad \text{Gleichung 1}$$

Liegt der Kalkstandard bei Werten über 100, so liegt Freikalk vor, was die Gefahr einer treibenden Reaktion beinhaltet (vgl. Kapitel 2.4.3.2). Freikalk liegt jedoch auch schon unterhalb dieses Werts vor, wenn die Reaktion bei dem technischen Prozeß unvollständig ist. Bleibt der Kalkstandard deutlich unter 100, so leidet die Festigkeit (insbesondere Frühfestigkeit), weil sich das Verhältnis der festigkeitsbildenden Calciumsilicate Alit und Belit (s. u.) zu Gunsten von Belit verschiebt.

**Tabelle 1:** Parameter der Korngrößenverteilungen und der massenbezogenen Oberfläche von Portlandzementen

Zementsorte				CEM I 32.5	CEM I 42.5	CEM I 52.5
<b>Lageparameter der Kornverteilung im RRSB-Netz</b>	H	x'	µm	31.3	21.0	13.0
	M			24.8	16.0	10.8
	N			16.6	11.3	8.6
<b>Steigungsmaß der Kornverteilung im RRSB-Netz</b>	H	n	-	0.99	1.11	1.14
	M			0.90	0.99	1.02
	N			0.80	0.84	0.92
<b>massenbezogene Oberfläche nach Blaine</b>	H	O <sub>m</sub>	cm <sup>2</sup> /g	3850	4730	6400
	M			3040	3920	5290
	N			2540	3200	4570

Stand 1985 (H = Höchstwert, M = Mittelwert, N = Niedrigstwert), nach <sup>23</sup>

RRSB = Darstellung der Korn- oder Teilchengrößenverteilung nach Rosin, Rammler, Sperling und Bennett (DIN 66145)

Silicatmodul (SM)

Der Silicatmodul ist durch das Massenverhältnis des Siliciumdioxidgehalts zur Summe des Aluminium- und des Eisen-(III)-oxidgehalts charakterisiert.

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad \text{Gleichung 2}$$

Er beschreibt das Sinterverhalten der Rohstoffmischung, da die Silikate bei den Herstellungstemperaturen überwiegend fest vorliegen, die Aluminium- und Eisenoxide aber geschmolzen. Hohe Silicatmoduln sind günstig für die Festigkeit, aber schlecht für das Sinterverhalten. Am häufigsten und günstigsten sind Werte zwischen 2.3 und 2.8.

Tonerdemodul (TM)

Der Tonerdemodul ist das Massenverhältnis von Aluminiumoxidgehalt zu Eisen-(III)-oxidgehalt. Er gibt Aufschluß über die Beschaffenheit der Schmelzphase des Klinkers. Je höher der Aluminiumoxidgehalt ist, desto höher ist die Viskosität der Schmelzphase.

$$TM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad \text{Gleichung 3}$$

Die folgende Tabelle 2 gibt Minimal- bzw. Maximalwerte sowie Durchschnittswerte für die drei genannten Kennwerte und die chemische Zusammensetzung von Portlandzementen.

**Tabelle 2:** Statistik über Kennwerte und chemische Zusammensetzung von Portlandzementklinkern

	<b>maximal</b>	<b>im Mittel</b>	<b>minimal</b>
<b>KSt</b>	104	97	90
<b>SM</b>	4.1	2.5	1.6
<b>TM</b>	3.7	2.3	1.4
<b>CaO</b>	70 %	66.5 %	63 %
<b>SiO<sub>2</sub></b>	24 %	21.5 %	19 %
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub></b>	7 %	5.5 %	3 %
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5 %	2.5 %	1 %

Quelle: Tätigkeitsbericht VDZ 1993-96

Nach dem Brennvorgang liegen im Portlandzementklinker überwiegend folgende Phasen vor:

### Alit

Dieser Phase verdankt Portlandzement seine wesentlichen Eigenschaften. Wird sie fein gemahlen mit Wasser gemischt, so werden schnell hohe Festigkeiten erreicht. Alit besteht aus Tricalciumsilicat ( $C_3S$ ), welches durch geringe Anteile von Fremdionen verunreinigt ist, insbesondere Magnesium, dreiwertiges Eisen und Aluminium. Es sind sieben Modifikationen des Tricalciumsilicats bekannt. In Werksklinker kommen hauptsächlich die monoklinen Modifikationen vor, welche durch Mg, aber auch durch Zn stabilisiert werden. Dabei werden Gitterplätze des Ca durch Mg bzw. Zn ersetzt. Tricalciumsilicat ist nur zwischen ca. 2150 °C und 1250 °C thermodynamisch stabil. Darunter zerfällt es in Dicalciumsilicat und Calciumoxid. Tricalciumsilicat wird durch rasche Abkühlung und den Einbau von Fremdionen stabilisiert. Daraus resultieren die hohe Brenntemperatur bei der Zementklinkerherstellung (ca. 1450 °C) und das rasche anschließende Abkühlen (Klinkerkühler). Zusätzlich müssen oxidierende Brennbedingungen herrschen, da zweiwertiges Eisen den Zerfall von Alit sehr stark beschleunigt.

### Belit

Belit reagiert zwar langsamer mit Wasser als Alit, aber seine Hydratationsprodukte erreichen nach ausreichender Hydratationszeit die gleichen oder sogar höhere Festigkeiten. Es besteht aus Dicalciumsilicat ( $C_2S$ ), welches unter technischen Bedingungen stets Aluminium - Fremdionen enthält. Weiterhin können unter anderem Kalium, Natrium und Magnesium als Fremdionen in das Kristallgitter eingebaut werden. Je nach Art und Konzentration der Fremdionen werden gezielt Modifikationen des Dicalciumsilicats stabilisiert.

### Aluminat

Der Teil des Aluminiumoxids, welcher nicht im Ferrat (s. u.) gebunden wird, bildet Tricalciumaluminat ( $C_3A$ ). Seine Hydratationswärme ist im Vergleich zu den ersten drei genannten Klinkerphasen zwar hoch, aber die Reaktionsprodukte weisen nur eine geringe Festigkeit auf. Alkalimetall - Fremdionen verändern die Symmetrie des Kristallgitters von kubisch über orthorhombisch nach monoklin. Die Aluminatphase ist maßgeblich an der Erstarrungsreaktion des Zements beteiligt. Dem Zementklinker wird ein Sulfatträger zugegeben, der die exotherme Reaktion des Aluminats mit Wasser zu tafeligen, rasch kartenhausartig zusammenwachsenden Calciumaluminathydraten verhindert. Statt dessen bildet sich an der Oberfläche der

Aluminatkristalle eine Schicht aus Ettringit ( $C_3A \cdot 3 Cs \cdot 32 H$ ), welche den Zutritt von Wasser behindert.

### Ferrat

Das Tetracalciumaluminatferrat ( $C_4AF$ ) bindet - mit Ausnahme der Verunreinigungen in Alit und Belit - den überwiegenden Teil des Eisenoxids. Es liegt eine unvollständige Mischkristallreihe mit den Endgliedern von  $C_2F$  und „ $C_2A$ “ vor. Letzteres ist unter Normalbedingungen nicht stabil. Die Ferratphase vermag bis zu 2 M.-% Magnesiumoxid in ihr Kristallgitter aufzunehmen und färbt den Zement grau. Ihr Beitrag zur hydraulischen Erhärtung ist gering.

Daneben können weitere, teilweise unerwünschte Phasen vorliegen, wie z. B. nicht umgesetztes freies Calciumoxid oder freies Magnesiumoxid (Periklas). Diese können bei Gehalten über ca. 2 M.-% (Ca) bzw. über 5 M.-% (Mg) die Raumbeständigkeit des Zements beeinträchtigen, indem sie nach Erstarrungsende mit Wasser unter Volumenzunahme reagieren (siehe Kapitel 2.4.3.2). Außerdem kommen - je nach Rohstoffquelle bzw. Brennstoff des Zementofens - geringe Anteile anderer Elemente (z. B. Ti, K, Na bzw. S, Cl, P) vor. Diese werden teilweise in die Klinkerphasen eingebaut, teilweise liegen sie als eigene Phasen vor.

Mit Hilfe der erstmals von Bogue<sup>24</sup> veröffentlichten Gleichungen kann der potentielle Phasengehalt errechnet werden. Der VDZ hat diese Formeln für Klinker unterschiedlicher Zusammensetzung weiterentwickelt<sup>25</sup> (siehe Anhang D). Da diese Gleichungen ideale Bedingungen annehmen (z. B. Gleichgewichtsbedingungen, keine Fremdionen) liefern sie nur Anhaltswerte für die tatsächliche Phasenzusammensetzung. Der aktuelle Phasengehalt kann sich von den errechneten Werten deutlich unterscheiden. Potentielle Phasengehalte von deutschen Portlandzementklinkern sind in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3:** Potentielle Phasenzusammensetzung deutscher Portlandzementklinker<sup>26</sup>

Klinkerphasen	Gehalt in M.-%		
	maximal	Durchschnitt	minimal
<b>Alit</b>	85	65	52
<b>Belit</b>	27	13	0.2
<b>Aluminat</b>	16	11	7
<b>Ferrat</b>	16	8	4
<b>freies Calciumoxid</b>	5.6	1.2	0.1
<b>freies Magnesiumoxid</b>	4.5	1.5	0.7

### 2.1.2 Zementarten nach DIN EN 197-1

Da die Herstellung von Portlandzementklinker aufgrund der hohen Herstellungstemperatur sehr kostenintensiv ist, besteht die Möglichkeit, Zemente herzustellen, bei denen Portlandzementklinker teilweise durch latent hydraulische (z. B. Hüttensand), puzzolanische (z. B. Silica-staub) bzw. durch „inerte“ Stoffe (z. B. Kalkstein) ersetzt ist. Diese werden hinter der Zementart durch eine Abkürzung gekennzeichnet. Weitere Gründe für diese Abmagerung des Portlandzementklinkers ist die Möglichkeit der Beeinflussung der Hydratationswärmeentwicklung (siehe Kapitel 2.2) und die Beeinflussung weiterer Eigenschaften wie Sulfatwiderstandsfähigkeit und Potential für Alkalikieselsäurereaktion, sowie die Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emission bei der Zementproduktion. Zemente werden in DIN EN 197-1 in die fünf Hauptzementarten (CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV und CEM V) eingeteilt. Portlandzement (CEM I) besteht aus mindestens 95 % Portlandzementklinker, CEM III/C darf bis zu 95 % (!) Hüttensand enthalten. Auf diese Art und Weise sind zur Zeit 27 Normalzementarten genormt. So bedeuten die Abkürzungen im Normalzement CEM II/B-M (S-V-L) folgendes:

CEM II ...M Portlandkompositzement

S Hüttensand

V Kieselsäurereiche Flugasche

L Kalkstein mit weniger als 0.50 % Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC)

B hoher (bzw. mittlerer bei CEM III) Gehalt an Zumahlstoffen

hier: 21 - 35 % Gesamtgehalt der Kompositbestandteile (S+V+L)

Zusätzlich gibt es Zemente mit besonderen Eigenschaften, die in DIN 1164 : 2000-11 genormt sind. Zu den besonderen Eigenschaften zählen Zemente mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA), niedriger Hydratationswärme (NW) und hohem Sulfatwiderstand (HS).

### **2.1.3 Druckfestigkeitsklassen nach DIN EN 197-1**

Damit Bauteile nach angemessener Zeit entschalt und belastet werden können, sind in DIN EN 197-1 Festigkeitsklassen für Zemente definiert, welche durch die Normfestigkeit nach 2 oder 7, sowie nach 28 d und den Erstarrungsbeginn charakterisiert sind.

Beispielsweise weist ein Zement mit der Bezeichnung CEM I 42.5 R folgende Eigenschaften auf:

CEM I	Portlandzement (siehe oben)
42.5 R	Normfestigkeit nach 2 d mindestens 20 MPa
	Normfestigkeit nach 28 d zwischen 42.5 und 62.5 MPa
	Erstarrungsbeginn frühestens nach 60 Minuten

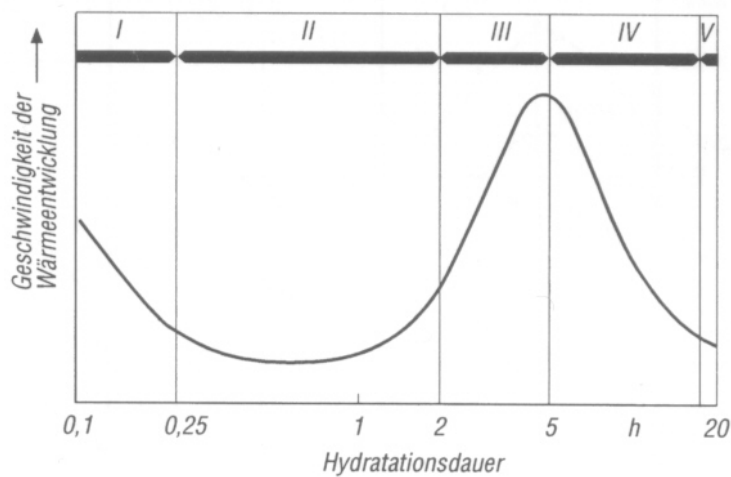
Aus identischen Ausgangsstoffen können durch unterschiedliche Aufbereitung (Mahlverfahren bzw. Mahldauer) unterschiedliche Festigkeitsklassen erzielt werden. Je größer die spezifische Oberfläche des Zements ist, desto größer ist die Hydratationsgeschwindigkeit und desto größer ist die Festigkeit zu einem gegebenen Zeitpunkt (siehe Tabelle 1).

## **2.2 Hydratation von Portlandzement**

Portlandzement erhärtet hydraulisch, d. h. er erstarrt und erhärtet nach dem Anmachen mit Wasser infolge chemischer Reaktion selbständig und ist nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig. Für die Festigkeit des hydratisierten Zements wurden sich verzahnende Kristalle<sup>27</sup> bzw. die Bildung eines kolloidalen festen Gels<sup>28</sup> verantwortlich gemacht. Untersuchungen zur Mikrostruktur wurden teilweise bereits vor mehreren Jahrzehnten durchgeführt, z.B. <sup>29, 30, 31, 32, 33</sup>. Demnach besteht Zementstein überwiegend aus nanokristallinen C-S-H-Phasen, Calciumhydroxid, Ettringit bzw. Monosulfat sowie unhydratisiertem Zementklinker, aber auch aus mehr oder weniger wassergefüllten Poren im Bereich von wenigen Nanometern bis zu einigen Millimetern (siehe Kapitel 2.5). Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen stellte Richartz<sup>34</sup> ein Schema über die Bildung der Hydratphasen und die Gefügeentwicklung bei der Zementhydratation auf, welches von Locher, Richartz und

Sprung<sup>35</sup> modifiziert wurde. 2001 Jahr stellten Stark et al.<sup>36</sup> eine weitere Variante diese Modells nach Beobachtungen im E-SEM (Environmental Scanning Electron Microscope) auf. Demnach bildet sich in den ersten Minuten der Reaktion (Prä-Induktionsphase, s. u.) Syngenit ( $\text{Ks}\cdot\text{Cs}\cdot\text{H}$ ), welcher nach 5-10 h zu Sekundärgips, Kaliumsulfat und Wasser abgebaut wird.

In Verbindung mit kalorimetrischen Messungen (siehe Kapitel 3.1.8) kann die Hydratation der Zementphasen in fünf ineinander übergehende Abschnitte eingeteilt werden<sup>37</sup>. Ein Schema der Wärmeentwicklungsrate von Portlandzement und die Einteilung der Reaktion in 5 Phasen veranschaulicht Abbildung 1.



**Abbildung 1:** Schema des Verlaufs der Wärmeentwicklung von Portlandzement bestimmt im Wärmeflußkalorimeter nach Knöfel<sup>38</sup>

### Prä-Induktionsperiode (I)

In den ersten Minuten nach Wasserzugabe gehen Ionen in Lösung. Es reagieren Alkalioxide und -sulfate sowie Erdalkalioxide und -sulfate, aber auch Aluminat und in geringerem Maße die Calciumsilicate bzw. Ferrat. Durch die Hydratation der Alkalioxide und der Calciumsilicate stellt sich ein basischer pH-Wert ein. An der Oberfläche des Aluminats bildet sich rasch eine Hülle aus Calciumaluminatsulfathydrat (Ettringit), welche den weiteren Wasserzutritt und die schnelle Bildung von Calciumaluminathydraten verhindert. Die Prä-Induktionsphase ist durch eine starke Wärmeentwicklung (Initialpeak) charakterisiert, die sich aus der Lösungswärme der ionischen Verbindungen und der Bildungswärme der Hydratationsprodukte, insbesondere Ettringit und Calciumhydroxid zusammensetzt.



### Induktionsperiode (II)

Die Ettringitkristalle an den Aluminatoberflächen wachsen (topochemische Reaktion) und beginnen sich zu verzahnen. An der Oberfläche des Alits wachsen C-S-H-Phasen. Der Zementleim erstarrt, wenn die Wechselwirkungen zwischen den sich verzahnenden Hydratationsprodukten groß genug ist. Die Zeit, bis sich die Hydratationsprodukte berühren können, ist in erster Linie abhängig vom mittleren Abstand der Zementkörner untereinander (Feinheit, Korngrößenverteilung, w/z-Wert). Bei einer gegebenen Korngrößenverteilung des Zements regelt die Menge und die Art des Sulfatträgers die Dauer der Ruheperiode. Die Induktionsphase ist von einer geringen und nahezu konstanten Wärmeentwicklungsrate charakterisiert.

### Akzelerationsperiode (III) und Retardationsperiode (IV)

In dieser Phase setzt sich die komplexe Hydratationsreaktion des Portlandzements fort. Die Länge der C-S-H-Phasen reicht aus, um sich ebenfalls miteinander zu verzahnen. Dadurch beginnt die Erhärtung. Die Hydratation der Calciumsilicate führt zu einer deutlichen Wärmeentwicklung, die nach einigen Stunden langsam abklingt. Zusätzlich bilden sich sulfatärmere Calciumaluminatsulfathydrat-Phasen (Monosulfat). Ettringit rekristallisiert. Diese Reaktionen können zu einem weiteren Maximum in der Wärmeentwicklungsrate führen. Da die Reaktionen aber parallel und nicht sequentiell ablaufen, wird nach dem Initialpeak (siehe Abbildung 1) meistens nur ein weiteres Maximum im Diagramm der Wärmeentwicklungsrate über die Zeit beobachtet.

### Finalperiode (V)

Die C-S-H-Phasen wachsen langsam, insbesondere durch Hydratation von Belit. Die Reaktion ist diffusionsgesteuert.

#### **2.2.1 Die Rolle des Wasserzementwerts**

Wie oben erwähnt, reagiert Portlandzement mit Wasser und bildet nanokristalline Reaktionsprodukte. Unter der Annahme, daß die durchschnittlichen Zusammensetzung der C-S-H-Phasen  $C_3S_2H_4$  beträgt, errechnete Stark<sup>39</sup> die chemisch gebundene Wassermenge für Tricalciumsilicat und Dicalciumsilicat zu 27.6 M.-% bzw. 26.1 M.-%. Zusätzlich wird Wasser von Aluminat und Ferrat in Abhängigkeit vom Sulfatangebot chemisch gebunden. Insgesamt wird davon ausgegangen, daß für die vollständige Hydratation von Portlandzement ein w/z-Wert

von ca. 0.40 erforderlich ist, da neben der chemischen Wasserbindung ca. 15 M.-% Wasser physikalisch durch Adsorption an den Oberflächen der Hydratationsprodukte gebunden wird. Der Volumenanteil an gebildeten Poren ist überwiegend abhängig vom Massenverhältnis Wasser zu Zement (w/z-Wert) bei der Herstellung. Je mehr Wasser bei der Herstellung verwendet wird (je größer der Wasserzementwert ist), desto geringer die Festigkeit des Zementsteins<sup>40, 41</sup>. Dies kann mit steigender Porosität<sup>42</sup>, insbesondere mit steigendem mittleren Porenradius erklärt werden. Steigt der w/z-Wert in Zementpasten über etwa 0.40, so bilden sich Kapillarporen durch überschüssiges Wasser. Wenn der w/z-Wert so hoch ist, daß sich ein durchgängiges Kapillarporensystem bildet<sup>43</sup>, wird der Zementstein für Flüssigkeiten durchlässig. Sinkt der w/z-Wert unter etwa 0.40, so steigt der Anteil an nicht hydratisiertem Klinker. Außerdem wird die Mischung um so schlechter verarbeitbar, je weniger Wasser zugegeben wird. Die Verarbeitbarkeit kann durch Zugabe von verflüssigenden Zusatzmitteln kompensiert werden (siehe Kapitel 2.3).

Vor allem bei hochfesten Betonen ist der Zementgehalt hoch und der w/z-Wert niedrig. Dies führt zu einer hohen Hydratationswärme (thermische Spannungen) und Selbstaustrocknung (siehe Kapitel 2.4). Daher ist eine ausreichende Nachbehandlung (ca. 7 d<sup>44, 45</sup>) des hydratisierenden Zementsteins für einen ausreichenden Schutz der Oberfläche gegen anschließende Austrocknung essentiell.

### **2.2.2 Hydratation von Portlandzement bei verschiedenen Temperaturen**<sup>46</sup>

Als Faustregel für die Hydratation von Portlandzement gilt, daß eine Temperaturerhöhung um 10 °C eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat<sup>47</sup> (siehe Anhang C).

Bei der Kristallisation der Hydratphasen konkurrieren die Keimbildungsreaktion und die Kristallwachstumsreaktion. Bei hohen Temperaturen ist die Keimbildungsgeschwindigkeit groß, so daß feinkristallinere Produkte entstehen. Bei niedrigen Temperaturen ist die Keimbildungsgeschwindigkeit klein, so daß bei Kristallisation vorhandenen Keime schneller wachsen als neue Keime entstehen und damit gröber kristalline Produkte als bei höheren Temperaturen entstehen.

Klieger<sup>48</sup> stellte Betonproben bei Temperaturen zwischen -4 °C und +49 °C her und lagerte sie isotherm bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit (r. F.) bis zu 365 d.

Dabei nahm die Festigkeit mit steigender Lagerungstemperatur bis zum Alter von 7 d zu. Die Langzeitfestigkeiten der Prüfkörper mit hoher Frühfestigkeit waren jedoch geringer als die der Prüfkörper mit geringerer Frühfestigkeit. Weiterhin gab es abhängig von der Zementsorte eine optimale Temperatur, bei der die 365 d-Festigkeit maximal wurde.

Walz<sup>49</sup> untersuchte Mörtel mit  $w/z = 0.60$ , die bis zu 28 d bei 3 °C und anschließend bis zum 270. d bei 20 °C versiegelt lagerten.

Ein Ergebnis war, daß eine niedrige Lagerungstemperatur zu Beginn der Hydratation eine geringere Anfangsdruckfestigkeit, jedoch nach anschließender Lagerung bei 20 °C eine höhere Endfestigkeit zur Folge hatte.

Odler<sup>50</sup> lagerte Portlandzementpasten bei 25 °C, 50 °C, 70 °C und 100 °C isotherm (in der Form in temperierter gesättigter Dampfatosphäre, später unter Wasser).

Der Gehalt an gebundenem Wasser ( $W_n$ ) stieg bei einer Temperatur kontinuierlich mit der Zeit an und verlief nahezu proportional zur der Druckfestigkeit. Nach kurzer Hydratationszeit (1 d) stieg  $W_n$  kontinuierlich mit der Lagerungstemperatur. Der maximale  $W_n$  nach 3 d wurde jedoch nicht bei der höchsten Lagerungstemperatur erreicht, sondern bei 75 °C. Ferner war die Druckfestigkeit bei einem bestimmten  $W_n$  um so geringer war, je höher die Hydratationstemperatur gewählt wurde. Odler schloß daraus, daß eine Hydratation bei höherer Temperatur qualitative Änderungen in der Struktur zur Folge haben mußte. Untersuchungen an hydratisiertem Tricalciumsilicat zeigten, daß mit steigender Temperatur der Wassergehalt der Hydratationsprodukte deutlich und der Kalkgehalt schwach abnahm. Diese Ergebnisse konnten an Portlandzement bestätigt werden, wobei er zitiert, daß die C-S-H-Phasen mit steigenden Temperaturen mehr  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  sowie  $SO_4^{2-}$  Ionen enthalten, und daß bei der Hydratation des Aluminats bzw. Ferrats sich statt Ettringit direkt Monosulfat bildet. Ferner stellte Odler fest, daß sich die spezifische Oberfläche von Portlandzementpasten (bestimmt durch Gasadsorption) bei einem  $W_n$  analog der Druckfestigkeit verhält. Die spezifische Oberfläche ist also bei einem gegebenen  $W_n$  um so größer (feiner), je niedriger die Hydratationstemperatur gewählt wurde oder umgekehrt: je höher die Hydratationstemperatur desto grober die Struktur. Aus der Porenverteilungskurve wurde geschlossen, daß bei hohen Temperaturen mit zunehmender Hydratationsdauer eine Vergrößerung der Struktur stattfindet. Und zwar findet dieser Prozeß auch zu Zeiten statt, in denen der  $W_n$  kaum zunahm, die Festigkeit jedoch abnahm. Odler nimmt an, daß Rekristallisationsprozesse dafür verantwortlich sind, bei denen eine thermodynamisch stabilere Struktur gebildet wird.

Budelmann<sup>51</sup> verwendete bei seinen Versuchen Beton, welcher 90 d einheitlich vorgelagert wurde (versiegelte Lagerung bei 20 °C). Anschließend erfolgte für 60 d eine Konditionierung bei weiterhin 20 °C und einer relative Luftfeuchtigkeit (r. F.) von 95 % und 65 % sowie unter Wasser. Im Probenalter von 150 d begann die bis zu 120 d andauernde thermische (bei 50 °C, 70 °C sowie 90 °C) und hygri-sche Beanspruchung (65 % r. F., 95 % r. F. sowie unter Wasser).

Er stellte unter anderem fest, daß sich Prüfkörper, welche bei 90 °C lagerten, stets (nach 20, 60 und 120 d Temperierung) eine Vergrößerung der Porenstruktur aufweisen. Dabei „wandert“ das Häufigkeitsmaximum der Porenradienverteilungskurve von ca. 0.02 µm nach ca. 0.05 µm. Mit steigender Feuchtigkeit stieg die Porosität im Bereich < 0.01 µm (Gelporen). Die Druckfestigkeit der unter Wasser gelagerten Prüfkörper sank nach Warmbehandlung im Vergleich zur Druckfestigkeit vor der Warmbehandlung. Die Dauer der Warmbehandlung spielte im beobachteten Zeitraum von bis zu 120 d keine Rolle. Je höher die Temperatur war, desto stärker ging die Druckfestigkeit im Vergleich zur Druckfestigkeit vor der Warmbehandlung zurück. Die sinkenden Druckfestigkeiten nach Warmbehandlung wurden mit den Veränderungen der Porenstruktur und Mikrorißbildung infolge Differenzen der thermischen Ausdehnungen von Zementstein und Zuschlag erklärt.

Asaga et al.<sup>52</sup> untersuchten die Hydratationsgeschwindigkeit der einzelnen Klinkerphasen von Portlandzementpasten bei verschiedenen Temperaturen (0 °C, 20 °C, 50 °C und 80 °C) mit Hilfe quantitativer Röntgenbeugungsanalyse unter Verwendung von Korund als internen Standard für Hydratationsdauern bis zu 91 d.

Sie stellten unter anderem fest, daß der Hydratationsgrad von Alit in Portlandzementpasten mit  $w/z = 0.30$  nach 1 d stark von der Temperatur abhängig ist. Er lag zwischen ca. 10 % bei 0 °C und ca. 75 % bei 80 °C. Nach 28 d erreichten die Prüfkörper unabhängig von der Lagerungstemperatur einen Hydratationsgrad von ca. 80 %. Im Gegensatz dazu zeigte sich, daß der Hydratationsgrad von Belit auch nach drei Monaten noch stark von der Temperatur abhängig war. Nach 91 d betrug er in den selben Zementpasten wie oben zwischen 40 % bei 20 °C und 70 % bei 80 °C. Die Hydratation der Aluminatphase verlief vergleichbar mit Alit - zu Beginn war der Hydratationsgrad stark temperaturabhängig, nach 28 d etwa 85 % und nahezu unabhängig von der Temperatur. Stärker temperaturabhängig und insgesamt viel langsamer als Alit und Aluminat verlief die Hydratation der Ferratphase. Nach 1 d wurden Hydratationsgrade von ca. 5 % bei 20 °C und ca. 40 % bei 80 °C erreicht, nach 91 d war der Hydratationsgrad bei 80 °C ca. 45 %, während er bei den niedrigeren Temperaturen lediglich ca. 35 % betrug.

Kjellsen et al.<sup>53</sup> untersuchten Portlandzementpasten mit  $w/z = 0.50$ , die zwischen 5 °C und 50 °C bis zu einem Hydratationsgrad von ca. 70 % hydratisierten, im Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenanalytik.

Sie fanden unter anderem heraus, daß sich bei hohen Temperaturen dichte Hüllen aus Hydratationsprodukten um die unhydratisierten Zementpartikel bildeten. Die Hydratationsprodukte außerhalb der ehemaligen Klinkerkörner wiesen zahlreiche Poren im Bereich 0.25 µm bis 1.25 µm auf, aber keinen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung (C/S-Verhältnis). Die Mikrostruktur der bei niedrigeren Temperaturen gelagerten Prüfkörper war homogener.

Escalante-Garcia et al.<sup>54</sup> untersuchten die Hydratation von Portlandzementpasten mit  $w/z = 0.50$  bei 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C für Hydratationsdauern bis zu 360 d.

Sie bestätigen im Wesentlichen die Ergebnisse von Asaga, jedoch stellten sie bei längerer Hydratation der Phasen Alit und Ferrat fest (nach 90 d, 180 d und 360 d), daß ein Temperaturinversionseffekt auftrat. Dabei bewirkte die höchste Lagerungstemperatur den geringsten Hydratationsgrad. Der Temperaturinversionseffekt nach 90 d war auch bei der Druckfestigkeit beobachtbar. Sie war bei den späten Prüfterminen um so größer, je kleiner die Lagerungstemperatur war. Die Druckfestigkeit der bei 40 °C und 60 °C gelagerten Prüfkörper stieg nach dem 28. d nur noch schwach. Vereinzelt wurden sogar sinkende Festigkeiten beobachtet (siehe Kapitel 2.6). Bei Proben der 60 °C-Lagerung wurden eine erhöhte Porosität sowie teilweise Risse um hydratisierte Klinkerpartikel beobachtet.

Am Wilhelm Dyckerhoff Institut<sup>55</sup> wurden Normmörtel bei 5 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C und 35 °C hergestellt. Anschließend (nach 1 d in der Form) wurden sie bis zum 7. d bei 20 °C unter Wasser und bis zum 28. d im Klima 20/65 gelagert.

Es wurde unter anderem festgestellt, daß im Prüfalter von 1 d die Druckfestigkeit mit der Herstellungstemperatur anstieg, während die Druckfestigkeit im Prüfalter von 7 d bis zu 28 d mit der Herstellungstemperatur abnahm. Im Rasterelektronenmikroskop konnte nach 1 d nachgewiesen werden, daß bei niedrigen Temperaturen kleine Kristalle mit kleinen Zwischenräumen entstehen, während bei hohen Temperaturen große Kristalle mit großen Zwischenräumen entstehen. Trotz gleichartiger Lagerung der Prüfkörper ab dem 2. d war das temperaturabhängige Gefüge auch noch am 3. d zu erkennen. Die Beobachtungen zum Gefüge stehen im Widerspruch zu denen von Richartz et al.<sup>56</sup>, die bei tiefen Temperaturen längere C-S-H-Phasen beobachteten.

Verschiedene Autoren<sup>57, 58, 59, 60</sup> stellten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie fest, daß bei Temperaturerhöhung der Polymerisationsgrad und das Ausmaß der Fehlorderungen der C-S-H-Phasen zunimmt und die Strukturabstände abnehmen. Dies wird auf den Verlust von Zwischenschichtwasser und OH-Gruppen zurückgeführt.

Daneben gibt es zahlreiche hier nicht genannte Autoren, welche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der C-S-H-Phasen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie in Verbindung mit energiedispersiver (EDX) oder Wellenlängendispersiver (WDX) Röntgenfluoreszenzanalyse festgestellt haben. Die Ergebnisse dieser Verfahren zur chemischen Analyse sind aber in Anbetracht der kleinen Kristalldimension der C-S-H-Phasen im Vergleich zum Anregungsvolumen des Elektronenstrahls als ungenau anzusehen, wenn die Phasen nicht isoliert präpariert bzw. gemessen werden sondern beispielsweise in einem Anschliff.

In der Literatur wurde der Temperatureinfluß teilweise nach isothermer Lagerung untersucht, indem temperierte Geräte und Materialien verwendet wurden. Teilweise wurde der Temperatureinfluß auch an einheitlich vorgelagerten und auf gewisse Feuchtigkeit konditionierten Prüfkörpern betrachtet (Budelmann). Die Prüfkörper unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung (reine Zementpasten, Betone mit Kalksteinzuschlag, Betone mit Quarzzuschlag) und im verwendeten w/z-Wert (0.30 bis 0.50). Die Lagerung erfolgte versiegelt, unter Wasser (teilweise destilliert und entgast) oder in gesättigter Dampfatosphäre. In der vorliegenden Arbeit wurden Prüfkörper untersucht, die bis zum 7. d einheitlich unter Normbedingungen lagerten und anschließend umgelagert wurden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß kurzfristig erhöhte Festigkeiten bei erhöhten Hydratationstemperaturen beobachtet wurden. Langfristig jedoch war die Festigkeit der Vergleichsprüfkörper, die bei niedrigeren Temperaturen lagerten, höher. Die kurzfristig erhöhte Festigkeit bei erhöhter Temperatur wird darauf zurückgeführt, daß wegen der höheren Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn ein höherer Hydratationsgrad und damit höhere Festigkeiten vorliegen. Bei höheren Hydratationstemperaturen bildet sich aber eine im Vergleich zur Hydratation bei Raumtemperatur dichtere Hülle von Hydratationsprodukten an der Oberfläche der noch nicht hydratisierten Klinkerpartikel. Daher ist die „späte“ Hydratation verlangsamt und die Festigkeit im Vergleich zu normal gelagerten Proben geringer. Ferner bilden sich bei hohen Temperaturen außerhalb der ehemaligen Zementpartikeloberflächen porösere Hydratationsprodukte als bei Prüfkörpern, welche bei niedrigeren Temperaturen lagerten. Die verän-

derte Porosität leistet ebenfalls einen Beitrag zur geringeren Festigkeit der warm gelagerten Proben. Der Wassergehalt der Hydratationsprodukte veränderte sich geringfügig.

In der Praxis herrschen keine isothermen Bedingungen, die Feuchtigkeit und die Dauer der Nachbehandlung ist variabel. Die Betondruckfestigkeit wird zusätzlich von anderen Faktoren beeinflusst wie z. B.:

- unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten, die zu Fehlstellen an den Grenzflächen (z.B. Zementstein und Zuschlag) führen können
- Temperaturgradienten durch unterschiedliche Bauteildicke, die zu Spannungen führen können
- Austrocknung aufgrund des erhöhten Dampfdrucks bei höheren Temperaturen, was zu Schwindspannungen führen kann.

### **2.2.3 Hydratation von Portlandzement unter hydrothermalen Bedingungen**

Um Wasser über 100 °C erhitzen zu können, muß der Dampfdruck des Wassers über den Atmosphärendruck (ca. 1 bar) steigen können. Dazu wird ein beheizbarer Druckbehälter (Autoklav) verwendet. Wie im vorigen Kapitel dargestellt, führen erhöhte Temperaturen bei der Zementhydratation zu erhöhter Frühfestigkeit, aber auch zu geringeren Endfestigkeiten. Bei Temperaturen über 100 °C (im Autoklaven) setzt sich der Trend fort, daß steigende Temperaturen zu steigenden Frühfestigkeiten, aber geringeren Endfestigkeiten führen<sup>61</sup>. Außerdem sinkt die spezifische Oberfläche der Hydratationsprodukte. Ein bei 180 °C gehärteter Zementstein hat eine 10 bis 20 mal geringere spezifische Oberfläche als bei Erhärtung bei Normaltemperatur. Unter hydrothermalen Bedingungen (überhitztes Wasser, Druck) bilden sich andere C-S-H-Phasen als bei Normaldruck. Liegt Quarz vor (Zuschlag, Microsilica, Quarzmehl) reagiert er mit dem Calciumhydroxid des hydratisierten Zements unter Bildung von C-S-H-Phasen. Dies wird bei der Herstellung von Porenbeton und Kalksandstein angewendet.

Bei der amerikanischen Prüfung auf Raumbeständigkeit (siehe Kapitel 3.2.8) werden Prüfkörper autoklaviert, um nicht nur das reaktive CaO sondern auch das reaktionsträgere MgO zu hydratisieren.

### 2.2.4 Hydratation von Portlandzement bei reduzierter relativer Luftfeuchtigkeit

Der absolute Wassergehalt der Luft ist abhängig von der Temperatur und spielt bei der Zementhydratation keine Rolle. Vielmehr ist die relative Luftfeuchtigkeit von Bedeutung, da es in porösen Festkörpern zu Kapillarkondensation kommen kann (siehe Kapitel 2.4.1). Dann liegt das Wasser in flüssiger Form im Festkörper vor, obwohl es an der Luft und über ebenen Oberflächen gasförmig ist, und steht zu weiterer Hydratation zur Verfügung. Jedoch auch bei relativen Luftfeuchtigkeiten unterhalb von 100 % vermag Portlandzement zu hydratisieren. Jensen et al.<sup>62</sup> untersuchten reine Klinkerphasen, die bei 20°C und relativen Luftfeuchtigkeiten zwischen 23 % und 98 % bis zu 360 d lagerten. Sie stellten fest, daß innerhalb dieser Zeit diskrete relativen Luftfeuchtigkeiten überschritten werden müssen, damit Hydratation stattfindet, wie Tabelle 4 zeigt:

**Tabelle 4:** Relative Luftfeuchtigkeit, ab der Hydratation stattfindet

Phase	C <sub>3</sub> S triklin	β-C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A kubisch
relative Luftfeuchtigkeit [%]	85	90	60

Verschiedene Autoren<sup>63, 64, 65</sup> stellten fest, daß sich die Atomabstände synthetischer C-S-H-Phasen bei Verringerung der Luftfeuchtigkeit verringerten, sich der Polymerisationsgrad der Hydratationsprodukte aber nicht änderte.

### 2.3 Verflüssigende Zusatzmittel für Beton nach DIN EN 934-2

Zusatzmittel beeinflussen Eigenschaften von zementgebundenen Systemen wie z. B. Verarbeitbarkeit, Erstarrung und Erhärtung. Sie wirken chemisch oder physikalisch oder auf beide Arten und dürfen in Beton einen Masseanteil von 5 % des Zementanteils nicht übersteigen. Betonverflüssiger vermindern den Wassergehalt einer gegebenen Betonmischung ohne die Konsistenz zu beeinträchtigen. Sie werden im Frischbetonwerk eingesetzt um gezielt die Eigenschaften zu beeinflussen (z. B. höhere Betondruckfestigkeiten, erhöhter Frost-Tauwechsel-Widerstand, geringere Wasserdurchlässigkeit). Fließmittel erhöhen das Setzmaß/Ausbreitmaß eines Frischbetons ohne Veränderung des Wassergehalts. Sie werden an der Baustelle eingesetzt, um eine zu steife Konsistenz des Frischbetons zu korrigieren ohne Wasser zusetzen zu müssen, was die Betonzusammensetzung und damit die geforderten Eigenschaften (z.B. Fes-



tigkeit, Wasserundurchlässigkeit, Abriebfestigkeit) beeinflussen würde. Sowohl Betonverflüssiger als auch Fließmittel bestehen aus wäßrigen Lösungen von Polymeren, die sich je nach Rohstoff in ihrem Wirkmechanismus und in ihrer Wirksamkeit unterscheiden<sup>66, 67, 68</sup>. Es werden zwei Stoffklassen unterschieden.

### Polykondensate

Die synthetischen Polykondensate werden aus organischen Molekülen mit hoher Elektronendichte und Formaldehyd hergestellt. Dazu gehören die sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate<sup>69</sup> und die sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Kondensate<sup>70</sup>. Ein natürliches Polykondensat ist das Lignin, welches in sulfonierter Form den wirksamen Bestandteil der Sulfitablauge, einem Abfallprodukt der Papierherstellung, darstellt.

### Polycarboxylate

Die Polycarboxylate sind Copolymerisate von  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren mit z.B. Alkoholen oder Hydroxycarbonsäuren. Die Carbonsäuregruppen der Hauptkette (z. B. Polymethacrylsäure) können copolymerisiert werden. Dabei sind verschiedene Bindungstypen denkbar, z. B. Polycarboxylat-ester oder -ether, aber auch amide oder imide<sup>71</sup>.

Die Polykondensate bewirken eine bessere Dispergierung der Zementpartikel durch elektrostatische Abstoßung. Dies geschieht einerseits dadurch, daß sie durch Adsorption das Zeta-Potential der Zementoberflächen auf Werte von ca. -20 mV herabsetzen. Andererseits bewirken sie durch Salzbildung (Ca-Sulfonate) indirekt eine Verringerung des ursprünglich positiven Zeta-Potentials der Portlandzementoberflächen. Im Gegensatz dazu beruht die verflüssigende Wirkung der Polycarboxylate im Wesentlichen auf dem sterischen Effekt der Seitenketten<sup>72</sup>.

Die verflüssigende Wirkung kann mit Hilfe der Rheologie quantifiziert werden<sup>73</sup>. Vor allem bei Mischungen mit niedrigem w/z-Wert kann es zu unerwarteten Reaktionen bei einzelnen Kombinationen von Zement und Zusatzmittel kommen<sup>74, 75</sup>. Daher ist vor der praktischen Anwendung eines verflüssigenden Zusatzmittels in Verbindung mit einem Zement eine Verträglichkeitsprüfung ratsam bzw. vorgeschrieben, bei der sichergestellt wird, daß das Fließmittel auch die gewünschte Wirkung aufweist. Die Wirkung eines verflüssigenden Zusatzmittels wird unter anderem durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Phasenzusammensetzung des Zements, insbesondere Gehalt und Morphologie des Tricalciumaluminats sowie der Gehalt an löslichen Alkalien
- Feinheit des Zements
- Zusammensetzung des Sulfatträgers
- Gehalt an Füllstoffen bzw. latent hydraulischen oder puzzolanischen Stoffen
- Umgebungsbedingungen insbesondere Temperatur
- Wechselwirkungen mit anderen Zusatzmitteln
- Zeitpunkt der Zugabe des Zusatzmittels.

Kommerzielle Fließmittel bestehen in der Regel aus der wäßrigen Lösung eines Wirkstoffs sowie geringen Mengen an Reagenzien, welche z. B. den Luftporeneintrag in den Frischmörtel oder die Stabilität des Wirkstoffs gegen Oxidation bzw. Mikroorganismen regulieren.

#### 2.4 Formänderungen des Zementsteins

Elastische (reversible) und viskose (irreversible, „Kriechen“) Verformungen treten unter Einwirkung äußerer Spannungen auf und werden hier nicht weiter behandelt. Spannungsunabhängige Verformungen des Zementsteins treten auf durch

- Feuchteänderungen
- Temperaturänderungen
- chemische Reaktionen im Zementstein.

Die in diesem Kapitel behandelten Formänderungen wirken in allen drei Raumrichtungen (Volumenänderung). In der vorliegenden Untersuchung wurde vereinfachend statt der Volumenänderung die lineare Dehnung bestimmt. In der Praxis (Beton) reduzieren sich diese Werte auf etwa 1/6 aufgrund der Verwendung von volumenstabilen, inerten Zuschlägen. Bevor Zementleim (oder frischer Beton) erstarrt, können Volumenänderungen durch folgende Phänomene auftreten:

##### Bluten, Wasserabsondern

Der Zementleim (wäßrige Suspension von Zement) kann Sedimentationserscheinungen aufweisen. Dabei sondert sich Wasser, bzw. die durch die Reaktion mit den Klinkerphasen alkalische wäßrige Lösung, an der Oberfläche eines Bauteils ab. Wenn das Wasser verdunstet, verringert sich das ursprüngliche Volumen des Zementleims abhängig vom Anteil des absonderten Wassers.

### Kapillarschwinden

Verliert der frische, noch verarbeitbare (plastische) Beton Wasser durch Verdunstung oder saugende Zuschläge, resultiert eine Dehnung von bis zu -4 mm/m. Durch Kapillarschwinden können Risse senkrecht zur Oberfläche auftreten, die bis zu mehreren Zentimetern in den Beton hineinreichen können.

#### **2.4.1 Feuchteänderungen, hygriische Volumenänderungen**

Als Schwinden<sup>76</sup> und Quellen werden Volumenänderungen des Zementsteins bezeichnet, welche durch Änderung der relativen Feuchte (r. F.) im Zementstein hervorgerufen werden. Ursache für die sogenannten hygriischen Dehnungen sind in der Mikro- und Nanostruktur bzw. in der hohen spezifischen Oberfläche der Hydratationsprodukte zu suchen. Im einzelnen kommen folgende Erklärungsmöglichkeiten in Betracht:

##### freie Oberflächenenergie

Da die Hydratationsprodukte von Portlandzement (insbesondere C-S-H-Phasen) ein hohes Verhältnis von Oberfläche zum Volumen aufweisen, bestimmen die Oberflächenmoleküle die Eigenschaften des Materials in bedeutender Weise. Moleküle, die sich an der Grenzfläche zweier Phasen befinden, haben wegen der unsymmetrischen Umgebung eine höhere Energie als Moleküle, die sich im Inneren einer Phase befinden, und eine symmetrische Umgebung haben. Die anziehend wirkende freie Oberflächenenergie der Hydratationsprodukte wird durch Adsorption von Wassermolekülen verringert. Daher führt eine Erhöhung des Wassergehalts zu einer Expansion, eine Verringerung des Wassergehalts zu einer Kontraktion des Zementsteins. Zwischen 2 % und 38 % r. F. ist das Quellen von Zementstein proportional der Änderung der Oberflächenenergie<sup>77</sup>.

##### Spaltdruck, disjoining pressure

Die Oberflächen der Hydratationsprodukte des Zements sind bei einer relativen Luftfeuchtigkeit bis ca. 40 % teilweise mit Wassermolekülen bedeckt, teilweise werden die Hydratationsprodukte durch van der Waals Wechselwirkungen so dicht zusammengehalten, daß sie vor Wasserkontakt geschützt sind. Mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit quillt das Gefüge, da die freie Oberflächenenergie abnimmt (s. o.). Steigt die relative Luftfeuchtigkeit über ca. 40 %, steigt der Abstand der Hydratationsprodukte so stark, daß die Reichweite der van der Waals Kräfte teilweise überwunden werden kann. Unter die ehemaligen Berührungstellen

der Hydratationsprodukte („neue“ Oberflächen) „schieben“ sich Wassermoleküle und drücken die ehemals verbundenen Hydratationsprodukte auseinander (Spaltdruck). Dadurch steigt das Volumen.

### Kapillarkräfte

In Poren mit Radien zwischen ca. 10 nm und 100  $\mu\text{m}$  tritt die sogenannte Kapillarwirkung auf. Wasser wird an den Porenwänden adsorbiert (benetzt die Porenwand), es bildet sich eine gekrümmte Oberfläche, deren Radius vom Porenradius abhängt. Der Dampfdruck der Flüssigkeit in der Kapillaren wird durch die Krümmung der Oberfläche geringer. Daher kondensiert in Kapillaren Wasser, welches bei Normaldruck noch gasförmig ist (Kapillarkondensation). Da in Zementstein weder ausschließlich zylindrische Poren vorliegen noch ein konstanter Durchmesser, tritt die Kapillarkondensation nicht bei genau einer relativer Luftfeuchtigkeit (bzw. einem diskreten Dampfdruck) ein, sondern bei relativen Luftfeuchtigkeiten zwischen 40 % und 100 %. Kapillarschwinden tritt hauptsächlich in Zementsteinen mit hohem Kapillarporenanteil auf, also bei Zementen mit hohen w/z-Werten.

### Kristallstruktur, Zwischenschichtwasser

C-S-H-Phasen sind Schichtsilicate. Sie lagern abhängig vom Feuchtegehalt der Umgebung unterschiedliche Anteile an Zwischenschichtwasser ein. Mit steigendem Wasseranteil steigt auch das Volumen der Hydratationsprodukte.

Das Schwindmaß beim erstmaligen Trocknen steigt mit zunehmendem w/z-Wert bzw. mit steigender Porosität<sup>78</sup>. Nach Wiederbefeuchtung ist das Schwindmaß geringer als nach der ersten Trocknung, die Volumenänderungen aufgrund Feuchteänderung sind reversibel und nahezu unabhängig vom w/z-Wert. Erklärt wird das mit einer Stabilisierung und Vergrößerung der Mikrostruktur nach der ersten Austrocknung<sup>79</sup>. Das irreversible Schwinden bezeichnet die Differenz des Schwindmaßes nach erster Trocknung und nach zweiter (reversibler) Trocknung. Neben dem w/z-Wert wird das Schwinden unter anderem durch die relative Luftfeuchtigkeit der Umgebung, die Zementzusammensetzung, die Zementfeinheit und den Hydratationsgrad bestimmt.

Lagert Zementstein nach dem Entformen ständig unter Wasser, beträgt seine Dehnung etwa +1 mm/m im Vergleich zu maximal -10 mm/m bei 11 % relativer Feuchte<sup>80</sup>.

### Selbstaustrocknung

Unterhalb eines  $w/z$ -Werts von etwa 0.50 tritt ein Phänomen auf, welches Selbst-austrocknung<sup>81</sup> genannt wird. Dabei sinkt die innere relative Luftfeuchtigkeit, die Probe schwindet. Um dieser Gefahr entgegenzuwirken ist die Methode der inneren Nachbehandlung durch wassergesättigte Leichtzuschläge<sup>82, 83</sup> bzw. superadsorbierender Polymere<sup>84</sup> entwickelt worden

### **2.4.2 Wärmedehnung**

Der thermische Ausdehnungskoeffizient für wassergesättigten Zementstein<sup>85</sup> beträgt etwa  $10 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Im Bereich zwischen  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  treten somit thermische Dehnungen von etwa  $0.4\text{ mm/m}$  auf. In Abhängigkeit vom Querschnitt sind Temperaturgradienten im Bauteil zu berücksichtigen, welche auf die unterschiedliche Abführung der freigesetzten Hydratationswärme zurückzuführen sind.

### **2.4.3 Chemische Reaktionen**

Chemische Reaktionen, welche das Feststoffvolumen einzelner Komponenten in der Zementsteinmatrix maßgeblich verändern, führen ebenfalls zu Formänderungen. Bekannt sind sowohl treibende Reaktionen (Volumenvergrößerung) als auch Reaktionen, die Schwinden verursachen.

#### **2.4.3.1 Zementhydratation**

Die der Erhärtung des Zements zu Grunde liegende chemische Reaktion ist die Zementhydratation. Dabei reagieren die festen Zementphasen mit dem Zugabewasser zu Hydratphasen. Mit den Daten von Justnes<sup>86</sup> können die Volumenänderungen für reine Phasen berechnet werden.



Nach Tabelle 5 nimmt bei der Hydratation von Tricalciumsilicat (siehe Gleichung 4) das Volumen der Produkte („Zementstein“) im Vergleich zu allen Edukten („Zementleim“) um 8 % ab (chemisches Schwinden). Dieser Wert gilt nur dann, wenn ausschließlich genau diese Reaktion stattfindet. Wenn dieses Ergebnis auf Beton übertragen werden soll, ist zu berücksichtigen, daß in Werkzementen Phasengemische vorliegen, in denen jeweils Fremdionen einge-

baut sind. Die Veränderungen in den jeweiligen Dichten werden als gering eingestuft. In der Praxis wird das Schwinden aber durch andere chemische und physikalische Prozesse wie z. B. Verdunstung, Bluten und Selbstaustrocknung noch verstärkt. Stark verringert hingegen wird das Schwinden durch die Verwendung von Zuschlagstoffen für Beton meist im Verhältnis von ca. sechs Teilen Zuschlag auf ein Teil Zement.

**Tabelle 5:** Berechnung der Volumenänderung bei der Hydratation von Tricalciumsilicat (Betrachtung aller Phasen)

		<b>C<sub>3</sub>S</b>	<b>H</b>	<b>C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3,5</sub></b>	<b>CH</b>
<b>Molmasse</b>	[g/mol]	228.32	18.02	351.49	74.09
<b>Dichte</b>	[g/cm <sup>3</sup> ]	3.15	0.99	2.50	2.24
<b>Volumen pro g C<sub>3</sub>S</b>	[cm <sup>3</sup> /g]	0.32	0.26	0.31	0.22
<b>Summe</b>	[cm <sup>3</sup> /g]	0.58		0.53	
<b>Verhältnis</b>	[V.-%]	100 %		92 %	

#### 2.4.3.2 Treibende Reaktionen

Wird die selbe Reaktion (Gleichung 4) betrachtet, wenn sie im erhärteten Zementstein unter Zufuhr von Wasser stattfindet, so sind bei der Berechnung der Volumenänderungen ausschließlich die festen an der Reaktion beteiligten Phasen zu berücksichtigen. Bei der betrachteten Reaktion von Tricalciumsilicat errechnet sich dann laut Tabelle 6 eine Volumenzunahme (Treiben) auf rund 165 %.

**Tabelle 6:** Berechnung der Volumenänderung bei der Hydratation von Tricalciumsilicat (Betrachtung der festen Phasen)

		<b>C<sub>3</sub>S</b>	<b>H</b>	<b>C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3.5</sub></b>	<b>CH</b>
<b>Molmasse</b>	[g/mol]	228.32	18.02	351.49	74.09
<b>Dichte</b>	[g/cm <sup>3</sup> ]	3.15	0.99	2.50	2.24
<b>Volumen pro g C<sub>3</sub>S</b>	[cm <sup>3</sup> /g]	0.32	0.26	0.31	0.22
<b>Summe</b>	[cm <sup>3</sup> /g]	0.32	-	0.53	
<b>Verhältnis</b>	[V.-%]	100 %	-	165 %	

Analog läßt sich das Volumen des Trisulfats, welches bei der Hydratation von Tricalciumaluminat entsteht, berechnen. Zu Beginn der Hydratationsreaktion errechnet sich nach Tabelle 7 unter Berücksichtigung des Zubehewassers wie beim Tricalciumsilicat ein Schwinden (90 %).

**Tabelle 7:** Berechnung der Volumenänderung bei der Hydratation von Tricalciumaluminat (Betrachtung aller Phasen)

		<b>C<sub>3</sub>A</b>	<b>Cs*2H</b>	<b>H</b>	<b>Trisulfat</b>
<b>Molmasse</b>	[g/mol]	270.20	172.17	18.02	1255.10
<b>Dichte</b>	[g/cm <sup>3</sup> ]	3.04	2.32	0.99	1.73
<b>Volumen pro g C<sub>3</sub>A</b>	[cm <sup>3</sup> /g]	0.33	0.82	1.75	2.69
<b>Summe</b>	[cm <sup>3</sup> /g]	2.90			2.69
<b>Verhältnis</b>	[V.-%]	100 %			90 %

Im Gegensatz dazu ist bei nachträglicher Reaktion unter der Voraussetzung, daß Calciumsulfatlösung zugeführt wird, (siehe Tabelle 8) ein deutliches Treiben (Volumenzunahme auf ca. 816 %) zu verzeichnen.

**Tabelle 8:** Berechnung der Volumenänderung bei der Hydratation von Tricalciumaluminat (Betrachtung der festen Phasen)

		<b>C<sub>3</sub>A</b>	<b>Cs*2H</b>	<b>H</b>	<b>Trisulfat</b>
<b>Molmasse</b>	[g/mol]	270.20	172.17	18.02	1255.10
<b>Dichte</b>	[g/cm <sup>3</sup> ]	3.04	2.32	0.99	1.73
<b>Volumen pro g C<sub>3</sub>A</b>	[cm <sup>3</sup> /g]	0.33	0.82	1.75	2.69
<b>Summe</b>	[cm <sup>3</sup> /g]	0.33			2.69
<b>Verhältnis</b>	[V.-%]	100 %			816 %

Weitere bekannte treibende Reaktionen in der Zementsteinmatrix sind unter anderem: Kalktreiben, Magnesiatreiben, Alkali-Kieselsäure-Reaktion, sekundäre Ettringitbildung, Thaumassitreiben<sup>87</sup>. Mit Hilfe einer Raumbeständigkeitsprüfung kann das Potential des Kalktreibens und Magnesiatreibens abgeschätzt werden (siehe Kapitel 3.2.8).

### 2.4.3.3 Carbonatisierungsschwinden

Bei der Hydratation der Calciumsilicate des Portlandzements bilden sich neben C-S-H-Phasen auch Calciumhydroxid. Letzteres reagiert bei mittleren relativen Luftfeuchtigkeiten (ca. 50 % bis 70 %)<sup>88</sup> mit dem Kohlendioxid der Atmosphäre unter Abspaltung von Wasser und bildet Calciumcarbonat. Dieser Vorgang wird als Carbonatisierung bezeichnet und hat folgende Auswirkungen:

- Verringerung des pH-Werts

Sind von der Carbonatisierung Regionen im Beton betroffen, wo sich die Stahlbewehrung befindet, wird die Passivierung des Stahls aufgehoben. Es bilden sich voluminöse Korrosionsprodukte (Rost), die zu Abplatzungen von Zementstein über der korrodierten Bewehrung führen können.



- Veränderung des Volumens  
Es findet eine Volumenzunahme um ca. 11 V.-% statt<sup>89</sup>. Dadurch sinken die Porosität, die Permeabilität und die spezifische Oberfläche des Zementsteins, während die Druckfestigkeit um bis zu 50 % steigt.
- Veränderung der Ausgleichsfeuchte / Gleichgewichtsfeuchte<sup>90</sup>  
Durch die veränderte Porenstruktur ändert sich auch die Ausgleichsfeuchte des carbonatisierten Zementsteins gegenüber dem nicht carbonatisierten Zementstein. Das Resultat ist ein irreversibles Schwinden, welches bei Zementstein bis zu 4 mm/m betragen kann. Die Zusammensetzung des Zements und die Lagerungsbedingungen sind von erheblichem Einfluß auf das Carbonatisierungsschwinden.

## 2.5 Poren in Zementstein

Nach ihrem Ursprung bzw. nach ihren Eigenschaften werden Poren im Zementstein folgendermaßen bezeichnet:

- Verdichtungsporen entstehen bei unzureichender Verdichtung
- Luftporen werden beim Mischvorgang in den Zementleim eingebracht und können durch Verdichten ausgetrieben werden. Oft werden sie gezielt in den Beton eingebracht um z. B. die Frost-Tau-Wechsel-Eigenschaften zu verbessern, da sie Kapillarporen unterbrechen und Expansionsraum für gefrierendes Wasser oder Salze bereitstellen. Günstig sind Poren  $< 300 \mu\text{m}$  und ein Abstandsfaktor von  $< 0.20 \text{ mm}$ .
- Kapillarporen entstehen, wenn Wasser, welches nicht chemisch gebunden ist, aus dem erhärtenden Zementstein verdunstet ( $w/z > 0.40$  bei einem Hydratationsgrad von 100 %)
- Schrumpfporen sind die Räume die entstehen, weil das Volumen von Zementstein geringer ist als das Volumen der Ausgangsstoffe (siehe Kapitel 2.4.3.1)
- Gelporen werden die Zwischenräume im Hydratationsprodukt des Zements genannt (Zementgel). Die Gelporosität ist bei konstantem Hydratationsgrad weitgehend unabhängig vom  $w/z$ -Wert.

Die im Bauwerk auftretenden Porengrößen umfassen mehrere Zehnerpotenzen. Verdichtungsporen können in Talsperren einige Zentimeter groß sein, während die Poren zwischen den Hydratationsprodukten im Nanometerbereich liegen. Zum Vergleich: Wasser hat einen Moleküldurchmesser von ca. 0.3 nm.

Setzer<sup>91</sup> teilt die Poren nach ihren physikalischen Eigenschaften ein. Eine Übersicht gibt Tabelle 9. Dabei wird der hydraulische Radius<sup>92</sup> betrachtet, der per Definition das Porenvolumen einer Porengruppe pro Oberfläche der Porenwände und deswegen einen Mittelwert darstellt.

**Tabelle 9:** Poreneinteilung nach Setzer

Name	$R_H$	Eigenschaft
Grobporen	> 1 mm	nicht kapillar saugend
Makro-Kapillarporen	1 mm - 30 $\mu\text{m}$	sofort kapillar saugend
Meso-Kapillarporen	30 $\mu\text{m}$ - 1 $\mu\text{m}$	kapillar saugend innerhalb von Minuten bis Wochen
Mikro-Kapillarporen	1 $\mu\text{m}$ - 30 nm	kapillar saugend ohne makroskopisches Gleichgew.
Meso-Gelporen	30 nm - 1 nm	Übergang zu Oberflächenphysik
Mikro-Gelporen	< 1 nm	Oberflächenphysik

Smolczyk et al.<sup>93</sup> stellten bei der Untersuchung der Zementsteinporosität fest, daß die Anteile der Poren mit Radien < 7.5 nm bzw. < 30 nm während der Hydratation stetig zunehmen bzw. stagnieren, während die Anteile < 50 nm und < 100 nm zunächst zunehmen, nach einiger Zeit aber wieder abnehmen. Da bei Hydratation der Anteil an Zementgel (Gelporen) zunimmt und der Anteil an frei beweglichem Wasser (Kapillarporen) mit fortschreitender Reaktionszeit abnimmt, definierten sie den Wert von 30 nm als Grenze zwischen Gelporen und Kapillarporen.

Romberg<sup>94</sup> unterscheidet folgende Porenarten in Abhängigkeit ihrer Radien:

Gelporen:	1 bis 10 nm
Schrumpfporen:	ca. 10 nm
Kapillarporen:	10 nm bis 100 $\mu\text{m}$
Luftporen:	1 $\mu\text{m}$ bis 1 mm

Im Gegensatz dazu erfolgt nach IUPAC<sup>95</sup> die Einteilung der Poren willkürlich in Abhängigkeit ihrer Porenweiten (bei zylindrischer Ausprägung ihres Durchmessers).

**Makroporen** mit Porenweiten  $> 50$  nm

**Mesoporen** mit Porenweiten zwischen 2 nm und 50 nm

**Mikroporen** mit Porenweiten  $< 2$  nm

## 2.6 Ausgangspunkt der Untersuchungen

Hillemeier et al.<sup>96</sup> untersuchten Betone mit w/z-Werten von 0.30 und 0.25 auf Schäden durch nachträgliche Hydratation. Die Prüfkörper lagerten nach DIN 1048-5, d. h. für 1 d in der Form, danach 6 d bei 20 °C unter Wasser oder in einer Feuchtekammer und anschließend im Klima 20/65. Im Alter von 56 d und 90 d wurden Prüfkörper für 7 d in 90 °C warmes Wasser überführt. Sie stellten fest, daß die nach 7 d für die folgende Druckfestigkeitsprüfung angeschliffenen Oberflächen nach der Warmbehandlung ein Netzwerk von Mikrorissen aufwiesen, während die nicht angeschliffenen Oberflächen keine Risse zeigten. Die Autoren führten die Ribbildung auf nachträgliche Hydratation zurück. Die nicht angeschliffenen Oberflächen zeigten keine Schäden, weil der w/z-Wert an (ordnungsgemäß nachbehandelten also nicht ausgetrockneten) natürlichen Bauteiloberflächen aufgrund Bluten bzw. Sedimentieren bzw. Oberflächeneffekten höher ist als in tieferliegenden Schichten. Daher ist die Gefahr für nachträgliche Hydratation dieser Flächen geringer.

Igarashi et al.<sup>97</sup> untersuchten bei 20 °C unter Wasser gelagerte Mörtel mit w/z-Werten von 0.24, 0.30 und zum Vergleich 0.55 auf Druckfestigkeit, Dehnung und Mikrostruktur. Sie stellten fest, daß die Mörtel kontinuierlich expandierten und nach 28 d nahezu keine Festigkeitszunahme mehr zeigten. Nach 430 d zeigten sich einzelne kurze Mikrorisse, die über die ganze Matrix verteilt waren.

Daneben gibt es vereinzelt Autoren, die über einen Druckfestigkeitsverlust bzw. Verlust des E-Moduls nach Langzeitlagerung berichten, wobei aber nachträgliche Hydratation nicht in Betracht kommt. Heinrich et al.<sup>98</sup> stellten bei der Langzeituntersuchung an hochfesten Betonen nach Langzeitlagerung im Klima 20/65 fest, daß es zu sinkenden E-Moduln kam. Dies könnte auf Ribbildung durch Selbst austrocknung zurückzuführen sein.

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, führen verschiedene Hydratationstemperaturen unter anderem zu unterschiedlicher Mikrostruktur. Tiefe Hydratationstemperaturen verringern, höhere Hydratationstemperaturen erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Frühfestigkeit. Oberhalb von 50 °C bis 75 °C findet eine Temperaturinversion statt, bei der die Druckfestigkeit an einem Prüftermin nicht mit der Lagerungstemperatur ansteigt. Darüber hinaus wurden sinkende Druckfestigkeiten mit fortschreitender Hydratation bei konstanten hohen Lagerungstemperaturen beobachtet.

Odler<sup>99</sup> untersuchte Zementpasten, die bei erhöhten Temperaturen isotherm und unter Wasser seit der Herstellung lagerten. Die Druckfestigkeit der Prüfkörper, die bei 75 °C und 100 °C lagerten war nach 28 d im Vergleich zu 7d geringer. Er führt den Festigkeitsverlust auf die allmähliche Umwandlung der Mikrostruktur zurück.

Es ist festzustellen, daß nur wenig Untersuchungen veröffentlicht wurden, welche die nachträgliche Hydratation von Portlandzementklinker als mögliche Ursache für Gefügeschäden oder Festigkeitsverlust von Bauteilen verantwortlich machen. Es existieren keine Veröffentlichungen, welche die mögliche Reaktion systematisch untersucht. Daher ist es notwendig, zunächst an einem „einfachen“ System wie reinen Zementsteinen, die verschiedenen möglichen Einflußfaktoren auf die mögliche nachträgliche Hydratation systematisch zu untersuchen. Zu den möglichen Einflußfaktoren gehören unter anderem:

- Zementfeinheit (spezifische Oberfläche, Korngrößenverteilung insbesondere maximaler Korndurchmesser)
- Chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Klinker (Kalkstandard, Alkalien)
- Hydratationsbedingungen (Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit)
- Gehalt an nicht hydratisiertem Klinker (w/z-Wert)
- Wechselwirkungen mit Zusatzmitteln / Zusatzstoffen

Wenn Bedingungen feststehen, die als besonders günstig oder ungünstig für die nachträgliche Hydratation anzusehen sind, kann das System erweitert werden um den Zuschlag bzw. die Zementstein-Zuschlag-Grenzfläche.

## **3 Untersuchungsmethoden**

Die Beschreibung der angewendeten Untersuchungsmethoden erfolgt für die Ausgangsstoffe, die Bindemittelleime und die erhärteten Prüfkörper getrennt.

### **3.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe**

Das folgende Kapitel beschreibt die Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe.

#### **3.1.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Stoffe wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) teilweise am Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt, teilweise stammen die Daten vom jeweiligen Hersteller. Es wurden Schmelztabletten aus Lithiumtetraborat und Substanz im Verhältnis 10:1 untersucht. Vorher wurden die Prüfkörper auf kleiner 63 µm im Achatmörser zerkleinert.

#### **3.1.2 Bestimmung des Freikalks**

Der Gehalt an freiem Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) der untersuchten Werkzemente und Laborklinker wurde nach Franke<sup>100</sup> an Klinkern bzw. Zementen bestimmt, die im Achatmörser auf kleiner 63 µm zerkleinert worden waren.

#### **3.1.3 Bestimmung der Reindichte**

Die Reindichte dient der Berechnung der spezifischen Oberfläche nach dem Blaine-Verfahren und mit Hilfe der Laser-Beugung. Sie wurde mit Hilfe eines Helium-Pyknometers (Hersteller Fa. Micromeritics, Typ AccuPyc 1330) nach dem Druckausgleichsverfahren bestimmt.

### **3.1.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche**

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte mit Hilfe des Luftdurchlässigkeitsverfahrens nach Blaine, welches in DIN EN 196-6 genormt ist. Diese Verfahren läßt keine Aussagen über die Korngrößenverteilung des Materials zu.

### **3.1.5 Bestimmung der Korngrößenverteilung**

Die Korngrößenverteilung der eingesetzten Bindemittel wurde mit Hilfe eines Lasergranulometers (Hersteller Fa. Sympatec, Typ Helos) bestimmt, welches einen Meßbereich 0.5 bis 175  $\mu\text{m}$  aufweist (entspricht einer Brennweite von 100 mm). Die Messung erfolgte mit dem Naßdispergiersystem Sucell 12CL (Rührerdrehzahl 8, Dispergierdauer (Ultraschallsignal) 60 s, Pause 60 s, Meßdauer 15 s) und mit Isopropanol als Dispergierflüssigkeit. Dieses Verfahren liefert auch einen Wert für die spezifische Oberfläche.

### **3.1.6 Röntgenbeugungsanalyse (RBA)**

Zur Ermittlung der qualitativen Phasenzusammensetzung wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktometer (Hersteller Fa. Siemens, Typ D500 mit Einkristall-Sekundärmonochromator) mit  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Heizstrom von 30 mA eingesetzt. Die zu untersuchende Probe wurde im Achatmörser auf kleiner 63  $\mu\text{m}$  zerkleinert und im Bereich von  $3^\circ$  bis  $65^\circ 2\theta$  mit einer Goniometergeschwindigkeit von  $0.02^\circ 2\theta$  pro Sekunde gemessen. Die gemessenen Diffraktogramme wurden elektronisch untergrundkorrigiert und geglättet. Mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse können nur kristalline Phasen identifiziert werden, insbesondere auch nur solche Kristalle, deren räumliche Ausdehnung ausreichend groß ist, um als „Reflektionsebene“ für Röntgenstrahlen zu wirken.

### **3.1.7 Punktzählmethode**

Bei der Punktzählmethode wird der tatsächliche, aktuelle Phasenbestand eines Portlandzementklinkers mit Hilfe eines Auflichtmikroskops ermittelt. Dazu wurde der Klinker auf eine Korngröße von 2-4 mm zerkleinert, in Epoxidharz eingebettet, angeschliffen und poliert (mit SiC-Papier bzw. Diamantsuspension bis 1  $\mu\text{m}$ ). Um die einzelnen Klinkerphasen mikrosko-

istisch unterscheiden zu können, wurden die Schlifflöcher „geätzt“, indem der polierte Anschliff mit Hilfe eines mit bidestilliertem Wasser getränkten Tuchs abgerieben wurde. Nach 18 Sekunden Wasserkontakt wurden die Schlifflöcher mit absolutem Alkohol gewaschen um den „Ätzwahl“ abzubrechen. Durch den „Ätzwahl“ (hier: die Reaktion mit Wasser - es sind aber auch andere Substanzen zum ätzen geeignet, z. B. Flußsäureddampf) werden die Klinkerphasen farblich unterscheidbar gemacht. Aluminat ist in diesem Zusammenhang die reaktivste Phase und daher dunkler als Alit, Belit und Ferrat. Daneben können die bei der Herstellungstemperatur von ca. 1450 °C geschmolzenen Phasen Aluminat und Ferrat durch ihre xenomorphe, zwickelfüllende Erscheinung von den idiomorphen, kristallinen Phasen Alit und Belit unterschieden werden. Außerdem unterscheidet sich Belit von Alit durch eine rundere und bisweilen lamellierte oder gelappte Form. Zur Quantifizierung der Phasen wurden zunächst die jeweiligen Flächenanteile bestimmt. Wegen der regellosen Orientierung der Kristalle sind die Flächenanteile der Phasen den Volumenanteilen gleichzusetzen, wenn die Dichte der Klinkerphasen berücksichtigt wird. Dabei wird die gezählte Punktzahl mit der entsprechenden Dichte multipliziert und das Ergebnis für die Summe der vier Phasen auf 100 % umgerechnet. Zur Bestimmung der Flächenanteile wurden mäanderförmig Bildausschnitte eines Schliffs im Mikroskop (Hersteller Zeiss Typ Axioplan mit Objektiven des Typs Epiplan Neofluar) bei gleichbleibender Vergrößerung (Objektiv x 50) betrachtet und ca. 4000 Punkte gezählt, die an den Endpunkten eines regelmäßigen Musters liegen. Oberhalb dieser Anzahl steigt die Genauigkeit des Ergebnisses nur noch geringfügig<sup>101</sup>.

### 3.1.8 Kalorimetrie

Die Bestimmung der Entwicklung der Hydratationswärme erfolgte mit Hilfe eines Wärmefluß-Differentialkalorimeters (Hersteller Fa. Toni Technik Typ TONICAL). Dazu wurden jeweils etwa 5 g Bindemittel in ein Reagenzglas und etwa 2.5 g bidestilliertes Wasser in eine Spritze exakt eingewogen und in das auf 25 °C temperierte und kalibrierte Kalorimeter überführt. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz (mindestens 30 Minuten konstante Thermospannung) wurde die Reaktion durch Entleerung der Spritze in das Reagenzglas gestartet und die Wärmeentwicklung (Q) in Abhängigkeit von der Zeit (t) registriert. Die Meßdauer betrug mindestens 72 h. Um die vollständige Benetzung der eingewogenen und verdichteten Probenmenge zu gewährleisten wurde ein w/z-Wert von 0.50 gewählt, obwohl dieser von den für die Prüfkörperherstellung verwendeten w/z-Werten abweicht. Um den Einfluß der verwend-

ten Zusatzmittel zu untersuchen, wurden Lösungen aus bidestilliertem Wasser und Zusatzmittel hergestellt und ebenfalls mit  $w/z = 0.50$  zur Reaktion gebracht.

### **3.1.9 Bestimmung der Erstarrungszeiten und Normsteife**

Von den untersuchten Werkszementen und deren Mischungen mit dem jeweiligen Klinker bzw. mit Quarz wurde nach DIN EN 196-3 der Wassergehalt ermittelt, bei dem Normsteife vorliegt. Nach der selben Norm wurden die Erstarrungszeiten (Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende) von Bindemittelpasten mit Normsteife bestimmt. Ferner wurde exemplarisch in Anlehnung an die Norm das Erstarrungsverhalten von Bindemittelpasten mit  $w/z$ -Werten von 0.20 und 0.35 ermittelt.

### **3.1.10 Bestimmung des Luftgehalts**

Exemplarisch erfolgte die Bestimmung des Luftgehalts nach dem Druckausgleichsverfahren in Anlehnung an DIN EN 413-2, jedoch an Bindemittelleimen mit Normsteife (siehe Kapitel 3.1.9).

## **3.2 Untersuchungen am Zementstein**

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsmethoden beschrieben, welche an erhärteten Probekörpern (Hydratationszeit  $\geq 24$  Stunden) durchgeführt wurden.

### **3.2.1 Bestimmung der Dehnung**

Sofort nach dem Entschalen der Prüfkörper nach 24 h (siehe Kapitel 5) wurden jeweils zwei Kugelplättchen im Abstand von ca. 10 cm auf die beiden gegenüberliegenden Seitenflächen der Prismen mit Hilfe von Zweikomponentenkleber exakt aufgeklebt. Der Abstand ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ) wurde als Referenzwert mit Hilfe eines von der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) entwickelten sogenannten BAM-Setzdehnungsmessers (Bauart Pfender) bestimmt. Anfangs täglich, später ca. alle 2 Wochen wurde die Dehnung relativ zum Referenzwert bestimmt und auf mm/m umgerechnet. Kurz vor der Messung wurden die Prüfkörper aus der jeweiligen Probekammer entnommen und danach sofort wieder zurückgelegt.



### **3.2.2 Bestimmung der Biegezugfestigkeit und der Druckfestigkeit**

Die Biegezugfestigkeit nach DIN EN 196-1 wurde an einer Prüfpresse (Hersteller Fa. Toni Technik, Typ Toni Comp III) geprüft. Es handelte sich um eine 3-Punkt-Anordnung, wobei der Abstand der Auflager für die Normprismen 100 mm bzw. für die Kleinprismen 40 mm betrug und die Probe mittig belastet wurde. Die Lastanstiegsgeschwindigkeit betrug für die Normprismen 50 N/s, für die Kleinprismen 6 N/s.

Die Druckfestigkeit der Zementsteinprismen wurde in Anlehnung an DIN EN 196-1 im Alter von 7 d, 28 d, 90 d, 360 d und 540 d an einer Prüfpresse (Hersteller Fa. Toni Technik, Typ Toni Comp III) geprüft. Die Abmessung der Prüfplatten für die Prismen mit Normabmessungen betrug 40 mm x 40 mm, für die Kleinprismen abweichend von der Norm 20 mm x 15 mm. Die Lastanstiegsgeschwindigkeit betrug für die Normprismen 2.4 kN/s, für die Kleinprismen 0.45 kN/s.

### **3.2.3 Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmoduls (dyn. E-Modul)**

Der dyn. E-Modul wurde mit dem Resonanzverfahren nach Kottas<sup>102</sup> bestimmt. Als Meßgerät für das Resonanzverfahren diente eine Meßeinrichtung bestehend aus Schallsender, Schallempfänger, Frequenzgenerator sowie Oszilloskop (Hersteller Fa. Labeck, Typ DIGI EG-2).

### **3.2.4 Bestimmung der Porenradienverteilung<sup>103</sup>**

Die Ermittlung der Porenradienverteilung erfolgte mit Hilfe eines Quecksilber-Druckporosimeters (Hersteller Fa. Micromeretics, Typ Autopore 9220). Dabei wurde für den Randwinkel des Quecksilbers gegenüber Zementstein ein Wert von 141.3 °, sowie eine Oberflächenspannung von 0.485 N/m angenommen. Die Dichte des Quecksilbers wurde der entsprechenden Meßtemperatur angepaßt. Der Meßbereich des Porosimeters umfaßte Porenradien von 223 µm bis 1.9 nm. Dies entspricht Drücken von 34 hPa bzw. 400 MPa. Zur Untersuchung kamen Prüfkörper, die den Querschnitt des jeweiligen Prismas repräsentierten. Sie wurden nach der Prüfung der Biegezugfestigkeit unter Anwendung einer hydraulischen Zange gewonnen. Die Fragmente wurden mit Hilfe eines Backenbrechers gebrochen und das Material zwischen 2 mm und 4 mm bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet.

### **3.2.5 Röntgenbeugungsanalyse (RBA)**

Das Verfahren zur Bestimmung der qualitativen Phasenzusammensetzung ist bereits in Kapitel 3.1.6 für die Ausgangsstoffe beschrieben worden.

### **3.2.6 Rasterelektronenmikroskopie (HV-SEM / E-SEM)**

Am konventionellen Rasterelektronenmikroskop (High Vacuum-Scanning Electron Microscope HV-SEM, Hersteller Philips, Typ XL 30) wurden Bruchflächen (ca. 10 mm x 10 mm) der an der Luft und im Trockenschrank vorgetrockneten Prüfkörper untersucht. Die Präparation erfolgte mit einer hydraulischen Zange bzw. mit einer Kneifzange. Anschließend wurden die Prüfkörper mit Gold besputtert um eine durchgehende leitfähige Oberfläche zu erzeugen. Für die Untersuchungen am Environmental-Scanning Electron Microscope (Hersteller Philips, Typ E-SEM-FEG XL 30) wurden frisch aus dem Wasser genommene und anschließend gesägte und geschliffene Prüfkörper untersucht. Eine leitfähige Beschichtung der Oberfläche ist dank der E-SEM-Technologie nicht erforderlich.

### **3.2.7 Auflicht-UV-Mikroskopie**

Die Auflicht-UV-Mikroskopie basiert auf der Fluoreszenz\* von Farbstoffmolekülen, die nach Absorption von energiereichem Licht aus dem ultravioletten (UV) Wellenlängenbereich energieärmeres Licht einer größeren Wellenlänge emittieren. Der Fluoreszenzfarbstoff wird mit dem Harz vermischt und dringt vor allem in die Hohlräume der Probe ein. Im Mikroskop sind somit überwiegend die Poren und die Risse als helle Bereiche erkennbar. Die Intensität des Fluoreszenzlichts ist abhängig von der Tiefe des Hohlraums. Der verwendete Fluoreszenzfarbstoff Epodye absorbiert Licht aus dem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 440 nm und fluoresziert bei  $> 520 \text{ nm}^{104}$ .

Präpariert wurden die Proben indem sie bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend entlang des Querschnitts trocken gesägt wurden. Danach wurden sie mit dem fluoreszierenden Einbettmittel getränkt, welches aus 85-87 % Harz (Epofix, ein Epoxidharz, Ver-

---

\* Fluoreszenz: Anteil der Lumineszenz (nicht auf der Temperatur eines Körpers beruhende Lichtemission aufgrund von Elektronenübergängen) der unmittelbar nach der Bestrahlung erlischt.

trieb durch Fa. Struers), 13-15 % Härter (Vertrieb durch Fa. Struers) und 0.5 % Fluoreszenzfarbstoff (Epodye, Vertrieb durch Fa. Struers) bestand. Abschließend wurde die so präparierte Oberfläche entlang des Querschnitts geschliffen (Querschleiff). Zwischen Lichtquelle des Mikroskops und der Probe wurde ein sog. short pass filter eingesetzt, welcher nur für kurzwelliges Licht durchlässig ist. Zwischen Probe und Auge befand sich ein sog. long pass filter, der nur für langwelliges Licht ( $> 520 \text{ nm}$ ) durchlässig ist.

### **3.2.8 Bestimmung der Raumbeständigkeit**

In Portlandzement können Phasen vorliegen, die - teilweise sehr langsam - mit Wasser unter Volumenzunahme reagieren (insbesondere gesintertes CaO und MgO). Ein Bindemittel wird dann als raumbeständig bezeichnet, wenn die nachträglichen Dehnungsreaktionen innerhalb definierter Grenzen liegen. Um langsame Dehnungsreaktionen zu beschleunigen, werden in Deutschland (DIN EN 196-3) und Amerika (ASTM C 151) unterschiedliche Verfahren angewendet, es sind unterschiedliche Grenzwerte gültig. Hier wurden die Raumbeständigkeitsprüfungen nicht angewendet, um das Ausmaß der nachträglichen Hydratation von freiem CaO und/oder MgO abzuschätzen, sondern es sollte versucht werden, ob es auf diese Weise zu einer Dehnung kommt, die auf nachträgliche Hydratation von Portlandzementklinker in erhärtetem Zementstein zurückzuführen ist.

#### Europäische Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3

Die Raumbeständigkeit von Mischungen mit Normsteife wurde nach DIN EN 196-3 (Le-Chatelier Ringe) bestimmt. Weiterhin wurden in Anlehnung an die Norm-Prüfkörper mit w/z-Werten von 0.20 und 0.35 untersucht. Das höchste zulässige Dehnungsmaß ist in der DIN EN 1164-1 (während dieser Arbeit im Jahr 2001 ersetzt durch DIN EN 197-1) geregelt und beträgt nach dreistündigem Kochen 10 mm.

#### Amerikanische Raumbeständigkeitsprüfung nach ASTM C 151

Weiterhin wurde die Raumbeständigkeit nach ASTM C 151 mit Hilfe eines Autoklaven überprüft. Die in dieser Norm beschriebene Methode ist geeignet, um das Expansionspotential abzuschätzen, welches durch nachträgliche Hydratation von CaO und/oder MgO ausgelöst wird<sup>105</sup>. Abweichend von dieser Norm wurden Zementsteinprismen 40 mm x 40 mm x 160 mm (Normprismen) mit in den Stirnseiten eingelassenen Meßzapfen nach DIN 52450 verwendet, die in Anlehnung an DIN EN 196-1 bzw. DIN EN 196-3 mit w/z-Werten von 0.20

---

und 0.35 hergestellt bzw. gemischt waren (vgl. Kapitel 5). Nach 24 h wurden die Prüfkörper entschalt und geprüft. Zusätzlich wurden Proben untersucht, welche nach dem Entschalen bis zum 90. d bzw. zum 360. d bei 20 °C unter Wasser lagerten. Das höchste zulässige Dehnungsmaß für Portlandzemente nach ASTM C 150<sup>106</sup> beträgt 0.80 %, also 8.0 mm/m. Die Bestimmung der Dehnung erfolgte mit einem Meßgerät nach DIN 52450 Anordnung B. Die Untersuchungen wurden beim Verein Deutscher Zementwerke e. V. in Düsseldorf durchgeführt.

## 4 Ausgangsstoffe und deren Charakterisierung

Als Ausgangsstoffe dienten vier Werkszemente aus zwei Werksklinkern (W99 und W92) sowie drei im Labor synthetisierte Portlandzementklinker (L99, L92 und L85) mit vergleichbaren, praxisnahen Silicatmoduln (2.5) bzw. Tonerdemoduln (2.1). Die Klinker unterschieden sich im Hinblick auf ihre Phasenzusammensetzung (Kalkstandard 99, 92 und 85), die daraus hergestellten Zemente zusätzlich in ihrer Mahlfeinheit (2300, 3200, 4100 cm<sup>2</sup>/g nach Blaine). Zusätzlich zu den oben aufgeführten Zementen wurden exemplarisch Bindemittel hergestellt, die aus 90 bzw. 80 M.-% Zement und aus 10 bzw. 20 M.-% des jeweiligen Klinkers bzw. Quarzgrieß bestanden. Dazu wurden die Komponenten (1.51 bzw. 12.1 kg) in Mischgefäße eingewogen und für 45 bzw. 90 Minuten im Turbula Mischer (Hersteller Fa. Willy A. Bachofen, Basel, Schweiz) homogenisiert. Um die Bildung von Agglomeraten zu verhindern wurden vier Gummibälle mit ins Mischgefäß gegeben. In Tabelle 10 sind die verwendeten und untersuchten Bindemittel aufgeführt. Im Falle des Ersatzes von Zement durch Quarzgrieß oder Klinkergrieß müßte korrekter Weise statt vom w/z-Wert vom w/b-Wert (Wasser/Bindemittel-Wert) gesprochen werden, obwohl Quarz keinen Beitrag zur hydraulischen Erhärtung leistet.

**Tabelle 10:** Übersicht der verwendeten Bindemittel mit ihrer Bezeichnung

Angestrebtes Bindemittel	Laborzement			Werkszement	
	85	92	99	92	99
Feinheit 2300 cm <sup>2</sup> /g	L85G	L92G	L99G	-	-
Feinheit 3200 cm <sup>2</sup> /g	L85M	L92M	L99M	W92M	W99M
10 % Klinker* 90-125 µm	-	L92M10F	L99M10F	W92M10F	W99M10F
20 % Klinker* 90-125 µm	-	-	-	W92M20F	W99M20F
10 % Klinker* 125-250 µm	-	-	-	W92M10G	W99M10G
Feinheit 4100 cm <sup>2</sup> /g	L85F	L92F	L99F	W92F	W99F

\* Exemplarisch wurde bei den Werkszementen auch Quarzgrieß statt Klinkergrieß verwendet

Exemplarisch wurden Zusatzmittel auf der Basis von Polycarboxylat, Melaminsulfonat, Ligninsulfonat und Naphthalinsulfonat verwendet. Für die Herstellung von Mörteln stand Normsand zur Verfügung.

#### 4.1 Werkszemente

Die Werkszemente sollten vergleichbare Alkaligehalte sowie praxisnahe Silikatmoduln bzw. Tonerdemoduln aufweisen und sich in erster Linie in ihrem Kalkstandard unterscheiden. Nach Informationen des Vereins Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ) wurden zwei Werksklinker mit SM = 2.5 und TM = 2.1 ausgewählt, ein Klinker mit KSt 99 und ein Klinker mit KSt 92. Untersucht wurden jeweils ein CEM I 32.5 R sowie ein CEM I 42.5 R nach DIN 1164-1 : 1994-10 (zum Zeitpunkt des Projektbeginns gültige Zementnorm) auf der Basis der oben genannten Klinker. Die Werkszemente wurden verwendet wie geliefert (Sackware). Die Ergebnisse der Bestimmung der Reindichte (Kapitel 3.1.3) und spezifischen Oberfläche (Kapitel 3.1.4 und 3.1.5) der Werkszemente sind in Tabelle 11 aufgelistet. Die Ergebnisse der Bestimmung der Korngrößenverteilung befinden sich in Anhang B.

**Tabelle 11:** Ergebnisse der Bestimmung der Reindichte und der spezifischen Oberfläche

Werksklinker bzw. Werkszement	Reindichte [g/cm <sup>3</sup> ]	spez. Oberfläche (Blaine) [cm <sup>2</sup> /g]	spez. Oberfläche (Laser) [cm <sup>2</sup> /g]
Werksklinker 92	3.20	n. b.	n. b.
W92M	3.14	2810	3150
W92F	3.14	4530	4640
Werksklinker 99	3.17	n. b.	n. b.
W99M	3.12	3320	3840
W99F	3.12	3900	4460

n. b. : nicht bestimmt

#### 4.2 Laborzemente

Es wurden drei Portlandzementklinker mit den Kalkstandards 85, 92 und 99 aus Kalksteinmehl und Ton sowie den Korrekturstoffen Quarz (p. A.) und Eisen-(III)-oxid (p. A.) syntheti-

siert. Anschließend wurden sie mit Sulfatträger (hergestellt aus Calciumsulfat-Dihydrat (p. A.)) zu Portlandzementen vermahlen.

#### 4.2.1 Rohmehl

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Rohmehlbestandteile befinden sich in Anhang A. In Anhang D wird auf das Prinzip der Rohmehlberechnung eingegangen. Die Rohstoffe (Kalkstein, Ton, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurden auf kleiner 90 µm gemahlen und in den in Tabelle 12 angegebenen Massenverhältnissen eingewogen und homogenisiert. Anschließend wurden die Rohmehle mit Hilfe von Wasser auf eine Teilchengröße von 8-16 mm granuliert.

**Tabelle 12:** Ergebnisse der Rohmehlberechnung (auf 100% normiert mit SM = 2.5 und TM = 2.1)

	<b>Kalk</b> [M.-%]	<b>Ton</b> [M.-%]	<b>Quarz</b> [M.-%]	<b>Fe-III-oxid</b> [M.-%]
<b>KSt 85</b>	76.74	11.39	9.97	1.90
<b>KSt 92</b>	78.16	10.70	9.36	1.78
<b>KSt 99</b>	79.42	10.09	8.82	1.67

#### 4.2.2 Synthese des Portlandzementklinkers

Ca. 800 g des granulierten Rohmehls wurden in einer Platinschale mit Hilfe eines elektrischen Hochtemperaturofens (Hersteller Naber, Typ LHT 16/R) bei 1450 °C gebrannt bis der Freikalkgehalt (siehe Kapitel 3.1.2) jeder Charge weniger als 1.0 M.-% betrug. Die dafür erforderlichen Brenndauern sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Durch das Granulieren des Rohmehls herrschten geringe, einheitliche Temperaturgradienten innerhalb der Granalien. Die Platinschale wurde bei 1450 °C aus dem Ofen genommen und der Inhalt (Klinker) sofort auf Schamottsteine gegeben, Der Abkühlvorgang an Luft konnte auf diese Weise so schnell erfolgen, daß die bei Normalbedingungen thermodynamisch nicht stabile C<sub>3</sub>S-Phase kinetisch stabilisiert wurde. Nach dem Brennen wurden die Chargen eines

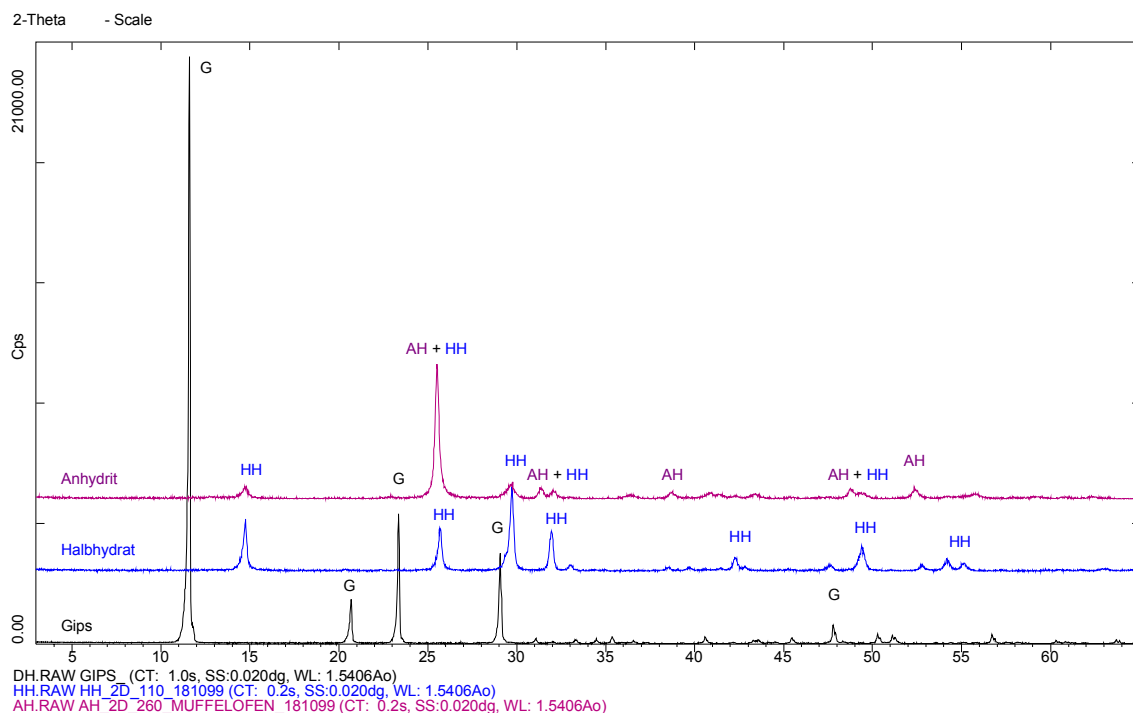
jeden Kalkstandards homogenisiert. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der drei synthetisierten Portlandzementklinker befindet sich im Anhang A.

**Tabelle 13:** Brenndauer und mittlerer Freikalkgehalt der Klinker

	<b>Brenndauer [h:min]</b>	<b>Freikalkgehalt [M.-%]</b>
<b>KSt 85</b>	0:25	0.84
<b>KSt 92</b>	0:40	0.85
<b>KSt 99</b>	1:45	0.93
<b>Klinker B</b>	wie geliefert	2.00
<b>Klinker S</b>	wie geliefert	1.90

#### 4.2.3 Synthese des Sulfatträgers

Der verwendete Sulfatträger bestand aus einem Halbhydrat (HH,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ) / Anhydrit III (AH,  $\text{CaSO}_4$ ) Gemisch im molaren Verhältnis von 1 : 1. Beide Phasen wurden durch Entwässerung von Gips bei 110 °C (HH) bzw. 260 °C (AH) hergestellt. Der Fortschritt der Gipsentwässerung wurde mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse verfolgt (Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Diffraktogramme der eingesetzten Sulfatträger



#### 4.2.4 Zementherstellung

Für die Zementherstellung wurden je Charge ca. 4 kg homogener Klinker in einer Trommelmühle (Hersteller H. Welte Ing. GmbH & Co Typ TM 17) mit ca. 20 kg Stahlkugeln (20 mm bis 40 mm Durchmesser) bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von ca. 60 / min auf die um 750 cm<sup>2</sup>/g reduzierte angestrebte spezifische Oberfläche nach Blaine vorgemahlen. Anschließend wurde die entsprechende Menge Sulfatträger (3.5 M.-% SO<sub>3</sub>, siehe Anhang D) zugegeben und bis zur gewünschten Feinheit nach Blaine ± 50 cm<sup>2</sup>/g fertig gemahlen. Die Chargen jeder angestrebten Feinheit wurden zusammengegeben und homogenisiert. Die zur Erzielung der jeweiligen Feinheit erforderlichen Mahldauern sind dem Anhang A zusammengestellt. In Tabelle 14 sind die ermittelten Reindichten (Kapitel 3.1.3) und spezifischen Oberflächen (Kapitel 3.1.4 und 3.1.5) der hergestellten Zemente aufgelistet. Die Ergebnisse der Bestimmung der Korngrößenverteilung befinden sich im Anhang B.

**Tabelle 14:** Ergebnisse der Bestimmung der Reindichte und der spezifischen Oberfläche

<b>Klinker / Zement</b>	<b>Reindichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>spez. Oberfläche (Blaine) [cm<sup>2</sup>/g]</b>	<b>spez. Oberfläche (Laser) [cm<sup>2</sup>/g]</b>
<b>Klinker 85</b>	3.21	n. b.	n. b.
<b>L85G</b>	3.17	2230	3230
<b>L85M</b>	3.17	3280	4730
<b>L85F</b>	3.17	4030	5490
<b>Klinker 92</b>	3.20	n. b.	n. b.
<b>L92G</b>	3.18	2280	3250
<b>L92M</b>	3.18	3230	4750
<b>L92F</b>	3.18	4040	5100
<b>Klinker 99</b>	3.19	n. b.	n. b.
<b>L99G</b>	3.16	2270	3010
<b>L99M</b>	3.16	3280	4270
<b>L99F</b>	3.16	4080	5310

n. b. = nicht bestimmt

### **4.3 Ergebnisse der Charakterisierung der Bindmittel**

#### **4.3.1 Elementare Zusammensetzung**

Die Ergebnisse der elementaren Analyse der untersuchten Bindemittel mittels Röntgenfluoreszenz (siehe Kapitel 3.1.1) befinden sich in Anhang A.

#### **4.3.2 Potentieller und aktueller Phasenbestand**

Mit Hilfe der erstmals von Bogue veröffentlichten Gleichungen kann die potentielle Phasenzusammensetzung eines Portlandzementklinkers berechnet werden (siehe auch Kapitel 2.1). Dazu wird lediglich die elementare Zusammensetzung des Rohmehls bzw. des Klinkers benötigt. Verglichen mit dem aktuellen Phasenbestand (ermittelt mit Hilfe der Punktzählmethode, siehe Kapitel 3.1.7) ergeben sich häufig teilweise nicht unerhebliche Unterschiede, da nicht alle bei der Berechnung gemachten Annahmen erfüllt werden (Berechnungsbeispiel und Erklärungen zur Berechnung siehe Anhang D, Bilder der ausgezählten Klinkeranschliffe siehe Anhang B). Tabelle 15 stellt die Ergebnisse beider Methoden zur Phasengehaltsbestimmung gegenüber. Es zeigt sich, daß der potentielle Phasengehalt gut bis sehr gut mit dem aktuellen Phasenbestand übereinstimmt. Bei Klinker W92 treten deutliche Abweichungen des potentiellen und aktuellen Phasenbestands bei Alit bzw. Belit auf. Klinker L99 zeigt Abweichungen bei Aluminat und Ferrat.

#### **4.3.3 Röntgenbeugungsanalyse**

Die qualitative Phasenzusammensetzung wurde mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Die Diffraktogramme (siehe Anhang B) zeigen erwartungsgemäß die Interferenzen der Portlandzementklinkerphasen Alit, Belit, Aluminat und Ferrat. Bei den Werkszementen sind zusätzlich die Interferenzen von Calcit erkennbar, welcher in Zementen nach DIN 1164-1 : 1994-10 bzw. DIN EN 197-1 häufig bis zu 5 M.-% als Nebenbestandteil enthalten ist. Da die Nachweisgrenze dieser Methode bei ca. 5 M.-% liegt, können Phasen wie Calciumoxid (Freikalk kleiner als 1.0 M.-%) häufig nicht identifiziert werden. Die schwachen Reflexe des Halbhydrats bzw. Anhydrits stammen vom Sulfatträger (insgesamt ca. 3.5 M.-%).

**Tabelle 15:** Potentieller und aktueller Phasenbestand der verwendeten Klinker

		<b>Klinker W99</b>	<b>Klinker W92</b>	<b>Klinker L99</b>	<b>Klinker L92</b>	<b>Klinker L85</b>
<b>Kalkstandard II</b>	[-]	99	92	99	92	85
<b>C<sub>3</sub>S potentiell</b> <i>(C<sub>3</sub>S aktuell)</i>	[M.-%]	76 <i>(69)</i>	32 <i>(53)</i>	72 <i>(72)</i>	55 <i>(55)</i>	36 <i>(35)</i>
<b>C<sub>2</sub>S potentiell</b> <i>(C<sub>2</sub>S aktuell)</i>	[M.-%]	5 <i>(9)</i>	47 <i>(32)</i>	8 <i>(6)</i>	24 <i>(25)</i>	42 <i>(45)</i>
<b>C<sub>3</sub>A potentiell</b> <i>(C<sub>3</sub>A aktuell)</i>	[M.-%]	10 <i>(10)</i>	11 <i>(9)</i>	11 <i>(19)</i>	12 <i>(14)</i>	12 <i>(12)</i>
<b>C<sub>4</sub>AF potentiell</b> <i>(C<sub>4</sub>AF aktuell)</i>	[M.-%]	10 <i>(12)</i>	9 <i>(6)</i>	9 <i>(4)</i>	9 <i>(6)</i>	12 <i>(8)</i>
<b>CaO<sub>frei</sub> nach der Methode von Franke</b>	[M.-%]	1.43	1.55	0.93	0.85	0.84

#### 4.3.4 Hydratationsverhalten der Bindemittel (ohne Fließmittel)

Das Hydratationsverhalten der untersuchten Bindemittel ohne Zusatz von Fließmittel wurde mit Hilfe der Differenzkalorimetrie bewertet (siehe Kapitel 3.1.8). Die folgenden Abbildungen zeigen die Geschwindigkeit (d/dt) der Entwicklung der Hydratationswärme (Q) in Abhängigkeit von der Zeit (t) und der variierten Eigenschaften bzw. Bedingungen. Im Anhang A befindet sich eine Übersicht der ermittelten Gesamthydratationswärmern nach 72 h. Der Einfluß der Fließmittel auf das Hydratationsverhalten der Bindemittel ist in Kapitel 4.4.5 beschrieben.

##### Kalkstandard

Der Initialpeak (siehe Abbildung 3) ist um so höher und breiter je niedriger der Kalkstandard ist. Dies ist unter anderem mit der sinkenden Reaktivität des Freikalks mit steigender Brenntemperatur bzw. längerem Brennvorgang über ca. 800 °C zu erklären. Genau andersherum verhält es sich bei dem Peak nach der Induktionsperiode. Hier dominiert die höhere Reaktivität des Alits mit steigendem Kalkstandard. Die Gesamtwärmeentwicklung nimmt mit steigendem Kalkstandard, also mit steigender Reaktivität der Klinkerphasen zu.

### Feinheit

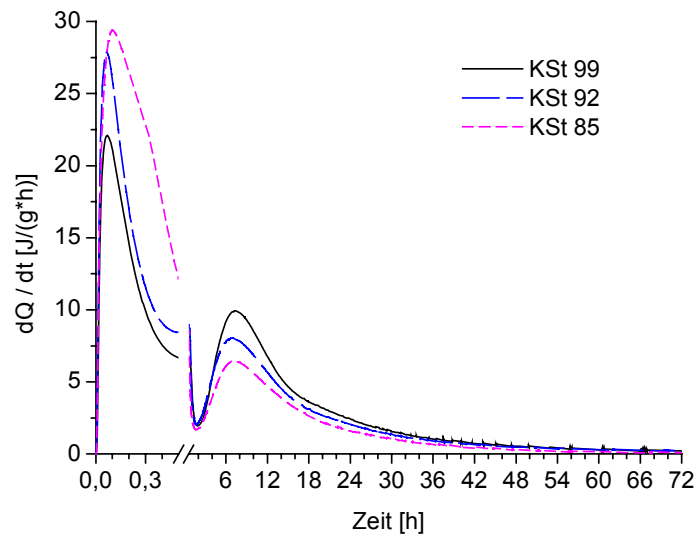
Je feiner das Bindemittel, desto höher der Initialpeak sowie der Peak nach der Induktionsperiode (siehe Abbildung 4) und desto größer die Gesamtwärmeentwicklung. Beim Zement mit Kalkstandard 85 und hoher und mittlerer Feinheit sind in der Retardationsphase zwei Peaks erkennbar. Bei dem groben und damit reaktionsträgeren Zement des Kalkstandards 85 wird der zweite Peak der erst nach ca. 150 h beobachtet. Als Ursache für diesen weiteren Peak wird in der Literatur (siehe Kapitel 2.2) die Rekristallisation des Ettringits bzw. die Bildung von sulfatärmeren Calciumaluminathydratphasen angegeben.

### Temperatur

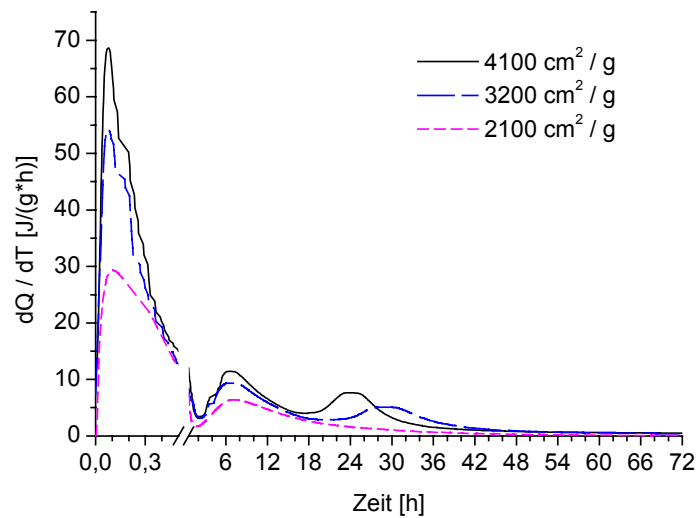
Eine Erhöhung der Hydratationstemperatur (siehe Abbildung 5) führt ebenfalls zu einer Erhöhung der initialen Wärmeentwicklung und zu einer erhöhten Gesamtwärmeentwicklung. Der Zeitpunkt des Übergangs von der Akzelerationsperiode zur Retardationsperiode wird mit sinkender Temperatur zu erheblich späteren Zeiten verschoben.

### Wasser/Zement-Wert

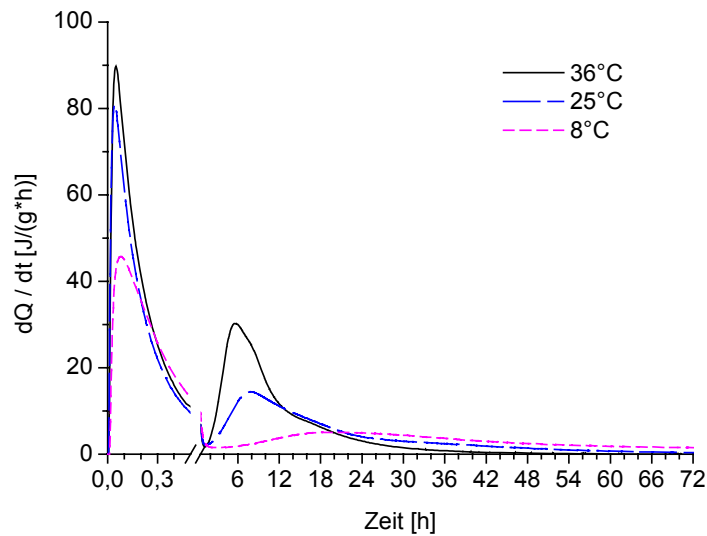
Die Reduktion des w/z-Werts von 0.50 auf 0.35 bzw. 0.20 bewirkt - aufgrund von mangelnder Benetzung bzw. Hydratation der Probe - eine Verringerung der freigesetzten Wärmemenge (siehe Abbildung 6). Der Peak der Akzelerations- und Retardationsperiode zeigt bei geringeren w/z-Werten eine „Schulter“, die vermutlich auf die Bildung von Monosulfat zurückzuführen ist (siehe Kapitel 2.2), und sich zu früheren Hydratationszeiten verschiebt. Der Zeitpunkt des Haupthydratationspeaks bleibt jedoch gleich.



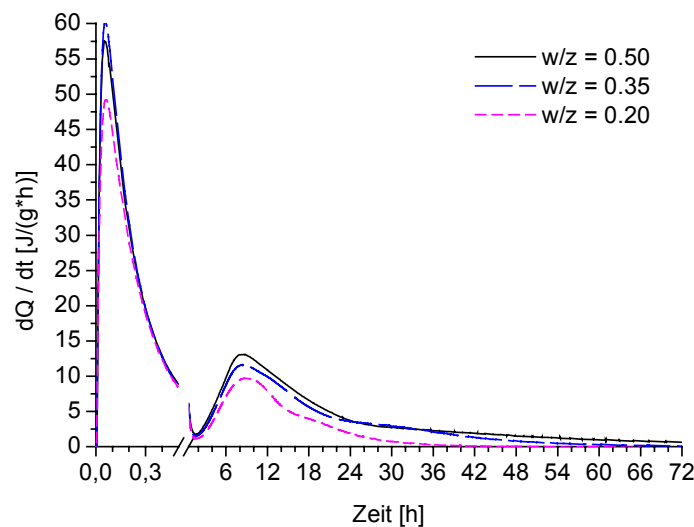
**Abbildung 3:** Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate der Laborzemente mit einer spezifischen Oberfläche von  $2300 \text{ cm}^2/\text{g}$  mit verschiedenen Kalkstandards



**Abbildung 4:** Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate der Laborzemente (KSt 85) mit verschiedenen Feinheiten



**Abbildung 5:** Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate des Zements W99F bei verschiedenen Temperaturen



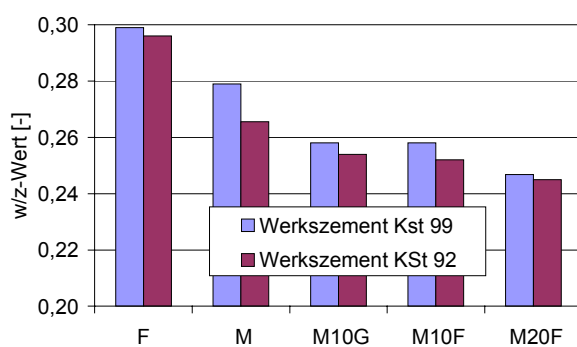
**Abbildung 6:** Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate des Zements W99M mit verschiedenen w/z-Werten ohne Zusatzmittel

Insgesamt ist festzustellen, daß die Gesamtwärmeentwicklungsrate nach 72 h zunimmt, wenn die Hydratationsgeschwindigkeit steigt. Dies ist der Fall bei Erhöhung des Kalkstandards, der Feinheit und der Temperatur. Ferner steigt die Gesamtwärmeentwicklung mit steigendem Hydratationsgrad, wie der Abbildung mit steigendem w/z-Wert zu entnehmen ist. Umwand-

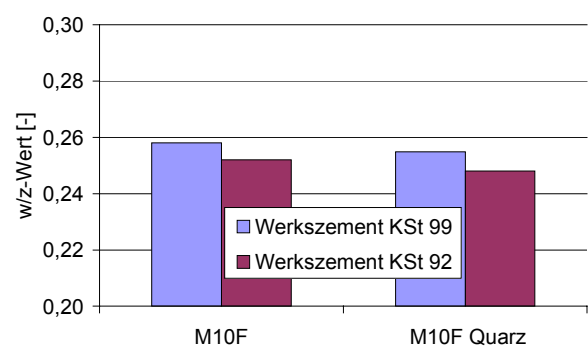
lungsreaktionen nach dem Erreichen des zweiten Maximums der Wärmeentwicklungsrate (siehe Kapitel 2.2) finden um so schneller statt, je höher die Reaktionsgeschwindigkeit ist (steigende Feinheit, steigender Kalkstandard).

#### 4.3.5 Normsteife nach DIN EN 196-3

Die für Normsteife erforderliche Wassermenge (siehe Kapitel 3.1.9) steigt erwartungsgemäß mit zunehmender zu benetzender spezifischer Oberfläche des Bindemittels. Abbildung 7 zeigt, daß der feinere CEM I 42.5 R (mit F bezeichnet) mehr Wasser als der entsprechende gröbere CEM I 32.5 R (mit M bezeichnet) des gleichen Zementwerks benötigt. Hingegen führt die Substitution von Zement durch größeren Klinkergriß (Bezeichnungen siehe Tabelle 10) zu einer Verringerung der für Normsteife benötigten Wassermenge. Der Ersatz von Zement durch Quarzgriß statt Klinkergriß verringert die Wassermenge nochmals, da Quarz inert ist, während Klinker sofort nach Wasserkontakt erste Hydratationsprodukte bildet und Wasser verbraucht (Abbildung 8). Somit treten für Normsteife der verwendeten Zemente und Bindemittel w/z-Werte zwischen 0.233 (W92M20F Quarz) und 0.299 (W92M20F Quarz) auf. Im Anhang A befinden sich die w/z-Werte, die für Normsteife erforderlich sind. Es sei darauf hingewiesen, daß die Normsteife der Laborzemente wegen der zu geringen vorhandenen Zementmenge nicht bestimmt wurde.



**Abbildung 7:** Wasserzementwert bei dem Normsteife nach DIN EN 196-3 vorliegt in Abhängigkeit vom Kalkstandard und der Feinheit



**Abbildung 8:** Wasserzementwert bei dem Normsteife nach DIN EN 196-3 vorliegt in Abhängigkeit von „Zuschlag“

#### **4.3.6 Luftgehalt in Anlehnung an DIN EN 413-2**

Der Luftgehalt (siehe Kapitel 3.1.10) normsteifer Bindemittelleime fällt mit steigender Feinheit. Er liegt zwischen 4.0 (W99F) und 8.5 V.-% (W92M20F). Zu den Bezeichnungen siehe Tabelle 10.

#### **4.3.7 Erstarrungszeiten**

Der Einfluß der Feinheit auf die Erstarrungszeiten der normsteifen Bindemittelpasten ist gering. Der Erstarrungsbeginn liegt zwischen 130 min und 195 min, das Erstarrungsende zwischen 180 min und 255 min. Damit sind die Anforderungen an DIN 1164-1 : 1994-10 (zum Zeitpunkt des Projektbeginns gültige Zementnorm) bzw. an DIN EN 197-1 (aktuelle Zementnorm) erfüllt. Alle Daten zu den Erstarrungszeiten befinden sich im Anhang A.

#### **4.4 Fließmittel**

In der vorliegenden Arbeit wurden Zusatzmittel verwendet, die aus nur einer wirksamen Rohstoffklasse bestanden, also keine Mischungen verschiedener Wirkstoffe, wie sie teilweise in der Praxis verwendet werden. Damit konnten Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Stoffklassen vermieden werden.

Wenn in dieser Arbeit von „Zusatzmitteldosierung“ oder „Zusatzmittelgehalt“ geschrieben wird, dann ist immer die Masse des Wirkstoffs (Feststoff) bezogen auf die Masse des Zements gemeint.

##### **4.4.1 Melaminsulfonat**

Das auf dem synthetischen Produkt Melamin basierende kommerzielle Zusatzmittel bestand aus der wäßrigen Lösung eines Natrium-Melamin-Formaldehyd-Kondensat-Sulfonats mit einem Feststoffgehalt von 40 M.-%. Es wirkt laut Hersteller, indem es auf der Oberfläche der Bindemittelpartikel (und Feinzuschläge) adsorbiert wird und dort einen Gleitfilm bildet, der die Reibung zwischen den Partikeln (innere Reibung) der frischen Baustoffmischung herabsetzt. Zusätzlich wirkt das Zusatzmittel stark dispergierend. Die Oberflächenspannung des Wassers wird nicht herabgesetzt.



#### **4.4.2 Naphthalinsulfonat**

Ein weiterer kommerzieller Verflüssiger basierte auf dem synthetischen Produkt Naphthalin. Zum Einsatz kam die wäßrige Lösung des Natrium-Salzes eines Naphthalin-Formaldehyd-Kondensat-Sulfonats mit einem Feststoffgehalt von 39 M.-%. Es wirkt laut Hersteller durch die feinere Dispergierung der Zementpartikel. Dadurch werden die innere Reibung und die Viskosität verringert.

#### **4.4.3 Ligninsulfonat**

Bei Lignin handelt es sich um ein Naturprodukt (Holzstoff). Für Zusatzmittel in der Baustoffindustrie wird Lignin aus gereinigter und neutralisierter Sulfitablauge der Papierherstellung verwendet. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete kommerzielle Zusatzmittel basierte auf einem Calcium-Ligninsulfonat und lag als wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 40 M.-% vor. Es wirkt laut Hersteller durch Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers. Dadurch ist die Benetzung des Zements (und der Zuschläge) intensiver, was den Wasseranspruch einer Mischung reduziert. Zusätzlich wird durch eine bessere Dispergierung der Zementpartikel die innere Reibung verringert. Im technischen Merkblatt wird darauf hingewiesen, daß bei höherer Zugabemenge und bei tiefen Temperaturen bei einigen Zementen eine leichte Verzögerung der Hydratation auftreten kann.

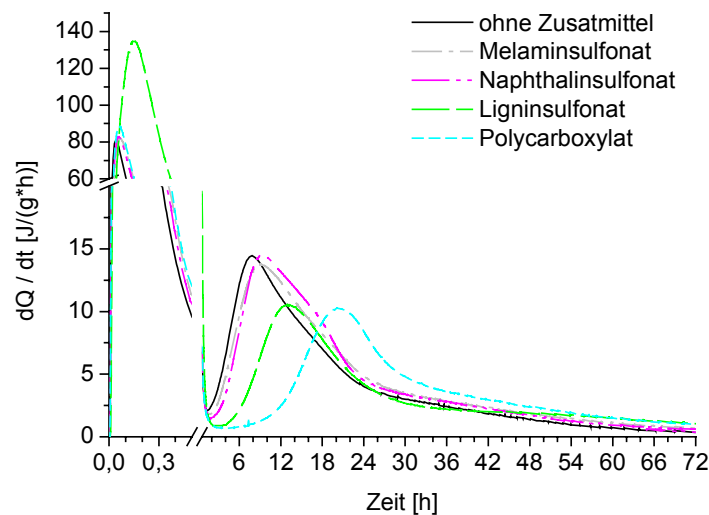
#### **4.4.4 Polycarboxylat**

Das in dieser Arbeit verarbeitete Polycarboxylat war kein kommerzielles, allgemein bauaufsichtlich zugelassenes Zusatzmittel, sondern lediglich die 40 M.-% ige wäßrige Lösung des Rohstoffs (ein Natrium-Acrylat-Copolymer mit einer mittleren Molmasse von 10.000 g/mol). Da die unentschäumte, reine Polymerlösung den Luftporengehalt des frischen Bindemittelleims stark erhöht, wurde der Lufteintrag mit Hilfe eines kommerziellen Entschäumers reduziert (1/30 M.-% bezogen auf den Polymer-Feststoffgehalt). Der pulverförmige Entschäumer war laut Hersteller aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, Polyglykolen und amorpher Kieselsäure zusammengesetzt.

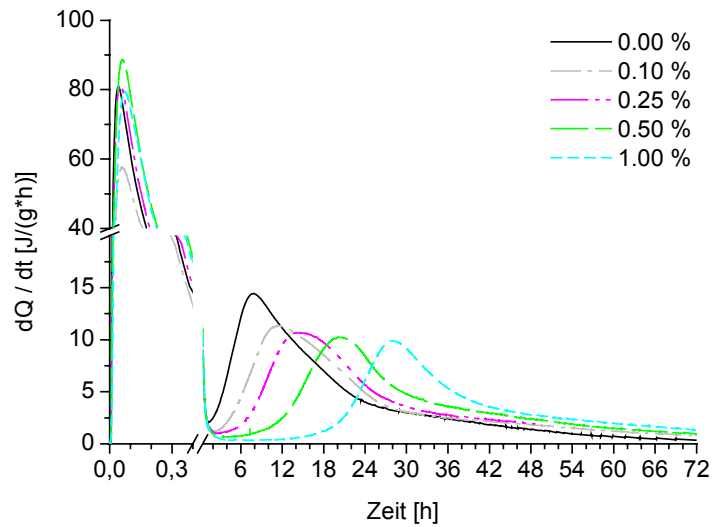
#### 4.4.5 Hydratationsverhalten der Bindemittel mit Fließmittel

Der Einfluß der Fließmittel auf das Hydratationsverhalten wurde mit Hilfe der Differenzkalorimetrie untersucht (siehe Kapitel 3.1.8).

Die Zusatzmittel auf der Basis des Melaminsulfonats und des Naphthalinsulfonats haben im Vergleich zu den anderen beiden Zusatzmitteln nur einen geringen Einfluß auf die Wärmeentwicklung bei der Hydratation (siehe Abbildung 9). Wird Ligninsulfonat als Zusatzmittel verwendet, erhöht und verbreitert sich der Initialpeak sehr deutlich. Polycarboxylat verlängert die Induktions- bzw. die Akzelerationsperiode in stärkerem Maße als Ligninsulfonat. Mit steigender Zusatzmittelkonzentration verstärken sich die Effekte (siehe Abbildung 10).



**Abbildung 9:** Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate des Zements W99F mit  $w/z = 0.50$  und 0.5 M.-% des jeweiligen Zusatzmittels (Wirkstoffmenge bezogen auf Zementmenge)



**Abbildung 10:** Zeitabhängige Wärmeentwicklungsrate des Zements W99F mit  $w/z=0.50$  und unterschiedlicher Polycarboxylatdosierung (Wirkstoffmenge bezogen auf Zementmenge)

#### 4.5 CEN-Normsand nach DIN EN 196-1

Der verwendete Sand wurde von der Normensand GmbH, Beckum geliefert, er war in Portionen zu  $1350 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$  einzeln vom Hersteller in Kunststoffbeuteln abgepackt.

## **5 Herstellung und Lagerung der Prüfkörper**

Für die Prüfungen der zu untersuchenden Bindemittel (Tabelle 10 in Kapitel 4) wurden unterschiedliche Prüfkörper hergestellt. Dabei erfolgten alle Untersuchungen an Zementstein bzw. Festmörtel bis auf die Bestimmung der Raumbeständigkeit nach DIN EN 196-3 bzw. ASTM C 151 (siehe Kapitel 3.2.8) mit Hilfe von Normprismen (40 mm x 40 mm x 160 mm) oder Kleinprismen (15 mm x 15 mm x 60 mm). Für die Bestimmung der Raumbeständigkeit nach DIN EN 196-3 wurden spezielle Prüfkörper (Le-Chatelier Ringe  $\varnothing$  30 mm x 30 mm) hergestellt. Die Prüfung der Raumbeständigkeit nach ASTM C 151 erfolgte an Normprismen (40 mm x 40 mm x 160 mm) mit in den Stirnseiten eingebrachten Meßzapfen (DIN 52450).

Als Prüfkörper für die Laborzemente wurden Kleinprismen verwendet, da frühere Untersuchungen<sup>107, 108</sup> ergeben haben, daß die Festigkeiten der Kleinprismen praktisch mit den Festigkeiten der Normprismen übereinstimmen. So konnte die Menge des zeitaufwendig und kostenintensiv herzustellenden Laborklinkers bzw. Laborzements auf ca. 1/20 verringert werden. Kleinprismen und Normprismen unterscheiden sich aber unter anderem in folgenden Eigenschaften.

Der Querschnitt der Kleinprismen ist im Vergleich zu dem der Normprismen geringer. Zementpasten neigen insbesondere bei geringen w/z-Werten zu Selbstaustrocknung. Als Folge ist ein Schwinden des Zementsteins beobachtbar. Lagern Proben, die mit niedrigem w/z-Wert hergestellt wurden, unter Wasser, so baut sich ein Feuchtegradient auf, wobei an und in der Nähe der Oberfläche des Prüfkörpers mehr Wasser vorliegt als in weiterer Entfernung von der Oberfläche. Die Wasseraufnahme führt zu einer Dehnungszunahme in den betroffenen Bereichen durch Adsorption an den Hydratationsprodukten. Je größer die Entfernung von der Oberfläche ist, desto weniger Wasser kann von außen zugeführt werden, es dominiert die Selbstaustrocknung, die mit einer Dehnungsabnahme verbunden ist. Dies beobachteten auch Miyazawa et al.<sup>109</sup> an Zementsteinprüfkörpern (w/z = 0.30). Während die Proben mit kleinem Querschnitt (13 mm x 25 mm bis 38 mm x 38 mm) bei Lagerung unter Wasser kontinuierlich an Länge zunahm, nahm die Länge der Prüfkörper mit größerem Querschnitt (76 mm x 76 mm und 102 mm x 102 mm) zunächst einige Tage lang ab. Erst später nahm die Länge kontinuierlich zu.

Die Kleinprismen weisen ein ca. 3 mal so großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen als die Normprismen auf. Daher erfolgen theoretisch sowohl die Wasseraufnahme als auch die Wasserabgabe beim Kleinprisma schneller als beim Normprisma. Es ist zu erwarten, daß

Kleinprimen schneller ihre Gleichgewichtsfeuchte (Wasseraufnahme aus der Umgebung und Wasserabgabe aus der Probe erfolgen gleich schnell) erreichen.

### 5.1 Zemensteinprismen nach DIN EN 196-1

Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-1. Abweichend von dieser Norm wurden die Prismen aus reinem Zementleim ohne Zuschlag hergestellt. Gemischt wurde in Anlehnung an DIN EN 196-3, allerdings mit konstanten w/z-Werten von w/z = 0.20 bzw. 0.35. Bei w/z = 0.20 war die Verwendung von verflüssigenden Zusatzmitteln erforderlich, um eine ausreichende Verarbeitbarkeit sicherzustellen. Die Zusatzmittel bestanden aus einer wäßrigen Lösung des jeweiligen Rohstoffs. Der Wassergehalt des verwendeten Zusatzmittels wurde bei der Berechnung des restlichen Zugabewassers berücksichtigt. Die Zusatzmittel wurden vor dem Mischen im Zugabewasser vorgelegt. Da die Wirksamkeit der verschiedenen Zusatzmittel unterschiedlich ist, sind für gleiche Verarbeitbarkeit unterschiedliche Mengen an Zusatzmittel erforderlich. Die Massenanteile des Wirkstoffs bezogen auf den Massenanteil des jeweiligen Zements sind in Tabelle 16 aufgeführt.

**Tabelle 16:** Erforderliche Zusatzmitteldosierung (Wirkstoffmenge bezogen auf Zementmenge) zur Herstellung von Zementleim mit w/z = 0.20 für verschiedene Zemente mit einer spezifischen Oberfläche von 3200 cm<sup>2</sup>/g

Rohstoff	Werkszemente		Laborzemente
	W99 [M.-%]	W92 [M.-%]	L85, L92, L99 [M.-%]
Polycarboxylat*	1.5	1.0	0.1
Naphthalinsulfonat	2.0	1.2	0.5
Ligninsulfonat	2.3	1.5	0.5
Melaminsulfonat	8.0	6.0	0.8

\*Das Polycarboxylat wurde jeweils hergestellt aus wäßriger Polymerlösung und Entschäumer, siehe Kapitel 4.4.4

Die erforderliche Zusatzmitteldosierung für die Laborzemente war wesentlich geringer als für die Werkszemente. Dies wird einerseits auf die unterschiedliche Korngrößenverteilung der

Werkszemente im Vergleich zu den Laborzementen zurückgeführt (siehe Anhang B). Die Mahlung der Laborklinker zu den entsprechenden Zementen erfolgte in einer Kugelmühle, während bei den Werkszementen viel größere Rohrmühlen oder Wälzmühlen, mit einem Durchsatz von bis zu ca. 200 t Klinker pro Stunde, zum Einsatz kommen. Andererseits unterscheiden sich die Zemente stark in ihrem Alkaligehalt (siehe Anhang), was ebenfalls die Verarbeitbarkeit beeinflusst.

Bei den Werkszementen wurden 2000 g Bindemittel verwendet und Prismen mit Normabmessungen (40 mm x 40 mm x 160 mm) hergestellt. Die Herstellung der Kleinprismen (15 mm x 15 mm x 60 mm) erfolgte mit 350 g Bindemittel (Laborzemente). Nach der Herstellung lagerten die mit Kunststoffolie und einer Glasplatte abgedeckten Prüfkörper in der Form bis zum Alter von 24 h in einem Umluft-Klimaschrank bei 20 °C und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit (r. F.). Anschließend wurden die Prüfkörper entformt und teilweise mit Kugelplättchen für die Bestimmung der Dehnung an den beiden Seitenflächen der Prismen beklebt. Danach lagerten die Prismen einheitlich waagrecht bei 20 °C unter Wasser bis zum 7. d (Vorlagerung). Anschließend variierte die Lagerung der Prüfkörper. Die unterschiedlichen Lagerungen ab dem 7. d (Hauptlagerung) sind in Tabelle 17 aufgeführt.

**Tabelle 17:** Durchgeführte Lagerungen ab dem 7. d (Hauptlagerung)

<b>Lagerung</b>	<b>8 °C unter Wasser</b>	<b>20 °C unter Wasser</b>	<b>50 °C unter Wasser</b>	<b>20 °C 95 % r. F.</b>	<b>23 °C 50 % r. F.</b>	<b>im Freien nicht ü- berdacht</b>
<b>Abkürzung</b>	W8	W20	W50	20/95	23/50	außen

## **5.2 Le-Chatelier Ringe für die Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3**

Zusätzlich zu den prismatischen Prüfkörpern wurden für die Prüfung der Raumbeständigkeit nach DIN EN 196-3 (siehe Kapitel 3.2.8) zylindrische Prüfkörper durch Füllen von Le-Chatelier-Ringen hergestellt. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte mit einem umgebauten Hobarth Mischer<sup>110</sup> unter Verwendung von 120 g Zement.

### **5.3 Zementsteinprismen für die Raumbeständigkeitsprüfung nach ASTM C 151**

Bei der Raumbeständigkeitsprüfung nach ASTM herrschen im Autoklaven Temperaturen von bis zu 220 °C. Daher ist die Bestimmung der Dehnung mit Hilfe von BAM-Setzdehnungsmessern insbesondere wegen der Notwendigkeit der Verwendung eines Zweikomponentenklebers zur Fixierung der Kugelmeßplättchen nicht möglich, da sich der Kleber bei diesen Temperaturen zersetzt. Eine alternative Möglichkeit der Bestimmung des Schwindens und Quellens ist in DIN 52450 beschrieben. Dazu sind Prüfkörper mit den gleichen Abmessungen wie in DIN EN 196-1 (Normprismen) erforderlich, jedoch werden bei der Herstellung der Prüfkörper an deren Stirnseiten Meßzapfen eingebracht, die vom Bindemittel umgeben und damit verankert werden.

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte wie in Kapitel 5.1 beschrieben, jedoch wurden Prismendreifachformen verwendet, welche in der Mitte der beiden Stirnseiten der drei Kammern je eine Bohrung zur Aufnahme der Meßzapfen aufwiesen. In diese Bohrung wurde vor der Herstellung je ein Meßzapfen des Typs 1 Form AB nach DIN 52450 gesteckt, der zur besseren Haftung in der Bohrung dünn mit Silikonfett bestrichen war.

### **5.4 Mörtelprismen**

Ursprünglich war geplant, Mörtelprüfkörper solcher Bindemittel und Lagerungen herzustellen, welche sich nach der im Forschungsantrag vorgesehenen Lagerungszeit von 360 d als auffällig bzw. geschädigt herausgestellt hatten. Da sich nach dieser Zeit jedoch keine systematischen Trends einer Schädigung feststellen ließen, wurden exemplarisch Portlandzementmörtel (mit Zuschlag bis 4 mm) in Anlehnung an DIN EN 196-1 hergestellt und gemischt. Dabei wurden (normgemäß) 350 g Zement und 1350 g CEN-Normsand nach DIN EN 196-1 verwendet. Die angestrebten niedrigen w/z-Werte von 0.35 und 0.20 konnten bei den Mörtelmischungen aber nicht erreicht werden. Dies liegt daran, daß die flüssige Komponente (Zugabewasser und Betonverflüssiger) nicht nur den Zementanteil der Mischung benetzt und mit ihm reagiert, wie bei den reinen Bindemittelpasten, sondern auch durch Adsorption an den Oberflächen der Gesteinskörnung gebunden wird. Diese Grenzflächen sind bei den reinen Bindemittelpasten nicht vorhanden. Dadurch verringert sich sowohl die Anzahl der suspendierend wirkenden Wassermoleküle, als auch die Anzahl der sich in Lösung befindlichen verflüssigend wirkenden Zusatzmittelmoleküle. Daher wurden die Mörtel mit einem höheren

---

w/z-Wert - oder einem höheren Zusatzmittelgehalt - hergestellt als reine Bindemittelpasten. Ausgehend vom Normmörtel (DIN EN 196-1) mit  $w/z = 0.50$  ohne Zusatzmittel konnte der w/z-Wert mit Hilfe des wirksamsten untersuchten Verflüssigers, des Polycarboxylats, lediglich auf 0.35 reduziert werden. Dazu waren mindestens 3.5 M.-% Zusatzmittel erforderlich. Das Zusatzmittel wurde - wie bei der Herstellung der Zementpasten - vor Mischbeginn dem Zugabewasser zugegeben. Ebenso wurde der Wassergehalt der wäßrigen Lösung auf den Gesamtwassergehalt angerechnet. Beim Versuch, die Mörtelprüfkörper nach 24 h auszuschalen, machte sich die verzögernde Wirkung des als Fließmittel verwendeten Polycarboxylats bemerkbar (siehe Abbildung 10). Die Proben mit  $w/z = 0.40$  sowie einem Gehalt von 2.0 und 3.5 M.-% Zusatzmittelwirkstoff bezogen auf das Zementgewicht konnten erst nach 48 h ausgeschalt werden, die Proben mit  $w/z = 0.35$  sowie einem Gehalt von 3.5M.-% und 7.0 M.-% bzw. mit 14 M.-% sogar erst nach 72 h bzw. 192 h. Demzufolge konnten die Prüfkörper auch erst später mit Meßplättchen zur Bestimmung der Dehnung beklebt werden. Die Lagerung sämtlicher Mörtelprismen erfolgte ausschließlich bei 20 °C unter Wasser.



## **6 Ergebnisse**

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Zementleim- und der Zementsteinprüfungen im Hinblick auf Eigenschaftsänderungen nach Langzeitlagerung dargestellt. Die Ergebnisse der Rohstoffcharakterisierung befinden sich in Kapitel 3 bzw. im Anhang.

### **6.1 Zementstein**

Nachfolgend werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen an den Zementsteinprüfkörpern dargestellt.

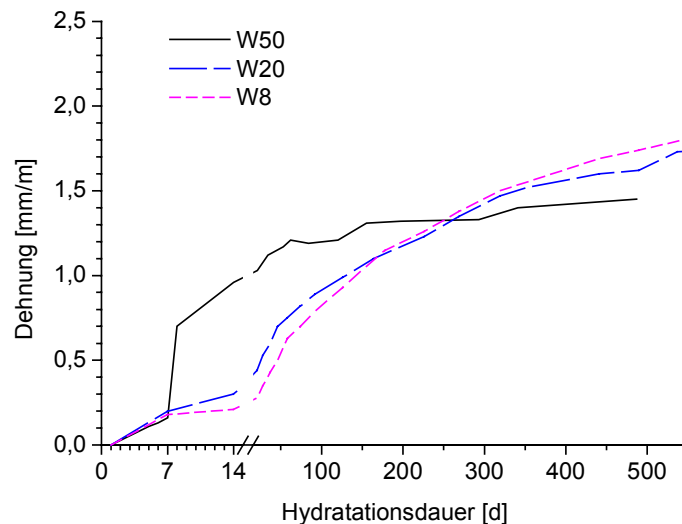
#### **6.1.1 Dehnung**

Wenn nichts weiteres ausgeführt wird, ist in diesem Kapitel von der Dehnung der unter Wasser gelagerten Prüfkörpern die Rede, also einer positiven Dehnung (Quellen). Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, wurden die Prüfkörper nach Entformung mit Kugelplättchen zur Bestimmung der Dehnung beklebt. Die Ermittlung der Dehnung begann somit erst nach 24 h. Anschließend begann die einheitliche (Vor-) Lagerung bei 20 °C unter Wasser, welche stets mit einer Dehnungszunahme verbunden war. Im Alter von 7 d begann die differenzierte (Haupt-) Lagerung.

##### **6.1.1.1 Dehnung und Lagerungsbedingungen**

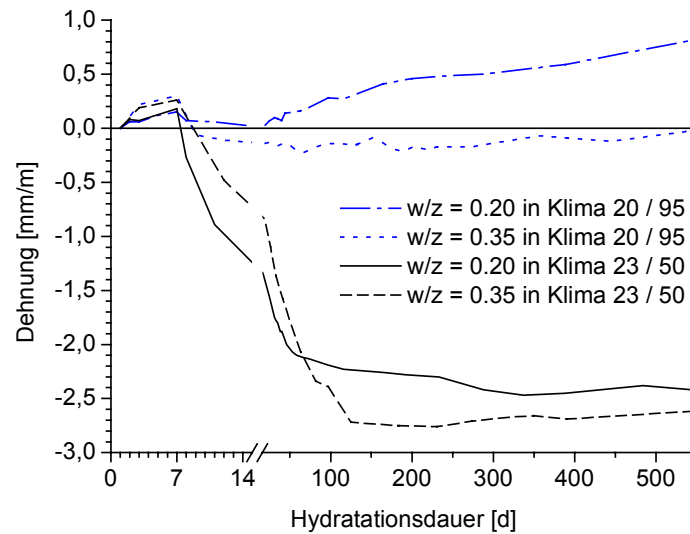
Den Einfluß der verschiedenen Lagerungsarten auf die Dehnung zeigt Abbildung 11. Prüfkörper, welche bei 8 °C und 50 °C unter Wasser lagerten, zeigen zu Beginn der Hauptlagerung (nach dem 7. d) zunächst eine Dehnung, welche auf die veränderte Temperatur zurückzuführen ist (zum thermischen Ausdehnungskoeffizient von Zementstein siehe Kapitel 2.4.2). Am 8. d beträgt die Dehnung der bei 8 °C gelagerten Prüfkörper im Vergleich zu den ständig bei 20 °C unter Wasser gelagerten Prüfkörper ca. - 0.1 mm/m, während sie bei den bei 50 °C gelagerten Prüfkörpern ca. + 0.3 mm/m beträgt. Im Laufe der Zeit quellen die unter Wasser gelagerten Prüfkörper kontinuierlich weiter. Dabei ist zunächst das Quellen um so stärker, je höher die Lagerungstemperatur ist. Prüfkörper, welche bei 50 °C lagerten, quellen nach einer starken anfänglichen Dehnungszunahme in den ersten Tagen nach der Umlagerung nur noch langsam weiter. Die geringere Dehnung bei hoher Lagerungstemperatur könnte auf die Bil-

dung dichter Hüllen aus Hydratationsprodukten zurückzuführen sein, welche die Hydratation verlangsamen (siehe Kapitel 2.2.2). Weiterhin könnte die stärkere Dehnung der bei tiefer Temperatur gelagerten Proben auf die Bildung von Ettringit zurückzuführen sein. In Einzelfällen wurde beobachtet, daß die kontinuierliche Dehnung der bei 8 °C unter Wasser gelagerten Prüfkörper innerhalb der beobachteten 540 d größer war als die Dehnung der Prüfkörper der W50 Lagerung (z. B. in Abbildung 11 bereits nach ca. 250 d).



**Abbildung 11:** Dehnung des Zements W99F mit  $w/z = 0.35$  bei verschiedener Lagerung unter Wasser

Abbildung 12 ist zu entnehmen, daß die Probekörper, welche bei 23 °C und 50 % r. F. (23/50) lagerten, erwartungsgemäß schwinden, was auf Austrocknung zurückzuführen ist. Die Umlagerung in das Klima 20/95 (20 °C und 95 % r. F.) führt zunächst zu einer Trocknung der Oberflächen und zur Dehnungsabnahme. Während die meisten Prüfkörper mit  $w/z = 0.35$  nach Erreichen der Gleichgewichtsfeuchte keine wesentlichen Dehnungen mehr aufweisen, schwinden die Prüfkörper mit  $w/z = 0.20$  nur wenige Tage. Anschließend findet eine Wiederbefeuchtung der Oberflächen durch Wasseraufnahme aus der Umgebungsluft statt. Dies ist mit einer kontinuierlichen Dehnungszunahme verbunden, welche allerdings im Vergleich zu den Lagerungen unter Wasser geringerer ausfällt.

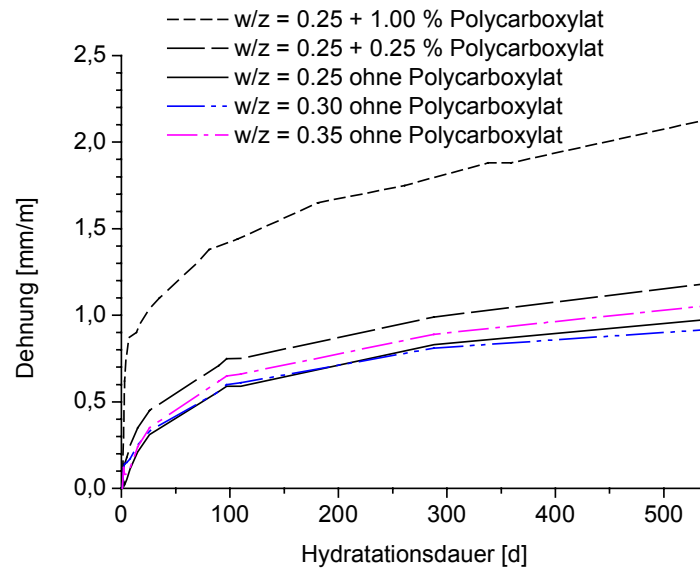


**Abbildung 12:** Dehnung des Zements W92G mit  $w/z = 0.20$  bzw.  $0.35$  bei verschiedener Lagerung

### 6.1.1.2 Dehnung und $w/z$ -Wert bzw. Zusatzmittel

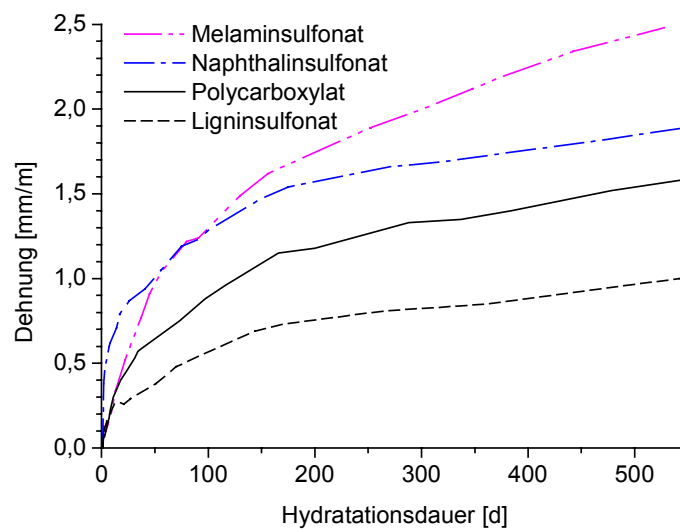
Reine Zementpasten, die eine verarbeitbare Konsistenz bereits ohne die Verwendung von Verflüssigern aufweisen, konnten mit  $w/z$ -Werten bis herab zu 0.25 hergestellt werden. Bei niedrigeren  $w/z$ -Werten war die Konsistenz zu schlecht, so daß verflüssigende Zusatzmittel verwendet werden mußten.

Die Prüfkörper zeigen bei  $w/z$ -Werten zwischen 0.35 und 0.25 ohne Zusatzmittel nahezu identische Dehnungen. Sie steigt jedoch bei Verwendung von Verflüssigern mit steigendem Zusatzmittelgehalt (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Dehnung des Zements W92M mit verschiedenen w/z-Werten und verschiedenen Polycarboxylat-Konzentrationen bei 20 °C unter Wasser

Bei konstantem w/z-Wert und gleicher Verarbeitbarkeit steigt die Dehnung in der Reihe Ligninsulfonat, Polycarboxylat, Naphthalin- und Melaminsulfonat (Abbildung 14). Es wurden die in Tabelle 16 angegebenen Zusatzmittelmengen verwendet.

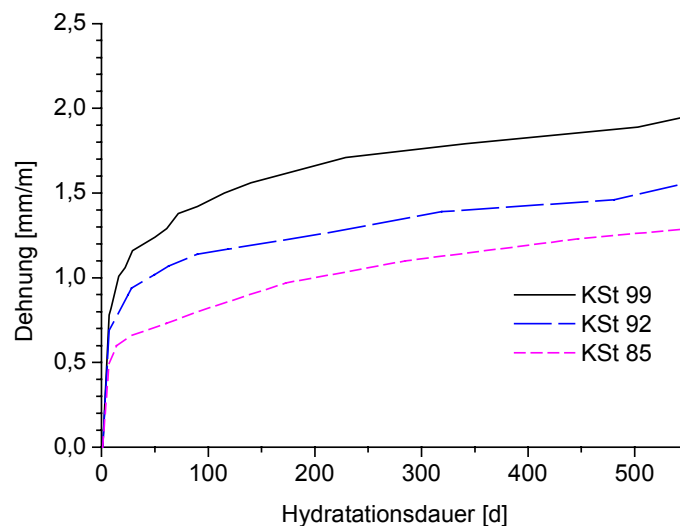


**Abbildung 14:** Dehnung des Zements W92M mit w/z = 0.20 und verschiedenen Zusatzmitteln bei 20 °C unter Wasser

In Kapitel 6.1.1.5 werden erhöhte Dehnungen beobachtet, wenn das Bindemittel (ohne Zusatzmittel) eine geringe Festigkeit aufweist. Hier weist jedoch der Prüfkörper mit Ligninsulfonat (geringe Frühfestigkeit, siehe Abbildung 22 in Kapitel 6.1.2.2) die geringste Dehnung insbesondere kurz nach der Herstellung (Frühfestigkeit) auf. Für die unterschiedlich starke Dehnung könnte die unterschiedliche Morphologie der Hydratationsprodukte bei Verwendung von Zusatzmitteln verantwortlich sein.

### 6.1.1.3 Dehnung und Kalkstandard

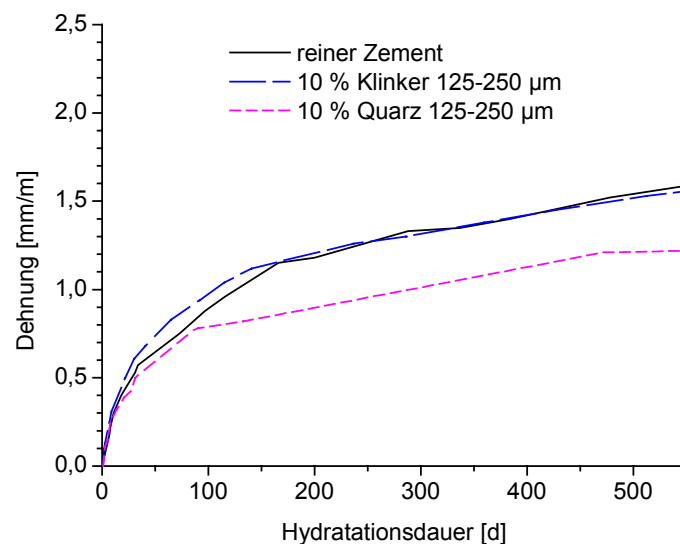
Bei  $w/z = 0.35$  ist die Dehnung nahezu unabhängig vom Kalkstandard. Hingegen steigt die Dehnung der Prüfkörper mit  $w/z = 0.20$  mit steigendem Kalkstandard (siehe Abbildung 15). Bei  $w/z = 0.35$  ist im Vergleich zu  $w/z = 0.20$  relativ früh ein hoher Hydratationsgrad erreicht. Das Potential für nachträgliche Hydratation - und damit möglicherweise Expansion - ist daher für Prüfkörper mit  $w/z = 0.35$  im Vergleich zu Prüfkörpern mit  $w/z = 0.20$  geringer. Bei  $w/z = 0.20$  ist der Anteil an nicht hydratisiertem Klinker im Vergleich zu  $w/z = 0.35$  höher. Daher ist bei den Prüfkörpern mit  $w/z = 0.20$  eher mit nachträglicher Hydratation zu rechnen. Da Alit reaktiver ist als Belit (siehe Kapitel 2.1), und ein höherer Alitgehalt einen höheren Kalkstandard bedeutet, ist bei der Probe mit KSt 99 eine stärkere Expansion aufgrund nachträglicher Hydratation zu erwarten als bei den Prüfkörpern mit KSt 85.



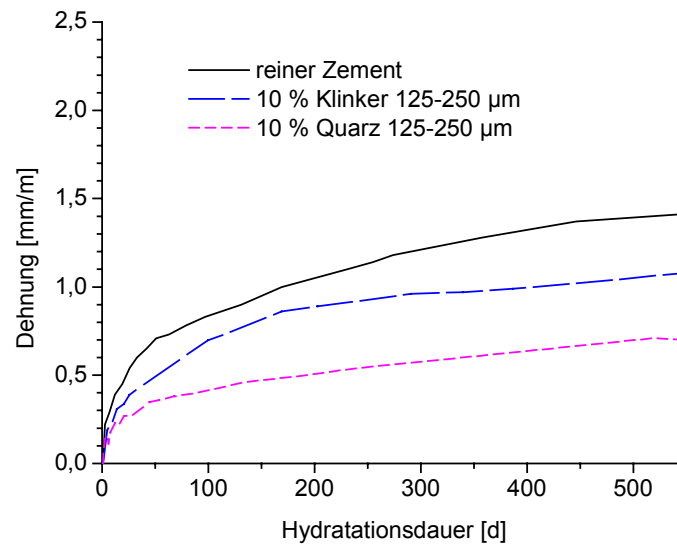
**Abbildung 15:** Dehnung der Laborzemente mit unterschiedlichem Kalkstandard,  $w/z = 0.20$  und  $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$  nach Lagerung bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Wasser

#### 6.1.1.4 Dehnung und Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß

Der Ersatz von Zement durch Klinkergrieß hat zwei gegenläufige Effekte. Einerseits erhöht sich der Gehalt an Klinkerrelikten, da größere Teilchen langsamer reagieren als feinere Teilchen. Je mehr Klinkerrelikte im Zementstein vorliegen, desto größer ist die Gefahr, daß sie nachträglich im erhärteten Zementstein hydratisieren, was mit einer Volumenzunahme verbunden wäre. Andererseits wirken Klinkerrelikte, wenn sie nicht nachträglich hydratisieren, als hochfester Zuschlag. Der Gehalt an C-S-H-Phasen, welche überwiegend für die hygri-schen Formänderungen von Zementstein verantwortlich sind (siehe Kapitel 2.4.1), nimmt ab. Dies führt zu einer „Verdünnung“ oder „Abmagerung“ des Bindemittels und zu einer Verringerung der registrierten Dehnung. Abbildung 16 und Abbildung 17 verdeutlichen dies bei  $w/z = 0.20$  bzw.  $0.35$ .



**Abbildung 16:** Dehnung des Werkszements mit KSt 92 sowie mit Zusatz von 10 % Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß der Korngröße 125 - 250 µm mit  $w/z = 0.20$  bei 20 °C unter Wasser



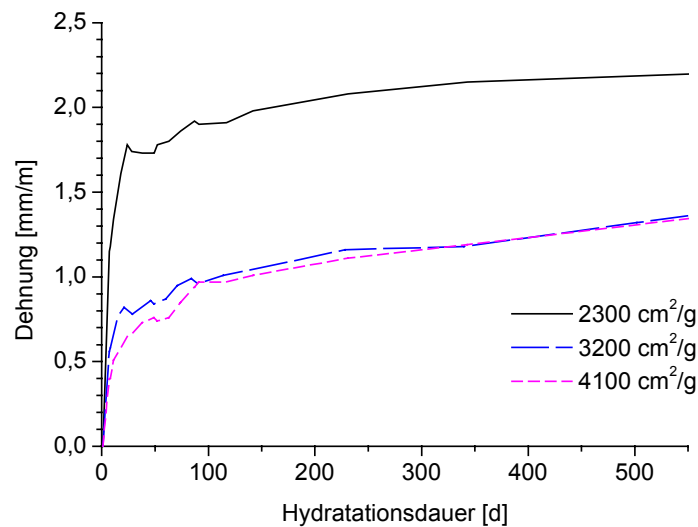
**Abbildung 17:** Dehnung des Werkszements mit KSt 92 sowie Zusatz mit von 10 % Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß der Korngröße 125 - 250 µm mit  $w/z = 0.35$  bei 20 °C unter Wasser

Bei  $w/z = 0.20$  führt der teilweise Ersatz von Zement durch Klinkergrieß im Vergleich zu Prüfkörpern aus reinem Portlandzement zu gleichwertigen oder geringfügig größeren Dehnungen und könnte auf Expansion aufgrund nachträglicher Hydratation zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu führt der teilweise Ersatz von Zement durch Klinkergrieß bei  $w/z = 0.35$  wegen der geringeren Gefahr für nachträgliche Hydratation zu geringeren Dehnungen. Der Ersatz von Klinkergrieß durch Quarzgrieß führt in jedem Fall zu vergleichsweise geringeren Dehnungen. Da Quarz bei wechselnder Feuchte formstabil ist, resultiert eine Verringerung der Expansionsreaktion bei Lagerung unter Wasser. Das Bindemittel wird gewissermaßen „verdünnt“.

### 6.1.1.5 Dehnung und Zementfeinheit

Die Dehnung der Zemente mit einer spezifischen Oberfläche von 4100 und 3200  $\text{cm}^2/\text{g}$  ist nahezu gleich groß (Abbildung 18). Eine Ausnahme bilden die Laborzemente mit einer spezifischen Oberfläche von 2300  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Hier wird ohne Ausnahme eine stark erhöhte Dehnung beobachtet. Eine mögliche Erklärung ist die langsamere Hydratation von groben Zementpartikeln und damit eine verlangsamte Festigkeitsentwicklung, die für die Formstabilität verant-

wortlich ist. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist wiederum Dehnung aufgrund nachträglicher Hydratation.



**Abbildung 18:** Dehnung der Laborzemente mit KSt 99 und unterschiedlichen Feinheiten bei  $w/z = 0.35$  nach Lagerung bei  $20^{\circ}\text{C}$  unter Wasser

### 6.1.1.6 Zusammenfassung Dehnung

Es zeigte sich, daß der Verlauf der Dehnung mit der Zeit in erster Linie von den Lagerungsbedingungen abhängt. Weiterhin haben das verwendete Zusatzmittel bzw. die Zusatzmittelkonzentration sowie der Kalkstandard (bei  $w/z = 0.20$ ) großen Einfluß auf die Dehnung. Die Zementfeinheit (Blaine Wert 4100 oder  $3200\text{ cm}^2/\text{g}$ ), der Zusatz von Klinkergrieß sowie der  $w/z$ -Wert haben nur einen geringen Einfluß auf die Dehnung. Der Zusatz von Quarzgrieß statt Klinkergrieß führt zu einer einheitlichen Verringerung der Dehnung.

### 6.1.2 Biegezug- und Druckfestigkeit

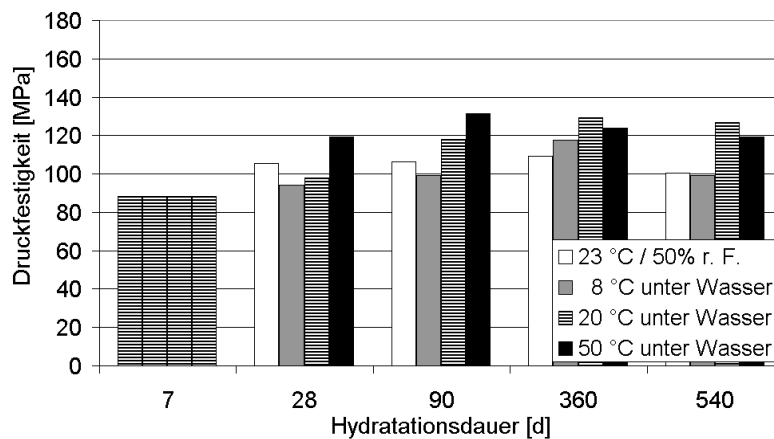
Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen erläutert. Dabei wird hier nur auf die Druckfestigkeit der Prüfkörper eingegangen, da die Auswertung der Ergebnisse der Biegezugfestigkeitsprüfung aufgrund der starken Streuung<sup>111</sup> der Meßwerte nicht sinnvoll erschien. Die Biegezugfestigkeit beträgt lediglich 10 bis 12 %<sup>112</sup> der Druckfestigkeit. Die Festigkeiten der Laborzemente wurde wegen der geringen Probenmenge lediglich nach 7 d



und 28 d geprüft. Jedoch wurde kontinuierlich der dyn. E-Modul bestimmt. Alle Werte der durchgeführten Messungen befinden sich im Anhang A.

### 6.1.2.1 Druckfestigkeit und Lagerungsbedingungen

Grundsätzlich steigt die Druckfestigkeit der unter Wasser gelagerten Prüfkörper kontinuierlich bis zu einem Alter von 360 d. Dabei ist die Festigkeit an einem Prüftermin um so höher, je höher die Lagerungstemperatur war. Nach 360 d bzw. bei der Lagerung W50 ist die Entwicklung teilweise uneinheitlich (Abbildung 19). Eine Ausnahme bilden die bei 50°C unter Wasser gelagerten Prüfkörper mit  $w/z = 0.35$ . Die Festigkeit dieser Prüfkörper steigt in der Zeit vom 7. bis zum 28. d stark an und bleibt danach annähernd konstant.



**Abbildung 19:** Druckfestigkeit bei verschiedenen Lagerungen und Hydratationsdauern am Beispiel des Werkszements mit KSt 99 und 10 % Klinker der Korngröße 125 - 250  $\mu\text{m}$  bei  $w/z = 0.20$

Prüfkörper der Lagerung 23/50 weisen nach 28 d überwiegend Festigkeiten auf, welche höher als bei der Lagerung W20 sind. Im weiteren Verlauf bleibt die Festigkeit der Prüfkörper dieser Lagerung konstant oder sie sinkt. Dies ist im Wesentlichen auf folgende Ursachen zurückzuführen, die teilweise gegenläufige Effekte haben:

- Die Druckfestigkeit von Zementstein ist im trockenen Zustand etwa 10 % größer als im durchfeuchteten Zustand<sup>113</sup>. Dies kann (wie auch das Schwinden) durch eine Vergrößerung der freien Oberflächenenergie der Hydratationsprodukte des Zements bei sinkendem Wassergehalt erklärt werden. Im durchfeuchteten Zustand resultiert

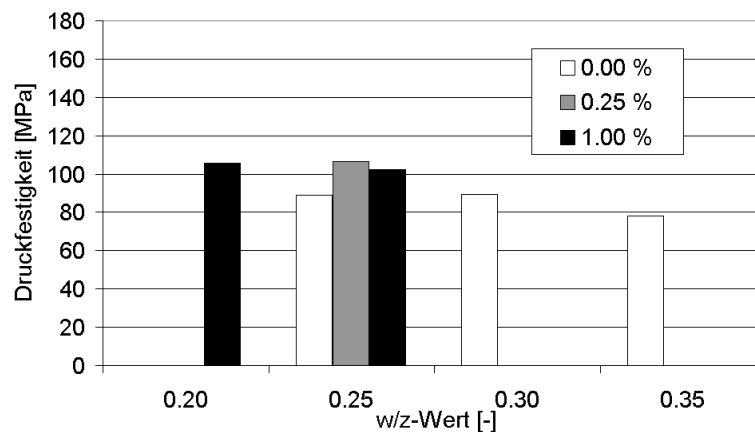
also ein größerer Abstand der Kristalle und eine geringere Reibung und damit eine verringerte Festigkeit.

- Wenn Zementstein austrocknet, ist dies mit einer Verringerung des Volumens verbunden. Es treten Schwindspannungen auf, die - wenn sie größer sind als die Zugfestigkeit des Zementsteins - zur Bildung von Rissen führen kann. Diese Risse verringern damit die Festigkeit. Zusätzlich wird die Permeabilität für z. B. Kohlendioxid erhöht.
- Unter atmosphärischen Bedingungen - d. h. bei relativen Luftfeuchtigkeiten bis herab zu ca. 30 % und Anwesenheit von Kohlendioxid - findet neben der Zementhydratation zusätzlich Carbonatisierung (siehe Kapitel 2.4.3.3) statt. Dabei reagiert das in der Porenlösung des Zementsteins gelöste Kohlendioxid der Luft mit dem bei der Hydratation der Klinkerphasen freiwerdenden Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat. Daraus resultiert eine Gefügeverdichtung und eine Festigkeitssteigerung. Die ermittelte Carbonatisierungstiefe der Bindemittelmatrix betrug bis zum 540. d 0 bis 5 mm. Entlang von Rissen wurden jedoch Carbonatisierungstiefen von bis zu 14 mm beobachtet.

Die Festigkeit der Prüfkörper der Lagerung 20/95 und der Außenlagerung wurde nicht systematisch untersucht. Nach 360 und 540 d liegt die Druckfestigkeit bzw. der dyn. E-Modul aber in der gleichen Größenordnung wie die Festigkeit der Prüfkörper der W20 Lagerung (Ausnahme: die mit Ligninsulfonat hergestellten Prüfkörper; siehe dazu Kapitel 6.1.2.2).

### **6.1.2.2 Druckfestigkeit und w/z-Wert bzw. Zusatzmittel**

An einem gegebenen Prüftermin steigt die Festigkeit mit fallendem w/z-Wert. Dies kann mit abnehmender Porosität des Zementsteins erklärt werden. Bei einem konstanten w/z-Wert gibt es eine optimale Zusatzmittelkonzentration, bei der die Festigkeit maximal ist. Wird weniger Zusatzmittel als die optimale Konzentration zugegeben, steigt die Viskosität, die Mischung kann nicht mehr optimal verdichtet werden. Bei Verwendung einer Zusatzmittelkonzentration, welche über der optimalen Konzentration liegt, überwiegt die verzögernde Wirkung des Zusatzmittels. Die an der Oberfläche der Zementpartikel adsorbierten Zusatzmittelmoleküle behindern den weiteren Wasserzutritt und damit die Hydratation. Weitere Erklärungsmöglichkeiten sind eine veränderte Morphologie der Hydratationsprodukte sowie Entmischungerscheinungen im Zementleim. Abbildung 20 verdeutlicht die Ausbildung einer optimalen Zusatzmittelkonzentration am Beispiel des Polycarboxylats.

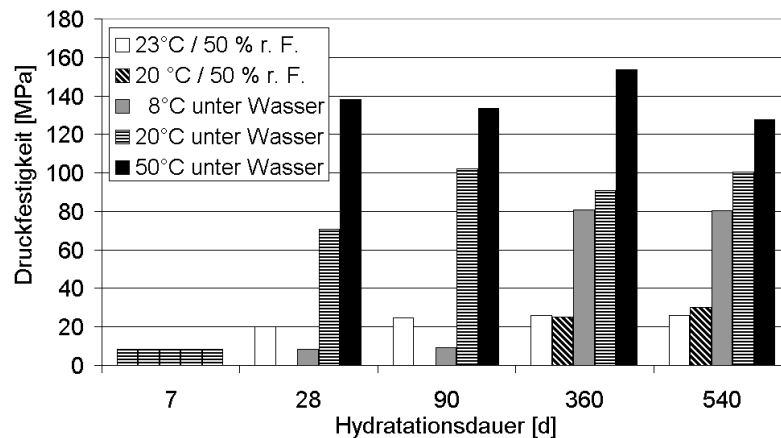


**Abbildung 20:** Druckfestigkeit des Zements W92M nach 90 d nach Lagerung unter Wasser bei 20°C mit unterschiedlichen w/z-Werten und unterschiedlichen Gehalten an Polycarboxylat

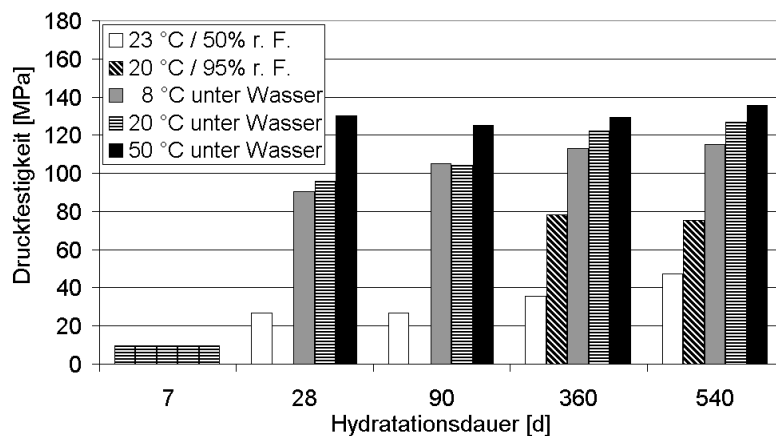
Die Abbildung zeigt die Druckfestigkeit von Prüfkörpern hergestellt aus Zement W92M nach 90 d Lagerung bei 20°C unter Wasser. Dabei sind die Proben mit  $w/z = 0.35$  und  $0.30$  einheitlich ohne Zusatzmittel hergestellt, die Probe mit  $w/z = 0.20$  erforderte bei der Herstellung 1.0 % Zusatzmittel. Die Prüfkörper mit  $w/z = 0.25$  konnten gerade eben noch ohne Zusatzmittel hergestellt werden, es wurden aber auch Prüfkörper mit 0.25 % bzw. 1.0 % Zusatzmittel hergestellt. Es wird deutlich, daß 1.0 % Zusatzmittel bei  $w/z = 0.25$  bereits eine Überdosierung darstellt, weil mit weniger Zusatzmittel (0.25 %) eine höhere Festigkeit erreicht werden konnte. Der erwartete Festigkeitszuwachs bei der Verringerung des  $w/z$ -Werts von 0.30 auf 0.25 ohne Zusatzmittel konnte nicht beobachtet werden, vermutlich weil die Viskosität zu groß war, um eine vollständige Verdichtung zu gewährleisten. In Kapitel 6.3.3 wird der Einfluß des Zusatzmittelgehalts anhand des dyn. E-Moduls ausführlicher beschrieben.

Der Rohstoff des verwendeten Zusatzmittels beeinflusst - wie im Kapitel 4.4.5 beschrieben - die Hydratationsgeschwindigkeit. Die verzögernde Wirkung des Polycarboxylats ist im Vergleich zum Naphthalinsulfonat und Melaminsulfonat bei der ersten technologischen Prüfung, der 7 d-Druckfestigkeit, nicht mehr nachweisbar. Vielmehr ist die Druckfestigkeit der Prüfkörper mit Polycarboxylat mit ca. 67 MPa zu diesem Zeitpunkt sogar bis zu 20 % höher als bei den Zusatzmitteln, die auf Melaminsulfonat oder Naphthalinsulfonat basieren. Die Druckfestigkeit der Prüfkörper mit Polycarboxylat und Naphthalinsulfonat steigt bis zur 360 d-Prüfung kontinuierlich an, während die Festigkeit der Melaminsulfonat-Prüfkörper bis zur

540 d-Prüfung mit ca. 63 MPa nahezu konstant bleibt. Eine Ausnahme bildet Ligninsulfonat (siehe Abbildung 21 und Abbildung 22). Nach einer Hydratationsdauer 7 d haben die mit diesem Zusatzmittel hergestellten Prüfkörper in Verbindung mit Werkszementen eine Druckfestigkeit von weniger als 10 MPa.



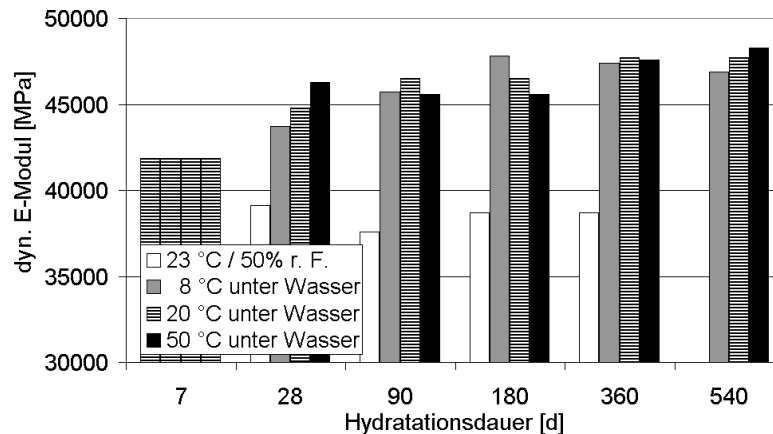
**Abbildung 21:** Entwicklung der Druckfestigkeit des Werkszementes mit KSt 99 sowie  $w/z = 0.20$  (Zusatzmittel Ligninsulfonat) bei unterschiedlichen Lagerungen



**Abbildung 22:** Entwicklung der Druckfestigkeit des Werkszementes mit KSt 92 sowie  $w/z = 0.20$  (Zusatzmittel Ligninsulfonat) bei unterschiedlichen Lagerungen

Die weitere Festigkeitsentwicklung des Zements W92M ist vor allem von einer ausreichend hohen relativen Luftfeuchtigkeit (hier Wasserlagerung) abhängig und weniger von der Temperatur. Dagegen ist die Festigkeitsentwicklung des Zements W99M in Verbindung mit Ligninsulfonat zusätzlich stark abhängig von der Temperatur. So bleibt die Festigkeit des W99M nach der Umlagerung bei 8 °C unter Wasser bis zur 90 d-Prüfung mit ca. 9 MPa kon-

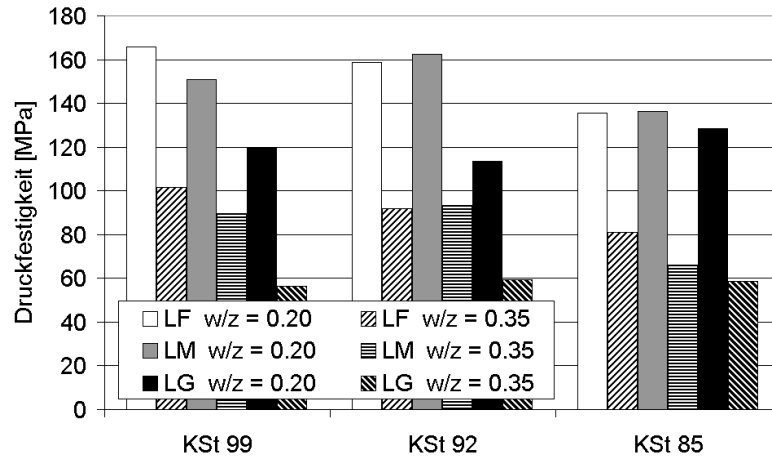
stant, während sie beim W92M bereits nach 28 d ca. 90 MPa erreicht. Diese extreme Verzögerung konnte bei den Laborzementen (dyn. E-Modul) nicht festgestellt werden (siehe Abbildung 23). Daher wird als Ursache für die unerwartete Wechselwirkung der wesentlich höhere Alkaligehalt der Werkszemente in Betracht gezogen.



**Abbildung 23:** Entwicklung des dyn. E-Moduls des Laborzements mit KSt 92 sowie  $w/z = 0.20$  (Zusatzmittel Ligninsulfonat) bei unterschiedlichen Lagerungen

### 6.1.2.3 Druckfestigkeit und Kalkstandard sowie Zementfeinheit

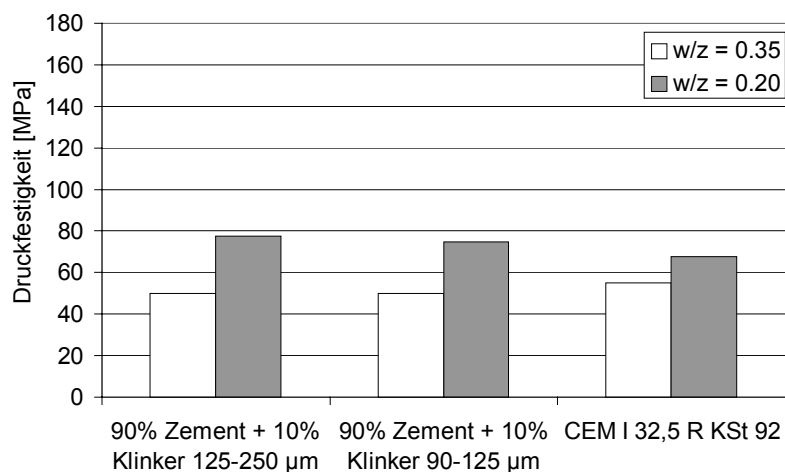
Mit steigendem Kalkstandard und mit steigender Mahlfeinheit der Zemente sind wie erwartet überwiegend steigende Druckfestigkeiten zu beobachten (Abbildung 24). Dabei sind die Unterschiede um so deutlicher, je höher die Zementfeinheit und je höher der Kalkstandard ist. Verglichen mit dem Einfluß der Zementfeinheit und dem  $w/z$ -Wert ist der Einfluß des Kalkstandards gering. Es gilt also, daß mit steigender Reaktivität (steigende Feinheit, steigender Kalkstandard) die Druckfestigkeit steigt. Mit abnehmender Mahlfeinheit und abnehmendem Kalkstandard des Zements steigt das Potential für eine Nacherhärtung. Zu späteren Prüfterminen sind theoretisch gleichwertige Druckfestigkeiten zu erwarten.



**Abbildung 24:** Druckfestigkeit der Laborzemente nach 28 d Lagerung bei 20 °C unter Wasser

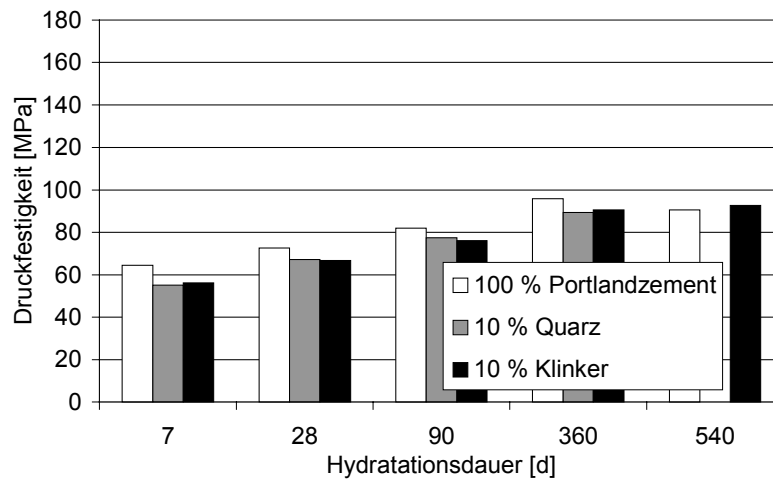
#### 6.1.2.4 Druckfestigkeit und Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß

Bei  $w/z = 0.35$  ist zu beobachten, daß die Druckfestigkeit tendenziell abnimmt, wenn Klinker zugesetzt wird. Dies ist damit zu erklären, daß sich die durchschnittliche Partikelgröße des Bindemittels vergrößert, wodurch der Zement langsamer hydratisiert. Daher ist die Festigkeitsentwicklung verzögert bzw. der Hydratationsgrad an einem Prüftermin verringert. Im Gegensatz dazu führt Klinkerzusatz bei  $w/z = 0.20$  zu steigenden Festigkeiten (Abbildung 25).



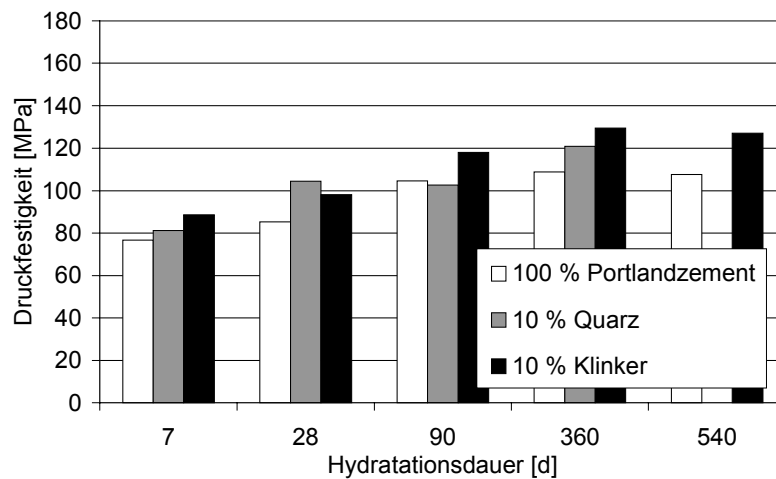
**Abbildung 25:** Einfluß des Klinkerzusatzes auf die 7 d-Druckfestigkeit des Werkszements KSt 92 nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser

Möglicherweise leistet nachträgliche Hydratation der bei niedrigerem  $w/z$ -Wert zahlreicher vorhandenen Klinkerrelikte durch Gefügeverdichtung einen Beitrag zur Festigkeit nach kurzer Hydratationszeit. Klinkergrieß und Quarzgrieß führten bei Prüfkörper mit  $w/z = 0.35$  fast zu identischen Ergebnissen (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Einfluß von Quarz bzw. Klinker der Korngröße 125-250  $\mu\text{m}$  auf die Druckfestigkeit des Werkszements mit KSt 99 sowie  $w/z = 0.35$  nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser

Hingegen zeigten die Prüfkörper mit  $w/z = 0.20$  und Quarzgrieß einen deutlich uneinheitlichen Einfluß auf die Druckfestigkeit (Abbildung 27). Als Erklärung ist anzuführen, daß einerseits die Oberfläche des Quarz hydraulisch nicht aktiv ist, was den Verbund zwischen Zementstein und Zuschlag verschlechtert sowie die Festigkeit im Vergleich zu Klinker als „Zuschlag“ verringert. Andererseits besteht die Gefahr der nachträglichen Hydratation. Diese beiden gegenläufigen Effekte bewirken eine uneinheitliche Entwicklung.



**Abbildung 27:** Einfluß von Quarz bzw. Klinker der Korngröße 125-250 µm auf die Druckfestigkeit des Werkszements mit KSt 99 sowie  $w/z = 0.20$  nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser

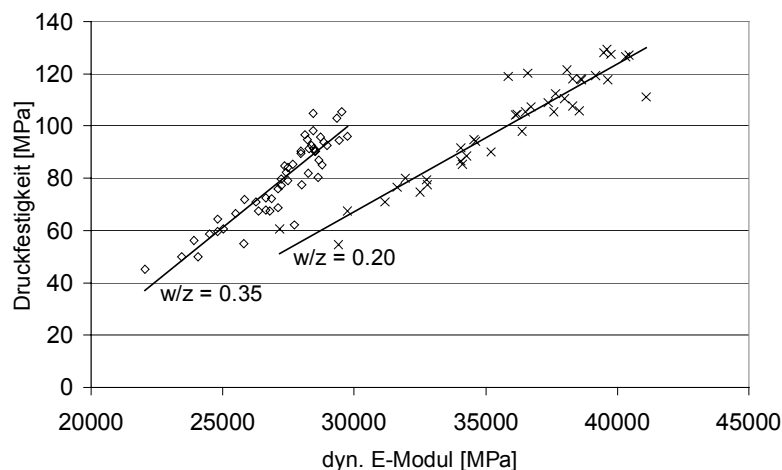
#### 6.1.2.5 Zusammenfassung Druckfestigkeit

Insgesamt konnte festgestellt werden, daß die Druckfestigkeit der wassergelagerten Prüfkörper - wie erwartet - mit steigender Lagerungstemperatur, mit fallendem  $w/z$ -Wert, mit steigender Zementfeinheit und mit steigendem Kalkstandard bis zu einem Alter von 360 d zunahm. Den stärksten Einfluß auf die Festigkeit hatte der  $w/z$ -Wert in Verbindung mit dem verwendeten Zusatzmittel. So sind Festigkeitszuwächse von 50 bis 100 % bei Absenkung des  $w/z$ -Werts von 0.35 auf 0.20 möglich. Den stärksten Einfluß auf die zeitliche Druckfestigkeitsentwicklung hatte die Hydratationstemperatur nach der Vorlagerung. Während die Prüfkörper mit  $w/z = 0.35$  den bekannten Trend, daß höhere Lagerungstemperaturen langfristig zu niedrigeren Festigkeiten führen (siehe Kapitel 2.2.2), bestätigten, konnte dies bei den Prüfkörpern mit  $w/z = 0.20$  nicht festgestellt werden. Vielmehr stieg die Festigkeit dieser Prüfkörper mit steigender Lagerungstemperatur unter Wasser. Jedoch zeigte sich, daß sich die beobachteten Eigenschaftsänderungen nach 540 d und teilweise auch schon nach 360 d im Vergleich zur vorangegangenen Prüftermin uneinheitlich entwickelten, was auf nachträgliche Hydratation zurückzuführen sein könnte. Der Einfluß von Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß auf die Druckfestigkeit ist im Vergleich zu den anderen veränderten Parametern gering.



### 6.1.3 Dynamischer E-Modul (dyn. E-Modul)

Die Veränderungen des E-Moduls aller Lagerungen außer der Lagerung 23/50 korrelieren bis zur 360 d-Prüfung mit den Ergebnissen der Festigkeitsprüfungen (Abbildung 28). Der Korrelationskoeffizient verringert sich von 0.87 auf 0.83 ( $w/z = 0.35$ ) bzw. von 0.93 auf 0.89 ( $w/z = 0.20$ ) wenn die Werte des 540 d-Prüftermins mitberücksichtigt werden. Dies spricht dafür, daß es in dieser Zeit zu Veränderungen in der Mikrostruktur kommt.



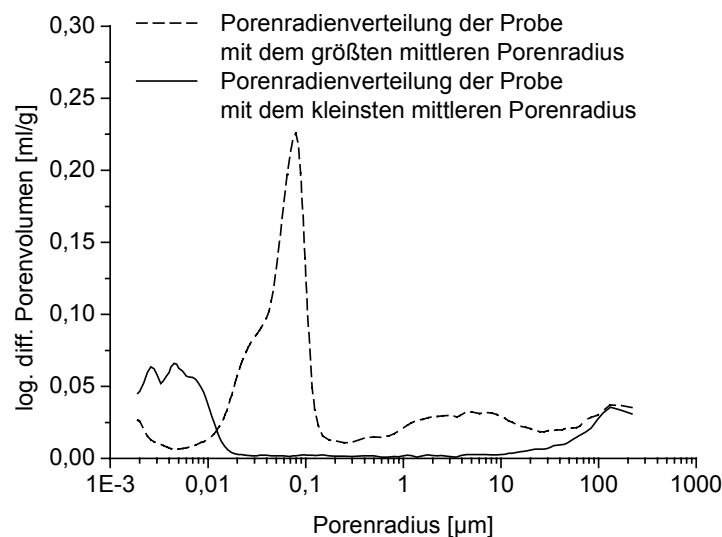
**Abbildung 28:** Korrelation dyn. E-Modul und Druckfestigkeit bei der Lagerung W20

Bei der Lagerung 23/50 nimmt der dyn. E-Modul im Gegensatz zur Druckfestigkeit kontinuierlich mit der Zeit ab. Die Prüfkörper trocknen aus, es kommt zu Schwindrissen. Offenbar hat Zementstein mit einer flüssigen Porenfüllung - Flüssigkeiten sind wesentlich weniger kompressibel als Gase - eine größere Steifigkeit als Zementstein mit einer gasförmigen Porenfüllung.

Insgesamt ist die Zunahme des E-Moduls der restlichen Lagerungen von der 7 d-Prüfung bis zur 360 d- bzw. 540 d-Prüfung mit maximal +35 % im Vergleich zur Zunahme der Druckfestigkeit um bis zu +120 % vergleichsweise gering (Ausnahme: Ligninsulfonat). Es ist bekannt, daß sich der E-Modul früher entwickelt als die Druckfestigkeit<sup>114</sup>. Daher verringert sich der erreichbare Anstieg des dyn. E-Moduls im Vergleich zur Druckfestigkeit, wenn die erste Prüfung erst nach 7 d erfolgt. Würde nicht die 7 d-Prüfung sondern eine 1 d- oder 2 d-Prüfung herangezogen, wäre der Unterschied im Zuwachs des dyn. E-Moduls deutlich größer.

### 6.1.4 Porenradienverteilung

Es folgt die Beschreibung der Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie. Die Anwendung dieser Methode liefert sowohl die Porenradienverteilungskurve als auch andere charakteristische Werte, die eng mit der Porenradienverteilung in Verbindung stehen, wie z.B. den mittleren Porenradius und die Porosität einer Probe. Die Hg-Porosimetrie wurde mangels Probenmaterial ausschließlich an Prüfkörpern angewendet, welche aus Werkzementen hergestellt worden waren. Alle Ergebnisse der durchgeführten Messungen befinden sich im Anhang A. Abbildung 29 zeigt die Bandbreite der in dieser Arbeit ermittelten Porenradienverteilungskurven. Sie stellt die Ergebnisse der Probe mit dem größten mittleren Porenradius sowie der Probe mit dem kleinsten mittleren Porenradius dar. Den größten mittleren Porendurchmesser wies die Probe hergestellt aus Zement W99M mit  $w/z = 0.20$  unter Verwendung von Ligninsulfonat als Zusatzmittel nach der Vorlagerung (1 d in der Form und 6 d bei  $20^{\circ}\text{C}$  unter Wasser) auf. Den kleinsten mittleren Porendurchmesser zeigte die Probe hergestellt aus Zement W99M mit  $w/z = 0.20$  unter Verwendung von Ligninsulfonat als Zusatzmittel nach 540 d Lagerung bei  $50^{\circ}\text{C}$  unter Wasser. Daß sowohl die Probe mit dem kleinsten festgestellten mittleren Porenradius als auch die Probe mit dem größten festgestellten mittleren Porenradius mit Ligninsulfonat als Zusatzmittel hergestellt wurde, unterstreicht, daß Zusatzmittel erhebliche Auswirkungen auf die Zementhydratation aufweisen können.



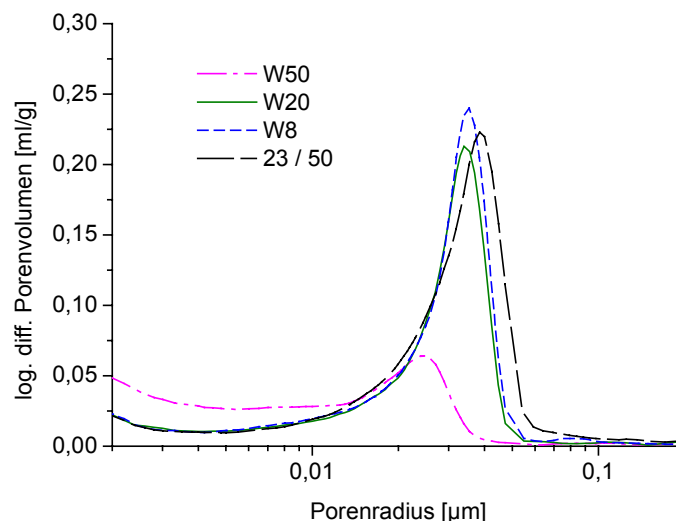
**Abbildung 29:** Porenradienverteilung von Prüfkörpern aus Zement W92M mit  $w/z = 0.20$

Allen gemessenen Proben ist gemeinsam, daß sie bereits nach der Vorlagerung unabhängig vom w/z-Wert nahezu frei von Poren mit Radien zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  sind (Ausnahme: Die mit Ligninsulfonat hergestellten Prüfkörper beim Prüftermin nach 7 d aufgrund verzögernder Wirkung des Verflüssigers<sup>†</sup> - siehe Kapitel 6.1.2.2). Bei der Darstellung der folgenden Diagramme wird daher nur der Bereich zwischen 0.002  $\mu\text{m}$  und 0.2  $\mu\text{m}$  ausgewählt.

Die bei allen Prüfkörpern ansteigende Porosität im Radienbereich zwischen 10  $\mu\text{m}$  und der oberen Meßgrenze (etwa 220  $\mu\text{m}$ ) ist mit dem Vorhandensein von Luftporen bzw. Verdichtungsporen sowie Haufwerksporen zu erklären. Letztere stellen die Zwischenräume gepackter Teilchen dar (hier das auf eine Teilchengröße von 2-4 mm gebrochene Zementsteingranulat) und werden maßgeblich von der Teilchengrößenverteilung des gebrochenen Zementsteingranulats beeinflusst.

#### 6.1.4.1 Porenradienverteilung und Lagerungsbedingungen

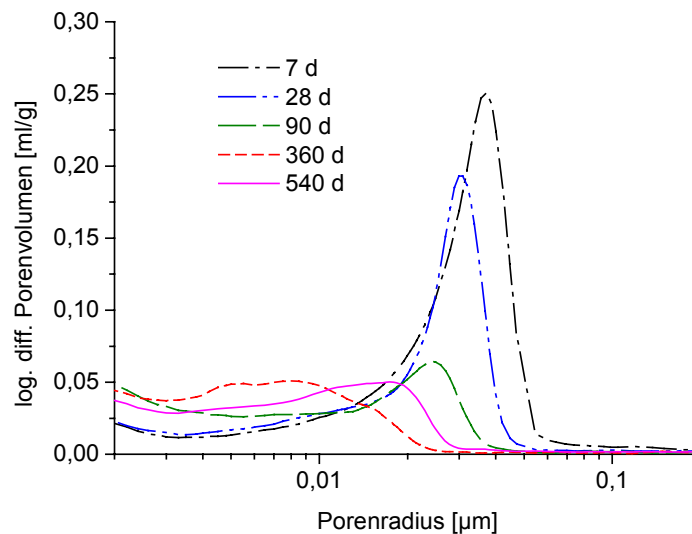
Bis zu einer Hydratationsdauer von 360 d führt bei den unter Wasser gelagerten Prüfkörpern eine steigende Lagerungstemperatur zu fallendem mittleren Porenradius und sinkender Gesamtporosität bei einem gegebenen Prüftermin (Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Porenradienverteilung des Zements W92M mit w/z = 0.20 nach 90 d

<sup>†</sup> Sie weisen als einzige Proben nach 7 d Hydratation einen nennenswerten Anteil Poren im Bereich zwischen 0.2 und 20  $\mu\text{m}$  auf. Ihre Gesamtporosität ist zu diesem Zeitpunkt mit ca. 35 V.-% die größte Porosität aller gemessenen Proben.

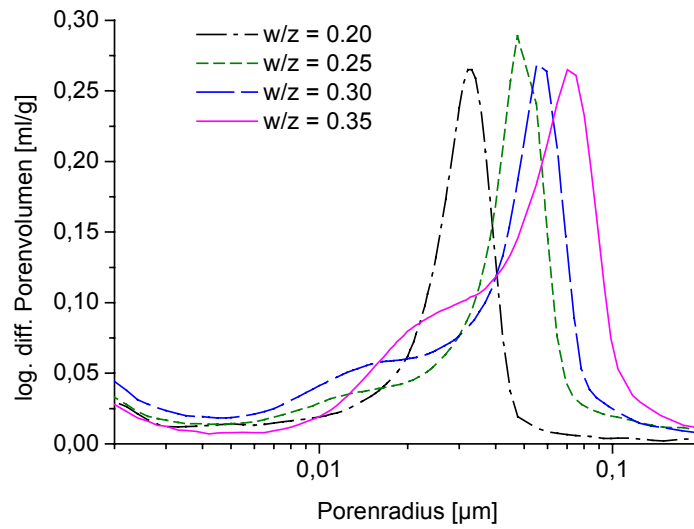
Ebenso wirkt eine Verlängerung der Lagerung (Abbildung 31). Nach 540 d Wasserlagerung zeigen sich im Vergleich zu den Ergebnissen nach 360 d uneinheitliche Tendenzen. Die Lagerung im Klima 20/95 führt zu vergleichbaren Ergebnissen wie die Lagerung W20. Bei der Lagerung 23/50 ändert sich der mittlere Porenradius und die Gesamtporosität kaum. Hier überlagern sich - wie bereits im Kapitel 6.1.2 erläutert - teilweise gegenläufige Reaktionen. Das Verdunsten von Wasser bis zur Ausgleichsfeuchte der Prüfkörper führt zu steigender Porosität, während die Hydratation und die Carbonatisierung bei mittleren relativen Luftfeuchtigkeiten zu geringerer Porosität führen.



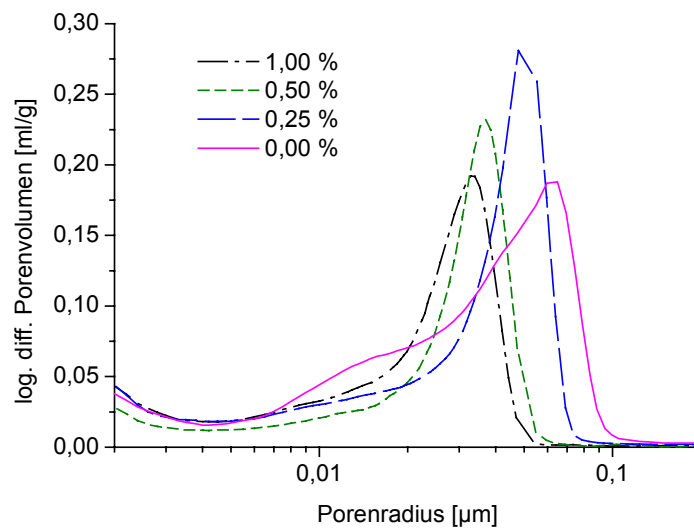
**Abbildung 31:** Porenradialverteilung des Zements W92M mit  $w/z = 0.20$  nach Lagerung bei  $50^{\circ}\text{C}$  unter Wasser

#### 6.1.4.2 Porenradialverteilung und $w/z$ -Wert bzw. Zusatzmittel

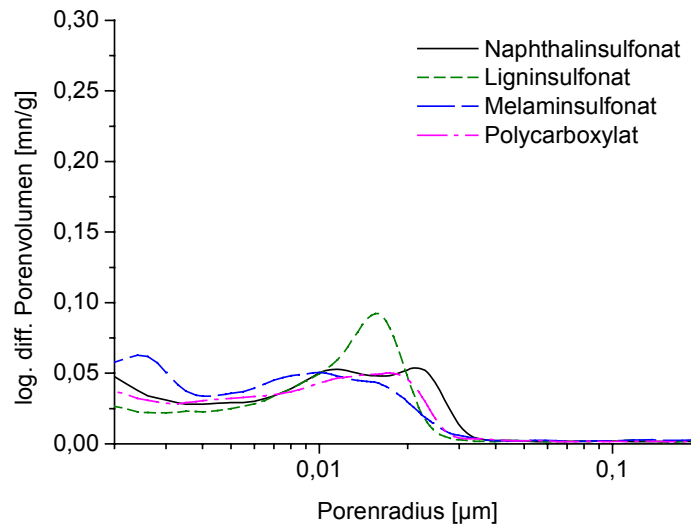
Mit sinkendem  $w/z$ -Wert nehmen sowohl der mittlere Porenradius als auch die Gesamtporosität ab (Abbildung 32). Die Verteilungskurve wechselt von einer bimodalen (ein ausgeprägtes Maximum mit einer erkennbaren Schulter) zu einer unimodalen Form (nur ein erkennbares Maximum). Die gleiche Wirkung hat die Erhöhung der Zusatzmittelkonzentration bei einem konstanten  $w/z$ -Wert und gleichbleibendem Rohstoff (siehe Abbildung 33). Wird der Rohstoff des Zusatzmittels variiert, ändert sich die Porenradialverteilungskurve vor allem im Bereich der Gelporen (Abbildung 34).



**Abbildung 32:** Prüfkörper von Zement W99M nach 90 d Lagerung bei 20°C unter Wasser bei unterschiedlichen w/z-Werten



**Abbildung 33:** Porenradialverteilung W92M 0.35 nach 90 d bei 20°C unter Wasser mit steigender Zusatzmittelkonzentration

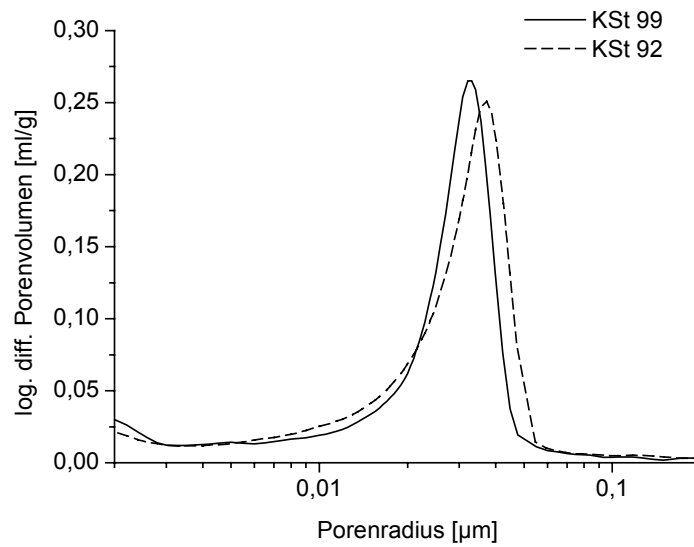


**Abbildung 34:** Porenradienverteilung des Zements W92M mit  $w/z = 0.20$  nach 540 d Lagerung bei  $50^\circ\text{C}$  unter Wasser mit verschiedenen Zusatzmitteln

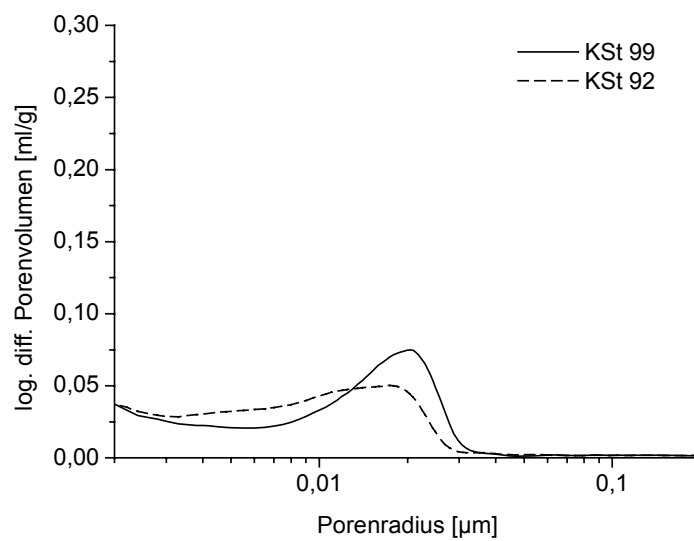
#### 6.1.4.3 Porenradienverteilung und Kalkstandard

Wie bereits in der Einleitung dieses Abschnitts ausgeführt wurden lediglich die beiden Werkszemente mit der Quecksilberdruckporosimetrie untersucht. Dabei wurde festgestellt (Abbildung 35), daß nach kurzer Hydratationsdauer (7 d W20) der Werkszement mit dem höheren Kalkstandard (W99M) geringere mittlere Porenradien und Gesamtporositäten aufweist als der vergleichbare Zement mit dem niedrigen Kalkstandard (W92M). Nach 540 d bei  $50^\circ\text{C}$  unter Wasser kehren sich die Verhältnisse um (Abbildung 36). Es wird deutlich, daß der höhere Alitgehalt des Zements mit dem hohen Kalkstandard nach kurzer Hydratationsdauer ein dichtere Gefüge im jungen Zementsteinalter führt. Jedoch führt die langsamere Reaktion des Zements mit dem höheren Belitgehalt nach längerer Hydratation zu einem dichteren Gefüge des älteren Zementsteins.

Die berechneten Kennwerten (Porosität und mittlerer Porenradius) weichen teilweise nur einige Zehntelprozent bzw. Nanometer voneinander ab. Jedoch bei Betrachtung der Verteilungskurve werden die Veränderungen anschaulich. Bei  $w/z = 0.20$  ist die Porenradienverteilung stark abhängig vom verwendeten Zusatzmittel.



**Abbildung 35:** Porenradienverteilung der CEM I 32.5 R mit  $w/z = 0.20$  unter Verwendung von Polycarboxylat nach 7 d Hydratation bei Lagerung W20



**Abbildung 36:** Porenradienverteilung der CEM I 32.5 R mit  $w/z = 0.20$  unter Verwendung von Polycarboxylat nach 540 d Hydratation bei Lagerung W50

#### **6.1.4.4 Porenradienverteilung und Klinkergrieß**

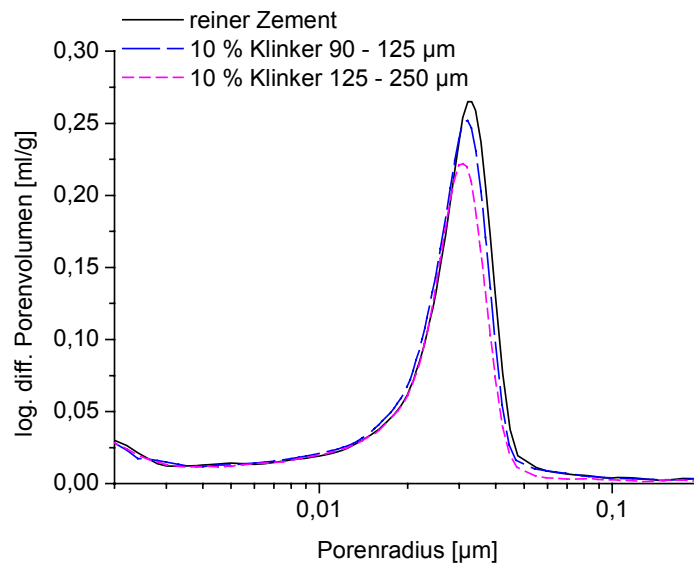
Nach 7 d führt der Zusatz von Klinkergrieß zu einer Gefügeverdichtung (Abbildung 37), da der nicht hydratisierte Klinker eine geringere Porosität als die Hydratphasen aufweist. Bei längerer Lagerung bzw. hoher Lagerungstemperatur sind steigende mittlere Porenradien zu beobachten (Abbildung 38), was auf Gefügeschäden durch nachträgliche Hydratation zurückzuführen sein könnte.

#### **6.1.4.5 Zusammenfassung Porenradienverteilung**

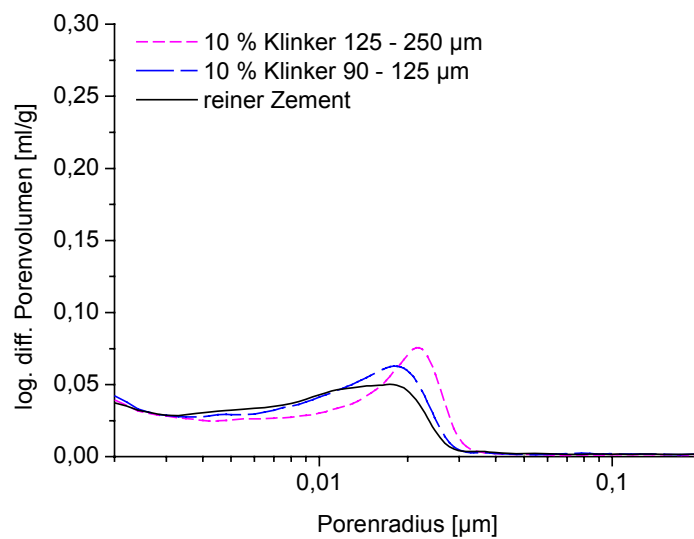
Überwiegend werden mit der Quecksilberdruckporosimetrie die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung bestätigt. Dabei können steigende Festigkeiten mit abnehmender Gesamtporosität und abnehmendem mittleren Porenradius erklärt werden. Dies ist ein Resultat der Zementhydratation. Der Zement mit dem niedrigeren Kalkstandard W92M hat aufgrund des höheren Gehalts an Belit mehr Potential zu Nacherhärtung. Insbesondere die W50 Lagerung verdichtet

das Gefüge von den W92M Zementen im Vergleich zu den W99M Zementen. Die höhere Kapillarporosität und der steigende mittlere Porenradius der Proben bei der 540 d-Prüfung im Vergleich zur 360 d-Prüfung könnte auf Risse zurückzuführen sein, welche durch nachträgliche Hydratation von Klinkerrelikten ausgelöst wurden. Diese müßten im UV-Mikroskop nachweisbar sein.





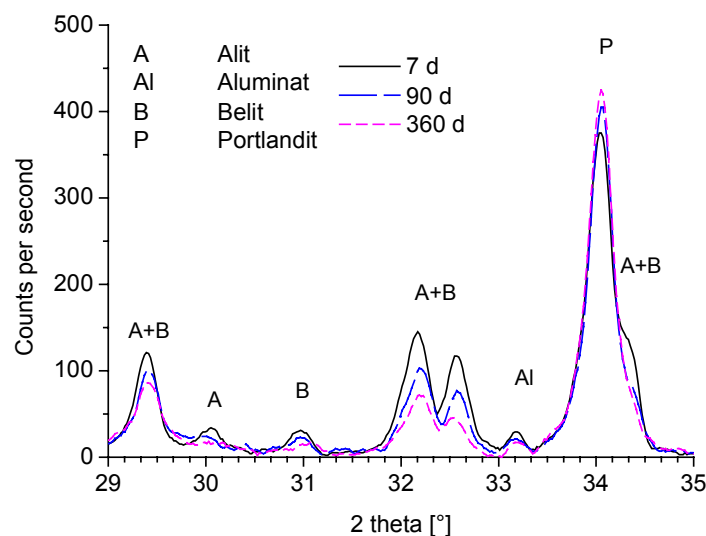
**Abbildung 37:** Porenradienverteilung des Zements W99M mit  $w/z = 0.20$  nach 7 d Lagerung bei 20°C unter Wasser teilweise mit Klinkergrieß



**Abbildung 38:** Porenradienverteilung des Zements W92M mit  $w/z = 0.20$  nach 540 d Lagerung bei 50°C unter Wasser teilweise mit Klinkergrieß

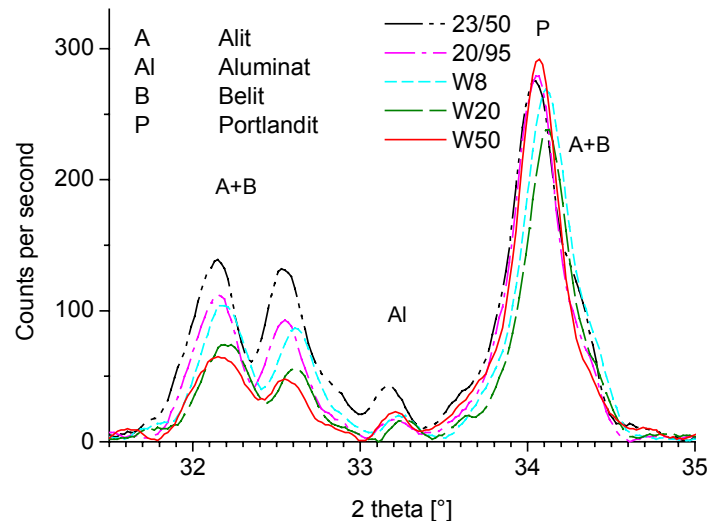
### 6.1.5 Röntgenbeugungsanalyse (RBA)

Mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse wurde exemplarisch die Phasenzusammensetzung (der kristallinen Bestandteile) hydratisierter Prüfkörper ermittelt. Die festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen sind feinstkristallin und daher „röntgenamorph“. Ein kristallines Hydratationsprodukt stellt der Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dar. Da er aber bei der Wasserlagerung ausgelaugt werden kann oder bei Luftkontakt carbonatisieren kann, ist die Beurteilung des Hydratationsfortschritts anhand dieser Phase problematisch. Zudem bildet Portlandit tafelige Kristalle, die mehrere  $\mu\text{m}$  groß werden können. Beim verdichten der gemörserten Probe besteht die Gefahr der Ausrichtung der Kristallplättchen parallel zur Oberfläche, was zu unkalkulierbaren Veränderungen der Reflexintensitäten führt. Daher ist es sinnvoller, den Fortschritt der Hydratation anhand der Abnahme der Reflexintensitäten der Ausgangsstoffe der Reaktion zu beurteilen. Abbildung 39 zeigt die Abnahme der Reflexintensität nach 7 d im Vergleich zu 90 d und 360 d.



**Abbildung 39:** Pulverdiffraktogramme von Zement W99F mit  $w/z = 0.35$  nach unterschiedlich langer Lagerung bei  $20^\circ\text{C}$  unter Wasser

Abbildung 40 zeigt einen Ausschnitt aus den Diffraktogrammen der Prüfkörper aus Zement W99M mit  $w/z = 0.35$  nach 90 d bei den verschiedenen Lagerungen. Es ist erkennbar, daß im Wesentlichen die Reflexintensität der Ausgangsstoffe (vor allem Alit und Belit) mit steigender Lagerungstemperatur und mit steigender Feuchtigkeit abnehmen und damit der Hydratationsgrad entsprechend zunimmt.



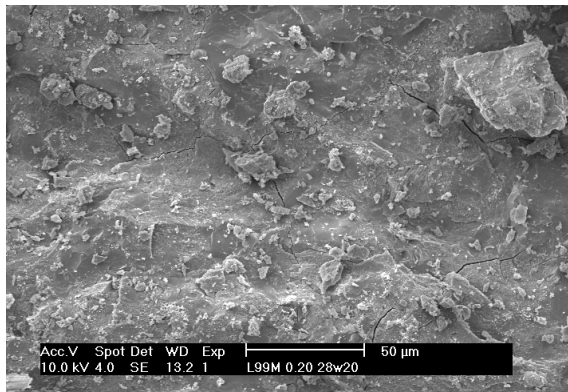
**Abbildung 40:** Pulverdiffraktogramme von Zement W99M mit  $w/z = 0.35$  nach 90 d Lagerung bei unterschiedlichen Bedingungen

### 6.1.6 Rasterelektronenmikroskopie

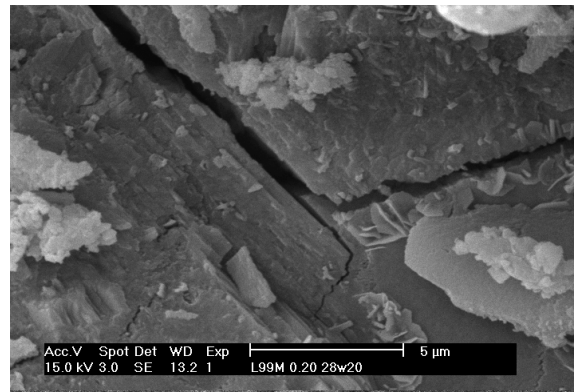
Es wurden sowohl Untersuchungen an einem konventionellen Rasterelektronenmikroskop (High Vacuum Scanning Electron Microscope = HV-SEM) durchgeführt als auch im sogenannten Environmental Scanning Electron Microscope (E-SEM).

#### konventionelles Hochvakuum-Rasterelektronenmikroskop (HV-SEM)

Es wurden frische Bruchstellen mit Hilfe des Sekundärelektronendetektors (SE) untersucht. Dabei spiegelt der Kontrast des Bildes im Wesentlichen das Tiefenprofil der Probe wider - je näher ein Atom am Detektor ist, desto mehr Sekundärelektronen werden emittiert und desto heller das Bild. Es werden Unterschiede in der Mikrostruktur bei unterschiedlichen  $w/z$ -Werten deutlich. Während die Prüfkörper mit  $w/z = 0.20$  eine äußerst dichte Mikrostruktur aufweisen, die kaum einzelne Hydratationsprodukte erkennen lassen (Abbildung 41 und Abbildung 42), können bei den Prüfkörpern mit  $w/z = 0.35$  poröse Strukturen deutlich erkannt werden (Abbildung 43 und Abbildung 44).



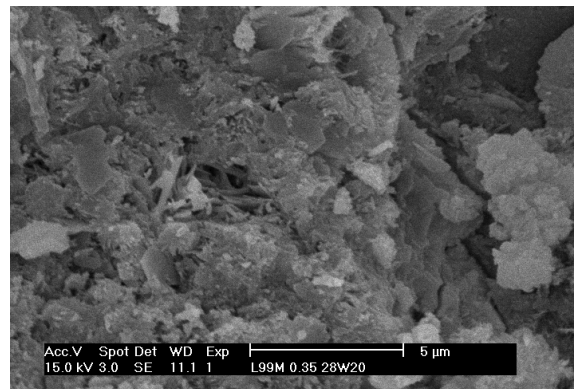
**Abbildung 41:** Laborzement 3200 cm<sup>2</sup>/g mit Kalkstandard 99 und w/z = 0.20 nach 28 d Lagerung bei 20°C unter Wasser



**Abbildung 42:** Vergrößerung von Abbildung 41



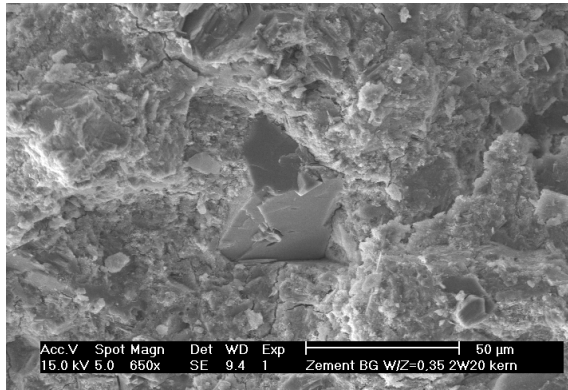
**Abbildung 43:** L99M 0.35 28 d W20



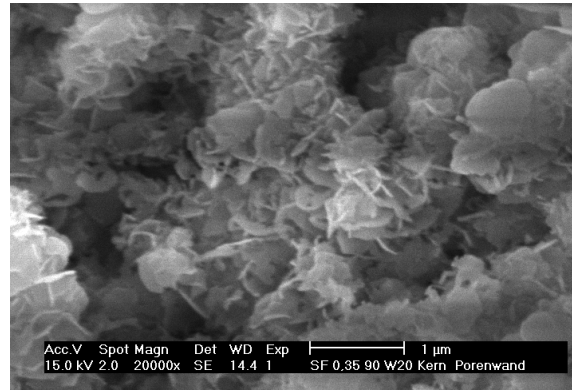
**Abbildung 44:** Vergrößerung von Abbildung 43

Die Ursache von Rissen, wie sie in Abbildung 41 bis Abbildung 44 erkennbar sind, kann nicht eindeutig geklärt werden, da im konventionellen Rasterelektronenmikroskop Hochvakuumbedingungen ( $< 10^{-5}$  mbar) herrschen. Dies führt zur scharfen Austrocknung und kann zu Mikrorissen führen.

Abbildung 45 zeigt ein unhydratisiertes Klinkerteilchen (einige 10 µm groß), welches in Hydratationsprodukte eingebettet ist. Seine Oberfläche ist im Vergleich zur Zementsteinmatrix (w/z = 0.35) sehr dicht, nahezu glasartig. In Abbildung 46 sind die sehr feinen Hydratationsprodukte (einige 100 nm groß) erkennbar.



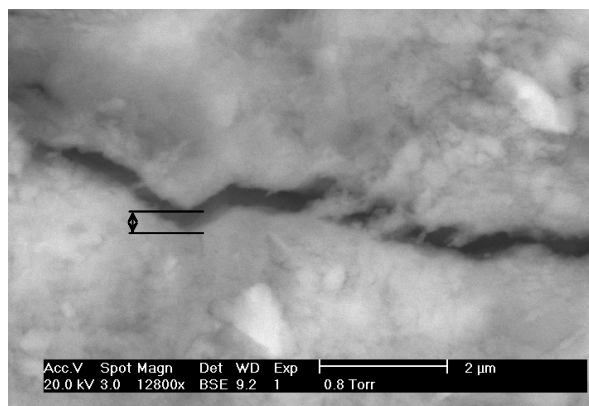
**Abbildung 45:** Klinkerrelikt in Zement  
W92M 0.35 28 d W20



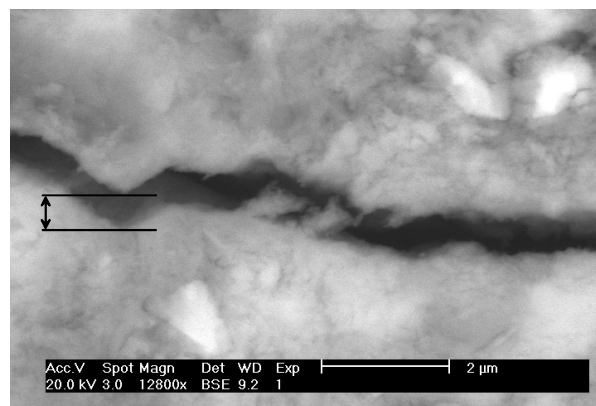
**Abbildung 46:** Hydratationsprodukte in Zement  
W99F 0.35 90 d W20

### Environmental Scanning Electron Microscope (E-SEM)

Im E-SEM ist der Druck etwa 100.000 mal größer (ca. 1 mbar) als im HV-SEM (ca.  $10^{-5}$  mbar). Es ist möglich, relative Luftfeuchtigkeiten bis zu 100 % zu erzeugen. Daher stehen die untersuchten Prüfkörper im E-SEM unter wesentlich geringeren Spannungen verglichen mit Prüfkörpern im HV-SEM. Abbildung 47 und Abbildung 48 zeigen, wie die Rißbreite eines vorhandenen Risses während ca. 10 min von ca.  $0.34 \mu\text{m}$  auf ca.  $0.55 \mu\text{m}$ , also um ca. 60 % wächst, wenn der Druck im E-SEM von ca. 1 mbar auf ca.  $10^{-5}$  mbar verringert wird.



**Abbildung 47:** W99M10G 0.20 nach 540 d  
bei Lagerung W50,  
Druck ca. 1 mbar

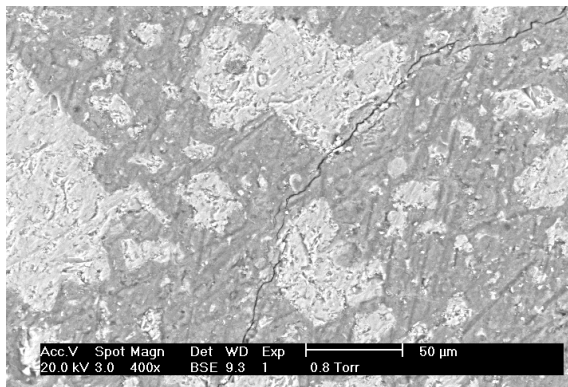


**Abbildung 48:** Die selbe Probe bei ca.  
 $10^{-5}$  mbar nach ca. 10 min im  
Hochvakuum

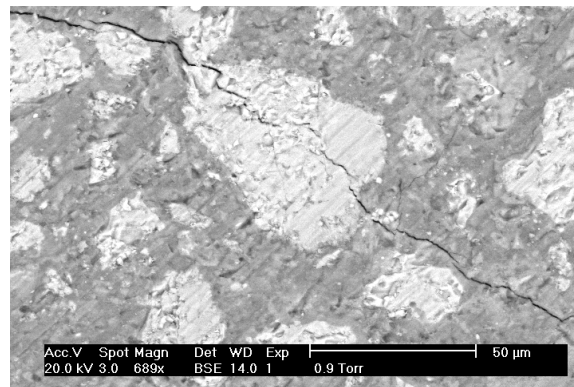
Die folgenden Abbildungen zeigen das Gefüge von Prüfkörpern, welche 540 d unter Wasser bei  $50^\circ\text{C}$  hydratisierten und aus Zement W99M mit 10 M.-% Klinkergrieß der Korngröße 125 -  $250 \mu\text{m}$  und einem w/z-Wert von 0.20 hergestellt waren. Diese Proben wurden mit dem

Rückstreuielektronen-Detektor (Back Scattered Electrons = BSE) untersucht. Dabei spiegelt der Kontrast die Elementverteilung wider - Atome mit höherer Elektronenzahl weisen eine höhere Rückstreuintensität auf als Atome mit geringerer Elektronenzahl. Daher sind in Portlandzementstein vor allem Fe-haltige Phasen bzw. nicht hydratisierte Klinkerphasen auf den Bildern heller als die Hydratphasen.

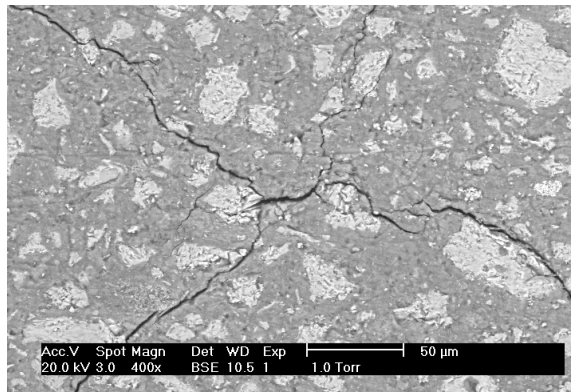
Das Gefüge der untersuchten Prüfkörper besteht überwiegend aus einer dichten und homogenen Zementsteinmatrix, in welche zahlreiche Klinkerrelikte unterschiedlicher Form und Größe fest eingebettet sind. Vereinzelt werden Risse beobachtet, die sich im gesamten Querschnitt der Probe verteilen und mehrere 100 µm lang sein können. In Abbildung 49 ist erkennbar, daß die Risse teilweise entlang der Oberflächen der hellen Klinkerrelikte verlaufen. Grenzflächen stellen potentielle Schwachstellen bei auftretenden Spannungen dar. Vereinzelt wurden auch Risse beobachtet, welche durch unhydratisierte Klinkerpartikel hindurch verliefen (Abbildung 50), oder sich verzweigten bzw. sternförmig verliefen (Abbildung 51 und Abbildung 52).



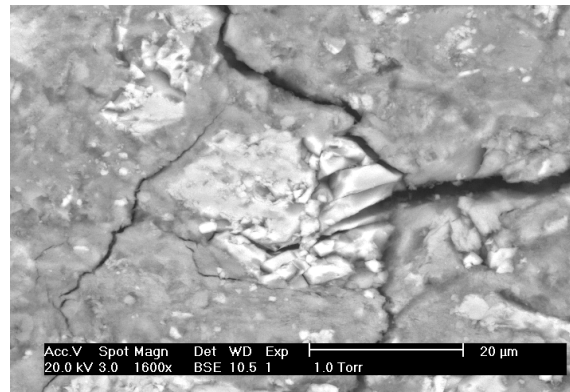
**Abbildung 49:** Rißverlauf entlang Klinkerpartikel in Probe W99M10G  
0.20 540 d W50



**Abbildung 50:** Rißverlauf durch Klinkerpartikel in Probe W99M10G  
0.20 540 d W50



**Abbildung 51:** Rißverlauf sternförmig in Probe SM10G 0.20 540 d W50



**Abbildung 52:** Vergrößerung von Abbildung 51

Nachträglich hydratisierende Klinkerkörner können als Ursprung einer topochemischen Expansionsreaktion angesehen werden. Wenn die nachträgliche Hydratation gleichmäßig an jeder Stelle eines runden Klinkerkorns stattfinden würde, wären die auftretenden Spannungen punktsymmetrisch (sternförmig) zum Mittelpunkt des Klinkerkorns. Von den Zentren einer topochemischen Expansionsreaktion sollten also sternförmige Risse ausgehen, da Hydratationsprodukte unter Volumenzunahme an der Oberfläche der Klinkerrelikte in der erhärteten Zementsteinmatrix entstehen. Die beobachteten Risse können durch lokale Expansion ausgelöst worden sein, aber auch auf den Unterdruck in E-SEM zurückzuführen sein. Der Druck im E-SEM ist zwar um ca. fünf Größenordnungen höher als im konventionellen Hochvakuum-Rasterelektronenmikroskop, jedoch immer noch um drei Größenordnungen geringer als bei Normalbedingungen.

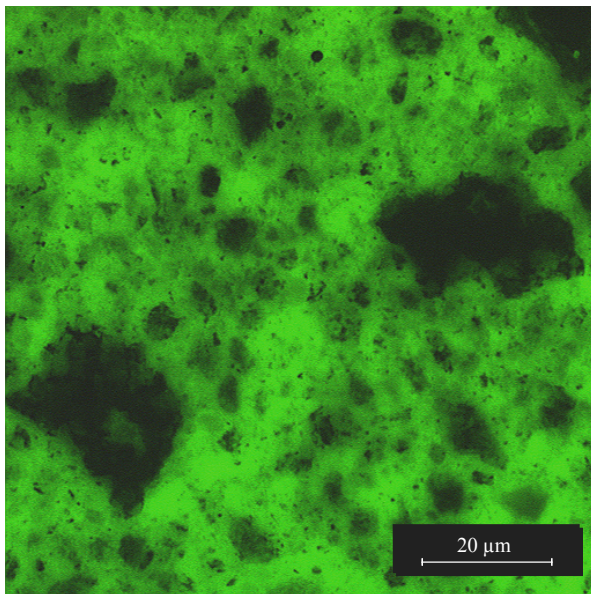
### 6.1.7 Auflicht-UV-Mikroskopie

Es zeigt sich, daß die Zementpasten grundsätzlich ein sehr dichtes Gefüge aufweisen. In Abbildung 53 ist ein typischer Ausschnitt aus der Mikrostruktur einer Zementpaste, hergestellt aus Werkszement mit KSt 92, wobei 10 M.-% des Zements durch groben Klinker (Korngröße 125-250 µm) ersetzt ist. Sie trägt die Bezeichnung W92M10G und ist mit einem w/z-Wert von 0.35 hergestellt. Die Lagerung erfolgte bei 20 °C unter Wasser. Es ist zu erkennen, daß die nicht hydratisierten dunklen Klinkerteilchen überwiegend fest in die mit fluoreszierendem Harz getränkte Zementsteinmatrix eingebettet sind. In der Vergrößerung (Abbildung 54) wird deutlich, daß sich an den Grenzflächen zwischen Zementstein und Klin-

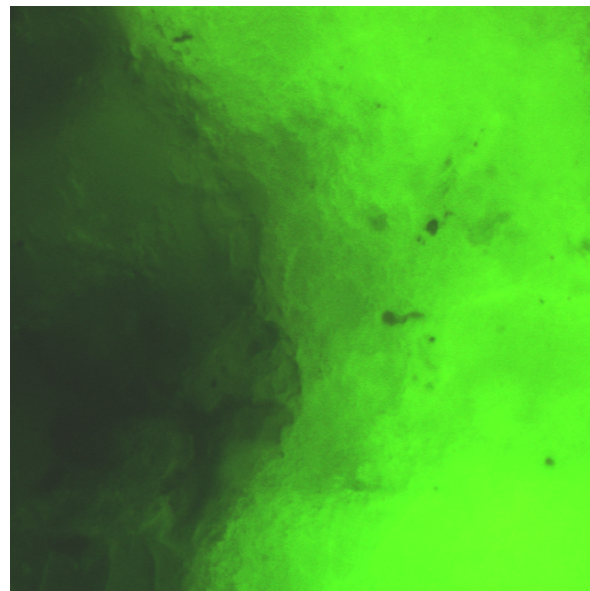


ker gelartige Hydratationsprodukte gebildet haben. Im Gegensatz zur Grenzfläche sind im Kern der Klinkerrelikte vereinzelt kristalline Phasen erkennbar. Abbildung 55 zeigt ein Klinkerrelikt in der Mikrostruktur der Zementpaste hergestellt aus Werkszement mit KSt 99, wobei 10 M.-% des Zements durch groben Klinker ersetzt ist, nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser. Der verwendete w/z-Wert beträgt 0.35. Es sind eckige Strukturen erkennbar, vermutlich Alitkristalle. In Abbildung 56 ist dagegen ein Klinkerrelikt mit runden Strukturen erkennbar, wie sie typisch für Belit sind. Bei dieser Abbildung handelt es sich um einen Ausschnitt aus der Mikrostruktur des Zementsteins hergestellt aus Werkszement mit KSt 92, wobei 10 M.-% des Zements durch groben Klinker ersetzt ist, mit  $w/z = 0.35$  nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser.

Risse wurden bei den unter Wasser gelagerten Prüfkörpern nur selten beobachtet. Überwiegend verlaufen die wenigen Risse senkrecht zur Oberfläche entlang von Klinkerrelikten (Abbildung 57 und Abbildung 58), es handelt sich vermutlich um Schwindrisse. Die Rißbreite nimmt von der Oberfläche nach innen ab.

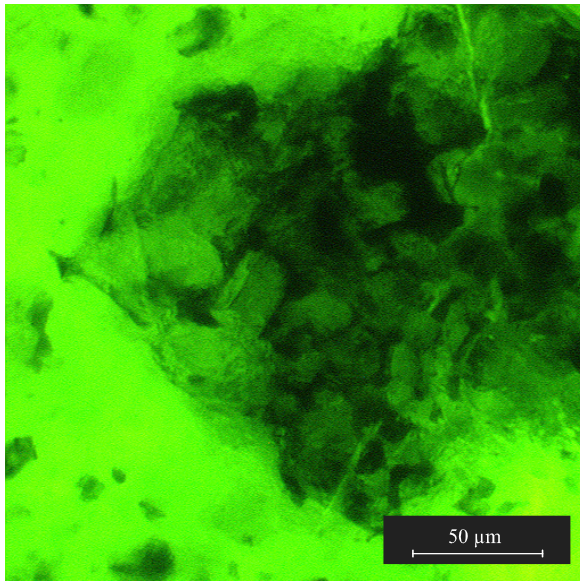
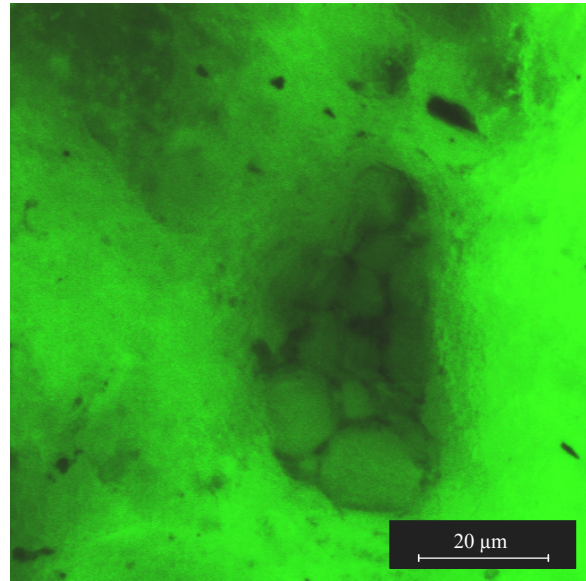
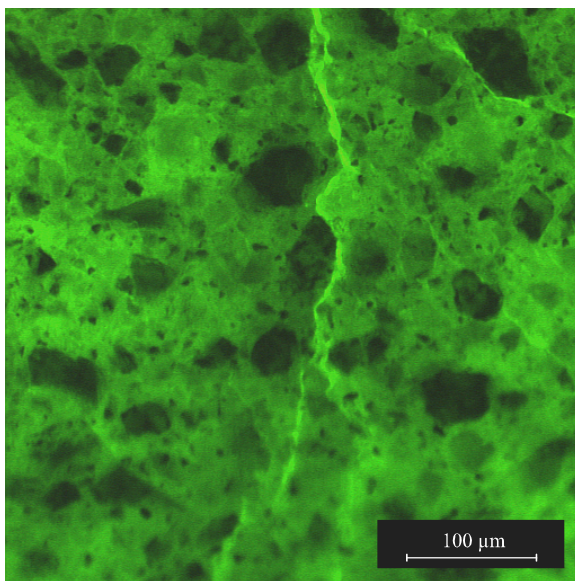
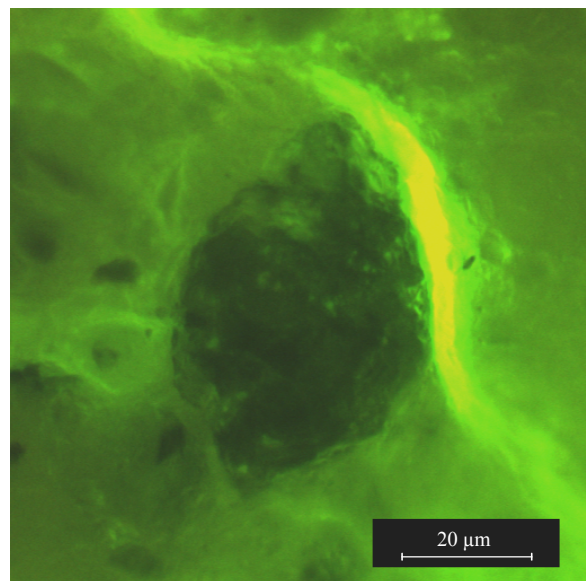


**Abbildung 53:** W92M10G 0.35 540 d W20



**Abbildung 54:** W92M10G 0.35 540 d W20



**Abbildung 55:** W99M10G 0.35 540 d W20**Abbildung 56:** W92M10G 0.35 540 dW20**Abbildung 57:** W99M 0.20 540 d W50**Abbildung 58:** W99M0.20A 540 d W20

Proben mit einem w/z-Wert von 0.20 zeigen die selben Strukturen, jedoch ist der Zementstein dichter. Dies kann daran erkannt werden, daß die Intensität des Fluoreszenzlichts geringer ist als bei  $w/z = 0.35$ , weil weniger Harz in die dichteren Strukturen eindringt.

Lediglich eine einzige Probe wies zahlreiche Klinkerrelikte auf, welche das erwartete sternförmige Rißmuster zeigten, das für Expansionsreaktionen typisch ist. Dabei handelte es sich um die für 540 d bei 50 °C unter Wasser gelagerte Portlandzementpaste des Werkszements

mit KSt 99, wobei 10 M.-% des Zements durch Klinkergrieß der Korngröße 125 - 250  $\mu\text{m}$  ersetzt war. Der w/z-Wert betrug 0.20 (Abbildung 59 bis Abbildung 64).

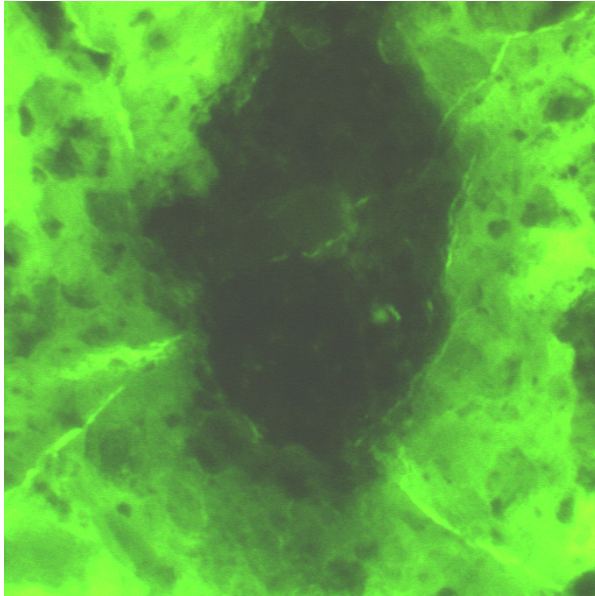
In Abbildung 59 und Abbildung 60 sind Klinkerrelikte dieser Probe zu sehen, von denen sternförmig mehrere Risse ausgehen. Es ist davon auszugehen, daß diese Relikte der Ursprung der Rißbildung waren, da die von ihnen ausgehenden Risse in der Matrix enden. Da die treibenden Relikte deutlich größer als 100  $\mu\text{m}$  sind, ist davon auszugehen, daß es Teilchen des zugesetzten Klinkergrieß waren.

Abbildung 61 und Abbildung 62 bzw. Abbildung 63 und Abbildung 64 zeigen jeweils Vergrößerungen der oben abgebildeten Relikte und den Ursprung der Risse.

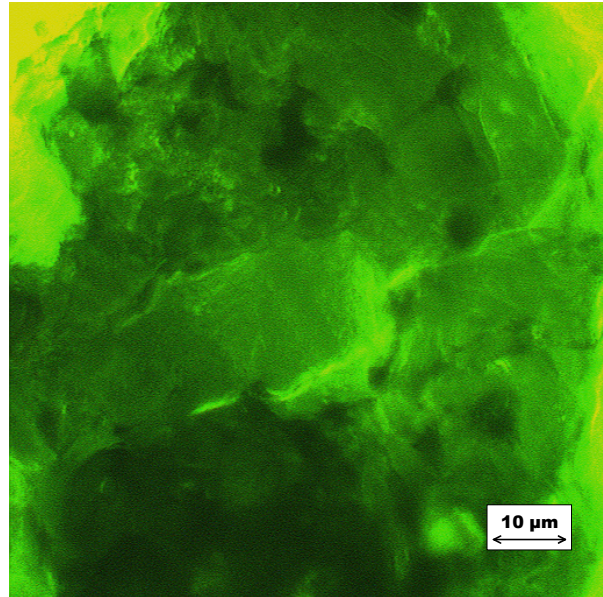
**Abbildung 59:** W99M10G 0.20 540 d W50

**Abbildung 60:** W99M10G 0.20 540 d W50

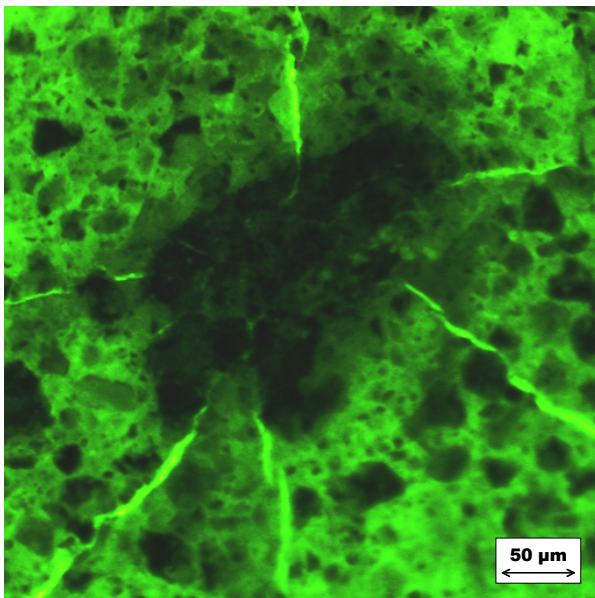




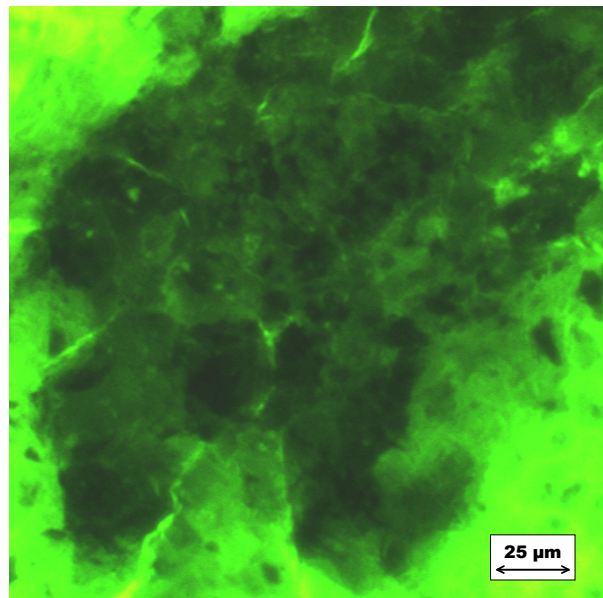
**Abbildung 61:** Vergrößerung von Abbildung  
59



**Abbildung 62:** Vergrößerung von Abbildung  
59



**Abbildung 63:** Vergrößerung von Abbildung  
60



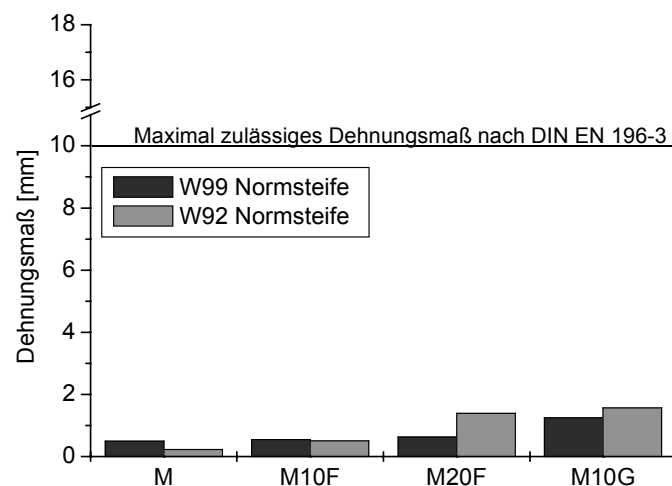
**Abbildung 64:** Vergrößerung von Abbildung  
60

## 6.2 Raumbeständigkeitsprüfungen

### 6.2.1 Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 mit normsteifen Zementpasten

Die Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 wurde ausschließlich an Zementpasten der Werkzemente durchgeführt. Im Vergleich zu den in DIN EN 197-1 (zum Zeitpunkt des

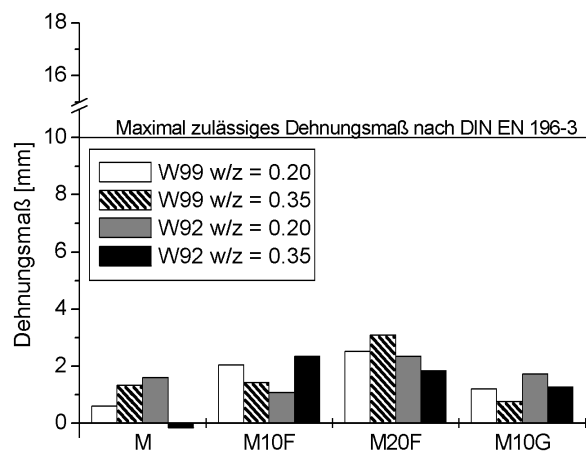
Projektbeginns war DIN 1164-1 : 1994-10 gültig) erlaubten Dehnungsmaße in Höhe von maximal 10 mm wurden hier mit 0.23 bis 1.57 mm (Abbildung 65) nur geringe Dehnungsmaße gemessen. Dabei nehmen die ermittelten Werte der Bindemittel, welche auf dem CEM I 32.5 R (W99M bzw. W92M) basieren, mit zunehmendem Gehalt an Klinkerzusatz (10 % bzw. 20 %) und zunehmender Korngröße des Klinkerzusatzes (fein bzw. grob) - also mit steigendem Potential für nachträgliche Hydratation - zu. Der Einfluß des Kalkstandards auf das Dehnungsmaß ist uneinheitlich.



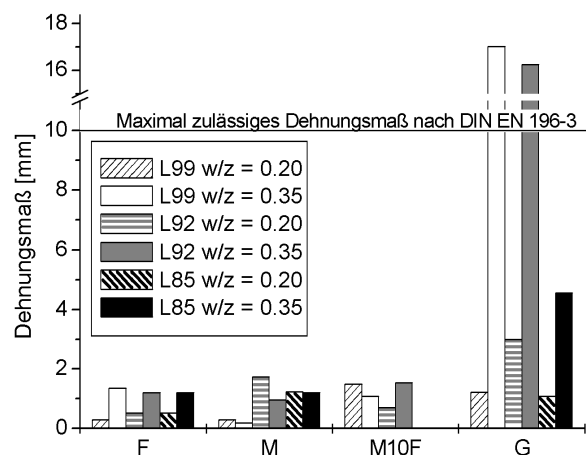
**Abbildung 65:** Dehnungsmaße der CEM I 32.5 R (W99M und W92M) nach Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3, wobei teilweise 10 % bzw. 20 % des Zements durch Klinkergrieß unterschiedlicher Korngröße ersetzt wurde

### 6.2.2 Raumbeständigkeitsprüfung in Anlehnung an DIN EN 196-3

Zusätzlich wurde eine modifizierte Raumbeständigkeitsprüfung in Anlehnung an DIN EN 196-3 durchgeführt. Abweichend von der Norm wurden Prüfkörper verwendet, welche mit w/z-Werten von 0.20 und 0.35 - wie die Prüfkörper für die andern Untersuchungen - hergestellt worden waren. Bei den Mischungen mit w/z = 0.20 wurde Polycarboxylat als Fließmittel - wie bei der Herstellung der Prüfkörper für die restlichen Untersuchungen (Kapitel 5) - in den in Tabelle 16 angegebenen Mengen verwendet. Abbildung 66 bzw. Abbildung 67 zeigen die Dehnungsmaße der Werkszemente bzw. der Laborzemente nach der Raumbeständigkeitsprüfung.



**Abbildung 66:** Dehnungsmaße der Werkzemente (W99M und W92M) nach Raumbeständigkeitsprüfung in Anlehnung an DIN EN 196-3, jedoch mit  $w/z = 0.35$  bzw.  $0.20$  (bei  $w/z = 0.20$  mit Polycarboxylat). Teilweise wurden 10 % bzw. 20 % des Zements durch Klinkergrieß unterschiedlicher Korngröße ersetzt



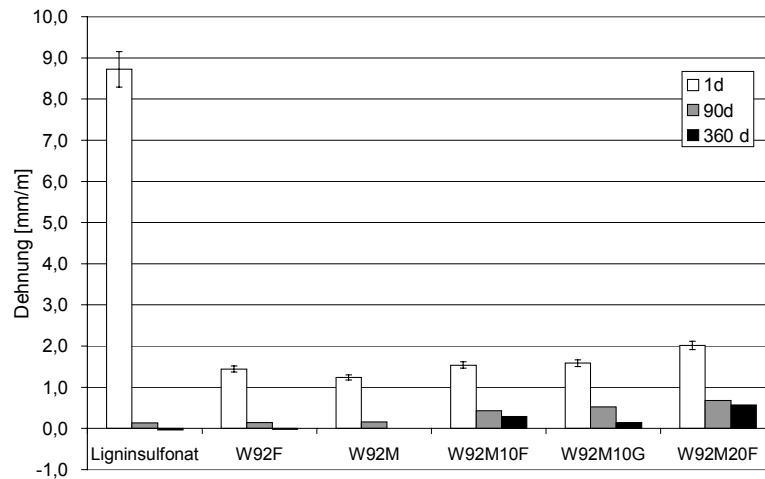
**Abbildung 67:** Dehnungsmaße der Laborzemente (L99, L92 und L85) unterschiedlicher Feinheit nach Raumbeständigkeitsprüfung in Anlehnung an DIN EN 196-3, jedoch mit  $w/z = 0.35$  bzw.  $0.20$  (bei  $w/z = 0.20$  mit Polycarboxylat). Teilweise wurden 10 % des Zements durch Klinkergrieß der Korngröße 90 - 125  $\mu\text{m}$  ersetzt

Auch hier wurde festgestellt, daß die Dehnungsmaße überwiegend mit zunehmendem Gehalt an Klinkerzusatz (10 % bzw. 20 %) und zunehmender Korngröße des Klinkerzusatzes (fein bzw. grob) zunehmen. Das höchste zulässige Dehnungsmaß in Höhe von 10 mm wurde ledig-

lich von zwei Proben übertroffen. Beiden Proben gemeinsam ist die geringe spezifische Oberfläche von  $2300 \text{ cm}^2/\text{g}$  (im Diagramm mit G abgekürzt) und der vergleichsweise hohe w/z-Wert von 0.35. Diese Proben weisen zusammen mit den Proben, welche mit Ligninsulfonat hergestellt wurden, die geringsten 7d-Festigkeiten auf. Daher reichen geringe Spannungen aus, um eine Dehnung auszulösen. Die Dehnung könnten durch nachträgliche Hydratation ausgelöst sein, könnten aber auch auf die thermische Ausdehnung von nicht chemisch gebundenem Wasser im Zementstein zurückzuführen sein. Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in groben Zementen ist verglichen mit feinen Zementen nach kurzer Hydrationsdauer gering.

### **6.2.3 Raumbeständigkeitsprüfung in Anlehnung an ASTM C 151 an Zementstein-Normprismen mit w/z = 0.20 und 0.35**

Im Gegensatz zur deutschen Norm, bei der die Raumbeständigkeit mit Hilfe von kochendem Wasser überprüft wird, fordert die amerikanische Norm zur Überprüfung der Raumbeständigkeit eine Behandlung unter hydrothermalen Bedingungen, bei Temperaturen von ca.  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von ca. 20 bar. Für diese Prüfung wurden die Prüfkörper mit konstanten w/z-Werten von 0.20 und 0.35 (w/z = 0.35 nur exemplarisch) hergestellt. Die Ergebnisse der Raumbeständigkeitsprüfung 1 d, 90 d und 360 d (360 d nur exemplarisch) nach der Herstellung der Prüfkörper zeigt Abbildung 68. Mit Ausnahme der Mischung mit Ligninsulfonat sind die festgestellten Dehnungen mit maximal ca. 2 mm/m gering - erlaubt sind 8 mm/m. Das Dehnungsmaß nach Autoklavbehandlung nimmt ab, je länger die Lagerung bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Wasser bis zur Prüfung dauerte. So beträgt das Dehnungsmaß für die Prüfkörper des Werkszements mit Kalkstandard 92 und mit w/z-Wert = 0.20, wobei 20 M.-% des Zements durch Klinkergrieß der Korngröße  $90\text{-}125 \text{ }\mu\text{m}$  ersetzt wurde, sofort nach dem Ausschalen  $2.02 \text{ mm/m}$ , während es nach 90 d bzw. 360 d Hydratation bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Wasser nur noch  $0.68 \text{ mm/m}$  bzw.  $0.57 \text{ mm/m}$  beträgt. Da die Vorlagerung unter Wasser bis zum Prüftermin die Festigkeit des Zementsteins erhöht, führen Spannungen, welche z. B. durch nachträgliche Hydratation von Klinkerpartikeln ausgelöst werden können, zu geringeren Dehnungen. Exemplarisch wurden Proben mit w/z = 0.35 und 10 M.-% Klinker der Korngröße  $125\text{-}250 \text{ }\mu\text{m}$  hergestellt. Auch diese Mischungen weisen Dehnungen bis zu  $2 \text{ mm/m}$  auf.



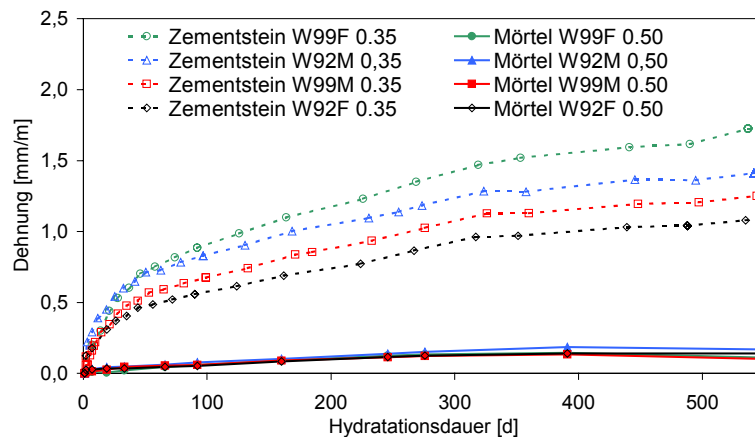
**Abbildung 68:** Dehnung der Werkszemente mit KSt 92 und unterschiedlicher Feinheit und unterschiedlichem Zusatz von Klinkergrieß bei  $w/z = 0.20$  nach unterschiedlich langer Vorlagerungszeit in der Form (1 d) oder unter Wasser (90 d und 360 d), Fließmittel Polycarboxylat (wenn nicht anders angegeben)

### 6.3 Ergebnisse der Mörtelprüfungen

Wie bereits erwähnt, sollten Mörtelproben hergestellt werden, wenn Untersuchungsergebnisse hinsichtlich Zusammensetzung der Bindemittel und Lagerungsbedingungen vorliegen, die als „günstig“ bzw. „ungünstig“ für die erwartete nachträgliche Hydratation von Portlandzementklinker bewertet werden können. Innerhalb der ersten 360 d der Lagerung konnten keine Anzeichen für eine Schädigung durch nachträgliche Hydratation festgestellt werden. Nach einem zusätzlichen Prüftermin nach einer Hydratationsdauer von insgesamt 540 d unter Wasser konnte festgestellt werden, daß es Anzeichen für eine Schädigung der Zementpasten durch nachträgliche Hydratation gab. Für das Auftreten dieser Anzeichen konnte aber keine Zusammensetzung des Bindemittels oder Lagerungsart eindeutig verantwortlich gemacht werden. Daher erfolgte die Herstellung der Mörtelprüfkörper später und die Prüfung der Probekörper weniger umfangreich als bei der Planung der Arbeit vorgesehen (siehe Kapitel 5.4). Es wurden lediglich exemplarisch Mörtel der Zemente ohne Klinkerzusatz auf ihre technologischen Eigenschaften und Dehnung untersucht. Die Lagerung erfolgte ausschließlich bei 20 °C unter Wasser. Röntgenpulverdiffraktometrie, Hg-Druckporosimetrie und Mikroskopie wurden nicht durchgeführt.

### 6.3.1 Dehnung

Abbildung 69 zeigt die Dehnung der Mörtel mit  $w/z = 0.50$ , welche aus Zement W92M hergestellt wurden, nach Lagerung bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Wasser. Zum Vergleich wird auch die Dehnung der entsprechenden Zementpasten mit  $w/z = 0.35$  gezeigt.

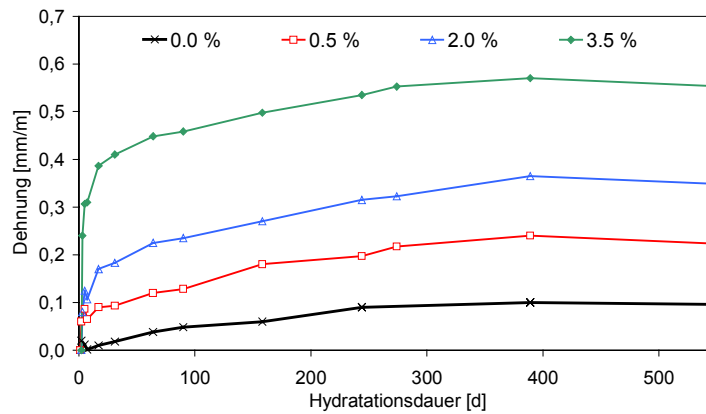


**Abbildung 69:** Dehnung der Mörtel mit  $w/z = 0.50$  im Vergleich zu den Zementsteinen mit  $w/z = 0.35$  nach Lagerung bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Wasser

Es ist erkennbar, daß die Dehnung des reinen Zementsteins verglichen mit der Dehnung des Normmörtels mindestens drei mal so groß ist. Die Zementsteine quellen kontinuierlich, während die Dehnung der Mörtel nach ca. 400 d konstant bleibt oder geringfügig abnimmt. Der Zusatz von Gesteinskörnung in Höhe der dreifachen Zementmenge führt zu einer Abmagerung des Bindemittels, welches hygrische Verformungen bei Änderung der Feuchtigkeit aufweist, und damit zur Verringerung der beobachteten Dehnung.

Abbildung 70 zeigt die Dehnung der Mörtel mit  $w/z = 0.40$  und unterschiedlichen Gehalten an Zusatzmittel. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Dehnung in den ersten Tagen der Hydratation mit steigendem Zusatzmittelgehalt stark zunimmt (siehe auch Kapitel 6.1.2.2). Wie bei den Mörteln ohne Zusatzmittel nimmt die Dehnung nach ca. 400 d nicht mehr zu bzw. nimmt ab.

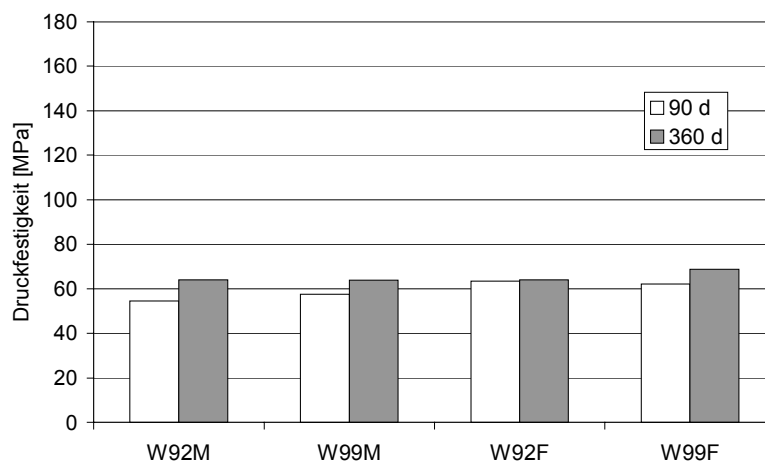




**Abbildung 70:** Dehnung der Mörtel mit  $w/z = 0.40$  hergestellt aus Zement L92G mit steigender Polycarboxylatkonzentration nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser

### 6.3.2 Biegezug- und Druckfestigkeit

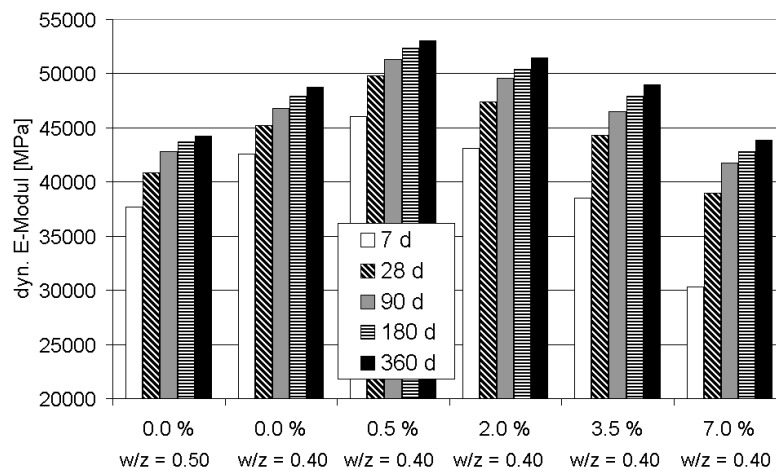
Da die Zementsteinprüfungen ergeben haben, daß bis zur 360 d-Prüfung keine Festigkeitsverluste zu erwarten sind, wurde auf die 7 d- und die 28 d-Prüfung der Druckfestigkeit verzichtet. Die 90 d- und die 360 d-Prüfung der Druckfestigkeit ergab wie erwartet kontinuierlich steigende Werte mit steigender Hydratationsdauer. Außerdem nahm die Festigkeit mit steigender Feinheit bzw. mit steigendem Kalkstandard des Zements zu.



**Abbildung 71:** Druckfestigkeit der Mörtelprismen mit  $w/z = 0.50$  nach Lagerung bei 20 °C unter Wasser

### 6.3.3 Dynamischer E-Modul (dyn. E-Modul)

In Abbildung 72 sind die Ergebnisse der zerstörungsfreien Bestimmung des dynamischen E-Moduls der Mörtel hergestellt aus dem Werkszement W92M sowie  $w/z = 0.40$  mit unterschiedlichem Gehalt an Polycarboxylat vom 7. d bis zum 360. d dargestellt.



**Abbildung 72:** Dyn. E-Modul der Mörtel hergestellt aus Werkszement W92M mit  $w/z = 0.40$  und unterschiedlichen Gehalten an Polycarboxylat bzw. mit  $w/z = 0.50$  ohne Zusatzmittel

Es ist erkennbar, daß der dyn. E-Modul wie erwartet kontinuierlich mit der Hydratationsdauer vom 7. d bis zum 360. d zunimmt. Ferner wird deutlich, daß der dyn. E-Modul stark ansteigt, wenn sich der  $w/z$ -Wert verringert - wie erwartet. Mit 0.5 M.-% Zusatzmittelgehalt steigt der dyn. E-Modul im Vergleich zum Mörtel ohne Zusatzmittel an. Wird mehr als 0.5 M.-% Zusatzmittel verwendet, so macht sich die verzögernde Wirkung des Zusatzmittels bemerkbar. Der dyn. E-Modul ist zu jeder Zeit geringer als der dyn. E-Modul einer Mischung mit weniger Zusatzmittel. So beträgt zum Beispiel der dyn. E-Modul des Mörtels mit 0.5 M.-% Zusatzmittel nach 28 d ca. 50000 MPa, jedoch mit 2.0 M.-% Zusatzmittel nur ca. 47000 MPa. Der Mörtel mit 3.5 M.-% Zusatzmittel weist nach 7 bzw. 28 d sogar einen geringeren dyn. E-Modul auf als der Mörtel ohne Zusatzmittel.

## **7 Zusammenfassung**

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Eigenschaftsänderungen von Portlandzementpasten bzw. Mörteln untersucht, welche mit niedrigen w/z-Werten (0.35 bis 0.20 bzw. 0.50 bis 0.35) hergestellt wurden. Sie lagerten nach einer einheitlichen Vorlagerung (1 d in der Form und 6 d bei 20 °C unter Wasser) bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichem Wasserangebot. Ziel war es, festzustellen, ob es zu Gefügeschädigungen durch eine Expansionsreaktion ausgelöst durch die nachträgliche Hydratation von Zementklinkerrelikten in der erhärtenden Zementsteinmatrix kommt bzw. welche Bedingungen für diese treibende Reaktion als günstig bzw. ungünstig einzustufen sind.

Als Ausgangsstoff für die Untersuchungen dienten verschiedene Werks- und Laborzemente mit einheitlichem Silicatmodul (2.5) sowie Tonerdemodul (2.1). Die Bindemittel unterschieden sich in folgenden Parametern:

- Kalkstandard (99, 92, 85)
- Herstellungsbedingungen (reale Werksbedingungen und ideale Laborbedingungen)
- Mahlfineinheit der Zemente (2300 cm<sup>2</sup>/g, 3200 cm<sup>2</sup>/g sowie 4100 cm<sup>2</sup>/g nach Blaine)
- Kornzusammensetzung der Zemente (Ersatz von Zement durch Klinkergrieß).

Teilweise war die Verwendung von verflüssigenden Zusatzmitteln erforderlich. Zum Einsatz kamen 4 Verflüssiger mit reinen Rohstoffen zu Einsatz:

- Natrium-Naphthalin-Formaldehyd-Kondensat-Sulfonat (exemplarisch)
- Natrium-Melamin-Formaldehyd-Kondensat-Sulfonat (exemplarisch)
- Calcium-Ligninsulfonat (exemplarisch)
- Natrium-Polycarboxylat.

Die Zementpasten wurden unter folgenden Bedingungen gelagert:

- bei 8 °C unter Wasser
- bei 20 °C unter Wasser
- bei 50 °C unter Wasser
- bei 20 °C und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit (20/95)
- bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit (23/50)
- im Freien, unüberdacht.

Mit Hilfe des Versuchsprogramms sollte die Dauerhaftigkeit der Proben charakterisiert werden und Änderungen in der Mikrostruktur aufgezeigt werden. Es wurden - teilweise exemplarisch - folgende Untersuchungsmethoden angewendet:

- Bestimmung der Dehnung (BAM-Setzdehnungsmesser Bauart Pfender)
- Bestimmung der Biegezugfestigkeit (DIN EN 196-1)
- Bestimmung der Druckfestigkeit (DIN EN 196-1)
- Bestimmung des dynamischen E-Moduls (Resonanzverfahren nach Kottas)
- Bestimmung der Porenradienverteilung (Hg-Druckporosimetrie)
- Bestimmung der Phasenzusammensetzung (Röntgenpulverdiffraktometrie)
- Bestimmung der Raumbeständigkeit (in Anlehnung an DIN EN 196-3 und ASTM C 151)
- Bestimmung der Mikrostruktur (SEM, E-SEM, Auflicht-UV-Mikroskopie).

### **Einfluß des w/z-Werts und der Zusatzmittel**

Eine Verringerung des w/z-Werts von 0.35 auf 0.25 bewirkte - wie erwartet - eine Erhöhung der Druckfestigkeit sowie des dyn. E-Moduls, was wiederum auf eine Verringerung der Porosität zurückgeführt werden konnte. Mit der geringeren Porosität verbunden war auch ein geringerer mittlerer Porenradius sowie der Übergang der Porenradienverteilung von einer bimodalen Form in eine unimodale Form (im betrachteten Meßbereich). Die Dehnung der unter Wasser gelagerten Proben änderte sich durch die Reduktion des w/z-Werts von 0.35 auf 0.25 ohne die Anwesenheit von Verflüssigern nicht erkennbar. Im Rasterelektronenmikroskop wurde deutlich, daß das Gefüge bei  $w/z = 0.20$  sehr dicht, nahezu glasartig war, während bei  $w/z = 0.35$  Poren und einzelne Hydratationsprodukte erkennbar waren.

Zur Absenkung des w/z-Werts von 0.25 auf 0.20 mußten verflüssigende Zusatzmittel eingesetzt werden. Es liefen mit steigender Zusatzmittelkonzentration zwei gegenläufige Vorgänge ab. Einerseits wurde die Verarbeitbarkeit und Verdichtbarkeit verbessert, was Fehlstellen im Bindemittel wie Lunker reduzierte bzw. eine Verdichtung überhaupt erst ermöglichte. Andererseits wirkten die Zusatzmittel verzögernd auf die Hydratation, wodurch zumindest die Frühfestigkeit verringert wurde. Es wurde beobachtet, daß eine optimale Zusatzmittelkonzentration auftrat, bei der die Festigkeit an jedem durchgeführten Prüftermin im Vergleich zu Nullproben - bzw. zu Proben mit geringerem Zusatzmittelgehalt - anstieg. Bei weiterer Erhöhung der Zusatzmittelkonzentration über die optimale Konzentration hinaus wurde der verzögernde Effekt der Zusatzmittel deutlich, indem die Festigkeit bzw. der dyn. E-Modul im Ver-

gleich zur Mischung mit weniger Zusatzmittel abnahm. Bei Verringerung des Zusatzmittelgehalts sank die Festigkeit ebenfalls, aufgrund schlechter werdender Verarbeitbarkeit und damit Verdichtbarkeit. Die Dehnung stieg mit steigender Zusatzmittelkonzentration. Die verschiedenen Rohstoffe zeigten deutliche Unterschiede bei den Erstarrungszeiten. Dabei führten verzögerte Erstarrungszeiten zu verbesserten technologischen Eigenschaften der erhärteten Bindemittelpasten. Insbesondere stiegen die Druckfestigkeit und der dyn. E-Modul, der mittlere Porenradius nahm ab. Der Verflüssiger auf der Basis von Ligninsulfonat zeigte im Vergleich zum Verflüssiger auf der Basis von Polycarboxylat eine geringere Verzögerung der Erstarrungszeiten. Jedoch wurde die Erhärtungsreaktion bei den erforderlichen Zusatzmittelkonzentrationen mit Ligninsulfonat während der Vorlagerung extrem verzögert. Die 7 d-Druckfestigkeit der Mischungen mit Ligninsulfonat betrug nur ca. 10 % der 28 d-Druckfestigkeit, während die restlichen Mischungen ca. 70 - 90 % erreichten. Zusätzlich erwies sich der Verlauf der Erhärtungsreaktion der Prüfkörper mit Ligninsulfonat als extrem Temperatur- bzw. Feuchtigkeitsabhängig.

### **Einfluß der Lagerungsart**

Die Lagerungsart hatte einen starken Einfluß auf den Verlauf der Dehnung mit der Zeit. Nach der Umlagerung am 7. d erfolgte zunächst eine Anpassung an die neuen thermischen und hygrischen Bedingungen. Während die bei 50 °C unter Wasser (W50) gelagerten Prüfkörper nach einer starken anfänglichen Dehnungszunahme nur noch sehr langsam weiter quollen, führte die Lagerung bei 20 °C unter Wasser (W20) und vor allem bei 8 °C unter Wasser (W8) zu einer kontinuierlichen Dehnungszunahme. Grundsätzlich verbesserten sich die Druckfestigkeit und der dyn. E-Modul bei Lagerung unter Wasser mit steigender Lagerungstemperatur bis zum 360. d. Dies ist auf die kontinuierlich fortschreitende Hydratation zurückzuführen, was aus der Intensitätsabnahme der Klinkerphasen-Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen gefolgert werden kann. Nach 540 d veränderten sich die genannten Eigenschaften im Vergleich zum Prüftermin nach 360 d uneinheitlich, was auf Gefügeschäden durch nachträgliche Hydratation zurückzuführen sein könnte. Bei der Lagerung W50 zeigten sich bereits vor dem 540 d-Prüftermin Abweichungen: Während bei den Mischungen mit  $w/z = 0.20$  die Druckfestigkeit wie oben beschrieben bis zum 360. d anstieg, blieb sie bei  $w/z = 0.35$  nach 28 d überwiegend konstant bzw. entwickelte sich uneinheitlich. Die Änderungen der technologischen Eigenschaften können sehr gut mit den Ergebnissen der Hg-Druckporosimetrie erklärt werden. Steigende Festigkeiten sind mit sinkender Gesamtporosität und abnehmendem mittleren Porenradius verbunden, uneinheitliche Entwicklungen - vor al-

lem nach 540 d - haben einen steigenden mittleren Porenradius zur Folge. Dies ist ein Indiz für das Auftreten von Rißbildung durch nachträgliche Hydratation, wobei die Rißbildung die Porosität und den mittleren Porenradius erhöht. Der Nachweis einer Gefügeschädigung im UV-Mikroskop nach 540 d konnte aber nur an einer einzigen Probe erfolgen.

### **Einfluß des Kalkstandards**

Wie erwartet stiegen die Druckfestigkeit bzw. der dyn. E-Modul der Prüfkörper zunächst mit steigendem Kalkstandard. Jedoch war die Nacherhärtung der Prüfkörper mit niedrigem Kalkstandard insbesondere bei  $w/z = 0.20$  stärker, so daß nach längerer Hydratation bei allen untersuchten Kalkstandards der Laborzemente vergleichbare technologische Eigenschaften erreicht wurden. Der Einfluß des Kalkstandards auf die Porenradienverteilung bzw. die Porosität an einem Prüftermin war geringer als der Einfluß der Lagerungsart. Die Gesamtporosität sowie der mittlere Porenradius einer Mischung nahmen aber wie erwartet mit zunehmender Hydratationsdauer bis zum 360. d ab. Ein Einfluß des Kalkstandards auf die Phasenzusammensetzung war mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nicht nachweisbar. Je größer der Kalkstandard des Zements war - also je reaktiver der Klinker - desto größer war die Dehnung der Prüfkörper bei Lagerung unter Wasser. Da sich die Porenstruktur bei Variation des Kalkstandards nicht wesentlich änderte, aber die Dehnung trotzdem mit steigender Reaktivität des Klinkers zunahm, liegt ein weiteres Indiz für nachträgliche Hydratation vor.

### **Einfluß der Zementfeinheit**

Die Druckfestigkeit bzw. der dyn. E-Modul der Prüfkörper stieg wie erwartet mit steigender Zementfeinheit. Der Einfluß der Zementfeinheit auf die Porenradienverteilung bzw. die Porosität an einem Prüftermin wurde nur exemplarisch untersucht und läßt keine gesicherten Aussagen zu. Bei der Dehnung zeigte sich, daß die Prüfkörper der beiden feineren Zemente mit einer spezifischen Oberfläche von 4100 und 3200  $\text{cm}^2/\text{g}$  nach Blaine keine erkennbaren Unterschiede aufwiesen. Die Prüfkörper des groben Zements mit einer spezifischen Oberfläche von 2300  $\text{cm}^2/\text{g}$  quollen dagegen deutlich stärker. Diese Expansion könnte auf nachträgliche Hydratation zurückzuführen sein.

### **Einfluß von Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß**

Der teilweise Ersatz von Zement durch Klinkergrieß führte im Vergleich zu Prüfkörpern aus reinem Portlandzement zu geringfügig größeren Dehnungen und könnte auf Expansion aufgrund nachträglicher Hydratation zurückzuführen sein. Umgekehrt führte der Ersatz von Zement durch Quarzgrieß einheitlich zu geringeren Dehnungen, weil Quarz im Gegensatz zu C-S-H-Phasen keine hygrischen Formänderungen durch Adsorption von Wasser verursacht. Klinkergrieß bzw. Quarzgrieß beeinflussten die technologischen Eigenschaften im Vergleich zur Lagerungstemperatur oder dem w/z-Wert nur gering. Bei w/z = 0.35 war zu beobachten, daß die Druckfestigkeit sank, wenn Klinker zugesetzt wurde. Dies ist damit zu erklären, daß sich die durchschnittliche Partikelgröße des Bindemittels vergrößert, wodurch der Zement langsamer hydratisiert. Daher ist die Festigkeitsentwicklung verzögert bzw. der Hydratationsgrad an einem Prüftermin verringert. Im Gegensatz dazu führte Klinkerzusatz bei w/z = 0.20 zu steigenden Festigkeiten. Möglicherweise leistet die nachträgliche Hydratation der bei niedrigerem w/z-Wert zahlreicher vorhandenen Klinkerrelikte einen Beitrag zur Festigkeit. Verglichen mit den Klinkergrießhaltigen Prüfkörpern hatten die Prüfkörper mit Quarzgrieß eine uneinheitliche Festigkeitsentwicklung. Als Erklärung ist anzuführen, daß einerseits die Oberfläche des Quarz hydraulisch nicht aktiv ist, was den Verbund zwischen Zementstein und Zuschlag verschlechtert und die Festigkeit im Vergleich zu Klinker verringert. Andererseits besteht die Gefahr der nachträglichen Hydratation. Diese beiden gegenläufigen Effekte bewirken eine uneinheitliche Entwicklung.

### **Raumbeständigkeit**

Die Raumbeständigkeit wurde in Anlehnung an DIN EN 196 -3 an Mischungen mit Normsteife, sowie an Mischungen mit w/z = 0.35 bzw. w/z = 0.20 geprüft. Das Dehnungsmaß - erlaubt sind 10 mm - war mit bis zu ca. 3.5 mm sehr gering, es nahm bei Zusatz von Klinker - also mit steigendem Potential für nachträgliche Hydratation - zu. Der Einfluß des Kalkstandards und der Zementfeinheit auf das Dehnungsmaß war uneinheitlich. Als einzige Proben wiesen die Mischungen hergestellt aus den Laborzementen mit einem Blaine-Wert von 2300 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.35 Dehnungsmaße auf, welche über dem Grenzwert von 10 mm lagen. Dies wird auf die sehr geringe Festigkeit dieser Proben zurückgeführt.

Die Raumbeständigkeitsprüfung nach ASTM C 151 zeigte mit ca. 1 bis 2 mm/m verglichen mit den erlaubten 8 mm/m ebenfalls nur geringe Dehnungen. Der Einfluß von Kalkstandard, Zementfeinheit und Zusatz von Klinkergrieß war gering. Jedoch gab es auch hier eine Mischung, welche mit 3 bis 8 mm/m ungewöhnlich hohe Dehnungen zur Folge hatte. Es handelt

sich dabei um eine Mischung, die mit Ligninsulfonat hergestellt worden war und - wie die Mischung, die bei der Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 ungewöhnlich hohe Dehnungsmaße aufwies - eine deutlich verzögerte Festigkeitsentwicklung zeigte.

### **Mörtel**

Die Dehnung der Mörtel war wie erwartet viel geringer als die der reinen Zementpasten. Sie stieg bei Lagerung unter Wasser bei 20 °C im Gegensatz zu den reinen Zementsteinen nicht kontinuierlich, sondern nahm zu bis zu einer Hydrationsdauer von ca. 360 d und blieb danach konstant bzw. nahm geringfügig ab. Bei den technologischen Eigenschaften waren bis zum 360. d keine Entwicklungen zu verzeichnen, welche eine Gefügeschädigung vermuten ließen.

### **Fazit**

Zur Herstellung von hochfesten und hochdichten zementgebundenen Baustoffen ist es erforderlich, den w/z-Wert so weit abzusenken, daß nicht unerhebliche Mengen an nicht hydratisiertem Klinker im erhärteten Zementstein verbleiben. Da das Volumen der Hydrationsprodukte von Portlandzement größer ist als das Volumen der Klinkerphasen, könnten Gefügeschäden resultieren, wenn der Klinker in der dichten Zementsteinmatrix hydratisiert. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß eine der wichtigsten Eigenschaften des Portlandzementsteins, seine Druckfestigkeit, im betrachteten Zeitintervall und bei den betrachteten Lagerungen nicht systematisch durch nachträgliche Hydratation von Klinkerrelikten verschlechtert wird. Es wurde festgestellt, daß die Porosität und der mittlere Porenradius bis zum 360. d erwartungsgemäß abnehmen, danach aber wieder zunehmen. Nachträglich hydratisierende Klinkerpartikel konnten lediglich bei einer einzigen Probe und bei „außergewöhnlichen“ Bedingungen - wie langfristig Lagerung bei 50 °C unter Wasser in Verbindung mit einem Bindemittel, welches sehr grobe Klinkerpartikel enthält - mit Hilfe der Auflicht-UV-Mikroskopie nachgewiesen werden. Es bleibt offen, ob sich die Porosität bei Fortsetzung der Lagerung weiter vergrößert, und ob nach längerer Lagerung auch Schäden bei „normalen“ Bedingungen - wie Lagerung bei 20 °C unter Wasser und ein Bindemittel Zusatz von Klinkergrieß - beobachtet werden können.



## 8 Literaturverzeichnis

- 1 Weltzementproduktion im Jahr 2000 Quelle: <http://www.bdzement.de/>
- 2 Rohstahlproduktion weltweit im Jahr 2000. Quelle: <http://www.worldsteel.org/>
- 3 F. W. Locher, Hundert Jahre Forschung über Zementchemie in Deutschland, ZKG International, 1977, 30 (9), S. 420-429.
- 4 R. Feret, Etudes sur la constitution intime des mortiers hydrauliques, Bulletin Societe d'encouragement pour l'industrie, Dezember 1897, S. 1591-1625.
- 5 J. Stark, B. Wicht, Zur Geschichte der Zusatzmittel, Thesis Wissenschaftliche Zeitung der Bauhaus-Universität Weimar, 1998, (1/2), S. 211-221.
- 6 Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (DAfStb) - Richtlinie Selbstverdichtender Beton (SVB Richtlinie), Ergänzung zur DIN 1045 : 1988-07
- 7 Self Compacting Concrete, State-of-the-Art report of RILEM Technical Committee 174-SCC, A. Skarendahl, Ö. Petersson (Editors), RILEM Publications S.A.R.L. , 2000.
- 8 T. C. Powers, T. L. Brownyard, Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement, Journal of the American Concrete Institute, 1946, 18 (2-6), S. 238ff.
- 9 M. Paul, F. P. Glasser, Impact of Prolonged Warm (85°C) Moist Cure on Portland cement Paste, Cement and Concrete Research, 2000, 30 (12), S. 1869-1877.
- 10 L. Mayer, Hochfester Beton im Hochhausbau, Vorträge Betontag 1991, Berlin, S. 376-387.
- 11 V. Martschuk, J. Stark, Hochleistungsbeton mit hoher Dauerhaftigkeit, Betonwerk + Fertigteil-Technik, 1998, 64 (4), S. 73-83.
- 12 Zement Taschenbuch 2000, Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.), Verlag Bau und Technik (Düsseldorf), 2000.
- 13 Z. Xu, M. Tang, J. J. Beaudoin, Relationships Between Composition, Structure and Mechanical Properties of Very Low Porosity Cementitious Systems, Cement and Concrete Research, 1993, 23 (1), S. 178-190 und (2) S. 378-380.
- 14 Lea's Chemistry of Cement and Concrete, P. C. Hewlett (editor), 4th Edition, Arnold (London), 1998.
- 15 Cement Chemistry, H. F. W. Taylor, Academic Press Limited (London), 1990.
- 16 Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff, J. Stark, B. Wicht, Birkhäuser Verlag (Basel), 2000.

- 17 Baustoffchemie, O. Henning, D. Knöfel, 6. Auflage, Verlag Bauwesen (Berlin), 2002.
- 18 Ratgeber für Zementingenieure, O. Labahn, B. Kohlhaas, Bauverlag GmbH (Wiesbaden und Berlin), 1982.
- 19 F. W. Locher, Erstarren von Zement; Teil 2: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes, ZKG International, 1980, 33 (6), S. 271-277.
- 20 J. Strunge, D. Knöfel, I. Dreizler, Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften Teil 1: Einfluß des  $\text{SO}_3$ -Gehaltes auf die Zementeigenschaften, ZKG International, 1985, 38 (3), S.150-158.
- 21 H. Wolter, Einfluß der Calciumsulfatformen und der Mischdauer auf das Ansteifen und Erstarren des Zements, ZKG International, 1989, 42 (7), S. 373-375.
- 22 E. Spohn, E. Woermann, D. Knöfel, Eine verfeinerte Kalkstandardformel, ZKG International, 1969, 22 (1), S. 55-60.
- 23 Zementtaschenbuch 2000, Verein Deutscher Zementwerke e. V. (Hrsg.), Verlag Bau+Technik (Düsseldorf), 2000.
- 24 R. H. Bogue, Calculation of the compounds in Portland cement, Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition, 1929, 1 (4), S. 192-197.
- 25 Analysengang für Zemente, Schriftenreihe der Zementindustrie Heft. 37, Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.), Beton Verlag GmbH (Düsseldorf), 1970.
- 26 Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung, F. W. Locher, Verlag Bau und Technik (Düsseldorf), 2000.
- 27 H. Le Chatelier, Experimentelle Untersuchungen über die Konstitution der hydraulischen Mörtel, Annales des Mines, 1887, 11 (8), S. 345-465.
- 28 W. Michaelis, Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel, Tonindustriezeitung, 1909, 33, No. 114, S. 1243-1251.
- 29 T. C. Powers, R. A. Helmuth, Theory of Volume Changes in hardened Portland Cement Paste during Freezing, Proc. Highway research board, 1953, 32, S. 285-297.
- 30 T. C. Powers, T. L. Brownyard, Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement, Journal of the American Concrete Institute, 18 (2-8), 1946.
- 31 Thermodynamik der Silikate, O. P. Mcedlov-Petrosjan, V. I. Babuskin, G. M. Matwejew, VEB Verlag für Bauwesen (Berlin), 1966.

- 32 Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons, F. H. Wittmann, Verlag Wilhelm Ernst und Sohn (Berlin), 1977.
- 33 S. Diamond, The microstructure of Cement Pastes in Concrete, Proc. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, 1986, (1), S. 122-147.
- 34 W. Richartz, Über die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins, Beton, 1969, 19 (5), S. 203-206 und (6) S. 245-248.
- 35 F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement; Teil 1: Reaktionen und Gefügeentwicklung, ZKG International, 1976, 29 (10), S. 435-442.
- 36 J. Stark, B. Möser, A. Eckart, Neue Ansätze zur Zementhydratation, ZKG International, 2001, 54 (1), S. 52-60 und (2), S. 114-119.
- 37 R. Kondo, S. Ueda, Kinetics and Mechanism of Hydration of Cements, Proc. 5th International Congress on the Chemistry of Cement, 1968, (2), S. 203-255.
- 38 siehe 17
- 39 Anorganische Bindemittel - Zement - Kalk - Spezielle Bindemittel, J. Stark, B. Wicht, Schriften der Bauhaus-Universität Weimar, Heft 109, 1998.
- 40 J. Bonzel, J. Dahms, Der Einfluß des Zements, des Wasserzementwertes und der Lagerung auf die Festigkeitsentwicklung des Betons, Beton, 1966, 16 (7), S. 299-305 und (8) S. 341-342.
- 41 G. A. Rao, Generalization of Abrams' Law for Cement Mortars, Cement and Concrete Research, 2001, 31 (3), S. 495 -502.
- 42 J. J. Beaudoin, V. S. Ramachandran: A new Perspective on the Hydration Characteristics of Cement Pastes, Cement and Concrete Research, 1992, 22 (4), S. 689-694.
- 43 P. K. Mehta, D. Manmohan: Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes, Proc. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 1980, S. VII 1 – VII 5.
- 44 P. C. Aitcin, The Art and Science of High-Performance Concrete, Proc. 5th Conference on Superplasticisers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Mario Collepardi Symposium, 1997, S. 107-126.
- 45 J. G. Asselanis, P.-C. Aitcin, P. K. Mehta, Effect of Curing Conditions on the Compressive Strength and Elastic Modulus of Very High-Strength Concrete, Cement Concrete and Aggregates, 1989, 11 (2), S. 80-83.

- 
- 46 K. L. Scrivener, W. Wieker, Advances in Hydration at Low, Ambient and Elevated Temperatures, Proc. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 1992, (1), S. 449-482.
- 47 E. Rastrup, Heat of Hydration in Concrete, Magazine of Concrete Research, 1954, 6, S. 79.
- 48 P. Klieger, Effect of Mixing and Curing Temperature on Concrete Strength, Journal of the American Concrete Institute, 1958, 54, S. 1063-1081.
- 49 K. Walz, J. Bonzel: Festigkeitsentwicklung verschiedener Zemente bei niedrigerer Temperatur, Beton, 1961, 11 (1), S. 35-48.
- 50 I. Odler: Die Eigenschaften und Struktur des warmbehandelten Portlandzements, Tonindustriezeitung, 1976, 100 (1), S. 29-33.
- 51 H. Budelmann, Zum Einfluß erhöhter Temperatur auf Festigkeit und Verformung von Beton mit unterschiedlichen Feuchtegehalten, Dissertation TU Braunschweig, 1987.
- 52 K. Asaga, M. Ishizaki, S. Takahashi, K. Konishi, T. Tsurumi, M. Daimon, Effect of curing temperature on the hydration of Portland cement compounds, Proc. 9th International Congress on Chemistry of Cement, 1992 (4), S.181-187.
- 53 K. O. Kjellsen, R. J. Detwiler, X-ray microanalysis of Portland cement pastes hydrated at different temperatures, Proc. 9th int. Congress on the Chemistry of Cement, 1992 (4), S.241-247.
- 54 J. I. Escalante-Garcia, J. H. Sharp, Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, Neat cements, Cement and Concrete Research, 1998, 28 (9), S. 1245-1257. Part II, Blended cements, Cement and Concrete Research, 1998, 28 (9), S. 1259-1274.
- 55 Der Einfluß der Temperatur auf Gefügeausbildung und Festigkeit von Betonen, in WDI Report des Wilhelm Dyckerhoff Instituts, 1998, S.16-19.
- 56 W. Richartz, F. W. Locher, Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung von Calciumsilicathydraten und zum Gefüge des Zementsteins, ZKG International, 1965, 18 (9), S. 449-459.
- 57 X. Cong, R.J. Kirkpatrick, Effects of the Temperature and Relative Humidity on the Structure of C-S-H Gel, Cement and Concrete Research, 1995, 25 (6), S. 1237-1245.

- 58 J. F. Young, Investigations of the Calcium Silicate Hydrate Structure using Silicon-29-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Communications of the Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71 (3), S. C-118-C-120.
- 59 J. Hirljac, Z.Q. Wu, J. F. Young, Silicate Polymerisation during the hydration of alite, *Cement and Concrete Research*, 1983, 13 (6), S. 877-886.
- 60 H. Ishida, K. Sasaki, Y. Okada, T. Mitsuda, Highly reactive  $\beta$ -Dicalciumsilicate III, Hydration behavior at 40-80°C, *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75, S. 2541-2546.
- 61 K. Krenkler, *Chemie des Bauwesens Band 1: Anorganische Chemie*, Springer Verlag (Berlin), 1980.
- 62 O. M. Jensen, P. F. Hansen, E. E. Lachowski, F. P. Glasser, Clinker Mineral Hydration at Reduced Relative Humidities, *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, S. 1505-1512.
- 63 siehe 57
- 64 R. H. Smith, P. Bayliss, Interlayer Desorption of CSH (I), *Cement and Concrete Research*, 1972, 2 (6), S. 643-646.
- 65 W. A. Gutteridge, L. J. Parrott, A Study of the Changes in Weight, Length and Interplanar Spacing induced by Drying and Rewetting Synthetic CSH (I), *Cement and Concrete Research*, 1976, 6 (3), S. 357-366.
- 66 *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*, V. S. Ramachandran (Editor), Noyes Publications (Park Ridge, New Jersey, USA), 1995.
- 67 W. Heinrich, W. Bonder, Über Rohstoffe und Wirkungsweise von Betonverflüssigern, *Beton- und Stahlbetonbau*, 8 (1983), S. 218-220.
- 68 M. Collepardi, V. S. Ramachandran, Effect of Admixtures, *Proc. 9th International Congress on Chemistry of Cement*, 1992 (1), S. 529-568.
- 69 M. Collepardi, M. Corradi, G. Baldini, M. Pauri, Influence of Sulfonated Naphthalene on the Fluidity of Cement Pastes, *Proc. 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1980, S. VII 20-25.
- 70 A. M. Grabiec, Contribution to the Knowledge of Melamine Superplasticizer Effect on some Characteristics of Concrete after Long Periods of Hardening, *Cement and Concrete Research*, 1999, 29 (5), S. 699-704.

- 71 J. Plank, 40 Jahre Fließmittel-Forschung: Von Polykondensaten zu Polycarboxylaten, Bauchemie von der Forschung bis zur Praxis, 3. Tagung Bauchemie in Würzburg, GDCh Monographie Bd. 24, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V., Frankfurt am Main 2002, S. 13-17.
- 72 E. Sakai, K. Yamada, A. Ohta, Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers used in Japan, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2003, 1 (1), S. 16-25.
- 73 O. Blask, Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen, Dissertation Universität - Gesamthochschule - Siegen, 2002.
- 74 P. C. Aitcin, Superplasticisers: How they Work and why they occasionally don't, *Concrete International*, 1994, 16 (5), S. 45-52.
- 75 W. Jiang, D. M. Roy, Interaction Mechanism of Chemical Admixtures and their Influences on Microstructure, *Proc. 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1997 (2), 3iii30.
- 76 Ursachen des Schwindens von Beton und Auswirkungen auf Betonbauteile, H. Grube, Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 52, Betonverlag (Düsseldorf), 1991.
- 77 Einfluß des Wassergehalts auf die Eigenschaften des erhärteten Betons, M. J. Setzer, Verlag Wilhelm Ernst und Sohn (Berlin), 1977.
- 78 Ch. Müller, P. Schießl, Schwinden mineralischer Baustoffe, *ZKG International*, 1996, 49 (5), S. 266-273 und (6), S. 344-355.
- 79 R. A. Helmuth, D. Turk, The Reversible and Irreversible Drying Shrinkage of Hardened Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes, *Journal of the PCA Research and development Laboratories*, May 1967, S. 8-21.
- 80 siehe 26
- 81 D. P. Bentz, K. A. Snyder, P. E. Stutzman, Hydration of Portland Cement: The Effects of Curing Conditions, *Proc. 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, 1997, 2ii078.
- 82 S. Weber, H. W. Reinhardt, A New Generation of High Performance Concrete: Concrete with Autogenous Curing, *Advanced Cement Based Materials*, 1997, 6 (6), S. 59-68.

- 83 D. P. Bentz, K. A. Snyder, Protected Paste Volume in Concrete - Extension to Internal Curing using Saturated Lightweight Fine Aggregate, *Cement and Concrete Research*, 1999, 29 (11), S. 1863-1867.
- 84 O. M. Jensen, P. F. Hansen, Water-Entrained Cement-Based Materials 1. Principles and Theoretical Background, *Cement and Concrete Research*, 2001, 31 (4), 647-654.
- 85 siehe 51
- 86 H. Justnes et al., The Influence of Cement Characteristics on Chemical Shrinkage, *Proc. Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete [Autoshrink'98]*, 1998, Hiroshima.
- 87 N. J. Crammond, Thaumasite in Failed Cement Mortars and Renders from Exposed Brickwork, *Cement and Concrete Research*, 1985, 15 (6), S. 1039-1050.
- 88 Carbonatisierung von Beton, B. Wicht, IRB Verlag (Stuttgart), 1992.
- 89 Dauerhaftigkeit von Beton: Der Baustoff als Wirkstoff, J. Stark, B. Wicht, Birkhäuser Verlag (Basel), 2001.
- 90 Y. F. Houst, Carbonation Shrinkage of Hydrated Cement Paste, 4. CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, 1997, S. 481-492.
- 91 M. J. Setzer, Basis of Testing the Freeze-Thaw Resistance: Surface and Internal deterioration, *Proc. International RILEM Workshop on Resistance of Concrete to Freezing and Thawing 1997*, S. 157-173.
- 92 I. Odler et al., Hardened Portland Cement Pastes of Low Porosity - IV Surface area and pore structure, *Cement and Concrete Research*, 1972, 2 (5), S. 577-589.
- 93 H.-G. Smolczyk, H. Romberg, Der Einfluß der Nachbehandlung und der Lagerung auf die Nacherhärtung und Porenverteilung von Beton Teil II, *Tonindustriezeitung* 100 (1976), S. 381-390.
- 94 H. Romberg, Zementsteinporen und Betoneigenschaften, *Beton-Informationen*, 1978, 18 (5), S. 50-55.
- 95 K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57, S. 603-619.

- 96 B. Hillemeier, M. Schröder, Poor Durability of High Performance Concrete with Water Cement Ratio  $\leq 0.20$ , Proc. RILEM 3C Workshop: Durability of high performance concrete, 1994, S. 70-75.
- 97 Shin-ichi Igarashi, H. R. Kubo, M. Kawamura, Long-term Volume Changes and Microcracks Formation in High Strength Mortars, Cement and Concrete Research, 2000, 30(6), S. 943-951.
- 98 U. Heinrich, L. Krautheim, H.-R. Jung, Untersuchungen zur Beeinflussung des E-Moduls und der Druckfestigkeit von hochfesten Betonen und Ergebnisse von Langzeitmessungen des E-Moduls, Thesis Wissenschaftliche Zeitung der Bauhaus-Universität Weimar, 1/2 1998, S. 114-124.
- 99 siehe 50
- 100 B. Franke, Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1941, 247, S. 180-184.
- 101 F. Hofmänner, Portlandzementklinker - Kleine Gefügekunde, Holderbank Management und Beratung AG, Holderbank (CH), 1973.
- 102 H. Kottas, Das Resonanzverfahren zur Messung mechanischer Schwingungen und Materialeigenschaften, Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1964, 72 (7), S. 199-204.
- 103 P. K. Mehta, D. Manmohan: Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes, Proc. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 1980, S. VII 1 – VII 5.
- 104 K. W. Street, T. A. Leonhardt, Application of Epodye, Structure (Struers Journal of Metallography), 31, 1997, S. 22.
- 105 H. F. Gonnerman, W. Lerch, T. M. Whiteside, Investigations of the Hydration Expansion Characteristics of Portland Cements, Portland Cement Association Research Department Bulletin, 1953, 45, S. 1-168.
- 106 ASTM C 150 - 98: Standard Specification for Portland Cement, in: Annual Book of ASTM Standards, Section 4: Construction, Volume 04.01: Cement; Lime; Gypsum, 1999.
- 107 D. Knöfel, I. Dreizler, Vorausbestimmung von Zementeigenschaften, ZKG International, 1983, 36 (10), S. 567-570.



- 
- 108 F. W. Locher, S. Sprung, P. Korf, Der Einfluß der Korngrößenverteilung auf die Festigkeit von Portlandzement, ZKG International, 26 (8), 1973, S. 349-355.
- 109 S. Miyazawa, P. J. M. Monteiro, Volume Change of High-Strength Concrete in Moist Conditions, Cement and Concrete Research, 1996, 26 (4), S. 567-572.
- 110 siehe 108
- 111 H. G. Hellmann, Beziehungen zwischen Zug- und Druckfestigkeit des Betons, Beton, 1969, 19 (2), S. 68-70.
- 112 Ingenieurbaustoffe, H.-W. Reinhardt, Verlag Ernst und Sohn (Berlin), 1973.
- 113 siehe 45
- 114 Stoffeigenschaften jungen Betons - Versuche und Modelle, A.-W. Gutsch, Beuth Verlag GmbH (Berlin), 1999. S. 25

## Zitierte Normen

DIN 1048 T 5/06.91	Prüfverfahren für Beton Teil 5: Festbeton, gesondert hergestellte Prüfkörper
DIN 1164 -1: 1994-10	Zement Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen
DIN 1164 : 2000-11	Zement mit besonderen Eigenschaften Zusammensetzung, Anforderungen, Übereinstimmungsnachweis
DIN 52450 : 1985-08	Bestimmung des Schwindens und Quellens an kleinen Probekörpern
DIN 66145 : 1976-04	Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen RRSB-Netz
DIN EN 196 -1 : 1994 -3 : 1994  -6 : 1989 -8 : 1997	Prüfverfahren für Zement Teil 1: Bestimmung der Festigkeit Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit  Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit Teil 8: Hydratationswärme - Lösungsverfahren
DIN EN 197 -1 : 2000	Zement Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement
DIN EN 413 -2 : 1994	Putz- und Mauerbinder Teil 2: Prüfverfahren
DIN EN 934 -2 : 1997	Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpreßmörtel Teil 2: Betonzusatzmittel Definitionen und Anforderungen
ASTM C 151 - 98a	Standard Test Method for Autoclave Expansion of Portland Cement

## **9 Anhang**

<b>Anhang A: Tabellen .....</b>	<b>123</b>
Tabelle A 1: RFA der Rohmehlbestandteile in [M.-%].....	123
Tabelle A 2: RFA der Werkszemente in [M.-%].....	123
Tabelle A 3: RFA der Laborzemente in [M.-%] .....	124
Tabelle A 4: Mahldauer der im Labor synthetisierten Portlandzementklinker in [h:min] ....	124
Tabelle A 5: Gesamtwärmeentwicklung nach 72 h in [J/g] der unterschiedlichen Bindemittel mit w/z = 0.50 bei 25 °C .....	125
Tabelle A 6: Gesamtwärmeentwicklung nach 72 h in [J/g] des Zements W99F mit w/z = 0.50 bei verschiedenen Temperaturen.....	125
Tabelle A 7: Gesamtwärmeentwicklung nach 72 h in [J/g] des Zements W99M bei 25 °C mit verschiedenen w/z-Werten.....	125
Tabelle A 8: Gesamtwärmeentwicklung nach 72 h in [J/g] des Zements W99F bei 25°C mit w/z = 0.50 und verschiedenen Zusatzmitteln und Konzentrationen ....	125
Tabelle A 9: Frischmörteluntersuchungen .....	126
Tabelle A 10: Dehnung der Werkszemente mit KSt 99 in [mm/m] nach 540 d bei den durchgeführten Lagerungen .....	127
Tabelle A 11: Dehnung der Werkszemente mit KSt 92 in [mm/m] nach 540 d bei den durchgeführten Lagerungen .....	128
Tabelle A 12: Dehnung der Laborzemente in [mm/m] nach 540 d bei den durchgeführten Lagerungen.....	129
Tabelle A 13: Dehnung der Mörtel in [mm/m] nach 540 d bei 20 °C unter Wasser.....	130
Tabelle A 14: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 10G 0.35 (ohne Verflüssiger) .....	131
Tabelle A 15: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 10G 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger).....	132
Tabelle A 16: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 10F 0.35 (ohne Verflüssiger) .....	133
Tabelle A 17: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 10F 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger) .....	134
Tabelle A 18: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 0.35 (ohne Verflüssiger) .....	135

---

Tabelle A 19: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger) .....	136
Tabelle A 20: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 0.20 (Ligninsulfonat als Verflüssiger) .....	137
Tabelle A 21: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99F 0.35 (ohne Verflüssiger).....	138
Tabelle A 22: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99F 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger).....	139
Tabelle A 23: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M10G mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß .....	140
Tabelle A 24: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M10F mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß.....	141
Tabelle A 25: Porengrößenverteilung und Technologische Eigenschaften des Zements W99M20F mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß.....	141
Tabelle A 26: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M ohne Zusatzmittel.....	142
Tabelle A 27: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M10G 0.35 (ohne Verflüssiger) .....	143
Tabelle A 28: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M10G 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger).....	144
Tabelle A 29: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M10F 0.35 (ohne Verflüssiger) .....	145
Tabelle A 30: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M10F 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger) .....	146
Tabelle A 31: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M 0.35 (ohne Verflüssiger) .....	147
Tabelle A 32: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger) .....	148
Tabelle A 33: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92F 0.35 (ohne Verflüssiger).....	149
Tabelle A 34: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92F 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger).....	150
Tabelle A 35: Technologische Eigenschaften des Zements W92M10G mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß .....	151

---

Tabelle A 36: Technologische Eigenschaften des Zements W92M10F mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß .....	152
Tabelle A 37: Technologische Eigenschaften des Zements W99M20F mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß .....	152
Tabelle A 38: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M mit unterschiedlichen w/z-Werten ohne Zusatzmittel bei Lagerung W20 .....	153
Tabelle A 39: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M mit verschiedenen Polycarboxylatdosierungen (w/z = 0.25) bei Lagerung W20.....	153
Tabelle A 40: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M mit verschiedenen Polycarboxylatdosierungen (w/z = 0.35) bei Lagerung W20.....	154
Tabelle A 41: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 2300 cm <sup>2</sup> /g und w/z = 0.35 ohne Zusatzmittel .....	155
Tabelle A 42: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 2300 cm <sup>2</sup> /g und w/z = 0.20 mit Polycarboxylat .....	156
Tabelle A 43: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm <sup>2</sup> /g und w/z = 0.35 ohne Zusatzmittel .....	157
Tabelle A 44: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm <sup>2</sup> /g und w/z = 0.20 mit Polycarboxylat .....	158
Tabelle A 45: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm <sup>2</sup> /g und w/z = 0.20 mit Ligninsulfonat .....	159
Tabelle A 46: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm <sup>2</sup> /g und w/z = 0.20 mit Melaminsulfonat .....	160
Tabelle A 47: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm <sup>2</sup> /g und w/z = 0.20 mit Naphthalinsulfonat.....	161
Tabelle A 48: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm <sup>2</sup> /g und 10 M.-% Klinker der Korngröße 90-125 µm sowie w/z = 0.35 ohne Zusatzmittel.....	162
Tabelle A 49: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm <sup>2</sup> /g und 10 M.-% Klinker der Korngröße 90-125 µm sowie w/z = 0.20 mit Polycarboxylat.....	163

Tabelle A 50: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 4100 cm <sup>2</sup> /g und w/z = 0.35 ohne Zusatzmittel .....	164
Tabelle A 51: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 4100 cm <sup>2</sup> /g und w/z = 0.20 mit Polycarboxylat .....	165
Tabelle A 52: Ergebnisse der Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 der Werkszemente mit Normsteife .....	166
Tabelle A 53: Ergebnisse der Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 der Werkszemente mit w/z = 0.35 bzw. 0.20 (bei w/z = 0.20 mit Polycarboxylat) .....	166
Tabelle A 54: Ergebnisse der Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 der Laborzemente mit w/z = 0.20 bzw. 0.35 (bei w/z = 0.20 mit Polycarboxylat) .....	166
Tabelle A 55: Dehnungsmaße der Werkszemente mit w/z = 0.35 bzw. 0.20 (bei w/z = 0.20 mit Polycarboxylat) nach Autoklavbehandlung sofort nach dem Entschalen.. ..	167
Tabelle A 56: Dehnungsmaße der Werkszemente mit w/z = 0.35 bzw. 0.20 (bei w/z = 0.20 mit Polycarboxylat) nach Autoklavbehandlung 90 d nach Herstellung.....	167
Tabelle A 57: Dehnungsmaße der Werkszemente mit w/z = 0.35 bzw. 0.20 (bei w/z = 0.20 mit Polycarboxylat) nach Autoklavbehandlung 360 d nach Herstellung...	167
Tabelle A 58: Technologische Eigenschaften der Normmörtel aus Werkszement mit KSt 99.....	168
Tabelle A 59: Technologische Eigenschaften der Normmörtel aus Werkszement mit KSt 92.....	168
Tabelle A 60: Technologische Eigenschaften der Mörtel aus Werkszement mit KSt 92 mit unterschiedlichen w/z-Werten und Polycarboxylatdosierungen bei Lagerung W20 .....	169
<b>Anhang B: Abbildungen .....</b>	<b>170</b>
Abbildung B 1: Klinker W92 mit Belitnest (linke Abbildung).....	170
Abbildung B 2: Klinker W92 mit differenzierter Grundmasse, Einschlüsse von Belit in Alit.....	170
Abbildung B 3: Klinker W99 mit Belit Nest (linke Abbildung).....	170
Abbildung B 4: Klinker W99 mit fein verteilter Grundmasse .....	170
Abbildung B 5: Klinker L85 mit Belitnest (linke Abbildung) .....	171

---

Abbildung B 6: Klinker L85 .....	171
Abbildung B 7: Klinker L92 mit Belit am Porenrand (linke Abbildung) .....	171
Abbildung B 8: Klinker L92 .....	171
Abbildung B 9: Klinker L99 .....	171
Abbildung B 10: Klinker L99 .....	171
Abbildung B 11: Korngrößenverteilung der Zemente mit KSt 99 .....	172
Abbildung B 12: Korngrößenverteilung der Zemente mit KSt 92 .....	172
Abbildung B 13: Korngrößenverteilung der Laborzemente mit KSt 85 .....	172
Abbildung B 14: Röntgendiffraktogramme der unhydratisierten Werkszemente.....	173
Abbildung B 15: Röntgendiffraktogramme der unhydratisierten Laborzemente.....	173
<b>Anhang C: Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.....</b>	<b>174</b>
<b>Anhang D: Berechnungen.....</b>	<b>175</b>
Potentieller Phasenbestand nach Bogue .....	175
Prinzip der Rohmehlberechnung .....	176
Angestrebte chemische Zusammensetzung der Oxide.....	176
Mischungsverhältnis der vorliegenden Rohstoffe .....	177
Zusammensetzung des Sulfatträgers.....	178
<b>Anhang E: Meßmethoden.....</b>	<b>179</b>
Prinzip der Quecksilberdruckporosimetrie.....	179
Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse .....	180
Prinzip der Röntgenbeugung.....	180
Elastizitätsmodul .....	181
Biegezugfestigkeit.....	182
Druckfestigkeit .....	182
<b>Anhang F: Sekundäre Ettringitbildung.....</b>	<b>183</b>
<b>Anhang G: Kapillarwirkung, Oberflächen .....</b>	<b>184</b>

## Anhang A: Tabellen

**Tabelle A 1: RFA der Rohmehlbestandteile in [M.-%]**

	<b>Kalk</b>	<b>Ton</b>	<b>Quarz</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaSO<sub>4</sub>*2 H<sub>2</sub>O</b>
<b>CaO</b>	55.71	0.11	0.02	0.01	37.95
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.49	48.42	98.44	0.00	0.00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.12	35.96	0.67	0.02	0.00
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.13	0.47	0.06	98.50	0.01
<b>MgO</b>	0.53	0.00	0.00	0.01	0.02
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.01	0.39	0.04	0.02	0.04
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.04	1.50	0.11	0.01	0.00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.02	0.36	0.01	0.00	0.00
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.01	0.02	0.00	0.00	40.34
<b>Summe</b>	57.06	87.23	99.35	98.57	78.40

**Tabelle A 2: RFA der Werkszemente in [M.-%]**

	<b>Klinker W92</b>	<b>W92M</b>	<b>W92F</b>	<b>Klinker W99</b>	<b>W99M</b>	<b>W99F</b>
<b>CaO</b>	64.31	66.71	66.05	67.05	67.21	67.05
<b>SiO<sub>2</sub></b>	23.55	21.03	20.91	20.31	20.07	19.38
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.94	5.25	5.23	5.29	5.26	4.88
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.80	2.48	2.47	2.96	2.77	2.65
<b>MgO</b>	1.08	1.14	1.21	1.55	1.54	2.21
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.33	0.36	0.36	0.25	0.26	0.24
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.86	0.93	0.89	0.92	1.15	1.07
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.14	0.12	0.15	0.04	0.07	0.05
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.11	0.09	0.09	0.43	0.29	0.10
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.14	2.03	2.27	0.32	1.81	2.57
<b>Summe</b>	99.26	100.14	99.63	99.12	100.43	100.2



**Tabelle A 3: RFA der Laborzemente in [M.-%]**

	<b>Klinker L85</b>	<b>Klinker L92</b>	<b>Klinker L99</b>
<b>CaO</b>	66.83	68.62	69.98
<b>SiO<sub>2</sub></b>	23.52	22.54	21.07
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.10	5.80	5.57
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.89	2.71	2.61
<b>MgO</b>	0.41	0.44	0.47
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.09	0.08	0.08
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.24	0.20	0.12
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.01
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.06	0.06	0.06
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.00	0.00	0.00
<b>Summe</b>	100.14	100.45	99.97

**Tabelle A 4: Mahldauer der im Labor synthetisierten Portlandzementklinker in [h:min]**

<b>Klinker</b>	<b>Mahldauer ohne Sulfat</b>	<b>Mahldauer mit Sulfat</b>	<b>Mahldauer Gesamt</b>
<b>L99F</b>	4:00	1:45	5:45
<b>L99M</b>	3:15	2:15	5:30
<b>L99G</b>	0:00	1:20	1:20
<b>L92F</b>	4:00	1:40	5:50
<b>L92M</b>	3:15	2:15	5:30
<b>L92G</b>	0:00	1:30	1:30
<b>L85F</b>	4:00	1:55	5:55
<b>L85M</b>	3:15	2:30	5:45
<b>L85G</b>	0:00	2:00	2:00

**Tabelle A 5: Gesamtwärmeentwicklung nach 72 h in [J/g] der unterschiedlichen Bindemittel mit w/z = 0.50 bei 25 °C**

Feinheit Kalk- standard	2300 cm <sup>2</sup> /g	3200 cm <sup>2</sup> /g	3200 cm <sup>2</sup> /g + 10%F	3200 cm <sup>2</sup> /g +20%F	3200 cm <sup>2</sup> /g +10%G	4100 cm <sup>2</sup> /g
<b>L85</b>	122.5	221.8	-	-	-	250.5
<b>L92</b>	150.7	188.6	183.0	-	-	257.2
<b>L99</b>	170.8	212.2	208.2	-	-	313.9
<b>W92</b>	-	213.7	208.7	177.6	212.9	296.0
<b>W99</b>	-	276.2	284.4	226.0	257.8	290.7

**Tabelle A 6: Gesamtwärmeentwicklung nach 72 h in [J/g] des Zements W99F mit w/z = 0.50 bei verschiedenen Temperaturen**

Temperatur	8 °C	25 °C	36 °C
<b>Wärme</b>	232.4	290.7	330.9

**Tabelle A 7: Gesamtwärmeentwicklung nach 72 h in [J/g] des Zements W99M bei 25 °C mit verschiedenen w/z-Werten**

w/z-Wert	0.20	0.35	0.50
<b>Wärme</b>	146.0	234.8	276.2

**Tabelle A 8: Gesamtwärmeentwicklung nach 72 h in [J/g] des Zements W99F bei 25°C mit w/z = 0.50 und verschiedenen Zusatzmitteln und Konzentrationen**

	Polycarboxylat	Ligninsulfonat	Naphthalinsulfonat	Melaminsulfonat
<b>0.10 %</b>	302.8	290.1	309.7	311.8
<b>0.25 %</b>	294.6	n. b.	n. b.	n. b.
<b>0.50 %</b>	296.4	278.2	316.1	319.3
<b>1.00 %</b>	315.3	n. b.	n. b.	n. b.

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 9: Frischmörteluntersuchungen**

Mischung	Normsteife w/z	Erstarrungsbeginn h:min	Erstarrungsende h:min	Luftporengehalt [%]
<b>W92F</b>	0.296	2:25	3:30	4.7
<b>W92M</b>	0.266	2:45	3:15	4.9
<b>W92M10G</b>	0.254	<b>3:15 (max)</b>	<b>4:15 (max)</b>	<b>8.5 (max)</b>
<b>W92M10F</b>	0.252	3:10	4:00	6.6
<b>W92M20F</b>	0.250	3:00	4:00	6.3
<b>W92M10G Quarz</b>	0.242	3:10	4:00	6.0
<b>W92M10F Quarz</b>	0.248	2:45	3:45	7.2
<b>W92M20F Quarz</b>	<b>0.233 (min)</b>	2:45	3:30	7.3
<b>W99F</b>	<b>0.299 (max)</b>	<b>2:10 (min)</b>	<b>3:00 (min)</b>	<b>4.2 (min)</b>
<b>W99M</b>	0.279	2:40	3:30	4.5
<b>W99M10G</b>	0.258	2:40	3:30	5.8
<b>W99M10F</b>	0.258	2:40	3:30	6.5
<b>W99M20F</b>	0.247	2:50	3:45	7.3
<b>W99M10G Quarz</b>	0.253	2:45	3:30	6.4
<b>W99M10F Quarz</b>	0.255	2:45	3:30	7.0
<b>W99M20F Quarz</b>	0.236	2:40	3:45	6.8

max = maximaler Wert, min = minimaler Wert

**Tabelle A 10: Dehnung der Werkzemente mit KSt 99 in [mm/m] nach 540 d bei den durchgeführten Lagerungen**

Bindemittel	w/z-Wert	23 / 50	20 / 95	W8	W20	W50	außen
W99F	0.35	-3.42	0.25	<b>1.80</b>	<b>1.72</b>	1.45	-0.18
W99F	0.20	-2.02	0.60	0.79	1.23	1.33	0.07
W99M	0.35	-3.37	0.06	1.37	1.25	1.02	-0.53
W99M Polycarboxylat	0.20	-1.88	0.62	0.93	1.02	1.21	0.07
W99M Ligninsulfonat	0.20	-2.23	-0.84	0.67	0.87	1.37	-1.69
W99M Naphthalinsulfonat	0.20	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
W99M Melaminsulfonat	0.20	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
W99M10F	0.35	-3.41	0.10	1.15	1.15	1.18	-0.48
W99M10F	0.20	-2.01	0.60	0.96	1.13	1.29	0.20
W99M10F Quarz**	0.35	-3.15	n. b.	n. b.	0.69	n. b.	n. b.
W99M10F Quarz**	0.20	n. b.	n. b.	0.70	0.90	1.17	n. b.
W99M20F	0.35	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	-0.34
W99M20F	0.20	n. b.	n. b.	n. b.	1.05	n. b.	0.32
W99M10G	0.35	-3.49	-0.14	1.03	1.03	1.17	-0.46
W99M10G	0.20	-1.74	0.88	1.30	1.43	<b>1.85</b>	0.19
W99M10G Quarz	0.35	-4.01	n. b.	0.72	0.83	0.95	n. b.
W99M10G Quarz	0.20	-2.07	n. b.	0.97	1.24	n. b.	n. b.

\*\* nach 360 d

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 11: Dehnung der Werkzemente mit KSt 92 in [mm/m] nach 540 d bei den durchgeführten Lagerungen**

Bindemittel	w/z-Wert	23 / 50	20 / 95	W8	W20	W50	außen
<b>W92F</b>	0.35	<b>-4.08</b>	0.00	1.09	1.08	1.24	-0.26
<b>W92F</b>	0.20	n. b.	n. b.	n. b.	1.88	n. b.	0.52
<b>W92M</b>	0.35	-2.59	-0.02	1.43	0.96	1.42	-0.50
<b>W92M Polycarboxylat</b>	0.20	-2.30	0.81	1.28	1.58	1.47	0.15
<b>W92M Ligninsulfonat</b>	0.20	-2.50	-0.12	0.87	1.00	1.51	-0.66
<b>W92M Naphthalinsulfonat</b>	0.20	-2.83	1.18	1.63	1.89	1.75	0.59
<b>W92M Melaminsulfonat</b>	0.20	<b>-8.77</b>	1.54	<b>2.76</b>	2.49	2.38	n. b.
<b>W92M10F</b>	0.35	-2.73	0.14	1.18	1.28	1.38	-0.38
<b>W92M10F</b>	0.20	-2.08	0.76	1.33	1.41	1.48	0.18
<b>W92M10F Quarz**</b>	0.35	n. b.	n. b.	0.66	0.65	0.98	n. b.
<b>W92M10F Quarz**</b>	0.20	n. b.	n. b.	1.07	1.06	1.25	n. b.
<b>W92M20F</b>	0.35	-2.74	-0.01	1.04	1.07	1.32	-0.42
<b>W92M20F</b>	0.20	-2.35	0.88	1.24	1.37	1.43	0.14
<b>W92M10G</b>	0.35	-2.82	-0.01	0.98	1.08	1.33	0.00
<b>W92M10G</b>	0.20	-2.25	0.94	1.45	1.53	1.64	-0.16
<b>W92M10G Quarz</b>	0.35	-3.44	n. b.	0.56	0.62	0.96	n. b.
<b>W92M10G Quarz</b>	0.20	-2.26	n. b.	n. b.	1.22	1.29	n. b.

Dehnung größer als 1.60 mm/m

\*\* nach 360 d

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 12: Dehnung der Laborzemente in [mm/m] nach 540 d bei den durchgeführten Lagerungen**

<b>Bindemittel</b>	<b>w/z-Wert</b>	<b>23 / 50</b>	<b>20 / 95</b>	<b>W8</b>	<b>W20</b>	<b>W50</b>	<b>außen</b>
<b>L99F</b>	0.35	-2.87	n. b.	1.16	1.35	0.92	n. b.
<b>L99F</b>	0.20	-1.34	n. b.	1.66	1.91	1.50	n. b.
<b>L99M</b>	0.35	-2.93	n. b.	1.34	1.35	1.20	n. b.
<b>L99M Polycarboxylat</b>	0.20	-1.20	n. b.	2.96	2.94	1.58	n. b.
<b>L99M Ligninsulfonat</b>	0.20	-1.57	n. b.	2.49	2.51	1.87	n. b.
<b>L99M Naphthalinsulfonat</b>	0.20	-1.93	n. b.	2.66	2.71	2.00	n. b.
<b>L99M Melaminsulfonat</b>	0.20	-2.02	n. b.	2.84	2.83	1.90	n. b.
<b>L99M10F</b>	0.35	-2.95	n. b.	1.30	1.18	1.05	n. b.
<b>L99M10F</b>	0.20	-0.99	n. b.	1.42	1.86	1.50	n. b.
<b>L99G</b>	0.35	-2.37	n. b.	2.28	2.20	2.17	n. b.
<b>L99G</b>	0.20	-1.31	n. b.	2.85	2.76	2.21	n. b.
<b>L92F</b>	0.35	-4.04	n. b.	0.96	0.98	0.96	n. b.
<b>L92F</b>	0.20	-1.26	n. b.	1.30	1.28	1.22	n. b.
<b>L92M</b>	0.35	-3.44	n. b.	1.12	1.05	1.07	n. b.
<b>L92M Polycarboxylat</b>	0.20	-1.33	n. b.	1.56	1.54	1.49	n. b.
<b>L92M Ligninsulfonat</b>	0.20	-1.65	n. b.	2.27	2.33	1.86	n. b.
<b>L92M Naphthalinsulfonat</b>	0.20	-1.56	n. b.	2.82	2.70	2.17	n. b.
<b>L92M Melaminsulfonat</b>	0.20	-1.62	n. b.	2.64	2.65	1.98	n. b.
<b>L92M10F</b>	0.35	-3.56	n. b.	0.96	1.17	1.12	n. b.
<b>L92M10F</b>	0.20	-1.44	n. b.	1.17	1.26	1.20	n. b.
<b>L92G</b>	0.35	-1.75	n. b.	2.58	2.67	2.27	n. b.
<b>L92G</b>	0.20	-1.03	n. b.	3.32	3.29	2.54	n. b.
<b>L85F</b>	0.35	-5.06	n. b.	1.36	1.10	1.15	n. b.
<b>L85F</b>	0.20	-1.32	n. b.	1.18	1.28	1.26	n. b.
<b>L85M</b>	0.35	-4.40	n. b.	1.35	1.17	1.13	n. b.
<b>L85M Polycarboxylat</b>	0.20	-1.56	n. b.	1.17	1.28	1.38	n. b.
<b>L85G</b>	0.35	-2.39	n. b.	2.48	2.45	2.45	n. b.
<b>L85G</b>	0.20	-1.17	n. b.	2.01	2.01	1.92	n. b.

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 13: Dehnung der Mörtel in [mm/m] nach 540 d bei 20 °C unter Wasser**

<b>Bindemittel</b>	<b>Zusatzmittel</b>	<b>W99F</b>	<b>W99M</b>	<b>W92F</b>	<b>W92M</b>
<b>w/z = 0.50</b>	0.0 %	0.11	0.10	0.14	0.17
<b>w/z = 0.40</b>	0.0 %	n. b.	n. b.	n. b.	0.10
<b>w/z = 0.40</b>	0.5 %	n. b.	n. b.	n. b.	0.22
<b>w/z = 0.40*</b>	2.0 %	n. b.	n. b.	n. b.	0.35
<b>w/z = 0.40*</b>	3.5 %	n. b.	n. b.	n. b.	0.55
<b>w/z = 0.40**</b>	7.0 %	n. b.	n. b.	n. b.	0.52
<b>w/z = 0.35**</b>	3.5 %	n. b.	n. b.	n. b.	0.35
<b>w/z = 0.35**</b>	7.0 %	n. b.	n. b.	n. b.	0.51

n. b. = nicht bestimmt

\* = wegen verzögernden Wirkung des Zusatzmittels erst nach zwei Tagen entformt und mit Meßplättchen beklebt

\*\* = wegen verzögernden Wirkung des Zusatzmittels erst nach drei Tagen entformt und mit Meßplättchen beklebt

**Tabelle A 14: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 10G 0.35 (ohne Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	29.16	4.63	17.83	6.70	0.0661	6.44	56.15	23985
28 d	<b>W8</b>	28.48	4.22	15.44	8.82	0.0553	8.46	60.51	25401
	<b>W20</b>	26.15	4.13	13.50	8.53	0.0507	5.78	66.68	25482
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.00	70.54	24446
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.57	70.80	18640
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	24887
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	23828
90 d	<b>W8</b>	26.13	3.39	11.78	10.96	0.0410	6.91	68.56	26776
	<b>W20</b>	24.63	3.45	10.47	12.22	0.0383	6.98	76.10	27094
	<b>W50</b>	25.51	3.97	7.31	13.35	0.0238	9.76	73.39	25284
	<b>23/50</b>	27.15	2.97	15.88	8.30	0.0534	3.09	66.16	16577
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	26203
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.66	69.06	22841
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	6.94	81.63	27956
	<b>W20</b>	21.05	3.52	10.00	7.52	0.0442	8.42	90.47	27959
	<b>W50</b>	23.80	2.79	8.03	12.99	0.0260	11.40	79.50	26111
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.86	63.50	12635
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.16	83.59	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.73	82.13	22169
540 d	<b>W8</b>	21.36	3.66	10.44	7.26	0.0487	6.11	79.44	27492
	<b>W20</b>	20.76	3.52	9.99	7.25	0.0472	7.25	79.88	27900
	<b>W50</b>	25.10	3.80	7.80	13.50	0.0257	11.58	75.23	26260
	<b>23/50</b>	26.57	4.15	15.81	6.61	0.0640	3.11	55.88	12449
	<b>20/95</b>	20.68	2.91	9.62	8.16	0.0420	4.32	86.00	27881

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt



**Tabelle A 15: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 10G 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	19.81	4.75	6.08	8.98	0.0313	13.42	88.49	33859
28 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	16.35	94.11	36220
	<b>W20</b>	18.32	4.88	4.80	8.64	0.0308	13.31	98.09	36369
	<b>W50</b>	15.14	4.30	1.13	9.71	0.0243	5.41	119.13	36474
	<b>23/50</b>	19.80	4.75	7.24	7.81	0.0333	5.33	105.59	30728
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	35972
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	34888
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	15.95	99.23	37875
	<b>W20</b>	16.51	4.03	3.88	8.61	0.0295	11.44	118.09	38313
	<b>W50</b>	13.58	4.28	0.69	8.61	0.0200	8.33	131.41	38426
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	12.99	106.45	30287
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	37979
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.62	86.06	35072
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	15.55	117.50	39738
	<b>W20</b>	15.19	3.81	1.70	9.68	0.0268	10.18	129.47	39608
	<b>W50</b>	12.00	3.08	1.09	7.83	0.0170	10.82	123.78	40318
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	6.73	109.09	29795
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.67	129.09	40168
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.47	115.25	37505
540 d	<b>W8</b>	16.48	4.21	5.72	6.55	0.0322	13.38	99.27	40440
	<b>W20</b>	15.30	3.54	2.90	8.86	0.0283	12.72	127.00	40436
	<b>W50</b>	13.73	4.03	1.24	8.46	0.0215	14.29	119.48	40336
	<b>23/50</b>	18.74	3.28	8.50	6.96	0.0349	7.49	100.48	29140
	<b>20/95</b>	15.21	3.75	3.08	8.39	0.0290	9.47	115.31	40793

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 16: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 10F 0.35 (ohne Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	W20	27.96	4.16	17.07	6.73	0.0619	6.63	58.74	24519
28 d	W8	26.64	4.25	15.24	7.15	0.0571	8.50	64.03	25309
	W20	25.36	3.85	13.67	7.84	0.0517	3.52	67.34	26343
	W50	24.77	4.46	9.70	10.62	0.0373	6.91	73.15	25645
	23/50	27.37	3.75	16.79	6.83	0.0592	2.92	71.99	20450
	20/95	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	25084
	außen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	24720
90 d	W8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.31	72.31	26443
	W20	22.15	2.03	12.99	7.13	0.0499	6.47	77.31	27240
	W50	23.11	3.16	7.24	12.71	0.0252	9.22	78.25	25657
	23/50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4.48	71.83	18750
	20/95	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	27060
	außen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.97	63.25	22628
360 d	W8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.20	91.97	28270
	W20	20.20	3.58	9.83	6.80	0.0463	5.37	94.69	28211
	W50	24.60	3.46	7.51	13.62	0.0246	10.69	64.03	26854
	23/50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.62	64.19	14787
	20/95	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.06	84.47	28639
	außen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0.96	84.66	21902
540 d	W8	22.84	4.39	11.04	7.42	0.0522	3.61	80.52	28085
	W20	22.31	4.51	9.94	7.85	0.0475	7.79	62.17	27721
	W50	26.55	4.25	8.03	14.27	0.0258	12.43	74.25	26661
	23/50	26.86	4.55	16.13	6.17	0.0665	3.39	60.33	14149
	20/95	18.50	1.06	10.29	7.15	0.0438	2.38	75.69	28702

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 17: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 10F 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	21.66	4.76	7.64	9.26	0.0322	13.12	70.89	32268
28 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	15.45	84.73	32597
	<b>W20</b>	17.28	4.05	4.61	8.62	0.0301	13.96	94.71	34536
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.49	112.45	34288
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.24	98.35	29410
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	32910
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	34804
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	14.32	91.75	34234
	<b>W20</b>	14.57	3.72	1.22	9.63	0.0232	12.62	105.50	36515
	<b>W50</b>	14.07	3.91	0.99	9.17	0.0179	8.60	123.79	36115
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	6.38	98.89	29298
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	34561
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.55	105.94	35084
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	15.69	106.84	36210
	<b>W20</b>	15.72	3.80	1.77	10.15	0.0261	13.04	121.41	38070
	<b>W50</b>	14.18	3.92	1.59	8.66	0.0186	11.56	123.59	38281
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.16	106.84	28783
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	10.00	112.94	36465
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.87	105.31	36754
540 d	<b>W8</b>	16.88	4.20	2.99	9.70	0.0283	13.41	107.58	36758
	<b>W20</b>	15.41	3.42	1.96	10.03	0.0262	12.24	117.63	38646
	<b>W50</b>	13.20	3.14	1.47	8.59	0.0195	10.20	130.00	37983
	<b>23/50</b>	21.20	6.19	7.41	7.61	0.0361	6.78	99.17	28001
	<b>20/95</b>	16.08	4.20	1.50	10.38	0.0259	7.96	102.97	36427

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 18: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 0.35 (ohne Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	28.46	4.56	17.24	6.66	0.0630	7.20	64.41	24294
28 d	<b>W8</b>	26.95	4.29	15.53	7.12	0.0571	7.68	71.87	26426
	<b>W20</b>	25.07	3.76	14.84	6.47	0.0571	7.99	72.48	26645
	<b>W50</b>	24.25	3.47	11.94	8.83	0.0422	2.63	85.82	25479
	<b>23/50</b>	26.53	3.86	16.03	6.64	0.0577	2.48	80.29	16288
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	21563
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	6.53	81.30	28452
	<b>W20</b>	22.78	3.37	12.70	6.72	0.0534	7.97	81.98	28242
	<b>W50</b>	22.34	2.92	7.90	11.52	0.0286	9.95	81.22	25336
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.17	78.42	15546
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	28020
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.61	79.03	21788
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4.10	84.74	28532
	<b>W20</b>	20.15	3.74	9.71	6.70	0.0457	6.27	95.76	28712
	<b>W50</b>	24.79	3.48	6.14	15.17	0.0218	8.69	83.31	25476
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.39	61.38	13472
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	28599
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.49	89.81	20262
540 d	<b>W8</b>	20.92	4.27	10.35	6.30	0.0505	6.57	72.75	29395
	<b>W20</b>	20.27	3.86	9.31	7.10	0.0444	6.32	90.44	28533
	<b>W50</b>	25.12	4.12	6.17	14.83	0.0229	11.31	83.94	25924
	<b>23/50</b>	25.43	4.65	14.97	5.81	0.0662	2.47	66.81	12440
	<b>20/95</b>	19.71	4.27	8.18	7.27	0.0423	4.73	96.34	28271

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 19: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E	
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	
7 d	<b>W20</b>	21.42	4.34	9.07	8.02	0.0338	12.08	76.70	31961	
28 d	<b>W8</b>	21.15	5.13	6.10	8.96	0.0310	14.57	71.95	33267	
	<b>W20</b>	18.58	4.10	4.87	9.61	0.0294	14.52	85.25	34119	
	<b>W50</b>	15.73	4.26	1.06	10.41	0.0220	8.61	110.89	34751	
	<b>23/50</b>	19.42	4.35	5.86	9.21	0.0309	5.58	102.78	29368	
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	32254
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	33675
90 d	<b>W8</b>	19.43	3.45	6.98	9.00	0.0308	10.65	91.20	35213	
	<b>W20</b>	17.52	3.48	3.52	10.51	0.0280	14.58	104.68	36185	
	<b>W50</b>	13.85	3.91	0.84	9.10	0.0160	7.66	113.64	36663	
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.33	98.81	30522	
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	34257	
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4.45	98.38	34777	
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	12.96	102.50	37137	
	<b>W20</b>	15.36	3.08	1.37	10.90	0.0242	12.48	108.81	37364	
	<b>W50</b>	12.40	2.76	1.07	8.58	0.0143	10.74	117.84	38872	
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.68	103.13	28529	
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.84	88.94	36082	
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.48	116.06	37427	
540 d	<b>W8</b>	17.88	4.03	4.29	9.56	0.0293	10.54	98.15	37838	
	<b>W20</b>	16.80	3.95	2.35	10.51	0.0268	12.72	107.60	38294	
	<b>W50</b>	13.89	3.56	1.37	8.95	0.0194	9.27	113.90	38534	
	<b>23/50</b>	19.36	4.21	7.55	7.60	0.0338	5.69	88.71	27858	
	<b>20/95</b>	17.75	4.26	1.82	11.67	0.0264	10.54	88.03	36192	

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 20: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M 0.20 (Ligninsulfonat als Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E	
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	
7 d	<b>W20</b>	34.12	6.85	21.06	6.21	0.0593	1.38	8.27	9311	
28 d	<b>W8</b>	29.66	3.67	21.18	4.81	0.0578	1.88	8.19	10376	
	<b>W20</b>	20.94	4.64	2.58	13.72	0.0192	10.75	70.58	31857	
	<b>W50</b>	14.67	4.07	0.84	9.76	0.0119	12.29	138.00	37278	
	<b>23/50</b>	29.58	3.15	22.35	4.08	0.0600	4.42	20.30	13143	
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11310
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9681
90 d	<b>W8</b>	30.13	3.89	20.99	5.24	0.0548	2.62	9.32	11639	
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	14.59	102.21	37436	
	<b>W50</b>	14.51	3.66	0.81	10.05	0.0114	6.63	133.68	38015	
	<b>23/50</b>	30.33	3.98	22.54	3.81	0.0622	4.42	24.58	13487	
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	13623	
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.11	14.28	11820	
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.06	80.72	33549	
	<b>W20</b>	16.17	4.07	0.97	11.14	0.0151	8.42	91.03	38770	
	<b>W50</b>	13.76	4.19	0.88	8.69	0.0089	14.87	153.44	39518	
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.19	25.78	13618	
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.85	25.13	19513	
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.65	19.91	17593	
540 d	<b>W8</b>	18.62	3.96	2.52	12.13	0.0190	9.50	80.48	35167	
	<b>W20</b>	16.56	4.44	0.97	11.15	0.0145	8.78	100.35	39537	
	<b>W50</b>	14.51	4.33	0.98	9.20	0.0078	13.94	127.50	39317	
	<b>23/50</b>	30.62	4.16	23.01	3.45	0.0611	6.51	25.81	13811	
	<b>20/95</b>	28.52	4.78	20.25	3.49	0.0581	7.40	30.19	20900	

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 21: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99F 0.35 (ohne Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	28.12	3.66	14.78	9.68	0.0477	10.44	72.33	25978
28 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	6.20	81.25	27247
	<b>W20</b>	24.60	3.50	15.66	5.45	0.0605	7.07	85.39	27672
	<b>W50</b>	21.84	2.86	5.33	13.65	0.0205	6.49	93.06	27123
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.60	92.15	17334
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	23065
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.74	87.06	28316
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	6.58	90.38	28511
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.53	86.38	26774
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.09	86.18	16529
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.78	77.59	18971
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.51	89.70	28786
	<b>W20</b>	20.06	4.04	8.10	7.92	0.0378	7.38	80.41	28635
	<b>W50</b>	23.09	3.49	5.32	14.28	0.0217	10.25	98.63	27438
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.98	75.05	13941
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	27936
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.14	90.97	21898
540 d	<b>W8</b>	21.77	4.15	11.90	5.72	0.0537	6.42	107.88	28419
	<b>W20</b>	19.79	3.59	8.49	7.71	0.0386	5.66	104.91	28447
	<b>W50</b>	23.71	3.18	5.66	14.87	0.0209	10.17	92.02	27826
	<b>23/50</b>	25.50	4.71	15.97	4.82	0.0674	2.50	76.72	12521
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.59	96.91	27581

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 22: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99F 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E	
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	
7 d	<b>W20</b>	21.00	4.58	11.93	4.40	0.0429	15.63	79.56	30701	
28 d	<b>W8</b>	21.44	5.03	10.37	6.04	0.0371	16.37	90.28	34001	
	<b>W20</b>	18.11	4.22	7.86	6.03	0.0346	16.37	107.31	36704	
	<b>W50</b>	15.97	5.15	1.44	9.38	0.0256	14.72	125.45	37855	
	<b>23/50</b>	19.93	4.04	10.71	5.18	0.0367	5.38	92.00	28917	
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	34869
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	32347
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	15.70	102.71	35717	
	<b>W20</b>	17.09	4.34	5.78	6.97	0.0333	16.13	117.98	38622	
	<b>W50</b>	14.28	4.09	0.78	9.41	0.0181	8.65	130.31	38657	
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.33	98.91	29148	
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	37038	
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4.71	104.75	33874	
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	14.57	107.72	39231	
	<b>W20</b>	16.54	4.26	5.77	6.51	0.0323	15.58	126.38	40314	
	<b>W50</b>	14.76	4.66	1.32	8.78	0.0208	12.42	118.63	39758	
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.19	106.91	27456	
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	14.07	126.94	39245	
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.45	120.59	36661	
540 d	<b>W8</b>	18.87	4.06	8.60	6.22	0.0347	13.87	110.10	40083	
	<b>W20</b>	15.56	3.81	3.98	7.77	0.0300	13.77	111.06	41079	
	<b>W50</b>	13.43	3.28	1.04	9.12	0.0206	12.90	131.45	40170	
	<b>23/50</b>	21.42	4.71	11.69	5.02	0.0447	6.17	92.54	26104	
	<b>20/95</b>	16.30	3.56	3.96	8.78	0.0289	13.03	143.94	40184	

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt



**Tabelle A 23: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M10G mit Quarzgriß statt Klinkergriß**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
				w/z = 0.35 ohne Verflüssiger		w/z = 0.20 mit Polycarboxylat	
7 d	W20	9.13	55.09	23404	13.50	81.15	32875
28 d	W8	8.65	62.31	25085	13.53	93.19	34993
	W20	8.44	67.16	25781	16.25	104.45	36606
	W50	10.38	70.00	24333	10.92	115.84	36675
	23/50	2.38	66.19	16847	6.71	102.44	30607
	20/95	6.32	65.63	24897	11.35	102.56	35717
90 d	W8	8.14	70.19	26344	13.58	96.59	37270
	W20	7.62	77.48	27174	15.01	102.50	38194
	W50	9.95	73.27	24540	11.54	119.78	38279
	23/50	2.91	61.66	16292	6.98	104.66	30884
	20/95	7.63	77.97	25851	15.78	117.97	37795
360 d	W8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	W20	n. b.	89.34	n. b.	n. b.	120.88	n. b.
	W50	n. b.	73.63	n. b.	n. b.	134.66	n. b.
	23/50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	20/95	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 24: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M10F mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
				w/z = 0.35 ohne Verflüssiger			
				w/z = 0.20 mit Polycarboxylat			
7 d	W20	10.48	50.06	23206	16.87	84.72	32880
28 d	W8	8.75	61.72	25072	14.23	86.53	35129
	W20	7.54	66.41	24961	14.89	96.06	35152
	W50	6.70	68.47	23807	14.23	117.75	35937
	23/50	2.06	74.56	18231	4.80	102.47	31682
	20/95	3.67	65.38	24648	11.83	96.50	35142
90 d	W8	10.17	71.16	25162	18.32	109.63	37059
	W20	6.62	76.06	25832	12.56	111.44	37544
	W50	11.53	72.53	25072	6.53	132.25	37349
	23/50	3.75	69.59	14218	10.12	104.34	31869
	20/95	6.53	73.75	25711	16.80	119.28	37131
360 d	W8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	W20	n. b.	73.09	n. b.	n. b.	120.44	n. b.
	W50	n. b.	72.88	n. b.	n. b.	140.66	n. b.
	23/50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	20/95	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

**Tabelle A 25: Porengrößenverteilung und Technologische Eigenschaften des Zements W99M20F mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
				w/z = 0.35 ohne Verflüssiger			
				w/z = 0.20 mit Polycarboxylat			
7 d	W20	8.81	40.88	22521	14.59	79.56	34710
28 d	W20	n. b.	n. b.	25008	n. b.	n. b.	36522
90 d	W20	8.58	63.25	25756	11.42	105.88	38659
360 d	W20	6.40	74.72	26887	10.92	120.06	39304

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 26: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W99M ohne Zusatzmittel**

Probe		<b>P</b> [V.-%]	<b>LP</b> [V.-%]	<b>KP</b> [V.-%]	<b>GP</b> [V.-%]	<b>r</b> [μm]	<b>β<sub>BZ</sub></b> [MPa]	<b>β<sub>D</sub></b> [MPa]	<b>E</b> [MPa]
<b>w/z = 0.30</b>	<b>7 d</b>	28.06	4.11	14.90	9.06	0.0508	11.15	66.16	26037
	<b>28 d</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11.40	80.47	28380
	<b>90 d</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.46	95.59	30470
<b>w/z = 0.25</b>	<b>7 d</b>	26.13	4.42	15.03	6.68	0.0489	12.47	66.97	29507
	<b>28 d</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11.52	83.94	31674
	<b>90 d</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	10.29	99.84	33992

**Tabelle A 27: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M10G 0.35 (ohne Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	28.25	3.60	18.35	6.30	0.0708	9.70	49.94	23558
28 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.01	65.48	26890
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	6.12	68.77	27116
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.21	71.87	26183
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.41	74.26	20691
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	23713
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.22	70.28	26660
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.89	77.61	28017
	<b>W50</b>	26.91	3.87	13.46	9.58	0.0441	11.80	64.94	22668
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.71	61.76	19113
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	26195
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.79	64.91	23489
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.46	83.81	28344
	<b>W20</b>	21.47	4.24	8.70	8.53	0.0404	8.62	91.31	28286
	<b>W50</b>	25.90	3.08	7.54	15.28	0.0214	9.96	74.09	22945
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.91	64.25	17430
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	87.53	27376
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0.99	76.16	19094
540 d	<b>W8</b>	21.82	4.40	10.74	6.69	0.0548	5.52	82.40	28872
	<b>W20</b>	20.69	3.83	9.51	7.35	0.0465	10.06	84.98	28778
	<b>W50</b>	26.11	3.86	7.80	14.45	0.0244	12.33	71.98	24224
	<b>23/50</b>	27.38	3.72	17.11	6.55	0.0691	1.94	63.90	14580
	<b>20/95</b>	21.50	3.82	11.05	6.64	0.0506	3.16	91.91	27543

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 28: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M10G 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	21.18	4.13	9.92	7.13	0.0369	12.26	77.50	33068
28 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	16.28	87.36	34817
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	13.37	89.95	35203
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	12.80	116.55	37148
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.47	96.41	33948
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	36715
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	32886
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	15.82	94.95	36739
	<b>W20</b>	16.96	4.44	2.73	9.79	0.0281	13.60	112.45	37645
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.93	117.38	39169
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.65	101.60	33663
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	39175
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.69	71.44	32851
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	14.95	110.09	38820
	<b>W20</b>	16.33	4.14	0.76	11.42	0.0266	13.42	119.34	39168
	<b>W50</b>	11.71	2.41	0.97	8.33	0.0148	13.54	139.69	39985
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4.99	98.47	32332
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	16.40	134.84	41438
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.99	121.84	34631
540 d	<b>W8</b>	17.31	3.91	5.67	7.73	0.0309	12.92	119.81	39691
	<b>W20</b>	17.00	4.23	4.13	8.64	0.0299	13.92	117.85	39624
	<b>W50</b>	13.69	3.72	1.01	8.96	0.0197	14.51	132.71	40799
	<b>23/50</b>	20.79	4.35	9.03	7.41	0.0373	5.82	93.85	32078
	<b>20/95</b>	16.14	3.89	6.08	6.17	0.0323	5.21	135.63	42334

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 29: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M10F 0.35 (ohne Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	29.43	3.85	18.59	6.98	0.0678	8.78	49.98	23258
28 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.94	62.04	25610
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	10.28	67.49	26795
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.96	66.84	24825
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.32	74.47	20489
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	23910
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.49	70.36	27076
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.85	79.69	27223
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11.81	67.81	24582
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.36	64.78	18694
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	26226
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.46	66.84	24109
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	6.57	86.91	28175
	<b>W20</b>	20.30	4.44	8.52	7.34	0.0443	7.73	103.03	29329
	<b>W50</b>	27.00	3.68	7.43	15.89	0.0214	11.48	73.00	24513
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.85	67.50	15177
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4.24	101.38	27728
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0.08	68.88	17491
540 d	<b>W8</b>	21.25	4.62	9.95	6.68	0.0513	3.67	87.21	28817
	<b>W20</b>	19.73	3.99	8.98	6.77	0.0471	10.58	93.71	28847
	<b>W50</b>	26.53	3.81	7.76	14.96	0.0235	11.21	63.96	25547
	<b>23/50</b>	26.89	4.06	15.36	7.47	0.0677	2.10	65.60	12829
	<b>20/95</b>	20.51	3.19	10.04	7.28	0.0470	5.15	101.44	27413

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 30: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M10F 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	21.46	4.11	3.63	13.72	0.0362	10.87	74.66	32615
28 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	14.08	91.40	33062
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	12.52	91.62	34064
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	10.46	110.64	34748
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	6.00	105.14	28847
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	34128
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	14.37	95.01	34992
	<b>W20</b>	17.63	4.56	3.17	9.90	0.0285	12.07	104.16	36139
	<b>W50</b>	14.20	4.38	0.95	8.88	0.0211	7.15	121.85	36208
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.96	97.18	28667
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	35594
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.98	81.09	34520
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	13.09	107.28	37449
	<b>W20</b>	16.61	3.76	1.49	11.35	0.0258	13.16	110.56	37977
	<b>W50</b>	12.66	2.12	1.06	9.48	0.0142	14.05	127.47	37480
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.93	103.03	27118
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.93	123.53	37824
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.45	125.22	35335
540 d	<b>W8</b>	17.61	4.11	3.63	9.87	0.0287	13.34	113.83	36711
	<b>W20</b>	14.60	2.77	1.55	10.29	0.0253	13.77	105.92	38553
	<b>W50</b>	13.97	3.35	1.49	9.13	0.0166	14.21	118.79	38011
	<b>23/50</b>	19.41	4.25	7.79	7.37	0.0352	5.25	96.83	26665
	<b>20/95</b>	16.14	3.99	1.52	10.62	0.0257	4.19	117.84	37867

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 31: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M 0.35 (ohne Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	31.26	4.39	16.99	9.88	0.0533	10.40	54.91	25420
28 d	<b>W8</b>	27.99	4.46	15.83	7.70	0.0614	8.72	63.13	27393
	<b>W20</b>	25.75	3.13	14.58	8.05	0.0536	6.58	67.78	26648
	<b>W50</b>	25.23	4.37	10.72	10.13	0.0419	6.48	79.34	25920
	<b>23/50</b>	28.61	4.29	17.39	6.93	0.0651	2.68	72.30	19006
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	22205
90 d	<b>W8</b>	24.69	3.72	12.98	7.99	0.0515	7.92	72.50	27491
	<b>W20</b>	23.41	3.38	11.45	8.58	0.0422	6.73	82.38	27400
	<b>W50</b>	25.25	4.02	11.88	9.35	0.0407	11.98	76.54	25317
	<b>23/50</b>	27.09	3.84	16.52	6.74	0.0619	4.38	74.36	18046
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	26713
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.21	63.34	21988
360 d	<b>W8</b>	21.22	3.85	11.11	6.25	0.0538	5.19	85.10	28469
	<b>W20</b>	19.80	3.93	8.72	7.15	0.0427	7.57	94.49	29423
	<b>W50</b>	24.61	3.67	5.43	15.50	0.0198	11.37	83.06	25550
	<b>23/50</b>	25.26	3.18	14.91	7.18	0.0571	3.32	61.81	17810
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	27383
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.01	92.34	19815
540 d	<b>W8</b>	21.13	4.85	10.02	6.26	0.0514	5.56	99.06	29494
	<b>W20</b>	18.94	3.53	7.98	7.42	0.0400	5.74	96.19	29753
	<b>W50</b>	25.15	4.03	6.19	14.93	0.0211	10.82	74.48	25664
	<b>23/50</b>	26.75	4.78	15.97	6.00	0.0674	3.25	73.88	15494
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.90	87.53	25573

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt



**Tabelle A 32: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	23.78	5.71	9.78	8.29	0.0367	10.69	67.46	31051
28 d	<b>W8</b>	21.26	4.24	9.61	7.41	0.0359	13.31	71.34	32355
	<b>W20</b>	20.34	5.33	7.92	7.09	0.0355	15.50	94.14	34620
	<b>W50</b>	18.25	4.65	4.83	8.77	0.0305	5.69	100.89	34274
	<b>23/50</b>	24.21	4.93	11.41	7.87	0.0382	4.07	71.78	24974
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	29627
90 d	<b>W8</b>	19.06	4.09	8.13	6.84	0.0348	14.94	100.65	37121
	<b>W20</b>	18.68	4.90	6.97	6.81	0.0347	17.13	105.51	37587
	<b>W50</b>	14.45	4.16	1.23	9.06	0.0217	9.76	121.39	36658
	<b>23/50</b>	21.88	5.20	9.67	7.01	0.0387	7.00	97.34	29205
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	36388
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.55	87.03	29677
360 d	<b>W8</b>	17.76	4.54	4.62	8.60	0.0303	16.34	123.06	39280
	<b>W20</b>	15.82	3.95	2.29	9.57	0.0266	13.01	128.00	39486
	<b>W50</b>	13.11	3.43	0.87	8.81	0.0098	9.33	140.38	38036
	<b>23/50</b>	20.19	4.35	9.01	6.83	0.0360	4.60	104.28	26293
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.50	125.38	38541
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.22	90.09	31648
540 d	<b>W8</b>	18.35	4.56	6.10	7.69	0.0314	14.77	115.63	40104
	<b>W20</b>	15.82	3.76	1.87	10.19	0.0269	12.70	127.40	39772
	<b>W50</b>	14.34	4.19	1.38	8.76	0.0167	12.05	119.63	38027
	<b>23/50</b>	20.20	3.88	9.21	7.10	0.0367	5.15	92.06	24668
	<b>20/95</b>	15.73	3.90	1.48	10.35	0.0260	4.61	133.75	38714

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 33: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92F 0.35 (ohne Verflüssiger)**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
7 d	<b>W20</b>	28.08	3.35	14.87	9.86	0.0446	9.59	70.99	25067
28 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.74	81.95	26833
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4.22	84.05	27489
	<b>W50</b>	20.62	3.11	5.70	11.80	0.0236	6.57	97.85	26282
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.39	84.17	13744
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	19747
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7.26	88.78	28511
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.83	96.68	28124
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	13.43	93.70	26047
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.28	82.04	13178
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.02	61.00	20120
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5.70	94.56	28782
	<b>W20</b>	19.04	4.45	9.28	5.31	0.0453	6.09	98.29	28425
	<b>W50</b>	23.37	3.53	2.85	17.00	0.0136	9.58	88.59	25660
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.28	63.66	11115
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	26625
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0.89	74.63	19745
540 d	<b>W8</b>	19.75	4.44	11.59	3.72	0.0551	5.58	46.59	28886
	<b>W20</b>	17.58	3.62	8.30	5.67	0.0409	8.93	105.56	29526
	<b>W50</b>	23.55	3.68	2.89	16.97	0.0136	12.28	86.58	26365
	<b>23/50</b>	25.40	4.73	14.05	6.62	0.0633	1.92	75.53	10186
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.07	94.25	25038

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 34: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92F 0.20 (Polycarboxylat als Verflüssiger)**

Probe		P [V.-%]	LP [V.-%]	KP [V.-%]	GP [V.-%]	r [ $\mu\text{m}$ ]	$\beta_{\text{BZ}}$ [MPa]	$\beta_{\text{D}}$ [MPa]	E [MPa]
7 d	<b>W20</b>	25.35	4.97	1.99	18.40	0.0230	10.36	60.72	25736
28 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>W20</b>	22.34	3.92	1.43	16.99	0.0208	9.24	74.44	28227
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	27211
90 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>W20</b>	18.66	3.99	1.59	13.08	0.0239	10.11	82.81	31003
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.81	92.91	27094
360 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	115.19	n. b.
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>außen</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2.10	103.38	28399
540 d	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>20/95</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

 $\beta_{\text{BZ}}$  = Biegezugfestigkeit $\beta_{\text{D}}$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 35: Technologische Eigenschaften des Zements W92M10G mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
				w/z = 0.35 ohne Verflüssiger		w/z = 0.20 mit Polycarboxylat	
7 d	W20	9.80	46.48	22484	10.96	74.88	33801
28 d	W8	9.35	49.69	23292	11.97	92.09	35975
	W20	9.80	52.94	24487	16.11	100.09	36228
	W50	10.50	57.39	24768	12.43	118.25	36262
	23/50	2.88	53.69	n. b.	3.95	108.47	30811
	20/95	9.12	53.47	23906	8.48	107.09	36286
90 d	W8	7.56	63.09	25853	15.04	92.72	38848
	W20	9.72	66.58	25886	13.19	111.33	38153
	W50	10.72	64.06	23752	12.15	127.71	37655
	23/50	6.66	55.34	18419	n. b.	106.03	31779
	20/95	7.05	70.31	24885	13.95	112.25	38342
360 d	W8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	W20	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	134.00	n. b.
	W50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	130.94	n. b.
	23/50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	20/95	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 36: Technologische Eigenschaften des Zements W92M10F mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
				w/z = 0.35 ohne Verflüssiger			
				w/z = 0.20 mit Polycarboxylat			
7 d	W20	9.50	40.48	21947	11.74	68.97	32548
28 d	W8	12.64	49.28	24005	11.59	88.22	35228
	W20	9.55	54.59	23800	13.18	89.31	34438
	W50	8.77	62.59	23455	10.49	101.22	36316
	23/50	1.80	62.41	20039	6.51	99.94	29000
	20/95	10.11	63.06	25940	9.75	97.31	35190
90 d	W8	11.03	60.88	25593	17.18	97.75	37287
	W20	11.00	68.66	25443	12.01	108.78	36693
	W50	10.36	64.69	23254	8.47	121.47	37768
	23/50	8.10	56.75	18939	7.50	105.81	30312
	20/95	3.64	74.94	27178	13.06	114.78	37597
360 d	W8	11.39	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	W20	5.49	77.50	26914	10.91	124.78	38272
	W50	n. b.	67.50	23558	11.92	140.97	39774
	23/50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	20/95	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

**Tabelle A 37: Technologische Eigenschaften des Zements W99M20F mit Quarzgrieß statt Klinkergrieß**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
				w/z = 0.35 ohne Verflüssiger			
				w/z = 0.20 mit Polycarboxylat			
7 d	W20	8.83	33.38	20296	12.41	78.53	33596
28 d	W20	n. b.	n. b.	23416	n. b.	n. b.	36274
90 d	W20	9.79	61.94	25046	14.21	108.69	38139
360 d	W20	7.65	73.38	26601	7.70	123.53	39450

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 38: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M mit unterschiedlichen w/z-Werten ohne Zusatzmittel bei Lagerung W20**

Probe		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
w/z = 0.35	7 d	31.26	4.39	16.99	9.88	0.0533	10.40	54.91	25420
	28 d	25.75	3.13	14.58	8.05	0.0536	6.58	67.78	26648
	90 d	23.41	3.38	11.45	8.58	0.0422	6.73	82.38	27400
w/z = 0.30	7 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	25936
	28 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11.21	75.13	27762
	90 d	22.16	4.42	10.14	7.60	0.0428	10.16	89.38	29734
w/z = 0.25	7 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	27397
	28 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11.65	82.94	29387
	90 d	20.49	4.08	10.47	5.94	0.0423	8.40	89.06	30978

**Tabelle A 39: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M mit verschiedenen Polycarboxylatdosierungen (w/z = 0.25) bei Lagerung W20**

Zusatz- mittel		P	LP	KP	GP	r	$\beta_{BZ}$	$\beta_D$	E
		[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[V.-%]	[ $\mu\text{m}$ ]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1.0 %	7 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	29570
	28 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	32057
	90 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9.81	102.39	33292
0.25 %	7 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	28781
	28 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	10.84	95.09	31114
	90 d	18.83	4.00	10.33	4.50	0.0472	12.41	106.59	32983
ohne	7 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	27397
	28 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11.65	82.94	29387
	90 d	20.49	4.08	10.47	5.94	0.0423	8.40	89.06	30978

P = Gesamtporosität

 $\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

LP = Luftporengehalt

 $\beta_D$  = Druckfestigkeit

KP = Kapillarporengehalt

E = dyn. E-Modul

GP = Gelporengehalt

n. b. = nicht bestimmt

r = mittlerer Porenradius

**Tabelle A 40: Porengrößenverteilung und technologische Eigenschaften des Zements W92M mit verschiedenen Polycarboxylatdosierungen (w/z = 0.35) bei Lagerung W20**

Zusatz- mittel	P [V.-%]	LP [V.-%]	KP [V.-%]	GP [V.-%]	r [μm]	β <sub>BZ</sub> [MPa]	β <sub>D</sub> [MPa]	E [MPa]	
1.0 %	7 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	25595
	28 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	10.44	94.41	28546
	90 d	18.53	3.88	4.71	9.94	0.0292	15.46	107.54	29584
0.50 %	7 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	25308
	28 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.26	100.92	26986
	90 d	17.80	3.15	8.02	6.63	0.0347	12.28	107.83	28643
0.25 %	7 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	22511
	28 d	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11.46	67.44	24825
	90 d	22.67	4.07	11.92	6.68	0.0466	13.77	80.66	26726
ohne	7 d	31.26	4.39	16.99	9.88	0.0533	10.40	54.91	25420
	28 d	25.75	3.13	14.58	8.05	0.0536	6.58	67.78	26648
	90 d	23.41	3.38	11.45	8.58	0.0422	6.73	82.38	27400

P = Gesamtporosität

LP = Luftporengehalt

KP = Kapillarporengehalt

GP = Gelporengehalt

r = mittlerer Porenradius

β<sub>BZ</sub> = Biegezugfestigkeit

β<sub>D</sub> = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 41: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 2300 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.35 ohne Zusatzmittel**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		L85G 0.35			L92G 0.35			L99G 0.35		
7 d	W20	6.1	24.3	16700	3.6	13.5	17100	4.1	11.6	17200
28 d	W8	9.2	47.7	23500	5.9	21.3	26500	6.7	31.9	21500
	W20	12.4	58.6	23400	8.7	59.2	25400	10.7	56.3	25800
	W50	10.5	63.7	23600	11.1	75.3	26500	12.7	74.5	26900
	23/50	9.2	39.6	17900	8.9	26.0	22500	10.8	40.8	22300
90 d	W8	n. b.	n. b.	25400	n. b.	n. b.	26400	n. b.	n. b.	27600
	W20	n. b.	n. b.	25900	n. b.	n. b.	29600	n. b.	n. b.	29000
	W50	n. b.	n. b.	23100	n. b.	n. b.	26200	n. b.	n. b.	26500
	23/50	n. b.	n. b.	19800	n. b.	n. b.	13800	n. b.	n. b.	16300
180 d	W8	n. b.	n. b.	29300	n. b.	n. b.	30900	n. b.	n. b.	30500
	W20	n. b.	n. b.	27200	n. b.	n. b.	30300	n. b.	n. b.	29700
	W50	n. b.	n. b.	22900	n. b.	n. b.	26400	n. b.	n. b.	25600
	23/50	n. b.	n. b.	20500	n. b.	n. b.	12200	n. b.	n. b.	15100
360 d	W8	n. b.	n. b.	30300	n. b.	n. b.	31300	n. b.	n. b.	30600
	W20	n. b.	n. b.	28100	n. b.	n. b.	30900	n. b.	n. b.	30500
	W50	n. b.	n. b.	24700	n. b.	n. b.	27700	n. b.	n. b.	26800
	23/50	n. b.	n. b.	21500	n. b.	n. b.	12600	n. b.	n. b.	15600
540 d	W8	n. b.	n. b.	30600	n. b.	n. b.	31600	n. b.	n. b.	31100
	W20	n. b.	n. b.	28600	n. b.	n. b.	31700	n. b.	n. b.	30700
	W50	n. b.	n. b.	25800	n. b.	n. b.	28400	n. b.	n. b.	27700
	23/50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt



**Tabelle A 42: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 2300 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.20 mit Polycarboxylat**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		<b>L85G 0.20</b>			<b>L92G 0.20</b>			<b>L99G 0.20</b>		
<b>7 d</b>	<b>W20</b>	14.6	95.7	34000	13.9	70.2	34600	14.7	69.1	36000
<b>28 d</b>	<b>W8</b>	13.6	117.6	41300	12.4	103.4	37800	13.3	94.5	37800
	<b>W20</b>	14.8	128.6	40800	16.9	113.4	41000	13.6	119.5	39800
	<b>W50</b>	12.3	137.1	41500	16.6	120.4	43300	17.7	123.0	40900
	<b>23/50</b>	14.2	121.0	36000	15.9	114.1	35600	17.7	106.3	35900
<b>90 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	43100	n. b.	n. b.	40500	n. b.	n. b.	40500
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	43000	n. b.	n. b.	42500	n. b.	n. b.	42800
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	41900	n. b.	n. b.	43000	n. b.	n. b.	39800
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	36600	n. b.	n. b.	35300	n. b.	n. b.	36000
<b>180 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	45700	n. b.	n. b.	44100	n. b.	n. b.	43500
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	44100	n. b.	n. b.	43300	n. b.	n. b.	43200
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	41900	n. b.	n. b.	42600	n. b.	n. b.	39700
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	37200	n. b.	n. b.	35700	n. b.	n. b.	36300
<b>360 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	46000	n. b.	n. b.	44100	n. b.	n. b.	43700
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	45200	n. b.	n. b.	44900	n. b.	n. b.	43900
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	44800	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	41000
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	37900	n. b.	n. b.	36200	n. b.	n. b.	37300
<b>540 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	45500	n. b.	n. b.	44800	n. b.	n. b.	44700
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	45700	n. b.	n. b.	44000	n. b.	n. b.	44800
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	45900	n. b.	n. b.	44800	n. b.	n. b.	42700
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 43: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.35 ohne Zusatzmittel**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		L85M 0.35			L92M 0.35			L99M 0.35		
7 d	W20	8.2	37.7	23000	11.1	56.4	24700	13.0	68.5	24900
28 d	W8	10.5	61.3	24100	6.6	77.2	27900	6.3	85.6	27700
	W20	10.3	66.3	24700	6.8	93.4	28800	6.0	89.5	28600
	W50	13.3	75.5	25300	13.2	82.4	27000	12.6	94.3	26900
	23/50	8.4	56.7	18900	11.5	77.0	22700	8.2	79.1	23300
90 d	W8	n. b.	n. b.	27900	n. b.	n. b.	29300	n. b.	n. b.	27500
	W20	n. b.	n. b.	27800	n. b.	n. b.	29400	n. b.	n. b.	28900
	W50	n. b.	n. b.	23600	n. b.	n. b.	26100	n. b.	n. b.	25400
	23/50	n. b.	n. b.	20300	n. b.	n. b.	23400	n. b.	n. b.	23900
180 d	W8	n. b.	n. b.	29100	n. b.	n. b.	31600	n. b.	n. b.	30600
	W20	n. b.	n. b.	27500	n. b.	n. b.	30200	n. b.	n. b.	30000
	W50	n. b.	n. b.	23900	n. b.	n. b.	25800	n. b.	n. b.	25000
	23/50	n. b.	n. b.	20900	n. b.	n. b.	24500	n. b.	n. b.	20800
360 d	W8	n. b.	n. b.	30100	n. b.	n. b.	32200	n. b.	n. b.	30600
	W20	n. b.	n. b.	28400	n. b.	n. b.	30900	n. b.	n. b.	29700
	W50	n. b.	n. b.	26000	n. b.	n. b.	27200	n. b.	n. b.	26300
	23/50	n. b.	n. b.	23900	n. b.	n. b.	24900	n. b.	n. b.	20800
540 d	W8	n. b.	n. b.	30300	n. b.	n. b.	32200	n. b.	n. b.	31000
	W20	n. b.	n. b.	29800	n. b.	n. b.	30500	n. b.	n. b.	30600
	W50	n. b.	n. b.	27100	n. b.	n. b.	28500	n. b.	n. b.	27400
	23/50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 44: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.20 mit Polycarboxylat**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		L85M 0.20			L92M 0.20			L99M 0.20		
7 d	W20	18.5	108.6	40400	20.5	135.5	43500	20.1	130.5	44000
28 d	W8	9.3	123.0	43400	13.7	155.7	44800	15.9	156.9	44200
	W20	10.2	136.4	44600	15.8	162.5	45500	15.1	150.8	44600
	W50	10.7	149.9	42400	18.9	152.8	47800	11.9	155.9	44100
	23/50	16.0	143.4	41200	15.2	162.2	43000	11.7	156.5	40300
90 d	W8	n. b.	n. b.	45000	n. b.	n. b.	45400	n. b.	n. b.	46100
	W20	n. b.	n. b.	47200	n. b.	n. b.	46000	n. b.	n. b.	46100
	W50	n. b.	n. b.	42300	n. b.	n. b.	47200	n. b.	n. b.	43600
	23/50	n. b.	n. b.	41900	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	39400
180 d	W8	n. b.	n. b.	44800	n. b.	n. b.	47500	n. b.	n. b.	48100
	W20	n. b.	n. b.	47700	n. b.	n. b.	46800	n. b.	n. b.	46000
	W50	n. b.	n. b.	42600	n. b.	n. b.	47400	n. b.	n. b.	44000
	23/50	n. b.	n. b.	42000	n. b.	n. b.	40700	n. b.	n. b.	39400
360 d	W8	n. b.	n. b.	44800	n. b.	n. b.	46900	n. b.	n. b.	48100
	W20	n. b.	n. b.	48100	n. b.	n. b.	47900	n. b.	n. b.	47700
	W50	n. b.	n. b.	44700	n. b.	n. b.	49700	n. b.	n. b.	45500
	23/50	n. b.	n. b.	41400	n. b.	n. b.	40000	n. b.	n. b.	39600
540 d	W8	n. b.	n. b.	44800	n. b.	n. b.	47500	n. b.	n. b.	48500
	W20	n. b.	n. b.	49700	n. b.	n. b.	47300	n. b.	n. b.	47100
	W50	n. b.	n. b.	45400	n. b.	n. b.	49600	n. b.	n. b.	46400
	23/50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 45: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.20 mit Ligninsulfonat**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		L85M 0.20A			L92M 0.20A			L99M 0.20A		
7 d	W20	-	-	-	17.5	113.6	41900	17.6	116.6	41200
28 d	W8	-	-	-	12.3	135.4	43700	15.2	127.8	43300
	W20	-	-	-	15.8	133.7	44800	17.2	132.6	43300
	W50	-	-	-	15.4	148.4	46300	19.0	149.1	45100
	23/50	-	-	-	13.5	154.9	39100	12.6	156.9	38700
90 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	45700	n. b.	n. b.	44400
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	46500	n. b.	n. b.	43700
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	45600	n. b.	n. b.	44400
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	37600	n. b.	n. b.	38000
180 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	47800	n. b.	n. b.	47300
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	46500	n. b.	n. b.	44900
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	45600	n. b.	n. b.	43500
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	38700	n. b.	n. b.	38700
360 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	47400	n. b.	n. b.	46900
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	47700	n. b.	n. b.	46900
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	47600	n. b.	n. b.	46700
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	38700	n. b.	n. b.	38700
540 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	46900	n. b.	n. b.	46300
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	47700	n. b.	n. b.	46200
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	48300	n. b.	n. b.	46200
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 46: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.20 mit Melaminsulfonat**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		L85M 0.20M			L92M 0.20M			L99M 0.20M		
7 d	W20	-	-	-	17.3	114.6	40625	19.6	125.5	41400
28 d	W8	-	-	-	12.0	129.3	42300	11.8	135.0	44900
	W20	-	-	-	14.3	133.7	45700	13.1	146.0	43900
	W50	-	-	-	15.8	113.1	46000	13.5	167.0	45800
	23/50	-	-	-	10.2	145.4	38300	12.0	177.0	37600
90 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	45100	n. b.	n. b.	45800
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	45900	n. b.	n. b.	45700
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	44900	n. b.	n. b.	45000
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	38400	n. b.	n. b.	37900
180 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	47400	n. b.	n. b.	49700
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	46800	n. b.	n. b.	46200
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	44900	n. b.	n. b.	45000
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	38000	n. b.	n. b.	37900
360 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	46900	n. b.	n. b.	49800
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	47300	n. b.	n. b.	48300
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	46900	n. b.	n. b.	46900
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	38700	n. b.	n. b.	38500
540 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	47000	n. b.	n. b.	49500
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	47900	n. b.	n. b.	47400
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	47900	n. b.	n. b.	47800
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 47: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.20 mit Naphthalinsulfonat**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		<b>L85M 0.20W</b>			<b>L92M 0.20W</b>			<b>L99M 0.20W</b>		
<b>7 d</b>	<b>W20</b>	-	-	-	16.8	115.5	40300	15.2	116.7	40100
<b>28 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	12.6	130.3	41400	13.7	138.0	41600
	<b>W20</b>	-	-	-	13.2	109.5	43100	13.7	153.4	n. b.
	<b>W50</b>	-	-	-	17.8	135.5	45300	13.9	127.8	43400
	<b>23/50</b>	-	-	-	12.3	113.1	36800	15.1	156.1	39500
<b>90 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	43300	n. b.	n. b.	41600
	<b>W20</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	45000	n. b.	n. b.	44300
	<b>W50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	45900	n. b.	n. b.	43000
	<b>23/50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	36500	n. b.	n. b.	38400
<b>180 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46000	n. b.	n. b.	45400
	<b>W20</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	45900	n. b.	n. b.	45300
	<b>W50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	45200	n. b.	n. b.	43300
	<b>23/50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	36900	n. b.	n. b.	39200
<b>360 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46300	n. b.	n. b.	44700
	<b>W20</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46900	n. b.	n. b.	46100
	<b>W50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	47700	n. b.	n. b.	45600
	<b>23/50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	36200	n. b.	n. b.	38700
<b>540 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46000	n. b.	n. b.	45300
	<b>W20</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46500	n. b.	n. b.	46400
	<b>W50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	47800	n. b.	n. b.	45800
	<b>23/50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 48: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm<sup>2</sup>/g und 10 M.-% Klinker der Korngröße 90-125 µm sowie w/z = 0.35 ohne Zusatzmittel**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		L85M10F 0.35			L92M10F 0.35			L99M10F 0.35		
7 d	W20	-	-	-	9.8	48.7	22800	11.7	61.0	23900
28 d	W8	-	-	-	7.7	72.4	26800	8.9	75.9	26200
	W20	-	-	-	9.8	54.6	25000	8.0	84.3	27800
	W50	-	-	-	15.2	67.8	24800	13.8	81.8	26500
	23/50	-	-	-	10.5	48.6	20500	7.6	71.0	22200
90 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	27200	n. b.	n. b.	29100
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	26500	n. b.	n. b.	29300
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	25300	n. b.	n. b.	25600
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	21900	n. b.	n. b.	23500
180 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	31700	n. b.	n. b.	30600
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	27300	n. b.	n. b.	29900
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	24700	n. b.	n. b.	25300
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	23300	n. b.	n. b.	23100
360 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	32300	n. b.	n. b.	31000
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	28500	n. b.	n. b.	30300
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	26200	n. b.	n. b.	27000
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	23800	n. b.	n. b.	22700
540 d	W8	-	-	-	n. b.	n. b.	32300	n. b.	n. b.	31300
	W20	-	-	-	n. b.	n. b.	28100	n. b.	n. b.	30200
	W50	-	-	-	n. b.	n. b.	26600	n. b.	n. b.	27600
	23/50	-	-	-	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 49: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 3200 cm<sup>2</sup>/g und 10 M.-% Klinker der Korngröße 90-125 µm sowie w/z = 0.20 mit Polycarboxylat**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		<b>L85M10F 0.20</b>			<b>L92M10F 0.20</b>			<b>L99M10F 0.20</b>		
<b>7 d</b>	<b>W20</b>	-	-	-	20.7	116.9	42300	16.1	129.4	43000
<b>28 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	14.4	134.3	42600	14.4	132.4	43700
	<b>W20</b>	-	-	-	17.0	102.1	44800	16.8	147.1	43300
	<b>W50</b>	-	-	-	17.0	121.6	45400	13.8	144.6	43500
	<b>23/50</b>	-	-	-	16.4	142.3	39900	17.4	139.6	38200
<b>90 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	43900	n. b.	n. b.	44600
	<b>W20</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46300	n. b.	n. b.	44200
	<b>W50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	45000	n. b.	n. b.	42700
	<b>23/50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	39300	n. b.	n. b.	37300
<b>180 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46600	n. b.	n. b.	46300
	<b>W20</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46700	n. b.	n. b.	0
	<b>W50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	45100	n. b.	n. b.	43000
	<b>23/50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	39400	n. b.	n. b.	37000
<b>360 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46000	n. b.	n. b.	46700
	<b>W20</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	48000	n. b.	n. b.	46800
	<b>W50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46900	n. b.	n. b.	45200
	<b>23/50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	40100	n. b.	n. b.	37000
<b>540 d</b>	<b>W8</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	46800	n. b.	n. b.	46800
	<b>W20</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	48000	n. b.	n. b.	46300
	<b>W50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	47600	n. b.	n. b.	45100
	<b>23/50</b>	-	-	-	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt



**Tabelle A 50: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 4100 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.35 ohne Zusatzmittel**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		<b>L85F 0.35</b>			<b>L92F 0.35</b>			<b>L99F 0.35</b>		
<b>7 d</b>	<b>W20</b>	8.7	42.2	21400	11.2	58.0	23200	11.6	71.7	26100
<b>28 d</b>	<b>W8</b>	5.3	63.8	25000	10.8	70.8	27700	6.3	85.5	28000
	<b>W20</b>	10.4	81.1	25400	12.5	92.0	28100	5.4	101.7	29100
	<b>W50</b>	14.6	80.2	25800	9.4	82.6	26400	13.8	89.1	27000
	<b>23/50</b>	8.2	61.5	19300	14.0	77.5	22000	7.4	23.6	23400
<b>90 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	28300	n. b.	n. b.	29800	n. b.	n. b.	29500
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	27500	n. b.	n. b.	30000	n. b.	n. b.	26500
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	24800	n. b.	n. b.	23900	n. b.	n. b.	25600
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	20900	n. b.	n. b.	23300	n. b.	n. b.	23300
<b>180 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	29900	n. b.	n. b.	31900	n. b.	n. b.	29300
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	27800	n. b.	n. b.	30200	n. b.	n. b.	29600
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	25300	n. b.	n. b.	22800	n. b.	n. b.	25300
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	20900	n. b.	n. b.	23400	n. b.	n. b.	22500
<b>360 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	31800	n. b.	n. b.	32300	n. b.	n. b.	30100
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	28500	n. b.	n. b.	30800	n. b.	n. b.	30800
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	26800	n. b.	n. b.	24000	n. b.	n. b.	26600
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	22900	n. b.	n. b.	23600	n. b.	n. b.	22500
<b>540 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	31500	n. b.	n. b.	32900	n. b.	n. b.	31700
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	29800	n. b.	n. b.	30800	n. b.	n. b.	31000
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	27500	n. b.	n. b.	25100	n. b.	n. b.	27300
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 51: Technologische Eigenschaften der Laborzemente mit 4100 cm<sup>2</sup>/g und w/z = 0.20 mit Polycarboxylat**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		<b>L85F 0.20</b>			<b>L92F 0.20</b>			<b>L99F 0.20</b>		
<b>7 d</b>	<b>W20</b>	15.1	100.1	41100	20.8	139.6	44100	25.1	141.9	44800
<b>28 d</b>	<b>W8</b>	12.5	123.6	43700	15.3	137.1	46000	17.8	153.5	46100
	<b>W20</b>	13.2	135.6	45200	17.0	158.7	46300	21.6	165.9	47700
	<b>W50</b>	19.1	160.8	45100	13.2	151.5	47400	12.6	152.6	46500
	<b>23/50</b>	17.8	142.0	39900	14.0	141.1	40700	15.3	158.3	41700
<b>90 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	45900	n. b.	n. b.	48000	n. b.	n. b.	46500
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	47100	n. b.	n. b.	48300	n. b.	n. b.	47300
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	43800	n. b.	n. b.	43900	n. b.	n. b.	43800
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	39300	n. b.	n. b.	40100	n. b.	n. b.	41700
<b>180 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	47600	n. b.	n. b.	49000	n. b.	n. b.	46600
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	48500	n. b.	n. b.	48200	n. b.	n. b.	47800
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	44100	n. b.	n. b.	43200	n. b.	n. b.	44800
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	39300	n. b.	n. b.	40400	n. b.	n. b.	40600
<b>360 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	48000	n. b.	n. b.	49100	n. b.	n. b.	48500
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	49000	n. b.	n. b.	49500	n. b.	n. b.	49200
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	46900	n. b.	n. b.	45600	n. b.	n. b.	45200
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	40100	n. b.	n. b.	40200	n. b.	n. b.	40900
<b>540 d</b>	<b>W8</b>	n. b.	n. b.	48400	n. b.	n. b.	49300	n. b.	n. b.	48900
	<b>W20</b>	n. b.	n. b.	49600	n. b.	n. b.	49600	n. b.	n. b.	49500
	<b>W50</b>	n. b.	n. b.	47400	n. b.	n. b.	45700	n. b.	n. b.	46600
	<b>23/50</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 52: Ergebnisse der Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 der Werkzemente mit Normsteife**

	Dehnungsmaß [mm]	
	KSt 99	KSt 92
F (CEM I 42.5 R)	1.50	1.30
M (CEM I 32.5 R)	0.50	0.23
M + 10 M.-% Klinker 90-125 µm	0.55	0.51
M + 20 M.-% Klinker 90-125 µm	0.63	1.39
M + 10 M.-% Klinker 125-250 µm	1.25	1.57

**Tabelle A 53: Ergebnisse der Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 der Werkzemente mit w/z = 0.35 bzw. 0.20 (bei w/z = 0.20 mit Polycarboxylat)**

	Dehnungsmaß [mm]			
	W99		W92	
	w/z = 0.20	w/z = 0.35	w/z = 0.20	w/z = 0.35
F (CEM I 42.5 R)	1.13	1.03	0.97	0.88
M (CEM I 32.5 R)	0.60	1.33	1.60	-0.16
M + 10 M.-% Klinker 90-125 µm	2.04	1.43	1.80	2.35
M + 20 M.-% Klinker 90-125 µm	2.51	3.28	3.97	1.84
M + 10 M.-% Klinker 125-250 µm	1.20	0.75	1.73	1.26

**Tabelle A 54: Ergebnisse der Raumbeständigkeitsprüfung nach DIN EN 196-3 der Laborzemente mit w/z = 0.20 bzw. 0.35 (bei w/z = 0.20 mit Polycarboxylat)**

	Dehnungsmaß [mm]					
	L99		L92		L85	
	w/z = 0.20	w/z = 0.35	w/z = 0.20	w/z = 0.35	w/z = 0.20	w/z = 0.35
4100 cm <sup>2</sup> /g (F)	0.29	1.36	0.52	1.20	0.52	1.21
3200 cm <sup>2</sup> /g (M)	0.29	0.18	1.73	0.96	1.24	1.21
M10F*	1.49	1.08	0.70	1.54	n. b.	n. b.
2300 cm <sup>2</sup> /g (G)	1.22	17.01	3.00	16.25	1.08	4.55

\*M10F = Zement mit 3200 cm<sup>2</sup>/g + 10 M.-% Klinker 90 - 125 µm

**Tabelle A 55: Dehnungsmaße der Werkszemente mit  $w/z = 0.35$  bzw.  $0.20$  (bei  $w/z = 0.20$  mit Polycarboxylat) nach Autoklavbehandlung sofort nach dem Entschalen**

	Dehnungsmaß [mm]			
	W99		W92	
	w/z = 0.20	w/z = 0.35	w/z = 0.20	w/z = 0.35
<b>F (CEM I 42.5 R)</b>	1.30	n. b.	1.44	n. b.
<b>M (CEM I 32.5 R)</b>	0.79	n. b.	1.24	n. b.
<b>M + 10 M.-% Klinker 90-125 <math>\mu\text{m}</math></b>	1.09	n. b.	1.54	n. b.
<b>M + 20 M.-% Klinker 90-125 <math>\mu\text{m}</math></b>	1.50	n. b.	2.02	n. b.
<b>M + 10 M.-% Klinker 125-250 <math>\mu\text{m}</math></b>	1.11	1.30	1.59	1.53
<b>M mit Ligninsulfonat</b>	2.98*	n. b.	8.72*	n. b.

\* mit Ligninsulfonat anstelle von Polycarboxylat hergestellt

**Tabelle A 56: Dehnungsmaße der Werkszemente mit  $w/z = 0.35$  bzw.  $0.20$  (bei  $w/z = 0.20$  mit Polycarboxylat) nach Autoklavbehandlung 90 d nach Herstellung**

	Dehnungsmaß [mm]			
	W99		W92	
	w/z = 0.20	w/z = 0.35	w/z = 0.20	w/z = 0.35
<b>F (CEM I 42.5 R)</b>	0.28	n. b.	0.14	n. b.
<b>M (CEM I 32.5 R)</b>	0.28	n. b.	0.15	n. b.
<b>M + 10 M.-% Klinker 90-125 <math>\mu\text{m}</math></b>	0.46	n. b.	0.43	n. b.
<b>M + 20 M.-% Klinker 90-125 <math>\mu\text{m}</math></b>	0.56	n. b.	0.68	n. b.
<b>M + 10 M.-% Klinker 125-250 <math>\mu\text{m}</math></b>	0.62	0.37	0.52	-1.28
<b>M mit Ligninsulfonat</b>	-0.19*	n. b.	0.14*	n. b.

\* mit Ligninsulfonat anstelle von Polycarboxylat hergestellt

**Tabelle A 57: Dehnungsmaße der Werkszemente mit  $w/z = 0.35$  bzw.  $0.20$  (bei  $w/z = 0.20$  mit Polycarboxylat) nach Autoklavbehandlung 360 d nach Herstellung**

	Dehnungsmaß [mm]			
	W99		W92	
	w/z = 0.20	w/z = 0.35	w/z = 0.20	w/z = 0.35
<b>F (CEM I 42.5 R)</b>	n. b.	n. b.	-0.02	n. b.
<b>M (CEM I 32.5 R)</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
<b>M + 10 M.-% Klinker 90-125 <math>\mu\text{m}</math></b>	n. b.	n. b.	0.29	n. b.
<b>M + 20 M.-% Klinker 90-125 <math>\mu\text{m}</math></b>	n. b.	n. b.	0.57	n. b.
<b>M + 10 M.-% Klinker 125-250 <math>\mu\text{m}</math></b>	n. b.	n. b.	0.14	0.32

**Tabelle A 58: Technologische Eigenschaften der Normmörtel aus Werkzement mit KSt 99**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		3200 cm <sup>2</sup> /g (L99M)			4100 cm <sup>2</sup> /g (L99F)		
7 d	W20	n. b.	n. b.	39571	n. b.	n. b.	40736
28 d	W20	n. b.	n. b.	41818	n. b.	n. b.	42725
90 d	W20	9.05	57.53	43066	8.40	62.22	44282
360 d	W20	8.83	63.88	44267	9.34	68.81	45608

**Tabelle A 59: Technologische Eigenschaften der Normmörtel aus Werkzement mit KSt 92**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		3200 cm <sup>2</sup> /g (L92M)			4100 cm <sup>2</sup> /g (L92F)		
7 d	W20	n. b.	n. b.	37715	n. b.	n. b.	37891
28 d	W20	n. b.	n. b.	40882	n. b.	n. b.	40365
90 d	W20	9.19	54.53	42798	7.91	63.44	42330
360 d	W20	8.49	64.06	44246	8.49	64.06	44229

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

**Tabelle A 60: Technologische Eigenschaften der Mörtel aus Werkszement mit KSt 92 mit unterschiedlichen w/z-Werten und Polycarboxylatdosierungen bei Lagerung W20**

Probe		$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]	$\beta_{BZ}$ [MPa]	$\beta_D$ [MPa]	E [MPa]
		<b>w/z = 0.40</b>			<b>w/z = 0.35</b>		
<b>0.0 %</b>	<b>7 d</b>	n. b.	n. b.	42614	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>28 d</b>	n. b.	n. b.	45216	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>90 d</b>	9.60	65.34	46812	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>360 d</b>	9.49	76.22	48776	n. b.	n. b.	n. b.
<b>0.5 %</b>	<b>7 d</b>	n. b.	n. b.	46076	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>28 d</b>	n. b.	n. b.	49777	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>90 d</b>	9.18	65.97	51349	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>360 d</b>	10.26	78.13	53045	n. b.	n. b.	n. b.
<b>2.0 %</b>	<b>7 d</b>	n. b.	n. b.	43117	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>28 d</b>	n. b.	n. b.	47365	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>90 d</b>	9.37	70.03	49582	n. b.	n. b.	n. b.
	<b>360 d</b>	9.83	79.78	51479	n. b.	n. b.	n. b.
<b>3.5 %</b>	<b>7 d</b>	n. b.	n. b.	38481	n. b.	n. b.	39839
	<b>28 d</b>	n. b.	n. b.	44278	n. b.	n. b.	43706
	<b>90 d</b>	9.02	60.38	46509	9.31	54.53	47288
	<b>360 d</b>	9.85	66.41	49005	11.32	77.41	49735
<b>7.0 %</b>	<b>7 d</b>	n. b.	n. b.	30280	n. b.	n. b.	32107
	<b>28 d</b>	n. b.	n. b.	38991	n. b.	n. b.	39540
	<b>90 d</b>	7.96	47.66	41768	8.19	46.75	42694
	<b>360 d</b>	8.56	62.31	43884	8.64	57.94	44016
<b>14.0 %</b>	<b>7 d</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	20942
	<b>28 d</b>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	29121
	<b>90 d</b>	n. b.	n. b.	n. b.	7,20	26,75	32759
	<b>360 d</b>	n. b.	n. b.	n. b.	8,39	38,41	35076

$\beta_{BZ}$  = Biegezugfestigkeit

$\beta_D$  = Druckfestigkeit

E = dyn. E-Modul

n. b. = nicht bestimmt

## Anhang B: Abbildungen

Die Abbildungen der Klinkermikroskopie zeigen Ausschnitte von ca. 127  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ . Dabei bedeuten die Buchstaben in den Abbildungen:

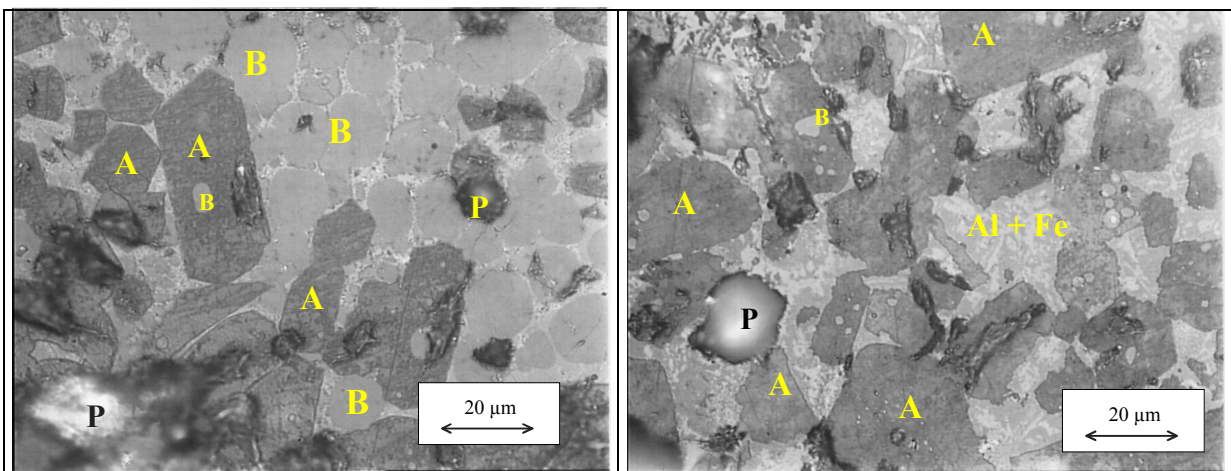
A: Alit (dunkle eckige Kristalle)

B: Belit (hellere rundliche Kristalle, teilweise lamelliert)

Al: Aluminat (dunkle Grundmasse)

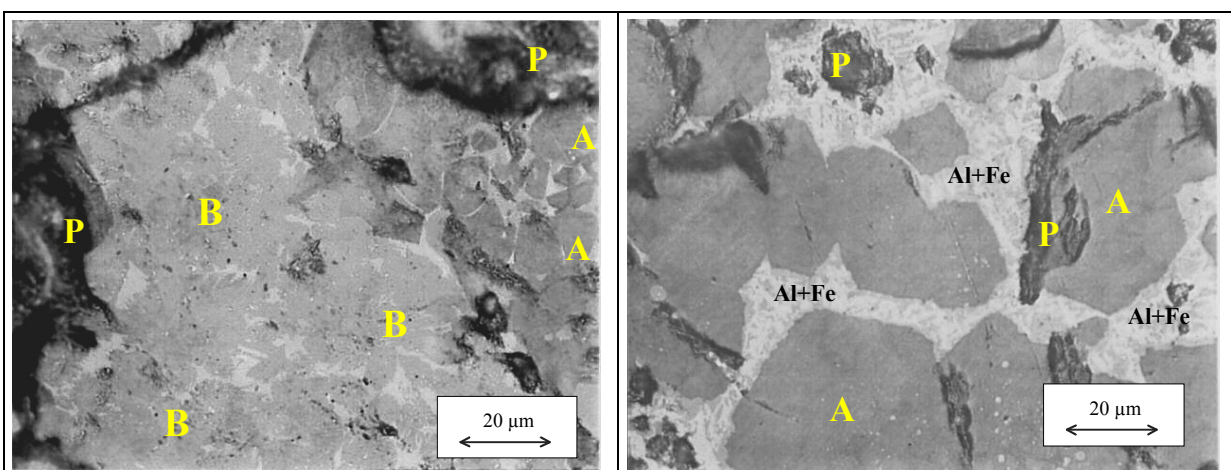
F: Ferrat (helle Grundmasse)

P: Poren



**Abbildung B 1: Klinker W92 mit Belitnest (linke Abbildung)**

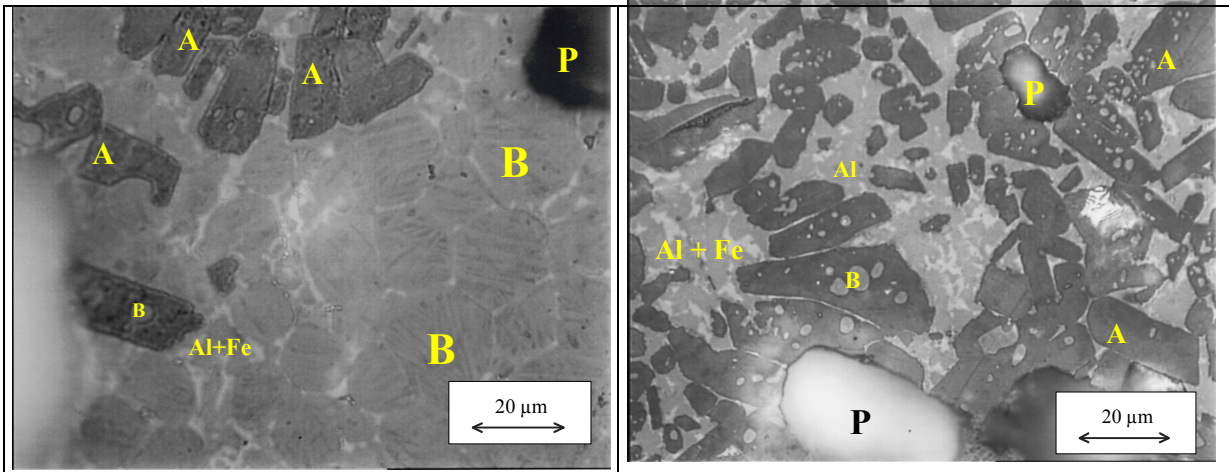
**Abbildung B 2: Klinker W92 mit differenzierter Grundmasse, Einschlüsse von Belit in Alit**



**Abbildung B 3: Klinker W99 mit Belit Nest (linke Abbildung)**

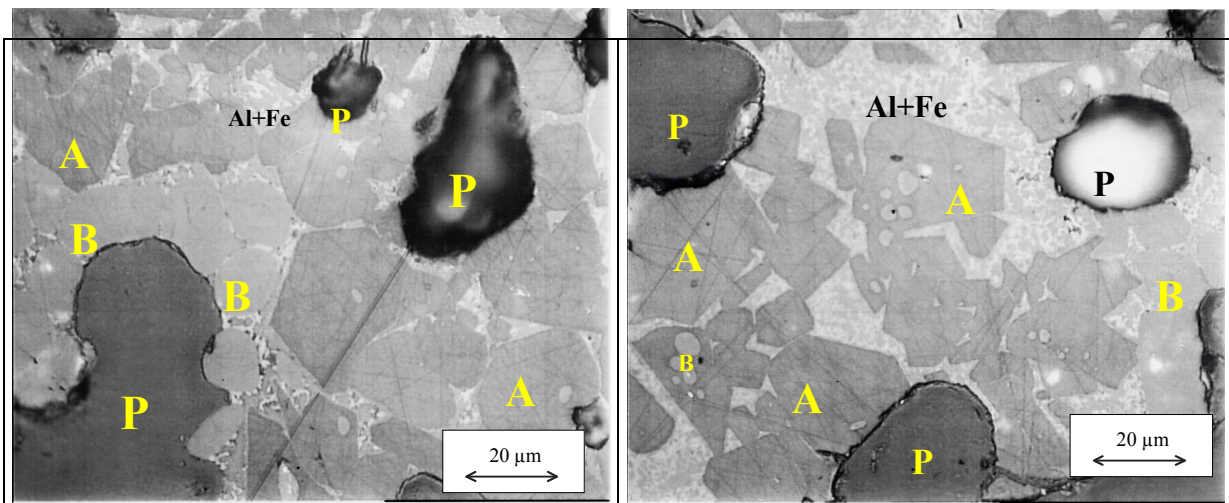
**Abbildung B 4: Klinker W99 mit fein verteilter Grundmasse**





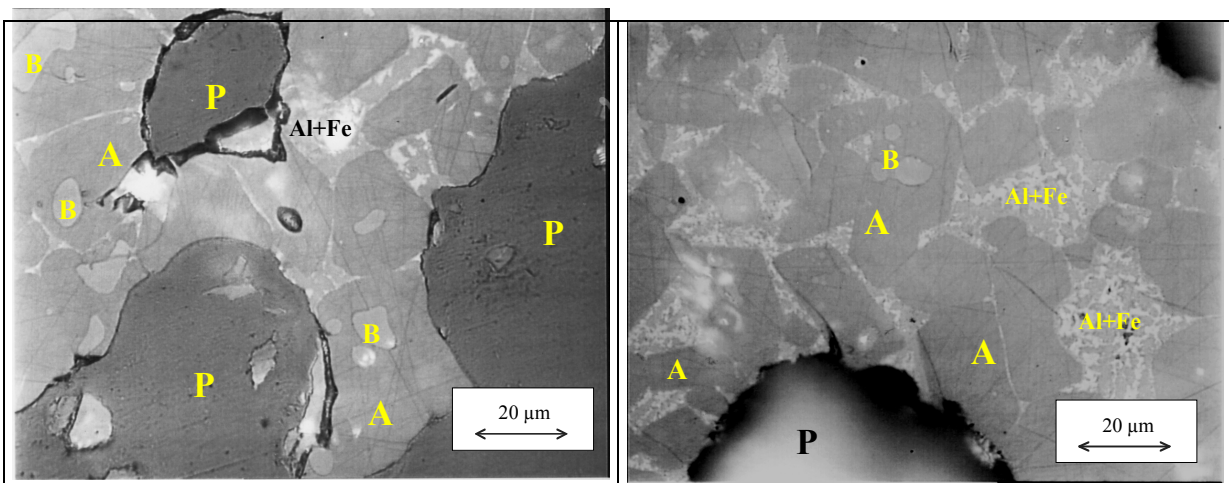
**Abbildung B 5: Klinker L85 mit Belitnest (linke Abbildung)**

**Abbildung B 6: Klinker L85**



**Abbildung B 7: Klinker L92 mit Belit am Porenrand (linke Abbildung)**

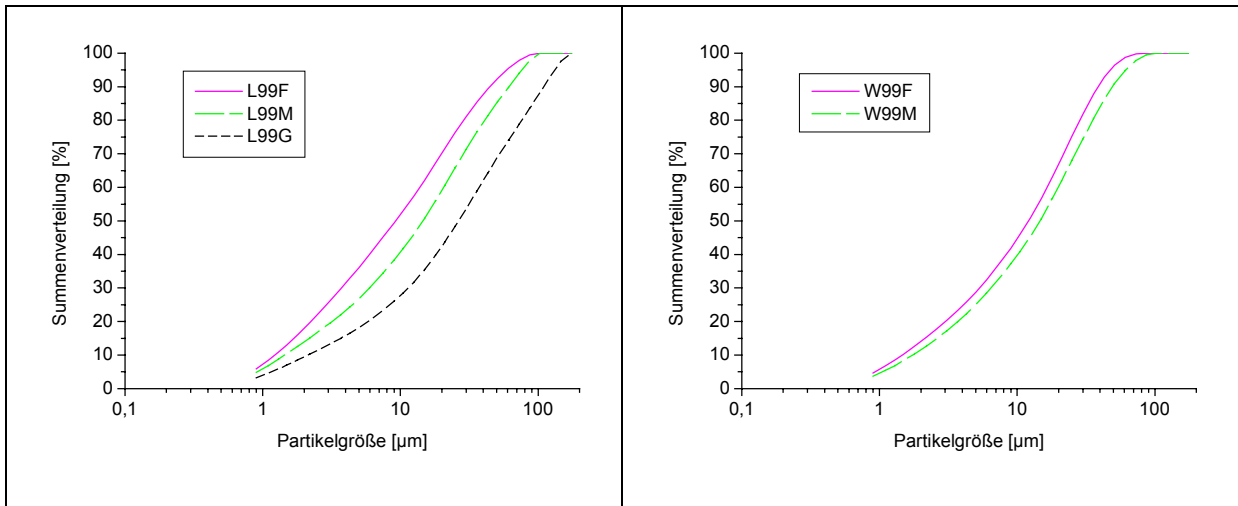
**Abbildung B 8: Klinker L92**



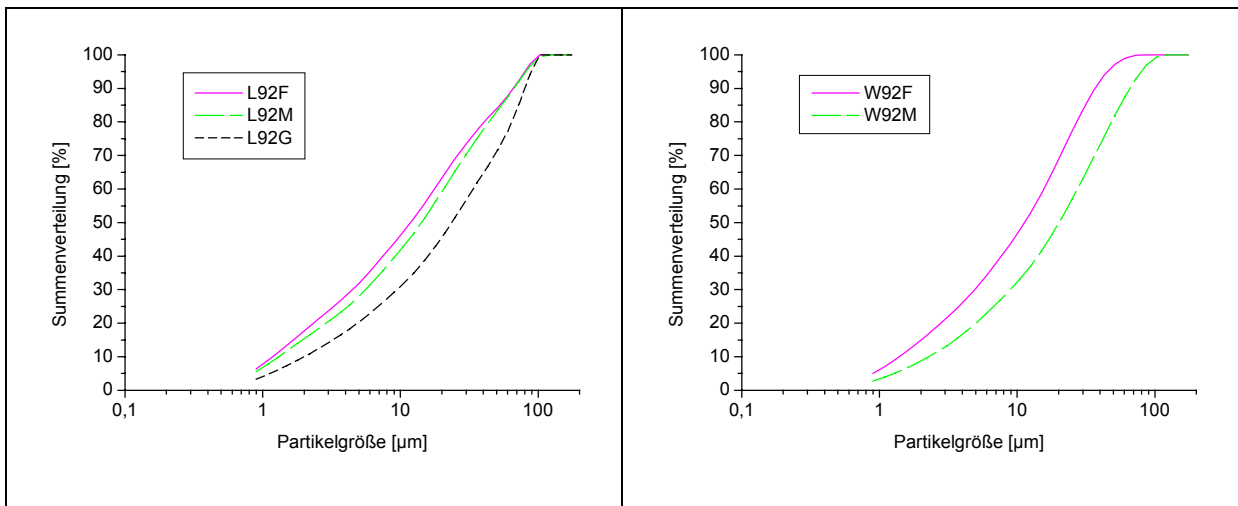
**Abbildung B 9: Klinker L99**

**Abbildung B 10: Klinker L99**

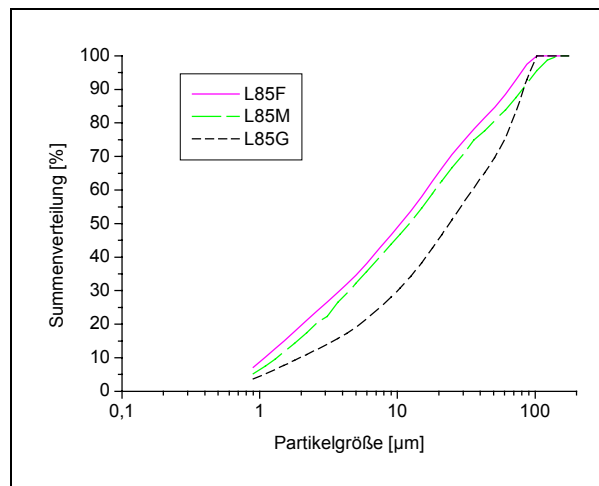




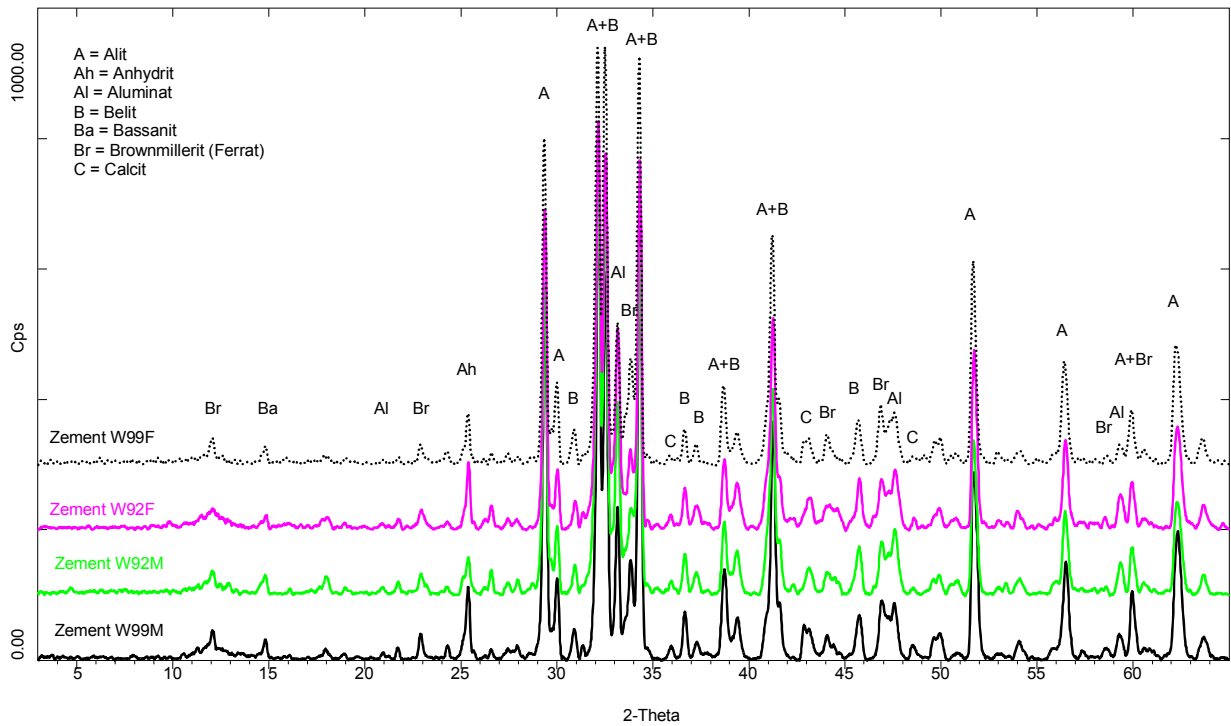
**Abbildung B 11: Korngrößenverteilung der Zemente mit KSt 99**



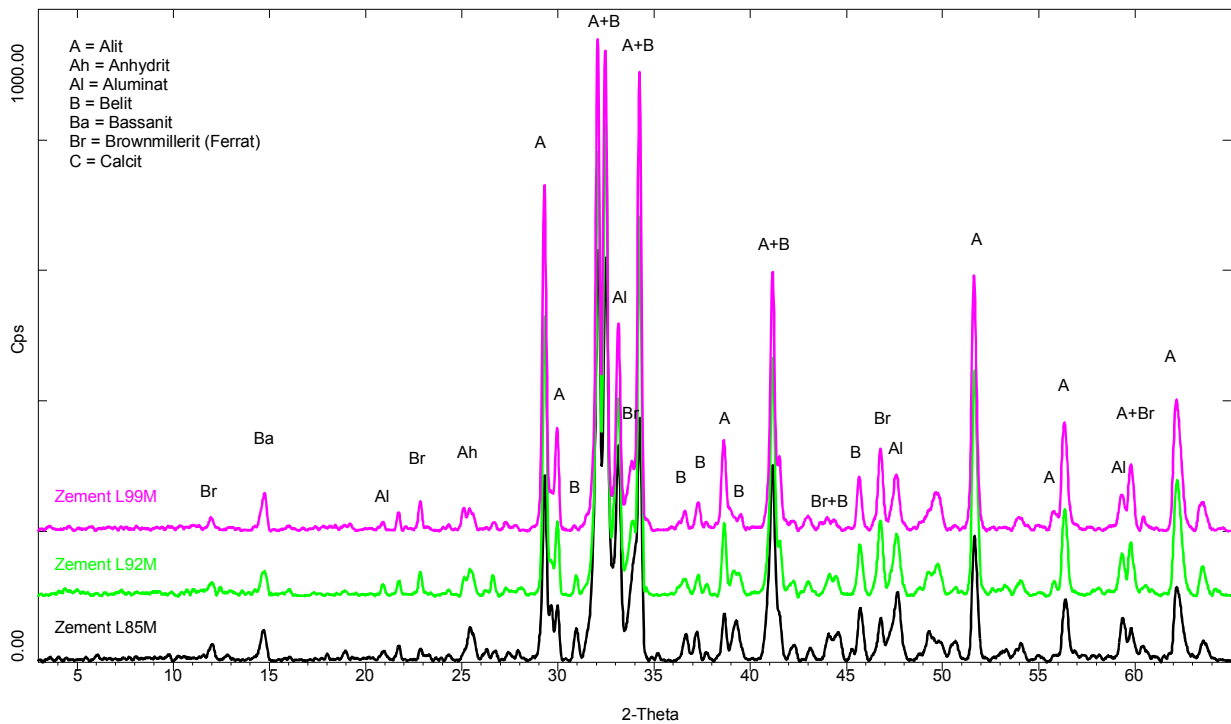
**Abbildung B 12: Korngrößenverteilung der Zemente mit KSt 92**



**Abbildung B 13: Korngrößenverteilung der Laborzemente mit KSt 85**



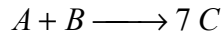
**Abbildung B 14: Röntgendiffraktogramme der unhydratisierten Werkzeuge**



**Abbildung B 15: Röntgendiffraktogramme der unhydratisierten Laborzemente**

## Anhang C: Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Es wird eine einfache bimolekulare chemische Reaktion betrachtet.



Für die Geschwindigkeit ( $v$ ) dieser Reaktion gilt:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = -7 \cdot \frac{d[A]}{dt} = -7 \cdot \frac{d[B]}{dt}$$

Ein mögliches Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$v = -k \cdot [A]^{0.5} \cdot [B]^2$$

Die Proportionalitätskonstante ( $k$ ) wird Geschwindigkeitskonstante genannt und ist unabhängig von den Konzentrationen der Reaktionspartner. Die hier betrachtete Reaktion hat in A die Ordnung 0.5 und in B die Ordnung 2. Damit eine chemische Reaktion zwischen zwei Reaktanden stattfinden kann, müssen sie zusammenstoßen (Stoßtheorie). Würde jeder Zusammenstoß zweier Moleküle zu einer Reaktion führen, wäre die Reaktionsgeschwindigkeit maximal und es würde gelten:

$$v_{\max} = -k_{\max} \cdot [A]^{0.5} \cdot [B]^2$$

In Wirklichkeit muß aber die kinetische Energie der Reaktanden einen bestimmten Betrag übersteigen (Aktivierungsenergie,  $E_A$ ), damit die Reaktion stattfindet. Dadurch verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Es gilt für ein Mol:

$$v = v_{\max} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Nicht nur die Anzahl der Zusammenstöße der Moleküle beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit, auch die räumliche Orientierung der Moleküle spielt eine Rolle - wenn auch eine geringere. Es gilt:

$$v = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Dabei wird die Konstante vor dem Exponentialausdruck Arrheniuskonstante ( $A$ ) genannt.

## Anhang D: Berechnungen

### Potentieller Phasenbestand nach Bogue

Mit Hilfe der elementaren Analyse eines Zements kann dessen potentielle Phasenzusammensetzung berechnet werden\*. Dabei müssen Annahmen gemacht werden, die unter praktischen Bedingungen ganz oder teilweise nicht erfüllt werden können. Daher unterscheiden sich die Ergebnisse der Berechnung vom tatsächlichen, ausgezählten, aktuellen Phasenbestand. Bei der Berechnung nach Bogue werden unter anderem folgende Annahmen gemacht:

- Schmelze und Feststoffe im Gleichgewicht
- Abkühlgeschwindigkeit ist groß genug, um das unter 1250°C thermodynamisch nicht stabile C<sub>3</sub>S zu stabilisieren
- Für die Oxide gilt: F (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wird vollständig zu C<sub>4</sub>AF umgesetzt. Das restliche A (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wird zu C<sub>3</sub>A umgesetzt. Das restliche C wird zu C<sub>2</sub>S und C<sub>3</sub>S umgesetzt. S (SiO<sub>2</sub>) wird vollständig zu C<sub>2</sub>S umgesetzt. Überschüssiges C (CaO) wird mit C<sub>2</sub>S zu C<sub>3</sub>S umgesetzt.
- Einbau von Fremdionen in Klinkerphasen bleibt unberücksichtigt

$$C_3S = 4.0710xC - 7.6024xS - 6.7187xA - 1.4297xF$$

$$C_2S = 2.8675xS - 0.7544xC_3S$$

$$C_3A = 2.6504xA - 1.6920xF$$

$$C_4AF = 3.0432xF$$

---

\* Vom CaO-Gehalt der chemischen Analyse muß der Freikalkgehalt und der sulfatisch (Ca-SO<sub>4</sub>) gebundene Anteil ( $C_{\text{eff}} = C_{\text{ges}} - C_{\text{frei}} - 0.7 * s$ ) abgezogen werden.

**Prinzip der Rohmehlberechnung**Angestrebte chemische Zusammensetzung der Oxide

Folgende Kenndaten sind gegeben:

$$TM = 2.1$$

$$SM = 2.5$$

$$KST (II) = 99 \text{ bzw. } 92 \text{ bzw. } 85$$

Es wird festgelegt:

$$Fe_2O_3 = 1 \text{ Gewichtsteil (GT).}$$

Aus  $TM = 2.1$  folgt mit Gleichung 3 Seite 6

$$Al_2O_3 = 2.1 * Fe_2O_3$$

$$\underline{Al_2O_3 = 2.1 \text{ GT}}$$

Aus  $SM = 2.5$  folgt mit Gleichung 2 auf Seite 6

$$SiO_2 = 2.5 * (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

oder  $SiO_2 = 2.5 * (2.1 \text{ GT} + 1 \text{ GT})$

$$\underline{SiO_2 = 7.75 \text{ GT}}$$

Aus  $KSt (II) = 99$  folgt mit Gleichung 1 auf Seite 5

$$CaO = (99 * ((2.8 * SiO_2) + (1.18 * Al_2O_3) + (0.65 * Fe_2O_3))) / 100$$

oder  $CaO = 99 * ((2.8 * 7.75 \text{ GT}) + (1.18 * 2.1 \text{ GT}) + (0.65 * 1 \text{ GT})) / 100$

bzw.  $CaO = 99 * ((21.7 + 2.478 + 0.65) \text{ GT}) / 100$

$$\underline{CaO = 24.58 \text{ GT}}$$

Die Summe der Gewichtsteile ( $1 + 2.1 + 7.75 + 24.58 = 35.43$ ) entspricht 100 M.-%, wenn Nebenbestandteile und Spuren vernachlässigt werden.

Damit ergibt sich für die Rohmehlmischung folgende angestrebte Zusammensetzung bezüglich der vier Hauptoxide:

$$\text{CaO} = 69.38 \text{ M.-%}$$

$$\text{SiO}_2 = 21.87 \text{ M.-%}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.93 \text{ M.-%}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.82 \text{ M.-%}$$

Unter Miteinbeziehung der Oxide des Schwefels ( $\text{SO}_3$ ), Natriums ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), Kaliums ( $\text{K}_2\text{O}$ ) und des Phosphors ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) in die Berechnung ergeben sich die in Tabelle D 1 aufgelisteten Werte für die angestrebte Rohmehlzusammensetzung.

**Tabelle D 1: Angestrebte chemische Zusammensetzung der Rohmehle in [M.-%] (auf 100% normiert)**

	<b>CaO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>SO<sub>3</sub></b>
<b>KSt 85</b>	65.55	24.07	6.52	3.11	0.40	0.06	0.21	0.00	0.06	0.01
<b>KSt 92</b>	67.30	22.83	6.19	2.95	0.41	0.05	0.20	0.00	0.06	0.01
<b>KSt 99</b>	68.87	21.72	5.89	2.80	0.42	0.05	0.19	0.00	0.05	0.01

#### Mischungsverhältnis der vorliegenden Rohstoffe

Das Mischungsverhältnis der vorliegenden Rohstoffe wird errechnet, indem ausgehend von der Substanz mit dem höchsten Gehalt an Hauptbestandteil die Prozentualfaktoren errechnet werden. In Portlandzement ist CaO der Hauptbestandteil, und Kalksteinmehl enthält von den vorliegenden Rohstoffen am meisten CaO (siehe Tabelle A 1). Die Berechnung ergibt die in Tabelle 12 (Kapitel 4) angegebenen Mischungsverhältnisse für die vorliegenden Rohstoffe (Kalksteinmehl, Tonmehl, Quarzmehl, Eisen-(III)-oxid).

Zusammensetzung des Sulfatträgers

Der Sulfatträger ist aus Halbhydrat (HH) und Anhydrit (AH) im molaren Verhältnis 1:1 zusammengesetzt. 1000 g Zement sollen 3.5 M.-%  $\text{SO}_3$  enthalten. Daher gilt für die Zementzusammensetzung:

96.5 M.-% Klinker und 3.5 M.-%  $\text{SO}_3$

-->35 g  $\text{SO}_3$  mit je 50% AH und 50% HH in 965 g Klinker

-->0.4372 mol  $\text{SO}_3$  mit 50:50

-->0.2186 mol AH und 0.2186 mol HH

-->29.76 g AH und 31.73 g HH in 965 g Klinker

-->30.84 g AH und 32.88 g HH in 1000 g Klinker

## Anhang E: Meßmethoden

### Prinzip der Quecksilberdruckporosimetrie

Unter der Annahme zylinderförmiger Zementsteinporen kann die Kapillarwirkung folgendermaßen beschrieben werden:

Der Dampfdruck eines Stoffs mit gekrümmter Oberfläche ist verschieden von dem Dampfdruck desselben Stoffs mit ebener Oberfläche. Je kleiner ein Flüssigkeitstropfen ist, desto größer ist sein Dampfdruck. Die Dampfdruckerhöhung  $p$  ist gegeben durch die Oberflächenspannung  $\sigma$  und den Tropfenradius  $R$ :

$$p = \frac{2 \cdot \sigma}{R} \quad \text{Gleichung 1}$$

Quecksilber ist im Bezug auf Zementstein eine nichtbenetzende Flüssigkeit, d.h. der Winkel zwischen der Oberfläche des Zementsteins und einem Quecksilbertropfen (Randwinkel  $\theta$ ) ist größer als  $90^\circ$ . Im Gegensatz zu Wasser wird Quecksilber ( $\theta = 141.3^\circ$ ) daher nicht von Kapillaren aufgesogen, sondern es muß ein Druck aufgewendet werden, um es in die Poren zu pressen. In einer Kapillare mit dem Radius  $r$  hat ein Quecksilbertropfen mit dem Randwinkel  $\theta$  einen Tropfenradius  $R$  von:

$$R = -\frac{r}{\cos \theta} \quad \text{Gleichung 2}$$

Wird Gleichung 1 in Gleichung 2 eingesetzt, entsteht für Quecksilber in Zementstein die Washburn-Gleichung<sup>†</sup>, die den Zusammenhang zwischen dem (zylindrischen) Kapillarradius und dem Druck angibt:

$$r = -\frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad \text{Gleichung 3}$$

Aus Gleichung 3 ist ersichtlich, daß mit steigendem Druck immer kleinere Poren gefüllt werden.

Die Druckdetektion erfolgt mit einem Drucksensor, die Detektion des eingeströmten Quecksilbervolumens durch Änderung der Kapazität des speziellen Probengefäßes (Penetrometer). Ein Penetrometer ist ein Glasgefäß mit genau bekanntem Volumen. Es besteht aus einer Kapillare mit konstantem Innendurchmesser, welche außen metallisch beschichtet ist. Darauf aufgesetzt ist ein Glasbecher, in den die Probe eingefüllt wird. Für die Messung wird das Pe-

<sup>†</sup> E. W. Washburn, Phys Rev. Ser. 2, 1921, 17, S. 273 bzw. DIN 66133



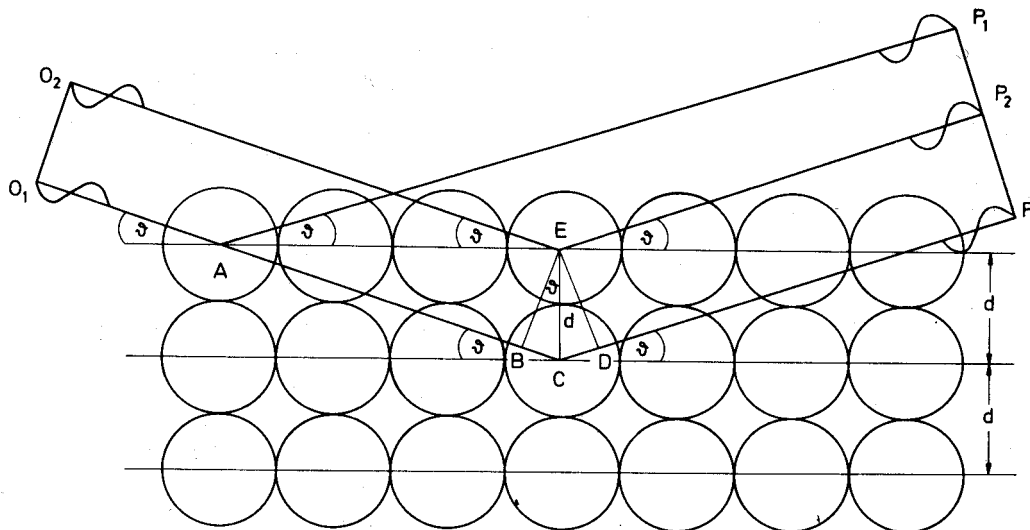
netrometer evakuiert und mit Quecksilber gefüllt. Es entsteht ein Zylinderkondensator aus Quecksilberfüllung in der Kapillare und der metallischen Ummantelung, wobei Glas als Dielektrikum wirkt. Mit steigendem Druck füllen sich immer kleinere Poren mit Quecksilber, die Länge der Quecksilbersäule in der Kapillare verringert sich. Die sich ändernde Kapazität wird aufgezeichnet.

### **Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse**

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die Elemente einer Probe mittels Röntgenstrahlung ionisiert. Die entstehenden Lücken in der Elektronenhülle werden durch Elektronen höherer Schalen wieder aufgefüllt. Dabei wird unter anderem die Energiedifferenz zwischen den Niveaus (entsprechend der Wellenlänge der charakteristischen Strahlung) als Strahlung emittiert (Röntgenfluoreszenzstrahlung). Die Detektion der Fluoreszenzstrahlung kann wellenlängendispersiv (nach und nach mit Analysatorkristallen) oder energiedispersiv (gleichzeitig mit Halbleiterdetektoren) erfolgen.

### **Prinzip der Röntgenbeugungsanalyse**

Bei der Röntgenbeugungsanalyse werden Einkristallverfahren und Pulververfahren unterschieden. Bei den Pulververfahren wird monochromatische elektromagnetische Strahlung verwendet, die der Energie kernnaher Elektronen entspricht (charakteristische Röntgenstrahlung). Trifft die Strahlung auf dreidimensional regelmäßig nah- und ferngeordnete Atome (Kristalle), so wird die Röntgenstrahlung an den Gitterbausteine des Kristalls gebeugt. Die Elektronen in den Atomen werden zu erzwungenen Schwingungen angeregt und wirken wie kleine Röntgenstrahler. Je nach räumlicher Anordnung der Atome (Kristallstruktur) ist die Röntgenstrahlung phasenverschoben und es kommt zur Überlagerung der Strahlen (Interferenz). Nur wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist, verstärken sich die Strahlen maximal, ansonsten erfolgt Auslöschung (siehe Abbildung E 1).



**Abbildung E 1:** Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen (Quelle: Krischner<sup>‡</sup>)

Wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist, kann man sich vorstellen, daß die Röntgenstrahlung an den Gitterebenen im Gitterabstand  $d$  des Kristalls im Beugungswinkel  $\theta$  reflektiert wird. Die Bragg-Bedingung lautet:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Nur wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches ( $n$ ) der Wellenlänge ( $\lambda$ ) ist kommt es zur maximalen Verstärkung der Röntgenstrahlung (Filmschwärzung, Signal).

### Elastizitätsmodul

Die Elastizität eines Stoffs ist die Eigenschaft, nach Verformung wieder zu seiner ursprünglichen Form zurückzukehren. Sie ist charakterisiert durch den Elastizitätsmodul ( $E$  in  $[\text{MPa}=\text{N}/\text{mm}^2]$ ), der definiert ist als Quotient aus Zugspannung (Kraft pro Fläche des Querschnitts) und Längsdehnung (Längenänderung pro Gesamtlänge). Daraus folgt, daß der E-Modul kleiner wird, wenn die elastische Längsdehnung (Elastizität) zunimmt.

Für den des Grundtons der erzwungenen Dehnschwingung der Frequenz  $n_D$  [ $\text{s}^{-1}$ ] einer Probe der Masse  $m$  [kg], der Länge  $l$  [cm] und den Kantenlängen  $a$  bzw.  $b$  [cm] gilt im Resonanzfall:

$$E_{dyn} = \frac{4.08 \cdot 10^{-4} \cdot M_{ab} \cdot n_D^2 \cdot m \cdot l}{a \cdot b}$$

**Gleichung 4**

<sup>‡</sup> H. Krischner, Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, Vieweg, Braunschweig u. a., 1994

$M_{ab}$  ist dabei ein von der Probenform abhängiger Korrekturfaktor und beträgt für Normprismen nach Kottas<sup>§</sup> 1.006.

### **Biegezugfestigkeit**

Die Prismen wurden mit einer der beiden Flächen, welche in der Form vertikal angeordnet waren, auf die beiden Auflager der Prüfpresse gelegt und die Kraft bestimmt, bei der die Prismen von einem mittig zwischen die Auflager drückenden Stempel in zwei Hälften zerteilt wurden. Die Biegezugfestigkeit ( $\beta_{BZ}$  [MPa=N/mm<sup>2</sup>]) errechnet sich nach folgender Formel:

$$\beta_{BZ} = \frac{1.5 \cdot F_{\max} \cdot l}{a \cdot h^2} \quad \text{Gleichung 5}$$

Dabei ist  $F_{\max}$  [N] die Kraft die zum Bruch führt,  $l$  [mm] der Abstand zwischen den Auflagern,  $a$  [mm] die Breite der Bruchfläche und  $h$  [mm] die Höhe der Bruchfläche.

### **Druckfestigkeit**

Fünf der sechs bei der Prüfung der Biegezugfestigkeiten anfallenden Prismenhälften wurden für die Bestimmung der Druckfestigkeiten ( $\beta_D$  in [MPa = N/mm<sup>2</sup>]) verwendet. Dazu wurde die Kraft bestimmt, welche aufgewendet werden muß, um eine Probe zwischen zwei parallelen Platten (40 mm x 40 mm) zu zerdrücken. Es gilt:

$$\beta_D = \frac{F_{\max}}{a \cdot b} \quad \text{Gleichung 6}$$

Dabei bedeuten  $F_{\max}$  [N] die Kraft, die zum Bruch führt,  $a$  [mm] die Breite der Prüfplatte und  $b$  [mm] die Länge der Prüfplatte.

---

<sup>§</sup> H. Kottas, Das Resonanzverfahren zur Messung mechanischer Schwingungen und Materialeigenschaften, Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1964, 72 (7), S. 199-204.

## Anhang F: Sekundäre Ettringitbildung

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, entsteht zu frühen Zeiten bei der Zementhydratation Ettringit. Steigt die Temperatur von Zementstein über ca. 70 °C, kann der thermische Stabilitätsbereich des Ettringits überschritten werden, Ettringit zersetzt sich. Die Zersetzungsprodukte Monosulfat und Calciumsulfat sind fein verteilt in den durch die rasche Hydratation gebildeten relativ porösen C-S-H-Phasen (outer products). Wird nach Abkühlung Wasser zugeführt, kann in den mit Monosulfat und Calciumsulfat angereicherten Hydratationsprodukten fein verteilter sekundärer Ettringit entstehen<sup>\*\*</sup>. Die Reaktion von Monosulfat zu Ettringit verläuft unter Volumenzunahme (siehe Kapitel 4.3.2), was bei ausreichend hohen Spannungen zu Ribbildung und Festigkeitsverlust führen kann. Wenn Schäden durch sekundäre Ettringitbildung beobachtet werden, befindet sich Ettringit in Poren. Dies ist allerdings auf Rekristallisation zurückzuführen und ist nicht die Ursache für den Festigkeitsverlust. Die schädigende Reaktion findet wie gerade erwähnt im gesamten Zementsteingefüge fein verteilt statt. Daher darf die Temperatur bei warmbehandelten Beton nicht über 60°C ansteigen<sup>††</sup>.

---

<sup>\*\*</sup> H. F. W. Taylor, C. Famy, K. L. Scrivener: Delayed ettringite formation, Cement and Concrete Research, 2001, 31 , 683-693.

<sup>††</sup> Richtlinie zur Wärmebehandlung von Beton, Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (DAfStB), 1989.

## Anhang G: Kapillarwirkung, Oberflächen

Im Inneren eines Körpers wirken gleichmäßig Kohäsionskräfte aus allen Raumrichtungen auf ein Molekül. An einer Grenzfläche wirken jedoch teilweise andere Kräfte. Es bleiben nicht abgesättigte Energien. Die Energieverteilung ist unsymmetrisch und es resultiert eine nach innen gerichtete Kraft.

Wenn man annimmt, daß die Flüssigkeit eine dichteste Kugelpackung darstellt, dann sind Moleküle im Inneren von 12 anderen Teilchen umgeben, die an der Oberfläche aber nur von 9. Die Energie der Oberflächenteilchen ist also um  $1/4$  höher als die Teilchen im Inneren.

Ein Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm soll aus Molekülen mit einem Durchmesser von 1 Å bestehen.

Anzahl Moleküle auf einer Kante =  $10^8$  Moleküle

Anzahl Moleküle auf einer Fläche =  $10^{16}$  Moleküle

Anzahl Moleküle im Würfel =  $10^{24}$  Moleküle

Anzahl Moleküle an der Oberfläche =  $6 \cdot 10^{16}$  Moleküle

Es befinden sich also nur  $10^{-6}$  % der Moleküle an der Oberfläche.

Wenn die Kantenlänge des Würfels auf 1000 Å abnimmt befinden sich ca. 1 % der Moleküle an der Oberfläche, so daß zunehmend die Moleküle an der Oberfläche die Eigenschaften des Körpers beeinflussen.