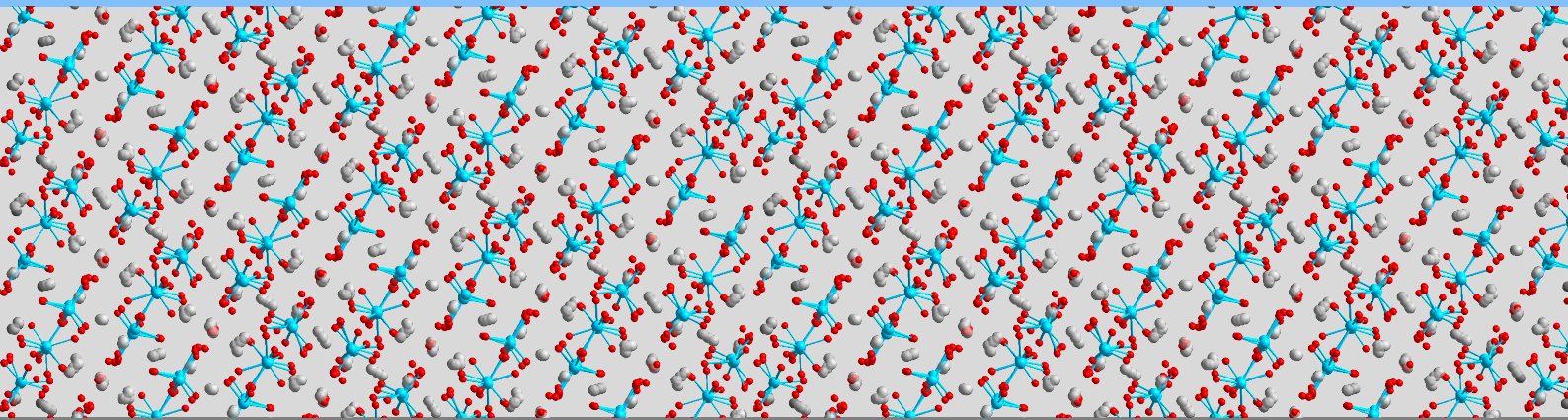


Hydratation von Tricalciumsilikat

Die ersten 30 Stunden



Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt

Hydratation von Tricalciumsilikat – Die ersten 30 Stunden

Tobias Gutberlet

Vollständiger Abdruck der von der
Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzende/-r: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen

Prüfende/-r der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz

2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Johann P. Plank

Die Dissertation wurde am 17.11.2016 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die
Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt am 09.05.2017 angenommen.

Gutberlet, T.:

Hydratation von Tricalciumsilikat – Die ersten 30 Stunden. Dissertation. München, 2016

Ein Mangel an Phantasie bedeutet den Tod der Wissenschaft.

Johannes Kepler

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius, Einheit der Temperatur
2θ	Streuwinkel
α	Phasenmodifikation des C ₂ S
α'_H	Phasenmodifikation des C ₂ S
α'_L	Phasenmodifikation des C ₂ S
Å	Längeneinheit Angström, 10 ⁻¹⁰ m
Å ⁻¹	Maßeinheit des Streuvektors bei der Neutronenstreuung
a	Steigung der Änderung der Integrierten Gesamtintensität des inkohärenten Streuspektrums der Neutronenstreuung mit zunehmendem Wasseranteil im Probenvolumen
A	Zementnotation für Aluminiumoxid; Al ₂ O ₃
AFm	Calciumaluminat(ferrit)hydrat mit einem weiteren einfach geladenen Anion
AFt	Calciumaluminat(ferrit)hydrat mit drei weiteren zweifach geladenen Anionen
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Alit	Kurzform für Tricalciumsilikat mit >3-4 M.-% Fremdionen
Aluminat	Kurzform für Tricalciumaluminat
Aluminatferrit	Kurzform für Tetracalciumaluminatferrit
β	Phasenmodifikation des C ₂ S
b	Bindemittel
b	Streulänge eines Atomkerns gegenüber Neutronen
B_0	Basislinienintensität des inkohärenten Streuspektrums der Neutronenstreuung
bar	Einheit des Drucks
Belit	Kurzform für Dicalciumsilikat
BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines Stoffes nach Brunauer Emmett Teller
BGMN	Ein von Dr. Jörg Bergmann entwickelter Algorithmus zur quantitativen Rietveld Berechnung von Röntgendiffraktogrammen
χ^2	Maß für die Anpassungsgüte
c	Vorfaktor im Exponenten der Exponentialfunktion zur Bestimmung der Änderung der Probenhalterintensität mit zunehmendem Wasseranteil im Probenvolumen
C	Integrierte Intensität des elastischen (chemisch gebundenes Wasser, Probenhalter) Anteils der Neutronenstreuung
C	Zementnotation für Calciumoxid; CaO
C _{I, II}	Kubische Phasenmodifikationen des C ₃ A
C ₂ AH ₈	Dicalciumaluminathydrat

Abkürzungsverzeichnis

C_2S	Ca_2SiO_4 ; Dicalciumsilikat
C_3A	$Ca_3Al_2O_6$; Tricalciumaluminat
C_3AH_6	Tricalciumaluminathydrat; Hydrogranat
C_3S	Ca_3SiO_5 ; Tricalciumsilikat
C_4AF	$Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$; Tetracalciumaluminatferrit
C_4AH_{19}	Tetracalciumaluminathydrat
$C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$	Monosulfat
$C_6\bar{A}_3\bar{S}_3H_{32}$	Ettringit
C_{kor}	Probenhalterkorrigierte integrierte Intensität des elastischen Anteils der Neutronenstreuung; ~ chemisch gebundenem Wasser
C_{leer}	Integrierte Intensität des elastischen Anteils der Neutronenstreuung des leeren Probenhalters
C_{wasser}	Integrierte Intensität des elastischen Anteils der Neutronenstreuung des mit Wasser gefüllten Probenhalters
$C_x-S_y-H_z$	Allgemeine Summenformel für Calciumsilikathydrat
$Ca(OH)_2$	Calciumhydroxid, Portlandit
Ca^{2+}	Calciumion
$[Ca_4Al_2(OH)_{12}](SO_4) \cdot 6H_2O$	Summenformel für Monosulfat
$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 7H_2O$	Summenformel für das Calciumsilikathydrat Tobermorit
$[Ca_6Al_2(OH)_{12}](SO_4)_3 \cdot 26H_2O$	Summenformel für Ettringit
$Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8H_2O$	Summenformel für das Calciumsilikathydrat Jennit
$CaCO_3$	Calciumcarbonat
C-A-H	Calciumaluminathydrat
C-A-S-H	Calciumaluminatsilikathydrat
$CaSO_4$	Calciumsulfat-Anhydrit
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Calciumsulfat-Dihydrat; Gips
CEM I 42,5 R	Portlandzement mit einer Normfestigkeit von 42,5 MPa und einer hohen Anfangsfestigkeit
\bar{CL}	Mittlere Kettenlänge der (Aluminat-)Silikate in C-(A)-S-H
cm^2	Flächeneinheit Quadratcentimeter, $10^{-4} m^2$
cm^2/g	Einheit der spezifischen Oberfläche
cm^3	Volumeneinheit Kubikcentimeter, $10^{-6} m^3$
cos	Kosinus
CP	<i>cross polarisation</i> ; Kreuzpolarisierung bei NMR
$C\bar{S}$	Zementnotation für Calciumsulfat-Anhydrit; $CaSO_4$
C-S-H	Calciumsilikathydrat
$C\bar{S}H_2$	Zementnotation für Gips; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
$\Delta_{C_3S}/I_{Probenhalter}$	Beitrag der Berücksichtigung von C_3S zur Änderung der Probenhalterintensität [%]

ΔE	Energieauflösung des Flugzeitspektrometers an der elastischen Linie [meV]
ΔE	Energieänderung
$\Delta I_{\text{Probenhalter}}$	Änderung der Probenhalterintensität [%]
$\Delta \vec{p}$	Impulsänderung
$\Delta \omega$	Energieänderung der gestreuten Neutronen [meV]
d	Schichtdicke [nm]
d	Probendicke [cm]
D	Diffusionskoeffizient
D_0	Diffusionskoeffizient von Wasser in Wasser
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient
dE'	Energieübertrag bei Streuung
$d\Omega$	Raumwinkel der Streuung
DIN	Deutsche Industrie Norm
E	Energie
E_{kin}	Kinetische Energie [meV]
EN	Europäische Norm
f	Feststoff
F	Integrierte Intensität des Anteils an freiem Wasser an der quasielastischen Neutronenstreuung
F	Zementnotation für Eisen(III)-oxid; Fe_2O_3
Fe_2O_3	Eisen(III)-Oxid
FID	<i>Free Induction Decay</i>
γ	Koeffizient des Probenhalterbeitrags zur Intensität des inkohärenten Streuspektrums der Neutronenstreuung in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung
γ	Phasenmodifikation des C_2S
Γ_C	Peak-Breite des elastischen (chemisch gebundenes Wasser, Probenhalter) Anteils der Neutronenstreuung [meV]
Γ_F	Peak-Breite des Anteils an freiem Wasser an der quasielastischen Neutronenstreuung [meV]
Γ_P	Peak-Breite des Anteils an physikalisch gebundenem Wasser an der quasielastischen Neutronenstreuung [meV]
g	Masseneinheit Gramm, 10^{-3} kg
g/cm^3	Einheit der Dichte
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GV	Glühverlust
h	Planck'sches Wirkungsquantum, physikalische Konstante
\hbar	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum, physikalische Konstante

h	Zeiteinheit Stunde
h_1	Steigung bei t_1
h_2	Steigung bei t_2
H	Zementnotation für Wasser; H ₂ O
H ⁺	Wasserstoffion, Proton
H ₂ O	Wasser
H ₂ SiO ₄ ²⁻	Dihydrogensilikatanion
H _{4-x} SiO ₄ ^{x-}	Allgemeine Summenformel von Hydrogensilikatanionen
<i>I</i>	Kernspin-Quantenzahl
<i>I</i>	Intensität des inkohärenten Streuspektrums der Neutronenstreuung
<i>I</i> _{elast}	Integrierte Intensität des elastischen (Probenhalter) Anteils der Neutronenstreuung abhängig vom Wasseranteil im Probenvolumen
<i>I</i> _{ges}	Integrierte Gesamtintensität der Neutronenstreuung
<i>I</i> _{Probe}	Integrierte Intensität der Neutronenstreuung durch die Probe
<i>I</i> _{Probenhalter}	Integrierte Intensität der Neutronenstreuung durch den Probenhalter
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> ; induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> ; Internationale Organisation für Normung
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
\vec{k}	Wellenvektor
\vec{k}_f	Wellenvektor der gestreuten Neutronen
\vec{k}_i	Wellenvektor der einfallenden Neutronen
<i>k</i>	Betrag des Wellenvektors
kHz	Frequenzeinheit Kilohertz, 10 ³ Hz
K	Kelvin, Einheit der Temperatur
K/min	Einheit der Heizrate
K ₂ O	Kaliumoxid
K _α -Strahlung	Charakteristische Röntgenstrahlung
λ	Wellenlänge
λ_i	Wellenlänge der einfallenden Neutronen bei der quasielastischen Neutronenstreuung [Å]
Ltd.	<i>Limited</i> ; Im Commonwealth übliche Bezeichnung einer Kapitalgesellschaft
m	Längeneinheit Meter
<i>m</i>	Masse
M(xy)	Molmasse von Substanz xy [g/mol]
M.-%	Einheit des Masseanteils; Massenprozent

M ⁺	Einfach positiv geladenes Metallion
M1, 2, 3	Monokline Phasenmodifikationen des C ₃ S
m ²	Flächeneinheit Quadratmeter
m ² /cm ³	Einheit der Oberfläche eines porösen Mediums
m ² /s	Einheit der Diffusionsgeschwindigkeit
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i> ; vorteilhafter Winkel des Probenrotors zur Messspule bei der Kernspinresonanz-Spektroskopie
μeV	Energieeinheit Mikroelektronenvolt, 10 ⁻⁶ eV
meV	Energieeinheit Millielektronenvolt, 10 ⁻³ eV
MgCO ₃ · Pentahydrat	Magnesiumcarbonat-Pentahydrat
MgO	Magnesiumoxid
min	Zeiteinheit Minute
min ⁻¹	Einheit der Frequenz
ml	Volumeneinheit Milliliter, 10 ⁻³ l
ml/min	Einheit des Gasflusses
μm	Längeneinheit Mikrometer, 10 ⁻⁶ m
mm	Längeneinheit Millimeter, 10 ⁻³ m
μmol	Stoffmengeneinheit Mikromol, 10 ⁻⁶ mol
mmol	Stoffmengeneinheit Millimol, 10 ⁻³ mol
mmol/l	Einheit der Lösungskonzentration
μmol/m ² s	Einheit der Lösungsgeschwindigkeit
mol	Stoffmengeneinheit Mol
mol/l	Einheit der Lösungskonzentration
ms	Zeiteinheit Millisekunde, 10 ⁻³ s
ν	Wellenfrequenz
ν _p	Phasengeschwindigkeit
n	Anzahl der Elemente in Probenhalter bei der Neutronenstreuung
N	Anzahl an Streuatomen
M(2θ, TOF)	Summe der streuwinkel- und flugzeitabhängige Zählereignissen der Neutronenstreuung
M(Q, ω)	Summe der streuvektor- und energieabhängige Zählereignissen der Neutronenstreuung
Na ₂ O	Natriumoxid
N _i	Teilchenzahl von Element i pro cm ³ Probenraum des Probenbehälters bei der Neutronenstreuung
nm	Längeneinheit Nanometer, 10 ⁻⁹ m
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy</i> , Kernspinresonanz-Spektroskopie
NRRA	Nukleare-Resonanz-Reaktions-Analyse

ns	Zeiteinheit Nanosekunde, 10^{-9} s
O _{I, II}	Orthorhombische Phasenmodifikationen des C ₃ A
OH ⁻	Hydroxidion
π	Kreiszahl, mathematische Konstante
ρ	Verhältnis von Menge an physikalisch gebundenem Wasser in [%] nach Erreichen des ersten Plateaus zu P_{\max}
P	Integrierte Intensität des Anteils an physikalisch gebundenem Wasser an der inelastischen Neutronenstreuung
P_0	Ausgangsmenge an physikalisch gebundenem Wasser in [%]
P_{\max}	Menge an physikalisch gebundenem Wasser in [%] nach Erreichen des zweiten Plateaus
pm	Längeneinheit Pikometer, 10^{-12} m
ppm	Einheit der chemischen Signalverschiebung gegenüber einem externen Standard bei der Kernspinresonanz-Spektroskopie
\vec{Q}	Streuvektor
Q	Betrag des Streuvektors der Neutronenstreuung [\AA^{-1}]
Q ^{0, 1, 2, 3, 4}	Silikat-Tetraeder mit 0, 1, 2, 3 oder 4 verknüpften Silikat-Tetraedern
Q ^{1, 2, 3, 4(1Al)}	Silikat-Tetraeder mit 0, 1, 2 oder 3 verknüpften Silikat-Tetraedern und einem Aluminat-Tetraeder
Q ⁿ	Nomenklatur zur Beschreibung der Anzahl n an Silikat-Tetraedern mit denen ein Silikat-Tetraeder Q verknüpft ist
Q ^{n(mAl)}	Nomenklatur zur Beschreibung der Anzahl n-m an Silikat-Tetraedern und der Anzahl m an Aluminat-Tetraedern mit denen ein Silikat-Tetraeder Q verknüpft ist
QENS	Quasielastische-Neutronenstreuung
QF	<i>quartz flour</i> , Quarzmehl
R	Rhomboedrische Phasenmodifikation des C ₃ S
σ	Standardabweichung der Gauß-Verteilung
σ	Streuquerschnitt eines Atomkerns gegenüber Neutronen
σ_{coh}	Kohärenter Streuquerschnitt eines Atomkerns gegenüber Neutronen
σ_i	Summe aus Neutronenstreu- und Neutronenabsorptionsquerschnitt von Element i [cm^2]
σ_{inc}	Inkohärenter Streuquerschnitt eines Atomkerns gegenüber Neutronen
s	Zeiteinheit Sekunde
S	Zementnotation für Siliziumdioxid; SiO ₂
\bar{S}	Zementnotation für Sulfit; SO ₃
$S_{\text{coh}}(Q, \omega)$	Kohärente Streufunktion der Neutronenstreuung
$S_{\text{inc}}(Q, \omega)$	Inkohärente Streufunktion der Neutronenstreuung

$S(Q, \omega)$	Für einen definierten Streuvektorbereich zu einer Streukurve zusammengefasste streuvektor- und energieabhängige Zählereignisse der Neutronenstreuung
SF	Silikastaub
Si2p	2p-Orbital von Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
SO ₃	Sulfit
t_0	Flugzeit elastisch gestreuter Neutronen
$t_{1,2}$	Flugzeit quasielastisch gestreuter Neutronen
t_1	Zeitpunkt des Erreichens der halben Höhe (Wendepunkt) der ersten Sigmoidfunktion
t_2	Zeitpunkt des Erreichens der halben Höhe (Wendepunkt) der zweiten Sigmoidfunktion
$t_{IAP1,2,3}$	Dauer der einzelnen Bereiche bis zum Erreichen der drei Grenzwerte des $\ln(IAP)$ während des Lösens von C ₃ S
T	Tesla, Einheit der magnetischen Feldstärke
T1, 2, 3	Trikline Phasenmodifikationen des C ₃ S
TG-DTA	Thermogravimetrie mit differentieller Thermoanalyse
TMS	Tetramethylsilan
TOF/TOF	<i>time of flight</i> , Flugzeitspektrometer zur Messung der Neutronenstreuung
v	Geschwindigkeit
Vol.-%	Einheit des Volumenanteils
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Energie einfallender/elastisch gestreuter Neutronen [meV]
$\omega_{1,2}$	Energie quasielastisch gestreuter Neutronen [meV]
ω_f	Kreisfrequenz der gestreuten Neutronen
ω_i	Kreisfrequenz der einfallenden Neutronen
w	Anteil von Wasser im Probenvolumen
w	Wasser
w/b	Wasser-Bindemittel-Verhältnis einer Probe
w/f	Wasser-Feststoff-Verhältnis einer Probe
w/z	Wasser-Zement-Verhältnis einer Probe
XRD	Röntgenbeugungs-Analyse
ψ	Wechselwirkungspotenzial
z	Zement

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	1
2	Einleitung	3
3	Stand des Wissens	5
3.1	Definition und Nomenklatur der Zemente	5
3.2	Klinkermineralogie	5
3.2.1	Zusammensetzung von Zementklinker	5
3.2.2	Tricalciumsilikat (Alit)	6
3.2.3	Dicalciumsilikat (Belit)	9
3.2.4	Tricalciumaluminat (Aluminat)	9
3.2.5	Tetracalciumaluminatferrit (Aluminatferrit)	9
3.3	Hydratation der Klinkerminerale	10
3.3.1	Reaktionen und Hydratphasen	10
3.3.2	Bindungsarten des Wassers	15
3.3.3	Verlauf der Hydratation	16
3.3.4	Einflussfaktoren auf die Hydratation	19
3.3.5	Messung der Wasserbindung mit Quasielastischer-Neutronenstreuung.....	30
3.3.6	Bestehende Modelle zur Beschreibung des frühen Reaktionsverhaltens.....	33
3.3.7	Zusammenfassung der frühen Hydratation	37
4	Strategie der Arbeit	39
5	Experimentelle Grundlagen	41
5.1	Untersuchungsmethoden	41
5.1.1	Allgemein	41
5.1.2	Röntgenbeugungs-Analyse	41
5.1.3	Chemische Analyse	42
5.1.4	Lasergrenulometrie	42
5.1.5	Stickstoffadsorption nach BET	42
5.1.6	Thermogravimetrie	42
5.1.7	Wärmeflusskalorimetrie	43
5.1.8	Kernspinresonanz-Spektroskopie.....	43
5.1.9	Quasielastische-Neutronenstreuung.....	46
5.2	Materialien.....	54
5.2.1	Auswahl	54
5.2.2	Charakteristika des triklinen Tricalciumsilikats, des Zementes und der Zusatzstoffe.....	54
5.2.3	Synthese der reinen Klinkerphasen	56
5.3	Zusammensetzungen der Pasten.....	58
5.4	Hydratation des Probenmaterials.....	59

6	Entwicklung des Auswerteverfahrens der Neutronenstreuung	61
6.1	Allgemein.....	61
6.2	Auswertung der QENS-Messungen	61
6.3	Abzug des Probenträgerbeitrags vom Gesamtsignal	63
7	Ergebnisse der hydratisierten Mischungen	68
7.1	Allgemein.....	68
7.1.1	Vergleichbarkeit der Einzelmessungen	68
7.1.2	Physikalisch gebundenes Wasser	69
7.2	Referenzzement CEM I 42,5 R.....	72
7.3	Tricalciumsilikat.....	76
7.3.1	Triklone Modifikation.....	76
7.3.2	Monokline Modifikation.....	81
7.4	Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat.....	85
8	Diskussion der Ergebnisse.....	91
8.1	Allgemein.....	91
8.2	Hydratation des triklinen Tricalciumsilikats	91
8.3	Einfluss von Silikastaub auf die Hydratation des triklinen Tricalciumsilikats	114
8.4	Hydratation der monoklinen verglichen zur triklinen Modifikation des Tricalciumsilikats.....	122
8.5	Einfluss des Tricalciumaluminats (mit Gips) auf die Hydratation des monoklinen Tricalciumsilikats.....	131
8.6	Vergleichbarkeit mit der Hydratation des Referenzzementes und allgemeine Schlussfolgerungen	142
9	Modellvorstellung der Vorgänge während der frühen Hydratation von Tricalciumsilikat	144
10	Ausblick	150
11	Literatur.....	153
A	Anhang	172
A.1	Ergebnisse der quantitativen Röntgenbeugungs-Analyse.....	172
A.2	Anteile des gebundenen Wassers und Anpassungen des Verlaufs des physikalisch gebundenen Wassers	175
A.3	Hydratationshistogramme aus der ²⁹ Si-NMR-Spektroskopie.....	186
A.4	Berechnungen.....	190

1 Zusammenfassung

Die Reaktionsmechanismen während der frühen Hydratation von Tricalciumsilikat sind noch nicht in Gänze verstanden. Vor allem die sogenannte Induktionsphase und das mischungsabhängige Reaktionsverhalten von Tricalciumsilikat sind Gegenstand kontroverser Diskussionen und Modellvorstellungen. Im Laufe dieser Arbeit konnte durch methodisch aufeinander aufbauende Modellzemente und geschickte Kombination von Messmethoden ein tieferer Einblick in die Vorgänge innerhalb der ersten 30 Stunden nach Wasserzugabe gewonnen werden. So wurde mit Quasielastischer Neutronenstreuung die Wasserbindung in der Paste untersucht. Diese Methode erlaubt die Unterscheidung und Quantifizierung von chemisch und physikalisch gebundenem Wasser (beispielsweise Wasser in Gelporen). Mit diesen Ergebnissen war es unter anderem möglich, die Phasenquantifizierung der *ex situ* durchgeführten Röntgenbeugungs-Analyse getrockneter Proben auf die Menge an ursprünglichem Feststoff rückzurechnen, indem die Menge an chemisch gebundenem Wasser abgezogen wurde. Auf 100 M.-% hochgerechnet sind die Gehalte an Tricalciumsilikat der so korrigierten Röntgenbeugungs-Ergebnisse zu den gegebenen Zeitpunkten direkt mit denen der Silizium-Kernspinresonanz-Spektroskopie vergleichbar. Triklines Tricalciumsilikat diente wegen seiner hohen Reinheit als Ausgangssubstanz dieser Arbeit. Auf dessen Messergebnissen aufbauend konnte eine neue Modellvorstellung der Vorgänge während der frühen Hydratation von Tricalciumsilikat entwickelt werden. In unterschiedlichen Mischungen (Modifikation und Zusatzstoffe) zeigte sich mit leichten Abwandlungen stets das gleiche Reaktionsverhalten. Die Ergebnisse konnten mit folgendem Verhalten erklärt werden:

Direkt nach Wasserzugabe geht Tricalciumsilikat kongruent in Lösung. Der Lösungsmechanismus wechselt jedoch noch während der Anfangsreaktion hin zu einem inkongruenten Lösungsprozess in Form von bevorzugtem/selektivem Lösen von Calcium aus der Oberfläche der C_3S -Partikel. Strukturbedingt existieren Positionen im Kristall, an denen nur eine Abfolge von Calcium und Sauerstoff vorliegt. Dort könnte dieser Lösungsmechanismus ansetzen. Die Menge an herausgelöstem Calciumoxid und mit ihr die Schichtdicke der calciumarmen Schicht, ist unter anderem abhängig von der Oberflächenladung und der zur Verfügung stehenden Gesamtoberfläche der Tricalciumsilikat-Partikel. Die Oberflächenschicht wandelt sich im weiteren Verlauf unter Aufnahme von physikalisch gebundenem Wasser in eine Art calciumhaltiges Silikagel um. Der aus der Wasseraufnahme resultierende Spaltdruck erhöht die Innere Energie der Oberflächenschicht und erleichtert/ermöglicht das Lösen der darin enthaltenen Silikate noch während der klassischen Induktionsphase. Das Einsetzen des Lösens der Silikate kennzeichnet eigentlich bereits das Ende der Induktionsphase und nicht erst der Übergang in den Hauptpeak der Wärmeflusskalorimetrie. Die gelösten Silikate lagern sich zusammen mit dem gelösten Calcium in der elektrochemischen Doppelschicht der Tricalciumsilikat-Partikel an. Dort erreicht deren Konzentration eine Sättigung gegenüber der Fällung von C-S-H-Partikeln. Dieses frühe C-S-H weist nur geringe Molekülgrößen auf und hat noch keine Vergleichbarkeit zu dem zu späteren Hydratationszeiten geformten äußeren und inneren C-S-H. An diesem Punkt ist die Wachstumsphase erreicht. Die C-S-H-Partikel beginnen zu agglomerieren und wachsen teilweise über eine Calciumbrücke zusammen. Im weiteren Verlauf setzt eine verstärkte Polymerisation der Silikate agglomerierter/verknüpfter C-S-H-Partikel unter Freisetzung von Calciumoxid ein, welches als Portlandit ausfällt. Aus dieser Umstrukturierung der Hydratphase geht das bekannte äußere C-S-H hervor. Die zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit C-S-H-Partikeln und äußerem C-S-H leitet den Übergang in die Phase langsamer Reaktion (Diffusionsphase) ein.

Abstract

The reaction mechanisms during the early hydration of tricalcium silicate are not yet fully understood. Especially the so called induction period and the composition dependent reaction behaviour of tricalcium silicate are a subject of controversial discussion and theories. Through the choice of binder compositions and the combination of different measuring techniques it was possible to gain deeper insight in the processes occurring during the first 30 hours after addition of water. The progress of water binding in the pastes was analysed by quasielastic neutron scattering. This method enables differentiation between and quantification of chemically and physically (i.e. water of restricted mobility in small gel pores) bound water. The results permitted, amongst other things, the calculation of the amount of phases with respect to the initial solids from the *ex situ* gained x-ray diffraction data of the dried pastes by subtracting the amount of chemically bound water. Normalized to 100 wt.% the contents of the corrected x-ray results at given hydration times are directly comparable to equivalent results obtained with silicon nuclear magnetic resonance. Owing to its high purity triclinic tricalcium silicate was chosen as basic material in this thesis. Based on the results obtained with pastes, a new theory for the processes occurring during the early hydration of tricalcium silicate was developed. On varying the composition of the pastes (crystalline modification of tricalcium silicate and supplementary materials) the same reaction mechanisms were found to occur. The experimental observations are explained by the following reaction behaviour.

Directly after addition of water tricalcium silicate dissolves congruently. The dissolution mechanism changes soon to incongruent dissolution in terms of a preferred/selective dissolution of calcium from the surface of C_3S particles. The crystal structure of tricalcium silicate contains positions where stacked sequences of calcium and oxygen atoms are present. Here the selective dissolution process may be initiated. The amount of dissolved calcium oxide and thereby the thickness of the calcium leached layer depend, among other factors, on the surface charge and the total surface of the particles. As time progresses, the surface layer changes on absorption of physically bound water to form a type of calcium containing silica gel. The resulting disjoining pressure enhances the inner energy of the surface layer and promotes the dissolution of the silicates within the classical induction period. The onset of silicate dissolution marks the end of the induction period rather than the beginning of the main peak in the heat flow calorimetry. The dissolved silicates are adsorbed together with the dissolved calcium ions in the electrochemical double layer of the tricalcium silicate particles. There their concentration reaches saturation with respect to the precipitation of C-S-H particles. This early C-S-H exhibits a short mean chain length and has little in common with outer or inner C-S-H formed during the later hydration. This marks the beginning of the nucleation and growth period. The C-S-H particles start to agglomerate and to combine to some extent via calcium bridges. As hydration progresses further enhanced polymerisation of the silicates of agglomerated/connected C-S-H particles takes place by releasing calcium which precipitates as portlandite. This restructuring of the C-S-H phases results in the formation of outer product C-S-H. The ongoing coverage of the tricalcium silicate particle surfaces by C-S-H particles and outer product marks the transition to the diffusion period.

2 Einleitung

Zementklinker, ein hauptsächlich aus einem Gemisch von Kalkstein und Tonmineralen gebranntes, hydraulisches Bindemittel, wird als Zement/-bestandteil in Mörtel und Beton nun bereits seit mehr als einem Jahrhundert für die Konstruktion von Bauwerken verwendet. Zement zählt damit zu den Wegbereitern menschlichen Fortschritts und der Evolution des modernen Menschen. Anfangs stand die Funktionalität des Bauwerkes im Vordergrund. Heute wird neben der Funktionalität auf Effizienz und ein filigranes Design Wert gelegt. Dabei wurde der Baustoff über die Jahre stetig weiterentwickelt und verbessert. Die Gewinnung der Rohstoffe und die Produktion von Zement sind mittlerweile bis an die Grenzen optimiert. Auch eine Vielzahl an neuen Bestandteilen und Zusammensetzungen sind erforscht. Diese optimieren das Verhalten des Zementes beziehungsweise Mörtels oder Betons während und die Eigenschaften nach der Abbindereaktion. Auf diese Weise ist es möglich, verschiedenste Anforderungen an den Baustoff zu erfüllen. So wurden immer mehr Anwendungsbereiche erschlossen. Zement wird inzwischen nicht nur für den Rohbau, sondern auch für den Innenausbau in Form von Fliesenklebern und Spachtelmassen, den Straßenbau und Kunstwerke verwendet. Durch den in Folge der optimierten Produktion gesunkenen Preis und die Breite der Anwendungsmöglichkeiten ist die Nachfrage nach Zement gestiegen. Dieser Trend hält immer noch an. In den letzten 10 Jahren hat sich die weltweite Produktion verdoppelt. Maßgeblich ist dieser Anstieg jedoch auf den wirtschaftlichen Aufschwung von China zurückzuführen. China verbrauchte im Jahr 2013 mehr als 2,2 Milliarden Tonnen Zement. Das entspricht circa 60 % der weltweit verbrauchten Menge und etwa zehnmal so viel wie der zweitgrößte Verbraucher Indien verbaut hat, Tendenz steigend. In den großen, alten Märkten (Europa und Nordamerika) blieb im gleichen Zeitraum die Nachfrage nach Zement relativ konstant und ging teilweise sogar leicht zurück.

Auch ein verstärkter Einsatz von Zusatzstoffen und neuer Betonarten, wie zum Beispiel Ultrahochleistungsbetonen, ist zu beobachten. Verwendete Zusatzstoffe sind unter anderem Silikastaub (amorphes, feinkörniges Siliziumdioxid), ein Nebenprodukt der Herstellung metallischen Siliziums, und Hüttensande, die bei der Verhüttung von Erzen anfallen. Der Bereich der Zusatzstoffe birgt noch weiteres Potenzial für Verbesserungen und Fortschritt. Um dieses Potenzial voll auszuschöpfen, muss die Zementchemie in ihrer Gänze verstanden werden. Dies beinhaltet genaue Kenntnis der ablaufenden Reaktionen und Mechanismen, inklusive deren Beeinflussung durch Faktoren wie beispielsweise Mischungsverhältnisse oder Temperatur. Gerade in Hinblick auf eine weitere Ressourcenoptimierung, geringere Freisetzung von Kohlenstoffdioxid, zunehmenden Einsatz bekannter und das Potenzial künftiger, neuer Zusatzstoffe, ist das Reaktionsverhalten des Zementklinkers beziehungsweise der einzelnen Klinkerphasen von Interesse.

Seit der Entdeckung des Zementes ist dessen Erhärtung bei der Reaktion mit Wasser zunehmend untersucht worden. Durch die stetige Entwicklung neuer Messverfahren kann die Fragestellung aus verschiedensten Blickwinkeln analysiert werden. Zu ihnen zählen mechanische, optische, physikalische und chemische Verfahren. So sind mittlerweile viele Grundlagen verstanden und Zusammenhänge aufgeklärt. Unter anderem wurde Calciumsilikathydrat als die festigkeitsgebende Phase identifiziert. Sie bildet sich hauptsächlich aus der Reaktion der im Zement enthaltenen Calciumsilikate mit dem Anmachwasser. Für die genauen Reaktionsvorgänge zur Bildung dieser Phase und deren zeitlichen Verlauf existiert bisher lediglich eine Vielzahl an

Theorien, welche sich zudem teilweise widersprechen. Diese Arbeit soll deshalb zum tiefergehenden Verständnis dieser Reaktion beitragen. Hauptaugenmerk liegt dabei auf den direkt nach Wasserzugabe zwischen den Klinkerphasen und dem Anmachwasser ablaufenden Reaktionen, den Gründen für die anschließende Phase einer gehemmten Reaktion (Induktionsphase) und wie im weiteren Verlauf das Calciumsilikathydrat gebildet wird. Auf Grund der Komplexität der in diesem frühen Stadium der Hydratation ablaufenden Prozesse kann die Fragestellung nicht mit einer einzelnen oder zwei Messmethoden hinreichend untersucht werden. Daher wird in dieser Arbeit eine Kombination aus phasen-, struktur- und wasserbindungsaufklärenden Methoden für die Analyse eingesetzt. Die ersten beiden Punkte werden durch die in der Zementforschung bereits weit verbreiteten Methoden der Röntgenbeugungs-Analyse und der Kernspinresonanz-Spektroskopie verwirklicht. Das Wasserbindungsverhalten wird mit Hilfe der in diesem Forschungsbereich eher unbekannteren quasielastischen Neutronenstreuung gemessen. Durch diese Auswahl der Methoden wird jede an der Reaktion beteiligte und während der Hydratation entstehende Komponente von mindestens einer der drei erfasst.

Zement besteht herstellungsbedingt aus einer Vielzahl an Komponenten und Phasen. Selbst Portlandzement, welcher keine Zusatzstoffe enthält, setzt sich aus hauptsächlich vier Phasen (Tri- und Dicalciumsilikat, Tricalciumaluminat und Tetracalciumaluminatferrit) und verschiedenen Zusatzstoffen (unter anderem einem Sulfatträger) zusammen. Da somit bereits Portlandzement ein sehr vielschichtiges System darstellt, ist es zielführend, zunächst ein stark vereinfachtes und von Einflussfaktoren wie Fremdoxiden oder Mischungsverhältnissen möglichst freies System zu untersuchen. Hierfür bietet sich die Hauptkomponente Tricalciumsilikat an, aus dem während der Hydratation des Portlandzementes der Großteil des Calciumsilikathydrats gebildet wird. Zudem weist Tricalciumsilikat in seiner triklinen Modifikation eine hohe Reinheit auf (keine Fremdoxide zur Stabilisierung notwendig). Anschließend werden in mehreren Schritten die untersuchten Modellzemente ansatzweise an einen Referenzzement angenähert, erst durch einen Wechsel auf die im Zement vorliegende monokline Modifikation, dann durch Zugabe von Tricalciumaluminat, einer weiteren, in den ersten Stunden der Hydratation sehr reaktiven Phase, und einer Sulfatquelle. Die Zugabe erfolgt in den im Zement vorliegenden Mengenverhältnissen. Auf diese Weise soll die Grundlage für ein Verständnis des mischungsabhängigen Reaktionsverhaltens des enthaltenen Tricalciumsilikats in den ersten 30 Stunden der Hydratation erhalten werden.

Für das Verständnis der in dieser Arbeit behandelten Thematik werden im Folgenden die wichtigsten Grundlagen beschrieben. Diese beinhalten sowohl die in der Zementchemie gängigen Abkürzungen als auch die chemischen Reaktionen während der Hydratation. Abschließend wird ein Überblick aktuell bestehender Modelle zur Beschreibung des Reaktionsverhaltens gegeben. In den experimentellen Grundlagen werden die verwendeten Messmethoden genannt. Die Theorie der quasielastischen Neutronenstreuung und die Entwicklung des Auswerteverfahrens der Daten dieser Messmethode werden ausführlicher behandelt. Unter Berücksichtigung des angeführten Stands des Wissens werden anschließend die in dieser Arbeit generierten und präsentierten Ergebnisse diskutiert und bewertet. Aus den hieraus gewonnenen Erkenntnissen wird ein Modell zur Beschreibung der Vorgänge während der frühen Hydratation entwickelt.

3 Stand des Wissens

3.1 Definition und Nomenklatur der Zemente

Zement ist ein Baustoff der hauptsächlich als Bindemittel bei der Beton- und Mörtelherstellung verwendet wird. Nach der in Europa geltenden Norm [1] ist Zement definiert als

„... ein hydraulisches Bindemittel, d.h. ein fein gemahlener anorganischer Stoff, der, mit Wasser gemischt Zementleim ergibt, welcher durch Hydratation erstarrt und erhärtet und nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt.“

Heutzutage wird Zement meist über ein Trockenverfahren hergestellt. In einem ersten Schritt wird aus den Rohmaterialien über Versinterung ein Zementklinker gebrannt. Dieser wird anschließend fein gemahlen. Je nach gewünschten Eigenschaften des Zementes werden dem Klinker unterschiedliche Zuschlagstoffe beigemischt, vor allem Sulfat als Erstarrungsregler. Für eine eindeutige Klassifizierung der Zemente müssen die Zusammensetzung, die Festigkeitsentwicklung und relevante Eigenschaften berücksichtigt werden. Die Einordnung in die Zementhauptarten und die entsprechende Nomenklatur ist in der Europäischen Zementnorm EN 197-1 [1] geregelt.

In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich ein Portlandzement, eine Zementart die nur aus Zementklinker ohne Zusatzstoffe besteht, verwendet. Daher behandeln die folgenden Kapitel nur diese Zementart und darin enthaltene Klinkerphasen.

3.2 Klinkermineralogie

3.2.1 Zusammensetzung von Zementklinker

Als Rohmaterialien für die Herstellung von Portlandzementklinker dienen Kalkstein, Tonminerale, Sand und eisenhaltige Mineralien. Folglich sind die oxidischen Hauptbestandteile Calciumoxid (CaO , C), Siliziumdioxid (SiO_2 , S), Aluminiumoxid (Al_2O_3 , A) und Eisen(III)-Oxid (Fe_2O_3 , F). Um möglichst gleichbleibende Eigenschaften und Qualitäten zu ermöglichen, müssen in der Praxis gewisse Verhältnisse der Oxide zueinander eingehalten werden. Durch Anwendung des Kalkstandards, des Silicatmodul und des Tonerdemodul (beispielsweise in [2] aufgelistet) werden die Oxidverhältnisse des Zementklinkers und der Rohmaterialien berechnet. Anhand der chemischen Analyse der Rohmaterialien wird vor dem Brennprozess deren notwendiges Mischungsverhältnis festgelegt beziehungsweise angepasst. Tabelle 3.1 gibt die entsprechenden Werte der vorgegebenen chemischen Zusammensetzung eines Portlandzementklinkers wieder.

Tabelle 3.1: Schwankungsbreite der chemischen Zusammensetzung von Portlandzementklinker. Durchschnittlicher minimaler und maximaler Gehalt der Oxide in M.-% nach [2].

Oxid	Gehalt [M.-%]	
	Minimum	Maximum
CaO	60	69
SiO ₂	20	25
Al ₂ O ₃	4	7
Fe ₂ O ₃	0,2	5

Aus diesen Oxiden bilden sich während des Brennprozesses die Klinkerphasen. Obwohl eine Vielzahl an Kombinationen denkbar ist, entstehen bei diesen Gehalten immer die gleichen Phasen, nur in unterschiedlichen Anteilen. Dies resultiert aus dem thermodynamischen Phasengleichgewicht bei der vorliegenden Brenntemperatur und aus der schnellen Abkühlung des Zementklinkers nach dem Brennprozess. Die thermodynamischen Phasengleichgewichte der Oxidsysteme sind in binären, ternären und einem quaternären Phasendiagramm beschrieben und unter anderem in [3-5] dargestellt. Die entstehenden vier Hauptklinkerphasen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Hauptklinkerphasen in Portlandzementklinker mit Summenformel und der in der Zementchemie üblichen Schreibweise der Zusammensetzung und deren Kurzform

Name	Summenformel	Zusammensetzung	Kurzform
Tricalciumsilikat	Ca_3SiO_5	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Dicalciumsilikat	Ca_2SiO_4	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Tricalciumaluminat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Tetracalciumaluminatferrit	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Streng genommen liegt im Klinker keine der Reinphasen vor. Die Rohmaterialien beinhalten Nebenbestandteile wie Magnesiumoxid (MgO), Kaliumoxid (K_2O) und Natriumoxid (Na_2O). Diese sind als Verunreinigungen auch in den Klinkerphasen enthalten [5]. In den silikatischen Phasen finden sich zudem Spuren von Aluminium- und Eisen(III)-Oxid. Zur Differenzierung werden daher in der Klinkermineralogie die Begriffe Alit und Belit [6] anstelle von Tri- und Dicalciumsilikat verwendet. Die beiden anderen Hauptklinkerphasen werden als Aluminat und Aluminatferrit [2, 5] bezeichnet.

3.2.2 Tricalciumsilikat (Alit)

Mit 52-85 M.-% [5, 7] bildet Alit, eine durch den Einbau von Fremdoxiden leicht abgewandelte Form von Tricalciumsilikat, die Hauptkomponente des Portlandzementklinkers. Zudem ist Alit die wichtigste Phase für die Festigkeitsbildung während der Hydratation. Aus diesen beiden Gründen wird oft Alit/Tricalciumsilikat allein als Modellschubstanz für Zementklinker untersucht.

Da typischer Alit nur 3-4 M.-% Fremdoxide enthält [3], ist dessen Bildung mit der des Tricalciumsilikat vergleichbar. Folglich auch mit dem System CaO-SiO_2 . Dessen temperatur- und konzentrationsabhängige Phasenbildung ist bekannt [8-10]. Tricalciumsilikat bildet sich dem binären Phasendiagramm zufolge erst ab Temperaturen oberhalb von $1250\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 3.1). Beim Abkühlen würde es unterhalb dieser Temperatur wieder zu C_2S und CaO zerfallen. Dieser Prozess ist aber langwierig und durch hohe Abkühlraten zu vermeiden. Wird ausreichend schnell gekühlt, bleibt das C_3S metastabil. Bis zum Erreichen der Raumtemperatur durchläuft das Tricalciumsilikat mehrere Phasenumwandlungen. Insgesamt existieren drei trikline, drei monokline und eine rhomboedrische Modifikation des C_3S [11-15]. Die jeweiligen Übergangstemperaturen sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: Übergangstemperaturen der Phasenmodifikationen des Tricalciumsilikat in [°C] nach [11]

	Triklin			Monoklin			Rhomboedrisch
	T1	T2	T3	M1	M2	M3	R
Temperatur	<620	>620	>920	>980	>990	>1060	>1070

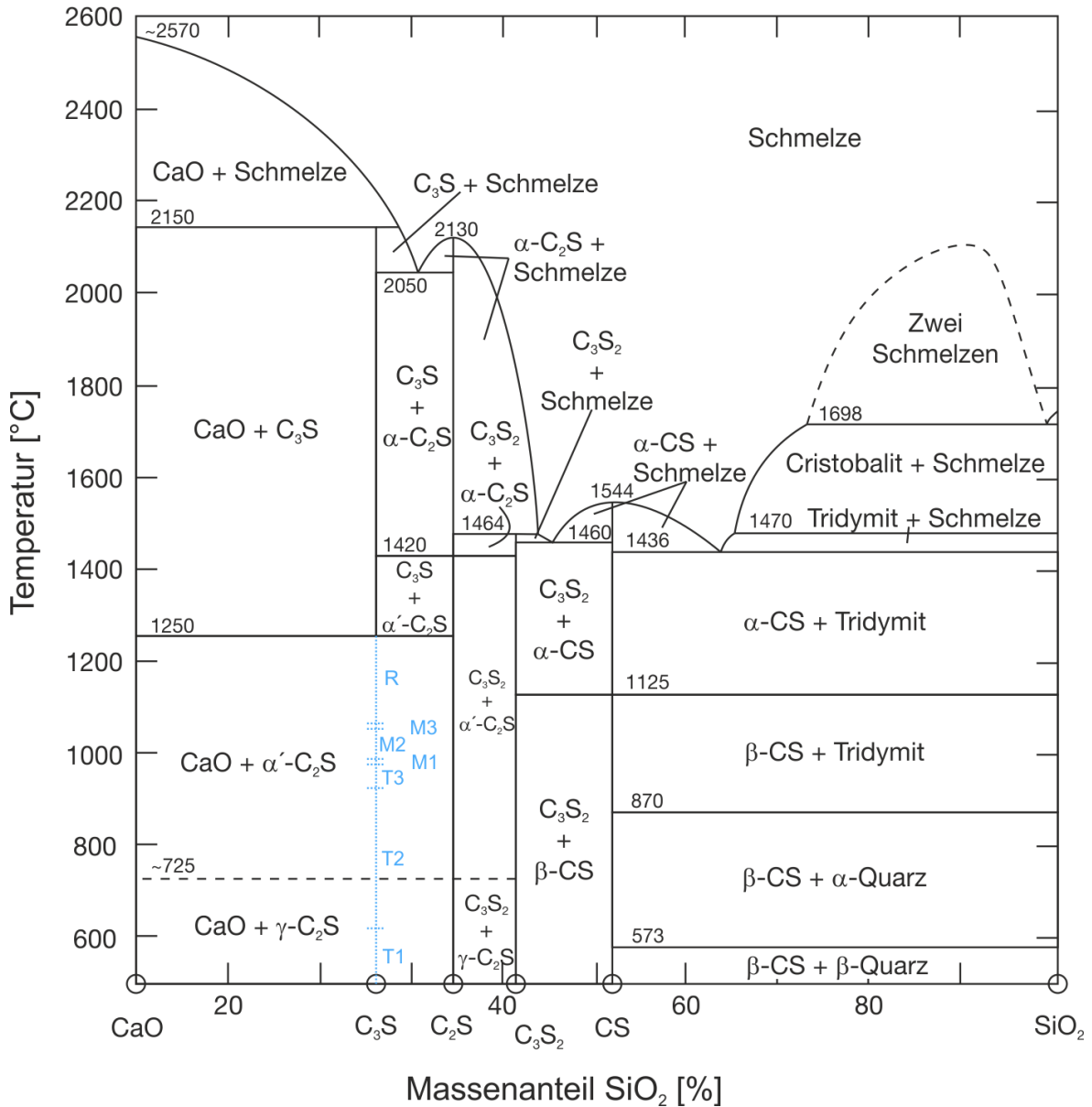


Abbildung 3.1: Binäres Phasendiagramm des CaO-SiO₂-Systems nach [3]. Zusätzlich sind in blau die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Phasenmodifikationen des Tricalciumsilikats eingezeichnet. Dabei ist R = rhomboedrisch, M = monoklin und T = triklin

Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation des reinen Tricalciumsilikat ist entsprechend obiger Tabelle 3.3 T1. Durch die im Alit enthaltenen Fremdoxide werden je nach Art und Menge andere Modifikationen stabilisiert [11]. Auf Grund der Zusammensetzung liegt im Klinker meist die Modifikation M1 oder M3 beziehungsweise eine Mischung der beiden vor [3]. Die Elementarzellen von T1 und M3 sind zusammen mit der von Alit in Abbildung 3.2 dargestellt. Die M3-Zelle ist deutlich komplexer als die anderen beiden. Eine detaillierte Beschreibung der Zusammenhänge zwischen den mono- und triklinen Modifikationen findet sich in [16].

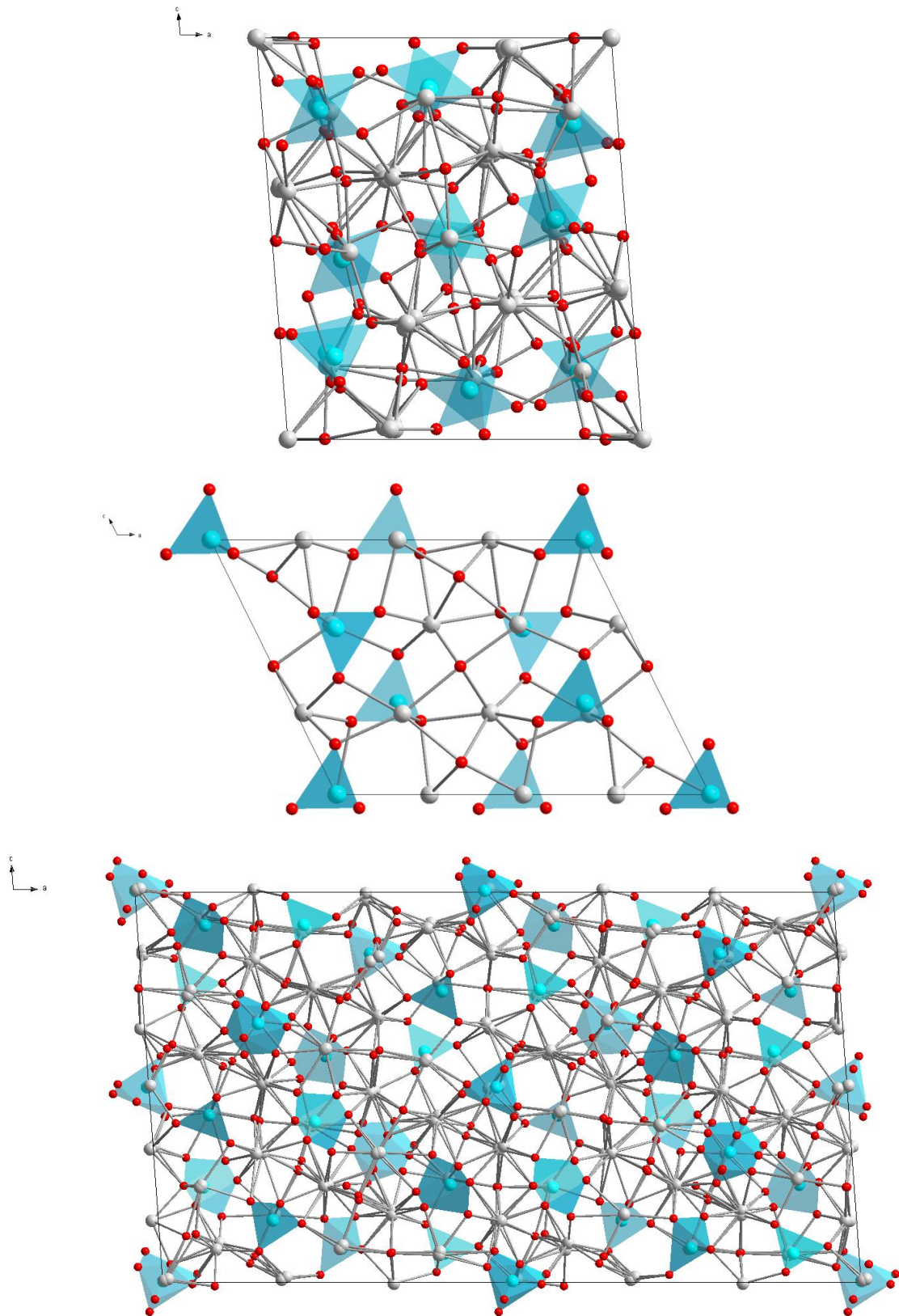


Abbildung 3.2: Elementarzellen entlang der Achse b von T1 Tricalciumsilikat (oben) nach [17], monoklinem Alit (mittig) nach [18] und M3 Tricalciumsilikat (unten) nach [19]. Calcium: weiß, Silizium: blau, Sauerstoff: rot; Zur Steigerung der Übersichtlichkeit sind die Silikat-Tetraeder ebenfalls eingefärbt. Grafiken erstellt mit der Software Diamond (Version 3) der Crystal Impact GbR.

3.2.3 Dicalciumsilikat (Belit)

Belit ist mit Anteilen bis zu 27 M.-% [5, 7] die zweithäufigste Klinkerphase. Wie Alit ist die Bildung mit dem System CaO-SiO_2 verknüpft (Abbildung 3.1). Bis zu der bei Raumtemperatur vorliegenden γ -Modifikation durchläuft es während des Abkühlens vier Polymorphe [20, 21]. Die Temperaturen bei denen die Phasenumwandlung zwischen den einzelnen Modifikationen stattfindet sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Tabelle 3.4: Übergangstemperaturen der Phasenmodifikationen des Dicalciumsilikat in [°C] nach [3]. Die angegebenen Werte gelten nur in Richtung sinkender Temperaturen.

	α	α'_H	α'_L	β	γ
Temperatur	>1425	<1425	<1160	<680-630	<500

Bei der Klinkerherstellung ist die Entstehung der γ -Modifikation aus zwei wesentlichen Gründen unerwünscht. Sie reagiert kaum mit Wasser und die Kristallit-Integrität wird durch dichtebedingte Volumenausdehnung zerstört. Wegen der stabilisierenden Wirkung der Fremdoxide liegt Belit im Klinker jedoch fast ausschließlich in Form von reaktivem β -Dicalciumsilikat vor.

3.2.4 Tricalciumaluminat (Aluminat)

Neben Tricalciumsilikat ist das Aluminat die wichtigste Phase während der frühen Zementhydratation und ist zu 7-16 M.-% im Klinker enthalten [5, 7]. In seiner reinen Form ist Tricalciumaluminat nicht polymorph und läge nach dem Abkühlen in kubischer C_I -Kristallstruktur vor [3]. Durch Substitution von Calcium mit Kationen aus den Fremdoxiden können andere Phasenmodifikationen auftreten. Entscheidend hierbei sind die Alkalien, vor allem das Natrium. Nach [22] ergibt sich bis zu einem Natriumoxidgehalt von 1,9 M.-% keine Änderung. Zwischen 1,9 und 3,7 M.-% bildet sich eine Mischphase aus kubischer C_{II} - und orthorhombischer O_I -Modifikation. Letztere ist bei Gehalten bis 4,6 M.-% Natriumoxid vorherrschend. Darüber hinausgehende Substitutionen (bis 5,9 M.-%) verzerren das Kristallgitter hin zu einer monoklinen Modifikation. Erfolgt dabei zusätzlich ein Austausch des Aluminiums mit Eisen (>2 M.-% Eisen(III)-Oxid) bildet sich eine zweite orthorhombische (O_{II}) Struktur.

Handelsübliche Klinker enthalten in der Regel kubisches und/oder orthorhombisches Aluminat. Die O_I -Modifikation kann dabei auch bei nicht ausreichendem Alkaligehalt gebildet werden. Nach [23, 24] wird diese Modifikation bei raschem Abkühlen und in Mischungen mit hohem Aluminat-Bildungspotenzial bevorzugt gebildet.

3.2.5 Tetracalciumaluminatferrit (Aluminatferrit)

In den meisten Fällen liegt in Zementklinker nicht das auch natürlich vorkommende Mineral Brownmillerit ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) vor. Diese nach seinem Entdecker benannte Phase ist nur eine mögliche Zusammensetzung der unvollständigen Mischkristallreihe zwischen Dicalciumaluminat ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$) und Dicalciumferrit ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) [25]. Sie entspricht dem Fall $x = 0,5$ in der für diese Reihe korrekten Summenformel $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$. Unter Normalbedingungen gilt $0 < x < 0,7$. Die obere Grenze ergibt sich aus strukturellen Gründen. Aluminium sitzt in der perowskitähnlichen Struktur lediglich an Tetraederplätzen. Bei einem Aluminiumgehalt von 0,7 sind diese vollständig besetzt. Nach der korrekten Summenformel müsste eigentlich Dicalcium- für die Benennung verwendet werden. Trotzdem findet der Begriff Tetracalciumaluminatferrit noch immer Anwendung als

Bezeichnung beziehungsweise Trivialname für Minerale dieser Mischkristallreihe in Klinkern. Die Zusammensetzung des Falls $x = 0,5$, von 46,1 % Calciumoxid, 21,0 % Aluminiumoxid und 32,9 % Eisen(III)-Oxid, wird in industriell hergestellten Klinkern meist nicht erreicht. Der Eisengehalt ist deutlich niedriger, da es durch Fremdoxide wie Magnesiumoxid, Titanoxid und Siliziumdioxid substituiert wird.

3.3 Hydratation der Klinkerminerale

3.3.1 Reaktionen und Hydratphasen

Für die Hydratation wird Zement mit Wasser in einem bestimmten Verhältnis zu einer Paste gemischt. Dieses Massenverhältnis wird Wasser-Zement-Wert, kurz w/z-Wert, genannt. Typischerweise liegt dieser Wert zwischen 0,3 und 0,6 [3]. Bei komplexeren Mischungen, die neben Wasser und Zement noch weitere Komponenten beinhalten, wird auch von einem Wasser-Feststoff-Wert (w/f) oder Wasser-Bindemittel-Wert (w/b) gesprochen. In dieser Arbeit bezieht ersterer in das Verhältnis die Masse aller festen Bestandteile der Mischung mit ein, letzterer nur die mit Wasser reaktionsfähigen Komponenten.

Tabelle 3.5: Definition der Bezeichnungen der Verhältnisse von Wasser zu Zement(komponenten), wie sie in dieser Arbeit verwendet werden.

Verhältnis	Wasser zu Zement	Wasser zu Bindemittel	Wasser zu Feststoff
Abkürzung	w/z	w/b	w/f
Berücksichtigte Feststoffe	Portlandzement	Portlandzement Tricalciumsilikat Tricalciumaluminat Gips	Portlandzement Tricalciumsilikat Tricalciumaluminat Gips Silikastaub Quarzmehl

Vorrangigstes Ziel bei der Hydratation von Klinkermineralen ist die Bildung festigkeitsgebender Phasen. In welchem Maß das jeweilige Bindemittel dies ermöglicht, ist abhängig von dessen Bildungspotenzial. Bei hydraulischen Bindemitteln erfolgt die Bildung bei Wasserkontakt selbständig und verhältnismäßig schnell. Bei selbständiger, aber träger Bildung, welche gegebenenfalls einer Aktivierung bedarf, handelt es sich um ein latent hydraulisches Bindemittel. Ist die Bildung festigkeitsgebender Phasen nur in Anwesenheit von Stoffen möglich, die Calciumoxid an die Lösung abgeben, wird die Bindemittelkomponente als puzzolanisch eingestuft. Zemente sind im Allgemeinen hydraulischer Natur, jedoch nicht zwangsläufig alle ihre Komponenten. So ist zum Beispiel Silikastaub (SF, englisch silica fume) ein Puzzolan. Je nach Zusammensetzung des Bindemittels kann die Reaktion sehr schnell zu einer Erstarrung der Zementpaste führen. Da ein solches Verhalten kontraproduktiv für eine optimale Verarbeitbarkeit ist, werden dem Klinkermaterial Erstarrungsregler zugefügt. Diese beeinflussen die Phasenbildung des ohnehin vielschichtigen Systems zusätzlich. In Abbildung 3.3 ist die Phasenentwicklung während einem Jahr Hydratation eines CEM I 42,5 N bei einem w/z von 0,5 dargestellt. Auf Grund der Komplexität ist es zielführend, zunächst die Reaktion(en) der einzelnen Klinkerphasen zu betrachten. Sofern nicht anders vermerkt, beziehen sich die in den folgenden Abschnitten dargestellten Reaktionen und Hydratationsprodukte auf Standardbedingungen (20 °C, 1 bar) und übliche w/b-Werte zwischen 0,3 und 0,7.

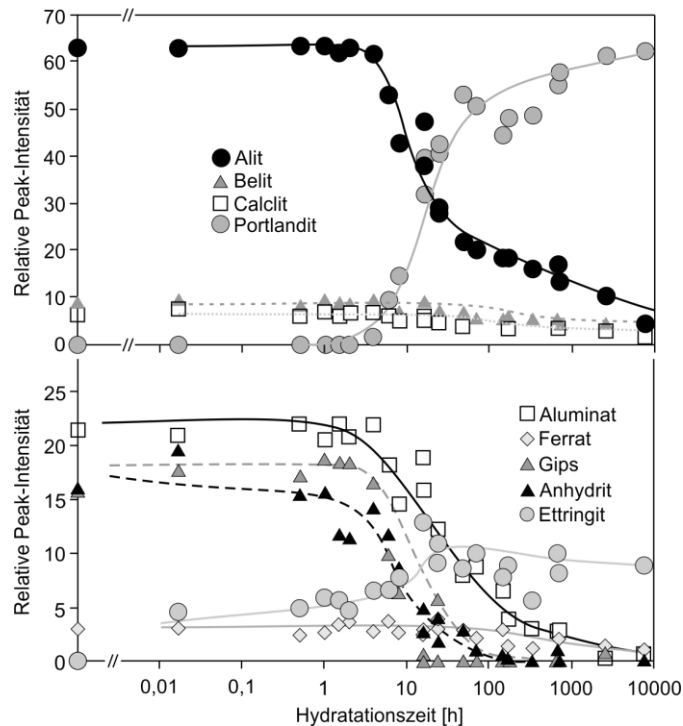
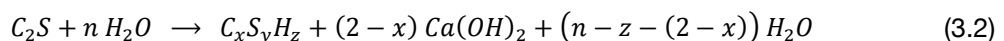
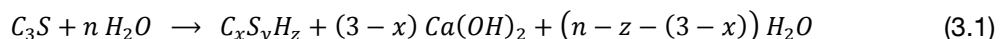


Abbildung 3.3: Anhand von Ergebnissen aus Röntgenbeugung und Thermogravimetrie modellierter Verlauf der Phasenentwicklung während der Hydratation eines CEM I 42,5 N bei $w/z = 0,5$; nach [26]

Calciumsilikate (Alit und Belit)

Bei reinen Portlandzementen stammt die gesamte Menge des nach der Hydratation vorhandenen festigkeitsbildenden Calciumsilikathydrats (C-S-H) aus dem Umsatz von Alit und Belit. In den Gleichungen (3.1) und (3.2) sind die allgemeinen Reaktionsgleichungen der beiden Klinkerphasen dargestellt.



Die beiden Reaktionen laufen unterschiedlich schnell ab. Der Alit ist sehr reaktionsfreudig und dessen Reaktionsprodukt hauptverantwortlich für die Frühfestigkeit innerhalb der ersten ein bis zwei Tage. Wegen einer deutlich geringeren Reaktionsrate [27-31] ist die zusätzliche C-S-H-Bildung aus Belit erst ab diesen Zeiten relevant. So beträgt zum Beispiel in [28] der Reaktionsgrad des Dicalciumsilikat nach zwei Tagen nur circa 2 %, wohingegen zum gleichen Zeitpunkt bereits 38 % Tricalciumsilikat reagiert haben. Nach 28 Tagen liegt das Verhältnis bei 15 % zu 80 %.

Das entstehende Calciumsilikathydrat ist in obigen Gleichungen jeweils nur mit der allgemeinen Zusammensetzung $C_xS_yH_z$ angegeben. Die exakte Stöchiometrie ist abhängig von den vorliegenden Reaktionsbedingungen, welche immensen Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben können (vergleiche Kapitel 3.3.4). Unabhängig von der Zusammensetzung ist C-S-H aus Reaktionen von Zementphasen mit Wasser unter praxisnahen Bedingungen grundsätzlich röntgenamorph. Vermutet wird eine nanokristalline Struktur ohne ausreichende Fernordnung mit eingelagertem Wasser, daher wird auch von einem C-S-H-Gel gesprochen. Richardson gibt in [32] einen detaillierten Überblick zu bekannten Strukturen und Zusammensetzungen kristalliner und zu

Modellen amorpher C-S-H-Phasen. Letztere ähneln auf Grund des Verhältnisses von Calciumoxid zu Siliziumdioxid (C/S-Verhältnis) zwischen 1,2 und 2,3 [33-36] sowie der Kernspinresonanzdaten [37-39] am ehesten der Struktur von 9 Å Jennit [40] oder 14 Å Tobermorit [41]. Deren Stöchiometrie, C/S-Verhältnis und Kristallstruktur sind in Tabelle 3.6 wiedergegeben.

Tabelle 3.6: Strukturrelevante Daten von 9 Å Jennit und 14 Å Tobermorit nach [32]

Name	Summenformel	C/S Verhältnis	Kristallstruktur
9 Å Jennit	$\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,5	triklin
14 Å Tobermorit	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,83	orthorhombisch

Zwischen diesen beiden Strukturen gibt es je nach C/S-Verhältnis einen fließenden Übergang [38, 39, 42]. Durch Abgabe von Calciumoxid kann sich Jennit in das calciumärmere Tobermorit umwandeln. Daher kommen beide in der Natur teilweise gemeinsam in einer Art metastabilem Equilibrium vor [3]. Aus Abbildung 3.4 gehen weitere Ähnlichkeiten hervor. Beide besitzen eine schichtartig aufgebaute Struktur, bei der Calciumoxid-Polyeder von Silikatketten eingefasst sind. Die Silikate bilden in beiden Strukturen Ketten und keine Netzwerke aus, auch nicht bei der Umwandlung von Jennit in Tobermorit unter Abgabe von Calciumoxid. Erst bei C/S-Verhältnissen unter dem des Tobermorit beginnen die Ketten ein Netzwerk zu entwickeln, zum Beispiel durch verstärkte Auslaugung in Folge eines Säureangriffes [43]. Zudem kann die Austrocknung der wassergefüllten Zwischenschicht in Abhängigkeit von den Bedingungen zu einer Kondensation zweier Ketten führen. Die Form der Silikatketten wird als Dreierkette bezeichnet. Bedingt durch die Calciumoxid-Polyeder wiederholt sich stetig die räumliche Orientierung von drei aneinandergereihten Silikat-Tetraedern. Die Tetraeder, deren eine Spitze aus der Calciumebene herausragt, werden als verbrückende, die anderen als verknüpfende Tetraeder bezeichnet. An die verbrückenden Tetraeder ist oftmals eine OH-Gruppe geknüpft.

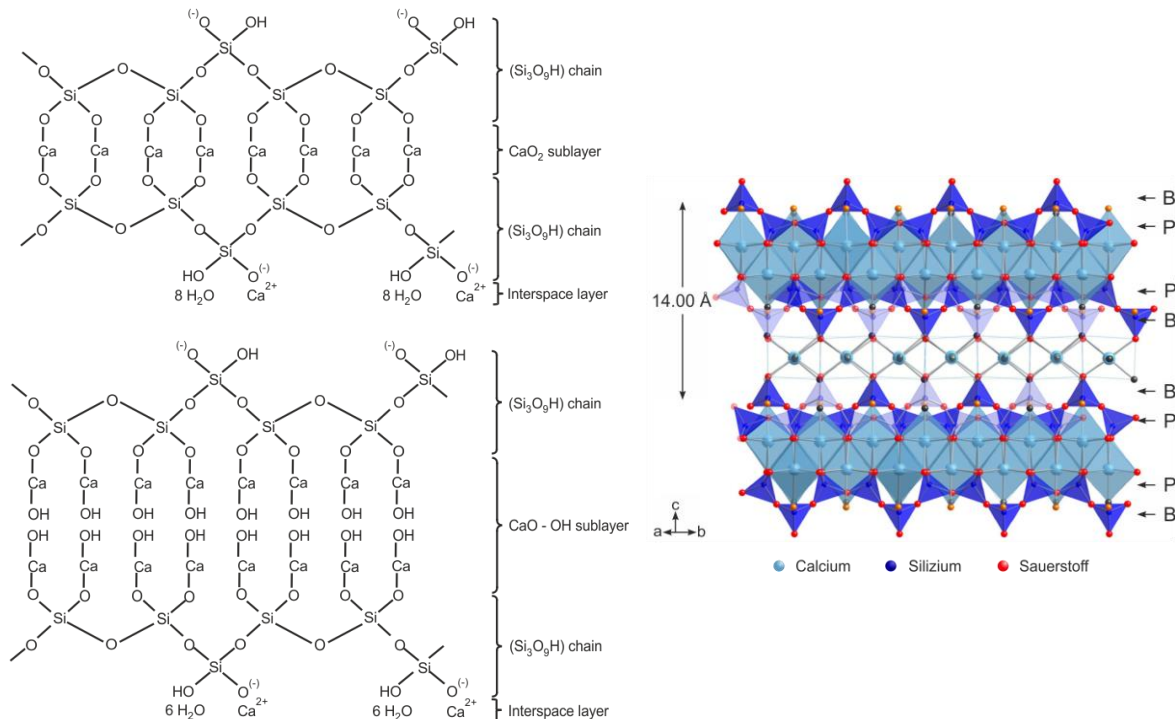


Abbildung 3.4: Links: Schematische Darstellung der idealisierten Struktur von 14 Å Tobermorit (oben) und Jennit (unten) aus [22]; Rechts: detailliertere Darstellung von 14 Å Tobermorit nach [32] mit B = verbrückende (bridging) und P = verknüpfende (pairing) Silikat-Tetraeder

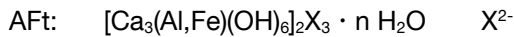
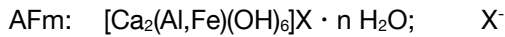
Resultierend aus diesen stöchiometrischen und strukturellen Unterschieden ergibt sich eine verschiedene Morphologie des jeweiligen C-S-H. Dies führte zu der Unterteilung in Typen. Die grundlegendste Einteilung ist in äußeres und inneres C-S-H, wobei die Namensgebung auf den Entstehungsort zurückzuführen ist. Bei fortgeschrittener Hydratation existiert unter der Schicht des von außen sichtbaren (äußeren) C-S-H eine Schicht aus einem dichteren C-S-H. Da sich dieses C-S-H im „Inneren“ des Partikels befindet, wurde für diese Phase die Bezeichnung inneres C-S-H vergeben. Die Einteilung in inneres und äußeres C-S-H wurde anhand von elektronenmikroskopischen Analysen weiter differenziert. Detaillierte Beschreibungen hierzu finden sich zum Beispiel in [22, 44, 45] und darin enthaltenen Referenzen. Welcher Typ C-S-H gebildet wird, scheint nicht nur vom Ort sondern auch von der Hydratationszeit abhängig zu sein. So kommt es während der Wachstumsphase zur Ausbildung verschiedener Morphologien. Ein Ineinander-Übergehen wird dabei nicht ausgeschlossen.

Jennings [46] hat basierend auf den Arbeiten mit Tennis [47, 48] ein Modell zur Entwicklung der Mikrostruktur des C-S-H erstellt. Dabei wächst das Hydrat nur bis zu einer gewissen Partikelgröße und agglomeriert im weiteren Verlauf zunächst zu einem Cluster geringerer Dichte, später zu einem mit hoher Dichte. Mit diesem Modell lassen sich unter anderem die Änderung der spezifischen Oberfläche des C-S-H und die höhere Dichte des inneren C-S-H erklären. Jedoch wird zwar für inneres und äußeres C-S-H ein vergleichbarer Mittelwert des C/S-Verhältnisses von circa 1,7 ermittelt [49], aber der vom Hydratationsgrad abhängige Verlauf [34-36] ist mit diesem Modell nicht zu erklären. Nach einer kontinuierlichen Abnahme steigt bei einem Umsatz von 20 % Tricalciumsilikat das mittlere C/S-Verhältnis wieder leicht an. In dem Modell von Jennings müsste sich folglich die Zusammensetzung der agglomerierenden Partikel ändern oder eine andere Form der Verknüpfung in den gebildeten Clustern erfolgen. Im Laufe der Zeit wurden diverse weitere Modelle eingeführt und weiterentwickelt [50], dennoch ist der Mechanismus noch nicht vollständig verstanden. Scherer et al. [51] haben die Anpassung diverser Messergebnisse mit zwei verschiedenen Grundvoraussetzungen verglichen: konstante Bildungsrate von C-S-H-Partikeln und (anisotropes) Wachstum einer konstanten Anzahl an Partikeln. Letztere Variante liefert bei Temperaturen unter 60 °C scheinbar minimal bessere Anpassungen, jedoch nicht ausreichend für eine eindeutige Bestätigung dieses Mechanismus. Da die Ergebnisse der beiden Möglichkeiten so nah beieinanderliegen ist prinzipiell auch ein gleichzeitiges Vorliegen möglich.

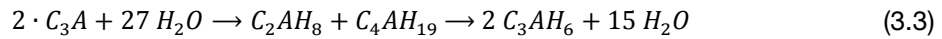
Aluminat

Tricalciumaluminat ist die reaktivste Klinkerphase. In Abwesenheit von Sulfatquellen erstarren aluminathaltige Pasten unmittelbar nach Wasserzugabe unter Bildung von Calciumaluminathydraten (C-A-H) [22]. Zur Unterdrückung dieses Effekts wird dem Zementklinker unter anderem eine entsprechende Menge Calciumsulfat-Anhydrit (CaSO_4 , $\text{C}\bar{\text{S}}$) oder Calciumsulfat-Dihydrat (Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$) zur Regelung des Abbindeverhaltens beigemischt. Eine differenzierte Betrachtung der Reaktionen in Ab-/Anwesenheit von Sulfat ist somit notwendig. In beiden Fällen entstehen Hydratphasen, welche der Gruppe der AFm- und AFt-Phasen zugeordnet werden können. A und F stellen die in der Zementchemie üblichen Abkürzungen für Aluminium- und Eisen(III)-Oxid dar. Die Kürzel m (mono) und t (tri) geben die Anzahl an Formeleinheiten eines einfach beziehungsweise zweifach geladenen Anions X in der Struktur wieder.

Folgende allgemeine Summenformeln lassen sich benennen [3, 22]:

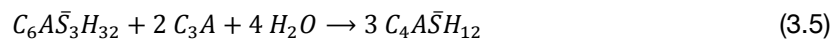
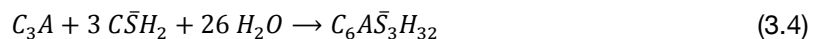


Eine reine Aluminat-Paste führt zu dem in Gleichung (3.3) angegebenen Calciumaluminathydrat. Dessen Bildung erfolgt nicht direkt, sondern über Zwischenprodukte [22, 52].



Nach Wasserkontakt geht das Aluminat in Lösung und es formiert sich eine gelartige Schicht auf der Oberfläche der C₃A-Partikel. In dieser Schicht wächst im weiteren Verlauf der Hydratation eine Mischung aus den zwei AFm-Phasen C₂AH₈ und C₄AH₁₉. Dabei wird vergleichsweise mehr Dicalciumaluminathydrat gebildet. Dies geht aus dem molaren Verhältnis von Calcium zu Aluminium in der Lösung hervor, welches zu diesem Zeitpunkt bei >3 liegt [22]. Jupe et al. [52] berichten basierend auf ihren Synchrotronanalysen ebenfalls von einer intermediären Phase, beschränken sich dabei jedoch auf C₂AH₈. Übereinstimmend findet auf Grund einer Metastabilität gegenüber Tricalciumaluminathydrat (Hydrogranat, C₃AH₆) eine Umformung der Mischphase beziehungsweise der intermediären Phase in genanntes Hydrat statt. Dieses ist die unter Standardbedingungen (20 °C, 1 bar) einzig stabile Aluminathydrat-Phase.

Bei der Hydratation einer Aluminat-Gips-Mischung werden zunächst auch reine C-A-H-Phasen in Form von AFm-Phasen auf der Oberfläche des C₃A gebildet. Das in der Paste enthaltene Sulfat verhindert daraufhin jedoch die Bildung von Hydrogranat. Binnen weniger Minuten erfolgt der Austausch von Hydroxid- durch Sulfationen [53] unter Bildung der AFt-Phase Ettringit (C₆A \bar{S} ₃H₃₂, [Ca₆Al₂(OH)₁₂](SO₄)₃ · 26H₂O). Diese in Gleichung (3.4) verkürzt beschriebene Reaktion [22] dauert an, bis die gesamte Menge an verfügbarem Sulfat aufgebraucht ist [54]. Dann reagiert der Ettringit mit eventuell verbliebenem Aluminat unter zusätzlicher Wasseraufnahme zu der AFm-Phase Monosulfat (C₄A \bar{S} H₁₂, [Ca₄Al₂(OH)₁₂](SO₄) · 6H₂O) weiter [22] (siehe Gleichung(3.5)).



Aluminatferrit

Die Hydratationsprodukte der Ferrit-Phase ähneln denen der Aluminate sowohl in Ab- als auch Anwesenheit einer Sulfatquelle. Die entstehenden AFm- und AFt-Phasen beinhalten lediglich eine gewisse Menge an Eisen (siehe Tabelle 3.7). Auch die Abfolge der Phasenbildung inklusive der Zwischenschritte ist vergleichbar.

Tabelle 3.7: Allgemeine Phasenzusammensetzung der AFm- und AFt-Phasen bei der Hydratation von Aluminatferrit in Ab- und Anwesenheit einer Sulfatquelle

	Ohne Sulfat		Mit Sulfat
AFm-Phasen	C ₂ (A,F)H ₈	C ₄ (A,F)H ₁₉	C ₄ (A,F) $\bar{\text{S}}$ H ₁₂
AFt-Phasen	C ₃ (A,F)H ₆		C ₆ (A,F) $\bar{\text{S}}$ ₃ H ₃₂

Nur zu Beginn der AFt-Bildung entsteht ein eisenfreies Produkt. Dies kann auf einen nachgewiesenen Eisenmangel an der Oberfläche der C_4AF -Partikel [55] zurückgeführt werden. Die Bildung von eisenhaltigem AFt erfolgt erst im weiteren Verlauf der Hydratation [56]. Dabei scheint das Al/Fe-Verhältnis der Hydrate höher zu sein als das des Ausgangsproduktes, da auch die Bildung von Eisenhydroxid festgestellt wurde [57, 58]. In [59] wird mit Ergebnissen einer Elektronenstrahlmikroanalyse von einer unterschiedlichen Beweglichkeit verschiedener gelöster Elemente in einer Paste berichtet. So ist Aluminium relativ verteilt über den betrachteten Probenausschnitt, wohingegen Eisen eher auf den Ort des Lösens, also den C_4AF -Partikel beschränkt ist. Taylor und Newbury [59] begründen dies mit der erwartungsgemäß gegenüber Eisen höheren Löslichkeit von Aluminium in alkalischen Lösungen.

Die Reaktionsrate des Aluminatferrits ist anfangs ähnlich zu der von Aluminat. Es existiert jedoch eine Abhängigkeit vom Eisengehalt. Steigt das Eisen-zu-Aluminium-Verhältnis im Aluminatferrit, nimmt die Reaktivität ab [22].

3.3.2 Bindungsarten des Wassers

In flüssigem Zustand kann Wasser trotz der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen als ungebunden beziehungsweise *frei* angesehen werden. Bei Kontakt mit einem (reaktiven) Feststoff wird Wasser auf verschiedene Arten gebunden. Während der Hydratation einer Zementpaste existiert neben dem *chemisch gebundenen Wasser* in den zuvor beschriebenen Hydratphasen in Form von OH-Gruppen oder als Kristallwasser eine weitere Bindungsart. Denn freies, nicht chemisch gebundenes Wasser geht mit (porösen) Materialien abhängig von seinem Aufenthaltsort zusätzliche Wechselwirkungen ein. Dabei ist der Abstand zu Oberflächen ein entscheidender Faktor. Je näher sich ein Wassermolekül an einer Oberfläche befindet, desto stärker ist seine Wechselwirkung mit dieser. Die Ursache für dieses als Adsorption bezeichnete Verhalten sind Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Wassermolekülen und der Oberfläche. Zudem findet eine elektrostatische Anziehung des Wassers statt. Neben diesen attraktiven liegen repulsive Kräfte vor (zum Beispiel die Bornsche Abstoßung), welche jedoch in der Regel deutlich kleiner sind. Das resultierende Wechselwirkungspotenzial setzt sich additiv aus dem Potenzialverlauf der einzelnen Beiträge zusammen. Die Stärke und Reichweite dieser Wechselwirkung ist abhängig von der Änderung des Potenzials über den Abstand von dem Partikel (vergleiche Abbildung 3.5) und wurde für Wassermoleküle mit Oberflächen von Badmann et al. [60] zu ungefähr 5 nm ermittelt.

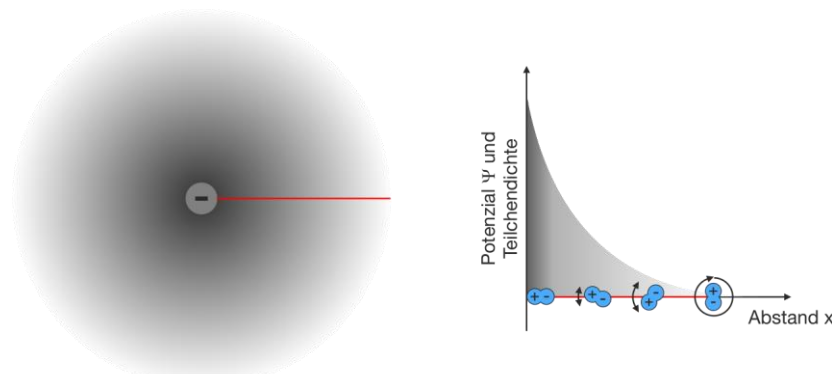


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der abstandsabhängigen Änderung des Wechselwirkungspotenzials eines Partikels auf Dipole (Wassermoleküle) und deren Teilchendichte. Für die Dipole sind zusätzlich die Möglichkeiten der Orientierung stilisiert.

Bei Dipolen nimmt im Gegensatz zu Ionen nicht nur die erhöhte Dichte der Teilchen mit wachsendem Abstand ab, sondern auch die Orientierung im Raum wird zunehmend statistisch verteilt. Beide Faktoren passen sich den Zuständen des umgebenden Mediums an. So nehmen die Wassermoleküle nahe der Oberfläche eine diskrete Struktur an, deren Ordnung mit der Entfernung abnimmt. Der Einfluss des Wechselwirkungspotenzials bedingt dabei eine Änderung des physikalischen Verhaltens. Beispielsweise gefriert Wasser in kleinen (Gel)Poren erst ab Temperaturen um $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [61]. Die eingeschränkte Beweglichkeit der Wassermoleküle (sowohl Rotation als auch Translation), brachte der Bindungsart die Bezeichnung „constrained“ (englisch für eingeschränkt) ein. Da die beschriebenen Wechselwirkungen physikalischer Natur sind, wird diesen Wechselwirkungen unterliegendes Wasser im deutschen Sprachraum als *physikalisch gebundenes Wasser* bezeichnet.

Außerhalb der Reichweite dieser Anziehungskräfte und ohne räumliche Beschränkung durch kleine Porenradien gilt Wasser als frei. Auch in freiem Wasser existieren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen. Jedoch sind die Rotations- und Streckschwingungen, sowie die Diffusion der Moleküle nicht beeinträchtigt.

Einen zusammenfassenden Überblick der Definition der Bindungsarten, wie sie im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet werden, gibt Tabelle 3.8.

Tabelle 3.8: Vorkommen der Bindungsarten des Wassers in einer hydratisierten Zement-/Klinkerpaste. * je nach Ort unterschiedlich stark gebunden

Bindungsart	chemisch	physikalisch*	ungebunden (frei)
Vorkommen	Hydratphasen	an Oberflächen anteilig in Poren > 10 nm komplett in Poren < 10 nm	räumlich nicht engbegrenzte Bereiche

3.3.3 Verlauf der Hydratation

Bei Betrachtung der Reaktionskinetik ist es ebenfalls zunächst sinnvoll die einzelnen Klinkerphasen getrennt zu betrachten. Einen Überblick über den zeitlichen Verlauf des Reaktionsgrades der Klinkerphasen während der Hydratation eines Portlandzementes gibt Abbildung 3.6. Die hieraus resultierende Bildungskinetik der jeweiligen Hydratphasen ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Beide Grafiken sind aus Ergebnissen einer Röntgenbeugungs-Analyse der Hydratation eines Portlandzementes bei Raumtemperatur erstellt [22].

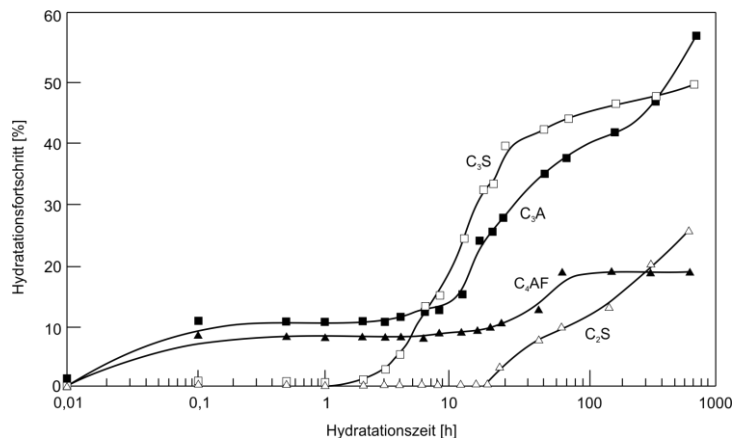


Abbildung 3.6: Aus Ergebnissen einer Röntgenbeugungs-Analyse ermittelter Reaktionsgrad einzelner Klinkerphasen während der Hydratation eines Portlandzementes bei Raumtemperatur (nach [22])

Die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen vergleichbaren Reaktionsraten von Aluminat und Aluminatferrit beziehungsweise die deutlich unterschiedlichen Raten von Tri- und Dicalciumsilikat sind zu erkennen. Die Phasenentwicklung folgt zwangsläufig der Reaktionsrate der Klinkerminerale und es zeigen sich die anhand der Gleichungen (3.1), (3.2), (3.4) und (3.5) bereits diskutierten Ergebnisse. Auffällig ist der Verlauf in den ersten Stunden der Hydratation. Nach einem Umsatz von mehreren Prozent während weniger Minuten stagniert sowohl die Lösungsrate des Aluminats und Aluminatferrits als auch die Bildungsrate des Ettringits. Ferner bleibt in diesem Abschnitt die Menge an gebildetem C-S-H relativ konstant. Verschiedene Untersuchungen zur Wasserbindung während der Hydratation über Quasielastische-Neutronenstreuung (QENS) bestätigen die verzögerte Reaktion [62-68], wie Abbildung 3.8 beispielhaft zeigt. Im weiteren Verlauf geht die Bildung von C-S-H mit der von Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) einher. Zusätzlich sollte nach Kapitel 3.3.1 Abschnitt *Aluminat*, Seite 13 f., und nach Skibsted et al. [69] die Entstehung von AFm mit dem Verbrauch an AFt übereinstimmen. In [22] wird keine Erklärung gegeben, warum dies in dem in Abbildung 3.7 dargestellten System nicht der Fall ist.

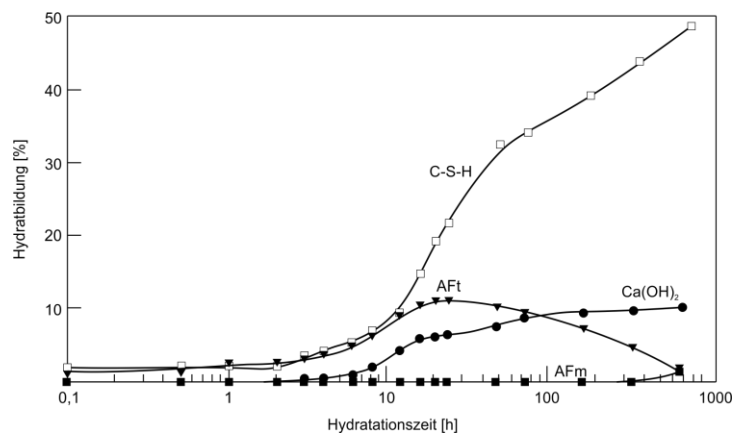


Abbildung 3.7: Aus Ergebnissen einer Röntgenbeugungs-Analyse ermittelter Verlauf der Phasenbildung während der Hydratation eines Portlandzementes bei Raumtemperatur (nach [22])

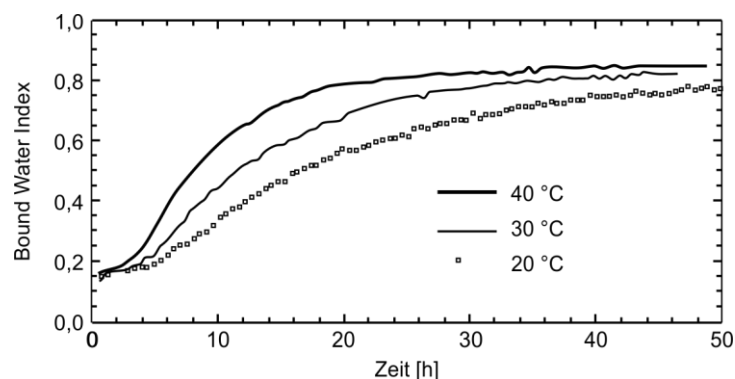


Abbildung 3.8: Verlauf der Menge an gebundenem Wasser (chemisch und physikalisch) während der Hydratation eines Portlandzementes bei $w/z = 0,4$ (nach [64]). Der Bound Water Index entspricht der Menge an gebundenem Wasser (chemisch und physikalisch) bezogen auf die verfügbare Wassermenge.

Das Lösen einer Substanz und eine anschließende Phasenbildung sind endo- oder exotherme Prozesse. Die thermodynamischen Eigenschaften der in der Zementhydratation auftretenden gelösten Spezies und gebildeten Phasen sind bekannt [45, 70, 71]. Auf Grund des stattfindenden Wärmeumsatzes lassen sich die beschriebenen kinetischen Vorgänge sehr gut mit einem Wärmeflusskalorimeter verfolgen. Abbildung 3.9 zeigt beispielhaft die Wärmeflussrate eines hydratisierenden Zementes. Dieser prinzipielle Verlauf zeigt sich in etwa auch bei Untersuchungen

der Einzelphasen (bei Aluminatphasen sofern ausreichend Sulfat zugegeben wird) [72-76]. Dies deutet auf ein typisches Verhalten hin. Daher wurde dazu übergegangen, den Reaktionsverlauf in die in Abbildung 3.9 gezeigten fünf Bereiche einzuteilen (zum Beispiel in [35]).

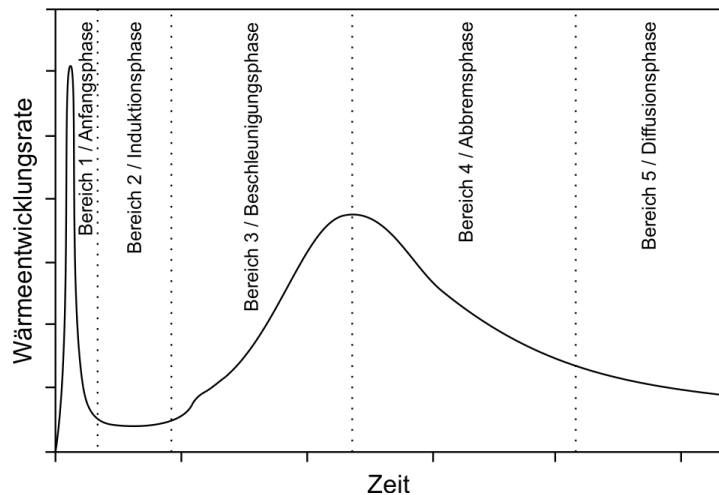


Abbildung 3.9: Wärmefluss eines hydratisierenden Zementes beziehungsweise einer hydratisierenden Klinkerphase (bei Aluminatphasen sofern ausreichend Sulfat zugegeben wird)

Der schmale, intensive Peak in Bereich 1 zu Beginn der Reaktion resultiert aus der Benetzungswärme der Zementpartikel und den ersten Lösungsvorgängen. Zudem aus der Bildung der gelartigen aluminathaltigen Schicht inklusive der AFm- und Aft-Phasen auf dem Aluminat/Ferrit und geringer Mengen an C-S-H. Dieser Teil der Reaktion wird schlicht als *Anfangsphase* oder *Anfangsreaktion* bezeichnet. Mit Bereich 2 folgt eine Phase, in der wegen der stagnierenden Lösungs-/Bildungskinetik kein oder nur geringer Wärmefluss zu verzeichnen ist. Dadurch hat es den Anschein, als würde die Reaktion ruhen. Somit wurde die Bezeichnung *dormante Phase* eingeführt. Geläufiger ist jedoch der Name *Induktionsphase*. Dieser geht auf die Vorstellung zurück, es würden in diesem Segment der Reaktion die notwendigen Bedingungen für die *Wachstumsphase* induziert. Die genauen Gründe für diesen Verlauf der Reaktion bis zu diesem Punkt wurden in der Vergangenheit vielfach diskutiert. Die geläufigsten Modelle zur Beschreibung des Reaktionsverhaltens in den Abschnitten der *Anfangsreaktion*, der *Induktionsphase* und des Übergangs zur *Wachstumsphase* werden in Kapitel 3.3.5 detailliert wiedergegeben. Die *Wachstumsphase* stellt als reaktivste Periode den Hauptpeak der Reaktion dar und erstreckt sich über die Bereiche 3 und 4. Der zunächst ansteigende Wärmefluss wird mit einer durchgehenden Zunahme des Umsatzes an Klinkerphasen unter Bildung großer Mengen an Calciumsilikathydrat und anderer Hydratphasen in Verbindung gebracht und als *Beschleunigungsphase* bezeichnet. Die anschließend sinkende Reaktivität in Bereich 4 wird allgemein der zunehmenden Bedeckung der reaktiven Oberflächen mit Hydratphasen zugeschrieben. Die Reaktion wird abgebremsst und als Konsequenz wird dieser Abschnitt *Abbremsphase* genannt. Nach der starken Abnahme während der *Abbremsphase* läuft die Wärmeentwicklungsrate anschließend in Bereich 5 stetig, aber langsam aus. Für dieses Verhalten wurde ursprünglich angenommen, es sei bedingt durch eine auf der Oberfläche der Zementpartikel befindliche geschlossene Schicht C-S-H, deren Durchlässigkeit gegenüber den Reaktionspartnern deutlich verringert ist. Somit müssen diese erst durch das vorhandene C-S-H diffundieren, um weiteres C-S-H zu bilden. Daher auch der Name *Diffusionsphase*. Neueste Interpretationen von Simulationen einer Hydratationsreaktion durch Bullard et al. [77] bezweifeln das Vorhandensein einer *Diffusionsphase* im klassischen Sinn. Denn ihre Ergebnisse lassen sich nur simulieren, wenn eine moderate Durchlässigkeit der gebildeten

C-S-H-Schicht vorgegeben wird. Sie gehen daher lediglich von einer *Phase langsamer Reaktion* aus, welche nicht diffusionsbedingt ist.

Teilweise wird nur zwischen den drei Hauptbereichen *Induktions-* (Bereiche 1+2), *Wachstums-* (Bereiche 3+4) und *Diffusionsphase*, beziehungsweise *Phase langsamer Reaktion* (Bereich 5) unterschieden [3]. Meist wird jedoch die Erweiterung auf insgesamt fünf Bereiche verwendet: *Anfangsreaktion*, *Induktionsphase* (teilweise auch *dormante Phase*), *Beschleunigungs-*, *Abbremsphase* und *Phase langsamer Reaktion*. Auf diese Weise ist eine Diskussion gleicher Reaktionsphasen in verschiedenen Mischungen möglich. Denn diverse Faktoren haben Einfluss auf die Länge, Intensität und Wärmeflussrate der einzelnen Bereiche. Der prinzipielle Verlauf bleibt jedoch stets erhalten.

3.3.4 Einflussfaktoren auf die Hydratation

Das System Zement – Wasser beziehungsweise Klinkerphasen – Wasser ist relativ empfindlich. Schon geringe Änderungen können große Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf und/oder die Reaktionsprodukte haben. Die Effekte der wichtigsten Einflussfaktoren werden im Folgenden beschrieben. Dabei werden lediglich Quellen verwendet, in denen an identischem Probenmaterial die jeweiligen Parameter variiert wurden. So kann eine gegenseitige Beeinflussung der Effekte in der folgenden Diskussion vermieden werden. Ein Quervergleich von verschiedenen Arbeiten ist hinsichtlich dieser Problematik nur bedingt möglich. Die Auswirkungen auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften werden nicht diskutiert, können aber zum Beispiel in [3, 5, 22] nachgelesen werden. Am Ende dieses Kapitels findet sich eine tabellarische Zusammenfassung der beschriebenen Effekte.

Wasser-Bindemittel-Verhältnis

Eine der einfachsten Möglichkeiten Einfluss auf den Hydratationsverlauf der Klinkerminerale zu nehmen, ist die Veränderung des Wasser-Bindemittel-Wertes. Anhand der Kalorimetriedaten von hydratisierendem Tricalciumsilikat stellten bereits Kondo und Daimon [35] bei einem höheren w/b-Wert eine Verkürzung der Induktionsphase fest. Des Weiteren nehmen die maximale Steigung der Wärmeentwicklungsrate und die maximale Rate in der Beschleunigungsphase zu. Dadurch bedingt ist die bis zu diesem Punkt erzeugte Gesamtwärme geringer. Die angegebenen Werte über die Dauer bis zum Erreichen der maximalen Wärmeentwicklungsrate zeigen keinen eindeutigen Trend. Jedoch ist in der Mehrzahl der Fälle eine Verkürzung zu verzeichnen. Auch der zeitabhängige Hydratationsgrad des C_3S deutet auf verkürzte Induktionsphasen hin [78, 79]. Bei deutlich erhöhten w/b-Werten ($w/b > 5$) führt dies jedoch zu geringeren Hydratationsraten im weiteren Verlauf der Hydratation.

Für Portlandzement fanden Double et al. [80] keinen deutlichen Einfluss des w/b-Wertes auf die Ergebnisse der Kalorimetrie. Sie untersuchten w/b-Werte von 0,3 bis 0,5 wobei die Mischung mit 0,4 die kürzeste Induktionsphase hatte, gefolgt von w/b 0,5 und 0,3. Bei ähnlichen w/b-Werten fanden Langan et al. nur marginale Unterschiede [81]. Yogendran et al. [82] bestätigten zumindest für einen w/b von 0,48 verglichen mit 0,28 eine höhere Wärmeentwicklungsrate in der Anfangsreaktion, nach 30 Minuten und nach 24 Stunden.

Unterschiede in der Wärmeentwicklungsrate können auf einem geänderten Lösungsverhalten beruhen. So wurde seit Langem die w/b-Abhängigkeit der Lösungsrate des Tricalciumsilikats

untersucht. Nicoleau et al. [83] wiesen ein identisches Lösungsverhalten von triklinem Tricalciumsilikat in den ersten 30 Minuten bei w/b-Werten von 10000 und 50000 nach. Sie erklären dies mit einer Unabhängigkeit der Lösungsrate von der Untersättigung der Lösung wegen der großen Entfernung vom Gleichgewichtszustand. Bedingt durch die extrem hohen und in der Praxis unüblichen w/b-Werte ist ein solches Verhalten in realen Systemen nicht zu erwarten. So haben McCurdy und Stein [84] bereits für $500 \leq w/b \leq 1333$ Unterschiede im Verhalten feststellen können. Sie verfolgten die zeitabhängigen Konzentrationen von Calcium-, Hydroxid- und Silikationen in der Porenlösung. Für jede Ionenspezies ergab sich dabei je ein Zwischenplateau bei einer w/b-Wert-unabhängigen Konzentration (Calcium: 6 mmol/l; Hydroxid: 11 mmol/l; Silikat: 1,9 mmol/l), mit zunehmenden Wassergehalten jedoch später und mit verkürzter Dauer des Plateaus. Die Zeitpunkte und die Dauer dieser Plateaus stimmen vermutlich mit der Induktionsphase überein. Während der Beschleunigungsphase (nach gleicher Hydratationsdauer) sind die Ionengehalte der Lösung an Calcium und Hydroxid der Mischungen mit höherem w/b-Wert geringer. Bei weiterer Annäherung an übliche Wasser-Bindemittel-Werte werden die Unterschiede deutlicher. In [85] wurde von Brown et al. neben einer gestiegenen Hydratationsrate auch ein prinzipieller Einfluss des w/b-Wertes auf das Lösungsverhalten festgestellt, jedoch keine eindeutige Richtung. So folgen beispielsweise die in den ersten vier Stunden der Hydratation von C_3S -Pasten unterschiedlicher Wassergehalte gemessenen Verläufe der Calciumgehalte keiner logischen Reihenfolge bezogen auf den w/b-Wert. Die Untersuchung deckte w/b-Werte zwischen 0,7 und 20 ab.

Neben der Reaktions- und Lösungsrate des C_3S wird auch die Zusammensetzung des gebildeten C-S-H beeinflusst. In [35] schwankt das C/S-Verhältnis im C-S-H nur gering. Deutlicher ist die Änderung des Verhältnisses von Wasser zu Silikat (H/S-Verhältnis). Je mehr Wasser für die Reaktion zur Verfügung steht, desto höher ist der Wasseranteil in dem C-S-H [35]. Ähnliche Ergebnisse ergeben sich für Zemente. Die Menge an nicht verdampfbarem Wasser steigt an, wohingegen die Menge an Portlandit sinkt [82]. Dies deutet auf eine erhöhte Wassermenge in den anderen Hydratphasen hin. Zum Beispiel bildet sich bei steigendem Wassergehalt eher Ettringit anstelle von wasserärmerem Monosulfat [54]. Da aber in [82] keine Angaben zu den Gehalten an AFm- und AFt-Phasen gemacht werden, kann die Erhöhung des nicht verdampfbareren Wassers nicht zwangsläufig dem C-S-H zugeordnet werden. Zudem sind ohne Kenntnis des H/S-Verhältnisses in dem gebildeten C-S-H keine Rückschlüsse auf eine veränderte Zusammensetzung möglich. Denn das zusätzliche nicht verdampfbare Wasser könnte auch schlicht aus einer erhöhten Menge an C-S-H gleicher Zusammensetzung resultieren. Die Problematik der Zuordnung ergibt sich auch bei den von Thomas et al. [86] bei schrittweiser Erhöhung des w/z-Wertes von 0,4 auf 0,6 mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung gemessenen steigenden spezifischen Oberflächen von Zementsteinproben nach 28 Tagen. Die mit der Wassermenge in der Paste zunehmende Oberfläche bei Portlandzement und die zunehmende Porosität und Oberfläche von hydratisiertem C_3S [22, 87, 88] können aus einer größeren Menge oder einer anderen Morphologie des C-S-H folgen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Vandamme et al. [89] und den zu Beginn des Absatzes genannten Erkenntnisse tragen wahrscheinlich beide Punkte anteilig bei. Somit kann bei der Hydratation von Portlandzement als auch von Tricalciumsilikat von einer Beeinflussung der Zusammensetzung des C-S-H durch eine Änderung des w/b-Wertes ausgegangen werden.

Die hier beschriebenen inkonsistenten oder teilweise gar widersprüchlichen Effekte des w/b-Wertes auf die Hydratationskinetik von C_3S und Zement deuten auf eine Abhängigkeit der Auswirkung

unterschiedlicher w/b-Werte von der Art des zu hydratisierenden Materials hin. Das zeigen auch die Ergebnisse von Kirby und Biernacki [90]. Dabei müssen die Kristallmodifikation des Tricalciumsilikats als auch die Phasenverhältnisse im Zement beachtet werden. Eine allgemein gültige Aussage bezogen auf die Reaktionskinetik kann nicht getroffen werden. Hingegen zeichnet sich bei der C-S-H-Bildung ein klarer Trend ab, unabhängig davon welches C₃S oder welcher Zement reagiert. Bei Pasten mit Wassergehalten im Bereich von w/b < 1 wird mit zunehmendem w/b-Wert mehr Wasser in den Hydratphasen gebunden und verstärkt äußeres C-S-H gebildet.

Temperatur

Eine weitere Möglichkeit den Reaktionsverlauf zu beeinflussen stellt die Variation der Temperatur dar. Da es bei vielen chemischen Prozessen einer Aktivierungsenergie bedarf, ist eine Beschleunigung der Reaktion durch Erhöhung der Temperatur möglich. Bezogen auf die Kinetik der Hydratation von Tricalciumsilikat und Zement wurden diverse Arbeiten im Bereich von 5-50 °C durchgeführt. Für steigende Temperaturen ergab sich eine verkürzte Induktionsperiode, höhere Wärmeentwicklungsraten und ein schnelleres Erreichen der maximalen Rate [35, 80, 91, 92]. Dabei war die Temperaturabhängigkeit unterhalb der Standardtemperatur (20 °C) deutlich stärker ausgeprägt. Dennoch wurde bis zum Zeitpunkt der maximalen Rate jeweils ungefähr die gleiche Gesamtwärme frei [35]. Dies lässt auf einen ähnlichen Hydratationsgrad schließen. Tatsächlich ist in späteren Phasen der Temperatureinfluss auf den Hydratationsgrad vernachlässigbar [34, 93-96]. Escalante-Garcia und Sharp [97] haben in verschiedenen Zementen mit quantitativer Röntgenbeugungs-Analyse die temperaturabhängige Hydratation der einzelnen Hauptklinkerphasen zwischen 20 und 60 °C untersucht. Prinzipiell zeigt sich bei allen Komponenten bis 28 Tage der Hydratation mit Temperaturzunahme ein gesteigerter und beschleunigter Umsatz. Nach 360 Tagen sind die Unterschiede im Hydratationsgrad jedoch gering. Den Hydratationsgrad betreffend muss bei der Diskussion des Temperatureinflusses daher immer die erfolgte Hydratationsdauer berücksichtigt werden.

Eine durch Temperaturerhöhung beschleunigte Reaktion wird, in ähnlichem Maße wie bei den Hydratationsgraden, durch das Wasserbindungsverhalten festgestellt. Zu Beginn der Hydratation zeigen sich deutliche Unterschiede, welche sich mit zunehmender Reaktionszeit relativieren [63-66, 98, 99]. Die Ergebnisse der Wärmeentwicklung und Wasserbindung weisen zusammen mit den temperaturabhängigen Calcium- und Silikatgehalten in Porenlösungsanalysen [91, 100, 101] auf eine unterschiedliche Bildungskinetik der Hydratphasen hin. Inwiefern daraus strukturelle Unterschiede des gebildeten C-S-H resultieren, wurde in verschiedenen Arbeiten untersucht. Parrott [102] kam mittels Molybdatkomplexierung zu dem Schluss, die Polymerisierung der Monosilikate werde durch die Temperaturerhöhung lediglich beschleunigt aber nicht maßgeblich verändert. Die schnellere Polymerisierung wird auch von Hirljac et al. [37] ermittelt. Jedoch erlaubt ihre Messmethode der Gelpermeationschromatographie auch Aussagen über den Polymerisationsgrad. Diese ergeben bei höheren Temperaturen (65 °C) einen Trend zu längeren Silikatketten aus bis zu mehr als 100 Monomeren. Bei normalen Temperaturen ist den Ausführungen von Hirljac et al. zufolge, nicht die für diesen Prozess notwendige Aktivierungsenergie vorhanden. Die höheren Polymerisationsgrade wurden später von Young [103], Brough et al. [104] und Sáez del Bosque et al. [95] bestätigt. Dadurch ist in C-S-H nicht zwangsläufig weniger Calcium gebunden. Anscheinend ist bei der Hydratation von C₃S eine Jennit-artige Struktur und somit ein höheres C/S-Verhältnis bei diesen Polymeren bevorzugt [105]. Auch in [34] wird von gestiegenen Calciumanteilen berichtet. Hingegen ist bei Portlandzement

wohl ein geringeres C/S-Verhältnis favorisiert [96]. Dies könnte durch das Gleichgewicht des C-S-H mit den anderen Hydratphasen bedingt sein. Der Temperatureinfluss auf die Phasenzusammensetzung hydratisierenden Portlandzementes wird zum Beispiel in [96, 106] gezeigt. Des Weiteren wird bei höheren Temperaturen zunächst ein dichteres Gefüge gebildet, im weiteren Verlauf der Hydratation ergibt sich jedoch zumindest für Portlandzement eine offenere Mikrostruktur [96, 106-108].

Insgesamt ist der Temperatureinfluss unabhängig von der Art des hydratisierenden Materials ein stark beschleunigender Effekt. Die Folgen der Beschleunigung sind dabei ebenfalls weitestgehend (bis auf das C/S-Verhältnis des C-S-H) materialunabhängig.

Partikelgröße und Kristalldefekte

Zemente werden wegen der Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften eines Bauteiles unter anderem in verschiedenen Partikelgrößenverteilungen, sprich Mahlfeinheiten, angeboten. Auf die bei der Herstellung gesinterten Klinkerpartikel wirken während des Mahlvorgangs starke Kräfte. Dadurch werden in den Partikeln (zusätzliche) Defekte induziert. Dies ist auch der Fall, wenn zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die Hydratation, identisches Ausgangsmaterial unterschiedlich fein gemahlen wurde. Da Defekte meist eine Desintegrität im Kristall und somit eine Schwächung der Struktur darstellen, können sie als Angriffspunkte dienen. Daher ist bei der Diskussion des Effektes der Partikelgröße auf die Hydratation der mögliche zusätzliche Einfluss der erhöhten Defektanzahl zu berücksichtigen.

Je kleiner die Partikel, desto größer ist deren Oberfläche bei gleichem Gewicht. Somit steht der Reaktion mehr Fläche zur Verfügung und sie sollte schneller ablaufen. Double et al. [80] haben bei Portlandzementen mit spezifischen Oberflächen von 0,3-0,5 cm²/g zwar keine Verkürzung der Induktionsphase feststellen können, jedoch eine deutlich gesteigerte Wärmeentwicklungsrate in der Beschleunigungsphase. Zudem lagen die maximal erreichte Rate und die Rate während der Diffusionsphase länger erhöht. Tricalciumsilikat und Alit scheinen zusätzlich in der Induktionsphase beeinflussbar zu sein [78, 109]. Auch bei der Fraktionierung einer C₃S-Probe in verschiedene Partikelgrößen zeigt sich eine zunehmend verkürzte Induktionsphase und höhere Wärmeentwicklungsraten für abnehmende mittlere Partikelgrößen (mehrere Fraktionen zwischen 82 und 13 µm mittlere Partikelgröße) [110]. Der Hydratationsgrad des Probenmaterials wird aber erst in der Beschleunigungsphase erhöht [78, 85, 110, 111]. Wie aus den zuvor diskutierten Kalorimetriedaten zu erwarten, wird von Brown [112] ein gesteigerter Gesamtumsatz berichtet.

Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit wird auch von partikelgrößenabhängigen Lösungsraten [83, 84, 111, 113] und einer verstärkten Wasserbindung bestätigt [65]. Balek et al. [114] kommen anhand einer Emanations-Thermalanalyse auch zu diesem Schluss. Aus ihren Ergebnissen könnte mit abnehmenden Korngrößen die Ausbildung eines dichteren Gefüges in der Diffusionsphase interpretiert werden. Modellberechnungen von Navi und Pignat [115] bestätigen zumindest die verstärkte Ausbildung von Poren im Bereich von 0 bis 2 µm.

Der direkte Einfluss der Defekte auf die Kinetik wurde in [27, 109, 111] untersucht. Der Versuch einer Verringerung der Defekte mit Hilfe von thermischer Behandlung brachte im Vergleich zu unbehandeltem identischem Probenmaterial gleicher Korngröße eine deutliche Verlängerung der Induktionsphase hervor. Auch Fierens und Verhaegen [116] haben für unterschiedlich schnell auf 1050 °C abgekühltes Tricalciumsilikat, bei gleichen spezifischen Oberflächen, verschieden lange

Induktionsphasen festgestellt. Für eine Wichtung des Effektes der Korngröße und der Defekte ließe sich somit schlussfolgern: Während der Induktionsphase dominiert die Abhängigkeit der Kinetik von der Defektdichte, wechselt jedoch zu Beginn der Beschleunigungsphase in eine Abhängigkeit der Korngröße.

Bellmann et al. [117] zweifelten jüngst an einem Einfluss der Defekte. Zwar zeigte sich bei einer zu Costoya Fernandez [111] ähnlich behandelten Probe der gleiche Effekt, aber bei zwei nach erneuter Erhitzung auf 1500 °C unterschiedlich abgekühlten Proben (langsam oder abgeschreckt in flüssigem Stickstoff) ergab sich kein offensichtlicher Unterschied in der Kalorimetrie. Zudem liegt die Dauer der Induktionsphasen der erneut erhitzten Proben zwischen denen der anderen beiden Proben. Bellmann et al. verneinen daher einen Einfluss der Defekte, aber geben für das festgestellte Verhalten keine Erklärung. Die Diskrepanz der Messungen begründet sich sehr wahrscheinlich in den abweichenden Materialeigenschaften der vier Proben. Sie unterscheiden sich in der spezifischen Oberfläche, in der Korngrößenverteilung und sogar in der Phasenmodifikation.

Phasenmodifikation und Fremdoxide

Grundsätzlich ist die Untersuchung des Einflusses der Phasenmodifikation oder der Fremdoxide auf die Hydratation von Tricalciumsilikat aus den eingangs dieses Kapitels genannten Punkten schwierig. Für solche Versuche muss zwangsläufig unterschiedliches Probenmaterial verwendet werden, da zum Beispiel die verschiedenen Phasenmodifikationen durch die Zugabe von Fremdoxiden stabilisiert werden. Somit sind abweichende Partikelgrößen, Defektdichten und Verunreinigungen und dadurch zusätzliche Einflüsse auf die Hydratationskinetik nicht auszuschließen. Die genannten Faktoren müssen gemessen und entsprechend den Ausführungen in den vorherigen Teilabschnitten bei der Diskussion des Effektes der Phasenmodifikation berücksichtigt werden.

Ursprünglich wurde nur von einem geringen Einfluss der Kristallstruktur einer Klinkerphase auf deren Hydratationsverhalten ausgegangen. Harada et al. [118] konnten aber mittels quantitativer Röntgendiffraktometrie die Reaktivität von Tricalciumsilikat-Polymorphen ab einem Tag Hydratation in monoklin < triklin < rhomboedrisch einteilen. Die Unterschiede heben sich im weiteren Verlauf bis 91 Tage weitestgehend auf und es ergibt sich für alle Modifikationen ein nahezu identischer Hydratationsgrad. Diese Ergebnisse können für die monokline und triklin Phase auch aus den in [119] gezeigten Daten geschlossen werden. Das für die Stabilisierung der Phase verwendete Element hat ebenso einen Einfluss auf das Hydratationsverhalten. So zeigten Mascolo und Ramachandran [119], Valenti et al. [120] sowie Stephan und Wistuba [121] für eisenhaltige Phasen einen deutlich geringeren Hydratationsgrad beziehungsweise eine geringere Wärmeentwicklung nach einem Tag. Durgun et al. [122] führen dies auf eine um die Eisenatome konzentrierte Ladungsverteilung und eine daraus resultierende geringere Reaktivität des Tricalciumsilikats zurück. In den Untersuchungen von Harada et al. [118] kann die geringere Reaktionsrate der monoklinen Phase somit eine Folge des enthaltenen Eisens sein. Nicht nur die Art sondern auch die Menge an Fremdoxid beeinflusst die Hydratationskinetik, jedoch keinem explizitem Trend folgend [119-123]. Bei direkter Gegenüberstellung der Veröffentlichungen ist vor allem der Einfluss des Aluminiums und Magnesiums auffällig. In [119] wird, im Gegensatz zu [120, 121], trotz vergleichbarer Substitutionsgrade, w/b-Werte und Oberflächen nach Blaine, bezogen auf reines Tricalciumsilikat, ein höherer Hydratationsgrad nach 24 Stunden für aluminiumhaltiges

beziehungsweise magnesiumhaltiges (bis 1 M.-%) C_3S gemessen. Der einzige offensichtliche Unterschied zwischen den genannten Arbeiten ist die Temperatur während der Hydratation. Diese war mit 25 °C in [119] etwas höher als in den anderen beiden (20 °C). Möglicherweise unterliegt der Effekt der Fremdoxide einer Temperaturabhängigkeit.

Vergleiche bei Hydratationszeiten von weniger als einem Tag sind rar. Schweitzer et al. [124, 125] nutzten die Nukleare-Resonanz-Reaktions-Analyse (NRRRA) für die Erstellung von Wasserstoff-Tiefenprofilen hydratisierter Polymorphe des Tricalciumsilikats. NRRRA ist eine tiefenempfindliche Methode zur Analyse von Materialzusammensetzungen. Sie misst hierzu die bei der Kernreaktion von einem in die Probe eindringenden Ionenstrahl mit den dort befindlichen Atomen freiwerdende elementspezifische Gammastrahlung. Die trikline Modifikation scheint den Ergebnissen von Schweitzer et al. zufolge auch zu Beginn der Hydratation schneller zu reagieren. Der Deutung der Autoren nach hat die trikline im Gegensatz zur monoklinen Phase nach 1,5 Stunden bereits die Induktionsphase überwunden. Letztere enthält jedoch mehr Wasser zu diesem Zeitpunkt. Diese Ergebnisse und ihre Schlussfolgerungen werden nicht durch Daten zu späteren Hydratationszeiten bekräftigt. Der genaue Verlauf der Wasserbindung der beiden Modifikationen und deren Mischung wurde über Quasielastische-Neutronenstreuung von Peterson et al. [68] gemessen. Inwieweit die Wachstumsphase bei triklinem Tricalciumsilikat früher beginnt, lässt sich anhand dieser Ergebnisse nicht zweifelsfrei klären. Den Ausführungen von Peterson et al. zu Folge haben beide Modifikationen eine gleich lange Induktionsphase. Jedoch bindet die monokline Phase im Verlauf bis zwei Tage deutlich mehr Wasser, obwohl sie (in der zitierten Arbeit) aus größeren Partikeln besteht als die trikline. Mehr gebundenes Wasser [68] bei geringerem Umsatz [118, 119] deutet auf strukturelle Unterschiede des C-S-H hin. Solche wurden bereits von Harada et al. [118] beschrieben. Demnach bildet sich bei der monoklinen Phase eher eine nadelförmige oder flächige Struktur, wohingegen bei der triklinen keine definierte Erscheinungsform zu beobachten war.

Zusatz von amorphem oder kristallinem Siliziumdioxid

Heutzutage kommen eine Vielzahl verschiedener Zusatzstoffe wie amorphes Siliziumdioxid, Metakaolin, Kalksteinmehl, Flugasche oder Hüttensand zum Einsatz. Diese beeinflussen die Hydratation und die Reaktionsprodukte auf Grund unterschiedlicher Eigenschaften individuell. Daher beschränkt sich dieser Abschnitt auf die für diese Arbeit relevante Zugabe puzzolanischen (amorphen) Siliziumdioxids.

Stein und Stevels [126] haben in ihrer Arbeit systematisch den Einfluss von amorphem und kristallinem Siliziumdioxid auf die Hydratationskinetik sowohl von Tricalciumsilikat als auch Portlandzement untersucht. Sie sind eine der Wenigen, die bei ihren Analysen auf einen konstanten w/b-Wert (beachte Definition Seite 10, SiO_2 -Zugabe nicht zu Bindemittel gezählt) geachtet haben. Dabei ergab sich eine ausgeprägte Beschleunigung der Reaktion bereits bei sehr geringen Zugabemengen an pyrogener Kieselsäure, einer amorphen Form von Siliziumdioxid mit hoher spezifischer Oberfläche.

In den meisten Arbeiten wird bei der Zugabe von pyrogener Kieselsäure oder Silikastaub, ebenfalls eine amorphe Form von Siliziumdioxid mit hoher spezifischer Oberfläche, für die untersuchten Pasten ein konstanter Wasser-Feststoff-Wert verwendet (beachte Definition Seite 10, SiO_2 -Zugabe zu Feststoff gezählt). Die sehr feinen SiO_2 -Partikel lagern sich in den eigentlich mit Wasser gefüllten Zwickeln zwischen den Bindemittelpartikeln an. Das dadurch

verdrängte Wasser müsste die Wasserschicht zwischen den Bindemittelpartikeln verstärken und somit sollte die Fließfähigkeit der Paste steigen beziehungsweise der Wasseranspruch der Paste sinken. Jedoch durchläuft der Wasseranspruch in Abhängigkeit der Zugabemenge an Silikastaub ein Minimum bei Zugabe von geringen Mengen (≈ 5 M.-% SF bezogen auf Zement). Bei höheren Zugabemengen wird der gegenteilige Effekt beobachtet. Dies begründet sich in dem hohen Wasseranspruch des sehr feinen Silikastaubes, wodurch große Mengen an Wasser auf dessen Oberfläche gebunden werden. Abhängig vom Wasser-Bindemittel-Wert können Pasten eine Zugabe von >5 M.-% SF bis zu einer gewissen Zugabemenge von Silikastaub kompensieren. Reicht die in der Paste vorhandene Wassermenge für eine Kompensierung nicht aus, geht die Fließfähigkeit der Paste vollständig verloren. Dem kann durch den Einsatz von sogenannten Fließmitteln entgegengesteuert werden, welche allerdings starken Einfluss auf die Reaktionen haben können. Bei Analysen zum Einfluss von amorphem Siliziumdioxid auf die Hydratation von Zement oder C_3S sollte der zusätzliche Effekt durch die Verwendung von Fließmitteln vermieden werden. Über die Beibehaltung eines entsprechend gewählten w/f -Wertes ($w/f = w/(b + SF)$) können in einer Paste große Mengen Bindemittel (Zement oder C_3S) durch amorphes Siliziumdioxid ersetzt werden, ohne auf Fließmittel zurückgreifen zu müssen. Wegen des konstanten w/f -Wertes trägt jedoch immer ein erhöhter w/b -Wert zu dem Reaktionsverhalten bei (w/b der Paste mit $w/b < w/b$ der Paste mit $w/(b + SF)$). Dies muss bei der Interpretation berücksichtigt werden, da meist Vergleichsmessungen mit entsprechend erhöhten w/b -Werten ohne Zugabe von Siliziumdioxid in den jeweiligen Arbeiten fehlen. Jedenfalls wird eine Beschleunigung der Reaktion ermittelt, sowohl in Messungen der Hydratationsgrade [127] als auch des Wärmeflusses [81, 82, 128-133]. In den genannten Arbeiten zeigen Mischungen mit Zugabe von amorphem Siliziumdioxid teilweise geringere Wärmeentwicklungsraten als ohne Zugabe. In diesen Fällen sind die jeweiligen Diagramme auf pro Gramm Feststoff ($f = z + SF$, $f = C_3S + SF$) und nicht auf pro Gramm Portlandzement oder C_3S bezogen. Um aus kalorimetrischen Untersuchungen dieser Systeme eine Aussage bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit des Portlandzementes oder des Tricalciumsilikats treffen zu können, ist der Reaktionsgrad des zugegebenen amorphen Siliziumdioxids zwingend zu bestimmen und gegebenenfalls ein entsprechender Wärmebeitrag abzuziehen. Mit Ausnahme der pyrogenen und der kolloidalen Kieselsäure, läuft die Reaktion des zugegebenen amorphen Siliziumdioxids langsam ab und liefert einen geringen Wärmebeitrag. Bei Zugabe von Silikastaub kann unter Umständen die gesamte in den ersten Tagen freigesetzte Wärme der Reaktion des C_3S beziehungsweise des Portlandzements zugeschrieben werden. Nach Mostafa und Brown [129] und Thomas et al. [131] kann die Zugabe von Silikastaub lediglich eine Erhöhung der Wärmeentwicklungsrates während der Wachstumsphase bewirken, ohne dabei die Zeitpunkte des Beginns der Wachstumsphase und des Erreichens der maximalen Rate zu beeinflussen. Bei Thomas et al. [131] korreliert die höhere Gesamtwärme mit einem gesteigerten Umsatz an Tricalciumsilikat. Die Verwendung von kolloidalem Siliziumdioxid beschleunigt zusätzlich den Beginn der Wachstumsphase [126], wohingegen der Einsatz von Quarzmehl insgesamt nur einen sehr geringen Einfluss hat, vor allem bei Zugabemengen von ≤ 10 M.-% [134]. Eine mögliche Erklärung, für den abhängig von der Art des zugegebenen SiO_2 ausfallenden Effekt, könnte die spezifische Oberfläche der Stoffe sein. Diese unterscheidet sich in der Reihe kolloidale/pyrogene Kieselsäure $>$ Silikastaub $>$ Quarzmehl jeweils ungefähr um den Faktor 10. Thomas et al. [131] führen das abweichende Reaktionsverhalten auf eine unterschiedliche Löslichkeit der einzelnen Formen von Siliziumdioxid zurück. Ist das eingesetzte SiO_2 leicht löslich, so bildet es mit dem aus der Hydratation des Tricalciumsilikats entstehenden Calciumhydroxid umgehend zusätzliche

C-S-H-Kristallisationskeime. Oertel et al. [132, 135] diskutieren ebenfalls verschiedene Arten der Beschleunigung, je nach den Eigenschaften des verwendeten Siliziumdioxids. Allgemein ist die Stärke des beschleunigenden Effekts abhängig von der spezifischen Oberfläche und der Kristallinität des Siliziumdioxids und dem Wassergehalt der Paste. Die Beschleunigung ist deutlich stärker bei größerer Oberfläche (höhere Reaktivität [127]) und amorpher Struktur des eingesetzten Siliziumdioxids [126] und niedrigen w/b-Werten [81, 82].

Kernspinresonanz-Daten von Wu und Young [127] zufolge hat eine Zugabe bis 39 M.-% Silikastaub kaum Einfluss auf den Anteil höher polymerisierten Siliziums am Gesamtsilizium bei gleichem C_3S -Hydratationsgrad. Jedoch verringert sich das C/S-Verhältnis im gebildeten C-S-H mit steigenden Zugabemengen an Silikastaub [127, 136]. Dies deutet auf eine veränderte C-S-H-Struktur hin. Das aus dem zugegebenen Silikastaub für die Reaktion zusätzlich zur Verfügung stehende Silizium scheint die Bildung längerer und regelmäßigerer C-S-H-Ketten zu begünstigen [137]. Ein weiterer Hinweis auf mögliche strukturelle Unterschiede im C-S-H bei der Hydratation von Portlandzement in Anwesenheit von Silikastaub, ist die mit zunehmendem Silikastaubgehalt niedrigere Menge an nichtverdampfbarem Wasser [128]. Da in der gleichen Arbeit die Abnahme der Portlanditmenge nicht linear proportional und nicht ausreichend ist zur Erklärung der reduzierten Menge an nichtverdampfbarem Wasser, deutet dies auf ein abweichendes Wasserbindungsvermögen der Pasten hin. Für eine genaue Aussage zu dem vorliegenden H/S-Verhältnis in dem gebildeten C-S-H, sind die in [128] fehlenden Angaben zu den jeweiligen Pasten über den Hydratationsgrad des Portlandzementes und die Mengen an anderen Hydratphasen (AFt, AFm) notwendig.

Mischungsverhältnis von den Klinkerphasen C_3S /Alit und C_3A zu Sulfat

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Zementarten entwickelt, welche auf Grund ihrer Zusammensetzung nach der Erhärtung andere Eigenschaften aufweisen. Aber nicht nur zwischen den verschiedenen Zementarten, auch innerhalb der Gruppe der Portlandzemente gibt es Unterschiede in der Zusammensetzung (Tabelle 3.1, Seite 5). In zahlreichen Untersuchungen wurde eine gegenseitige Beeinflussung der enthaltenen Komponenten in Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen festgestellt. Im Folgenden wird auf die mischungsabhängigen Effekte zwischen Tricalciumsilikat beziehungsweise Alit, Tricalciumaluminat und Gips eingegangen.

Wie in Kapitel 3.3.1 Abschnitt *Aluminat* auf Seite 13 geschildert, wird dem Zement bei der Herstellung als Abbinderegler ein Sulfatträger (Gips, Halbhydrat oder Anhydrit) zugegeben. Dabei hat das Verhältnis von Tricalciumaluminat zu Sulfat einen entscheidenden Einfluss auf das Reaktionsverhalten der Paste [53, 72, 75, 76, 138-143]. Nach den detaillierten kalorimetrischen Untersuchungen von Quennoz und Scrivener [143], verzögert sich mit zunehmendem Gipsgehalt die Hauptreaktion des Aluminats (Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat). Die Verzögerung bis zum Einsetzen dieser Reaktion zeigt eine Art exponentieller Zunahme mit der Gipsmenge. Zusätzlich stellten sie einen Einfluss der spezifischen Oberfläche des Tricalciumaluminats fest. Ist diese größer, wird im Verhältnis mehr Gips benötigt, um eine vergleichbare Verzögerung zu erzielen. Die Ursache für die bekannte Abnahme der Reaktivität des Aluminats in Anwesenheit von Sulfat während der Induktionsphase wird in der Literatur noch immer diskutiert. Ursprünglich wurde die Abnahme mit der Bildung von Ettringit auf der Oberfläche des C_3A und der damit einhergehenden Reduzierung der freien, reaktiven (mit Wasser in Kontakt stehenden) C_3A -Oberfläche in

Verbindung gebracht [3, 138, 139]. Unter anderem basierend auf der Arbeit von Minard et al. [53] wird mittlerweile eine Beeinflussung der Reaktivität durch die Adsorption von Sulfationen und/oder Calciumionen auf der C_3A -Oberfläche als wahrscheinlicher angesehen [50, 144].

Bei Erweiterung des Systems C_3A – Gips durch Zugabe von C_3S /Alit oder direkt auf Zement ergibt sich eine notwendige Mindestmenge an Sulfat, um die Abbindeigenschaften der Paste zu steuern. Liegt in dem System eine unzureichende Sulfatdosierung vor, findet die Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat noch vor der Hauptreaktion des Tricalciumsilikats statt. In der Fortsetzung ihrer Arbeit haben Quennoz und Scrivener [76] die Interaktion der einzelnen Phasen in einem C_3S /Alit – C_3A – Gips-System untersucht und bei zu geringer Sulfatdosierung eine Verzögerung der Reaktion des Alit festgestellt. Die Verzögerung begründen sie anhand der in Folge der abgeschlossenen AFt-AFm-Umwandlungsreaktion gestiegenen Aluminiumkonzentration in der Lösung. Eine entsprechende Abhängigkeit der Reaktivität des Alits von der Aluminiumkonzentration der Lösung wurde zuvor von Minard et al. berichtet [53].

Ab der Menge an zugegebenem Gips, bei der die Silikatreaktion vor der Bildung des Monosulfats abläuft, handelt es sich um eine ausreichende Sulfatdosierung. In diesem Fall ist die Reaktion des Calciumsilikats abhängig von seinem Fremdionengehalt. So bleibt bei Alit die zuvor beschriebene Verzögerung aus und die Reaktionsrate während der Wachstumsphase wird mit zunehmendem Gipsgehalt erhöht. Hingegen zeigt sich für reines Tricalciumsilikat durch den vorhandenen Gips weiterhin eine leichte Verzögerung, welche aber unabhängig von der Gipsmenge ist. Eine gesteigerte Reaktivität des Alits in der Wachstumsphase durch die Anwesenheit von Sulfat wird auch von Locher berichtet [5, 145]. Quennoz und Scrivener schließen einen unterschiedlichen Einfluss des Sulfats auf das C-S-H-Wachstum bei der Reaktion von C_3S und Alit aus [76]. Die Energiedispersive-Röntgenspektroskopie von C-S-H beider Calciumsilikate brachte bei identischer Sulfatdosierung vergleichbare Schwefelgehalte bezogen auf den Calciumgehalt hervor. Quennoz und Scrivener führen das unterschiedliche Verhalten von Alit und C_3S auf die Entfernung des aus dem Alit gelösten Aluminats aus der Lösung durch eine Reaktion mit dem Sulfat zurück. Wie zuvor erwähnt ist die Reaktivität des Alits von der Aluminiumkonzentration der Lösung abhängig. Durch Zugabe von Gips sind in der Lösung ebenfalls Sulfationen vorhanden, die zusammen mit dem gelösten Aluminium als Calcium-Sulfat-Aluminat-Hydrat ausfallen können. Auf diese Weise wird die Aluminiumkonzentration der Lösung reduziert und demzufolge deren reaktionshemmende Wirkung auf den Alit.

In dem C_3S – C_3A – Gips-System beeinflusst auch das Verhältnis von C_3S (beziehungsweise Alit) zu C_3A die Reaktionskinetik. In [76] wird für konstante C_3A -Gips-Verhältnisse und w/b-Werte mit steigendem Anteil an Alit von einer beschleunigten Aluminatreaktion berichtet. Sie führen dies auf die mit zunehmendem Alitgehalt höhere Menge an gebildetem C-S-H zurück. Diese hat ein höheres Sulfatbindevermögen und reduziert somit die Sulfatmenge zur Hemmung der Aluminatreaktion. Bereits zu Beginn der Hydratation solcher Pasten kann die Menge an Tricalciumsilikat einen Einfluss auf das Reaktionsverhalten haben. Darauf deuten die Ergebnisse von Kishar [146] hin. Demzufolge reduziert sich die Sulfatmenge in der Lösung einer Paste aus C_3A , Gips und Calciumoxid früher als ohne letztere Komponente. Da bei der Hydratation von C_3S ebenfalls Calciumoxid an die Lösung abgegeben wird, ist ein ähnlicher Effekt denkbar.

Für den Vergleich des Reaktionsverhaltens von Modellzementen aus Reinphasenmischungen mit industriellen Zementen sollten zusätzlich folgende Punkte bedacht werden: Das

Reaktionsverhalten des Alits und des Aluminats unterscheiden/beeinflussen sich in unterschiedlicher Art und Weise je nach Herstellungsbedingungen. Werden beide Phasen getrennt hergestellt (Monophasen-Partikel) und für die Reaktion zusammengeführt, sind, bei ansonsten gleichen Verhältnissen in der Paste, die einzelnen Reaktionen in der Wärmeflusskalorimetrie deutlich ausgeprägter, als wenn die Herstellung wie bei einem Zement gemeinsam erfolgte (Polyphasen-Partikel) [76]. Zudem läuft die Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat früher ab. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu einer früheren Arbeit von Di Murro [147]. Quennoz und Scrivener [76] vermuten die Ursache hierfür in den Unterschieden der Korngröße des jeweils in den Monophasen-Mischungen verwendeten Tricalciumaluminats. Das in ihren Untersuchungen war feiner und folglich reaktiver. Wegen der diversen gegenseitigen Abhängigkeiten ist die Festlegung eines allgemeingültigen genauen Grenzwertes für den notwendigen Sulfatgehalt einer ausreichenden Sulfatdosierung nicht ohne weiteres möglich. Die Sulfatmenge eines Zementes muss daher in einem Modellzement vergleichbarer Zusammensetzung nicht zwangsläufig ebenfalls eine ausreichende Sulfatdosierung darstellen. Entscheidend ist unter anderem die Beachtung der zur Verfügung stehenden Reaktionsfläche des Tricalciumsilikats und -aluminats in den Zementpartikeln. In Modellzementen müsste folglich zumindest das Flächenverhältnis des C_3S und des C_3A dem im Zement entsprechen, um mit der gleichen Menge Sulfat einen vergleichbaren Effekt auf die Reaktion zu erhalten.

Die Zugabe von Aluminat zu Tricalciumsilikat beeinflusst nicht nur dessen Reaktionskinetik. Auch die Zusammensetzung der resultierenden Hydratphase ändert sich. Dabei wird Aluminium in die Silikatketten eingebaut oder substituiert einzelne Silikat-Tetraeder und es kommt zur Bildung von Calciumaluminatsilikathydrat (C-A-S-H). Für die Position in der Kette, an der eine Substitution stattfindet, haben Faucon et al. [148] eine Abhängigkeit von der Menge an verfügbarem Aluminium festgestellt. Je höher das Verhältnis von Aluminium zum gesamten Silizium und Aluminium in dem gebildeten C-A-S-H ist, desto mehr wird Aluminium in den verbrückenden Positionen der Kette präferiert ($Al[Q^2_p]$ in Abbildung 3.10, Definition siehe Abbildung 5.3, Seite 45). Da die Tetraeder an dieser Position etwas exponiert sind, kann der erforderliche Ladungsausgleich (Aluminium ist nur dreiwertig, Silizium vierwertig) leichter durch Protonen oder Alkalien aus der Lösung erfolgen als bei den nicht verbrückenden Positionen ($Al[Q^2]$ in Abbildung 3.10). Später wurde ein Zusammenhang sowohl der Menge an eingebautem Aluminium als auch der Position mit dem C/S-Verhältnis des C-S-H festgestellt [149, 150]. Hohe Calciumgehalte und somit eine hohe Anzahl an dimeren Ketten verringern den Substitutionsgrad der Silikate. Zudem wird in diesem Fall eine kleine Menge Calcium in den Zwischenschichten durch Aluminium substituiert [149]. Die Existenz dieser fünffach koordinierten Aluminiumposition in C-A-S-H wurde ebenfalls von Andersen et al. [151] bei den Ergebnissen eines hydratisierenden Weißzementes in Betracht gezogen. In [152] belegen sie anhand struktureller Überlegungen die theoretische Möglichkeit dieser Option. Auch Abdolhosseini Qomi et al. [153] kommen durch die Ergebnisse einer atomistischen Simulation, welche mit den Kernspinresonanz-Ergebnissen von Rawal et al. [154] vereinbar sind, zu diesem Schluss und einer bevorzugten Anordnung des Aluminiums an verbrückenden Positionen.

Wird Aluminium nicht erst nach der Synthese/Entstehung von C-S-H für eine Reaktion bereitgestellt, sondern ist bereits währenddessen anwesend, korreliert die Menge an Aluminium in C-A-S-H mit der Menge an Aluminium in der Reaktionslösung [151]. Da auch eine höhere mittlere Kettenlänge der Silikat(aluminat)ketten in dem gebildeten Hydrat festgestellt wurde [155], ist der Nachweis für den direkten Einbau des Aluminiums in C-A-S-H während der Hydratation erbracht.

Generell tritt weder bei der nachträglichen, noch bei direkter Zugabe von Aluminium der in Alumosilikaten nach der Löwenstein-Regel maximal mögliche Substitutionsgrad von 0,5 (Al/Si = 1) auf. In verschiedenen Untersuchungen wurden lediglich Werte <0,26 erreicht [33, 148, 149, 151, 155], obwohl von den Mischungen teilweise höhere Al/Si-Verhältnisse und somit Substitutionsgrade möglich waren. Faucon et al. [148] erklären dies mit der charakteristischen Struktur der C-A-S-H-Ketten. Bei hohen Substitutionsgraden ist eine in Abbildung 3.10 gezeigte Anordnung der Aluminat-Tetraeder in der Kette wahrscheinlich, beziehungsweise bei Al/Si = 1 zwangsläufig gegeben (Löwenstein-Regel). Durch die gegenseitige Abstoßung in Folge der negativen Formalladungen sind die Bereiche in denen drei Aluminiumtetraeder auf Grund der Kettenstruktur direkt benachbart sind, instabile Anordnungen [148] (vergleiche Abbildung 3.10) und werden daher gemieden. Somit reduziert sich die Anzahl an Substitutions-/Einbauplätzen für das Aluminium deutlich.

Unterschiede der Morphologie des Calciumaluminatsilikathydrats je nach Aluminiumgehalt werden in [156] beschrieben. Niedrige Gehalte bilden eine eher faserige, höhere eine schuppige Struktur. Zusätzlich wird in [156] ein Zusammenhang mit dem vor der Reaktion vorliegenden C/S-Verhältnis genannt, wobei mit steigendem C/S die Bildung der schuppigen Struktur bevorzugt wird. Inwieweit die Bevorzugung einer bestimmten Morphologie auf den Aluminiumgehalt oder das C/S-Verhältnis allein zurückzuführen ist, bleibt unklar.

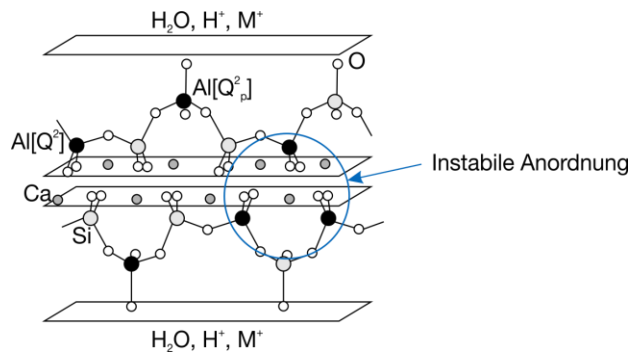


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Anordnung von Si- und Al-Tetraedern in einer C-A-S-H-Dreierkettenstruktur bei nach der Löwenstein-Regel maximaler Substitution von Si durch Al (nach [148]). Es ergeben sich instabile Anordnungen in Folge der gegenseitigen Abstoßung der negativen Formalladungen der Al-Tetraeder.

Zusammenfassung der Einflussfaktoren auf die Hydratation

Tabelle 3.9: Überblick der beschriebenen Effekte verschiedener Einflussfaktoren auf die Hydratation von Tricalciumsilikat und Zement bezogen auf eine Reaktionstemperatur von 20 °C. Der Einfluss der Feststoffverhältnisse ist wegen der Vielzahl an gegenseitigen Abhängigkeiten und Wechselwirkungen nicht mit aufgeführt. Generell gilt: + Zunahme, o unverändert und - Abnahme; ¹ bezogen auf einen Wechsel von triklinem auf monoklines C₃S (für Zement irrelevant); ² Abhängig von der Löslichkeit des Siliziumdioxids

Einflussfaktor	Effekt auf							
	Dauer Induktionsphase		Umsatz		gebundene Wassermenge		C-S-H	
	C ₃ S	Zement	C ₃ S	Zement	C ₃ S	Zement	C ₃ S	Zement
Wasser-Bindemittel-Verhältnis (+)	-	o	o	o	+	+	mehr äußeres C-S-H	
Temperatur (+)	-	-	o	o	o	o	längere Ketten C/S + C/S -	
Korngröße u. Defekte (-) (+)	-	o	+	+	+		dichteres Gefüge	
Modifikation u. Fremdoxide ¹	o/+		o		+		nadelförmig/flächig	
Zusatzstoffe (Siliziumdioxide) ²	o/-	o/-	+	o/+	+	-	C/S -	

3.3.5 Messung der Wasserbindung mit Quasielastischer-Neutronenstreuung

Eine Methode zur Quantifizierung des Wassers in den einzelnen Bindungszuständen (frei, physikalisch und chemisch) stellt die Quasielastische-Neutronenstreuung (QENS, Grundlagen siehe Kapitel 5.1.9) dar. Das Messprinzip beruht dabei auf der unterschiedlichen Energieänderung gestreuter Neutronen, je nachdem wie beweglich der Streuer (hier ein Proton) in der Paste ist. Anfangs wurde bei der Auswertung der Messdaten einer hydratisierenden Paste bei dem enthaltenen Wasser lediglich zwischen den zwei Zuständen frei und gebunden unterschieden (siehe beispielsweise [62, 63]). Später konnten Thomas et al. [64] die Vorteile einer Auswertung aufzeigen, bei der zusätzlich der gebundene Wasseranteil differenziert in chemisch und physikalisch gebunden ausgewertet wird. Auf diese Weise ergibt sich bei der in Abbildung 3.11 dargestellten Auswertung einer hydratisierenden C_3S -Paste mit einer Temperaturerhöhung von 20 °C auf 40 °C binnen weniger Minuten während der Messung keine Diskontinuität in der Summe des ermittelten gebundenen Wassers bezogen auf die Menge an Gesamtwasser der Paste (Bound Water Index, BWI). Ein weiteres Resultat des Vergleiches der Auswertemethoden sind mit zunehmender Hydratationszeit niedrigere Werte des BWI bei Verwendung des 2-Komponenten-Modells (frei, gebunden) verglichen zu der Auswertung mit dem 3-Komponenten-Modell (frei, physikalisch und chemisch gebunden). Da dies bereits vor der Temperaturerhöhung während der Messung der Fall ist, also vor der auftretenden Diskontinuität in der Auswertung mit dem 2-Komponenten-Modell, erfolgt bei Anwendung des 2-Komponenten-Modells eine Unterbestimmung der Menge an gebundenem Wasser.

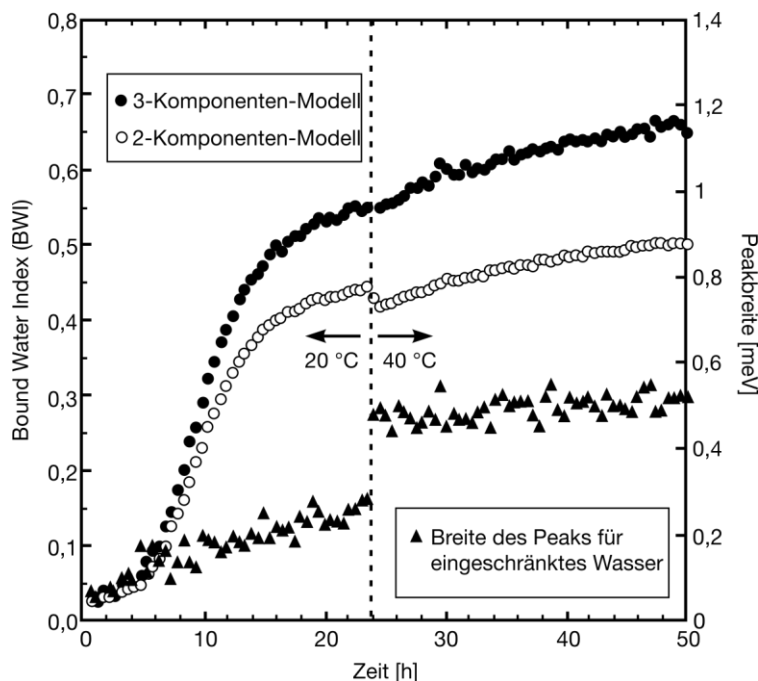


Abbildung 3.11: Vergleich des ermittelten Bound Water Index bei Auswertung einer hydratisierenden C_3S -Paste (bei der die Temperatur während der Messung binnen weniger Minuten erhöht wurde) mit Verwendung des 2-Komponenten-Modells (freies und gebundenes Wasser) und mit Verwendung des 3-Komponenten-Modells (freies, physikalisch und chemisch gebundenes Wasser) nach [64]

Basierend auf den Erkenntnissen von Nemes et al. [157] über die Auswertung einer Messung von reinem Wasser, erweiterten Peterson et al. [68] das Modell um eine weitere Komponente, indem sie den Beitrag des freien Wassers in zwei Anteile splitten. Streng genommen wird in diesem Modell eigentlich nur der in den anderen Modellen als flacher Untergrund angesehene (minimale) Beitrag zu der Streukurve (Verteilung der Energieänderung der gestreuten Neutronen) als freies

Wasser angesehen und entsprechend ausgewertet. Weder Nemes et al. noch Peterson et al. zeigen jedoch den Vorteil beziehungsweise den effektiven Unterschied der mit ihrer Methode aus den Messdaten ermittelten Gehalte an freiem, chemisch und physikalisch gebundenem Wasser verglichen zu der Anwendung des 3-Komponenten-Modells mit Untergrund. Der bei jeder Messung der quasielastischen Neutronenstreuung vorhandene Untergrund wird in dem Modell von Peterson et al. vernachlässigt und dem Anteil an freiem Wasser zugeschrieben. Daher ist unklar inwieweit die Fehlerquelle in der Auswertung von einer minimalen Unterbestimmung des freien Wassers hin zu einer minimalen Überbestimmung verlagert wird. Das 3-Komponenten-Modell von Thomas et al. ist, mit dem Bewusstsein einer minimalen Unterbestimmung des Anteils an freiem Wasser, somit eine geeignete Auswertemethode der Messdaten.

Werden die im vorherigen Kapitel beschriebenen Einflussfaktoren auf die Hydratation berücksichtigt, können die von Thomas et al. [64] veröffentlichten Werte der Wasserbindung von hydratisierendem Tricalciumsilikat und Portlandzement, zumindest qualitativ, als Referenz für Ergebnisse von QENS-Messungen mit ähnlichen Messparametern und vergleichbarer Auswertmethode herangezogen werden. Gleiches gilt für die Ergebnisse von Peterson et al. [68].

Bei Thomas et al. werden neben der üblichen Darstellung des BWI (siehe beispielsweise Abbildung 3.8, Seite 17) zusätzlich die ermittelten Anteile an strukturellem und eingeschränktem, sprich chemisch und physikalisch gebundenem, Wasser nach 48 Stunden Hydratation angegeben. Für die Messung eines Portlandzementes bei einem w/z von 0,4 und 30 °C ist darüber hinaus der genaue Verlauf der beiden verschiedenen Wasserbindungen während der 48 Stunden gezeigt (vergleiche Abbildung 3.12).

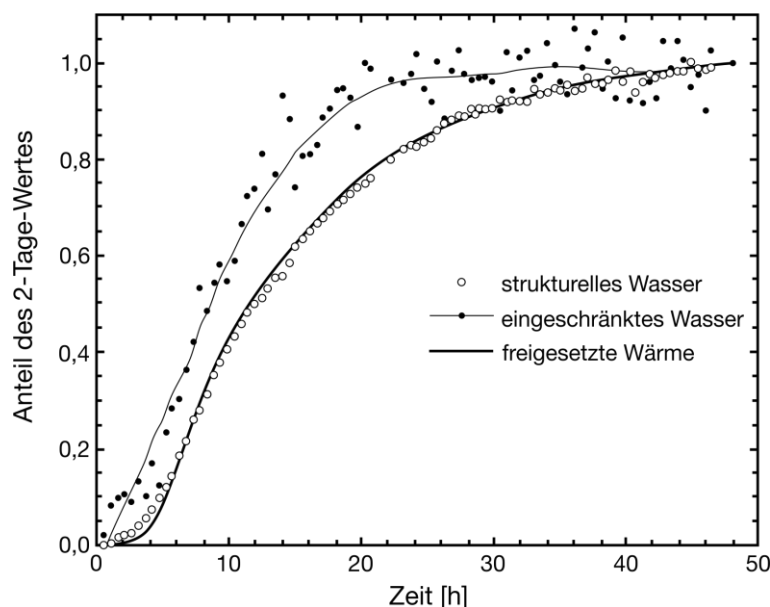


Abbildung 3.12: Normalisierte Darstellung der Bildung von strukturellem (chemisch gebundenem) Wasser, eingeschränktem (physikalisch gebundenem) Wasser und freigesetzter Wärme für eine hydratisierende Paste aus Portlandzement bei 30 °C und einem w/z von 0,4 (nach [64]). Die Linie durch die Datenpunkte des eingeschränkten Wassers entspricht dem gleitenden Mittelwert der Punkte. Zugehörige 2-Tage-Werte sind für das strukturelle Wasser 63,8 % und für das eingeschränkte Wasser 18,8 % des Gesamtwassers.

Die zu Abbildung 3.12 gehörigen 2-Tage-Werte betragen für das chemisch gebundene Wasser 63,8 % und für das physikalisch gebundene Wasser 18,8 % des Gesamtwassers [64]. Der Startwert für das chemisch gebundene Wasser liegt in der Abbildung bei 0 %, der des physikalisch gebundenen nur leicht darüber. Dies entspricht nicht den wahren ermittelten

Gehalten, wie an dem in der Darstellung des zugehörigen BWI (Abbildung 3.8, Seite 17) zum gleichen Zeitpunkt gegebenen Wert von 15 % gebundenem Wasser ersichtlich ist. Thomas et al. geben an, die Gehalte in Abbildung 3.12 zusätzlich mit dem Wert nach einer Stunde Hydratation normalisiert zu haben, vermutlich zur besseren Vergleichbarkeit des Gehaltes an chemisch gebundenem Wasser mit der von der Paste während der Hydratation freigesetzten Wärme.

Die Zunahme des chemisch gebundenen Anteils entspricht dem nach Kapitel 3.3.3 zu erwartenden Verlauf. Während der ersten Stunden wird vom Startwert ausgehend (nach 30 Minuten) nur wenig zusätzliches Wasser chemisch gebunden, da die Reaktivität der Paste in der Induktionsphase nur gering ist. Erst mit Erreichen der Wachstumsphase steigt die Menge an chemisch gebundenem Wasser rasch an. Bei Übergang in die Phase langsamer Reaktion flacht die Zunahme ab, jedoch nicht vollständig. Die Zunahme des physikalisch gebundenen Wassers interpretieren Thomas et al. von Beginn an als kontinuierlich und sehr schnell (dünne Linie in Abbildung 3.12). Im Gegensatz zu dem chemisch gebundenen Anteil stagniert die Zunahme mit Erreichen der Phase langsamer Reaktion. Der Verlauf der chemischen Wasserbindung ist mit der Kinetik der Bildung von Hydratphasen verknüpft und stimmt für diese Paste relativ gut mit der Wärmeentwicklung überein. Den Verlauf des physikalisch gebundenen Wassers bringen Thomas et al. mit der C-S-H-Bildung in Verbindung. Sie erkennen Parallelen zwischen der Menge an physikalisch gebundenem Wasser und der in einer anderen Untersuchung [86] mittels Kleinwinkel-Neutronenstreuung gemessenen Zunahme der spezifischen Oberfläche in der Paste. In dieser Untersuchung von Thomas mit anderen Co-Autoren [86] wird während der Hydratation einer vergleichbaren Paste (Portlandzement, 30 °C, w/z = 0,4) für die spezifische Oberfläche ebenfalls eine rasche Zunahme mit anschließendem vollständigen Abflachen festgestellt. Thomas et al. erklären dies mit der Bildung von C-S-H mit zwei unterschiedlichen Morphologien. Unterschiede in der Morphologie des C-S-H werden auch in der Literatur diskutiert [22, 44, 45]. Die mit Beginn der Phase langsamer Reaktion einsetzende Bildung von innerem, dichterem C-S-H begründet die stagnierende Zunahme der spezifischen Oberfläche. Basierend auf dieser Interpretation schreiben Thomas et al. in [64] die gesamte Menge an gemessenem physikalisch gebundenem Wasser den Gelporen des gebildeten C-S-H zu. Daraus kann für die Auswertung einer QENS-Messung mit vergleichbaren Messparametern, wie sie Thomas et al. verwendet haben, geschlossen werden:

Wasser, welches beispielsweise mit der Oberfläche eines Zementpartikels wechselwirkt, ist durch die Wechselwirkung allein nicht ausreichend in seiner Beweglichkeit eingeschränkt, um unter diesen Messbedingungen als physikalisch gebunden erfasst werden zu können. Erst die zusätzliche räumliche Einschränkung in engen Poren/Zwischenräumen führt zu einer ausreichend verringerten Energieänderung der gestreuten Neutronen und einem für die Quasielastische-Neutronenstreuung auflösbaren Effekt.

Bei genauer Betrachtung der Datenpunkte des physikalisch gebundenen Wassers in Abbildung 3.12 kann der Bereich zwischen einer und drei Stunden Hydratation auch als ein Zwischenplateau gedeutet werden. Dies ist in Abbildung 3.13 anhand der grünen Linie veranschaulicht. Ein solcher Verlauf würde zudem besser zu der von Thomas et al. [86] gemessenen Entwicklung der spezifischen Oberfläche der Paste und somit zu der nach dieser Erklärung zu erwartenden Menge an physikalisch gebundenem Wasser passen. Denn auch bei der spezifischen Oberfläche setzt die kontinuierliche Zunahme erst mit Erreichen der Wachstumsphase ein. Sollte ein solches Zwischenplateau des physikalisch gebundenen Wassers während der Induktionsphase existieren,

müsste es in den Daten einer Messung bei 20 °C stärker ausgeprägt erscheinen, da sich die Induktionsphase bei niedrigeren Temperaturen über einen längeren Zeitraum erstreckt (siehe Kapitel 3.3.4, Abschnitt *Temperatur*, oder Tabelle 3.9, Seite 29). Jedoch findet sich in [64] keine entsprechende Darstellung einer bei 20 °C hydratisierten Paste, um die Existenz des Zwischenplateaus zu belegen.

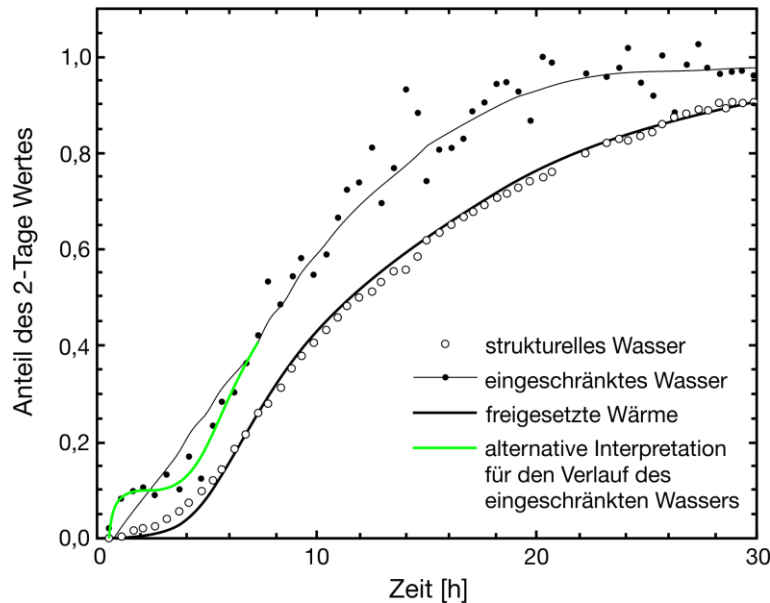


Abbildung 3.13: Vergrößerte Darstellung der ersten 30 Stunden der in [64] gezeigten normalisierten Darstellung der Bildung von strukturellem (chemisch gebundenen) Wasser, eingeschränktem (physikalisch gebundenen) Wasser und freigesetzter Wärme für eine hydratisierende Paste aus Portlandzement bei 30 °C und einem w/z von 0,4 (Abbildung 3.12). Für den Verlauf des eingeschränkten Wassers zeigt die grüne Linie eine alternative Interpretation zu dem gleitenden Mittelwert der Punkte (dünne schwarze Linie).

Genauere Erkenntnisse über den Verlauf der Wasserbindung während der Induktionsphase und dessen Ursache, können zu einem besseren Verständnis des frühen Reaktionsverhaltens von Tricalciumsilikat beziehungsweise Portlandzement beitragen.

3.3.6 Bestehende Modelle zur Beschreibung des frühen Reaktionsverhaltens

Seit Bestehen der Möglichkeit die Reaktion von Zement und den Klinkerphasen mit Wasser zu analysieren, wird versucht das Verhalten in den verschiedenen zeitlichen Abschnitten der Hydratation anhand von Reaktionsmodellen zu erklären. Am kontroversesten wird das Abfallen der Reaktionskinetik zwischen Anfangsreaktion und Induktionsphase diskutiert. Aber auch für den anschließenden Übergang in die Beschleunigungsphase existieren (teilweise) konkurrierende Erklärungsansätze. Eine Darstellung des prinzipiellen Verlaufes der Wärmeentwicklung in diesen Phasen wurde in Abbildung 3.9 auf Seite 18 gegeben. Im Folgenden werden die heutzutage am häufigsten herangezogenen Modelle zur Beschreibung des frühen Reaktionsverhaltens erläutert. Eine Auseinandersetzung mit diesen und weiteren Theorien findet sich auch in [45, 50, 144].

Bildung einer metastabilen Zwischenphase

Eine Möglichkeit für den starken Abfall der Reaktionsrate zu Beginn ist die Ausbildung einer passivierenden Schicht auf der Oberfläche. Dies ist zum Beispiel bei der Korrosion von Metallen bekannt. Ein Fortschreiten der Korrosion ist dabei nur sehr langsam über Diffusionsprozesse möglich. Nach [80, 126, 158-160] ist bei der Zementhydratation die Ausbildung einer durchgehenden, aber dünnen Schicht eines frühen metastabilen Calciumsilikathydrats auf der

Oberfläche der Zementpartikel verantwortlich für die Passivierung. In welcher Art die Passivierung stattfindet, wurde in [126] nicht abschließend geklärt. Basierend auf den in [80, 158, 159] als Erklärung dienenden osmotischen Prozessen besitzt die gebildete Schicht semipermeable Eigenschaften. Zwar kann Wasser zu dem darunterliegenden unhydratisierten Zement vordringen, jedoch können nicht alle gelösten Ionen in die Porenlösung eintreten [160]. Für Aluminium und Silizium scheint die Schicht impermeabel zu sein. Auch wenn theoretische Berechnungen in [161] die Möglichkeit einer solchen Schicht bestätigen, gibt es nur wenige experimentelle Nachweise. Trotz immer leistungsfähiger Elektronenmikroskope konnte eine solche Schicht bisher noch nicht abgebildet werden. Während der Induktionsphase konnten lediglich an vereinzelt Stellen Hydratationsprodukte, jedoch keine aufgewachsenen durchgängigen Schichten auf der Oberfläche nachgewiesen werden [109, 162-164]. Hinweise auf eine intermediäre Phase wurden in Kernspinresonanz-Ergebnissen von fünf Minuten lang hydratisiertem, sehr fein gemahlenem Tricalciumsilikat gefunden [165]. Im Gegensatz zu C-S-H (Polysilikat) wurden Signale von hydratisierten Monosilikaten gemessen. Diese werden auf der Oberfläche des Tricalciumsilikats vermutet. Einen ersten Nachweis einer hydratisierten beziehungsweise einer wasserstoffhaltigen Schicht an der Kontaktfläche zwischen Tricalciumsilikat und Wasser erbrachten Schweitzer et al. [125]. Die Ergebnisse einer Nuklearen-Resonanz-Reaktions-Analyse verschieden lang hydratisierter Tricalciumsilikat-Oberflächen zeigten ein unterschiedlich erhöhtes Wasserstoffsignal in den oberflächennahen Schichten. Für die Induktionsphase postulierten sie anhand dieser Wasserstoff-Tiefenprofile verschiedene Reaktionszonen des Tricalciumsilikats. In Kontakt mit Wasser steht dabei eine semipermeable Schicht ($d = 20 \text{ nm}$), durchlässig für Wasser und Calciumionen, aber nicht für Silikate. Daher folgt ein Bereich aus Silikagel ($d = 500 \text{ nm}$) und anschließend einer calciumarmen Schicht ($d = 1500 \text{ nm}$) als Übergang zum nicht reagierten C_3S . Als eindeutiger Nachweis dieser Abfolge müssten noch calcium- und siliziumsensitive Messmethoden angewandt werden. In [164] diente hierzu Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. Mit Hilfe von Referenzmessungen an nichthydratisiertem C_3S und an C-S-H konnten die gemessenen Si2p-Elektronen-Signale zugeordnet werden. Bei einer 30 Minuten lang hydratisierten Probe ergab sich eine Mischung aus nicht reagiertem C_3S und einer von C-S-H verschiedenen Zwischenphase. Diese muss flächendeckend vorliegen, da in den elektronenmikroskopischen Analysen der Oberfläche keine inselartigen Gebilde in den ermittelten Mengenverhältnissen zu erkennen waren.

Wichtige Punkte für die Plausibilität einer solchen flächendeckenden, semipermeablen Schicht sind somit noch ungeklärt. Auch das erneute Ansteigen der Reaktionsrate zu Beginn der Wachstumsphase birgt Probleme für diese Interpretationsweise der Ergebnisse. Als Begründung für den Verlust ihrer passivierenden Wirkung wird unter anderem ein Aufreißen dieser Schicht in Folge eines steigenden osmotischen Drucks genannt [166]. In [167] wird ein endothermer Peak des Kalorimetrie-Signals einer osmotischen Ausdehnung zugewiesen. Durch den Kontakt von silikatreichem Innenbereich und calciumreicher Porenlösung ist (kurzzeitig) ein Anstieg der Reaktionsrate zu erwarten. Jedoch würde die dabei freiwerdende frische Klinkeroberfläche sofort wieder passivieren. Eine Verhaltensänderung würde nur hervorgerufen, falls sich die Reaktion mit der Porenlösung von der mit reinem Wasser unterscheidet. In diesem Fall wäre die Zusammensetzung der Porenlösung der maßgebliche Faktor für die Hydratationsrate. So wird von porenlösungsabhängigen Calciumgehalten der Schicht berichtet, welche die passivierende Wirkung beeinflussen [34, 168]. Der Vergleich von zahlreichen veröffentlichten Silikat- und Calciumkonzentrationen in Porenlösungen von Zementpasten brachte eine obere und untere

konzentrationsabhängige Löslichkeitslinie zwischen der Porenlösung und C-S-H hervor [169-171]. Jene mit höheren Siliziumkonzentrationen bei gleichen Calciumkonzentrationen wurde dem Gleichgewicht der Lösung mit einem metastabilen Hydrat zugeschrieben [170], welches aus der Hydratation von Tricalciumsilikat stammt [169]. Dessen variables Calcium-zu-Silizium-Verhältnis wurde in [169] als Funktion der Calciumkonzentration in der Lösung beschrieben. Wäre die passivierende Wirkung abhängig von dem C/S-Verhältnis, sollte daher der Übergang in die Keimbildungs- und Wachstumsphase eher gleichmäßig und nicht abrupt erfolgen.

Die Bildung einer metastabilen Zwischenphase ist somit wahrscheinlich. Dessen ungeachtet bleibt die Frage, ob diese Schicht die Lösungsrate beziehungsweise das Lösungsverhalten und dadurch Hydratationsrate kontrolliert, oder ob es sich andersherum verhält.

Beginn der Wachstumsphase nach einsetzender Fällung von Portlandit

Fällung und Lösung einer Phase sind abhängig von ihrem Löslichkeitsprodukt. Wird dieses Gleichgewicht der gelösten Spezies mit dem Feststoff durch eine andere Phase beeinflusst, so verschieben sich die Konzentrationen entsprechend. Fällt zum Beispiel Portlandit aus der Porenlösung aus, wird dieser eine bestimmte Menge an Calciumionen entzogen. Dies könnte eine Verschiebung des Gleichgewichtes von C_3S und der Porenlösung hin zu einem verstärkten Nachlösen von C_3S bewirken. So deuteten Young et al. [172] ihre Messergebnisse. Sie konnten während der Induktionsphase eine deutliche Übersättigung der Porenlösung gegenüber Portlandit bestimmen. Als diese verschwand stieg auch die Lösungsrate des C_3S an. Auch in anderen Arbeiten, beispielsweise von Tadros et al. [173], wurde ein solcher Zusammenhang festgehalten. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde in der Folgezeit ein beschleunigender Einfluss einer Zudosierung von Portlandit zum Anmachwasser untersucht. Die Idee dahinter war zum einen ein schnelleres Erreichen der kritischen Übersättigung und zum anderen das Bereitstellen von Kristallisationskeimen zur Reduzierung der Übersättigungsgrenze. Die Ergebnisse ergaben entweder keine Änderung [174, 175] oder sogar eine Verlangsamung der Reaktionskinetik des C_3S [176, 177]. Des Weiteren konnte der charakteristische Reaktionsverlauf der Hydratation ohne die Fällung von Portlandit nachgewiesen werden [178, 179]. Eine Erklärung für diese scheinbare Diskrepanz könnte möglicherweise in der Silikatkonzentration der Porenlösung liegen. Sowohl Tadros et al. [173] als auch Young et al. [172] haben einen Einfluss dieser auf das Löslichkeitsprodukt des Portlandit festgestellt. Demnach scheint die Kristallisation von Portlandit durch die Anwesenheit von Silikationen in der Lösung gehindert zu sein. Des Weiteren beinhalten erste Portlanditkristalle aus silikathaltigen Lösungen geringe Mengen an Silikat und können sowohl für Portlandit als auch für C-S-H als Kristallisationskeime dienen. Eine Überprüfung dieser Theorie ist aber auf Grund oftmals fehlender Angaben zu Silikatgehalten in den entsprechenden Literaturstellen nicht möglich.

Die verzögernde Wirkung zeigt eine Abhängigkeit von der Zugabemenge an Calciumoxid. Bei hohen Gehalten (4,8 M.-% bezogen auf C_3S) ist die Verzögerung weniger stark ausgeprägt [177]. De Jong et al. [177] interpretieren dieses Ergebnis unter anderem als mögliche Folge kurzzeitig gesteigerter Reaktivität durch die hohe Lösungswärme des CaO. Juilland et al. [109] vermuten als weitere Option eine keimbildende Wirkung des Freikalks auf die Hydratphasen. Als generelle Ursache der Verzögerung sehen sie die Reduzierung der Löslichkeit von Tricalciumsilikat durch die bereits erhöhte Calciumkonzentration in der Lösung. Jedoch bewirkte die Zugabe anderer Calciumsalze teilweise eine deutliche Beschleunigung der Hydratationsreaktion [176, 180], vor

allem Calciumchlorid [131, 181-185]. Wegen der höheren Calciumgehalte der Porenlösung bei Hydratation in CaCl_2 - und CaSO_4 -Lösungen, verglichen zu der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, schrieben Brown et al. [176] den Hydroxydionen die maßgebenden Eigenschaften zu. Eine pH-Abhängigkeit der Hydratationskinetik stellten auch andere fest [100, 113]. Ergebnisse von Juenger et al. [182] deuten auf eine beschleunigte Bildung von inneren C-S-H hin. Basierend auf früheren Arbeiten [186, 187] führen sie dieses Verhalten auf eine hohe Fällungswirkung des Calciumchlorids auf das hydrophile C-S-H zurück, analog zu den Untersuchungen von Hofmeister [188].

Der Einfluss der Portlanditsättigung ist noch nicht endgültig geklärt. Das Ende der Induktionsphase und der Beginn der Portlanditfällung liegen zwar oftmals zusammen, jedoch ist die Fällung nicht zwingend erforderlich für den Beginn der Wachstumsphase.

Die Untersuchungen von de Jong et al. [177] spiegeln nach Meinung von Bullard und Flatt [189] keine aussagekräftige Überprüfung der Theorie von Young et al. [172] wider. Denn ihren Simulationen zufolge ist nicht das Mehr an Portlandit entscheidend, sondern die aus der Fällung resultierende schnelle Änderung der Zusammensetzung einer Lösung, die bereits reich an Calcium ist. Dennoch kommen auch sie zu dem Schluss, die Induktionsphase ist entweder bedingt durch eine metastabile Zwischenphase oder durch sich ändernde Lösungsprozesse, wie sie im nächsten Punkt beschrieben werden.

Lösungskonzentrationsabhängiger Wechsel des Lösungsmechanismus

Im Bereich der Geochemie ist eine Änderung der Lösungsrate in Abhängigkeit von der Untersättigung während des Lösungsprozesses bekannt. Bei schlecht löslichen Mineralien wie Gibbsit, Calcit und Quarz beruht diese auf dem Wechsel des Lösungsmechanismus [190-192]. Die angenommenen Mechanismen basieren auf dem Umkehrschluss aus den Ergebnissen von Cabrera und Levine zum Kristallwachstum an Versetzungen [193]. Bei einer hohen Triebkraft erfolgt das Lösen prinzipiell über alle Möglichkeiten, hauptsächlich jedoch über einen in die Tiefe gerichteten Angriff an Oberflächen(defekten). Es kommt zur Ausbildung von so genannten Ätzgrübchen. Bei einer niedrigen Triebkraft findet ausschließlich ein stufenweiser Abtrag der Atomschichten statt. Welcher Mechanismus abläuft ist somit abhängig von der vorhandenen Aktivierungsenergie, die eine Funktion der Untersättigung ist. Dabei gilt: je größer die Untersättigung, desto höher die Triebkraft beziehungsweise die vorhandene Aktivierungsenergie. Juilland et al. [109] nutzen dies und diskutieren einen molekularen Lösungsmechanismus für C_3S , abhängig von der Untersättigung der Porenlösung gegenüber Calcium [109]. Direkt bei Wasserzugabe ist die Untersättigung der Lösung gegenüber Tricalciumsilikat maximal, da noch kein C_3S gelöst wurde. Die notwendige Aktivierungsenergie steht zur Verfügung und der Lösungsmechanismus läuft über Bildung von Ätzgrübchen. Dieser Mechanismus bringt hohe Lösungsraten hervor. Dadurch ist bereits nach wenigen Minuten der Untersättigungsgrad der Lösung nicht mehr ausreichend zur Bereitstellung der notwendigen Aktivierungsenergie für die Bildung von Ätzgrübchen. Dies verursacht die Reduzierung des Lösungsmechanismus auf den weniger energieintensiven, aber auch deutlich langsameren stufenweisen Abtrag von Atomschichten an den vorhandenen Ätzgrübchen. Dieser Übergang stimmt in ihren Untersuchungen mit dem Beginn der Induktionsphase überein.

In der Folge wurde diese Theorie kontrovers diskutiert, wie zum Beispiel die scheinbar zu hohe Untersättigung am Wechsellpunkt des Mechanismus oder die Beobachtung eher schüssel- anstatt trichterförmiger Ätzgruben [194, 195]. Die von Gartner [194] und Makar et al. [195]

hervorgebrachten Kritikpunkte wurden von Juilland et al. teilweise widerlegt, oder anhand neuer eigener Erkenntnisse [196] und Teilergebnissen aus [165] relativiert und für die Verfeinerung ihrer Theorie genutzt [197, 198]. So schlagen Juilland et al. als Grund für den Übergang zur Wachstumsphase den Wechsel von einer transport- zu einer oberflächenreaktionsgesteuerten Kinetik vor. Zudem betonten sie, ihr Modell sei nur ein Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen und für die Betrachtung der Vorgänge während der frühen Hydratation aus einem anderen Blickwinkel.

Sollten die entscheidenden Lösungsvorgänge, wie von Juilland et al. vermutet, an Defekten stattfinden, sollte deren Anzahl einen Einfluss auf das Hydratationsverhalten haben. Getemperte Proben müssten somit eine schwächere Anfangsreaktion und eine ausgeprägte Induktionsphase haben. Ansatzweise haben sie dies in [109] bereits gezeigt, jedoch wurde bei ihren Temperversuchen nicht direkt die Defektdichte analysiert. Dies wurde kürzlich von Bazzoni et al. [199] mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie an unterschiedlich getemperten Tricalciumsilikaten untersucht und mit deren Hydratationsverhalten in Verbindung gesetzt. Dabei wurde eine Verzögerung in Folge von Tempern beobachtet, jedoch kein genauer Zusammenhang zur Defektdichte genannt. Des Weiteren ist der Übergang in die Wachstumsphase beeinflusst. Dort zeigt sich ein deutlich schnellerer Anstieg der Wärmeentwicklungsrate der getemperten Proben. Als Grund hierfür werden eine größere Menge an und/oder eine geordnetere Struktur des C-S-H durch die längere Induktionsphase vermutet.

3.3.7 Zusammenfassung der frühen Hydratation

Bei der Reaktion von Tricalciumsilikat mit Wasser entsteht neben Portlandit eine weitere Hydratphase: Calciumsilikathydrat. Diese Phase ist hauptverantwortlich für die Festigkeitsentwicklung in hydratisierenden Pasten aus Tricalciumsilikat oder Zementen. Während der Hydratation wird Wasser in den sich bildenden Phasen unterschiedlich gebunden. Zum einen als notwendiger Bestandteil der Phase chemisch gebunden, beispielsweise in Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Zum anderen werden Wassermoleküle über physikalische Wechselwirkungen an Oberflächen adsorbiert und in engen Poren räumlich in ihrer Bewegung eingeschränkt. Beide Bindungsarten werden als physikalisch gebundenes Wasser bezeichnet, von denen jedoch mit Quasielastischer-Neutronenstreuung nur das eingeschränkte Wasser in Gelporen ermittelt werden kann.

Die Bildung der Hydratphasen folgt dabei stets einem prinzipiell gleichen Reaktionsablauf. Zu Beginn eine kurze aber intensive Wärmefreisetzung (Anfangsphase), gefolgt von einer nur geringen Wärmeentwicklung (Induktionsphase), bevor der Umsatz des Ausgangsmaterials und mit ihm die freigesetzte Wärme wieder zunimmt (Beschleunigungsphase). Zusammen mit der anschließend wieder abnehmenden Reaktivität (Abbremsphase) wird in diesen beiden Abschnitten der Großteil der Hydratphasen gebildet. Im weiteren Verlauf der Reaktion werden nur noch geringe Mengen umgesetzt (Phase langsamer Reaktion). Dabei haben eine Vielzahl an Faktoren (zum Beispiel w/b-Wert und Temperatur) Einfluss auf die Dauer und Intensität der einzelnen Reaktionsabschnitte, teilweise auch auf die Morphologie oder Stöchiometrie des gebildeten Calciumsilikathydrats.

Im Laufe der Zeit haben sich verschiedene Modelle zur Beschreibung des Reaktionsverhaltens beziehungsweise der Vorgänge während der frühen Hydratation entwickelt, von denen sich drei etabliert haben. Eines beruht auf der Annahme einer metastabilen Zwischenphase, welche die Induktionsphase hervorruft (Modell 1), eines auf einer Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Calciumkonzentration in der Lösung und einem Beginn der Wachstumsphase mit

einsetzender Fällung von Portlandit (Modell 2) und das dritte auf einem Wechsel des Lösungsmechanismus des Tricalciumsilikats in Abhängigkeit von der Untersättigung der Lösung (Modell 3). Jedoch ist keines der Modelle in der Lage sämtliche relevanten Ergebnisse aus der Literatur zu erklären, beziehungsweise sind die drei Modellvorstellungen durch Ergebnisse anderer angreifbar. Trotz der immensen Fortschritte im Stand des Wissens sind weitere Erkenntnisse notwendig, um die Vorgänge während der frühen Hydratation verstehen und erklären zu können. Offene Fragen bezogen auf die drei beschriebenen Modelle sind:

- ▣ Art, Entstehung und Zusammensetzung einer metastabilen Schicht, sowie deren Wirkung auf die Reaktivität des Tricalciumsilikats (Modell 1)
- ▣ Warum die Wachstumsphase auch ohne vorherige Fällung von Portlandit einsetzen kann (Modell 2)
- ▣ Genaue Gründe für den Wechsel der Lösungsmechanismen und das Ende der Induktionsphase (Modell 3)

Eine mögliche Lösung liegt eventuell in der Kombination der (mit neuen Erkenntnissen erweiterten) Modelle.

4 Strategie der Arbeit

Wie in den vorherigen Kapiteln über die Hydratation der Klinkerminerale gezeigt, sind die Reaktionsmechanismen hydratisierender Zementpasten noch nicht vollständig verstanden. Die vorgestellten Modelle sind in sich schlüssig und mit Literaturdaten konsistent. Jedoch können sie auch mit anderen Daten in Frage gestellt oder sogar widerlegt werden. Ein grundlegendes Problem ist dabei die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der einzelnen Literaturstellen. Teilweise erfolgte in den Arbeiten eine Analyse von nur einem Teilaspekt und nicht aller relevanten Informationen für die Hydratation einer Paste. Beispielsweise wird die Menge an chemisch gebundenem Wasser gemessen, aber nicht in welcher Hydratphase die Wasserbindung stattfindet. Die fehlenden Informationen werden meist aus anderen Literaturstellen genommen, welche auf Ergebnissen von einem (sehr wahrscheinlich) abweichenden Probenmaterial basieren. Der Einfluss von w/z-Wert, Korngrößenverteilung, kristalliner Modifikation und Temperatur auf das Hydratationsverhalten von Zement-/Klinkermineralpasten wurde zuvor beschrieben. Um in der vorliegenden Arbeit einen Einfluss dieser Faktoren auf die Messergebnisse und somit die Problematik in deren Vergleichbarkeit weitestgehend auszuschließen, wurden die einzelnen Messverfahren an identischem Probenmaterial unter gleichen Hydratationsbedingungen eingesetzt. Zudem bietet die Wahl der drei Hauptuntersuchungsmethoden (XRD, ^{29}Si -NMR und QENS), als Kombination aus phasen-, struktur- und wasserbindungsaufklärenden Methoden, die Möglichkeit der Erfassung einer Vielzahl von relevanten Informationen, sowohl in der Ausgangszusammensetzung als auch über die Hydratationsprodukte. Dies ist in Abbildung 4.1 beispielhaft für eine hydratisierende Paste aus Tricalciumsilikat dargestellt. Jede Reaktionskomponente wird dabei mit mindestens einer Methode analysiert. Das gezeigte Prinzip ist auch für die anderen in dieser Arbeit verwendeten Stoffe (Zement, Tricalciumaluminat, Quarzmehl, Silikastaub und Gips) zutreffend.

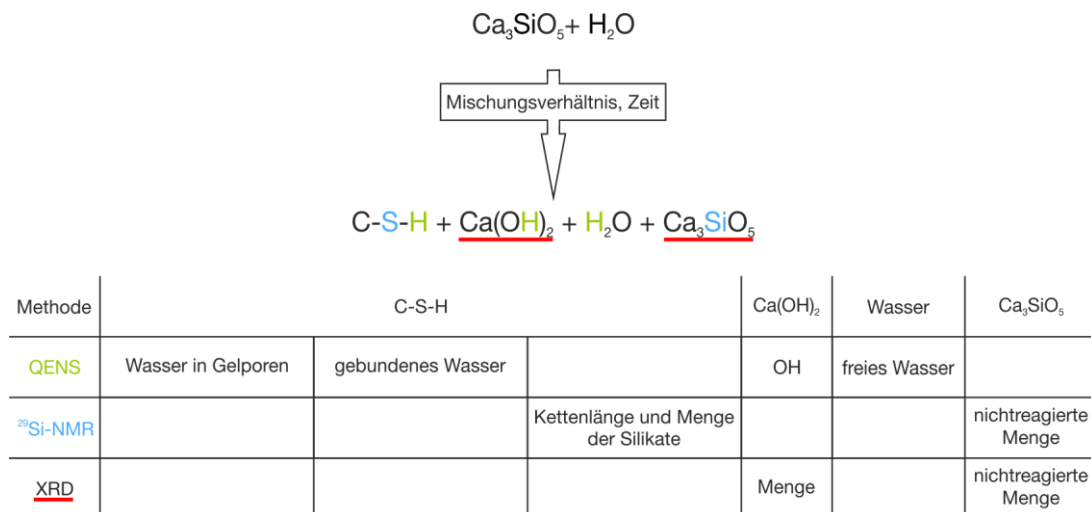


Abbildung 4.1: Informationen aus den in dieser Arbeit verwendeten Hauptuntersuchungsmethoden über die Probe am Beispiel einer hydratisierenden C₃S-Paste.

Wegen des hohen inkohärenten Streuquerschnitts von Wasserstoff ist die Quasielastische-Neutronenstreuung (QENS) außerordentlich gut geeignet zur Untersuchung der Wasserbindung in hydratisierenden Zement-/Klinkermineralpasten. Die verschiedenen Bindungsarten des Wassers (chemisch, physikalisch und nicht gebunden) lassen sich durch die unterschiedlichen Energieüberträge der Neutronen bei der Streuung unterscheiden. Mit Silizium-NMR werden

sowohl der Hydratations- als auch der Polymerisationsgrad der enthaltenen Silikate erfasst. Die Röntgenbeugung gibt Auskunft über die Art und die Mengen an kristallinen Phasen. Diese Vielzahl an Informationen wurde durch den Einsatz von Wärmeflusskalorimetrie zusätzlich erweitert. Des Weiteren wurden Verfahren wie die Chemische Analyse, Lasergranulometrie und Stickstoffadsorption (N₂-BET) für eine tiefergehende Charakterisierung der Ausgangssubstanzen eingesetzt. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Einstellungen und der Probenpräparation ist für alle in dieser Arbeit genutzten Messmethoden in den Kapiteln 5.1 und 5.4 zu finden.

Unter Anwendung dieser Methoden soll die Grundlage für das Verständnis des Reaktionsverhaltens des Tricalciumsilikats in Abhängigkeit von der Anwesenheit und Konzentration weiterer Mischungskomponenten in den ersten 30 Stunden der Hydratation gebildet werden. Zum Erreichen dieser Zielsetzung wurde, wie eingangs der Arbeit beschrieben, reines triklines Tricalciumsilikat als Ausgangspunkt der Analysen festgelegt. Im weiteren Verlauf wurde mit den Modellzementen ansatzweise die Zusammensetzung eines Referenzzementes nachgestellt (vergleiche Abbildung 4.2). Die Belastbarkeit der Folgerungen wird über Variation einzelner Parameter, wie Mischungsverhältnisse und Zusatzstoffe, geprüft. Angaben zu den exakten Mischungsverhältnissen der untersuchten Pasten finden sich in Kapitel 5.3.

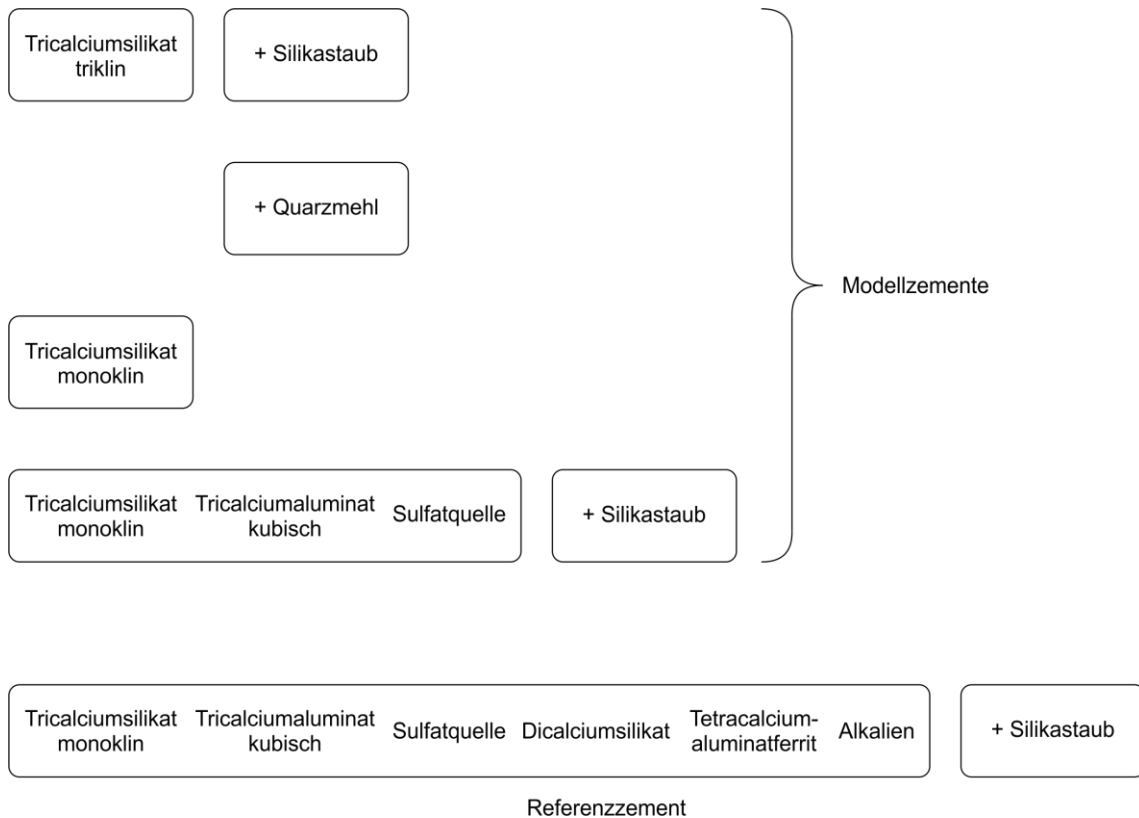


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Zusammensetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Modellzemente und des Referenzzementes

5 Experimentelle Grundlagen

5.1 Untersuchungsmethoden

5.1.1 Allgemein

Um die Zielsetzung zu erreichen, kamen sowohl *ex situ* als auch *in situ* Methoden zur Anwendung. Die Vorgehensweise bei den Messungen sowie die Auswertung der erhaltenen Daten ist methodenspezifisch in den einzelnen Kapiteln wiedergegeben. Die Aufklärung der Struktur und der Phasenverhältnisse erfolgte mit NMR- und XRD-Messungen an Teilproben des gleichen hydratisierten Probenmaterials. Auf diese Weise war es möglich, die Vergleichbarkeit zu optimieren und die Interpretation der Daten zu erleichtern.

5.1.2 Röntgenbeugungs-Analyse

Für eine quantitative Phasenanalyse mit Berücksichtigung amorpher Anteile wurde dem Probenmaterial 20 M.-% Zinkoxid als interner Standard zugegeben. Eine detaillierte Abhandlung über die Verwendung eines internen Standards und der entsprechenden Fehlerbestimmung findet sich in [200]. Zur Vermeidung von Schädigungen empfindlicher Phasen in der Probe (zum Beispiel Ettringit), wurde das Gemenge aus Probenmaterial und Zinkoxid unter Zuhilfenahme von Propan-2-ol in einem Achatmörser homogenisiert. Eine Probenpräparation mit Propan-2-ol hat nach Taylor et al. [201] keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse. Diese erfolgte an einem XRD 3003 TT Diffraktometer der GE Sensing & Inspection Technologies GmbH. Es arbeitet mit der in Abbildung 5.1 dargestellten θ - θ -Konfiguration und einer Kupfer K_{α} -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

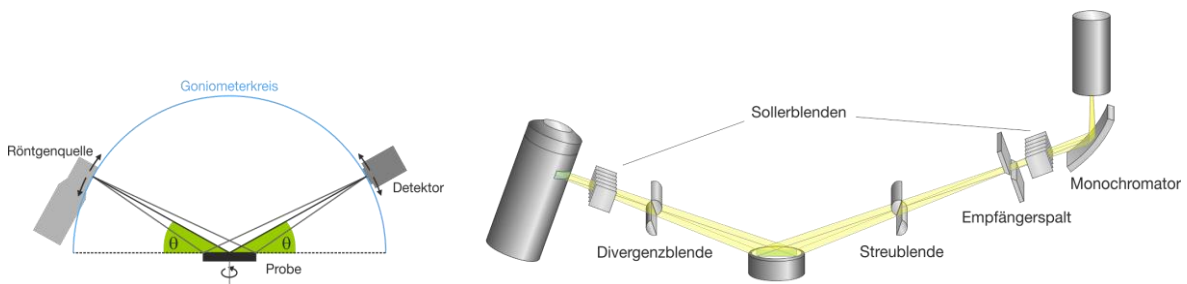


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau eines Bragg-Brentano-Diffraktometers mit θ - θ -Konfiguration. Links: Geometrischer Aufbau; Rechts: Strahlengang

Weitere Messparameter finden sich in nachfolgender Tabelle 5.1. Zur Phasenidentifizierung diente die gerätezugehörige Software Analyze. Die Rietveld-Verfeinerung [202] wurde mit der Software AutoQuan basierend auf dem BGMN-Algorithmus durchgeführt.

Tabelle 5.1: Eingestellte Messparameter am verwendeten Röntgendiffraktometer XRD 3003 TT

Winkelbereich [$^{\circ}$ 2 Theta]	Schrittweite [$^{\circ}$ 2 Theta]	Messzeit [s/Schritt]
5-70	0,02	6

5.1.3 Chemische Analyse

Eine Analytik der chemischen Zusammensetzung wurde nur an den in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsstoffen durchgeführt. Nach sorgfältiger Durchmischung wurde dem Probenmaterial eine repräsentative Teilprobe von ungefähr 0,5 g entnommen. Zusammen mit 1,5 g Lithiummetaborat wurde diese in einen gewogenen Platintiegel gegeben und für 0,5 h bei 1000 °C geglüht. Nach dem Abkühlen wurde über Wägung des Tiegels inklusive Schmelztablette der Glühverlust der Probe bestimmt. Anschließend wurde die Schmelztablette entnommen, mit 1 molarer Salpetersäure in Lösung gebracht und diese mit Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt.

Für die quantitative Bestimmung der Ionen wurde ein induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) gewählt. Als Messgerät diente ein ULTIMA 2 ICP-OES von HORIBA Jobin Yvon. Es arbeitet mit einem Argon-Plasma und die Auflösung beträgt je nach Wellenlängenbereich 5–10 pm. Die Probenlösungen wurden mit den nach DIN EN ISO 11885 vorgegebenen Einstellungen gemessen. Die ermittelten Werte wurden mit dem Glühverlust korrigiert und als Oxid auf Massenanteile der Probensubstanz rückgerechnet.

5.1.4 Lasergranulometrie

Die Korngrößenverteilung ist für die Interpretation des Reaktionsverhaltens der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe von Interesse. Demzufolge war die Lasergranulometrie nur an den Ausgangsstoffen der Hydratation notwendig. Die einzelnen Feststoffe wurden in Propan-2-ol dispergiert mit einem Mastersizer 2000 von Malvern Instruments Ltd. analysiert. Der Messbereich des Analysenmodus erstreckte sich von 0,02 µm bis 2 mm. Die Ergebnisse wurden als Volumenanteile bezogen auf Partikelgrößen ausgegeben. Zur Steigerung der Präzision erfolgte jeweils eine Dreifachbestimmung.

5.1.5 Stickstoffadsorption nach BET

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Ausgangsstoffe erfolgte nach der Methode von Brunauer-Emmett-Teller (BET) [203]. Das Probenmaterial wurde für 24 h bei 105 °C getrocknet und jeweils drei Teilproben entnommen. Für die Messungen in einem SA 3100 der Beckmann Coulter GmbH wurden die Teilproben in eine kolbenförmige Messzelle gegeben und bei einer Temperatur von 300 °C (Zement nur bei 40 °C) für ein bis drei Stunden entgast. Die Bestimmung der Oberfläche wurde im Anschluss daran bei einer Temperatur von -196 °C (in flüssigem Stickstoff) durchgeführt. Diese Vorgehensweise entspricht der DIN ISO 9277:2003-05. Bei ausreichend guter Übereinstimmung wird der Mittelwert der Teilproben als Ergebnis der Probe angegeben.

5.1.6 Thermogravimetrie

Für verschiedene stichpunktartige Kontrollmessungen, unter anderem zur Verifizierung des mit Röntgenbeugung bestimmten Portlanditgehaltes, wurde eine Kombination aus Thermogravimetrie (TG) mit Differentialthermoanalyse (DTA) durchgeführt. Anhand des temperaturabhängigen Masseverlustes kann auf die in der Probe enthaltene Menge der sich zersetzenden Phase geschlossen werden. Dafür wurden jeweils wenige hundert Milligramm Probe in einen Tiegel aus Aluminiumoxid eingewogen. Der gefüllte Tiegel wurde zusammen mit einem zweiten, leeren Tiegel auf einem Typ S DTA-Probenhalter in einer Netzsch STA 449F3 Thermowaage platziert. Der leere

Tiegel dient dabei als Referenz für die Differentialthermoanalyse. Nach dem Schließen des Ofens wurde der Gasstrom des inerten Spülgases (Stickstoff 5.0) auf 20 ml/min eingestellt. Sobald die Waage Gewichtskonstanz erreicht hat, wurde das Temperaturprogramm gestartet. Dabei heizte der Ofen mit 10 K/min bis 1100 °C und die Masseänderung der Probe sowie das DTA-Signal wurden von der Messsoftware aufgezeichnet. Während des Abkühlens wurden keine Signale erfasst. Zur Eliminierung störender Signale, wie dem sogenannten Aufschwimmen des Probenhalters und dem Einfluss des Tiegels, wurde eine Korrekturmessung mit zwei leeren Tiegeln unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Diese wird durch die Software automatisch von der Messung abgezogen.

5.1.7 Wärmeflusskalorimetrie

Zur Verfolgung der Reaktionskinetik diente der Wärmefluss während der Hydratation der als Pasten mit Wasser gemischten Proben. Hierzu wurden jeweils 3 g vorher homogenisierten Feststoffs in gläserne Admix-Ampullen eingewogen. Die Wasserzugabe sollte erst zu Beginn der Messung erfolgen. So war es möglich die Startreaktion mit zu erfassen. Diese gibt Aufschluss über erste Lösungsvorgänge und die Benetzungswärme. Als Verschluss der Ampullen wurde ein Aufsatz mit integrierten Spritzen und einem Rührhaken gewählt. Die entsprechenden Wassermengen wurden in den Spritzen aufgezogen und der Verschluss auf die Ampullen aufgesetzt. Anschließend wurden die Proben in die Messzellen des isothermen 8-Kanal Wärmeflusskalorimeters TAM Air von TA Instruments gestellt. Dem Probenmaterial wurde ausreichend Zeit zur Temperierung gegeben. Bei Erreichen der Signalkonstanz erfolgte der Start der Messung. Das Wasser wurde langsam in die Ampulle eingespritzt und die Paste 2 min mit wechselnder Drehrichtung des Rührhakens vermischt. Während der Messung hielt die Steuerung des Kalorimeters die Temperatur der Messzellen konstant auf 20 °C. Die endo- und exothermen Prozesse in der Paste wurden gegen eine Referenz (leere Ampulle) aufgezeichnet. Aus Gründen der Statistik erfolgte jeweils eine Dreifachbestimmung der einzelnen Proben.

5.1.8 Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die Strukturaufklärung der in den Proben und Ausgangsstoffen enthaltenen Silikate wurde mittels ^{29}Si -NMR durchgeführt. Zur Vermeidung von Schädigungen empfindlicher Phasen wie beispielsweise Ettringit, wurde das Probenmaterial auch hier unter Zugabe von Propan-2-ol in einem Achatmörser gemahlen und homogenisiert. Für die Messungen wurde eine Teilprobe in Rotoren aus Zirkonium(IV)-Oxid gefüllt. Als Spektrometer stand ein Bruker Avance 300 mit verschiedenen Probenköpfen zur Verfügung. In Abbildung 5.2 ist die schematische Anordnung des Messaufbaus zur Kernspinresonanz-Spektroskopie dargestellt. Dieser Messaufbau ermöglicht unter anderem eine Vielzahl an Variationen bei der Puls-Folge zur Anregung. Für die Strukturaufklärung in der Zementchemie hat sich über die Jahre eine Methode mit Einzelpuls und Probenausrichtung im Magischen Winkel (MAS, magic angle spinning) etabliert. Bei dieser Probenkopfgeometrie ist der Rotor in einem Winkel von $54,73^\circ$ aus der z-Richtung ausgelenkt. Die Rotation einer polykristallinen Probe in dieser Lage zum externen Magnetfeld erhöht die Frequenzauflösung des ^{29}Si -Signals immens. Verschiebungen auf Grund anisotropiebedingter Wechselwirkungen werden so auf ihren isotropischen Mittelwert reduziert [204-206]. Für reines triklines Tricalciumsilikat ergibt sich ein Spektrum mit klar definierten Peaks entsprechend der verschiedenen Si-O-Bindungslängen in der Elementarzelle [207, 208]. Hingegen zeigt sich bei monoklinem Tricalciumsilikat beziehungsweise Alit ein einzelnes stark verbreitertes Signal. Dies

begründen Skibsted und Jakobsen [209] mit der Verzerrung der Silikat-Tetraeder durch die, zur Stabilisierung der Phase, enthaltenen Fremdoxide und der daraus resultierenden Verschiebungsverteilung.

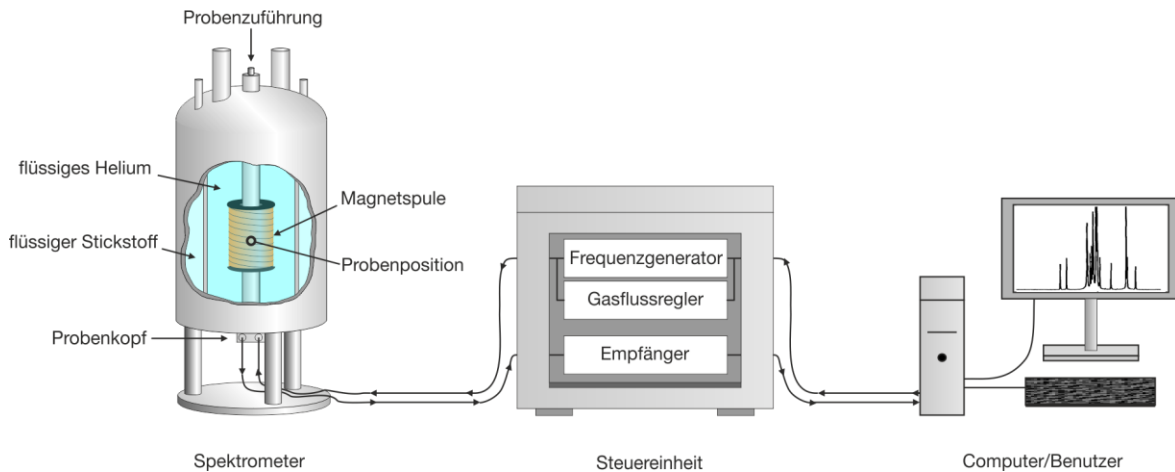


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau eines Kernspinresonanz-Spektrometers inklusive technischem Umfeld zur Bedienung und Signalverarbeitung.

Die Messungen erfolgten bei einer magnetischen Feldstärke von 7,0455 T im MAS-Modus unter Anregung mit Einzelpulsen. Eine Vergleichbarkeit von verschiedenen Messungen, auch unabhängig von der äußeren Magnetfeldstärke, erleichtert die Diskussion der Ergebnisse. Daher wird das Frequenzspektrum als chemische Verschiebung in parts per million (ppm) gegenüber dem Frequenzspektrum eines äußeren Standard angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind dabei charakteristisch für eine bestimmte Umgebung der gemessenen Kerne. Entsprechend der Empfehlung der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) für zu verwendende Standards [210], wurde die chemische Verschiebung der Messsignale gegenüber externem Tetramethylsilan aufgezeichnet. Weitere Einstellungen sind in nachfolgender Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: Einstellungen der Silizium-NMR-Messungen; *Wartezeit pro Scan für hydratisierte Proben

Kern	Rotordurchmesser [mm]	Rotationsfrequenz [kHz]	Wartezeit pro Scan [s]	Scans
²⁹ Si	7	5	45 / 330*	640

Je nach Abschirmung relaxieren Kerne nach der Anregung schneller oder langsamer in den Ausgangszustand. Das Verhältnis von Relaxationszeit der Siliziumkerne zur Wiederholrate des anregenden Pulses hat maßgeblichen Einfluss auf das Messsignal. Ist die Wartezeit (Signalaufzeichnung) pro Scan zu kurz, sprich die Wiederholrate zu hoch, so werden Signalbeiträge von langsamer relaxierenden Kernen gegebenenfalls deutlich unterbestimmt, da diese während der Signalaufzeichnung noch nicht vollständig in den Ausgangszustand relaxiert haben. Um diese Problematik zu umgehen, müssen die Relaxationszeiten der Kerne in der zu untersuchenden Probe bekannt sein und die Wiederholrate mit der ungefähr drei- bis fünffachen Relaxationszeit des am langsamsten relaxierenden Kerns eingestellt werden. Die längere Wartezeit pro Scan für die Messungen hydratisierter Proben (vergleiche Tabelle 5.2) ergab sich aus einem eigens durchgeführten Saturation-Recovery-Experiment [211]. Die hierzu angewandte Puls-Sequenz startete mit 20 dicht aufeinander folgenden $\pi/2$ -Pulsen. Diese setzten die z-Magnetisierung gleich Null. Nach einer variablen Wartezeit folgte ein weiterer $\pi/2$ -Puls und das

Signal wurde aufgenommen. In mehreren Schritten wurde die Wartezeit erhöht und die Entwicklung der resultierenden Gesamtintensität sowie der Einzelsignale verfolgt. Für jede Wartezeit wurden 100 Scans durchgeführt. Erst ab einer Wartezeit von ungefähr 300 s stellte sich eine Konstanz der Intensitäten ein. Mit einer Sicherheitsreserve von 10 % ergaben sich die verwendeten 330 s Wartezeit.

Für sämtliche in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wurde mit der Bruker WINNMR-Software der gemessene zeitaufgelöste FID (Free Induction Decay) über eine Fourier-Transformation in ein Frequenzspektrum umgewandelt und anschließend in die Einzelsignale entfaltet. Die resultierenden Peaks wurden integriert und entsprechend ihrer chemischen Verschiebung einer Phase zugeordnet. Berechnet als relative Signalintensitäten, bezogen auf die Gesamtintensität, entsprachen die Integrale direkt dem prozentualen Anteil dieser Phase in der Probe.

Während der Hydratation des Zementes oder des Alits/Belits werden durch die zunehmende Polymerisation der Silikat-Tetraeder und die damit einhergehende stärkere Abschirmung die Signale in Richtung Hochfeld (negativere ppm Werte) verschoben. Der Polymerisationsgrad eines Tetraeders und der zugehörige Verschiebungsbereich werden dabei über die Q^n -Nomenklatur beschrieben. n ist Element der natürlichen nichtnegativen Zahlen ($n \in \mathbb{N}$) und steht für die Anzahl an weiteren Silikat-Tetraedern, mit denen der Signalgebende direkt verbunden ist (vergleiche Abbildung 5.3). Ein einzelner Tetraeder wird somit als Q^0 , zwei verbundene (C-S-H)-Tetraeder als Q^1 bezeichnet. Eine differenziertere Betrachtung je nach Orientierung in der C-S-H-Struktur liefert [38].

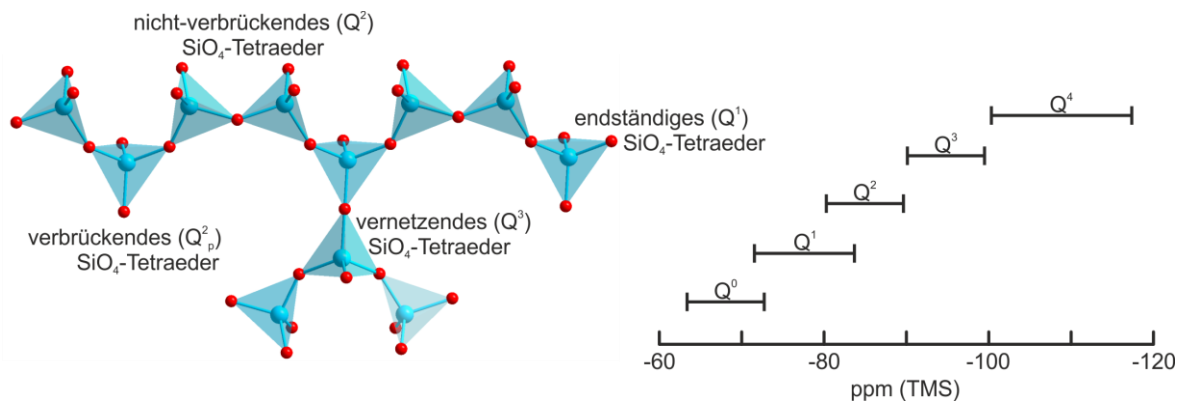


Abbildung 5.3: Zuordnung der Q^n -Nomenklatur (links) und zugehörige Verschiebungsbereiche gegenüber dem Standard Tetramethylsilan (TMS) im NMR Spektrum (rechts)

Da bei der Zementhydratation C-A-S-H-Phasen entstehen, kann auch ein Aluminiumtetraeder nächster Nachbar sein. Diese bewirken eine abweichende Verschiebung. Zur Beschreibung der Signale wurde die Nomenklatur mit $Q^n(mAl)$ erweitert. Dabei gilt $m \leq n$ und $m \in \mathbb{N}^*$. Bei den üblicherweise geringen Aluminium-Silizium-Verhältnissen in C-A-S-H sind Signale mit $m > 1$ unwahrscheinlich. Die Bezeichnungen und jeweiligen Lagen relevanter Signale sind in Tabelle 5.3 beschrieben. Ausführliche Listen finden sich in [38, 212] und darin enthaltenen Quellen.

Liegen in dem gemessenen Calciumsilikathydrat keine Quervernetzungen (Q^3 - oder Q^4 -Tetraeder) vor, kann anhand Gleichung (5.1) die mittlere Kettenlänge (\overline{CL}) aus den Gehalten an Q^1 - und Q^2 -Tetraedern bestimmt werden. Ist Aluminium enthalten ergibt sich nach Gleichung (5.2) das Al/Si-Verhältnis und die Berechnung der mittleren Kettenlänge ändert sich zu Gleichung (5.3).

Tabelle 5.3: Erweiterte $Q^n(mAl)$ -Nomenklatur. Bezeichnungen und Verschiebungen in ppm gegenüber Tetramethylsilan nach [212] mit Q = signalgebender Silikat-Tetraeder, n = Anzahl der direkt an Q gebundenen Tetraeder und m = Anzahl an Aluminiumtetraedern von n

	$Q^1(1Al)$	$Q^2(1Al)$	$Q^3(1Al)$	$Q^4(1Al)$
ppm	-75	-85	-95	-97 – -105

$$\overline{CL} = \frac{2(Q^1 + Q^2)}{Q^1} \quad (5.1)$$

$$Al/Si = \frac{\frac{1}{2}Q^2(1Al)}{Q^1 + Q^2 + Q^2(1Al)} \quad (5.2)$$

$$\overline{CL} = \frac{2\left(Q^1 + Q^2 + \frac{3}{2}Q^2(1Al)\right)}{Q^1} \quad (5.3)$$

5.1.9 Quasielastische-Neutronenstreuung

Grundlagen

Neutronen interagieren nicht wie Röntgenstrahlung mit den Elektronen des bestrahlten Materials, sondern direkt mit den Atomkernen. Daher können mit dieser Methode auch leichte Kerne genau erfasst werden. Um deren Bewegungsvorgänge sowohl zeitlich als auch räumlich verfolgen zu können, muss die verwendete Neutronenstrahlung zwei Kriterien erfüllen: Empfindlichkeit gegenüber

- ▣ räumlichen Strukturen atomabstandsrelevanter Längenskalen und
- ▣ zeitlichen Veränderungen in der Zeitskala molekularer Elementarprozesse (Bewegungen).

Nach der de-Broglie-Beziehung (siehe Gleichung (5.4)) passen diese Kriterien zu den Eigenschaften von thermischen Neutronen. Auf Grund ihrer Geschwindigkeit v haben diese Energien passend zu typischen Gitteranregungsenergien und eine Wellenlänge im Maßstab atomarer Abstände.

$$E = \hbar\omega = hv = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{m}{2} v^2 \quad (5.4)$$

Wie eingangs des Kapitels erwähnt, wechselwirken Neutronen mit den Atomkernen des bestrahlten Materials. Da der Durchmesser der Atomkerne um ein vielfaches kleiner ist als die Wellenlänge der thermischen Neutronen, kann das Streuzentrum (Atomkern) als punktförmig angenommen werden. So lässt sich die Streuung schematisch wie in Abbildung 5.4 darstellen.

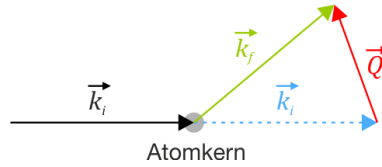


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Neutronenstreuung an einem Atomkern als Streuzentrum. Mit den Wellenvektoren der einfallenden (\vec{k}_i) und der gestreuten Strahlung (\vec{k}_f) sowie dem resultierenden Streuvektor \vec{Q} .

Die Neutronen der einfallenden Strahlung mit dem zugehörigen Wellenvektor \vec{k}_i werden an einem Atomkern teilweise im Winkel 2θ gestreut. Daraus resultiert der Wellenvektor \vec{k}_f der gestreuten Welle. Die vektorielle Differenz der einfallenden und der gestreuten Welle beschreibt den Streuvektor \vec{Q} . Die bei der Streuung übertragene Impulsänderung $\Delta\vec{p}$ berechnet sich nach Gleichung (5.5). Die Impulsänderung ist eine von zwei fundamentalen Größen, die bei einem Neutronenstreuexperiment gemessen werden.

$$\Delta\vec{p} = \hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \quad (5.5)$$

Die andere fundamentale Messgröße ist die Energieänderung ΔE in Millielektronenvolt (meV). Diese ergibt sich aus der Differenz der Neutronenenergie nach der Streuung und ihrer Anfangsenergie aus Gleichung (5.4) zu Gleichung (5.6). Dabei kann sowohl eine Energieabnahme als auch eine -zunahme stattfinden.

$$\Delta E = \hbar\omega = \hbar(\omega_f - \omega_i) \quad (5.6)$$

Anhand der Energieänderung und dem Streuwinkel kann bei einem Streuexperiment der Wellenvektor der gestreuten Neutronen bestimmt werden. Aus diesem berechnen sich zusammen mit dem der einfallenden Strahlung die anderen Größen. Die Kreisfrequenz ω steht mit dem Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}|$ über die Phasengeschwindigkeit v_p in Verbindung (siehe Gleichung (5.7)). Für die Impulsänderung wird als Messgröße meist der Betrag des Streuvektors mit der Einheit [\AA^{-1}] angegeben. Mit Hilfe des Kosinus-Satzes lässt sich dieser generell als Gleichung (5.8) schreiben.

$$\omega = |\vec{k}| \cdot v_p \quad (5.7)$$

$$|\vec{Q}|^2 = |\vec{k}_i|^2 + |\vec{k}_f|^2 - 2|\vec{k}_i||\vec{k}_f|\cos(2\theta) \quad (5.8)$$

Die Wahrscheinlichkeit der Streuung eines Neutrons an einem Atomkern ist abhängig von dessen sogenannten Streuquerschnitt σ . Dabei wird zwischen kohärentem und inkohärentem Anteil der Streuung unterschieden. Diese Aufteilung impliziert keine Unterschiede des Streueignisses an sich, sondern Unterschiede in den Informationen die aus ihm erhalten werden können. Kohärente Streuung erzeugt winkelabhängige diskrete Bragg-Reflexe und gibt Aufschluss über die relative Position der Streuzentren. Die inkohärente Streuung ist über den gesamten Winkelbereich gleichförmig, wobei ihre Intensität die Homogenität der Zustände der Streuzentren widerspiegelt. Je inhomogener der Zustand der Streuzentren ist, desto höher ist die inkohärente Streuung. Die kohärenten und inkohärenten Streuquerschnitte eines Kernes berechnen sich aus dessen Streulänge b . Eine detaillierte Herleitung der Berechnung von b und σ findet sich in [213]. Die Streulänge ist unter anderem abhängig von der Anzahl an möglichen Zuständen des Kernspins,

somit auch von der Isotopenart und –varianz, und der Spinorientierung des Neutrons. Lediglich im Fall einer Kernspin-Quantenzahl von $I = 0$ ist per Definition die Streuung rein kohärent. Der inkohärente Anteil der Streulänge, dadurch auch des Streuquerschnitts, kann nicht existieren, da die Streuzentren nur einen Zustand einnehmen können. Ein Beispiel hierfür stellen die Sauerstoffisotope ^{16}O und ^{18}O dar. Wegen deren relativer natürlichen Häufigkeit von zusammen 99,962 % kann Sauerstoff auch allgemein als rein kohärenter Streuer angesehen werden.

Des Weiteren können Neutronen auch mit einer über den Absorptionsquerschnitt beschriebenen Wahrscheinlichkeit vom Kern absorbiert werden. Tabelle 5.4 gibt einen Überblick über die jeweiligen Querschnitte verschiedener wichtiger Elemente.

Tabelle 5.4: Streu- und Absorptionsquerschnitte verschiedener Elemente [213]. Angaben als Isotopenquerschnitt unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit. * Verwendung als Neutronenabsorber

Element	Streuquerschnitt [10^{-28} m^2]			Absorptionsquerschnitt [10^{-28} m^2]
	kohärent	inkohärent	gesamt	
H	1,7568	80,26	82,02	0,3326
C	5,55	0,001	5,551	0,0035
N	11,01	0,50	11,51	1,90
O	4,232	0	4,232	0,00019
V	0,01838	5,08	5,1	0,231
Sm*	0,422	39,3	39,3	5922,56

Die Wahrscheinlichkeit der Streuung eines Neutrons im Raumwinkel $d\Omega$ bei gleichzeitigem Energieübertrag dE' kann wie in Gleichung (5.9) als Summe eines kohärenten und eines inkohärenten Anteils geschrieben werden.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k_f}{k_i} \frac{N}{4\pi} (\sigma_{coh} S_{coh}(Q, \omega) + \sigma_{inc} S_{inc}(Q, \omega)) \quad (5.9)$$

Sie ist abhängig von der Anzahl N an Streuatomen, deren kohärenten und inkohärenten Streuquerschnitten σ_{coh} beziehungsweise σ_{inc} und den zugehörigen Streufunktionen $S(Q, \omega)$. Dabei stellt die kohärente Streufunktion die Zeit- und Orts-Fouriertransformierte der Paarkorrelation, die inkohärente Streufunktion die der Selbstkorrelation dar. Somit lassen sich über die inkohärente Streuung Einteilcheneffekte untersuchen. Hierfür sind besonders Elemente geeignet, die kaum kohärente Streuung bei einem gleichzeitig geringen Absorptionsquerschnitt aufweisen. Nach [213] haben lediglich drei Elemente einen vergleichsweise minimalen kohärenten Beitrag: Wasserstoff, Vanadium und Samarium. Aus den in Tabelle 5.4 dargestellten Werten geht die herausragende Rolle von Wasserstoff und Vanadium hervor. Neben dem fast ausschließlich inkohärenten Streuquerschnitt besitzen beide im Gegensatz zu Samarium zusätzlich einen sehr geringen (vergleichbaren) Absorptionsquerschnitt. Des Weiteren ist der Streuquerschnitt von Wasserstoff sehr hoch.

Die Zusammensetzung der inkohärenten Streufunktion ist abhängig von der Bewegung der Kerne. Führt ein Kern gleichzeitig mehrere Bewegungen aus, die jedoch voneinander unabhängig sind, so ist die resultierende Streufunktion eine Faltung im Energieraum der Streufunktionen der einzelnen Bewegungen (siehe Gleichung (5.10)). Hingegen ist im Fall von zwei unabhängigen Bewegungen

zweier Streuer die resultierende Streufunktion schlicht die Summe der beiden Anteile (siehe Gleichung (5.11))

$$S_{inc}(Q, \omega) = S_{Bewegung1}(Q, \omega) \otimes S_{Bewegung2}(Q, \omega) \quad (5.10)$$

$$S_{inc}(Q, \omega) = S_{Streuer1}(Q, \omega) + S_{Streuer2}(Q, \omega) \quad (5.11)$$

In Wasser treffen für die Wasserstoffkerne beide Fälle zu. Ein Kern führt zwei Bewegungen unabhängig voneinander aus (Translation und Rotation) und die Bewegungen verschiedener Kerne beeinflussen sich nicht gegenseitig. Somit stellt das gemessene Spektrum die Summe der Signalbeiträge aller in der Probe enthaltenen Wasserstoffkerne dar. Dabei ist aber die von Chen [214] beschriebene Streuwinkel-Abhängigkeit der Beiträge der beiden Bewegungsarten der Kerne zu beachten. Für $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ ist das Spektrum dominiert von Beiträgen der Translationsbewegung. Darüber nimmt mit steigendem Q der Signalbeitrag der Rotationsbewegung zu. Für Untersuchungen des Wasserbindungsverhaltens sind Änderungen der Rotationseigenschaften der Wasserstoffkerne aufschlussreicher als die der Translation (Diffusion). Denn vor allem bei der Wechselwirkung mit Oberflächen wird die Rotation deutlich stärker eingeschränkt als die Diffusionsbewegung. Je stärker ein Wasserstoffkern gebunden ist desto geringer ist dessen Rotationsfreiheit. Dies führt zu Unterschieden in der Energieübertragung der gestreuten Neutronen. Generell kann die Streuung elastisch, also ohne Energieverlust, oder inelastisch mit Energieübertrag vom beziehungsweise auf den Streuer erfolgen. Mit zunehmender Bindungsstärke nimmt folglich der Energieübertrag bei der Streuung ab. Da dieser ohnehin nur sehr gering ist, erscheint er im Gegensatz zu üblichen Verschiebungen bei der inelastischen Streuung als breite Verteilung um die elastische Linie. Daher wird diese Streuung auch als quasielastisch bezeichnet. Für die in dieser Arbeit relevanten und in Kapitel 3.3.2 (Seite 15) definierten Bindungsarten des Wassers sind somit folgende Signale zu erwarten: Ein rein elastisches, scharfes Signal bei der Energie der einfallenden Neutronen für das in einer Struktur chemisch gebundene Wasser und ein relativ breites Signal um die elastische Linie für das freie Wasser. Die Breite des Signals von physikalisch gebundenem Wasser liegt zwischen den beiden anderen Breiten.

Die Erfassung der Streudaten kann unter anderem mit so genannten Flugzeitspektrometern erfolgen. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Spektrometers ist schematisch in Abbildung 5.5 wiedergegeben. Diese hochtechnischen Geräte sind weitestgehend computergesteuert. Nach dem Einsetzen der Probe, können über den Computer die Messparameter eingegeben werden. Die Steuereinheit setzt diese entsprechend um und selektiert zum Beispiel die gewünschte Wellenlänge aus dem ankommenden Neutronenstrahl. Der modifizierte und gepulste Strahl trifft auf die Probe und wird an ihr wie in Abbildung 5.4 gezeigt gestreut. Die dargestellte kreissegmentförmige Detektorbank besteht aus einer Vielzahl an einzelnen Detektoren. Der Winkel der Streuung wird über die Position des ansprechenden Detektors erfasst. Die so genannte Flugzeit (*time of flight*, TOF) ist die Dauer von Puls bis zur Signalerfassung. Die gemessenen Streudaten entsprechen somit der Summe von winkel- und flugzeitabhängigen Zählereignissen $N(2\theta, TOF)$ (vergleiche Abbildung 5.6). Mit Hilfe der Flugzeit und dem Abstand zwischen Probe und Detektor kann über den grundlegenden physikalischen Zusammenhang von Wegstrecke, benötigter Zeit und Geschwindigkeit mit Gleichung (5.4) die Energie des Neutrons nach der Streuung bestimmt werden. Aus der Energie der an einem Detektor ankommenden Neutronen,

kann der Wellenvektor \vec{k}_f jeder gestreuten Welle berechnet werden; aus diesen wiederum mit Gleichung (5.8) die zugehörigen Streuvektoren \vec{Q} .

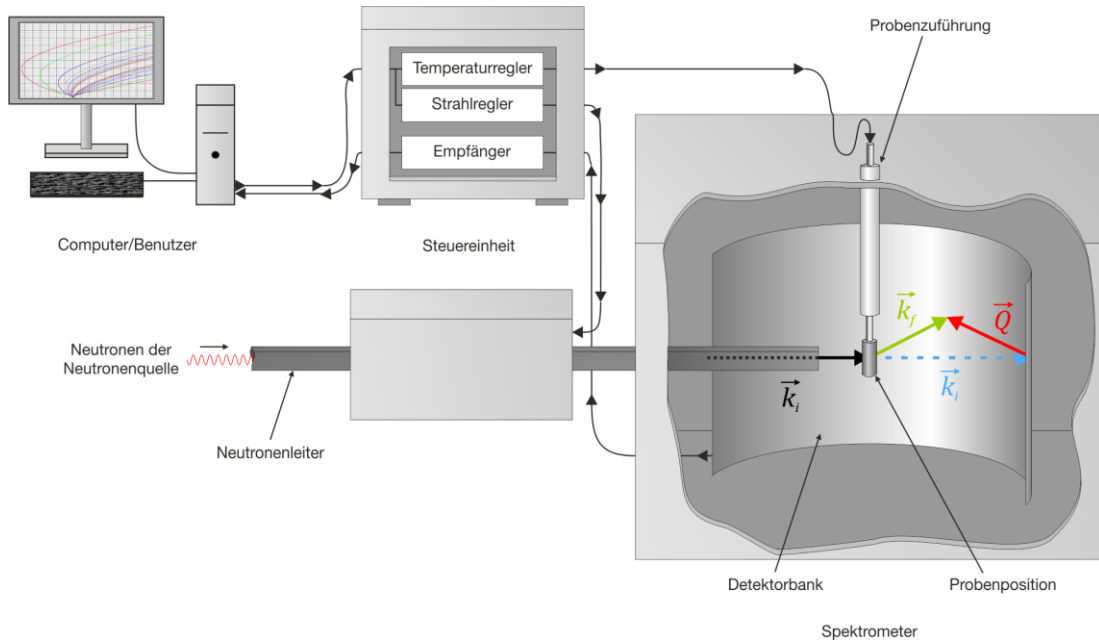


Abbildung 5.5: Vereinfachter schematischer Aufbau eines Neutronen-Flugzeitspektrometers

Wie in Abbildung 5.6 ersichtlich, haben nicht alle an einem Detektor erfassten quasielastisch gestreuten Neutronen die betragsmäßig gleiche Impulsänderung durch das Streueignis erfahren. Dies geht aus den verschiedenen Längen der Streuvektoren hervor. Somit beinhalten die Daten eines Detektors, also eines Winkels, sowohl eine Impuls- als auch eine Energieänderung. Für die Interpretation der Daten ist daher die Auftragung der Energieverteilung bei einem bestimmten Q -Wert anstelle eines Winkels vorteilhaft. Dadurch ist in den Daten der Streukurve eine der beiden fundamentalen Messgrößen konstant (Impuls). Anhand der Intensität bei verschiedenen Energieänderungen in den entsprechenden Spektren können Aussagen über die Beweglichkeit beziehungsweise die Bewegung der Wasserstoffkerne getroffen werden.

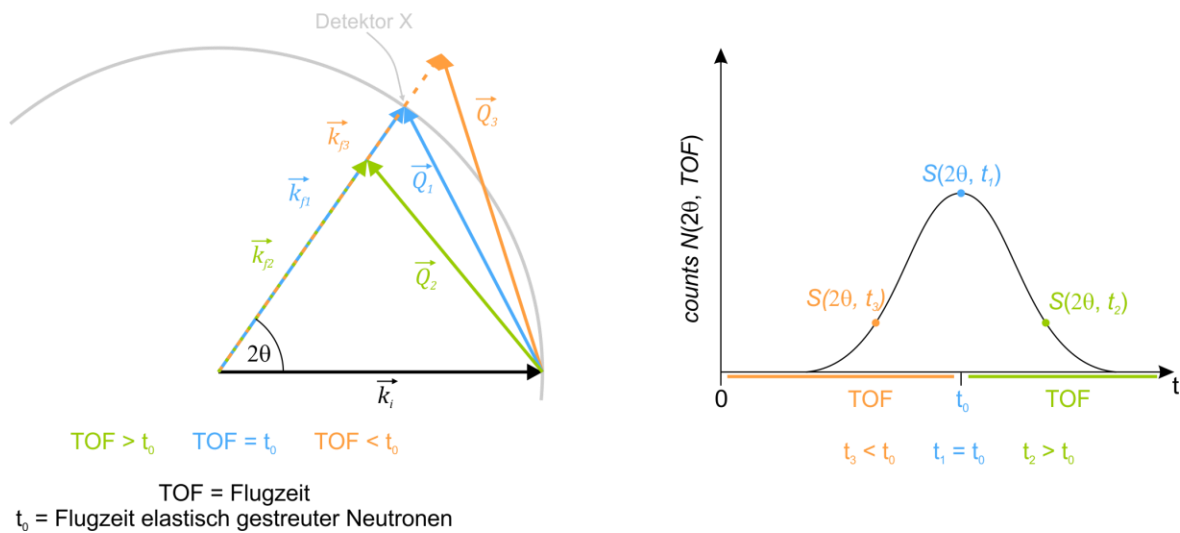


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Wellenvektoren \vec{k}_f (links) und des an einem Detektor X erfassten winkel- und flugzeitabhängigen Messsignals (rechts) quasielastisch gestreuter Neutronen.

Durch eine entsprechende Software ist es möglich, wie zuvor beschrieben, aus den gemessenen $N(2\theta, TOF)$ -Daten die $N(Q, \omega)$ -Daten zu berechnen. Anschließend kann ein Q -Bereich vorgegeben werden und alle diesem Bereich entsprechenden Datenpunkte werden zu einer Streukurve der Form $S(Q, \omega)$ zusammengefasst (siehe Abbildung 5.7). Aus der Differenz zu der Energie vor der Streuung ergibt sich die Energieänderung. Durch diese Umwandlung werden von der Software die gewünschten $S(Q, \omega)$ -Daten generiert.

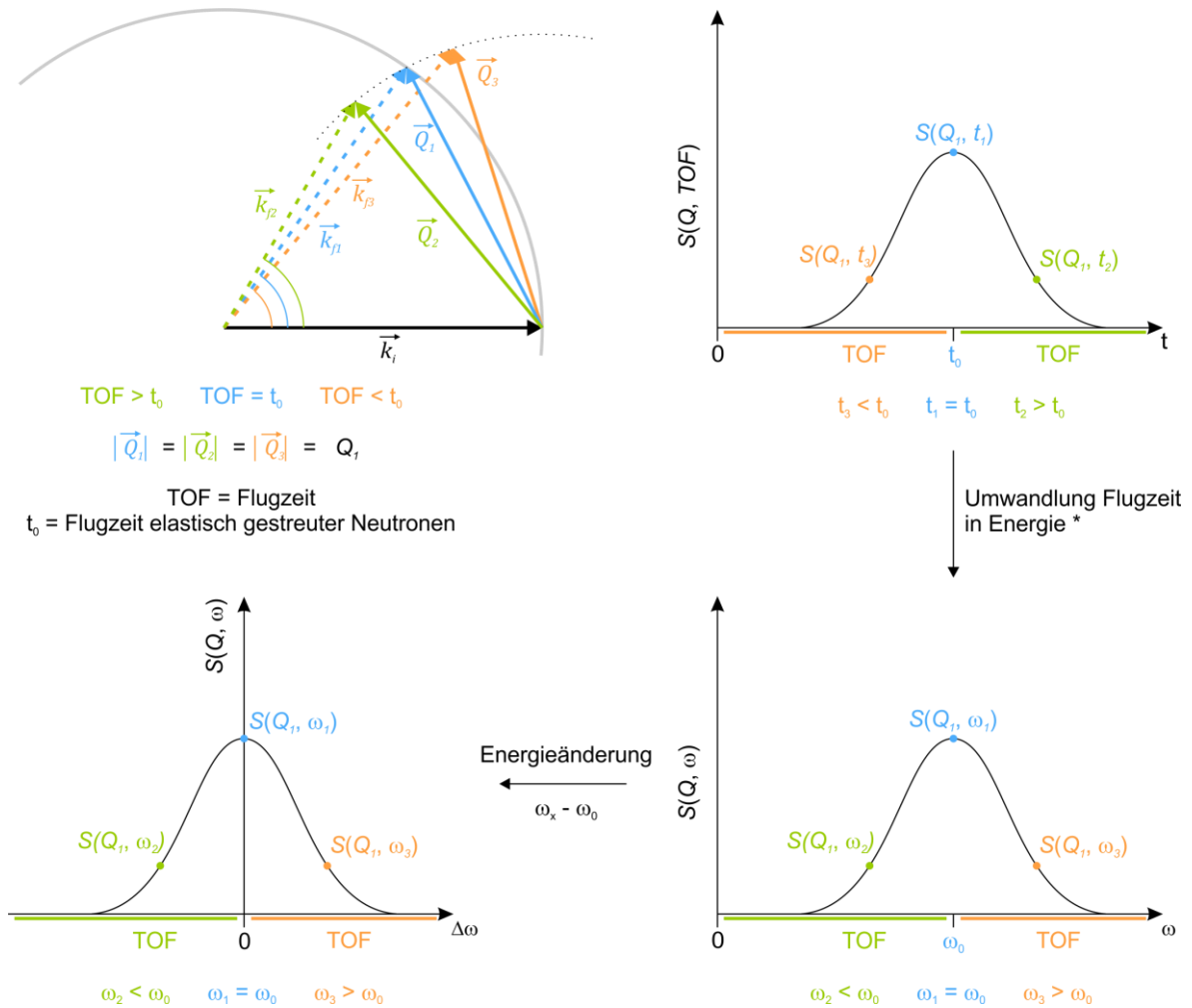


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Wellenvektoren \vec{k}_f (oben links) und des erfassten flugzeitabhängigen Messsignals (oben rechts) quasielastisch gestreuter Neutronen mit betragsmäßig gleicher Impulsänderung durch die Streuung. Unten rechts das gleiche Messsignal nach Umwandlung der Flugzeit in die Energie der Neutronen und unten links nach Berechnung der Energieänderung ausgehend von der Energie der einfallenden Neutronen vor der Streuung. * Dieser Schritt ist bereits bei der Berechnung der Streuvektoren erfolgt, wird hier aber aus Gründen der besseren Nachvollziehbarkeit und Vergleichbarkeit zu Abbildung 5.6 mit dargestellt.

Die Streukurven weichen in ihrer Form von der theoretisch zu erwartenden ab. Da beispielsweise bei der elastischen Streuung kein Energieübertrag stattfindet, sollte sich diese Komponente des Signals in Form einer Deltafunktion zeigen. Jedoch ergibt sich eine maximale Energieauflösung abhängig von Messgerät und Messparametern. Diese äußert sich durch eine Verbreiterung/Verschmierung der Signale. Mathematisch beschrieben ist das Messsignal eine Faltung der theoretischen Signale mit der Energieauflösung. Die Energieauflösung ist symmetrisch und kann mit einer Gauß-Kurve genähert werden [215]. Daher kann die elastische Linie in der zur Auswertung der Daten verwendeten Streufunktion mit einer Gauß-Kurve angenommen werden. Die Signale der Neutronen, die Energie gewonnen oder abgegeben haben, also quasielastisch

gestreut wurden, können, wie in der Spektroskopie üblich, mit einer Lorentz-Kurve angepasst werden (vergleiche Kapitel 6), welche ebenfalls mit der Energieauflösung gefaltet wurde.

Gerätespezifikationen

Für die Erfüllung der Zielsetzung dieser Arbeit ist die Aufzeichnung von Streuspektren $S(Q, \omega)$ in relativ kurzen Zeitabständen und bei hoher Energieauflösung nötig. Das Flugzeitspektrometer des Heinz Maier-Leibnitz Zentrum in Garching erfüllt diese Prämisse durch die Kombination von hoher Neutronenintensität und herausragendem Signal-Rausch-Verhältnis.

Das Flugzeitspektrometer (*time of flight*, TOFTOF) wird mit kalten Neutronen ($E_{\text{kin}} < 2 \text{ meV}$) der stark untermoderierten Neutronenquelle betrieben. Die Neutronen gelangen über einen anfangs s-förmigen primären Neutronenleiter zum Gerät. Die Form des Neutronenleiters fungiert als Wellenlängenfilter und ermöglicht so einen kontinuierlich hohen Neutronenfluss über einen breiten Wellenlängenbereich ($\lambda_i = 1,4\text{-}16 \text{ \AA}$). Im Zusammenspiel mit der Chopper-Rotationsfrequenz ($400\text{-}22000 \text{ min}^{-1}$) können Energieauflösungen zwischen $2 \mu\text{eV}$ und 3 meV verwirklicht werden. Die Chopper sind geschlitzte Scheiben, bestehend aus einem Kohlefaserverbundwerkstoff. Zusätzlich sind sie mit Bor (großer Absorptionsquerschnitt) beschichtet. Der einfallende kontinuierliche Neutronenstrahl wird durch ein erstes Chopper-Paar gepulst (siehe Abbildung 5.8). Im weiteren Verlauf streckt sich ein Puls in Folge der unterschiedlichen Energien/Geschwindigkeiten der enthaltenen Neutronen. Zunächst werden höhere Ordnungen herausgefiltert (3. und 4. Chopper), bevor der fünfte Chopper nur jeden x-ten Puls passieren lässt. Auf diese Weise wird ein Überlagern von Neutronen verschiedener Pulse nach der Streuung, ein so genannter Frame-Overlap, vermieden. Das letzte Chopper-Paar dreht wie das erste gegenläufig und monochromatisiert den Puls, denn nur Neutronen einer bestimmten Geschwindigkeit können die auf einander abgestimmten Chopper nacheinander passieren. Wegen dieser Abfolge von phasengekoppelten Choppnern, kommt dieses Multichopperspektrometer gänzlich ohne Kristallmonochromatoren aus.

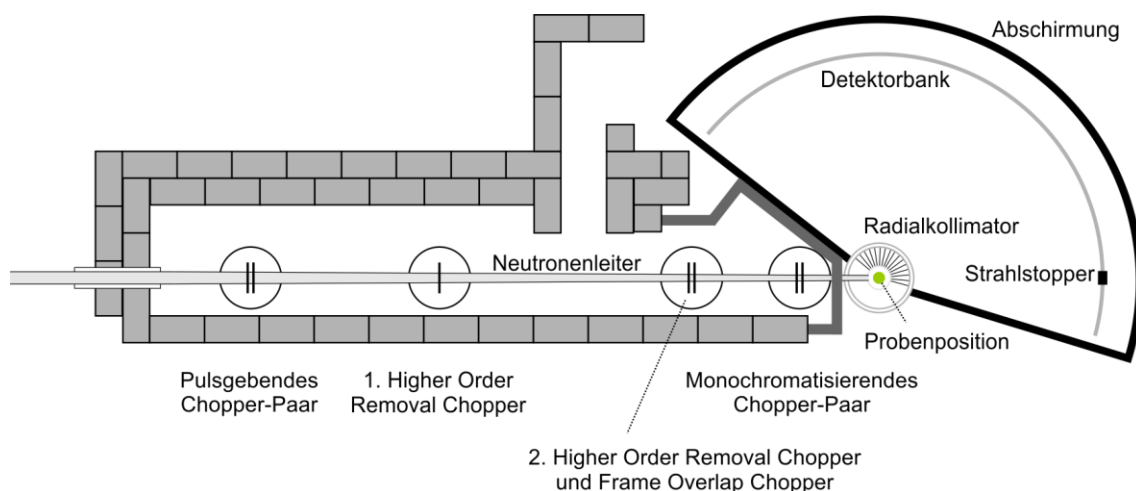


Abbildung 5.8: Schematischer Aufbau des Flugzeitspektrometers TOFTOF am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum in Garching. Darstellung in Anlehnung an [215].

Nach der Streuung an der Probe gelangen die Neutronen durch einen Radialkollimator auf die 4 m entfernte Detektorbank. Diese besteht aus 1000 Helium-3-Zählrohren, die einen Winkelbereich von -15° bis -7° und von 7° bis 140° abdecken. Die Detektorelektronik erfasst die Flugzeit jedes

Neutrons mit einer Genauigkeit von bis zu 50 ns. Weitere Spezifikationen und Konstruktionsdetails dieses Spektrometers finden sich in [215].

Probenpräparation und Messparameter

Der Probenhalter setzt sich aus einem äußeren und einem inneren konzentrischen Edelstahlzylinder, sowie einer Dichtung aus Polytetrafluorethylen und einem Deckel zusammen. Zwischen den beiden Zylindern ist ein 0,2 mm dicker Spalt, in den die Probe gefüllt wurde (Abbildung 5.9). Die geringe Probendicke ist zur Minimierung der Absorption und Mehrfachstreuung der Neutronen notwendig.

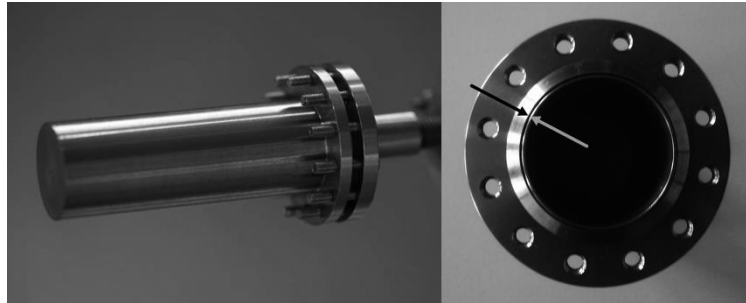


Abbildung 5.9: Aufbau des Probenbehälters für die QENS Untersuchungen. Die Pfeile zeigen den Probenspalt von 0,2 mm.

Die offenen Probenbehälter wurden auf einem Vibrationstisch befestigt und die Probenpaste mit einer speziellen Einfüllhilfe in den Spalt gefüllt. Anschließend wurde der Deckel, inklusive Dichtring, festgeschraubt. Das Äußere des Behälters wurde sorgfältig von Probenresten gereinigt, bevor er in das Spektrometer eingesetzt und die Messung gestartet wurde. Der komplette Präparationsvorgang dauerte nach Wasserzugabe circa zehn Minuten.

Für eine qualitativ hochwertige und stichhaltige Interpretation der Spektren müssen ausreichend hohe Intensitäten der an Wasserstoff gestreuten Neutronen erzielt werden. Hierzu muss die Probenzusammensetzung beachtet werden. Sind starke Absorber enthalten, ist eine entsprechend lange Messdauer je Spektrum notwendig. Auf die in dieser Arbeit verwendeten Materialien trifft dies nicht zu. Der stärkste Absorber ist Eisen mit einem relativ geringen Absorptionsquerschnitt von $2,56 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ [213]. So war es möglich, die Streuspektren bei einer kontrollierten, konstanten Probentemperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 36 h in 15-min-Blöcken aufzuzeichnen. Die Wellenlänge der einfallenden Neutronen wurde auf $\lambda_i = 5 \text{ \AA}$ festgelegt. So konnte eine maximale Neutronenintensität bei gleichzeitiger Vermeidung einer Bragg-Streuung durch den Edelstahlbehälter gewährleistet werden. Bei dieser Wellenlänge war es möglich, Energieänderungen $\Delta\omega$ der Neutronen über einen Bereich von $\pm 2,5 \text{ meV}$ zu erfassen. Durch die Wahl der Chopper-Rotationsfrequenz von 12000 min^{-1} ergibt sich nach [215] eine rechnerische Energieauflösung von $\Delta E = 102 \text{ } \mu\text{eV}$ an der elastischen Linie.

Da die Entwicklung eines Auswerteverfahrens für die Daten der Quasielastischen-Neutronenstreuung einen wesentlichen Teil der vorliegenden Arbeit ausmacht, sind die entsprechende Vorgehensweise und ihre Vorteile gegenüber konventionellen Methoden detailliert in dem eigenständigen Kapitel 6 (Seite 61 ff.) beschrieben.

5.2 Materialien

5.2.1 Auswahl

Als Referenzzement kam ein CEM I 42,5 R zum Einsatz. Dieser sollte in dem für diese Arbeit relevanten Reaktionszeitraum eine ausreichend hohe Frühfestigkeit und somit eine messbare Menge an Hydratphasen ausbilden. Triklinen Tricalciumsilikat diente als Ausgangspunkt der Untersuchungen. Da keine Fremdoxide zur Stabilisierung notwendig sind (siehe Kapitel 3.2.2) hat es eine hohe Reinheit. Nach und nach sollte das System an den Referenzzement angenähert werden. Hierfür wurde zunächst das triklinen durch monoklines Tricalciumsilikat ersetzt. In einem nächsten Schritt wurde Tricalciumaluminat (inklusive Gips) beigemischt. Auf diese Weise konnte der gegenseitige Einfluss der beiden für die Frühphase wichtigsten Reaktionspartner untersucht werden. Des Weiteren sollte die Änderung des Wasserbindungsverhaltens durch den reaktionsbeschleunigenden Effekt des Silikastaubes ermittelt werden. Der Wasser-Feststoff-Wert (w/f) sollte für alle Mischungen konstant gehalten werden. Somit mussten zusätzlich der Einfluss des Materialaustausches und die einhergehende Erhöhung des Wasser-Bindemittel-Wertes (w/b) bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde dem triklinen Tricalciumsilikat inertes Quarzmehl zugegeben. Die genauen Mischungsverhältnisse finden sich in Kapitel 5.3.

5.2.2 Charakteristika des triklinen Tricalciumsilikats, des Zementes und der Zusatzstoffe

Die triklinen Modifikation des Tricalciumsilikats stammte aus Beständen des Centrums Baustoffe und Materialprüfung der Technischen Universität München. Die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung und Silizium-Kernspinresonanz ergab eine reine T1 Modifikation ohne Signale von Dicalciumsilikat. Die chemische Analyse lieferte die in Tabelle 5.5 wiedergegebenen Oxidgehalte. Der verwendete Silikastaub Elkem Microsilica Grade 983 der Degussa Admixtures Deutschland GmbH (heute: BASF Construction Polymers GmbH) und das Quarzmehl von Fluka bestehen erwartungsgemäß fast ausschließlich aus Siliziumdioxid (siehe Tabelle 5.5). Der Silikastaub ist zudem röntgenamorph. Die quantitative Phasenzusammensetzung des Referenzzementes CEM I 42,5 R ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

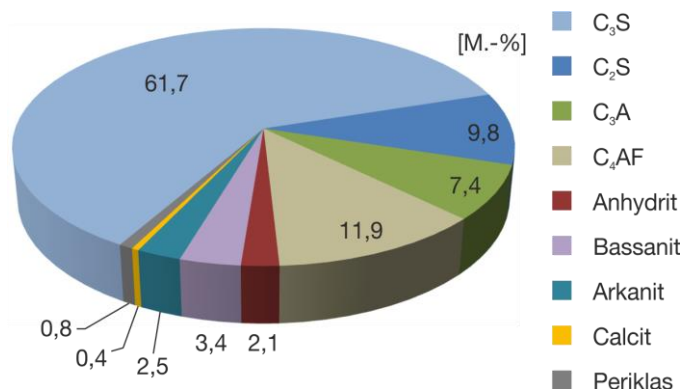


Abbildung 5.10: Quantitative Phasenanalyse des Zementes CEM I 42,5 R mittels Röntgenbeugungs-Analyse in [M.-%]

Da im weiteren Verlauf der Arbeit dieser Zement teilweise nachgestellt werden soll, werden die aus der Röntgenbeugungs-Analyse ermittelten Gehalte der relevanten Phasen (C₃A und Sulfatträger) mit der chemischen Analyse gegengerechnet. So kann die Glaubwürdigkeit der Werte abgeschätzt werden. Die nach Tabelle 5.5 im Zement enthaltene Menge an Kaliumoxid

kann maximal 2,0 M.-% Arkanit hervorbringen. Dieser Wert stimmt noch relativ gut mit dem aus der Röntgenbeugung erhaltenen überein. Jedoch ist ein Teil des Kaliums in den Klinkerphasen eingebaut und kann nicht als Arkanit vorliegen. Zudem verbleiben abzüglich der maximalen Sulfatmenge in Arkanit nur 2,15 M.-% SO₃ für Anhydrit und Bassanit, in Summe also 3,66 M.-% CaSO₄. Dies ist deutlich weniger als mit der Röntgenbeugung ermittelt wurde. Insgesamt deutet dieser Vergleich auf eine Überbestimmung der sulfathaltigen Phasen in der Röntgenbeugungs-Analyse hin.

Der Gehalt an C₃A kann für Zemente nach Bogue [216] rechnerisch aus der chemischen Analyse genähert werden. Die zugrundeliegende Gleichung ist:

$$C_3A = 2,65 \cdot Al_2O_3 - 1,69 \cdot Fe_2O_3 \quad (5.12)$$

Mit den in Tabelle 5.5 gegebenen Anteilen für Al₂O₃ und Fe₂O₃ ergibt sich für den Referenzzement dieser Arbeit ein rechnerischer C₃A-Gehalt von 7,96 M.-%. Dieser stimmt gut mit dem aus der Röntgenbeugung überein, insbesondere wenn die Überbestimmung der sulfathaltigen Phasen zutrifft.

Tabelle 5.5: Chemische Analyse inklusive Glühverlust (GV) des triklinen Tricalciumsilikats (C₃S_{triklin}), des Zementes (CEM) und der Zusatzstoffe Silikastaub (SF) und Quarzmehl (QF) in [M.-%]. Na₂O-Äq = Natriumoxid-Äquivalent

	GV	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O-Äq
C ₃ S _{triklin}	2,86	72,09	25,23	0,22	0,08	0,02	-	-	-	-
CEM	1,51	61,93	20,62	5,23	3,49	1,67	3,08	0,21	1,09	0,93
SF	0,68	0,26	98,03	0,40	0,15	0,06	0,00	0,04	0,21	0,18
QF	0,00	0,03	99,51	0,14	0,24	0,00	0,00	0,01	0,04	0,04

Die spezifische Oberfläche nach Stickstoff-BET beträgt für den Zement 1,2 m²/g, für das triklinen Tricalciumsilikat 0,74 m²/g, für den Silikastaub 15,41 m²/g und für das Quarzmehl 0,68 m²/g. Die entsprechenden Korngrößenverteilungen sind in Abbildung 5.11 verglichen.

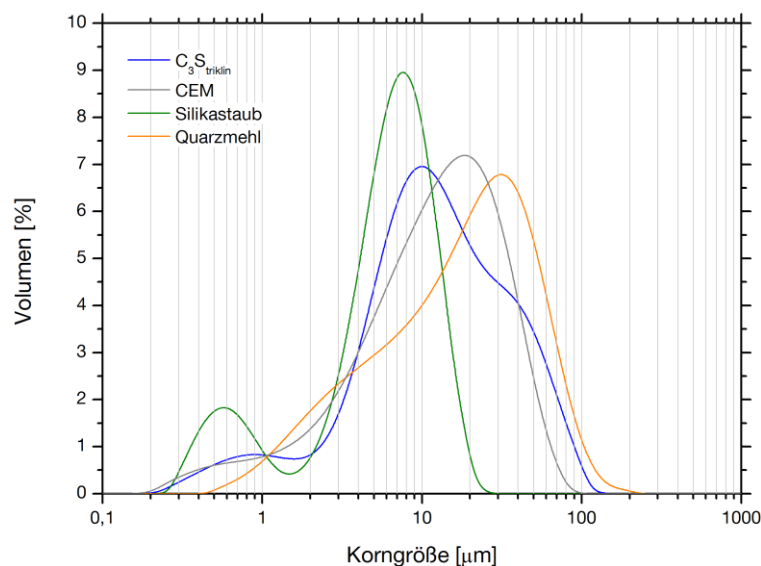


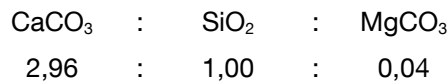
Abbildung 5.11: Mittels Lasergranulometrie bestimmte Korngrößenverteilungen des triklinen Tricalciumsilikats (C₃S_{triklin}), des Zementes (CEM) und der Zusatzstoffe Silikastaub und Quarzmehl

5.2.3 Synthese der reinen Klinkerphasen

Das in dieser Arbeit verwendete monokline Tricalciumsilikat sowie das Tricalciumaluminat wurden in Anlehnung an [217] synthetisiert. Calciumcarbonat (CaCO_3 pro analysi, Merck), Siliziumdioxid (SiO_2 purum, Fluka), Aluminiumoxid (Al_2O_3 , Merck) und Magnesiumcarbonat (MgCO_3 Pentahydrat 99 %, ABCR) dienten als Ausgangsstoffe. Diese wurden mit einer maximalen Abweichung von 0,5 mg in dem jeweiligen gewünschten stöchiometrischen Verhältnis eingewogen. Nach der Homogenisierung in einem Überkopfmischer wurden mit einer speziellen Vorrichtung aus dem Pulver mehrere Tabletten mit 5 cm Durchmesser und circa 1 cm Höhe gepresst. Auf diese Weise konnten Diffusionswege verkürzt und Sinterprozesse beschleunigt werden. Für den Brennprozess stand ein Carbolite RHF 15-35 Kammerofen zur Verfügung. Die auf Platinschalen gelagerten Proben wurden nach entsprechender Brenndauer bei der jeweiligen Höchsttemperatur aus dem Ofen entnommen und abgeschreckt. Anschließend erfolgte das Mahlen in einer Scheibenschwingmühle und erneutes Pressen bevor der Brennprozess wiederholt wurde.

Tricalciumsilikat

Zur Stabilisierung der monoklinen Modifikation wurde Magnesiumcarbonat als Quelle für Magnesiumoxid zugegeben. Dies ersetzt Calciumoxid im Verhältnis 1:1 [218-222]. Um den Fremdionengehalt dabei möglichst gering zu halten, wurde folgendes Molverhältnis für die Synthese gewählt:



Die enthaltenen Carbonate zersetzen sich während des Erhitzens. Magnesiumcarbonat dissoziiert oberhalb von 250 °C [223], Calciumcarbonat zwischen 540 und 900 °C [223]. In diesem Bereich wurde während des ersten Brenndurchgangs nur mit einer geringen Heizrate von 1 K/min gearbeitet (Abbildung 5.12). So wurde der schlagartigen Freisetzung von Kohlendioxid und einem dadurch bedingten Aufplatzen der Tabletten entgegengewirkt. Anschließend wurde mit 20 K/min auf 1450 °C geheizt und diese Temperatur für vier Stunden gehalten. In den nachfolgenden Brenndurchgängen wurde mit der maximalen Heizrate von 20 K/min direkt bis auf 1500 °C aufgeheizt und eine Haltedauer von zehn Stunden eingestellt. Insgesamt benötigte es vier weitere Brenndurchgänge á 12 h, bis der erhaltene Alit mittels Röntgenbeugungs-Analyse als rein monoklin bestimmt wurde.

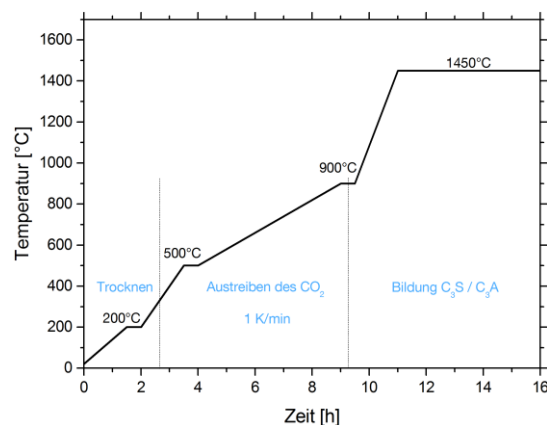


Abbildung 5.12: Temperaturprogramm für den ersten Brenndurchgang bei der Synthese von monoklinem Tricalciumsilikat und von Tricalciumaluminat.

Tricalciumaluminat

Nach [217] ist für die im Zementklinker vorkommende kubische Modifikation des Aluminats keine Zugabe von Stabilisatoren notwendig. Daher konnte für die Synthese das Calciumcarbonat in einem Verhältnis von 3:1-Mol mit dem Aluminiumoxid gemischt werden. Das Temperaturprogramm des ersten Brenndurchgangs entsprach dem des Tricalciumsilikats (Abbildung 5.12). Jedoch waren anschließend zum Erreichen der Phasenreinheit nur zwei weitere Durchgänge bei Brenntemperaturen von 1450 °C notwendig.

Charakteristika der Syntheseprodukte

Bei dem letzten Mahlvorgang des Tricalciumsilikats wurde versucht eine dem Zement entsprechende Korngrößenverteilung zu erreichen. Die mittels Lasergranulometrie gemessenen Verteilungen sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Das C_3S beinhaltet demzufolge etwas größere Partikel, aber auch einen höheren Volumenanteil an mittleren. So ergibt sich für den Zement und das monokline Tricalciumsilikat jeweils ein d_{50} -Wert (50 Vol.-% Siebdurchgang) von circa 15 μm . Größere Unterschiede ergeben sich aus den mit Stickstoffadsorption gemessenen spezifischen Oberflächen. Diese belaufen sich für das C_3A auf 0,45 m^2/g und für das monokline C_3S auf 0,37 m^2/g , wohingegen zuvor beim Zement 1,2 m^2/g ermittelt wurden.

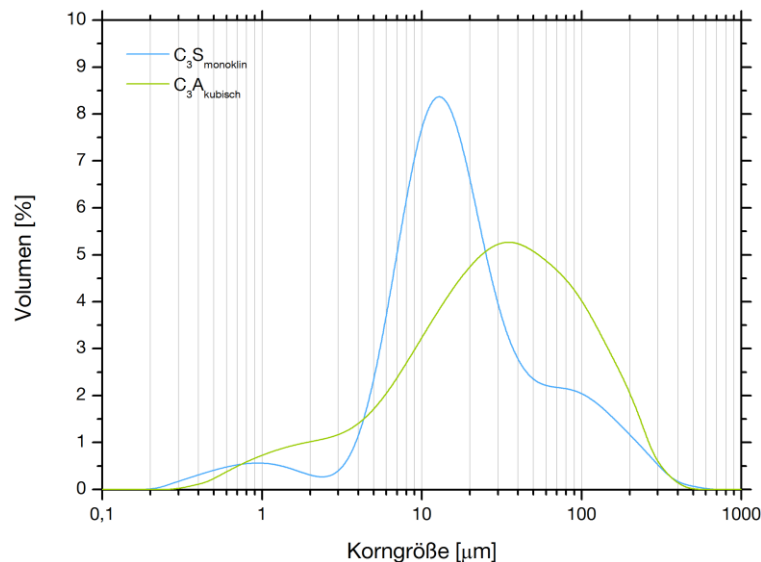


Abbildung 5.13: Korngrößenverteilung des synthetisierten monoklinen Tricalciumsilikats und des kubischen Tricalciumaluminats nach dem letzten Mahlvorgang

Unter Verwendung von [15] ergab sich bei genauerer Betrachtung des Röntgendiffraktogramms des synthetisierten Tricalciumsilikats eine Mischung aus M1- und M3-Modifikation. Eine reine M3-Modifikation war auf Grund des geringen Gehalts an zugegebenem Magnesiumoxid trotz gleichzeitiger Abwesenheit von Sulfat nicht zu erwarten [15, 224]. Die mittels chemischer Analyse bestimmte Zusammensetzung ist in Tabelle 5.6 wiedergegeben. Der gemessene Gehalt an Magnesiumoxid stimmt gut mit dem gewünschten überein. Die geringen Mengen an Aluminium- und Eisen(III)-Oxid können die Stabilisierung der monoklinen Modifikationen begünstigt haben [121, 222]. Sie stammen vermutlich aus Verunreinigungen der Ausgangssubstanzen oder des Platins. Da Alit typischer Weise 3-4 M.-% Fremdoxide enthält [3], das Syntheseprodukt jedoch weniger als 1 M.-%, wird es im weiteren Verlauf der Arbeit als Tricalciumsilikat bezeichnet.

Die chemische Analyse zeigt für das synthetisierte Aluminat ebenfalls nur geringe Anteile an Fremdoxiden. Das molare Verhältnis von Calciumoxid zu Aluminiumoxid beträgt wie gewünscht 3:1. Die Glühverluste können für beide Phasen wiederum vermutlich auf enthaltenen Calcit und geringe Mengen Wasser zurückgeführt werden und bewegen sich im Rahmen der anderen in dieser Arbeit verwendeten Stoffe.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der chemischen Analyse des synthetisierten monoklinen Tricalciumsilikat und des kubischen Tricalciumaluminat in [M.-%]. Zum Vergleich ist die in Tabelle 5.5 bereits gegebene Zusammensetzung der verwendeten triklinen C_3S -Modifikation angegeben.

	GV	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
C_3S_{triklin}	2,86	72,09	25,23	0,22	0,08	0,02
C_3S_{monoklin}	0,88	71,91	26,98	0,10	0,12	0,67
C_3A_{kubisch}	1,85	61,80	0,14	36,59	0,13	0,04

5.3 Zusammensetzungen der Pasten

Die Probenherstellung erfolgte mit den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen eigenen synthetisierten und von anderen Herstellern bezogenen Feststoffen. Die Wahl der Feststoffe und die Intention der Mischungen ist in Kapitel 5.2.1 begründet. Das Tricalciumaluminat wurde dem monoklinen Tricalciumsilikat entsprechend dem Verhältnis der Phasenanalyse des Referenzzementes beigemischt ($C_3S:C_3A = 89:11$ [M.-%]). Zur Regelung des Abbindeverhaltens des Aluminats wurde dem System $C_3S_{\text{monoklin}} - C_3A$ eine dem verwendeten Referenzzement adäquate Menge Sulfat in Form von Gips zugegeben. Für die Bestimmung des im Referenzzement vorliegenden SO_3/C_3A -Verhältnisses wurde der Sulfatgehalt aus der chemischen Analyse verwendet (3,08 M.-% SO_3) und daher der ebenfalls aus der chemischen Analyse nach Bogue [216] bestimmte C_3A -Gehalt (7,9 M.-%). Dieser stimmt wie bereits erwähnt im Rahmen des Fehlers mit dem Gehalt aus der Röntgenbeugungs-Analyse überein. Mit den gegebenen Gehalten errechnet sich ein molares Verhältnis von $SO_3/C_3A = 1,3$. Strenggenommen müsste die bei der Hydratation des Referenzzementes durch die Reaktion mit Aluminatferrit verbrauchte Sulfatmenge für die Bestimmung des SO_3/C_3A -Verhältnisses berücksichtigt werden. Davon wurde aus folgenden Gründen abgesehen:

- Durch die Nichtberücksichtigung und somit einem in den Modellzementen etwas zu hohen SO_3/C_3A -Verhältnis wird die Umwandlungsreaktion von Ettringit zu Monosulfat zu späteren Zeiten verschoben. Auf diese Weise kann eine Überlagerung der, in Pasten aus Monophasen, intensiven Umwandlungsreaktion (vergleiche Kapitel 3.3.4, Abschnitt *Mischungsverhältnis von den Klinkerphasen $C_3S/Alit$ und C_3A zu Sulfat*, Seite 26 ff. und [76]) mit der Hauptreaktion des Tricalciumsilikats ausgeschlossen werden.
- Das ebenfalls etwas zu hohe SO_3/C_3S -Verhältnis in den Modellzementen sollte wegen des sehr geringen Aluminiumgehaltes des monoklinen Tricalciumsilikats (0,1 M.-% Al_2O_3) kaum Auswirkung auf das Hydratationsverhalten des C_3S haben. Wie in Kapitel 3.3.4, Abschnitt *Mischungsverhältnis von den Klinkerphasen $C_3S/Alit$ und C_3A zu Sulfat*, Seite 26 ff. beschrieben, hat nach Quennoz und Scrivener [76] ein Gipsgehalt von 5 M.-% den gleichen Effekt auf aluminiumfreies C_3S wie 10 M.-% Gips.

Da Fließmittel die Hydratation vor allem in der frühen Phase der Hydratation deutlich beeinflussen können [225-227] wurde auf deren Einsatz verzichtet. Der minimal mögliche w/f-Wert, bis zu dem eine gute Verarbeitbarkeit der Paste möglich ist, wurde in Vorversuchen ermittelt. Kriterium hierfür war ein problemloses Einfüllen der Paste in den Probenträger für die Neutronenstreuung. Es ergab sich ein w/f von 0,48. Dieser liegt im Rahmen praxisüblicher Werte. In einem Teil der Mischungen erhöht sich somit der w/b-Wert auf 0,53. Dies kann zu einem unterschiedlichen Hydratationsverhalten der Pasten führen. Pasten, die nur aus Tricalciumsilikat mit dem entsprechenden w/f-Wert von 0,53 angerührt wurden, tendierten zum Bluten (Absetzen eines Wasserfilms an der Oberfläche). In solchen Pasten ist die an der Reaktion beteiligte Menge an Wasser und somit auch die Probenzusammensetzung unbekannt. Daher wird in dieser Arbeit ein konstanter w/f-Wert für alle Mischungen verwendet, unter Beachtung des Effektes eines minimal erhöhten w/b-Wertes in manchen Mischungen. Die genauen Mischungsverhältnisse der einzelnen Zusammensetzungen finden sich in Tabelle 5.7.

Tabelle 5.7: Bezeichnung und Zusammensetzung der in dieser Arbeit mit Röntgenbeugungs-Analyse, quasielastischer Neutronenstreuung, Kernspinresonanz-Spektroskopie und Wärmeflusskalorimetrie untersuchten Mischungen mit Wasser-Feststoff-Wert (w/f) und resultierendem Wasser-Bindemittel-Wert (w/b). w/f und w/b gemäß der Definition in Kapitel 3.3.1, Tabelle 3.5, Seite 10. *trikline oder monokline Modifikation; **nur Wärmeflusskalorimetrie

Bezeichnung	Feststoffanteile [M.-%]						w/f	w/b
	C ₃ S*	C ₃ A	Gips	SF	QF	CEM		
C ₃ S _{triklin}	100,0						0,48	0,48
C ₃ S _{triklin} SF	90,0			10,0			0,48	0,53
C ₃ S _{triklin} QF	90,0				10,0		0,48	0,53
C ₃ S _{monoklin}	100,0						0,48	0,48
C ₃ S _{monoklin} SF**	90,0			10,0			0,48	0,53
C ₃ S _{monoklin} C ₃ A	81,9	9,9	8,2				0,48	0,48
C ₃ S _{monoklin} C ₃ ASF	73,7	8,9	7,4	10,0			0,48	0,53
C ₃ S _{monoklin} C ₃ A w/f = 0,53**	81,9	9,9	8,2				0,53	0,53
C ₃ S _{monoklin} C ₃ ASF20**	65,5	7,9	6,6	20,0			0,48	0,60
CEM						100,0	0,48	0,48
CEM_SF				10,0		90,0	0,48	0,53

5.4 Hydratation des Probenmaterials

Bei der Pastenherstellung für die Röntgenbeugungs-Analyse und die Kernspinresonanz-Spektroskopie wurden 30 g Feststoff verwendet. Die Feststoffgemische entsprachen den in Tabelle 5.7 angegebenen Verhältnissen. Die Abweichung vom Sollwert aller Einwaagen wurde konstant auf maximal ±0,5 mg festgelegt. Nach Überführung des gesamten Feststoffes in ein Becherglas erfolgte für die Gemische eine fünfminütige Homogenisierung.

Für den gewünschten w/f-Wert der Paste von 0,48 war die Zugabe von 14,4 g Wasser notwendig. Diese Menge wurde unter Rühren in Form von Reinstwasser in das Becherglas zugegeben. Das Rühren wurde bis zum Erreichen einer homogenen Probenpaste fortgesetzt. Anschließend wurde eine Schalung mit zehn kubischen, 1 cm³ großen Vertiefungen mit der Paste gefüllt. Dabei wurde

auf eine vollständige Füllung der Mulden geachtet. Durch eine Folie luftdicht abgedeckt wurden die Proben vor Austrocknung geschützt bei 20 °C gelagert.

Mess- und gerätebedingt musste nach verschiedenen Hydratationszeiten die Hydratation gestoppt und noch nicht reagiertes Wasser aus der Paste/dem Zementstein entfernt werden. Hierzu wurde jeweils ein Würfel aus der Schalung entnommen und unter Zugabe von Propan-2-ol in einem Achatmörser gemahlen. Das Abdampfen des Alkohol-Wasser-Gemisches wurde innerhalb kürzester Zeit (circa 15 Sekunden) im Stickstoffstrom erreicht. Die anschließende Lagerung erfolgte in luftdicht verschlossenen Gläschen, um einer Carbonatisierung entgegenzuwirken. Mit diesem Trocknungsverfahren wurden empfindliche Phasen nicht zerstört und Messergebnisse nicht verfälscht [201]. Die Wahl der Zeitpunkte, zu denen die Hydratation gestoppt wird, erfolgte wiederum anhand von Vorversuchen. Hierfür dienten die Wärmeflusskalorimetrie von Zement und triklinem Tricalciumsilikat und die Quasielastische-Neutronenstreuung von letzterem. Anhand charakteristischer Punkte in den Ergebnissen wurden folgende Hydratationszeiten festgelegt:

1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 20, 24 und 30 h

Bei den *in situ* Messmethoden waren die Vorbereitungen für die Hydratation des Probenmaterials jeweils auf das Gerät abgestimmt. Im Fall der quasielastischen Neutronenstreuung wurden 3 g Feststoff nach obiger Methode vorbereitet und wie in Kapitel 5.1.9 beschrieben in den Probenträger gefüllt. Bei der Wärmeflusskalorimetrie wurde die Vorgehensweise bereits in Kapitel 5.1.6 geschildert, da sie eng mit der Messmethodik verknüpft ist.

Die mit den eingangs der experimentellen Grundlagen beschriebenen Messverfahren erzielten Ergebnisse dieser Proben werden in Kapitel 7 dargestellt und in Kapitel 8 ausführlich diskutiert.

6 Entwicklung des Auswerteverfahrens der Neutronenstreuung

6.1 Allgemein

Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse einzelner Messungen ist es notwendig, die gemessenen Intensitäten auf einen Standard zu beziehen. Da Vanadium ein fast rein inkohärent streuender Feststoff ist, werden Vanadiumbleche oftmals als externer Standard für die Normalisierung der Probensignale verwendet. Des Weiteren ist für die Auswertung der normalisierten Messungen die Kenntnis von Einflussfaktoren und der einzelnen Signalbreiten erforderlich. Neben den eigentlichen Probenpasten wurden daher Messungen der im Anschluss an diesen Absatz aufgeführten zusätzlichen Proben durchgeführt. Diese müssen bei gleichen Einstellungen und gleicher Dauer wie die Einzelmessungen der späteren Probenpasten erfolgen (siehe Kapitel 5.1.9). Aus Gründen der Statistik wurde für jede der genannten zusätzlichen Proben das Signal für 2-4 Blöcke à 15 min aufgezeichnet.

- ☐ Vanadium: fast rein inkohärenter Streuer; dient zur experimentellen Bestimmung der Energieauflösung und Normalisierung der Messsignale
- ☐ Probenbehälter: rein elastischer Streuer im betrachteten Winkelbereich; Signalintensität dient zur Erstellung einer Korrekturfunktion
- ☐ Wasser: rein inelastischer Streuer; dient zur experimentellen Bestimmung der Signalbreite von freiem Wasser; Signalintensität dient zur Erstellung einer Korrekturfunktion

Mit ihrer Hilfe wird eine Korrektur beziehungsweise die Auswertung der Daten ermöglicht. Die Entwicklung eines geeigneten Auswerteverfahrens der Messungen der Neutronenstreuung ist grundlegend für die Qualität der Ergebnisse. Wie in dieser Arbeit dabei vorgegangen wurde, wird im Folgenden geschildert und begründet.

6.2 Auswertung der QENS-Messungen

Die Daten werden von der Messelektronik bereits entsprechend für eine Weiterbearbeitung durch andere Softwares als winkel- und flugzeitabhängige Counts $N(2\theta, TOF)$ aufbereitet. In dieser Arbeit kam das Programm Frida (Fast Reliable Interactive Data Analysis) [228] für die Normalisierung der Messfiles mit Vanadium und die Konvertierung der gemessenen Intensitäten in Streukurven $S_{inc}(Q, \omega)$ zum Einsatz. Da für die Zielsetzung eine Auswertung der Daten des Streuvektorbereiches maßgeblich ist der die Rotationsbewegungen des Wassers enthält, wurde bei der Konvertierung in Streukurven nur ein Streuvektorbereich von $1,7 \leq Q \leq 1,9 \text{ \AA}^{-1}$ berücksichtigt. Dieser schmale Bereich von $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ reduziert Q -abhängige Änderungen der Peak-Breite der quasielastischen Streuung und daher die Abweichung des entsprechenden Teils der Streukurve von einer Lorentz-Kurve auf ein Minimum.

Die so erhaltenen $S_{inc}(Q, \omega)$ -Daten werden für die Kurvenanpassung in die Software Origin Pro eingelesen. Die angenommene Streufunktion basiert auf den in den Kapiteln 3.3.5 und 5.1.9 diskutierten Grundlagen. Sie setzt sich als Summe aus einer Gauß-Kurve für den chemisch gebundenen Anteil und je einer Lorentz-Kurve für den physikalisch gebundenen beziehungsweise

freien Anteil an Wasser in der Probe zusammen. Wie in [229] wird die Faltung der Lorentz-Kurven mit der Energieauflösung des Gerätes vernachlässigt, da dies nur eine geringe Verschmierung der Peakformen nach sich zieht und somit kaum Einfluss auf das Ergebnis hat. Die genaue, implementierte Funktion zur Auswertung der inkohärenten Streuung ist in (6.1) wiedergegeben.

$$S_{\text{inc}}(Q, \omega) = B_0 + \frac{C}{\Gamma_C \sqrt{\pi/2}} e^{-2\left(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma_C}\right)^2} + \frac{2P}{\pi} \frac{\Gamma_P}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_P^2} + \frac{2F}{\pi} \frac{\Gamma_F}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_F^2} \quad (6.1)$$

B_0 = Basislinienintensität

ω_0 = Energie elastisch gestreuter Neutronen; entspricht Peak-Mitte

C, P, F = integrierte Intensitäten der elastischen (chemisch gebundenes Wasser) und inelastischen (physikalisch gebundenes und freies Wasser) Anteile der Streuung

$\Gamma_{C, P, F}$ = Peak-Breiten der chemisch gebundenen, physikalisch gebundenen und freien Anteile der Streuung

Für eine möglichst verlässliche Anpassung musste die Vielzahl an Variablen reduziert werden. B_0 und ω_0 sind peakspezifische Parameter, C , P und F die gesuchten Anteile des Wassers. Somit konnten diese nicht durch Konstanten ersetzt werden. Dies gilt aber nicht für $\Gamma_{C, P, F}$. Für eine optimale Vergleichbarkeit der verschiedenen Messzeitpunkte sowie der unterschiedlichen Probenpasten ist es zusätzlich von Vorteil die (Halbwerts-)Breiten experimentell zu ermitteln und als konstant anzusehen. Für Γ_C und Γ_F war dies aus den Messungen von Vanadium und reinem Wasser direkt möglich. Denn Γ_C entspricht der Energieauflösung des Gerätes bei den verwendeten Einstellungen und dem gewählten Streuvektorbereich. Somit kann es durch Anpassung einer Gauß-Verteilung an die Streukurve des Vanadiums bestimmt werden. Wie für alle weiteren Anpassungen wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur Reduzierung von χ^2 angewendet. Es ergab sich eine Energieauflösung an der elastischen Linie von:

$$\Delta E = 2\sigma = \Gamma_C = 94 \mu\text{eV} \quad (6.2)$$

σ = Standardabweichung der Gauß-Verteilung

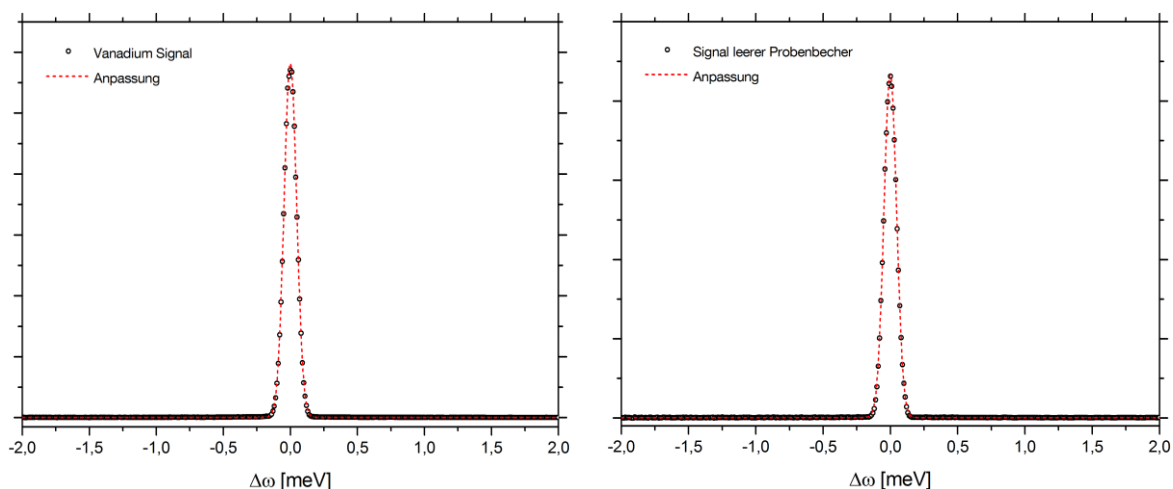


Abbildung 6.1: Übereinstimmung der Messsignale für $Q = 1,8 \pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ und der zugehörigen Anpassungen. Links: Vanadium zur Bestimmung von Γ_C ; Rechts: Leerer Probenbecher, Kontrolle des rein elastischen Signals mit zuvor bestimmtem Γ_C

Zur Bestimmung von Γ_F aus der Messung von reinem Wasser musste zunächst überprüft werden, ob der Probenträger nicht doch das quasielastische Signal beeinflusst. Hierzu wurde die Streukurve des leeren Probenbehälters mit einer Gauß-Kurve und dem ermittelten Γ_C angepasst

(Abbildung 6.1 rechts). Die hohe Güte der Anpassung ($\chi^2 = 9,82 \times 10^{-5}$) bestätigte das erwartete rein elastische Streusignal des Behälters und die Übereinstimmung der Energieauflösung zum Vanadium-Signal. Somit konnte Γ_C verwendet werden. Die für die Anpassung des Signals der Messung von reinem Wasser angenommene Streufunktion entsprach prinzipiell Gleichung (6.1). Lediglich der mittlere Term (Lorentz-Kurve für den physikalisch gebundenen Anteil) fiel weg, da nur elastische Signale des Probenbehälters und inelastische Signale des nicht gebundenen Wassers zu erwarten waren. Die ermittelte Halbwertsbreite beträgt $\Gamma_F = 0,83$ meV.

Entsprechend [68] erfolgt die Bestimmung von Γ_P anhand des Messsignals einer für längere Zeit hydratisierten Probe. Zu späteren Hydratationszeiten enthält die Probe größere Mengen an physikalisch gebundenem Wasser. Somit liefert hier eine Anpassung verlässliche Werte. In dieser Arbeit wurde das Signal einer 35 Stunden bei $w/z = 0,48$ hydratisierten Probe aus triklinem C_3S , die Streufunktion (6.1) und die zuvor bestimmten Γ_C und Γ_F verwendet.

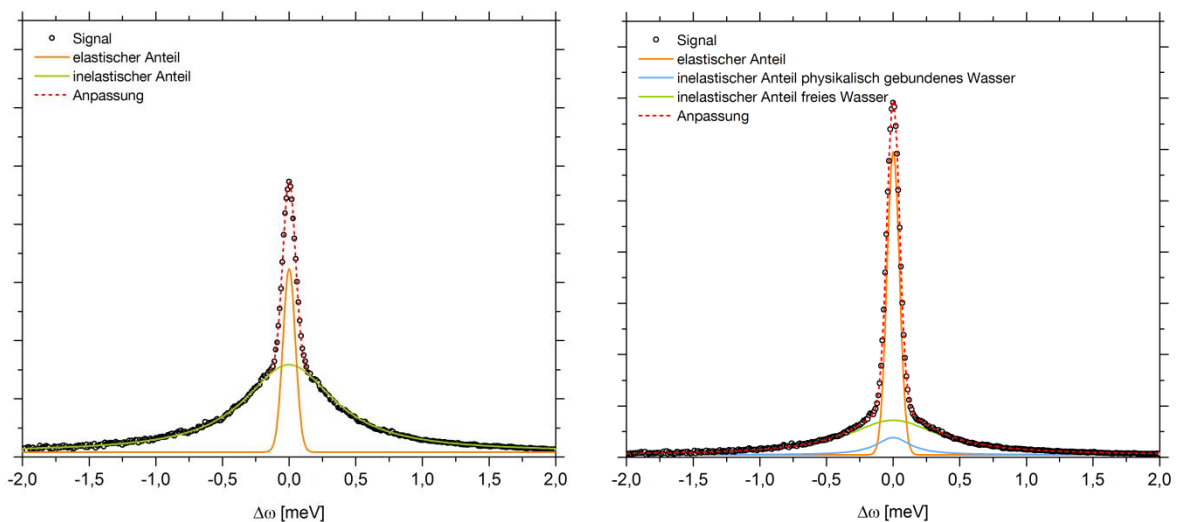


Abbildung 6.2: Übereinstimmung der Messsignale und der zugehörigen Anpassungen. Links: Wasser zur Bestimmung von Γ_F unter Verwendung von Γ_C ; Rechts: 35 h hydratisierte Probe aus triklinem C_3S bei $w/z = 0,48$ zur Bestimmung von Γ_P unter Verwendung von Γ_C und Γ_F

In Tabelle 6.1 sind die experimentell ermittelten und für die Auswertung als konstant betrachteten Peak-Breiten $\Gamma_{C,P,F}$ mit zugehörigen Fehlern und Anpassungsgüten zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Ermittelte Werte der Peak-Breiten der chemisch gebundenen, physikalisch gebundenen und freien Anteile der Streuung mit Standardfehler und Anpassungsgüte χ^2 der verwendeten Streufunktionen

	Wert [meV]	Fehler	χ^2
Γ_C	0,094	$1,04 \times 10^{-4}$	$6,93 \times 10^{-6}$
Γ_P	0,31	0,031341	$2,47 \times 10^{-4}$
Γ_F	0,83	0,006	$5,58 \times 10^{-4}$

6.3 Abzug des Probenträgerbeitrags vom Gesamtsignal

Bei einer Messung der quasielastischen Neutronenstreuung einer Probe beinhaltet der gemessene Datensatz einen Beitrag des Probenträgers, da dieser wie zuvor beschrieben ein elastisches Signal bewirkt (siehe Abbildung 6.1 rechts). Für eine korrekte Aussage über das Verhalten der Probe ist es notwendig die Daten auf den Beitrag der Streuung durch die Probe (I_{Probe}) zu

reduzieren. Die Ergebnisse der Messung müssen um den Probenhalterbeitrag korrigiert werden. Dabei kann nicht die zuvor gemessene Intensität des leeren Probenhalters ($I_{\text{Probenhalter}}$) vom Messsignal abgezogen werden. Enthaltene Probenmaterial hat einen Einfluss auf den Beitrag des Probenhalters zum Gesamtsignal (I_{ges}). Dies ist in Gleichung (6.3) durch den Koeffizienten γ erfasst. Nach Gleichung (6.5) ist γ unter anderem abhängig von der Anzahl und Art der Elemente aus denen sich die Probe zusammensetzt.

$$I_{\text{ges}} = I_{\text{Probe}} + \gamma \cdot I_{\text{Probenhalter}} \quad (6.3)$$

$$I = \int_{-\omega}^{\omega} S_{\text{inc}}(Q, \omega) d\omega \quad (6.4)$$

$$\gamma = e^{-d \cdot \sum_{i=0}^n N_i \sigma_i} \quad (6.5)$$

- I = Intensität
 γ = Koeffizient des Probenhalterbeitrags in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung
 d = Probendicke in cm
 n = Anzahl der Elemente in Probenbehälter
 N_i = Teilchenzahl von Element i pro cm^3 Probenraum des Probenbehälters
 σ_i = Summe aus Streu- und Absorptionsquerschnitt von Element i

Daher ist eine probenspezifische Korrektur der Daten notwendig. Üblicherweise wird bei Untersuchungen der Hydratation von Zement(phasen) das Signal des mit dem jeweiligen Feststoff gefüllten Probenträgers vom Probensignal abgezogen [63, 64, 99, 230]. Eine solche Vorgehensweise berücksichtigt aber nur bedingt den Einfluss des Probenmaterials. Denn sowohl der Feststoff als auch das Wasser der Paste haben wesentlichen Einfluss auf das Signal des Probenträgers. Beide Inhaltsstoffe streuen und absorbieren Neutronen in unterschiedlichem Maße (siehe Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Streu- und Absorptionsquerschnitte des Wasserstoffs und der Hauptelemente in Zement gegenüber thermischen Neutronen [213]

Element	Streuquerschnitt [10^{-28} m^2]			Absorptionsquerschnitt [10^{-28} m^2]
	kohärent	inkohärent	gesamt	
H	1,7568	80,26	82,02	0,3326
O	4,232	0	4,232	0,00019
Ca	2,78	0,05	2,83	0,43
Si	2,163	0,004	2,167	0,171
Al	1,495	0,0082	1,503	0,231
Fe	11,22	0,4	11,62	2,56

Die in Tabelle 6.2 aufgelisteten Werte zeigen für den gesamt Streuquerschnitt ein deutliches Übergewicht des Wasserstoffs gegenüber den Hauptelementen des Zements. Folglich ist von

einer Dominanz des Einflusses von Wasserstoff auf das Signal des Probenträgers auszugehen. Der Beitrag der Zementphasen ist nur gering, wie Tabelle 6.3 veranschaulicht.

Tabelle 6.3: Berechneter Koeffizient des Probenhalterbeitrags γ , Änderung der Probenhalterintensität ($\Delta I_{\text{Probenhalter}}$) und darin enthaltene Änderung durch Berücksichtigung von C_3S ($\Delta_{C_3S} I_{\text{Probenhalter}}$) für verschiedene Proben

Probe	γ	$\Delta I_{\text{Probenhalter}}$ [%]	$\Delta_{C_3S} I_{\text{Probenhalter}}$ [%]
C ₃ S trocken	0,99949	0,051	0,051
C ₃ S w/z = 0,48	0,88071	11,929	0,021
Wasser	0,80663	19,337	-

Die berechnete Änderung der Probenhalterintensität durch Berücksichtigung von C_3S liegt im Bereich des Fehlers der Flächenbestimmung bei der Anpassung der Streukurve des Probenhalters. Für die Entwicklung der nachfolgenden Korrekturmethode findet dieser Anteil der Änderung somit keine Beachtung mehr.

Als Ausgangspunkt dienen die aus der Anpassung des leeren Probenhalters beziehungsweise der Wassermessung stammenden Werte der Gesamtintensität und des jeweiligen elastischen Anteils. Nach obigen Ausführungen hat Letzterer eine exponentielle Abhängigkeit vom Wassergehalt. Durch den hohen Streuquerschnitt des Wasserstoffs werden zusätzliche Neutronen des Neutronenstrahls in Richtung der Detektoren gestreut. Daraus ergibt sich eine lineare Änderung der Probenintensität. Für Wasseranteile $0 \leq w \leq 1$ (0 – 100 %) lassen sich die resultierenden Intensitäten über folgende Gleichungen ausdrücken:

$$I_{\text{elast}}(w) = C_{\text{leer}} \cdot e^{-cw} \tag{6.6}$$

$$I_{\text{ges}}(w) = aw + I_{\text{elast}} \tag{6.7}$$

- I_{elast} = Intensität des elastischen Anteils
- C_{leer} = Intensität des elastischen Anteils des leeren Probenhalters
- a, c = Funktionsvariablen
- w = Wasseranteil der Probe; $0 \leq w \leq 1$ (0 – 100 %)

Unter Verwendung von C_{leer} und C_{Wasser} (elastischer Anteil der Wassermessung) als Fixpunkte für die Entwicklung der Intensität des elastischen Anteils, kann mit Gleichung (6.6) die Variable c ermittelt werden. Durch Einsetzen von c und den Gesamtintensitäten der Leer- und der Wassermessung ($I_{\text{ges}}(0)$ und $I_{\text{ges}}(1)$) ergibt sich aus Gleichung (6.7) Parameter a .

- $C_{\text{leer}} = 0,50844 = I_{\text{elast}}(0)$
- $C_{\text{Wasser}} = 0,36978 = I_{\text{elast}}(1)$
- $c = 0,31844$
- $I_{\text{ges}}(0) = 0,50844$
- $I_{\text{ges}}(1) = 2,31768$
- $a = 1,94790$

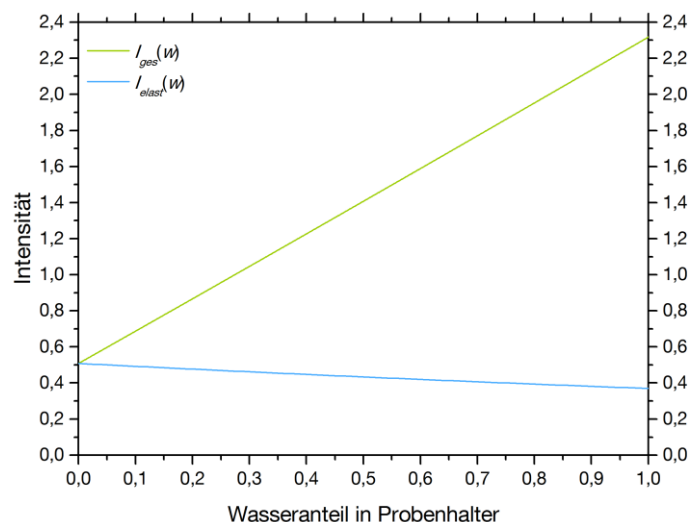


Abbildung 6.3: Änderung der Gesamtintensität I_{ges} und des elastischen Anteils des Probenhalters I_{elast} mit zunehmendem Wasseranteil in der Probe

Die Gleichungen (6.6) und (6.7) lassen sich mit diesen Werten in Abbildung 6.3 graphisch darstellen. Anhand dieser beiden Funktionen erfolgt die Korrektur der Messdaten. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen:

- ▣ Ermittlung von C , P und F durch Anpassung von (6.1) an die Streuspektren unter Verwendung der bekannten Konstanten $I_{C,P,F}$
- ▣ Über $C + P + F = I_{ges}(w)$ aus (6.7) den Wasseranteil w bestimmen
- ▣ w in (6.6) einsetzen und elastischen Signalanteil des Probenhalters $I_{elast}(w)$ berechnen
- ▣ $I_{elast}(w)$ von C abziehen, um den probenhalterkorrigierten elastischen Signalanteil C_{kor} zu erhalten
- ▣ Berechnung der prozentualen Anteile von chemisch gebundenem (C_{kor}), physikalisch gebundenem (P) und freiem Wasser (F) des Probensignals $I_{probe} = C_{kor} + P + F$

Durch die nicht für alle Terme in Gleichung (6.1) berücksichtigte Energieauflösung sind die Peak-Flächen der Lorentz-Kurven minimal verbreitert. Daher enthalten die ermittelten Werte für das freie und das physikalisch gebundene Wasser einen vernachlässigbaren systematischen Fehler.

Die Güte und der Vorteil der entwickelten Korrekturmethode gegenüber der üblichen Vorgehensweise zeigen sich am Beispiel einer für diese Arbeit gemessenen Paste aus triklinem Tricalciumsilikat bei einem w/z -Wert von 0,48. Aus der ersten Messung ergibt sich dabei eine gemessene Gesamtintensität von $I_{ges}(w) = 1,5953$.

Nach Gleichung (6.3) und den Werten für $\chi(C_3S \text{ trocken}) (= 0,99949)$ aus Tabelle 6.3 und $C_{fer} (= 0,50844)$ müsste nach der üblichen Korrekturmethode von der gemessenen Gesamtintensität ($= 1,5953$) ein Beitrag von 0,50818 für den Probenhalter abgezogen werden.

Da bei der Quasielastischen-Neutronenstreuung ein Volumensegment des Probenhalters gemessen wird, sind für das Messsignal die Volumenanteile darin befindlicher Komponenten entscheidend. Wird mit dem Wert für $I_{ges}(w)$ Gleichung (6.7) nach w aufgelöst, errechnet sich ein

Wasseranteil von 60,4 Vol.-% im Probenhalter. Die Paste setzt sich im Verhältnis aus 1,0 g C_3S und 0,48 g Wasser zusammen. Unter der Annahme einer Dichte von $3,15 \text{ g/cm}^3$ und $0,998 \text{ g/cm}^3$ für das Tricalciumsilikat beziehungsweise das Wasser (20°C), ergibt sich ein Gesamtvolumen von $0,798 \text{ cm}^3$ für die Paste. Darin beträgt der Anteil des Wassers 60,3 Vol.-%. Der aus der Korrektur ermittelte Anteil stimmt äußerst gut mit diesem theoretisch erwarteten überein. Die vom Signal abzuziehende Probenhalterintensität berechnet sich für das erhaltene w mit Gleichung (6.6) zu 0,4195. Auf die herkömmliche Art werden vergleichsweise über 5 % zu viel vom elastischen Signal abgezogen. Dies führt zu einer Unterbestimmung des chemisch gebundenen Wassers in der Probe, welche durch die Verwendung der neu entwickelten Korrekturmethode vermieden wird.

7 Ergebnisse der hydratisierten Mischungen

7.1 Allgemein

7.1.1 Vergleichbarkeit der Einzelmessungen

Auf Grund der zeitabhängigen Messungen fallen für eine Probe mehrere Einzelmessungen an. Die einzelnen Messungen müssen miteinander vergleichbar sein, um eine korrekte Interpretation zu gewährleisten. Bei *in situ* Methoden sind die einzelnen Messungen stets direkt miteinander komparabel, sofern geschlossene Probensysteme betrachtet werden. Dies trifft auf die in dieser Arbeit durchgeführten Neutronenstreuungs- und Kalorimetrie-Analysen zu. Für *ex situ* Untersuchungen ist eine solche Vergleichbarkeit nicht immer gegeben. Hierbei kommt es auf den Bezug der Messmethode auf das Probensystem an. So bezieht sich die Silizium-Kernspinresonanz-Spektroskopie auf die Menge an Gesamtsilizium in der Probe und gibt eine prozentuale Verteilung auf verschiedene Strukturelemente aus. Während der Probenpräparation wird die Siliziummenge in der Probe nicht beeinflusst und die Einzelmessungen sind direkt vergleichbar. Hingegen erfasst die Röntgenbeugungs-Analyse den Massenanteil einer Phase an der Gesamtprobe. Da in Folge der Hydratation sukzessive Wasser im Feststoff chemisch gebunden wird, erhöht sich die Gesamtmasse des Feststoffes mit zunehmender Hydratationszeit. Dadurch entsteht ein ansteigender Verdünnungseffekt bei der Phasenquantifizierung der nicht hydratisierten Komponenten. Die Messungen spiegeln zwar die tatsächliche Phasenverteilung wider, eine direkte Aussage, beispielsweise über den Hydratationsgrad von Tricalciumsilikat, ist jedoch nicht möglich. Werden der Verdünnungseffekt nicht berücksichtigt und die Daten der Röntgenbeugungs-Analyse nicht entsprechend korrigiert, erfolgt eine (deutliche) Überbestimmung des Hydratationsgrades (siehe Beispielrechnung im Anhang A.4.1). Die für eine Korrektur dieses Effektes notwendigen Gehalte an chemisch gebundenem Wasser liefert die Quasielastische-Neutronenstreuung. Bei Zementproben darf nicht die gesamte Menge an chemisch gebundenem Wasser verwendet werden. Wassersignale aus dem Zement, zum Beispiel von Bassanit oder Gips, müssen berücksichtigt werden.

Zusätzlich können Reste von physikalisch gebundenem Wasser die Phasengehalte verfälschen. Ebenfalls kann das zum Trocknen der Probe verwendete Propan-2-ol stellenweise noch am Feststoff anhaften [201]. Da Reste von Wasser und Propan-2-ol den amorphen Anteil in der Probe erhöhen, müssen zur Steigerung der Vergleichbarkeit entsprechende Rückstände minimiert oder quantifiziert werden. Die zur Minimierung notwendige Trocknung der Gesamtprobe bei 40 °C oder idealerweise bei 105 °C, könnte zu Schädigungen des Gefüges führen. Zudem bietet diese Methode keine Sicherheit gänzlicher Entfernung der Rückstände und wird daher hier nicht angewendet. Zur Bewertung der Korrekturmöglichkeit über die Quantifizierung des Masseverlustes wurde die Thermogravimetrie herangezogen.

Um im unteren Temperaturbereich der Messung störende Einflüsse wie die Entwässerung von Ettringit zu vermeiden, wurden die folgenden Analysen mit sieben Stunden lang hydratisiertem triklinen Tricalciumsilikat durchgeführt (siehe Abbildung 7.1). Anhand von Vergleichsmessungen eines standardmäßig getrockneten (Propan-2-ol) und eines nicht getrockneten Probenmaterials, soll ein Einfluss des Propan-2-ol untersucht werden. Der im Vergleich zum ursprünglichen Massenanteil von 32,4 M.-% Wasser zu geringe Masseverlust der unbehandelten Probe

begründet sich durch eine bereits bei der Einwaage verdampfte große Menge an freiem Wasser. Der abweichende Verlauf der getrockneten Probe ist dennoch ersichtlich.

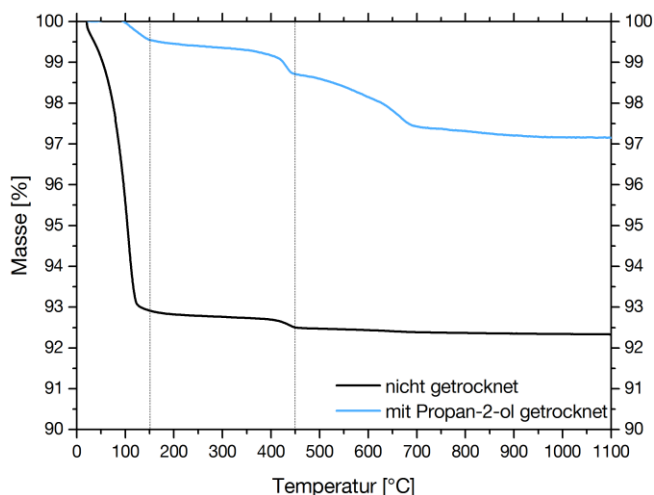


Abbildung 7.1: Thermogravimetrisch bei einer Aufheizrate von 10 K/min bestimmter Masseverlust von triklinen C_3S -Proben bei unterschiedlicher Behandlung nach sieben Stunden Hydratation bei 20 °C und $w/b = 0,48$

Scheinbar sind alle bis 100 °C verdampfbar Anteile, sprich das freie Wasser, durch das Trocknen entfernt worden. Jedoch zeigt sich ein Verlust bis circa 150 °C. Dieser Endpunkt stimmt relativ gut mit dem Ende des starken Masseverlustes der unbehandelten Probe überein. Dies deutet auf enthaltene Reste von physikalisch gebundenem Wasser und/oder Alkohol in dem getrockneten Material hin. Bei dieser Temperatur sollte auch Propan-2-ol auf Grund seiner Siedetemperatur und der hohen Flüchtigkeit rückstandslos ausgetrieben werden können. Jedoch zeigt sich die aus Taylor et al. [201] bekannte Beeinflussung der Messung oberhalb Temperaturen von 250 °C. Daher beinhaltet der gemessene Masseverlust bis 150 °C nicht die gesamte Menge an Propan-2-ol in der Probe. Über Temperaturen von 250 °C trägt zunehmend die Zersetzung anderer Phasen zum Masseverlust bei und verfälscht den gesuchten Anteil. Eine thermogravimetrische Analyse des Masseverlustes ist somit ebenfalls nicht zielführend für eine Korrektur.

Daher wird in dieser Arbeit allein die mittels Quasielastischer-Neutronenstreuung gemessene Menge an chemisch gebundenem Wasser für eine Korrekturrechnung der Röntgenbeugungsergebnisse verwendet. Die so gewonnenen Werte erlauben zumindest eine genauere Aussage über die reagierte Menge an Klinker(phasen) und einen Vergleich mit den Ergebnissen der Kernspinresonanz-Spektroskopie zu den jeweiligen Hydratationszeiten.

7.1.2 Physikalisch gebundenes Wasser

Darstellung in Diagrammen

Die aus der Quasielastischen-Neutronenstreuung erhaltenen zeitabhängigen Gehalte an physikalisch gebundenem Wasser haben relativ große Fehlerbereiche (siehe Abbildung 7.2). Dies begründet sich unter anderem in den kleinen Flächenanteilen an der Gesamtstreuung. Dadurch schwanken die ermittelten Gehalte stark und beschreiben eher ein Band als eine Linie. Der Verlauf dieses Bands kann für den in dieser Arbeit relevanten Zeitraum (bis 30 Stunden) mit Hilfe verschiedener, sigmoidaler Wachstumsfunktionen, wie zum Beispiel einer zweistufigen Dosis-Wirkungs-Kurve (siehe Gleichung (7.1)), hinreichend gut beschrieben werden.

$$P = P_0 + (P_{max} - P_0) \left[\frac{p}{1 + 10^{(t_1-t)h_1}} + \frac{1-p}{1 + 10^{(t_2-t)h_2}} \right] \quad (7.1)$$

- P = Menge an physikalisch gebundenem Wasser in [%] zum Zeitpunkt t
- P_0 = Ausgangsmenge an physikalisch gebundenem Wasser in [%]
- P_{max} = Menge an physikalisch gebundenem Wasser in [%] nach Erreichen des zweiten Plateaus
- p = Verhältnis von Menge an physikalisch gebundenem Wasser in [%] nach Erreichen des ersten Plateaus zu P_{max}
- t_1 = Zeitpunkt des Erreichens der halben Höhe (Wendepunkt) der ersten Sigmoidfunktion
- t_2 = Zeitpunkt des Erreichens der halben Höhe (Wendepunkt) der zweiten Sigmoidfunktion
- h_1 = Steigung bei t_1
- h_2 = Steigung bei t_2

Zur Steigerung der Übersichtlichkeit wird im Folgenden in den Diagrammen der Quasielastischen-Neutronenstreuung lediglich diese angepasste Funktion anstelle der Werte dargestellt. Die für diese Anpassungen zugrunde liegenden Messdaten finden sich in den entsprechenden Tabellen und Diagrammen in Anhang A.2 der Arbeit.

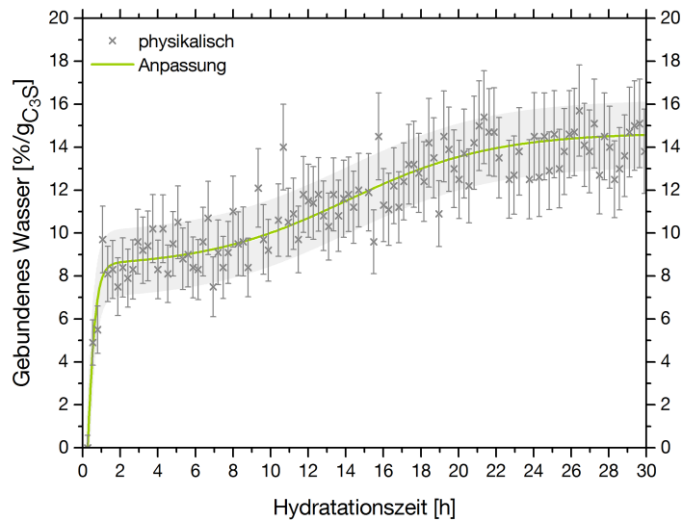


Abbildung 7.2: Anpassung der bandförmigen Zunahme des physikalisch gebundenen Wassers eines triklinen C_3S bei Hydratation mit $w/f = 0,48$

Nachweis reeller Verlauf

Der Anteil an physikalisch gebundenem Wasser steigt bereits zu Beginn der Hydratation stark an. Um diesen Anstieg direkt in den gemessenen Daten nachzuweisen, werden die Flanken nicht korrigierter Streukurven verglichen. Hierzu sind in Abbildung 7.3 die Kurvenverläufe der Paste aus triklinem Tricalciumsilikat nach 0,25 h (erstes gemessenes Spektrum) und nach 1,25 h Hydratation angetragen. Zusätzlich ist das Spektrum der Messung des mit Wasser gefüllten Probenhalters gezeigt. Der Signalbeitrag des Wassers wurde hierbei mit dem Faktor 0,604 angepasst, um den 60,4 Vol.-% Wasser in der Paste zu entsprechen. Die Spektren des Wassers und der ersten Messung der Paste (0,25 h) stimmen sehr gut überein. Alles nicht chemisch gebundene Wasser ist zu diesem Zeitpunkt noch frei beweglich. Nach 1,25 h Hydratation ist die Flanke der Streukurve

steiler. In dem in Abbildung 7.3 gezeigten Bereich der Energieänderung der Neutronen ist ein Einfluss von chemisch gebundenem Wasser auf die Kurvenform nicht vorhanden. Die Einschränkung der Beweglichkeit des Wassers in der Probe ist physikalisch bedingt und der gezeigte Anstieg dieser Bindungsart direkt in den Messdaten nachweisbar.

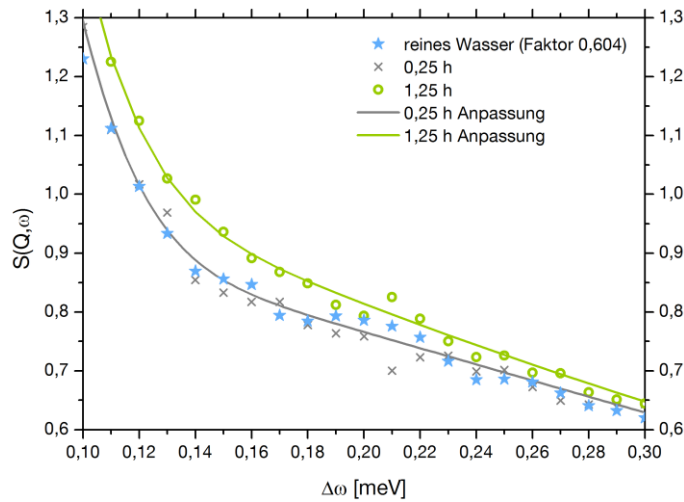


Abbildung 7.3: Flanken der gemessenen Streukurven von reinem Wasser (Faktor 0,604 entspricht 60,4 Vol.-% Wasser in der Probe) und der Paste aus triklinem C_3S bei $w/f = 0,48$ nach 0,25 und 1,25 h Hydratation inklusive der jeweiligen Anpassungen.

Nicht nur der Anstieg, sondern auch die Menge an physikalisch gebundenem Wasser ist vergleichsweise hoch. Bezogen auf die Menge nach 30 Stunden haben sich in der Induktionsphase bereits mehr als 50 % davon gebildet (siehe Abbildung 7.2). Bis 30 Stunden erfolgt somit nur circa eine Verdopplung des Gehaltes an physikalisch gebundenem Wasser. Da es sich bei dieser Bindungsart um Wechselwirkungen mit Oberflächen handelt, wäre eher ein Verhalten zu erwarten, welches der Entwicklung der spezifischen Oberfläche hydratisierender Pasten (zum Beispiel in [185] eine Verachtfachung) entspricht. Diese Kausalität relativiert sich jedoch bereits bei der Berücksichtigung des zur Verfügung stehenden Porenraumes (Durchmesser und Volumen). Mit sinkender Porengröße reduziert sich das Volumen-Oberflächen-Verhältnis durch die steigende Krümmung. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, beträgt nach Badmann et al. [60] die Reichweite der Wechselwirkungen zwischen der Grenzfläche und den Wassermolekülen 5 nm. Bei abnehmender Porengröße kann eine gleichgroße Oberfläche weniger Volumen an physikalisch gebundenem Wasser generieren. In Abbildung 7.4 ist dies schematisch mit Hilfe des unterschiedlichen Volumens der blauen Hohlzylinder bei einer Wandstärke von 5 nm dargestellt.

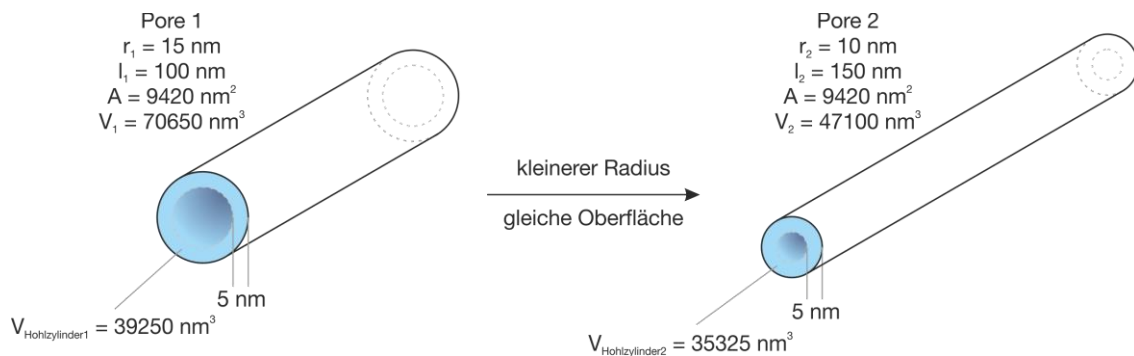


Abbildung 7.4: Vereinfachte schematische Darstellung des Einflusses der Porengröße auf die Menge an physikalisch gebundenem Wasser ($V_{\text{Hohlzylinder}}$) bei gleichgroßer Oberfläche der Pore.

Wie allgemein bekannt verringern sich die Porengrößen in der reagierenden Paste, beziehungsweise mit zunehmender Hydratationszeit werden verstärkt kleinere Poren gebildet. Somit ist mehr und mehr Oberfläche notwendig, um die gleiche Menge an Wasser physikalisch zu binden. Bereits in den ersten 24 Stunden der Hydratation können Poren entstehen, deren Größe (angenommen als Radius) kleiner als die maximale Reichweite der Wechselwirkung ist [231]. Ist dieser Punkt erreicht, verstärkt sich der Oberflächenbedarf um Wasser physikalisch zu binden zusätzlich.

Somit wäre das Verhältnis von Anfangswert und Gehalt nach 30 Stunden allein durch die Änderung der vorherrschenden Porengrößen (Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis) zu erklären. Die Verläufe des physikalischen Wassers werden in den jeweiligen Abschnitten dennoch detaillierter diskutiert.

7.2 Referenzzement CEM I 42,5 R

Die entsprechend Kapitel 6 ausgewerteten Messdaten der Quasielastischen-Neutronenstreuung der untersuchten Pasten des Zementes ohne und mit Zugabe von Silikastaub sind in Tabelle 7.1 und Abbildung 7.5 wiedergegeben. Ein Vergleich mit Literaturwerten stellt sich wegen oftmals fehlender genauer Angaben über die Eigenschaften des analysierten Materials oder keiner expliziten Nennung des chemisch gebundenen und physikalisch gebundenen Anteils schwierig dar. Nach Kapitel 3.3.5, Seite 30 ff., erfüllen am ehesten Thomas et al. [64] die Kriterien für eine gute Vergleichbarkeit. In der zitierten Arbeit haben sie unter anderem einen Portlandzement bei 20 °C untersucht und geben konkrete Zahlen für die Menge an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser an. Thomas et al. [64] erhalten nach 48 Stunden Hydratation ($w/z = 0,4$) einen Anteil von 60,1 % chemisch und 17,4 % physikalisch gebundenem Wasser. Nach 28 Stunden beträgt die Summe der beiden circa 65 %. Auch in ihrer Arbeit nimmt ab ungefähr 20 Stunden der physikalisch gebundene Anteil (vorerst) nicht mehr zu. Somit kann nach 28 Stunden von einem Anteil von etwa 48 % für das chemisch gebundene und von 17,4 % für das physikalisch gebundene Wasser ausgegangen werden. Im Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werten für die Paste des reinen Zementes (Tabelle 7.1, links) ist eine sehr gute Übereinstimmung zu verzeichnen. Auch der generelle Verlauf der Wasserbindung passt gut mit Thomas et al. [64] überein.

Um den potenziellen Einfluss der Zugabe von Silikastaub auf das Wasserbindungsvermögen des Zementes darzustellen, sind die Werte für das chemisch und physikalisch gebundene Wasser der Mischung CEM_SF ebenfalls als Prozent pro Gramm Zement angegeben. Bereits zu Beginn der Hydratation ist mehr Wasser chemisch gebunden, aber weniger physikalisch. Bis ungefähr vier Stunden bleibt die Menge an chemisch gebundenem Wasser relativ konstant, wohingegen in der Mischung ohne Silikastaub bereits ab zwei Stunden eine merkliche Zunahme zu verzeichnen ist. Im weiteren Verlauf nimmt der Anteil in beiden Mischungen stark zu, wobei die Rate bei CEM_SF früher abflacht. Dadurch ist bereits nach 28 Stunden weniger Wasser chemisch gebunden als in der reinen Zementmischung. Dieser Einfluss des Silikastaubes auf die Wasserbindung passt zu den Angaben in der Literatur. So haben Cheng-yi und Feldmann [128] nach einem Tag Hydratation vergleichbare Mengen an nichtverdampfbarem Wasser für Pasten mit und ohne Silikastaub festgestellt. Nach drei Tagen erhalten sie analog zu Yogendran et al. [82] durch Zugabe von Silikastaub zu Zement eine geringere Menge an nichtverdampfbarem Wasser. Bei der genauen Interpretation der Daten gilt es die Menge an reagiertem Silikastaub zu berücksichtigen,

da diese, wie im Literaturteil beschrieben (siehe Kapitel 3.3.4, Abschnitt *Zusatz von amorphem oder kristallinem Siliziumdioxid*, Seite 24 ff.), einen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie und Stöchiometrie des gebildeten C-S-H haben können.

Tabelle 7.1: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser am Gesamtwasser pro Gramm Zement aus der QENS-Messung des Referenzzementes ohne und mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und w/f = 0,48. Genauigkeit der Werte für physikalisch gebunden siehe Abbildung 7.2, Seite 70, für chemisch gebunden $\pm 0,3$.

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%/g _{CEM}]			
	CEM		CEM_SF	
	chemisch	physikalisch	chemisch	physikalisch
0		0		0
1	11,1	8,9	14,8	5,2
3	13,4	9,4	15,7	6,8
5	13,8	9,4	16,7	7,2
7	15,8	9,6	19,0	8,0
10	21,4	10,3	25,6	9,8
12	25,9	11,5	28,3	11,2
15	31,5	13,9	35,1	12,9
20	40,6	15,6	41,0	14,1
24	44,3	15,8	44,4	14,4
28	47,1	15,9	46,3	14,4

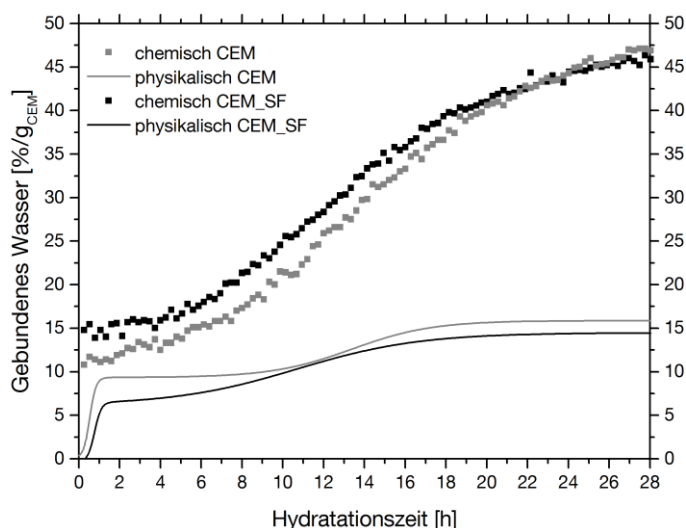


Abbildung 7.5: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser pro Gramm Zement aus der QENS-Messung des Referenzzementes ohne und mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und w/f = 0,48.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse bestätigen den Verlauf des zuvor gezeigten Wasserbindungsverhaltens. In der Paste mit Silikastaub wird etwas früher das Tricalciumsilikat umgesetzt, jedoch liegen beide Mischungen ab circa 20 Stunden gleich auf. Den Ausführungen im Theorieteil nach (vergleiche Tabelle 3.9, Seite 29, und [81]) führt die Zugabe von Silikastaub nicht zwangsläufig zu einem gesteigerten Umsatz des Zementes. Auch die Bildung von Portlandit verhält sich zwischen beiden Mischungen wie der Verbrauch von C₃S. Der etwas höhere Umsatz in der Menge an reagiertem Tricalciumsilikat mit gleichzeitig höherer Menge an gebildetem

Portlandit in der Mischung CEM_SF zwischen fünf und 15 Stunden könnte das im gleichen Zeitraum höhere Wasserbindungsvermögen dieser Mischung erklären. Interessant ist die Ausbildung eines Zwischenplateaus in beiden Mischungen.

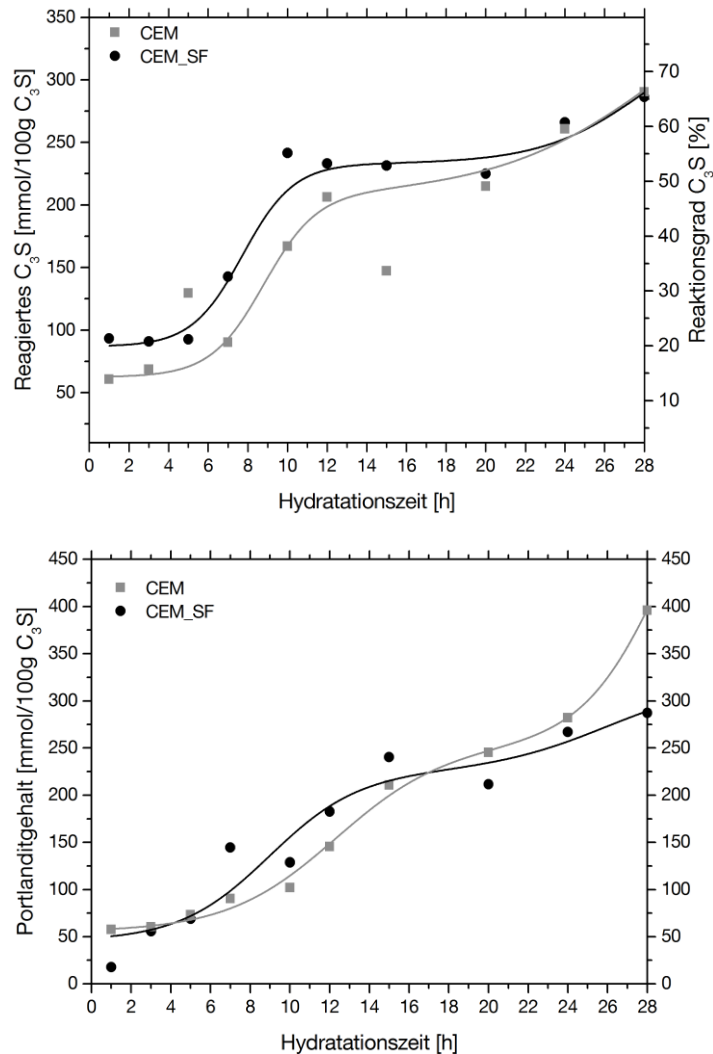


Abbildung 7.6: Vergleich der reagierten Menge an Tricalciumsilikat (oben) und der gebildeten Menge an Portlandit (unten) aus den nach Kapitel 7.1.1 mit den QENS-Ergebnissen korrigierten XRD-Messungen des Referenzzementes ohne und mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$ zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten.

Das im Zement enthaltene Dicalciumsilikat hat der Röntgenbeugungs-Analyse zu Folge in beiden Mischungen innerhalb der ersten 28 Stunden der Hydratation nicht nachweisbar reagiert. Aus der Literatur ist für Pasten aus C₂S nach 48 Stunden ein geringer Reaktionsgrad bekannt. Dieser beträgt nur wenige Masseprozent (bezogen auf den Zement) und könnte daher in dem relativ großen Fehler bei der Quantifizierung des C₂S (± 2 M.-%) untergehen. Die NMR-Ergebnisse können nicht zur Klärung beitragen, da eine zu starke Überlagerung mit den Signalen des Tricalciumsilikats vorliegt. Aus diesem Grund wird eine Beteiligung des Dicalciumsilikats an der Bildung von C-S-H in dem betrachteten Zeitraum nicht berücksichtigt. Im Gegensatz dazu scheint der Silikastaub in der Mischung CEM_SF bereits reagiert zu haben. In der Kernspinresonanz ist zwischen fünf und sieben Stunden ein deutlicher Signlrückgang zu verzeichnen (siehe Anhang A.3). Dieser setzt sich abgeschwächt bis 28 Stunden fort. Insgesamt haben zu diesem Zeitpunkt circa 75-80 % des enthaltenen Silikastaubes reagiert. Dies deckt sich mit der Aussage von Yogendran [82], wonach innerhalb von drei Tagen der Hydratation ein großer Teil des

Silikastaubes umgesetzt wird. Die Beteiligung des Silikastaubes an der Reaktion unter Bildung von C-S-H erklärt, warum in Abbildung 7.7 trotz des ungefähr gleichen Umsatzes an Tricalciumsilikat die Menge an Silizium in C-S-H für die Paste mit Silikastaub deutlich höher liegt. Wird der aus der Reaktion des Silikastaubes stammende Anteil an Silizium abgezogen, so zeigt sich wiederum ein zu der Paste ohne Silikastaub vergleichbarer Gehalt zu den einzelnen Zeitpunkten. In beiden Pasten ist jedoch die aus dem C_3S stammende Menge an Silizium in C-S-H auffällig. Der Menge an reagiertem Tricalciumsilikat aus der Röntgenbeugungs-Analyse nach, wäre nach 28 Stunden der Hydratation ein Wert um die 285 mmol/100 g C_3S zu erwarten gewesen.

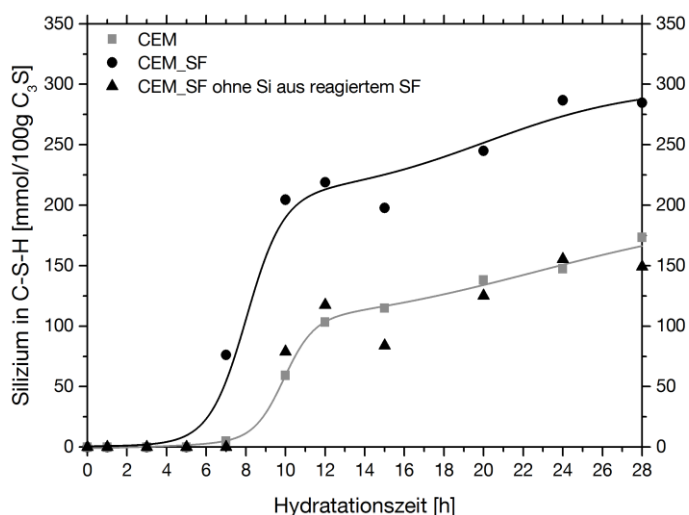


Abbildung 7.7: Quantitative Auswertung des Anteils an Silizium aus Zement (ggf. inkl. Silikastaub) in C-S-H aus den NMR-Ergebnissen des Referenzzementes ohne und mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$ zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten.

Tabelle 7.2: Mittlere Kettenlänge der Silikate (inkl. Aluminium) aus den NMR-Ergebnissen des Referenzzementes ohne und mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$ zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten. Berechnung nach Gleichung (5.3). Ausgegraute Werte basieren auf unsicheren Daten.

Mischung	Mittlere Kettenlänge nach								
	3 h	5 h	7 h	10 h	12 h	15 h	20 h	24 h	30 h
CEM	-	-	3,3	2,7	3,1	3,2	3,3	3,5	4,5
CEM_SF	-	-	5,7	4,4	4,9	6,4	5,2	5,0	5,4

Die aus den NMR-Ergebnissen berechneten und in Tabelle 7.2 gezeigten mittleren Kettenlängen des Calciumsilikathydrats zeigen die nach der Literatur zu erwartende Bildung von längeren Ketten durch den Einsatz von Silikastaub. In der reinen Zementmischung scheint die Polymerisation der Silikate stetig zuzunehmen, bei Zugabe des Silikastaubes ist dieser Trend nicht mehr so deutlich ausgeprägt.

Auch die in Abbildung 7.8 dargestellten Ergebnisse der Wärmeflusskalorimetrie entsprechen den Erwartungen nach den in Kapitel 3.3.4, Abschnitt *Zusatzstoffe*, genannten Punkten und aufgeführten Referenzen. Eine Übereinstimmung mit bei den anderen Messmethoden beschriebenen Verläufen ist ebenfalls gegeben. So steigt in der Mischung CEM_SF die Wärmeentwicklungsrate etwas früher an und könnte auf den gesteigerten Umsatz an C_3S in dieser Periode zurückgeführt werden. Die nur langsam abfallende Wärmefreisetzung während der Abbremsphase könnte durch das nach circa 20 Stunden erneut einsetzende Reagieren des Tricalciumsilikats begründet sein. In Abbildung 7.9 werden für beide Mischungen die jeweilige

normalisierte Gesamtwärme und normalisierte Wasserbindung gegenübergestellt. Die Normalisierung erfolgte dabei abzüglich des Anteils der während der Anfangsreaktion und Induktionsphase freigesetzten Wärme beziehungsweise gebundenen Wassermenge, sodass nur die Entwicklung ab der Wachstumsphase verglichen werden kann. Dabei ergibt sich nicht ganz eine Überlagerung der Kurven. Die Wasserbindung ist der Wärmeentwicklung in beiden Mischungen zeitlich etwas voraus.

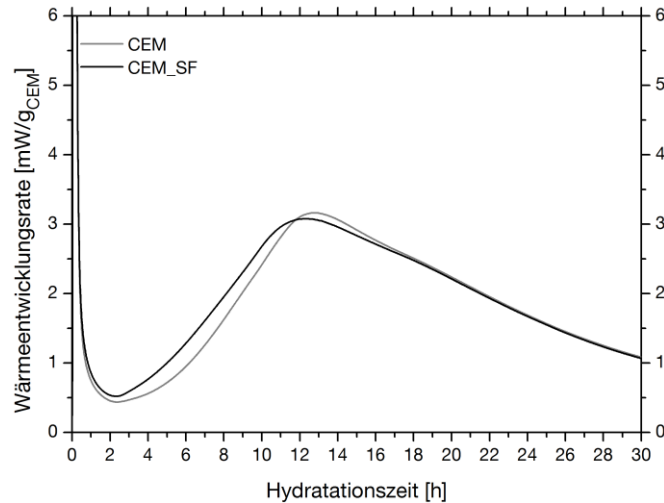


Abbildung 7.8: Kalorimetrie des Referenzzements ohne und mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$

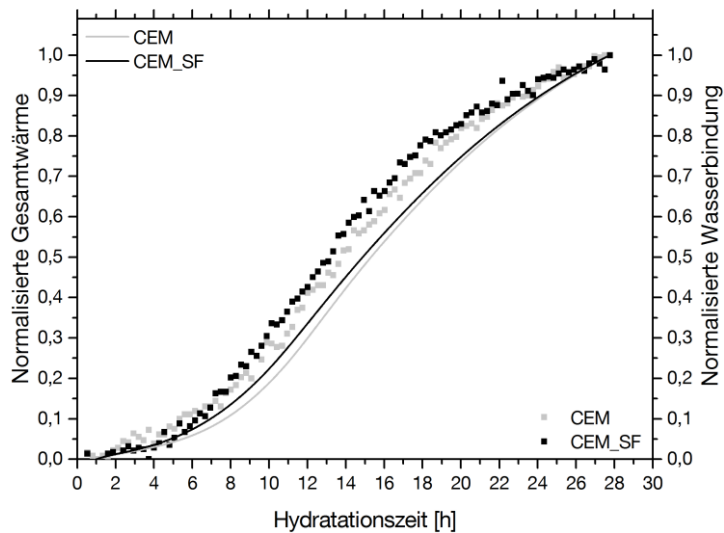


Abbildung 7.9: Vergleich der auf die Werte nach 28 Stunden der Hydratation bezogenen Ergebnisse aus der Neutronenstreuung und Wärmeflusskalorimetrie des Referenzzements ohne und mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

7.3 Tricalciumsilikat

7.3.1 Triklone Modifikation

Die in Tabelle 7.3 und Abbildung 7.10 dargestellten Ergebnisse der Quasielastischen-Neutronenstreuung der Mischungen mit triklinem Tricalciumsilikat unterscheiden sich nicht nur deutlich von denen des Referenzzementes, sondern auch untereinander. Der größte Unterschied zum Zement liegt dabei in der Menge an chemisch gebundenem Wasser, wohingegen sich durch

Zugabe der verschiedenen Formen von Siliziumdioxid zu Tricalciumsilikat auch der Verlauf unterscheidet. So sind reines C_3S und die Mischung mit Quarzmehl relativ ähnlich, wobei letztere einen etwas früheren Anstieg bei dem chemisch gebundenen Wasser aufweist. Die Trendlinie des physikalisch gebundenen Wassers liegt dabei geringfügig höher. Hingegen nimmt der Anteil an gebundenem Wasser in der Mischung mit Silikastaub früher und mit höherer Rate zu. Nach 30 Stunden führt dies zu einer deutlich höheren Menge an chemisch gebundenem Wasser. Dessen anfängliche Gehalte liegen im Gegensatz zu den Zementproben bei allen drei Mischungen mit triklinem Tricalciumsilikat bei vergleichbaren Werten.

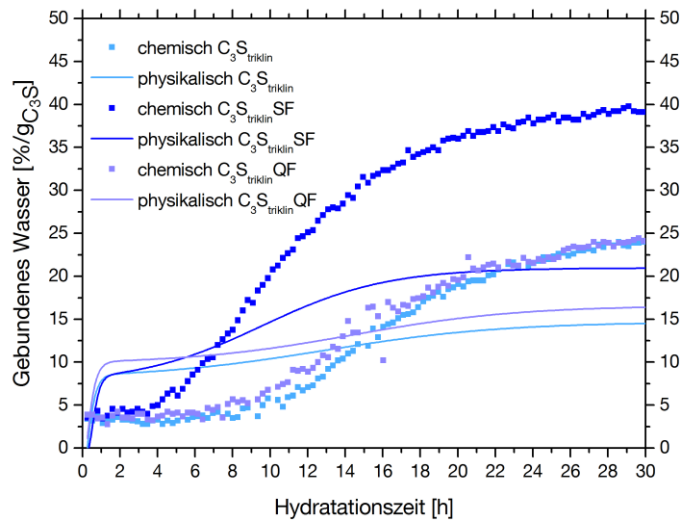


Abbildung 7.10: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser pro Gramm C_3S aus der QENS-Messung des triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub oder Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

Tabelle 7.3: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser am Gesamtwasser pro Gramm C_3S aus der QENS-Messung des triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub oder Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Genauigkeit der Werte für physikalisch gebundenen siehe Abbildung 7.2, Seite 70, für chemisch gebundenen $\pm 0,3$.

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%/g C_3S]					
	C_3S_{triklin}		$C_3S_{\text{triklin}}SF$		$C_3S_{\text{triklin}}QF$	
	chemisch	physikalisch	chemisch	physikalisch	chemisch	physikalisch
0	0	0	0	0	0	0
1	2,9	7,8	3,6	7,3	3,6	9,3
3	3,1	8,8	3,6	9,1	4,0	10,2
5	3,2	9,1	6,9	10,2	4,1	10,5
7	4,1	9,6	11,1	11,8	4,4	10,8
10	4,8	10,4	20,2	14,7	7,4	11,6
12	8,1	11,1	25,4	16,6	10,0	12,3
15	12,9	12,1	30,7	18,8	15,3	13,4
20	19,5	13,5	36,0	20,4	20,9	15,1
24	22,3	14,1	38,2	20,8	22,0	15,9
30	24,5	14,5	39,5	20,9	25,0	16,4

Ein Vergleich der ermittelten Gehalte mit Literaturwerten ist auf Grund fehlender Werte für Mischungen mit Silikastaub oder Quarzmehl lediglich für das pure Tricalciumsilikat möglich. So haben Thomas et al. [64] bei der quasielastischen Neutronenstreuung an einer Paste ($w/b = 0,4$)

aus triklinem Tricalciumsilikat ($d_{50} = 7,4 \mu\text{m}$) nach 30 Stunden Hydratationszeit einen Gehalt an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser von zusammen 55 % gemessen. Die Menge an gebundenem Wasser entspricht 0,22 g pro Gramm Tricalciumsilikat. In dieser Arbeit liegt nach Tabelle 7.3 (linke Spalte, letzte Zeile) der Gehalt an gebundenem Wasser nach 30 Stunden bei 39 %. Angesichts der vorliegenden Korngrößenverteilung ($d_{50} = 11 \mu\text{m}$), befinden sich, trotz eines höheren w/b-Wertes (0,48), die 0,19 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g C}_3\text{S}$ in einem zu erwartenden Rahmen. Ebenfalls mit anderen Arbeiten [63, 64, 68] übereinstimmend ist der charakteristische Verlauf des chemisch gebundenen Wassers, obgleich der Anstieg dort etwas früher erfolgt.

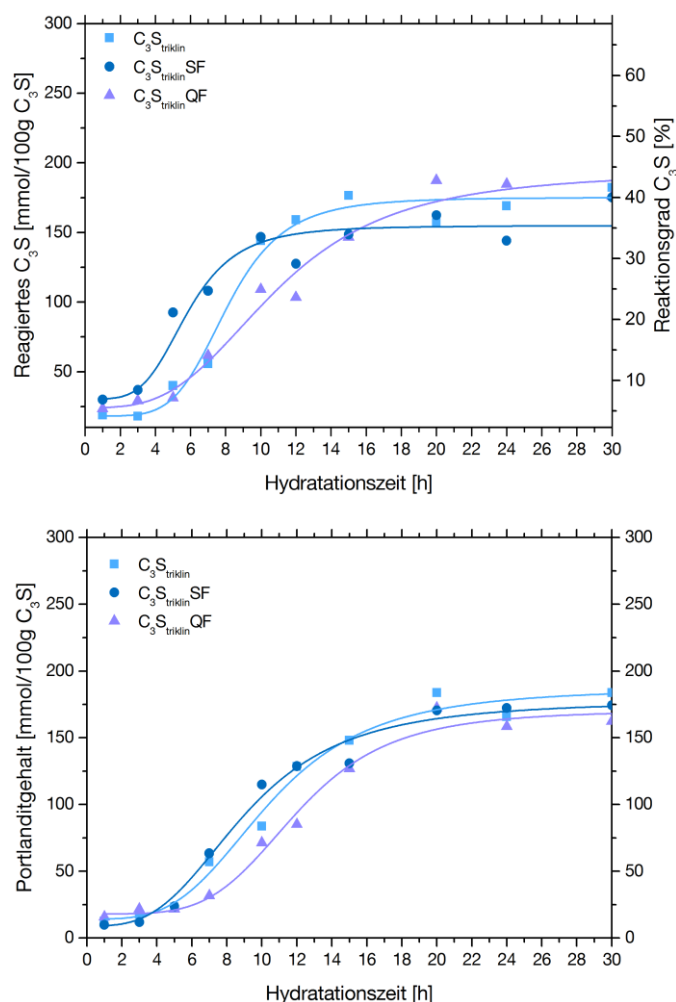


Abbildung 7.11: Vergleich der reagierten Menge an Tricalciumsilikat (oben) und der gebildeten Menge an Portlandit (unten) aus den nach Kapitel 7.1.1 mit den QENS-Ergebnissen korrigierten XRD-Messungen des triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub oder Quarzmehl bei 20 °C und w/f = 0,48 zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten.

Den Kernspinresonanz- und Röntgenbeugungs-Analysen der Pasten zu Folge wird neben dem inerten Quarzmehl auch der Silikastaub innerhalb der untersuchten Zeitspanne nicht umgesetzt. Das Tricalciumsilikat stellt somit die einzige chemisch reaktive Komponente dar. Um dessen Reaktionsverhalten in den drei verschiedenen Pasten besser vergleichen zu können, sind in Abbildung 7.11 die korrigierten Messdaten (vergleiche Kapitel 7.1.1) zusätzlich auf 100 g C_3S bezogen. Abbildung 7.11 zeigt den Verlauf der Menge an reagiertem Tricalciumsilikat (oben) und gebildetem Portlandit (unten). Der nach 30 Stunden erzielte Reaktionsgrad des Tricalciumsilikats von ungefähr 40 % ($\approx 175 \text{ mmol}/100 \text{ g C}_3\text{S}$) entspricht den Erwartungen (vergleiche Kapitel 3.3.1). So deutlich wie aus der Quasielastischen-Neutronenstreuung stellt sich dabei der Unterschied in den Ergebnissen der Röntgenbeugung nicht dar. Zwar wird durch Zugabe von Silikastaub zu

frühen Zeitpunkten mehr Tricalciumsilikat in Lösung gebracht, aber die zeitliche Diskrepanz zu der reinen Mischung hat nicht die Ausdehnung wie bei der Wasserbindung in Abbildung 7.10. Auffällig ist auch das Verhalten der Mischung mit Quarzmehl. Verglichen zu reinem C_3S , ist in dem Zeitraum erhöhter Wasserbindung eine geringere Zunahme an reagiertem Tricalciumsilikat zu verzeichnen. Dieser Unterschied lässt sich nicht über die Portlanditbildung aus bereits gelöstem Tricalciumsilikat erklären, da diese ebenfalls geringer ausfällt. Ein weiterer Punkt den es zu klären gilt, ist die deutlich höhere Menge chemisch gebundenen Wassers der Paste mit Silikastaub bei vergleichbarer Menge an Portlandit.

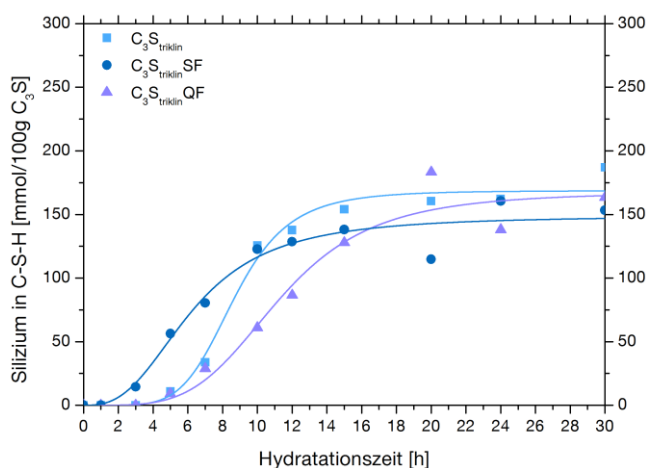


Abbildung 7.12: Quantitative Auswertung des Anteils an Silizium aus C_3S in C-S-H aus den NMR-Ergebnissen des triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub oder Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$ zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten.

Die Resultate der Kernspinresonanz in Abbildung 7.12 spiegeln wie bei den Zementpasten im Wesentlichen das Verhalten der aus der Röntgenbeugung erhaltenen Mengen an reagiertem Tricalciumsilikat wider. Die beiden Messmethoden bestätigen sich somit gegenseitig (bis auf vereinzelte Ausreißer). Die reine Mischung hat die höchste Bildungsrate an C-S-H, beginnt jedoch, wie zuvor bereits festgestellt, etwas später als die Mischung mit Silikastaub. Diese hat hier eine zu der Mischung mit Quarzmehl vergleichbare Rate.

Tabelle 7.4: Mittlere Kettenlänge der Silikate aus den NMR-Ergebnissen des triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub oder Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$ zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten. Berechnung nach Gleichung (5.3). Ausgegraute Werte basieren auf unsicheren Daten.

Mischung	Mittlere Kettenlänge nach									
	3 h	5 h	7 h	10 h	12 h	15 h	20 h	24 h	30 h	
C ₃ S _{triklin}	-	4,0	2,7	2,7	3,4	3,9	3,4	3,5	4,2	
C ₃ S _{triklin} SF	4,9	3,3	3,6	3,3	3,4	3,3	2,7	3,0	3,3	
C ₃ S _{triklin} QF	-	4,0	5,0	4,3	3,8	3,4	2,8	3,9	2,9	

Aus den in Tabelle 7.4 gegebenen mittleren Kettenlängen der Silikate in dem gebildeten C-S-H ist ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten abzuleiten. So bilden sich in der Paste des reinen Tricalciumsilikats zunächst niedere Polymere und im weiteren Verlauf höhere. Bei der Zugabe von Quarzmehl dreht sich dies um und bei der Zugabe von Silikastaub ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Diese Abweichungen im Polymerisationsverhalten und/oder die Unterschiede in der Wasserbindung könnten die Ursache für die in Abbildung 7.13 dargestellten Verläufe der Wärmeentwicklungsrate sein. Diese entsprechen der in Kapitel 3.3.4 Abschnitt *Zusatzstoffe*

diskutierten Literatur. Die Zugabe von Quarzmehl erhöht die maximale Rate und die Zugabe von Silikastaub verschiebt zusätzlich dessen Lage zu früheren Hydratationszeiten. Eine Verkürzung der Induktionsphase ist nur bedingt bei der Mischung mit Silikastaub festzustellen. Sie äußert sich wenn lediglich durch einen deutlicheren Anstieg des Wärmeflusses vor dem Hauptpeak.

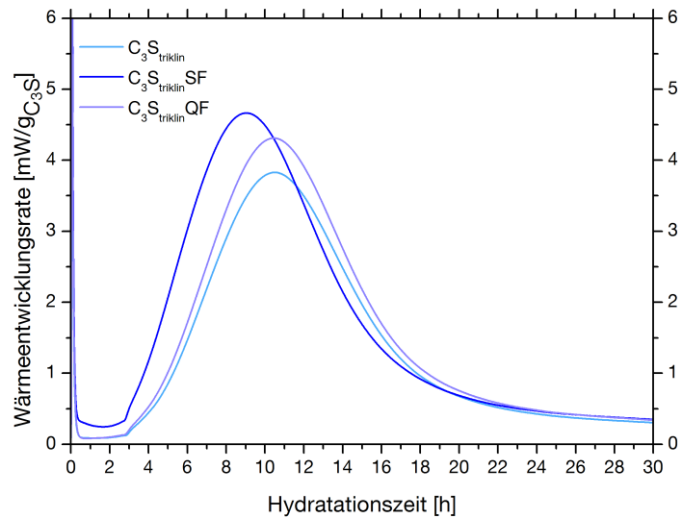


Abbildung 7.13: Kalorimetrie des triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub oder Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$

Oftmals wird in der Literatur aus der erzeugten Gesamtwärme der Hydratation auf einen Hydratationsgrad des Tricalciumsilikats geschlossen. Dies scheint nicht zwangsläufig Gültigkeit zu besitzen, wie der Vergleich mit den zuvor beschriebenen Reaktionsgraden zeigt.

In der Gegenüberstellung der normalisierten Gesamtwärme und der normalisierten Wasserbindung (Abbildung 7.14) lassen sich im Vergleich zum Zement (Abbildung 7.9) zwei Tendenzen feststellen. Zum einen ist jeweils die Wasserbindung, bezogen auf die Wärmeentwicklung, zu späteren Hydratationszeiten verschoben, zum anderen liegt eine relativ gute Übereinstimmung im Falle der Mischung mit Silikastaub vor. Lediglich im Bereich des abklingenden Hauptpeaks der Wärmeentwicklungsrate liegen die beiden Kurven nicht übereinander.

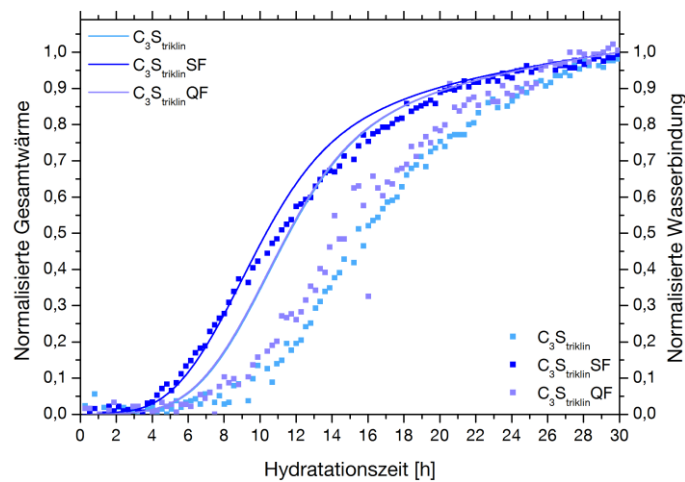


Abbildung 7.14: Vergleich der auf die Werte nach 30 Stunden der Hydratation bezogenen Ergebnisse aus der Neutronenstreuung und Wärmeflusskalorimetrie des triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub oder Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Die normalisierten Gesamtwärmen von C_3S_{triklin} und $C_3S_{\text{triklin}}QF$ sind annähernd deckungsgleich.

7.3.2 Monokline Modifikation

Anhand der Ergebnisse der Paste aus reinem monoklinen Tricalciumsilikat soll im weiteren Verlauf der Arbeit der Einfluss der Kristallmodifikation auf das Hydratationsverhalten diskutiert werden. Daher sind im Folgenden die entsprechenden Messdaten in den meisten Abbildungen zusammen mit denen der bereits vorgestellten Paste des triklinen Tricalciumsilikats dargestellt. Auf diese Weise ist ein direkter Vergleich der beiden Mischungen erleichtert.

In der Entwicklung des chemisch und physikalisch gebundenen Wassers über die Hydratationszeit zeigt sich prinzipiell der gleiche Verlauf (siehe Abbildung 7.15). Auffällig sind jedoch die in den ersten Stunden geringeren Gehalte bei der Hydratation von monoklinem Tricalciumsilikat (vergleiche Tabelle 7.3, links und Tabelle 7.5) und die langsamere Ausbildung physikalisch gebundenem Wassers im Vergleich zu triklinem Tricalciumsilikat. Im weiteren Fortgang der Reaktion steigt der Anteil an chemisch gebundenem Wasser früher an und erreicht nach 30 Stunden einen höheren Wert. Hingegen bleibt der Gehalt des physikalisch gebundenen Wassers stets unterhalb dessen der triklinen Modifikation. Es reduziert sich lediglich die Differenz während der Wachstumsphase. Das Ergebnis des chemisch gebundenen Wassers bestätigt den stärkeren Einfluss der abweichenden Modifikation verglichen zu dem der Korngröße, wie es auch aus den Ergebnissen von Peterson et al. [68] hervorgeht.

Qualitativ stimmen die Verläufe mit den Ergebnissen von Peterson et al. [68] überein. Auch wenn aus der Darstellung ihrer Messkurven in den ersten Stunden nicht eindeutig ein geringerer Gehalt an gebundenem Wasser bei der monoklinen Form hervor geht. Teilweise liegen Datenpunkte über denen der triklinen Paste, teilweise darunter. Quantitativ können die Gehalte ihrer Messungen, trotz ähnlicher Korngrößenverteilungen, ohnehin nicht mit den hier präsentierten Daten verglichen werden. Abweichungen können beispielsweise aus der unterschiedlichen Temperatur während der Messung, ungleicher Fremdionengehalte und nicht zuletzt aus einer etwas anderen Auswertemethode resultieren. Peterson et al. [68] verwenden eine Streufunktion mit drei anstelle von nur zwei Lorentz-Kurven für die Anpassung der gemessenen Streukurven. Zwei Lorentz-Kurven für freies Wasser und eine für physikalisch gebundenes Wasser. Zudem nutzen sie unter der Annahme, es läge nur freies Wasser vor, eine über die ersten 3,85 Stunden gemittelte Streukurve für die Bestimmung der Breiten der Lorentz-Kurven des freien Wassers. Sollte zu diesem Zeitpunkt bereits physikalisch gebundenes Wasser vorliegen, werden dadurch die Breiten zu klein gewählt und der Anteil an freiem Wasser im weiteren Verlauf der Auswertung überbestimmt. Dies kann mit ein Grund sein, warum sie aus ihren Ergebnissen nach 30 Stunden nur einen Anteil an gebundenem Wasser von circa 20 % erhalten. Thomas et al. [64] haben für triklines Tricalciumsilikat des gleichen Herstellers, bei gleicher Temperatur und gleichem w/b, einen Anteil von 55 % gebundenem Wasser ermittelt. Sie haben, wie auch in der vorliegenden Arbeit, die Breite der Lorentz-Kurve des freien Wassers an einer eigenen Messung eines nur mit Wasser gefüllten Probenträgers ermittelt. Nichtsdestotrotz sind die von Peterson et al. gezeigten Kurven in sich miteinander vergleichbar und eine höhere Wasserbindung durch die monokline Phase ist im Verlauf der Hydratation somit zu erwarten. Die Ergebnisse von Schweitzer et al. [125] zeigen dieses Verhalten bereits während der Induktionsphase. Dies ist in den in Abbildung 7.15 gezeigten Daten nicht der Fall. Wiederum können die unterschiedliche Temperatur während der Messung oder ungleiche Fremdionengehalte die Unterschiede zu den Ergebnissen von Schweitzer et al. [125] bewirken. Zusätzlich wird bei deren Methode ein gleiches Flächenelement betrachtet und somit die in QENS einfließende geringere Oberfläche der hier verwendeten monoklinen Phase

relativiert. Insgesamt entspricht somit das Verhältnis der in Abbildung 7.15 dargestellten Verläufe des gebundenen Wassers der monoklinen und triklinen Paste der Literatur.

Tabelle 7.5: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser am Gesamtwasser pro Gramm C_3S aus der QENS-Messung des monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Genauigkeit der Werte für physikalisch gebunden siehe Abbildung 7.2, Seite 70, für chemisch gebunden $\pm 0,3$.

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%/g C_3S]	
	C_3S_{monoklin} chemisch	physikalisch
0	0	0
1	1,5	3,0
3	1,6	5,6
5	1,7	6,0
7	2,8	6,6
10	7,1	7,7
12	12,2	8,6
15	20,1	9,8
20	26,5	11,3
24	29,2	11,8
30	31,8	12,2

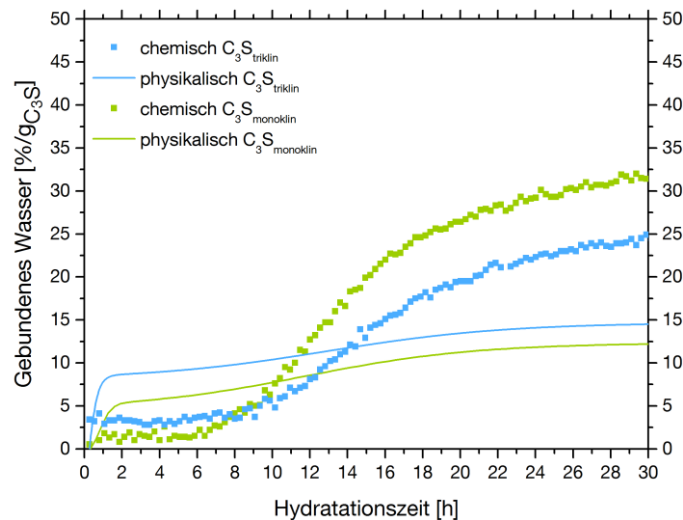


Abbildung 7.15: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser pro Gramm C_3S aus der QENS-Messung des triklinen und des monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

Eine weitere qualitative Übereinstimmung mit der Veröffentlichung von Peterson et al. bringt der Reaktionsgrad des Tricalciumsilikats hervor. Wie in Abbildung 7.16, oben, veranschaulicht, erfolgt die nach 30 Stunden höhere Wasserbindung durch eine deutlich geringere Menge an reagiertem Tricalciumsilikat. Bei Verwendung der monoklinen Phase haben nur rund zwei Drittel der Menge an C_3S reagiert wie bei Verwendung der triklinen Phase. Da gleichzeitig auch weniger Portlandit gebildet wurde, muss das zusätzliche Wasser in dem gefällten Calciumsilikathydrat gebunden sein. Dies deutet wiederum auf strukturelle Unterschiede des C-S-H hin, welche sich bereits zu Beginn der Wachstumsphase andeuten.

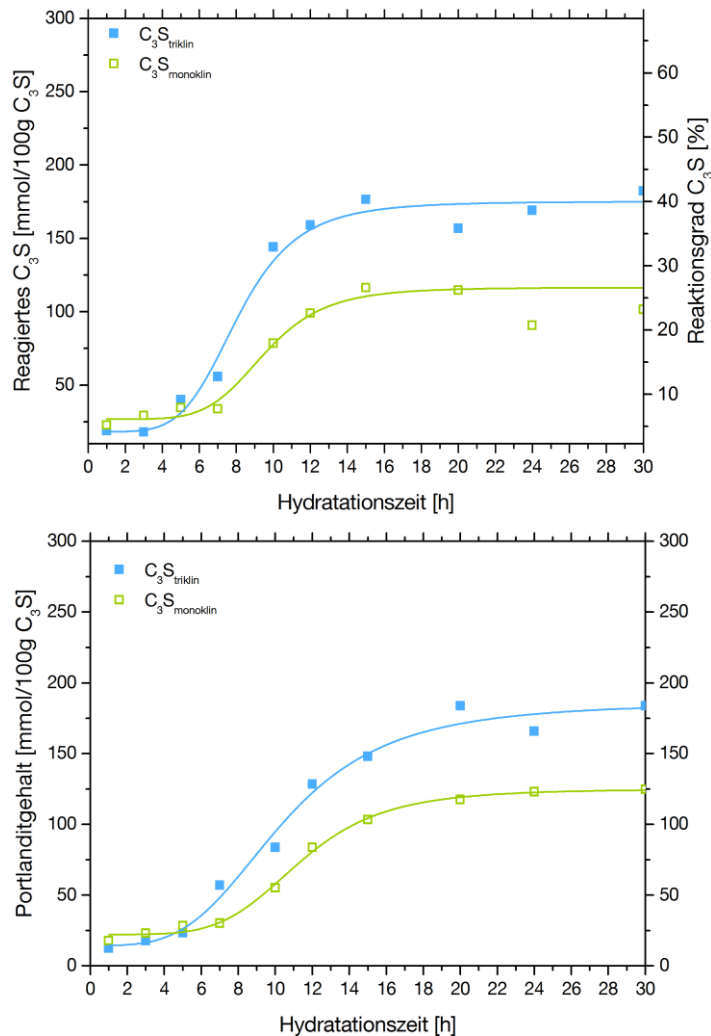


Abbildung 7.16: Vergleich der reagierten Menge an Tricalciumsilikat (oben) und der gebildeten Menge an Portlandit (unten) aus den nach Kapitel 7.1.1 mit den QENS-Ergebnissen korrigierten XRD-Messungen des triklinen und monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und $w/f = 0,48$ zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten.

Interessant ist die Gesamtmenge an reagiertem Tricalciumsilikat bei monoklinem C_3S nach der Wachstumsphase. Von dem Verhältnis der spezifischen Oberflächen des Ausgangsmaterials (monoklin = $0,369 \text{ m}^2/\text{g}$, triklin = $0,74 \text{ m}^2/\text{g}$) wäre, verglichen zu der triklinen Paste, die Hälfte anstelle von rund zwei Drittel der reagierten Menge an Tricalciumsilikat zu erwarten gewesen. Dies deutet auf eine höhere flächenspezifische Löslichkeit des monoklinen C_3S oder eine verlangsamte Belegung der reaktiven Fläche mit C-S-H hin. Ersteres kann auch während der Anfangsreaktion und/oder der Induktionsphase zutreffen, da mehr Tricalciumsilikat an der Reaktion beteiligt ist als bei triklinem. Für eine genaue Beurteilung muss in der Diskussion zunächst der Reaktionsmechanismus in diesem Zeitabschnitt geklärt werden.

Auffällig sind wiederum die Ergebnisse der Kernspinresonanz-Spektroskopie. Ihnen zu Folge befinden sich nach 30 Stunden der Hydratation der monoklinen Modifikation nur circa 60 mmol Silizium pro 100 g C_3S in C-S-H (siehe Abbildung 7.17). Dies entspricht wie bei den Zementmischungen nur etwa der Hälfte der aus der Röntgenbeugung zu erwartenden Menge. Da es sich dabei anscheinend um einen Effekt der monoklinen Modifikation handelt, wird Eingangs der Diskussion der monoklinen Paste in Kapitel 8.4, Seite 122, erörtert, inwieweit ein solcher Unterschied möglich beziehungsweise realistisch ist

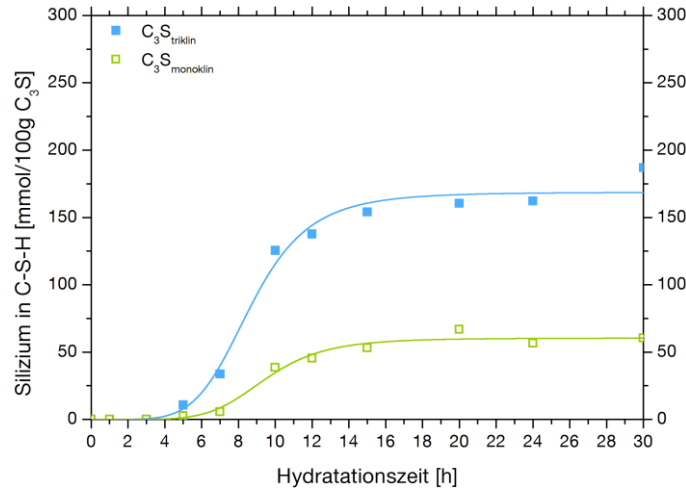


Abbildung 7.17: Quantitative Auswertung des Anteils an Silizium aus C₃S in C-S-H aus den NMR-Ergebnissen des triklinen und monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und w/f = 0,48 zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten.

Die in Tabelle 7.6 aufgelisteten mittleren Kettenlängen zu den verschiedenen Hydratationszeiten basieren auf den in Abbildung 7.17 dargestellten Mengen an Silizium in Calciumsilikathydrat. Ein möglicher Einfluss des oben genannten Sachverhaltes auf die Werte wird ebenfalls zu Beginn der Diskussion der Daten erörtert. Eventuelle modifikations-bedingte Unterschiede im Polymerisationsverhalten können erst anschließend zweifelsfrei konstatiert werden. Zum jetzigen Zeitpunkt hat es den Anschein, als würden sich ab 15 Stunden vermehrt kürzere Ketten bilden.

Tabelle 7.6: Mittlere Kettenlänge der Silikate aus den NMR-Ergebnissen des monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und w/f = 0,48 zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten. Berechnung nach Gleichung (5.3). Ausgegraute Werte basieren auf unsicheren Daten.

Mischung	Mittlere Kettenlänge nach								
	3 h	5 h	7 h	10 h	12 h	15 h	20 h	24 h	30 h
C ₃ S _{monoklin}	-	2,9	3,3	2,6	3,1	3,8	2,9	2,8	2,9

Verglichen zu triklinem C₃S setzt bei monoklinem C₃S die Wärmeentwicklungsrate der Anfangsreaktion leicht verzögert ein und erreicht ihr Maximum erst nach circa sieben Minuten. In Summe wird innerhalb der ersten Stunde mehr Wärme abgegeben. Im Bereich der Induktionsphase ist weniger Wärmefreisetzung zu verzeichnen und der Hauptpeak der Wärmeentwicklungsrate beginnt bei vier Stunden zu einem späteren Zeitpunkt (siehe Abbildung 7.18). Insgesamt erscheint der Peak flacher, erstreckt sich dafür über einen längeren Zeitraum. Bedingt durch die geringere spezifische Oberfläche ist nach den Ausführungen in Kapitel 3.3.4, Abschnitte *Partikelgröße und Kristalldefekte* und *Phasenmodifikation und Fremdoxide*, dieses Ergebnis erwartungsgemäß.

Zusätzlich wurde mit dieser Methode eine Mischung aus monoklinem Tricalciumsilikat mit 10 M.-% Silikastaub (C₃S_{monoklin}SF) gemessen. Diese dient vorrangig als Hilfe bei der Interpretation und Diskussion der im nächsten Abschnitt behandelten Mischung C₃S_{monoklin}C₃ASF. Bezogen auf die Wärmeentwicklungsrate scheint der Einsatz von Silikastaub einen vergleichbaren Effekt auf das monokline Tricalciumsilikat zu haben wie auf das triklone. Die Zunahme bei Verwendung von Silikastaub erfolgt mit größerer Steigung und das Maximum wird früher erreicht als ohne. Auch in der Induktionsphase liegt die Rate etwas höher. Der Einfluss wirkt dabei durchgehend etwas ausgeprägter als bei der triklinen Mischung.

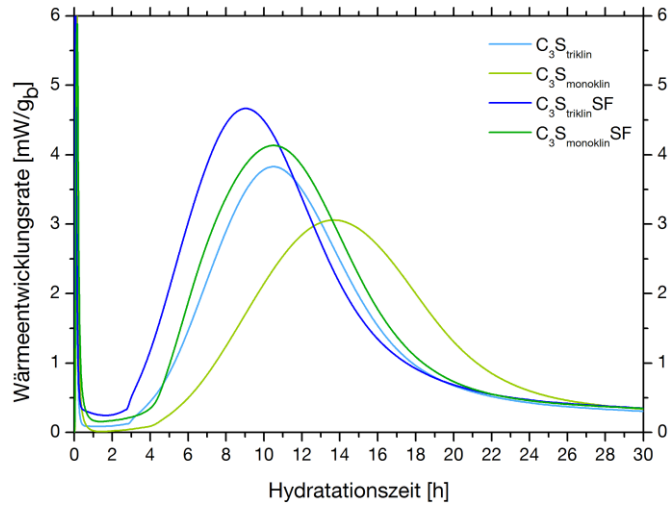


Abbildung 7.18: Kalorimetrie des triklinen und monoklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$

Der in Abbildung 7.19 dargestellte Vergleich der normalisierten Gesamtwärme und der Wasserbindung zeigt für das monokline Tricalciumsilikat eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Kurven.

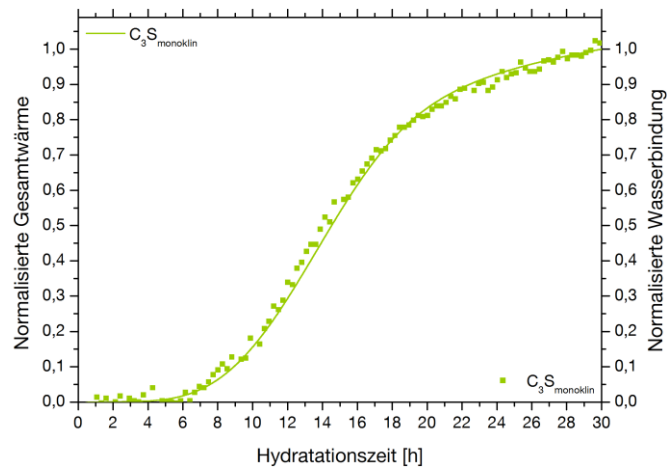


Abbildung 7.19: Vergleich der auf die Werte nach 30 Stunden der Hydratation bezogenen Ergebnisse aus der Neutronenstreuung und Wärmeflusskalorimetrie des monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

7.4 Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat

Verglichen zu der Paste aus reinem monoklinem Tricalciumsilikat zeigen sich bei Zugabe von Tricalciumaluminat deutliche Unterschiede in der Wasserbindung (Abbildung 7.20). So wird bereits unmittelbar nach Wasserzugabe ein um circa 6 %/g_b höherer Gehalt an chemisch gebundenem Wasser gemessen. Die maximal aus Kristallwasser des enthaltenen Gipses resultierende Menge beträgt nach Berechnung aus der Zusammensetzung der Paste nur 3,4 % (siehe Tabelle 7.7; Berechnung in Anhang A.4.2). Silikastaub hat auf dieses Verhalten keinen zusätzlichen Einfluss, erst im weiteren Verlauf der Hydratation. Die Zunahme während der Hauptreaktion setzt etwas früher ein, wobei die Rate aber ähnlich bleibt zu der Paste ohne Silikastaub. In beiden Pasten wird in dieser Phase jedoch weniger Wasser mit einer geringeren Rate chemisch gebunden als in der ohne Aluminat. Nach 30 Stunden liegen daher alle drei Pasten bei einem vergleichbaren Gehalt.

7 Ergebnisse der hydratisierten Mischungen

Tabelle 7.7: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser am Gesamtwasser pro Gramm Bindemittel (C_3S , C_3A , Gips) aus der QENS-Messung des monoklinen Tricalciumsilikats mit Tricalciumaluminat (inkl. Gips) ohne und mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Genauigkeit der Werte für physikalisch gebunden siehe Abbildung 7.2, Seite 70, für chemisch gebunden $\pm 0,3$. *Aus der Zusammensetzung der Paste berechneter Beitrag des Kristallwassers in Gips zum chemisch gebundenen Wasser (siehe Anhang A.4.2)

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%/g _b]			
	$C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$		$C_3S_{\text{monoklin}}C_3ASF$	
	chemisch	physikalisch	chemisch	physikalisch
0	3,4*	0,0	3,2*	0,0
1	7,0	5,0	6,6	4,8
3	7,4	5,9	7,2	8,0
5	8,1	6,3	8,5	8,6
7	9,6	6,8	11,0	9,4
10	14,6	7,7	17,3	10,8
12	19,1	8,6	21,9	12,0
15	24,6	10,0	26,8	13,6
20	29,1	11,7	30,5	15,4
24	31,3	12,4	32,3	16,1
30	33,1	12,9	34,2	16,4

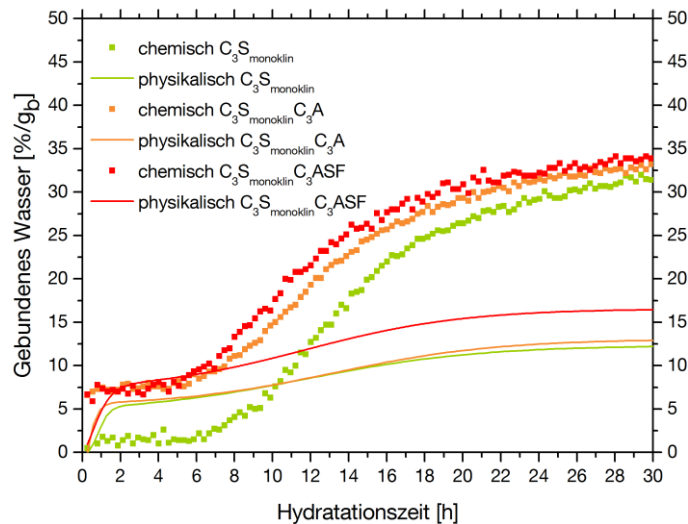


Abbildung 7.20: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser pro Gramm Bindemittel (C_3S , C_3A , Gips) aus der QENS-Messung des monoklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Tricalciumaluminat (inkl. Gips) und Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

Im Gegensatz dazu scheint das Tricalciumaluminat keinen Einfluss auf die anfängliche physikalische Wasserbindung zu haben, jedoch der Silikastaub. Ohne diesen wird lediglich das Plateau etwas früher erreicht. Der weitere Verlauf ist im Rahmen des Fehlers gleich. Mit Zugabe von Silikastaub liegt das Plateau nach drei Stunden Hydratationsdauer um etwa 3 %/g_b höher als in den beiden Mischungen ohne (vergleiche Abbildung 7.20). Ansonsten ergeben sich auch hier im Rahmen der Genauigkeit keine weiteren Unterschiede zwischen den Pasten.

Die Ergebnisse der *ex situ* Methoden zeigen mitunter große Schwankungen während des Hydratationsfortschritts der aluminathaltigen Pasten. Innerhalb der Röntgenbeugungs-Analyse ist

dies bei der quantifizierten Menge an reagiertem Tricalciumsilikat am deutlichsten zu erkennen. Bei der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ sind die Werte zwischen fünf und 15 Stunden widersprüchlich (siehe Abbildung 7.21). Entweder entsprechen die Werte bei sieben und 12 Stunden oder die bei zehn und 15 Stunden dem korrekten Verlauf. Nach der Korrektur der Röntgenbeugungs-Analyse mit den Ergebnissen der Quasielastischen-Neutronenstreuung ergibt sich bei zehn Stunden ein Gehalt von 0,1 M.-% für den amorphen Anteil (die Menge an nicht in Portlandit chemisch gebundenem Wasser ist fast so groß wie die Menge an gemessenem amorphem Anteil). Somit ist von einer fehlerhaften Quantifizierung bei der Rietveld-Analyse dieser Probe auszugehen. Des Weiteren sprechen die weniger schwankenden Ergebnisse der Kernspinresonanz (Abbildung 7.23) für eine bereits bei sieben Stunden erneut einsetzende Reaktion des C_3S . Auch die in der 20 Stunden hydratisierten Probe ermittelte Menge an reagiertem Tricalciumsilikat ist auffällig. Da sowohl in der Röntgenbeugung als auch in der Kernspinresonanz bei 20 Stunden ein zu hoher Hydratationsgrad bestimmt wird, scheint diese Probe ein abweichendes Hydratationsverhalten zu zeigen. Die Gründe hierfür sind unklar. Bei der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3ASF$ ergibt sich diese Problematik bei anderen Zeitpunkten. Auf Basis der genannten Punkte erfolgte die Anpassung der jeweiligen Verläufe ohne Berücksichtigung der nicht schlüssigen Ergebnisse.

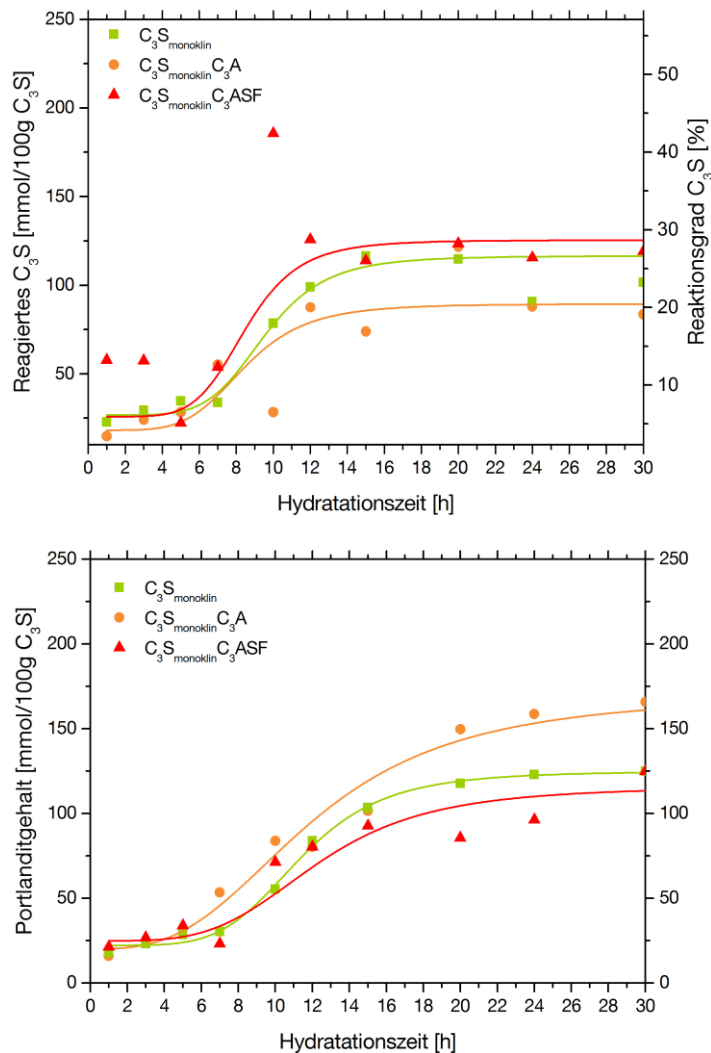


Abbildung 7.21: Vergleich der reagierten Menge an Tricalciumsilikat (oben) und der gebildeten Menge an Portlandit (unten) aus den nach Kapitel 7.1.1 mit den QENS-Ergebnissen korrigierten XRD-Messungen des monoklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Tricalciumaluminat (inkl. Gips) und Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$ zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten.

Unabhängig von den Schwankungen hat auch in diesen Mischungen der Silikastaub eine beschleunigende Wirkung auf die Reaktion von Tricalciumsilikat. Jedoch nicht in dem Ausmaß wie bei der triklinen Modifikation. Dies stimmt gut mit dem Vergleich des Wasserbindungsverhaltens überein, welches ebenfalls einen geringer ausgeprägten Unterschied aufweist. Dies deutet auf einen hemmenden Effekt des Tricalciumaluminats und/oder Gipses, beziehungsweise aus ihnen gebildeten Phasen, auf die beschleunigende Wirkung des Silikastaubes hin.

Die in Abbildung 7.22 für die Mischung ohne Silikastaub dargestellte zeitliche Entwicklung der Phasengehalte von Tricalciumaluminat, Gips und Ettringit ist überraschend. Entgegen der aus den Ergebnissen des Zementes zu erwartenden Gehalte, werden nur geringste Mengen an Ettringit nachgewiesen. Dementsprechend verlaufen die Werte für Tricalciumaluminat und Gips im Rahmen des Fehlers annähernd auf dem Niveau der ursprünglich zugegebenen Mengen. Scheinbar nehmen die beiden Phasen zumindest bis 30 Stunden nicht an der Reaktion teil. Aus der Literatur ist zwar eine geringe Reaktivität von Aluminat in Anwesenheit von Sulfat und gleichzeitiger Abwesenheit von Kalium bekannt [5], dennoch wird dieser Punkt in der Diskussion ausführlicher behandelt (siehe Kapitel 8.5, Seite 131). Bis auf die niedrigen Ettringitgehalte trifft dieses Verhalten bei Zugabe von Silikastaub nicht zu.

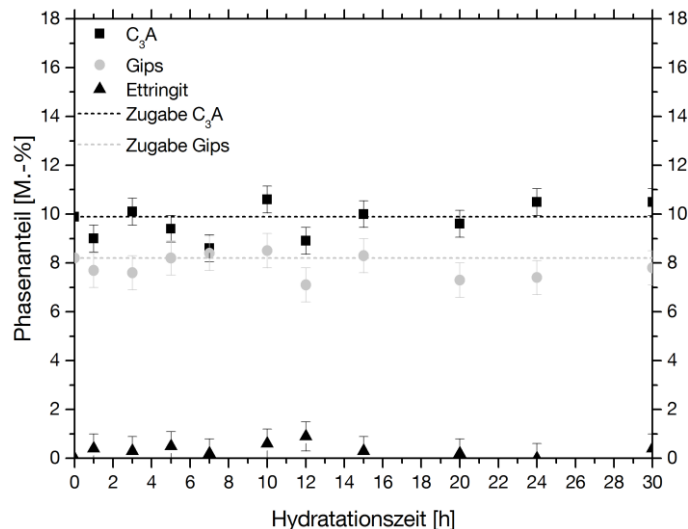


Abbildung 7.22: Zeitliche Entwicklung der nach Kapitel 7.1.1 mit den QENS-Ergebnissen korrigierten Phasengehalte von C₃A, Gips und Ettringit während der Hydratation von monoklinem Tricalciumsilikat mit Zugabe von Tricalciumaluminat und Gips bei 20 °C und w/f = 0,48.

Abgesehen von einem Wert je Mischung, die offensichtlich nicht in die Verläufe passen, lassen sich die Ergebnisse der Kernspinresonanz-Spektroskopie gut anpassen (Abbildung 7.23). Im Wesentlichen spiegeln auch sie die nach dem Wasserbindungsverhalten zu erwartenden Trends wider. Die entgegen der Erwartung aus der Röntgenbeugungs-Analyse geringe Menge an Silizium in C-S-H zeigt sich auch in diesen beiden Mischungen, jedoch nicht so ausgeprägt. Zudem wird, wie zuvor bei der Paste C₃S_{triklin}SF, auch in der Paste C₃S_{monoklin}C₃ASF der Silikastaub innerhalb der untersuchten Zeitspanne nicht umgesetzt.

Die in Tabelle 7.8 aufgeführten mittleren Kettenlängen zeigen prinzipiell ein relativ gleichförmiges Polymerisationsverhalten jeder Mischung. Verglichen mit der Paste aus reinem monoklinen C₃S hat die Zugabe von Aluminat allein dabei anscheinend kaum Einfluss auf die Kettenlänge. Im Gegensatz zu den triklinen Mischungen werden erst durch die Zugabe von Silikastaub etwas längere Ketten gebildet. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen kann dies auf den höheren

Aluminatumsatz in dieser Mischung und somit einer potenziell höheren Menge an Aluminium in C-S-H zurückzuführen sein. Eine abschließende Bewertung kann erst nach der Diskussion der Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ erfolgen.

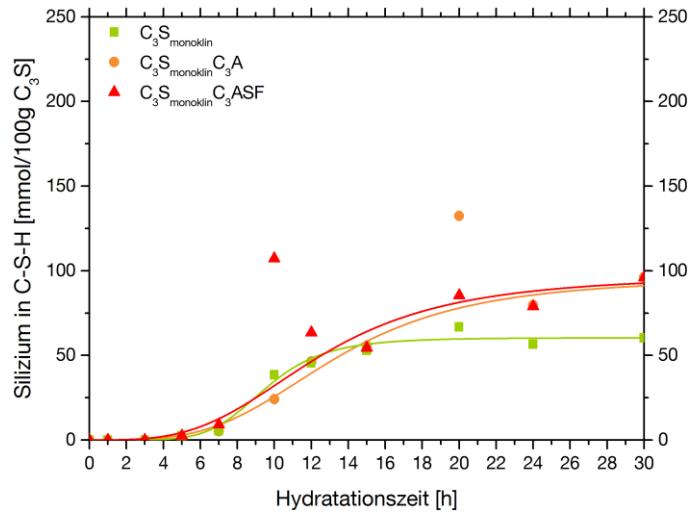


Abbildung 7.23: Quantitative Auswertung des Anteils an Silizium aus C_3S in C-S-H aus den NMR-Ergebnissen des monoklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Tricalciumaluminat (inkl. Gips) und Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$ zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten.

Tabelle 7.8: Mittlere Kettenlänge der Silikate (inkl. Aluminium) aus den NMR-Ergebnissen des triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub oder Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$ zu verschiedenen Hydratationszeitpunkten. Berechnung nach Gleichung (5.3). Ausgegraute Werte basieren auf unsicheren Daten.

Mischung	Mittlere Kettenlänge nach								
	3 h	5 h	7 h	10 h	12 h	15 h	20 h	24 h	30 h
$C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$	-	-	2,0	3,6	3,0	3,6	2,9	2,9	3,0
$C_3S_{\text{monoklin}}C_3ASF$	-	-	5,8	3,1	3,8	6,0	3,3	3,3	3,3

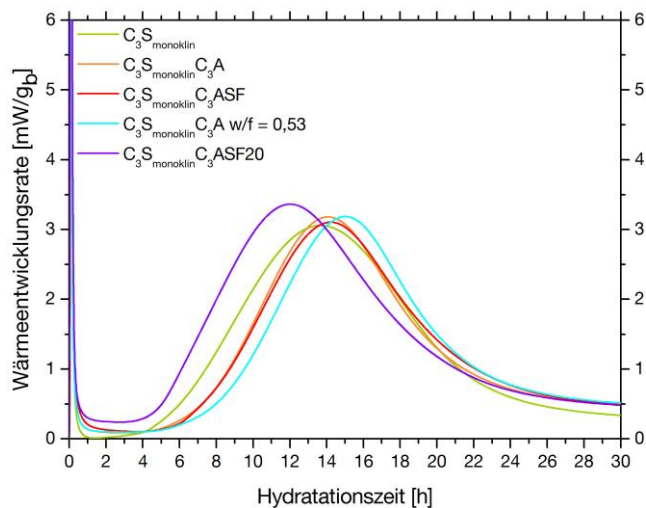


Abbildung 7.24: Kalorimetrie des monoklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Tricalciumaluminat (inkl. Gips) und Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Zusätzlich sind Mischungen mit doppelter Menge an Silikastaub und eine mit einem der Zugabe des Silikastaub entsprechend erhöhtem w/f -Wert dargestellt.

Ausgehend vom Vergleich des Wasserbindungsverhaltens mit dem der Zementpasten sollte die Beschleunigungsphase der Mischung mit Silikastaub etwas früher beginnen. Tatsächlich ist kein Unterschied zwischen den Pasten $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ und $C_3S_{\text{monoklin}}C_3ASF$ zu erkennen (siehe Abbildung 7.24). Um dieses Ergebnis genauer zu analysieren wurden weitere kalorimetrische Messungen durchgeführt. Eine Mischung nur mit Aluminat inklusive Gips und einem $w/f = 0,53$ simuliert den Einfluss des in der Paste mit Silikastaub erhöhten w/b -Wertes. Eine weitere verdeutlicht durch die erhöhte Zugabemenge an Silikastaub dessen Wirkung. Die Resultate der zusätzlichen Messungen bestätigen auch in der eigentlich relevanten Mischung einen beschleunigenden Einfluss des Silikastaubes. Dieser fällt lediglich geringer aus und kompensiert bei der gewählten Zusammensetzung die Verzögerung durch den höheren w/b -Wert. Der Vergleich der Mischung mit und ohne Zugabe von Tricalciumaluminat und Gips stimmt den Ausführungen in Kapitel 3.3.4 Abschnitt *Mischungsverhältnis von den Klinkerphasen $C_3S/Alit$ und C_3A zu Sulfat* (Seite 26 ff.) zufolge mit der Literatur überein und zeigt die nach Kapitel 5.3 erwarteten Auswirkungen des Sulfats auf das Hydratationsverhalten der Paste. Der Beginn der Wachstumsphase setzt wegen des geringen Aluminiumgehaltes des monoklinen C_3S leicht verzögert ein. Ein Aluminat-Peak (Umwandlung Ettringit in Monosulfat) ist bis 30 Stunden der Hydratation nicht zu erkennen. Eine Überlagerung durch die Hauptreaktion des Tricalciumsilikats ist unwahrscheinlich, da nach der Literatur (zum Beispiel [76]) bei Verwendung von Monophasen-Partikeln der Peak scharf und ausgeprägt sein müsste. Demnach liegt in den hier untersuchten C_3S - C_3A -Gips-Systemen eine ausreichende Sulfatdosierung vor.

Die Wasserbindung in den Mischungen mit Aluminat setzt etwas früher ein, die Wärmeentwicklung jedoch erst später als die der Paste aus reinem monoklinem Tricalciumsilikat. In logischer Konsequenz ist der in Abbildung 7.25 dargestellte Vergleich der normalisierten Gesamtwärme und Wasserbindung erwartungsgemäß. Wird dieses Ergebnis dem der Zementpasten gegenübergestellt (Abbildung 7.9, Seite 76), zeigt sich die Annäherung der Mischungen an ein zementäres System.

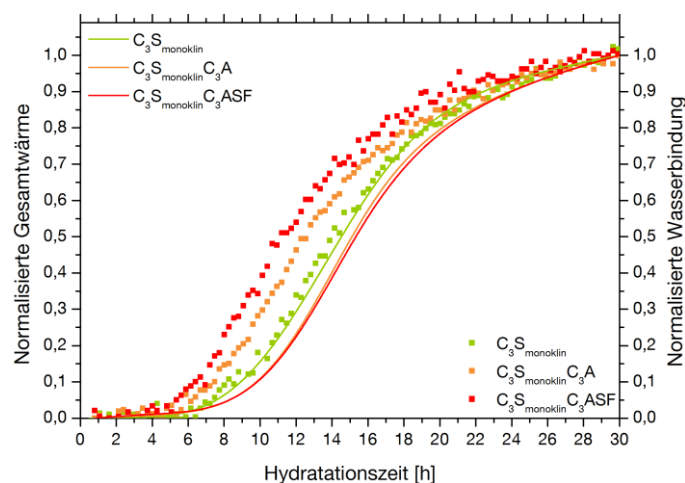


Abbildung 7.25: Vergleich der auf die Werte nach 30 Stunden der Hydratation bezogenen Ergebnisse aus der Neutronenstreuung und Wärmeflusskalorimetrie des monoklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Tricalciumaluminat (inkl. Gips) und Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

8 Diskussion der Ergebnisse

8.1 Allgemein

Zum besseren Verständnis und einer leichteren Nachvollziehbarkeit wird die folgende Diskussion der im vorherigen Kapitel präsentierten Ergebnisse in verschiedene Bereiche aufgeteilt. Zum einen nach Mischungen, zum anderen in Zeitsegmente der Hydratation. So werden zunächst die Ergebnisse der Paste aus triklinem Tricalciumsilikat diskutiert, anschließend die Einflüsse von Zusatzstoffen, Kristallmodifikation und Zugabe anderer Klinkerphasen. Die Festlegung der Zeitsegmente basiert auf charakteristischen Punkten in den Messdaten. Am Ende jedes Zeitsegmentes/jeder Mischung wird eine Kurzzusammenfassung der Hauptergebnisse des Abschnittes gegeben (siehe Seiten 103, 111, 113, 121, 130 und 141).

8.2 Hydratation des triklinen Tricalciumsilikats

0 bis 3 Stunden

Wie allgemein bekannt ist, beinhalten die Klinkerminerale in den einzelnen Partikeln in Folge des Herstellungsprozesses Kristallfehler und Unregelmäßigkeiten. Des Weiteren haben sie Mahlstaub anhaften, welcher bei Kontakt mit dem Anmachwasser sofort in Lösung geht. Die Lösungsgeschwindigkeit des Tricalciumsilikats ist bestimmt von der Sättigung der Lösung gegenüber C_3S beziehungsweise von dem Ionenaktivitätsprodukt (IAP) der in der Lösung vorliegenden gelösten Ionen (Ca^{2+} , $H_{4-x}SiO_4^{x-}$ und OH^-). Erreicht der natürliche Logarithmus des Ionenaktivitätsproduktes ($\ln(IAP)$) den Sättigungswert der Lösung gegenüber C_3S ($\ln(IAP) = -50,7$ [83]), kommt die Lösungsreaktion des Tricalciumsilikats zum Stillstand, sofern das gelöste C_3S nicht durch die Bildung einer anderen Phase aus der Lösung entfernt wird. Zumindest bis zum Erreichen der Sättigung erfolgt das Lösen des C_3S stöchiometrisch, wie zum Beispiel Nicoleau et al. [83] in ihren Untersuchungen zum Lösungsverhalten feststellen konnten. Des Weiteren haben Nicoleau et al. in derselben Arbeit mit zunehmendem Ionenaktivitätsprodukt eine s-förmige Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit festgestellt. Anhand dieses Verlaufes haben sie für ein triklines Tricalciumsilikat drei kinetische Bereiche festgelegt:

- ▣ geringe Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit für $\ln(IAP) < -74$
- ▣ deutliche Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit für $-74 < \ln(IAP) < -63$
- ▣ geringe Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit für $-63 < \ln(IAP) < -50,7$

Die mittlere Lösungsgeschwindigkeit in den drei Bereichen liegt bei circa 110, 55 und 5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$. Mit diesem Zusammenhang von Ionenaktivitätsprodukt und Lösungsgeschwindigkeit kann der Zeitpunkt des Erreichens der Sättigung der Lösung gegenüber C_3S für die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Paste aus triklinem C_3S abgeschätzt werden. Nach bereits 146 ms ist die Sättigung durch Lösen von 1,54 mmol C_3S pro Liter Lösung erreicht (siehe Anhang A.4.3). Die entsprechenden Lösungskonzentrationen von Calcium (4,62 mmol/l) und Silizium (1,54 mmol/l) liegen nach Gartner und Jennings [169] im Bereich einer Sättigung der Lösung gegenüber C-S-H. Das weitere Lösungsverhalten von Tricalciumsilikat ab Erreichen der Sättigung wird in der Literatur uneinheitlich beschrieben. Es finden sich Meinungen über ein weiterhin kongruentes

Lösen bei gleichzeitiger Bildung von C-S-H, bis hin zu der Bildung von calciumarmen Schichten auf der Oberfläche des C_3S , sprich ein selektives Freisetzen von Calcium und/oder eine Phasenumwandlung der Oberflächenschicht. So gilt es zu klären, in welcher Art und Weise triklines Tricalciumsilikat im weiteren Verlauf der Reaktion gelöst wird.

Kongruent (I): In diesem Fall gingen nach wie vor Calcium und Silizium in ihrem stöchiometrischen Verhältnis von 3:1 in Lösung. Da aber die Lösung bereits gegenüber Tricalciumsilikat gesättigt ist, muss dabei mindestens eine calcium- und siliziumhaltige Phase ausfallen. Der Gehalt der Paste an chemisch gebundenem Wasser(stoff) (Abbildung 7.10) nach 15 Minuten spricht ebenfalls für die Bildung einer neuen Phase. Neutronen werden nur elastisch gebeugt, wenn der streuende Wasserstoff keine, beziehungsweise wenige, Bewegungsmöglichkeiten hat. Da dies bei $H_{4-x}SiO_4^x$ in Lösung nicht der Fall ist, zählen dessen Wasserstoffkerne zu dem freien Wasser. Aus den Ergebnissen der Röntgenbeugungs-Analyse (siehe Anhang Tabelle A.1, Seite 172) geht nach einer Stunde Hydratation ein amorpher Anteil der Paste von 3,7 M.-% hervor. Generell ist die Quantifizierung des amorphen Anteils über Röntgenbeugungs-Analyse schwierig und hat für den genannten Wert einen Fehlerbereich von circa ± 2 M.-%. Wegen der guten Übereinstimmung der bestimmten amorphen Gehalte der verschiedenen in der Arbeit gemessenen Pasten, werden für die weitere Diskussion, die jeweils ermittelten Werte verwendet. Sollte der für die Paste aus triklinem C_3S ermittelte amorphe Anteil von 3,7 M.-% auf vollkommen gelöstes Tricalciumsilikat zurückzuführen sein, würde der Siliziumgehalt im Anmachwasser um die 0,4 mol/l betragen. Nach dem in [169] gegebenen Phasendiagramm für SiO_2 und CaO in wässrigen Systemen müsste (unter anderem) eine nicht unerhebliche Menge an C-S-H ausgefallen sein. Denn die Siliziumkonzentration ist bei den zu erwartenden Calciumgehalten einer kongruenten Lösung deutlich höher als die Sättigung gegenüber C-S-H. Gleiches gilt bereits für die untere Grenze des Fehlerbereiches mit einer Siliziumkonzentration von circa 0,2 mol/l.

In den Ergebnissen der Kernspinresonanz der vorliegenden Arbeit zeigen sich in diesem Zeitabschnitt keine Polysilikate (Q^1 und Q^2). Wegen der relativ hohen Anzahl an Scans und dem daraus resultierenden sehr guten Signal-Rausch-Verhältnis ergibt sich für Messungen ein Fehler, beziehungsweise eine Nachweisgrenze, der einzelnen Koordinationen von weniger als 1 % des Gesamtsiliziums. Somit dürfte das gefällte C-S-H lediglich oder zumindest hauptsächlich monomere (Q^0) Silikat-Tetraeder beinhalten. Von 79 M.-% einer amorphen Phase aus rein monomeren Silikat-Tetraedern während der frühen Hydratation berichten Bellmann et al. [165]. Die von ihnen festgestellte minimal niedrigere Intensität zweier Teilsignale in den NMR-Spektren hydratisierter Nanopartikel wäre wegen des deutlich geringeren Umsatzes an Tricalciumsilikat (3,7 anstelle von 79 M.-%) in den hier analysierten Proben nicht zu erkennen. Bekannte Calciumsilikathydrate mit monomeren Silikat-Tetraedern sind zum Beispiel Afwillit oder α -Dicalciumsilikathydrat. Deren kristalline Form bildet sich jedoch nur bei erhöhten Temperaturen, die während der Hydratationsreaktion nicht erreicht werden. Ob die vorliegenden Bedingungen ausreichend sind für die Bildung einer amorphen Form, ist ungewiss. Jedenfalls beginnt der klassischen Kristallisation nach ein Wachstum an Kristallisationskeimen und wird dort verstärkt fortgeführt. Zudem ist eine prinzipielle Abhängigkeit der Kristallisation von der Reaktionsgeschwindigkeit bekannt und sehr schnelle Reaktionen (wie im hier diskutierten Fall) führen eher zur Bildung von vielen kleinen Kristallen. Die Feinheit der Partikel könnte der Grund sein, warum diese Phase röntgenamorph ist. Unabhängig von der Struktur oder Größe der Kristalle muss die gebildete Phase die mit Neutronenstreuung bestimmte Menge Wasser physikalisch binden. Die Oberfläche der Partikel spielt dabei keine Rolle. Würde das an freien

Partikeloberflächen adsorbierte Wasser als physikalisch gebunden erfasst werden, müsste in der ersten QENS-Messung (0 % der gesamten Wassermenge, Tabelle 7.3, Seite 77) zumindest das auf der Oberfläche des Tricalciumsilikats ($0,74 \text{ m}^2/\text{g}$) physikalisch gebundene Wasser (entspräche circa 0,8 % der gesamten Wassermenge) gemessen werden. Dieser Wert liegt zwar noch im Fehlerbereich, jedoch wird auch bei der Mischung mit Silikastaub und triklinem C_3S in der ersten Messung kein physikalisch gebundenes Wasser nachgewiesen (vergleiche Tabelle 7.3, Seite 77). Bei der dort zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche ($2,21 \text{ m}^2/\text{g}$) müssten bereits 2,4 % des gesamten Wassers als physikalisch gebunden gemessen werden. Somit wird Wasser auf Partikeloberflächen mit den hier angewendeten Auswerteeinstellungen, wie erwartet, nicht als physikalisch gebunden erfasst. Auch Thomas et al. [64] schreiben die in ihrer Arbeit bei vergleichbaren Halbwertsbreiten Γ_p gemessenen Gehalte an physikalisch gebundenem Wasser dem nanometrischen Porensystem des entstehenden C-S-H zu und nicht den Partikeloberflächen (vergleiche Kapitel 3.3.5). Folglich müsste sich durch die Bildung der zuvor diskutierten Phase ein gewisses Porenvolumen entwickelt haben, dem eine physikalische Wasserbindung im beobachteten Umfang zugeordnet werden kann.

Mit dem in Tabelle 7.3 nach einer Stunde Hydratation gegebenen Menge an physikalisch gebundenem Wasser und der Dichte von Wasser errechnet sich ein notwendiger Porenraum von $0,038 \text{ cm}^3$ pro Gramm Feststoff in der Paste. Hochgerechnet auf die Menge an amorpher Phase, ergibt sich ein mindestens notwendiges spezifisches Porenvolumen von circa 1 cm^3 pro Gramm amorphe Phase. Dies entspricht dem Mindestwert, denn sollte der Porendurchmesser größer als 10 nm sein, ist wegen der maximalen Reichweite der physikalischen Wechselwirkung zwischen Wasser und Oberfläche von bis zu 5 nm (siehe Kapitel 3.3.2) ein entsprechend größeres Porenvolumen notwendig. Wegen der nicht vorhandenen Polymerisation der Silikate zu diesem Zeitpunkt ist Zwischenschichtwasser in den einzelnen Kristalliten nicht zu erwarten. Zudem spricht die Bildung vieler einzelner Kristallite gegen die Ausbildung eines Porensystems im klassischen Verständnis. Somit müssten die Kristallite sehr klein und stark agglomeriert sein, um in den Zwickeln zwischen den Kristalliten Wasser physikalisch binden zu können. Ob dabei ein ausreichendes Volumen in den Zwickeln entstehen würde, kann bezweifelt werden. Außerdem müssten in elektronenmikroskopischen Aufnahmen großflächige Inseln oder eine Vielzahl deutlich sichtbarer Agglomerationen zu erkennen sein. Davon wird in der Literatur jedoch nicht berichtet (vergleiche beispielsweise [109]). Zudem stehen die oftmals beobachteten vereinzelt frühen Bildungen von C-S-H-Kristallen, welche jedoch auf Grund der geringen Anzahl nicht den geforderten Porenraum bereitstellen können, im Widerspruch zu einem solchen Verhalten.

Inkongruent/Selektiv (II): Auf Grund der Kristallstruktur und Stöchiometrie ist es nicht möglich, Silizium selektiv aus C_3S herauszulösen. Bei diesem Lösungsmechanismus würde somit verstärkt/ausschließlich Calcium aus der Struktur gelöst werden. Dies kann die kontinuierliche Zunahme der Calciumkonzentration bei gleichzeitig konstanter Siliziumkonzentration in der Lösung (vergleiche Kapitel 3.3.4 Abschnitt *Wasser-Bindemittel-Verhältnis*, Seite 19 f., und [116, 232]) während der fortschreitenden Reaktion erklären, ohne die zuvor in Fall (I) beschriebene notwendige Fällung großer Mengen einer zusätzlichen Phase. Triebkraft für das inkongruente/selektive Lösen des Calciums aus dem Tricalciumsilikat könnte die noch deutliche Untersättigung des Wassers gegenüber Calcium sein. Bei Erreichen der Sättigung der Lösung gegenüber C_3S beträgt die Calciumkonzentration, wie am Anfang des Kapitels geschildert, knapp 5 mmol/l . Die Sättigung gegenüber Portlandit wird jedoch erst ab einem Gehalt der Lösung von circa 23 mmol/l erreicht. Wegen der unterschiedlichen Bindungslängen/-stärken innerhalb des

triklinen Kristallsystems des Tricalciumsilikats ist für den selektiven Lösungsprozess eine Vorzugsrichtung denkbar. Bei genauer Betrachtung der Kristallstruktur finden sich Bereiche, in denen -Ca-O-Ca-O-Ca- Abfolgen zu finden sind (siehe Abbildung 8.1). Hier könnte Calcium, ohne zwangsweise Silizium in Lösung zu bringen, herausgelöst werden. In Folge der oktaedrischen Koordination des Calciums bleiben ungesättigte Bindungspartner in der Struktur zurück. Diese freien Bindungen werden mit Protonen aus dem Anmachwasser gesättigt. Ein bevorzugtes Lösen von Calcium beziehungsweise Magnesium und ein Proton-Metallion-Austausch sind als wichtige Schritte während des Lösens anderer vergleichbarer silikatischer Mineralien bekannt [233].

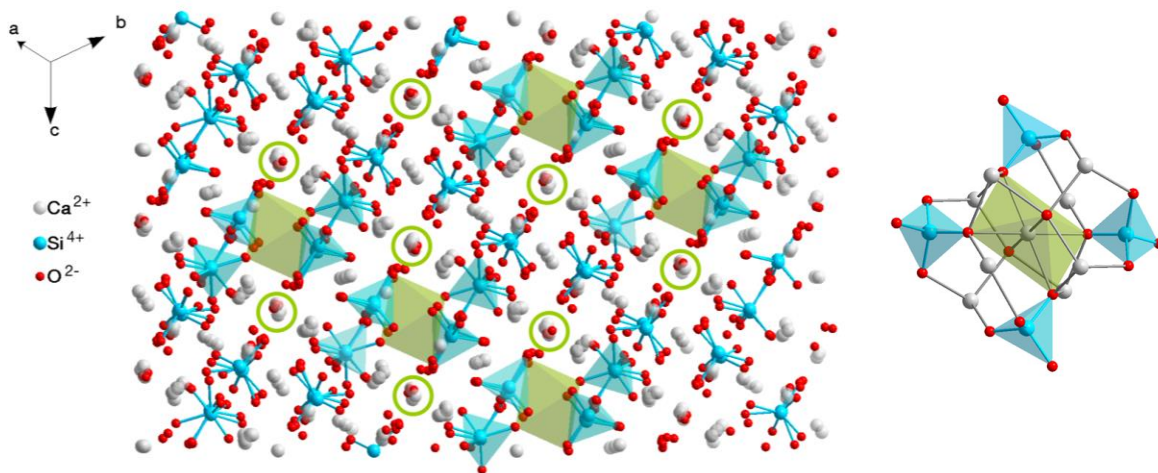


Abbildung 8.1: links: Struktur von triklinem Tricalciumsilikat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ca-O-Bindungen transparent. Kreise symbolisieren mögliche Stellen des bevorzugten/selektiven Lösens von Calcium. Polyeder heben einen Strukturbaustein des triklinen Tricalciumsilikats hervor. Rechts: reduzierte Darstellung des Strukturbausteins in abweichender Orientierung

Des Weiteren sind nach Versuchen von Ramachandran und Sereda [234] mit C_3S und Silbernitrat 27 % des in Tricalciumsilikat enthaltenen Calciums deutlich reaktiver als die restlichen 73 %. Wodurch die höhere Reaktivität eines Teils des Calciums bedingt ist, wird nicht beschrieben. Denkbar ist ein Zusammenhang mit den unterschiedlichen Bindungslängen/-stärken des Calciums im C_3S -Kristallgitter. Sollten diese 27 % reaktiveres Calcium selektiv aus dem C_3S gelöst werden, entspräche dies einem C/S-Verhältnis der verbleibenden Struktur von 2,2. Aus der Literatur [162, 165, 174, 235] ist während der frühen Hydratation eine Reduzierung des C/S-Verhältnisses an der Oberfläche des Tricalciumsilikats auf vergleichbare Werte bekannt. Die Autoren begründen die Reduzierung durch die Bildung einer hydratisierten Schicht beziehungsweise explizit mit einem Proton-Calcium-Austausch [235]. Das angelöste Tricalciumsilikat ($C_{3-x}S$) würde in der Kernspinresonanz ein beinahe unverändertes Signal liefern, da nach wie vor monomere Silikat-Tetraeder in einem kaum veränderten Umfeld vorliegen. Der Austausch eines Calcium- mit einem Wasserstoffatom würde wegen der minimal abweichenden Abschirmung und somit Signalverschiebung lediglich zu einer geringen Verbreiterung des Signals führen. Wegen des unterbrochenen/geänderten Kristallgitters würde diese Schicht in der Röntgendiffraktometrie vermutlich jedoch amorph erscheinen. Die Menge an reagiertem C_3S nach einer Stunde Hydratation entspricht dem ermittelten amorphen Anteil ($C_{3-x}S$) zuzüglich des, als Portlandit erfassten, herausgelösten Calciumoxids (in Summe 4,4 M.-%). Da es sich um ein Reinstoffsystem handelt ist dies gleichbedeutend mit 4,4 Vol.-% der Ausgangsmenge an C_3S . Mit diesem Ergebnis der Röntgendiffraktometrie kann unter Verwendung der Partikelgrößenverteilung aus der Lasergranulometrie, die Schichtdicke des reagierten Tricalciumsilikats abgeschätzt werden.

Angenommen sämtliche gemessenen Partikelgrößen liegen als kugelförmige Partikel vor und die reagierte Schicht verteilt sich homogen über alle Partikel, ergibt sich eine Schichtdicke des umgewandelten C_3S von ungefähr 40 nm. Wasser beziehungsweise Protonen müssen somit mindestens bis in diese Tiefe vorgedrungen sein. Verglichen mit der Literatur [124, 125] ist eine solche Eindringtiefe des Wassers durchaus realistisch. In der zuletzt genannten Arbeit haben Schweitzer et al. an einem gepressten Pellet aus triklinem C_3S nach 30 Minuten Hydratation bei 20 °C Protonen bis in eine Tiefe von 200 nm nachweisen können. Auch sie erklären dieses Verhalten mitunter durch die Bildung einer calciumarmen Schicht (calcium-leached zone) an der Oberfläche des Tricalciumsilikats. Die Abweichung zu der zuvor abgeschätzten Eindringtiefe von 40 nm kann durch die Annahme kugelförmiger Partikel und einer homogenen Verteilung der Schicht über die Partikel bedingt sein. Zudem ist in den Analysen von Schweitzer et al. durch Hydratation der Pellets in einem Wasserbad ein höherer w/b-Wert bei gleichzeitig geringerer Kontaktfläche zwischen Wasser und C_3S anzunehmen und somit ein fortgeschrittener Lösungsprozess wahrscheinlich. Die unterschiedliche Beschaffenheit der Probekörper (C_3S -Pulver/gepresster C_3S -Pellet) kann ebenfalls einen Einfluss haben.

Auch die von Bellmann et al. [165] gemessenen 79 % umgewandeltes C_3S können über einen solchen Lösungsmechanismus erklärt werden. Durch den Einsatz von Nanopartikeln (mittlere Korngröße 88 nm) liegt bei ihnen ein sehr großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis vor, somit ist auch der Anteil an beeinträchtigtem Volumen nach nur 5 Minuten Hydratation sehr groß.

Bei der Bildung einer solchen calciumarmen Schicht werden große Mengen an Calcium freigesetzt. Bezogen auf das von Bellmann et al. [165] nach fünf Minuten Hydratation genannte C/S-Verhältnis der Oberfläche von 2,5, entspricht dies, mit der nach einer Stunde Hydratation vorliegenden Menge an reagiertem C_3S (4,4 M.-%), anhand der Molgewichte einem Anteil von 0,6 M.-% Calciumoxid. Dieser Wert passt gut zu dem mittels Röntgenbeugung ermittelten Gehalt an Calciumoxid in Portlandit (0,7 M.-%, siehe Anhang Tabelle A.1, Seite 172). Jedoch ist dieses C/S-Verhältnis vermutlich zu hoch für den Zustand nach einer Stunde Hydratation. Zu diesem Zeitpunkt sollte es bei ungefähr C/S = 2,1 liegen [174, 235]. Für eine Reduzierung des C/S-Verhältnisses von 3 auf 2,1 errechnet sich eine freigesetzte Menge von circa 1,0 M.-% Calciumoxid. Diese Menge entspricht zwar im Rahmen des Fehlers dem ermittelten Gehalt an Calciumoxid in Form von Portlandit, ist jedoch mit Röntgenbeugung relativ schlecht nachweisbar. Auch in der Literatur ist bei diesen Hydratationszeiten eine Bildung in dieser Größenordnung nicht erwähnt. Natürlich könnte der Portlandit auch amorph ausgefallen sein, sei es während der Reaktion oder der Probenvorbereitung. In stichprobenartigen thermogravimetrischen Messungen lassen sich passende Massenverluste bei der für die Portlanditzersetzung entsprechenden Temperatur feststellen. Die Messungen bestätigen somit die mittels Röntgenbeugung gemessenen Gehalte. Der Einfluss des Propan-2-ol beeinträchtigt diese Feststellung nicht, da nach Abbildung 7.1 eher eine Überbestimmung zu erwarten wäre. Die Bestätigung klärt aber noch nicht, ob die Bildung in der Paste stattgefunden hat oder durch die Probenvorbereitung hervorgerufen wurde. Die 1,0 M.-% Calciumoxid entsprächen, bezogen auf die ursprüngliche Menge an Anmachwasser in der Paste, einer Calciumkonzentration von 0,37 mol/l. Dieser Gehalt liegt deutlich über der Sättigung der Lösung gegenüber Portlandit. Eine Übersättigung der Lösung im Laufe der Hydratation gegenüber Portlandit ist nur bis zu Gehalten von circa 40 mmol/l bekannt [85, 116]. Das Kriterium für eine Fällung wäre damit erfüllt. Die Literaturwerte zu Calciumgehalten nach solch kurzen Reaktionszeiten (zum Beispiel nach 1 h 12 mmol/l in [116]) und der Verlauf von Leitfähigkeitsmessungen widersprechen jedoch einer Fällung. Die Bildung eines

Calciumsilikathydrats ist in dem hier diskutierten Fall des selektiven CalciumlöSENS nicht möglich, da hierfür das Silizium in der Lösung fehlt. Das Calcium muss in diesem Fall folglich am Übergang in die Lösung gehindert sein. Dabei spielt die Oberflächenladung des Tricalciumsilikats eine entscheidende Rolle. Ein Teil des freigesetzten Calciums ist in der Sternschicht um die Partikel adsorbiert und führt zu der bekannten Änderung der Oberflächenladung beziehungsweise des Zetapotenzials [227, 232]. Möglicherweise werden auch die Calciumionen aus der diffusen Schicht in einer Lösungsanalytik nicht mit erfasst. Genau dieses Calcium würde aber während der Trocknung mit Propan-2-ol als Portlandit ausfallen und könnte die in der Röntgenbeugung und Thermogravimetrie gemessenen Gehalte erklären. Die Calciumionen in der Sternschicht sind zu stark adsorbiert und verbleiben dort auch nach der Trocknung. Da der Alkohol ebenfalls stark an der Oberfläche adsorbiert [201], ersetzt er eventuell teilweise die Funktion des Wassers und lässt dadurch einen Teil der diffusen Schicht um die Partikel bestehen.

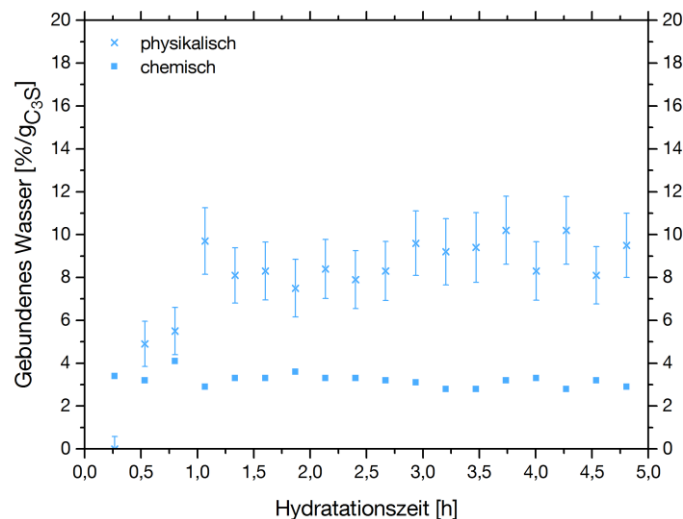


Abbildung 8.2: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser pro Gramm C_3S aus der QENS-Messung der ersten fünf Stunden der Hydratation des triklinen Tricalciumsilikats bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ und $w/f = 0,48$

In den QENS-Ergebnissen des ersten Messzeitpunktes (15 min) hat das chemisch gebundene Wasser bereits einen Wert erreicht, der im weiteren Verlauf zunächst beibehalten wird (siehe Abbildung 8.2). Hingegen setzt die Bildung von physikalisch gebundenem Wasser erst zwischen der ersten und zweiten Messung ein und erstreckt sich bis circa 1,25 Stunden. Diese verzögerte Bildung des physikalisch gebundenen Wassers kann für Fall (I), basierend auf den durchgeführten Messungen, nicht erklärt werden. Hierzu müsste zum ersten Messzeitpunkt der Neutronenstreuung die gesamte Menge an amorpher Zwischenphase gebildet worden sein, jedoch noch keine Agglomeration der C-S-H-Partikel oder Porenbildung stattgefunden haben. Zusammen mit den bereits beschriebenen Widersprüchen und Konflikten wird wegen dieses Ergebnisses der kongruente Lösungsmechanismus (I) für das Reaktionsverhalten nach Erreichen der Sättigung der Lösung gegenüber C_3S als unwahrscheinlich angesehen und für die weitere Diskussion nicht mehr berücksichtigt.

Bei Fall (II) kann die Reduzierung des C/S-Verhältnisses nach 15 Minuten Hydratationszeit abgeschlossen sein und anschließend auf diesem Wert verbleiben, wie Thomassin et al. [235] an einer Paste aus C_3S mit einem w/b-Wert von 0,5 festgestellt haben. Auch der zu Beginn schnelle Anstieg der Calciumkonzentration in dem Anmachwasser flacht in diesem Zeitfenster ab (vergleiche zum Beispiel [116]). Zusätzlich stimmt dieser Zeitpunkt gut mit dem Ende des ersten Peaks in der Wärmeflusskalorimetrie überein (siehe Abbildung 7.13). Die zuvor diskutierte

verstärkte/selektive Freisetzung von Calcium (Proton-Calcium-Austausch) scheint somit nach 15 Minuten abgeschlossen zu sein. Dies erklärt warum die Menge an chemisch gebundenem Wasser in den ersten Messungen relativ konstant verläuft. Um nach 15 Minuten eine Tiefe von 40 nm (zuvor abgeschätzte Schichtdicke) zu erreichen, müssen sich die Protonen mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} von circa $10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ bewegen. Dieser ist verglichen mit dem Diffusionskoeffizienten von Wasser in Wasser ($D_0 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) und Wasser in C-S-H ($D \approx 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) sehr klein, stimmt jedoch gut mit dem Diffusionskoeffizienten von circa $2 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ für die von Schweitzer et al. [125] gemessene Eindringtiefe der Protonen von 200 nm nach 30 Minuten überein. Dies spricht für eine sehr geringe Porosität der Struktur und erklärt das nicht vorhandene, beziehungsweise in nicht nachweisbarer Menge vorhandene, physikalisch gebundene Wasser nach 15 Minuten Hydratation.

Durch den erheblichen Calciumverlust in der Struktur und die Anwesenheit von Wasser wandelt sich diese Struktur im weiteren Verlauf möglicherweise in eine Art calciumhaltiges Silikagel um, wird poröser und nimmt Wasser auf. Durch die immer noch vorliegende räumliche Enge wird dieses Wasser als physikalisch gebunden erfasst und dessen Signal nimmt entsprechend zu. Auch Schweitzer et al. [125] begründen ihre Messdaten mit einem schichtweisen Aufbau der anhydratisierten C_3S -Oberfläche während der Induktionsphase, wobei sich die calciumarme Schicht in ein Silikagel umwandelt. Inwieweit dabei weiteres Calcium an die Lösung abgegeben wird, kann anhand der vorliegenden Messdaten nicht geklärt werden. Da sich das gemessene C/S-Verhältnis [125] nur noch geringfügig senkt, sind keine großen Mengen an zusätzlich freigesetztem Calcium zu erwarten. Insgesamt ist jedoch ein eher fließender Übergang zwischen dem Proton-Calcium-Austausch und der Strukturumwandlung wahrscheinlich.

Ein möglicher Grund für die reduzierte Löslichkeit, respektive das Ende des bevorzugten/selektiven Lösens von Calcium, kann unterschiedlichster Natur sein. Die erfolgte Umladung der Partikeloberfläche führt zu einer Abstoßung der positiv geladenen Calciumionen aus dem Inneren [173] oder die Phasenumwandlung verhindert/erschwert ein weiteres Lösen von Calcium. Weitere plausible Möglichkeiten sind die starke lokale Übersättigung an den Partikeln oder die gesunkene Untersättigung der Lösung gegenüber Calcium. Solch ein sättigungsabhängiger Wechsel wird ebenfalls in [109] diskutiert. Für eine Änderung des Mechanismus spricht auch die in [232] gemessene erneute Umkehr des Zetapotenzials. Um einen solchen Effekt hervorzurufen, müssen sich die Oberflächenverhältnisse oder die Phasen an der Oberfläche ändern.

Welcher der genannten Punkte maßgeblich für das Ende des selektiven Lösens von Calcium ist und/oder ob ein Zusammenspiel beider Faktoren verantwortlich ist, kann hier basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Unabhängig davon bewirken sie einen Wechsel des Lösungs- beziehungsweise Reaktionsmechanismus.

Für eine leichtere Nachvollziehbarkeit der weiteren Diskussion von Fall (II), ist der bisher diskutierte Zustand nach einer Stunde Hydratation in Abbildung 8.3 vereinfacht dargestellt.

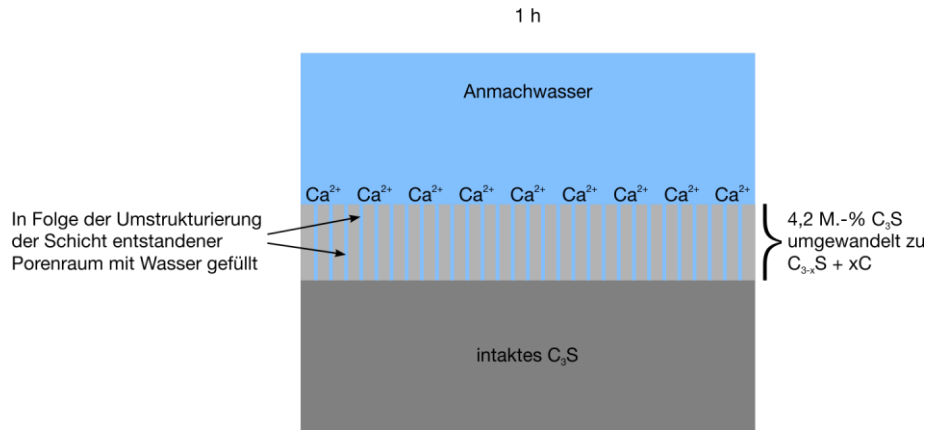


Abbildung 8.3: Vereinfachte Darstellung der durch das bevorzugte/selektive Freisetzen von Calcium und die Umstrukturierung der obersten Schicht entstandenen Oberflächenverhältnisse nach einer Stunde Hydratation

Verschiedene Möglichkeiten des weiteren Reaktionsverhaltens bis zum Ende der Induktionsphase sind denkbar. Der in Abbildung 8.1 vorgestellte Strukturbaustein findet sich auch als wesentliches Strukturmerkmal in den zu erwartenden Calciumsilikathydraten vom Typ Jennit und Tobermorit wieder, wie in Abbildung 8.4 veranschaulicht. Die C₃S-Struktur kann als eine Schichtung des Bausteins mit zwischengelagertem Calcium angesehen werden. Durch Herauslösen dieses Calciums ist eine direkte Reaktion zu C-S-H vor Ort denkbar. Auf diese Weise würde das System den „Umweg“ über die Lösung vermeiden. Jedoch müsste während dieser Strukturumwandlung wiederum Calcium selektiv freigesetzt werden, was nach vorangegangener Diskussion zu diesem Zeitpunkt nicht mehr stattfindet. Zusätzlich ist der beschriebene Mechanismus angesichts der elektronenmikroskopischen Aufnahmen in der Literatur [109, 127, 164, 236] unwahrscheinlich. Andernfalls wäre sofort eine flächendeckende Belegung mit C-S-H zu sehen und nicht nur eine exponierte Kristallbildung an vereinzelt Stellen und großflächigen Vertiefungen, gefolgt von einer allmählichen Überwucherung der Oberfläche.

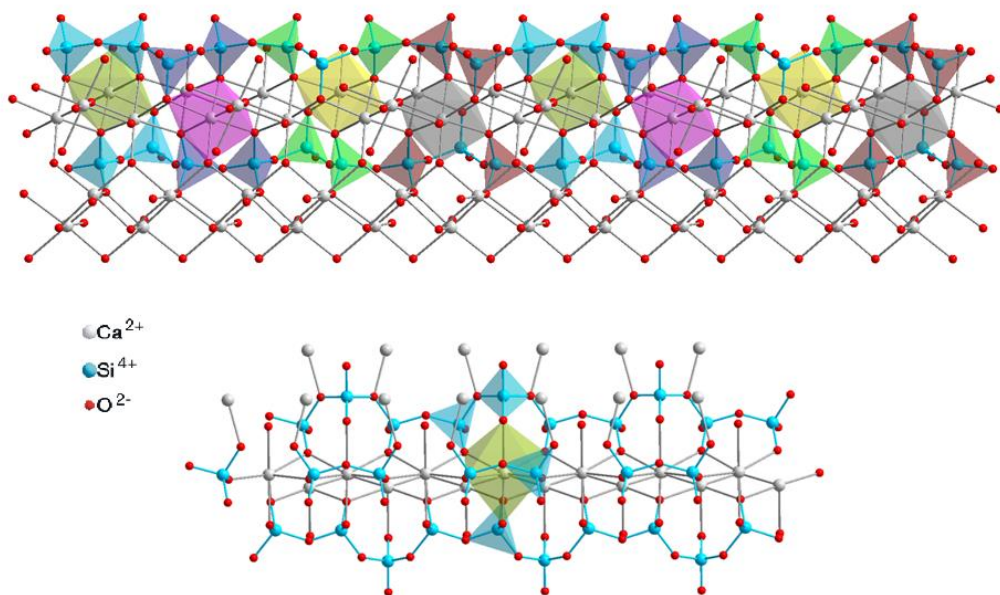


Abbildung 8.4: Strukturelle Ähnlichkeit des Bausteins aus Abbildung 8.1 mit Struktureinheiten von 9 Å Jennit (oben; dargestellt entlang der c-Achse) und 11 Å Tobermorit (unten)

Eine andere Möglichkeit ergibt sich aus dem Zusammenspiel des eingelagerten Wassers mit der Struktur und der Größe der Poren. Eine Zunahme der spezifischen Oberfläche wird im Allgemeinen mit der Bildung von Gel- und Kapillarporen in Verbindung gebracht. In Arbeiten mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung zur Messung der Änderung der spezifischen Oberfläche mit der Hydratationszeit (beispielsweise [185]) sind innerhalb der ersten Stunde keine auflösbaren Änderungen zu finden. Wegen des bei der Kleinwinkel-Neutronenstreuung proportionalen Verhältnisses von Porengröße zu $2\pi/Q$ müssen die hier beschriebenen Poren kleiner als Gelporen (Durchmesser wenige nm) sein, um nicht erfasst zu werden. Dann erzeugen sie in dem gewählten Q -Bereich wegen ihrer geringen Größe lediglich eine flache Streuung, welche als Untergrund der Messung erscheinen würde.

In Folge des in die kleinen Poren der Oberflächenschicht eingedrungenen physikalisch gebundenen Wassers bildet sich ein Spaltdruck aus. Nach Stockhausen [237] beträgt der Spaltdruck in Poren mit Radius kleiner 1 nm mehr als 20 MPa. Das System wird dem Spaltdruck in Richtung der Partikeloberfläche nachgeben (siehe Abbildung 8.5), da in diese Richtung der geringste Widerstand erfolgt. Der Spaltdruck kann somit eine Art „Aufquellen“ der Struktur bewirken, wie es von Silikagelen bekannt ist. Dadurch nimmt die Innere Energie dieses Teils der Struktur zu. Dies erhöht eventuell die Löslichkeit dieser Phase und des darin enthaltenen Siliziums.

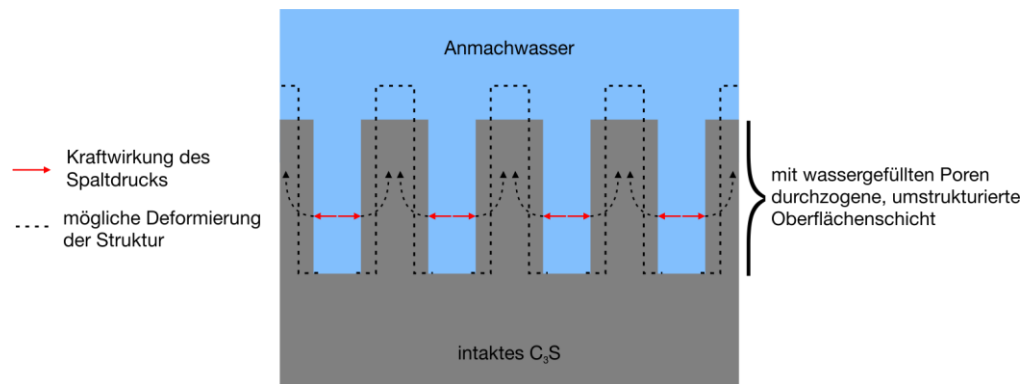


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung des Aufquellens der Oberflächenschicht als mögliche Folge des Spaltdrucks von mindestens 20 MPa durch das in den Poren befindliche Wasser.

In den von Suzuki et al. [232] veröffentlichten Ergebnissen erfolgt nach der Anfangsreaktion eine Abnahme des Zetapotenzials bis hin zu einer Umladung. Diese erreicht ihr Maximum (den gezeigten Kalorimetriedaten zufolge) am Ende der Induktionsphase. Sie begründen die Abnahme/Umladung mit der Bildung von C-S-H auf der Oberfläche des C_3S , liefern aber keinen Nachweis für dessen Existenz. In den NMR-Ergebnissen der vorliegenden Arbeit finden sich ebenfalls keine Hinweise auf entsprechende Mengen polymerisierten Siliziums in C-S-H (Nachweisgrenze 1 % des Gesamtsiliziums).

Um eine Abnahme/Umladung des Zetapotenzials der Partikel hervorzurufen, müssten als Folge des ablaufenden Reaktionsmechanismus zusätzliche negative Oberflächenladungen beziehungsweise negative Ladungsträger in der Sternschicht erzeugt werden. Ein solches Verhalten würde sich bei einem stufenweisen Abtrag der umgewandelten Oberflächenschicht ergeben. Dieser läuft zunächst über trichterförmige Vertiefungen und wird im weiteren Verlauf flächiger [109]. Literaturdaten (zum Beispiel in [85, 116], teilweise auch in [232]) deuten in diesem Zeitabschnitt nur auf eine geringe Freisetzung von Calcium in die Lösung hin (Plateaubildung). Das freiwerdende Calcium muss somit gebunden werden. In Abbildung 8.6 a ist die

Oberflächensituation am Ende des selektiven Lösungsprozesses dargestellt. Das nun einsetzende Lösen der Phase an der Oberfläche führt zur Freilegung von Silikationen. Wird an einer Stelle auf diese Weise eine oder mehrere Atomlagen abgetragen, liegen nicht nur an der neuen Spitze negative Ladungen vor, sondern auch an den nun freigelegten Flanken des umliegenden Bereichs (siehe Abbildung 8.6 b und c). Die vergrößerte Gesamtfläche erhöht die Anzahl negativer Ladungen. Deren Ausgleich erfolgt mit dem Großteil der zuvor freigesetzten Calciumionen. In Folge der hohen Calciumkonzentration in der elektrochemischen Doppelschicht ist dort auch von einer hohen Konzentration an Hydroxydionen auszugehen. Durch den entsprechend hohen pH-Wert liegen die gelösten Silikationen höchstwahrscheinlich als $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ vor und verbleiben wegen ihrer zweifach negativen Ladung direkt im Anschluss an die Sternschicht. Nach der Literaturlauswertung von Lowke [238] liegt die Scherebene und somit auch das gemessene Zetapotenzial (zumindest für elektroakustische Messmethoden) an der Grenze zur diffusen Schicht. Eben in jenem Bereich, wo sich die negativen Silikationen anreichern. Die zunehmende Freisetzung von $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ verringert das gemessene Zetapotenzial somit fortlaufend (Abbildung 8.6 b und c). So könnte die von Suzuki et al. [232] gemessene Abnahme/Umladung des Zetapotenzials ohne eine sofort einsetzende Abgabe sehr großer Mengen adsorbierten Calciums an die Lösung, beziehungsweise ohne die Bildung von C-S-H, erklärt werden.

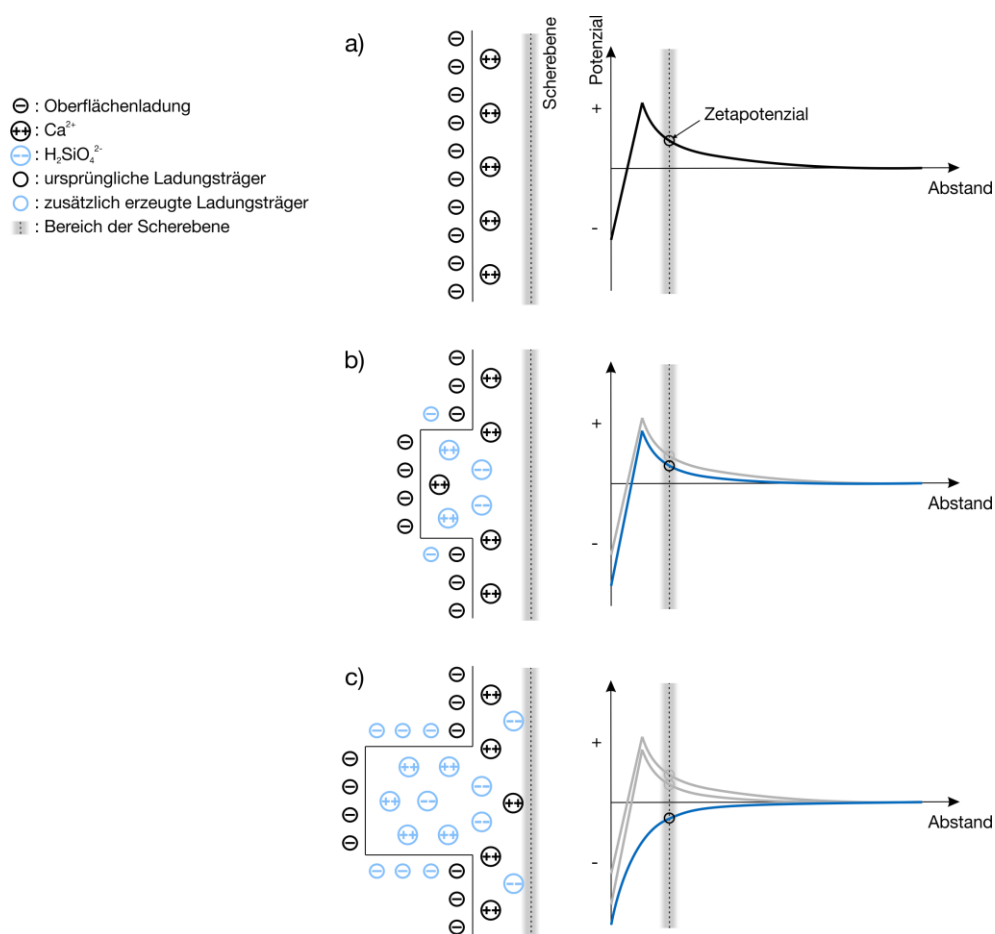


Abbildung 8.6: Vereinfachte Darstellung des möglichen Einflusses eines zunehmenden stufenweisen Abtrags, der aus dem bevorzugten/selektiven Lösen von Calcium entstandenen C_{3-x}S , auf das Zetapotenzial. a) Zustand nach Bildung des C_{3-x}S ; b) Änderung durch einsetzenden flächenartigen Abtrag der Silikate; c) fortgeschrittener Abtrag

Die maximale Abnahme des Zetapotenzials ist nach den von Suzuki et al. [232] gezeigten Messergebnissen am Ende der Induktionsphase erreicht. Die darauffolgende erneute Zunahme kann verschiedene Gründe haben. Zum einen wird durch die Fällung des C-S-H die Scherebene in

Abbildung 8.6 nach rechts verschoben und ist somit weiter von den negativen Ladungen entfernt. Zum anderen ändern sich die Eigenschaften der diffusen Schicht. Deren Ausdehnung ist proportional zur Debye-Länge und diese umgekehrt proportional zur Konzentration des Elektrolyten. Die in der Wachstumsphase beschleunigte Zunahme der Calciumkonzentration in der Lösung verringert dadurch stetig die Dicke der diffusen Schicht. Die enthaltenen positiven Calciumionen befinden sich näher an der Partikeloberfläche und haben stärkeren Einfluss auf das gemessene Zetapotenzial.

Für die anhand Abbildung 8.6 beschriebenen Vorgänge während der Induktionsphase ist die Bildung gelöster, hydratisierter Monosilikate ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) notwendig. Rodger et al. [239] haben mittels ^1H - ^{29}Si -CP-NMR (CP = cross polarisation, Kreuzpolarisation) bei der Hydratation eines Tricalciumsilikats nach einer Stunde Hydratation 0,5 % des Gesamtsiliziums als hydratisierte Monomere erfasst, können diesen jedoch keinen eindeutigen Entstehungsort zuweisen. Eigentlich müssten auch die Silikat-Tetraeder der umgewandelten Oberflächenschicht wegen der chemisorbierten Protonen (Proton-Calcium-Austausch) in ihren Ergebnissen als hydratisierte Monomere zu erkennen sein. Dann müsste, basierend auf der in der vorliegenden Arbeit nach einer Stunde erzielten Menge an Silizium in reagiertem C_3S (4,4 %), der von Rodger et al. gemessene Wert deutlich höher liegen als bei 0,5 %. Warum dies nicht der Fall ist, kann folgende Ursache haben:

Bei Kreuzpolarisations-Messungen ist ein wirkungsvoller Magnetisierungstransfer von Kern I (^1H) auf den Kern S (^{29}Si) notwendig. Die Effektivität der Kreuzpolarisierung ist maßgeblich von den Messbedingungen (Kontaktzeit, Hartmann-Hahn-Bedingung) und dem Material abhängig. So ist die Kreuzpolarisationsrate umgekehrt proportional zu der mindestens dritten (teilweise auch zur sechsten) Potenz des Abstandes zwischen dem anregenden Proton und dem angeregten Silizium [240]. Mit zunehmender Proton-Silizium-Distanz verringert sich folglich bei gleicher Kontaktzeit das Signal deutlich. In Silikat-Tetraedern mit einem kovalent gebundenen Proton beträgt der Abstand circa 0,2 nm. Rodger et al. [239] haben zur Bestimmung des optimalen Polarisationstransfers ein kristallines C-S-H (Afwillit; $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4][\text{SiO}_2(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) verwendet, welches eben solche Silikat-Tetraeder enthält. Bei dem hier diskutierten Proton-Calcium-Austausch teilen sich zwei Tetraeder ein chemisorbiertes Proton zum Ladungsausgleich (ein Calcium ist mit vier Tetraedern gebunden und hinterlässt somit vier halbe negative Ladungen). Für dieses Proton sind O-H-Abstände im Bereich von Van-der-Waals-Bindungen zu erwarten. Dadurch ist der Abstand zum Siliziumkern mit circa 0,3 nm deutlich größer. Des Weiteren können adsorptionstypische Platzwechselforgänge stattfinden. Diese beiden Punkte können die Ursache sein, warum in den zitierten [239] Kreuzpolarisationsmessungen das in der umgewandelten Oberflächenphase mit Protonen in Kontakt stehende Silizium nicht erscheint. Der Magnetisierungstransfer ist schlicht zu gering. Erst nach der Freisetzung dieser Silikate während der Induktionsphase werden diese, wegen der durch Umwandlung zu $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ erhöhten Kreuzpolarisationsrate (nun kovalent gebundene Protonen), erfasst. Die Daten könnten somit lediglich die Silikat-Tetraeder aus dem Anteil an vollständig in Wasser gelösten C_3S widerspiegeln, welche im Laufe der Hydratationsreaktion noch nicht als C-S-H ausgefallen sind ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ in Abbildung 8.6). Anders ist dies in den von Bellmann et al. [165] präsentierten Ergebnissen. Sie haben kein kristallines C-S-H mit hydratisierten Monosilikaten für die Bestimmung der optimalen Messbedingungen verwendet. Mittels eines sogenannten „inversion recovery“-Experimentes haben sie getestet, unter welchen Messbedingungen die höchste Signalintensität bei einer für fünf Minuten hydratisierten Probe erreicht wird. Wegen der enormen spezifischen Oberfläche ihres

Ausgangsmaterials ($21,8 \text{ m}^2/\text{g}$) ist die potenzielle Anzahl an Positionen für den Proton-Calcium-Austausch extrem hoch und mit ihr die Menge an Silikat-Tetraedern, die Protonen zum Ladungsausgleich chemisorbiert haben. Daher ist das Erreichen der höchsten Intensität hydratisierter Monosilikate bei den Messparametern wahrscheinlich, welche den optimalen Magnetisierungstransfer zwischen dieser Proton-Silikat-Tetraeder-Konstellation ermöglicht.

Nach den Ergebnissen von Rodger et al. liegen zum Ende der Induktionsphase circa 1,5 % des Gesamtsiliziums als hydratisierte Monomere vor. Obwohl ein zur vorliegenden Arbeit vergleichbarer w/z-Wert (0,5) bei gleicher Modifikation (triklin) untersucht wurde, ist die Induktionsphase in ihrer Arbeit deutlich kürzer. Dies kann unter anderem auf eine höhere spezifische Oberfläche zurückgeführt werden. Da größere Oberflächen mehr Silikat freigegeben können, ist der genannte Wert nicht unbedingt auf die hier diskutierten Vorgänge anzuwenden. Realistisch erscheint ein Gehalt um die 1,2 %. Dies entspricht dem Lösen von rund einem Viertel des amorphisierten Tricalciumsilikats. Die resultierenden Oberflächenverhältnisse sind in Abbildung 8.7 dargestellt.

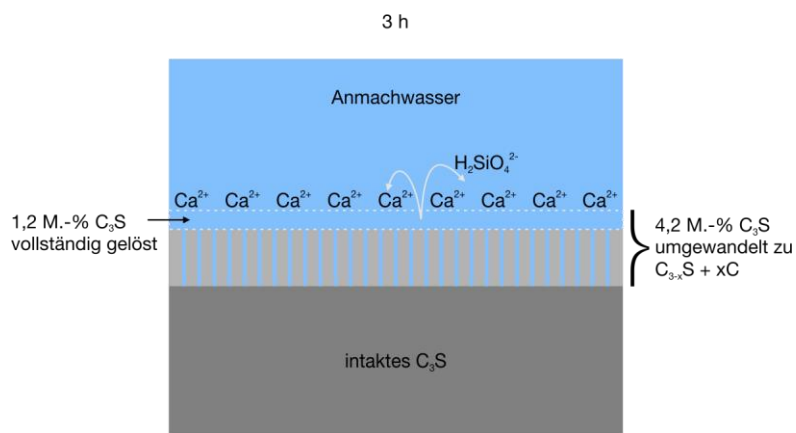


Abbildung 8.7: Vereinfachte Darstellung der nach drei Stunden Hydratation eingetretenen Veränderungen der nach einer Stunde Hydratation vorgelegenen Oberflächenverhältnisse (Abbildung 8.3)

In der Wärmeflusskalorimetrie (siehe Abbildung 7.13, Seite 80) ist nach dem ersten Peak bis eine Stunde nur eine geringe Wärmeflussrate zu verzeichnen. Da das Lösen der Silikate somit scheinbar nicht sofort in vollem Umfang einsetzt, ist für den stufenweisen Abtrag von einer notwendigen Aktivierung auszugehen. Die zu überwindende Energieschwelle ist dabei von verschiedenen Faktoren abhängig, unter anderem von der Bindungsstärke. Ein weiterer Faktor kann aus den Untersuchungen von Maycock et al. [27] oder von Fierens und Verhaegen [116, 241] gedeutet werden. Ihren Ergebnissen zu Folge haben unterschiedlich hergestellte Tricalciumsilikate (gleicher Modifikation und gleicher spezifischer Oberfläche) verschieden lange Phasen langsamer Reaktion. Diese ist kürzer, je schneller das C_3S im hohen Temperaturbereich gekühlt wurde. Sie führen dies auf die höhere Anzahl an in angeregten Zuständen befindlichen Elektronen zurück, welche im Zusammenhang mit der Defektanzahl steht und die ein Maß für die Innere Energie der Struktur ist. Somit beeinflusst die Innere Energie des Tricalciumsilikat, beziehungsweise zu diesem Zeitpunkt der Reaktion die Innere Energie der umgewandelten Oberflächenschicht, die für die Aktivierung der weiteren Reaktion zu überwindende Energiebarriere. In diesem Zwischenstadium der Hydratation sind nicht viele Energiequellen vorhanden. Es finden keine exothermen Prozesse statt, welche katalytisch in Form von Wärme eine für die Überwindung der Barriere ausreichende Energie liefern können. Somit muss eine Erhöhung der Inneren Energie erfolgen. Dies kann in Folge des eindringenden physikalisch gebundenen Wassers geschehen. Wie zuvor auf Seite 99

beschrieben, baut sich dabei in den Poren ein Spaltdruck von mehr als 20 MPa gegenüber den Wänden auf. Wegen der resultierenden erhöhten inneren Energie der Struktur in diesen Bereichen, kann sich an vereinzelt Stellen die Schwelle ausreichend verringern und überwunden werden. An diesen Startpositionen ist ein weiterer stufenweiser Abtrag begünstigt. Die lokal freiwerdende Energie trägt zur Schwellenverringern/-überwindung bei, dadurch steigt die Kinetik dieses Prozesses allmählich an und führt zu der leicht zunehmenden Wärmeflussrate bis 3 Stunden Hydratationszeit.

In den Daten dieser Arbeit ist zwischen einer und drei Stunden kaum eine Änderung vorhanden. Der amorphe Anteil aus der Röntgenbeugung bleibt konstant. Bei der quasielastischen Neutronenstreuung zeigt die Menge an chemisch gebundenem Wasser eine minimale Verringerung (Abbildung 8.2, Seite 96), die Trendlinie des physikalisch gebundenen Wassers ändert ihren Verlauf nicht (Abbildung 7.10, Seite 77). Dies entspricht eher den zu erwartenden Ergebnissen eines vorrangig in die Tiefe gerichteten Abtrags mit nur geringer flächiger Ausprägung ohne Beteiligung frischen Tricalciumsilikats. Jedoch unterliegen die Resultate relativ großen Fehlerbereichen. Wegen des nur geringen Umsatzes von geschätzt einem Viertel der amorphisierten Schicht, würden entsprechende Änderungen der Daten die Fehlerbereiche nicht übertreffen.

Obwohl klassischerweise mit dem nun folgenden sprunghaften Anstieg des Wärmeflusses verknüpft, kennzeichnet der Wechsel zu dem Lösungsmechanismus des stufenweisen Abtrags der umgewandelten Oberflächenschicht bereits das Ende der Induktionsphase.

Kurzzusammenfassung der Hauptergebnisse der ersten drei Stunden der Hydratation von triklinem Tricalciumsilikat mit $w/f = 0,48$ bei 20 °C und ihrer Deutung

- ☐ Die Sättigung der Lösung gegenüber C_3S ist bereits nach einer Reaktionsdauer von 146 ms erreicht. Entsprechende Lösungskonzentrationen von Calcium und Silizium liegen im Bereich einer Sättigung der Lösung gegenüber C-S-H, jedoch noch deutlich unterhalb einer Sättigung gegenüber Portlandit.
- ☐ Gehalt an chemisch gebundenem Wasser bereits nach 15 Minuten der Hydratation auf einem (vorerst) konstanten Wert, wohingegen erst nach einer Stunde die physikalische Bindung einsetzt.
- ☐ Die Menge an physikalisch gebundenem Wasser spricht für Bildung einer neuen Phase mit einem spezifischen Porenvolumen von mindestens 1 cm³ pro Gramm der Phase.
- ☐ Deutliche Mengen an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser bis drei Stunden Reaktionsdauer vorhanden, jedoch keine auflösbaren Si-NMR-Signale von polymerisiertem Silizium in C-S-H.
- ☐ Ab einer Stunde Hydratation ist keine weitere Änderung des reagierten Anteils von C_3S anhand von XRD nachweisbar.
- ☐ Die Schichtdicke des reagierten C_3S beträgt nach einer Stunde Hydratation 40 nm (unter Annahme kugelförmiger Partikel und homogener Verteilung).

- ▣ Fortsetzung des anfänglichen kongruenten Lösens des C_3S während der Anfangsreaktion und darüber hinaus ist unwahrscheinlich. Ansonsten wäre die Bildung des aus Monosilikaten (NMR) bestehenden Calciumsilikathydrats nach 15 Minuten abgeschlossen (chemisch gebundenes Wasser aus QENS).

Deutung als

- ▣ Noch während der Anfangsreaktion (erste 15 min) erfolgt ein unmittelbarer Wechsel von kongruentem zu inkongruentem oder möglicherweise sogar selektivem Lösen (Calcium; Proton-Metallion-Austausch) von C_3S nach Erreichen der Sättigung der Lösung gegenüber C_3S .
- ▣ Es kommt zur Ausbildung einer calciumarmen Schicht in Folge dieses Wechsels des Lösungsmechanismus.
- ▣ D_{eff} der Protonen in der reagierten Schicht ($d = 40 \text{ nm}$) beträgt $10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$, was auf eine geringe Porosität der Schicht deutet und die anfängliche Abwesenheit von physikalisch gebundenem Wasser begründet.
- ▣ Die Menge an so reagiertem C_3S , ist abhängig von der Oberflächenladung und der zur Verfügung stehenden Gesamtoberfläche der C_3S -Partikel.
- ▣ Die calciumarme Schicht vollzieht eine Phasenumwandlung unter Aufnahme von physikalisch gebundenem Wasser.
- ▣ Der resultierende Spaltdruck erhöht die Innere Energie dieser Oberflächenschicht beziehungsweise ihre Oberflächenenergie und erleichtert/ermöglicht das Lösen der Silikate beziehungsweise der Schicht.
- ▣ Die gelösten Silikate lagern sich zusammen mit dem gelösten Calcium in der Sternschicht und der elektrochemischen Doppelschicht der C_3S -Partikel an.
- ▣ Das Ende der Induktionsphase ist durch das Einsetzen des Lösens der Silikate gekennzeichnet und nicht erst bei dem Übergang in den Hauptpeak der Wärmeflusskalorimetrie.

3 bis 10 Stunden

Das fortwährend zunehmende Lösen von Silikat aus der Struktur führt, zusammen mit der hohen Calciumkonzentration in der Sternschicht und der diffusen Schicht, zu einer Annäherung an die Sättigungsgrenze gegenüber Calciumsilikathydrat. Zudem erhöht sich stetig der Calciumgehalt der Lösung, da nicht alle Ionen für den Ausgleich der zuvor diskutierten zusätzlichen Oberflächenladung benötigt werden. Somit ist eine Fällung von Portlandit und/oder C-S-H unausweichlich. Dieser Punkt ist nach circa drei Stunden Hydratation erreicht und durch den Sprung im Wärmefluss erkennbar. Bei genauer Betrachtung ist ein vorangehendes leichtes Abflachen der Rate zu sehen. Dieses Verhalten spricht für die Annäherung an eine Sättigungsgrenze oder eine leichte Übersättigung mit anschließender Fällung der Phase. Ob es

sich dabei um C-S-H oder Portlandit handelt, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt werden. Die aus den Kalorimetriedaten zu diesem Zeitpunkt mittels gängiger thermodynamischer Daten für Portlandit und Jennit/Tobermorit abgeschätzten potenziellen Mengen sind jeweils sehr gering und liegen im Rahmen der gemessenen Gehalte von Portlandit und amorphem Anteil. Da entsprechend Kapitel 3.3.5 (Abschnitt *Beginn der Wachstumsphase nach einsetzender Fällung von Portlandit*, Seite 35 f.) nicht zwangsweise Portlandit zu Beginn der Wachstumsphase ausfallen muss, wird von einer Fällung eines Calciumsilikathydrats ausgegangen. Bei dessen Polymerisationsreaktion handelt es sich um eine Kondensation der $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ -Ionen. Die verbleibenden negativen Ladungen werden von den Ca^{2+} -Ionen gesättigt, wobei eine für Calcium typische oktaedrische Koordination zu erwarten ist. Aus den Messergebnissen kann der Calciumgehalt dieses C-S-H nicht bestimmt werden. Auf Grund der hohen Calciumkonzentration ist entsprechend dem Phasendiagramm zur Beschreibung des Lösungsverhaltens von C-S-H [169] ein C/S-Verhältnis zwischen 1,45 und 1,65 wahrscheinlich. Ohne die Kenntnis der Stöchiometrie und der resultierenden thermodynamischen Daten kann die genaue Menge an gebildeter Phase nicht berechnet werden. Zudem ist von einem Wärmeverbrauch durch die weitere Aktivierung des Lösungsprozesses auszugehen. Somit entspricht die gemessene Wärmemenge nur dem Nettobetrag und kann nicht als freigesetzte Gesamtwärme des Fällens angenommen werden.

Jedoch kann eine Aussage über den weiteren Ablauf der Hydratation und die entsprechenden Mechanismen aus dem Vergleich der Messdaten zu gegebenen Zeitpunkten getroffen werden. Beispielsweise kann die Menge an vollständig gelöstem Tricalciumsilikat abgeschätzt werden und wieviel bis dato intaktes C_3S neu miteinbezogen wurde, respektive wieviel umgewandeltes Tricalciumsilikat ($\text{C}_{3-x}\text{S} + x\text{C}$) vorliegt. Dabei bezieht sich in den folgenden zwei Abschnitten die Einheit [M.-%] auf die Ausgangsmenge an Tricalciumsilikat. Die genaue Berechnung der einzelnen angegebenen Werte findet sich im Anhang A.4.4. Die Menge an reagiertem C_3S ($\text{C}_{3-x}\text{S} + x\text{C}$) ändert sich zwischen einer Stunde (4,4 M.-%) und drei Stunden (4,2 M.-%) nicht. Von einer zusätzlichen Umwandlung frischen Tricalciumsilikats ist vor dem Ende der Induktionsphase folglich nicht auszugehen. Das NMR liefert bei der fünf Stunden lang hydratisierten Probe 2,4 % des Gesamtsiliziums als polymerisiertes Silizium in C-S-H. In dieser Paste beinhalten 100 M.-% C_3S 100 % des Gesamtsiliziums. Zudem kann Silizium nicht selektiv aus C_3S gelöst werden. Für die Bildung des gemessenen C-S-H müssen zu diesem Zeitpunkt somit 2,4 M.-% an ursprünglichem C_3S über den Zwischenschritt der Phasenumwandlung des C_{3-x}S (unter Aufnahme des physikalisch gebundenen Wassers) vollständig gelöst worden sein. Das gelöste Silikat ist mit einem Teil des gelösten Calciums als C-S-H ($\text{C}/\text{S} = 1,65$) ausgefallen (siehe Abbildung 8.8). Das C/S-Verhältnis von 1,65 wurde angenommen, da dies der Zusammensetzung eines metastabilen C-S-H bei hohen Calciumkonzentrationen in der Lösung zugeschrieben wird [170]. Von der bis drei Stunden reagierten Menge an Tricalciumsilikat verbleiben somit zunächst 1,8 M.-% (4,2 M.-% abzüglich 2,4 M.-% vollständig gelöst), welche noch als umgewandeltes C_3S ($\text{C}_{3-x}\text{S} + x\text{C}$) vorliegen. Die Differenz der nach fünf Stunden Hydratation erfassten Gehalte an nicht reagiertem C_3S aus NMR und XRD ergibt einen umgewandelten Anteil von 6,7 M.-% C_3S . Die Zunahme um 4,9 M.-% zwischen drei (Rest von 1,8 M.-%) und fünf Stunden (6,7 M.-%) liegt außerhalb des Fehlerbereichs. Nach fünf Stunden muss bereits frisches C_3S an der Reaktion beteiligt sein.

Die Menge an Monosilikaten nimmt in der Wachstumsphase zunächst leicht zu, bleibt dann jedoch konstant [239]. Dies kann auf eine Verschiebung des Lösungsgleichgewichts zurückgeführt werden. Da Silizium und Calcium nicht im Verhältnis 1:1 in C-S-H ausfallen, wird das Nachlösen

von Silizium begünstigt. Folglich ist für die weitere Diskussion ein etwas höherer Wert für die in Lösung befindlichen hydratisierten Monosilikate als anfangs anzunehmen. Bei einer vergleichbaren Zunahme wie bei Rodger et al. [239], ergibt dies einen Wert von 1,6 % des Gesamtsilizium, sprich 1,6 M.-% C_3S (siehe Anhang A.4.4). Die zuvor genannte zunächst verbliebene Menge von 1,8 M.-% des bis drei Stunden zu $C_{3-x}S + xC$ umgewandelten C_3S reduziert sich daher um 1,6 M.-% vollständig gelöstes C_3S auf einen Rest von 0,2 M.-% C_3S in Form von $C_{3-x}S + xC$. Mit der für die Bildung des C-S-H notwendigen Menge (2,4 M.-%) wurden insgesamt 4,0 M.-% C_3S vollständig gelöst (siehe Abbildung 8.8).

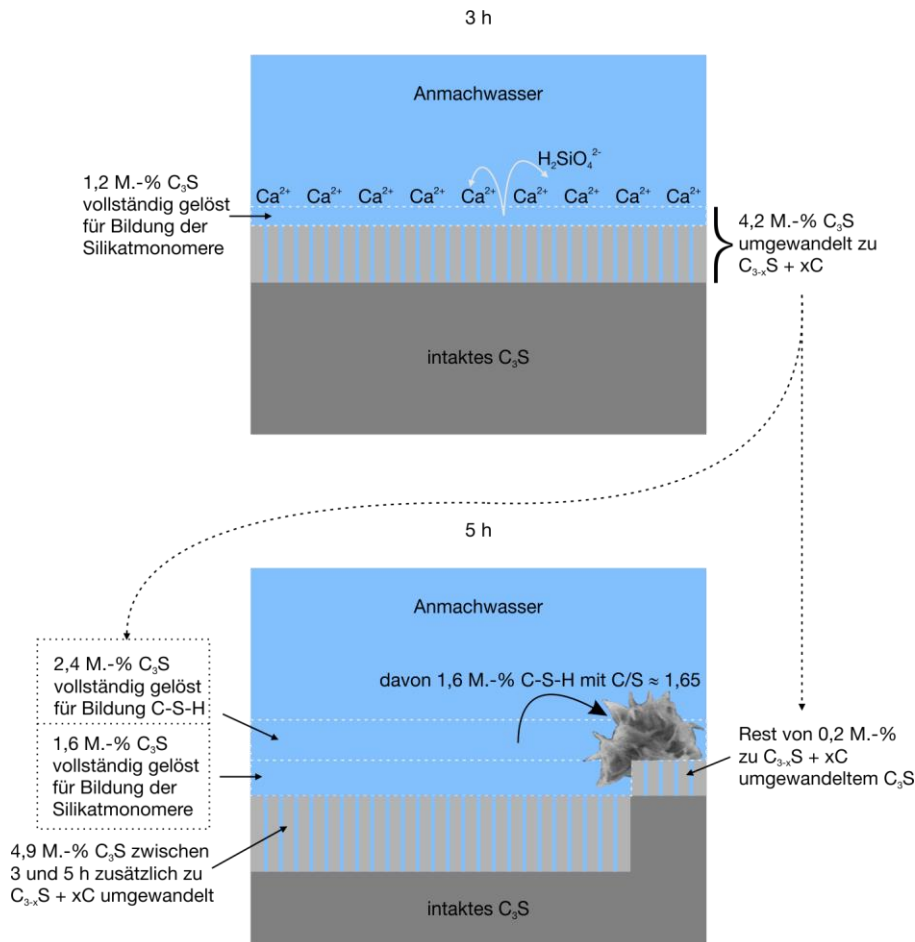


Abbildung 8.8: Schematische Darstellung der Lösungs-/Fällungsprozesse zwischen 3 und 5 Stunden Hydratation unter Angabe der in verschiedenen Formen reagierten Mengen an Tricalciumsilikat bezogen auf die Ausgangsmasse an C_3S . Der hell-gestrichelte Bereich im unteren Teil der Grafik markiert bereits teilweise zu C-S-H umgesetztes C_3S . In der unteren Grafik wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Ionen in Lösung nicht abgebildet.

Wird das zwischen drei und fünf Stunden zusätzlich zu $C_{3-x}S + xC$ umgewandelte C_3S (4,9 M.-%) zu dem Rest von 0,2 M.-% hinzuaddiert, ergeben sich 5,1 M.-% decalcifiziertes Tricalciumsilikat ($C_{3-x}S + xC$). Das aus bis dato noch nicht reagiertem Tricalciumsilikat gebildete, zusätzliche $C_{3-x}S$ muss wieder durch inkongruentes/selektives Lösen von Calcium entstanden sein. Für das erneute Einsetzen dieses Lösungsmechanismus sind verschiedene Möglichkeiten des Ablaufs denkbar. Dabei ist grundsätzlich zwischen einem sofortigen und einem verzögerten Beginn zu unterscheiden. Ersterer müsste bereits mit einsetzendem Lösen der Silikate (nach circa einer Stunde) erfolgen. Dies wurde zuvor wegen dem vergleichbarem Reaktionsgrad des C_3S zwischen einer und drei Stunden als unwahrscheinlich angesehen. Innerhalb eines verzögerten Beginns sind wiederum zwei Startkriterien zu diskutieren: die Unterschreitung einer bestimmten

Calciumkonzentration in der Lösung beziehungsweise an der Partikeloberfläche oder die Freilegung frischer C_3S -Oberfläche.

Bei letzterer Variante muss der zuvor diskutierte Ablauf des Lösungsmechanismus bedacht werden. Zu Beginn erfolgt vorrangig ein in die Tiefe gerichteter Abtrag der Silikate aus der bereits umgewandelten Schicht. Der Abtrag könnte relativ schnell bis zu der frischen Tricalciumsilikat-Oberfläche vordringen. Nach und nach würde mehr C_3S -Fläche freigelegt und dessen Umwandlung erleichtert werden. Jedoch wird nach Juilland et al. [109] das Erscheinungsbild der vollständig gelösten Bereiche mit zunehmender Dauer flächiger. Dadurch ist der Abtrag in die Tiefe verlangsamt und somit die Freilegung frischer C_3S -Oberfläche verzögert.

Der eigentliche Auslöser für das erneut einsetzende bevorzugte/selektive Lösen von Calcium ist der Bedarf des Systems an Calciumionen. Wie zuvor diskutiert werden bei der fortschreitenden Lösung des umgewandelten C_3S durch die resultierende Vergrößerung der Oberfläche des verbleibenden Materials zusätzliche Oberflächenladungsplätze generiert (siehe Abbildung 8.6), die von den dabei gelösten Calciumionen ausgeglichen werden. Mit beginnender C-S-H-Fällung wird jedoch der Großteil dieses Calciums gebunden und steht für einen Ladungsausgleich der Oberfläche nicht mehr zur Verfügung. Dieser Mangel kann nicht durch verstärktes Lösen des umgewandelten C_3S aufgehoben werden, da dies wegen des freigesetzten Silikats wieder als C-S-H ausfallen würde. Somit muss zusätzlich bevorzugt/selektiv Calcium gelöst werden, was in der Umwandlung zusätzlichen Tricalciumsilikats resultiert. Dieser Effekt wird durch die Oberflächenladung des gebildeten C-S-H verstärkt. Der isoelektrische Punkt von C-S-H liegt mit einer Calciumkonzentration von 4,4 mmol/l [242] bei einem zu dem von C_3S (circa 4 mmol/l) vergleichbaren Wert. Dies lässt für C-S-H auf ein ähnliches Adsorptionsvermögen für die Calciumionen schließen. Die äußere C-S-H-Oberfläche erhöht den Calciumbedarf des Systems (zumindest durch die resultierende größere Gesamtfläche) somit zusätzlich.

Wie erwähnt darf sich kein Widerspruch zu den bei den Abläufen der anfänglichen Reaktion diskutierten Kriterien ergeben. Das frisch ausgelaugte Tricalciumsilikat wird vermutlich ohne die Phasenumwandlung keine großen Mengen physikalisch gebundenen Wassers aufnehmen. Dies würde in Kombination mit dem flächigen Abtrag des ursprünglichen umgewandelten Materials zu einer Verringerung des Anteils an physikalisch gebundenem Wasser führen. Jedoch erfolgt der flächige Abtrag nicht überall. Werden lediglich Silikate in die Tiefe gerichtet gelöst, wird der für eindringendes Wasser verfügbare Porenraum der ursprünglichen Schicht vergrößert. Zudem trägt das Zwischenschichtwasser in dem gebildeten C-S-H zu der Menge an physikalisch gebundenem Wasser bei. Dadurch wird der Verlust im Rahmen des Fehlers kompensiert und einer deutlichen Abnahme des physikalisch gebundenen Wassers entgegengewirkt.

Die Daten der Wärmeflusskalorimetrie und der Kernspinresonanz sprechen für einen kontinuierlichen Fortgang dieses kombinierten Reaktionsmechanismus. Zwischen fünf und sieben Stunden wird verglichen zu drei bis fünf Stunden die dreifache Wärmemenge bei dreifacher Menge Silizium in C-S-H ermittelt. Auch der Umsatz an frischem Tricalciumsilikat steigt in einem ähnlichen Verhältnis. Durch die kontinuierliche Bildung von C-S-H beginnt der Anteil an chemisch gebundenem Wasser zu steigen. Auch durch die Fällung von Portlandit, die auf Grund des ermittelten Zuwachses spätestens ab diesem Zeitpunkt einsetzt. Bei der mittleren Kettenlänge des C-S-H tritt hingegen eine Änderung ein. Waren anfangs im Schnitt noch vier Tetraeder zu einer Kette verbunden, sind es jetzt nur noch 2,7. Wegen der gesteigerten Freisetzung von Silikaten

haben die Monomere genügend freie (monomere) Bindungspartner. Dies resultiert in der vermehrten Bildung von Dimeren, wie in Abbildung 8.9 veranschaulicht wird. Da der Anteil an verbrückenden Q^2 -Tetraedern leicht angestiegen ist, werden aber auch höhere Polymerisationsgrade erzielt. Die im Mittel mehr als zwei Tetraeder in einer Kette resultieren folglich nicht nur aus den zuvor gebildeten längeren Ketten. Die mittlere Kettenlänge von 2,7 bleibt auch bis zehn Stunden Hydratationszeit bestehen, trotz des erneut erhöhten Umsatzes von Tricalciumsilikat und der Bildung des größten Anteils des C-S-H. Der Polymerisationsmechanismus, beziehungsweise die Kinetik der Polymerisationsgrade, scheint somit nach der Keimbildung in dem beschleunigenden Teil der Wachstumsphase gleich zu bleiben.

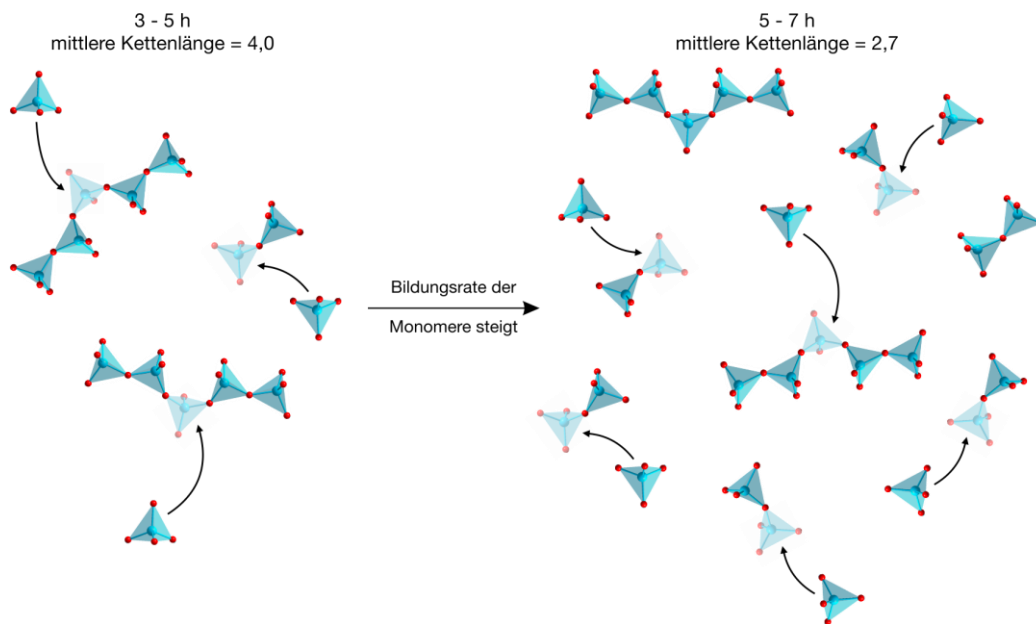


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung der Änderung des Polymerisationsverhaltens der Silikate in C-S-H durch eine Steigerung der verfügbaren monomeren Tetraeder in Folge der von 3-5 h zu 5-7 h erhöhten Lösungsgeschwindigkeit des C_3S . Mit steigender Lösungs-/Bildungsrate der Monomere ist die Bildung von dimerem C-S-H begünstigt. Das im C-S-H enthaltene Calciumoxid und Wasser wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

Auffällig und in gewisser Weise widersprüchlich ist die Entwicklung des Portlanditgehaltes in diesen beiden Zeitabschnitten. Zwischen fünf und sieben Stunden wird im Verhältnis zur Menge an C-S-H viel Portlandit gebildet, wohingegen von sieben bis zehn Stunden deutlich weniger gefällt wird (vergleiche Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12, Seite 78 f.). Zunächst erscheint die Zunahme zwischen fünf und sieben Stunden mit 1,9 M.-% auf gesamt 3,2 M.-% Calciumoxid in Portlandit zu hoch. Dies bedarf einer Erhöhung des Anteils an chemisch gebundenem Wasser von 1,3 % des Gesamtwassers. Aus den Daten der Neutronenstreuung leitet sich jedoch nur eine Steigerung um 0,9 % ab (Tabelle 7.3, Seite 77) und zudem ist Wasser auch in C-S-H chemisch gebunden, wodurch die Abweichung verstärkt wird. Die Differenz könnte auf Portlandit zurückgeführt werden, welcher nur durch das Trocknen der Paste ausgefallen ist. Jedoch ergeben sich weitere Unterschiede in der Paste, die eine mögliche Erklärung für die zu geringe Zunahme des Anteils chemisch gebundenen Wassers liefern. Wird mit den vorhandenen Daten der Umsatz an Feststoff abgeschätzt, ergibt sich nach sieben Stunden ein merklich reduzierter Anteil an zu $C_{3-x}S + xC$ umgewandeltem Tricalciumsilikat (siehe Tabelle 8.1). Dies beinhaltet dadurch weniger chemisch gebundenes Wasser (Proton-Metallion-Austausch), welches nun in Portlandit und/oder C-S-H gebunden sein kann. Pro Masseprozent der Oberflächenschicht sind circa 0,8 % des Gesamtwassers chemisch gebunden (nach drei Stunden enthalten ≈ 4 M.-% $C_{3-x}S + xC \approx 3$ % des

Gesamtwassers als chemisch gebundenes Wasser). Die oben genannte Differenz kann also (auch unter Berücksichtigung von Messungenauigkeiten) durch eine Umlagerung des chemisch gebundenen Wassers relativiert werden.

Tabelle 8.1: Abschätzung der verbleibenden Menge zu $C_{3-x}S + xC$ umgewandelten Tricalciumsilikats nach fünf und sieben Stunden Hydratation aus der Menge an reagiertem C_3S abzüglich der vollständig gelösten Anteile. * Daten aus Tabelle A.1, Seite 172; ** Analog zu der Abschätzung in Abbildung 8.8

	Reagiertes C_3S * [M.-%]	[M.-%] vollständig gelöst für Bildung von **		Verbleibende [M.-%] zu $C_{3-x}S + xC$ umgewandelt
		C-S-H	Monosilikaten	
Nach 5 h	9,1	2,4	1,6	5,1
Nach 7 h	12,8	7,7	1,6	3,5

Bei der zehn Stunden hydratisierten Probe kann der zu geringe Portlandzuwachs von nur 1,5 M.-% teilweise auf eine Unterbestimmung zurückgeführt werden. Diese ist in dem Differenzplot der Rietveld-Analyse zu erkennen. Auch wenn die Diskrepanz in der Portlanditbildung durch die Berücksichtigung der Messvarianzen teilweise abgeschwächt werden kann, passt dieses Verhalten auf den ersten Blick nicht ganz zu dem beschriebenen Reaktionsmechanismus. Zuvor wurde als eigentlicher Auslöser der wieder einsetzenden Umwandlung frischen Tricalciumsilikats, der Calciumbedarf für den Ausgleich der, durch den Abbau der Oberflächenschicht, neuentstandenen Oberflächenladung konstatiert. Wird aber in größerem Ausmaß Portlandit gefällt, hat die Lösung einen deutlichen Überschuss an Calcium und keinen Mangel. Jedoch befinden sich die elektrochemische Doppelschicht und die Lösung in einem Gleichgewichtszustand. Wird auf Grund einer gestiegenen Oberfläche(nladung) mehr Calcium in der Sternschicht adsorbiert, wird auch eine proportionale Menge Calcium an die Lösung abgegeben, welches als Portlandit ausfallen kann. Zwischen sieben und zehn Stunden fällt ungefähr die gleiche Menge Portlandit aus, wie zwischen fünf und sieben Stunden (Tabelle A.1, Seite 172). Demzufolge müsste sich in beiden Zeiträumen, trotz der zwischen sieben und zehn Stunden vierfachen Menge an gebildetem C-S-H, die Oberfläche(nladung) ähnlich verändert haben. Tatsächlich berichten Thomas et al. [185], für eine in Eigenschaften und Wärmefreisetzung vergleichbare Paste eines triklinen C_3S , von einer ähnlichen Zunahme der Gesamtoberfläche in diesen beiden Zeiträumen. Das zusätzliche C-S-H muss folglich eine geringere spezifische Oberfläche haben, oder andere Oberflächen verkleinern, um trotz der größeren Menge an gebildetem C-S-H, lediglich die von Thomas et al. gemessene vergleichbare Zunahme der Gesamtoberfläche zu bewirken. Die Oberflächenzunahme durch das zunächst in die Tiefe gerichtete Lösen des Silikats aus $C_{3-x}S$ läuft gegen einen Grenzwert. Ist dieser erreicht, wird außer durch das C-S-H keine zusätzliche Oberfläche mehr generiert. Durch einen zunehmenden flächigen Abtrag kann der Beitrag des umgewandelten C_3S auch wieder reduziert werden. Des Weiteren beginnt bereits der Rückgang der Reaktions-/Lösungsrate des Tricalciumsilikats (siehe Abbildung 8.11), welcher klassischerweise durch die Verringerung der zugänglichen C_3S -Oberfläche in Folge der Bildung von C-S-H erklärt wird. Dabei führt die Überwucherung des (umgewandelten) Tricalciumsilikats mit C-S-H zu einer Verlagerung der dort adsorbierten Calciumionen. Dadurch ersetzt die C-S-H-Oberfläche lediglich die Oberflächenladung und Adsorptionsfläche anstatt diese zu vergrößern. Dies allein ist aber für eine Erklärung nicht ausreichend. Eine Änderung der spezifischen Oberfläche des C-S-H scheint auf Grund des zuvor diskutierten vergleichbaren Polymerisations- und Reaktionsmechanismus unwahrscheinlich. Werden jedoch die gebildeten C-S-H-Einheiten als die in dem Modell von Jennings genannten

Grundbausteine angesehen (vergleiche Kapitel 3.3.1 Abschnitt *Calciumsilikate*, Seite 11 ff. und [46]), werden die Ergebnisse ohne eine Änderung des Bildungsmechanismus erklärbar. Die Agglomeration dieser Bausteine in Folge ihrer elektrostatischen Anziehungskräfte [243, 244] reduziert analog zu der mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung gemessenen spezifischen Oberfläche auch die für die Calciumadsorption zur Verfügung stehende Oberfläche. Sollten die Partikel nicht nur agglomerieren, sondern sich zum Beispiel über eine Calciumbrücke miteinander verbinden, wachsen die Partikel an sich. Im Normalfall bewirkt dies eine Verringerung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses. Für die deutlich größere Menge an gebildetem C-S-H wird daher weniger frisches Calcium zur Sättigung der Oberflächenladung benötigt.

Wird nach zehn Stunden Hydratation aus der reagierten Menge C_3S , die Verteilung des Calciumoxids abgeschätzt (zugrunde liegende Annahmen und Berechnung siehe Anhang A.4.5), ergibt sich, bezogen auf die Ausgangsmenge an C_3S (100 M.-%), ein Anteil von 11,4 M.-% umgesetztes Calciumoxid (ohne Calcium in C-S-H). Von diesem Calciumoxid sind den Ergebnissen der Röntgenbeugung zu Folge mindestens 4,7 M.-% als Portlandit ausgefallen. Es bleibt ein Rest von circa 6 M.-% gelöstem Calciumoxid, das für den Ausgleich der Oberflächenladung dienen kann. Nach sieben Stunden liegt nach analoger Abschätzung lediglich ein Rest von circa 1,5 M.-% vor. Sollte dies der Menge an adsorbiertem Calciumoxid nach sieben Stunden entsprechen, müssten nach zehn Stunden durch die ungefähr doppelt so große Oberfläche (Zunahme von $\approx 20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ auf $\approx 40 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [185]; etwa doppelte Anzahl negativer Ladungen an der Oberfläche) circa 3 M.-% adsorbiert sein. Abzüglich des gebildeten Portlandits und adsorbierten Calciums verbleibt eine Menge umgesetzten Calciumoxids von ungefähr 3 M.-%. Dies könnte als die zuvor angesprochenen Calciumbrücken zwischen den stetig gebildeten C-S-H-Partikeln gebunden sein und zu der in der Literatur beschriebenen (zwischenzeitigen) Erhöhung des C/S-Verhältnisses in C-S-H führen [34-36]. Auch der Einbau während einem von Scherer et al. [51] für wahrscheinlich befundenen kontinuierlichen (anisotropen) Wachstum einer festen Anzahl an C-S-H-Partikeln ist möglich. Einhergehend mit der Bildung von C-S-H sollte durch den entstehenden Porenraum auch die Menge an physikalisch gebundenem Wasser zunehmen. Die entsprechende Trendlinie in Abbildung 7.2, Seite 70, zeigt zwar bereits ab drei Stunden eine leichte Zunahme, ist aber wegen des großen Fehlerbereichs der Daten ungewiss. Den geglätteten Datenpunkten in Abbildung 8.10 zu Folge beginnt die Zunahme des physikalisch gebundenen Wassers zwischen 6 und 7,5 Stunden.

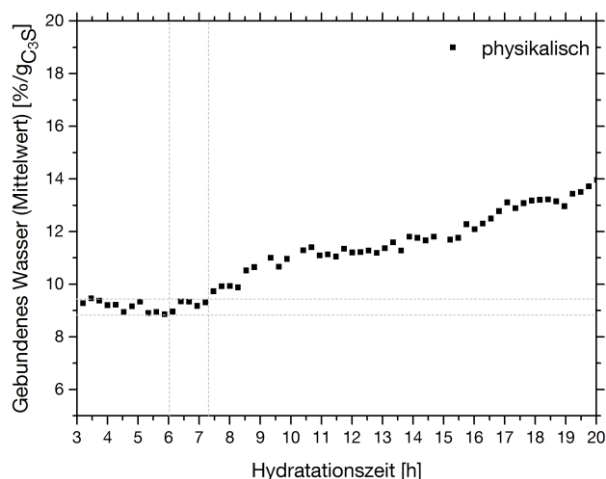


Abbildung 8.10: Mittelwerte von sich überschneidenden Zeitsegmenten aus je vier Datenpunkten der aus der QENS-Messung des triklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und $w/f = 0,48$ ermittelten Gehalte an physikalisch gebundenem Wasser.

Da das C-S-H-Wachstum ab fünf Stunden verstärkt einsetzt und bei circa acht Stunden die maximale Rate erreicht (siehe Abbildung 8.11), kann in dem ermittelten Zeitfenster bereits eine relativ ausgeprägte Porenstruktur in kontinuierlich gewachsenem C-S-H vorliegen. Bei Anwendung des leicht abgewandelten Modells von Jennings (zusätzliche Verknüpfung der C-S-H-Partikel) würde durch die Agglomeration/Verknüpfung der einzelnen C-S-H-Partikel eine Vielzahl wassergefüllter Zwickel existieren, in denen, bedingt durch ihre geringe Größe, Wasser in seiner Beweglichkeit stark eingeschränkt ist und als physikalisch gebunden gemessen wird. Die geringe Verzögerung zur einsetzenden C-S-H-Bildung kann durch den bei sieben Stunden verglichen zu fünf Stunden gesunkenen Anteil an $C_{3-x}S$ bedingt sein. Für eine Agglomeration muss zudem erst eine gewisse Menge an C-S-H-Partikeln vorliegen. Der oben dargestellte Verlauf des physikalisch gebundenen Wassers lässt eine Erklärung mit beiden Theorien zu. Ob das abgewandelte Modell von Jennings oder das von Scherer et al. für die Erklärung der Vorgänge herangezogen werden sollte, kann somit basierend auf den hier vorgestellten Messergebnissen nicht abschließend beurteilt werden. Jedoch ist es nicht ohne weiteres nachvollziehbar, warum bei einem kontinuierlichem Wachstum (Modell Scherer) die Polymerisation der Silikate nicht fortgeführt wird, sondern eine mittlere Kettenlänge von 2,7 beibehalten wird. Andererseits ist eine stetige Agglomeration von Partikeln mit anschließender Verknüpfung der Partikel untereinander (abgewandeltes Modell von Jennings) auch eine Art von kontinuierlichem Wachstum. Diese Kombination der beiden Modelle könnte zielführend sein.

Kurzzusammenfassung der Hauptergebnisse der Hydratation von triklinem Tricalciumsilikat mit $w/f = 0,48$ bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwischen drei und zehn Stunden und ihrer Deutung

- ☐ Nach fünf Stunden Hydratation sind Polysilikate in C-S-H nachweisbar, jedoch bis zehn Stunden auch weiterhin Monosilikate (außerhalb von C_3S) mit abnehmendem Anteil.
- ☐ Die Mittlere Kettenlänge der Silikate in C-S-H reduziert sich zu Beginn der Beschleunigungsphase, bleibt dann aber konstant.
- ☐ Nach fünf Stunden sind mindestens 2,4 M.-%, nach zehn Stunden mindestens 28,7 M.-% C_3S vollständig gelöst worden, aber deutlich weniger Portlandit ausgefallen, als von dem Umsatz an C_3S zu erwarten wäre.
- ☐ Der Calciumbedarf zum Ausgleich der Oberflächenladung steuert das Lösungsverhalten.
- ☐ Modellvorstellungen von Jennings (Agglomeration von C-S-H-Partikeln) und von Scherer (kontinuierliches Kristallwachstum) erlauben beide eine Erklärung der Messergebnisse. Dabei ist eine leicht abgewandelte Modellvorstellung von Jennings etwas treffender.

Deutung als

- ☐ Die Konzentration der gelösten Silikate und des gelösten Calciums in der Sternschicht und der elektrochemischen Doppelschicht der C_3S -Partikel erreicht nach drei Stunden eine Sättigung gegenüber C-S-H.
- ☐ C-S-H-Partikel, welche noch keine Vergleichbarkeit zu dem bekannten äußeren C-S-H haben und nur geringe Molekülgrößen aufweisen, fallen aus.

- ☐ „Frisches“ C_3S nimmt über den Zwischenschritt der Phasenumwandlung mit zunehmender Rate an der Reaktion teil.
- ☐ Die Zusammensetzung/Struktur der C-S-H-Partikel ändert sich kurz nach Beginn der Beschleunigungsphase hin zu kleineren Partikeln mit hauptsächlich dimeren Silikaten.
- ☐ Im weiteren Verlauf der Beschleunigungsphase bleibt der Mechanismus der Polymerisation gleich und die Polymerisation schreitet kontinuierlich fort.
- ☐ Die C-S-H-Partikel beginnen zu agglomerieren und wachsen möglicherweise auch (teilweise) über eine „Calciumbrücke“ zusammen.

10 bis 30 Stunden

Die Wärmeentwicklungsrate erreicht erst bei elf Stunden Hydratationszeit ihr Maximum, obwohl die Zunahme von Silizium in C-S-H und die Lösungsrate des Tricalciumsilikats deutlich zurückgegangen sind. Nach Abbildung 8.11 hat es den Anschein, als würde in diesem Zeitabschnitt die Wärmefreisetzung hauptsächlich aus der Polymerisation der Silikate der bereits vorhandenen C-S-H-Partikel und der einhergehenden Umstrukturierung beziehungsweise Strukturbildung der Hydratphase resultieren.

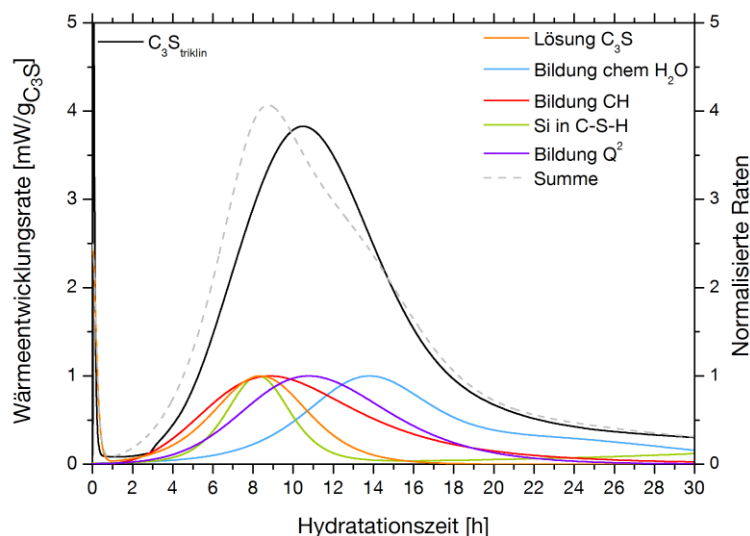


Abbildung 8.11: Vergleich verschiedener, über die Ableitung des gefitteten Verlaufs der Ergebnisse der NMR-, XRD- und QENS-Messungen bestimmter, normalisierter Bildungs- und Lösungsrate mit der Wärmeentwicklungsrate der Paste des triklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und $w/f = 0,48$

Eine höhere Wärmefreisetzung durch die Bildung von Q^2 - als durch die von Q^1 -Silikaten ist von Brough et al. [104] nachgewiesen worden. Durch die Portlanditbildung wird zusätzlich Wärme abgegeben. Die im Vergleich zur Lösungsrate des Tricalciumsilikats langsamer auslaufende Bildungsrate des Portlandit bei gleichzeitig hoher Polymerisationsrate und schnell abnehmender Bildungsrate von Silizium in C-S-H deutet auf die hauptsächliche Freisetzung von Calciumoxid und dessen Fällung als Portlandit aus dem Polymerisationsprozess hin. Ein solches Bild würde sich auch bei der Silizium-Polymerisation von C-S-H-Partikeln nach der zuvor in Betracht gezogenen Einbindung von Calciumoxid als Bindeglied zwischen den einzelnen C-S-H-Partikeln ergeben.

Wegen der schnellen Bildung großer Mengen an C-S-H zwischen sieben und zehn Stunden ist zudem eine höhere Innere Energie der Hydratphase denkbar, verglichen zu langsamer wachsendem C-S-H (analog zur Defektbildung bei schnellem Abkühlen von Klinkern). Durch die Umwandlung in eine besser geordnete Struktur wird die Innere Energie reduziert und könnte in Form von Wärme freigesetzt werden. Eine Änderung der Mikro- beziehungsweise der Porenstruktur, sei es durch Polymerisation, Umstrukturierung oder beides, geht auch aus den Daten der Quasielastischen-Neutronenstreuung hervor. Die Zunahme des physikalisch gebundenen Wassers bedarf einer Erhöhung des entsprechenden Porenraumes. Die Ausweitung/-bildung des Porenraumes stellt auch für die in [185] beschriebene anhaltende Zunahme der spezifischen Oberfläche der Paste eine mögliche Erklärung dar.

Der Übergang in die Phase langsamer Reaktion scheint ab ungefähr 20 Stunden der Hydratation erfolgt zu sein. In Abbildung 8.11 sind alle Raten merklich reduziert und abgeflacht. Die Bildung von physikalisch gebundenem Wasser ist beinahe vollkommen zum Erliegen gekommen. Dies kann auf den geringen Nachschub an frischem C-S-H und darin enthaltenen Poren zurückgeführt werden. Auch die in Kapitel 7.1.2, Abschnitt *Nachweis reeller Verlauf*, Seite 70 ff. beschriebenen Zusammenhänge von Porengröße und Menge an physikalisch gebundenem Wasser spielen dabei eine Rolle. Des Weiteren wird in dieser Phase von einer Änderung der spezifischen Dichte des gebildeten Hydrats ausgegangen [46, 86]. Einen Grund für diese Dichteänderung kann der Entstehungsort des neugebildeten C-S-H darstellen. Durch eingeschränkte Platzverhältnisse kann die Ausdehnung der Hydratphase behindert sein. Dies kann sowohl in dem zu diesem Zeitpunkt mit C-S-H deutlich zugewachsenen Porenraum zwischen den C_3S -Partikeln oder an der C_3S -Oberfläche unter aufgewachsenem C-S-H der Fall sein. Nach klassischer Ansicht hat das innere C-S-H, also das an der Grenzfläche zum Tricalciumsilikat, eine höhere Dichte. Daher ist die Bildung an der C_3S -Oberfläche wahrscheinlicher. Zudem muss in diesem Fall die Silikation für eine Reaktion nicht durch das Hydrat diffundieren. Nach Brough et al. [104] sind zwar immer noch gelöste Monosilikate vorhanden, welche vermutlich eher in der Sternschicht des vorhandenen äußeren Hydrats und nicht an der Grenzfläche zum C_3S vorliegen. Jedoch befinden sich diese dort in einem Gleichgewicht mit der Calciumkonzentration der gesättigten Lösung und nehmen ohne Nachschub an Silikaten nicht an der Reaktion teil. Als Reaktionsmechanismus an der Grenzschicht zwischen C-S-H und C_3S wäre zum Beispiel ein Wechsel zu der direkten Polymerisation der Silikate nach selektivem Calciumlösen denkbar. Aber auch das schrittweise vollständige Lösen des Tricalciumsilikat mit sofortiger Reaktion der Silikate und Teilen des Calciumoxids mit dem vorhandenen C-S-H ist möglich. Dieser Sachverhalt kann auf Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden.

Kurzzusammenfassung der Hauptergebnisse der Hydratation von triklinem Tricalciumsilikat mit $w/f = 0,48$ bei 20 °C zwischen zehn und 30 Stunden und ihrer Deutung

- ☐ Die Wärmeentwicklungsrate der Paste erreicht ihr Maximum erst nach deutlich zurückgegangener Lösungs-/Reaktionsrate von C_3S und reduzierter Zunahme von Silizium in C-S-H.
- ☐ Die Wärmeentwicklung stammt hauptsächlich aus Polymerisierung der Silikate des vorhandenen C-S-H und aus der Fällung von Portlandit.
- ☐ Der Übergang in die Phase langsamer Reaktion erfolgt nach circa 20 Stunden.

Deutung als

- ▣ Verstärkte Polymerisation der Silikate unterschiedlicher C-S-H-Partikel unter Abspaltung von Calciumoxid, welches als Portlandit ausfällt;
- ▣ Umstrukturierung beziehungsweise fortgesetzte Kristallisation der Hydratphase;
- ▣ Zunehmende Bedeckung der ursprünglichen C_3S -Partikel mit C-S-H-Partikeln und äußerem C-S-H; nach circa 20 Stunden vollständige Bedeckung.

8.3 Einfluss von Silikastaub auf die Hydratation des triklinen Tricalciumsilikats

Zunächst soll ein möglicher Einfluss des anteiligen Austausches von Tricalciumsilikat anhand der Paste mit Quarzmehl beleuchtet werden. Wird lediglich auf die Kalorimetrie-Ergebnisse geachtet, kann fälschlicherweise auf einen durch den leicht erhöhten w/b-Wert (b hier nur C_3S , siehe Definition in Tabelle 3.5, Seite 10) gestiegenen Umsatz an Tricalciumsilikat geschlossen werden. Dies wurde bereits im Ergebnisteil mittels der aus der Röntgenbeugung ermittelten Reaktionsgrade widerlegt. Die sehr vergleichbaren Verläufe der Wasserbindung und Wärmeentwicklung der beiden Mischungen lassen ebenfalls einen relativ ähnlichen Ablauf der Reaktion vermuten.

Der anfängliche Anstieg des physikalisch gebundenen Wassers fällt durch den Einsatz von Quarzmehl etwas höher aus (vergleiche Abbildung 7.10, Seite 77). Da das verwendete Quarzmehl eine ähnliche spezifische Oberfläche wie das Tricalciumsilikat besitzt (C_3S_{triklin} $0,74 \text{ m}^2/\text{g}$, Quarzmehl $0,68 \text{ m}^2/\text{g}$) und zu Beginn kein physikalisch gebundenes Wasser gemessen wird, kann dieser Unterschied nicht durch Oberflächenwasser bedingt sein. Zudem sind in diesem Zeitraum wiederum keine NMR-Signale von Polysilikaten in C-S-H nachweisbar. In den ersten Minuten der Reaktion muss somit mehr C_3S reagiert, beziehungsweise sich in $C_{3-x}S$ umgewandelt haben, welches entsprechend mehr Wasser in seiner Bewegung räumlich einschränkt. Dies bedarf einer tiefergehenden bevorzugten/selektiven Lösung von Calcium aus der Oberflächenschicht. Die um circa 15 % erhöhte Wärmeentwicklungsrate während der anfänglichen Reaktion (siehe Abbildung 8.12) und die etwas höhere Menge an reagiertem Tricalciumsilikat (Abbildung 7.11, Seite 78) könnten dies belegen. Die Ursache für dieses erhöhte Lösungsvermögen liegt vermutlich in dem Ausgleich der Oberflächenladung. Dabei sind zwei Wege denkbar: Da es sich um einen Gleichgewichtszustand zwischen Lösung und Stern- beziehungsweise der diffusen Schicht handelt, benötigt es bei einem erhöhten Wasseranteil der Paste ($w/b = 0,53$ anstelle von $w/b = 0,48$) mehr Calciumionen, um auf einen zur reinen C_3S -Paste vergleichbaren Wert des Zetapotenzials zu gelangen. Zum anderen hat auch das Quarzmehl eine negativ geladene Oberfläche. Für den Ausgleich dieser Oberflächenladung werden ebenfalls Calciumionen aus dem Tricalciumsilikat benötigt. In beiden Fällen wird in der Mischung mit Quarzmehl pro Menge reagiertem Tricalciumsilikat folglich weniger Calcium auf der C_3S -Oberfläche adsorbiert. Das nach Tadros et al. [173] als mögliche Verhinderung des weiteren Auslaugens von Calcium genannte abstoßende Potenzial durch das adsorbierte Calcium wird somit erst nach einem höheren Umsatz erreicht. Da somit weniger Tricalciumsilikat bis zum Ende der Anfangsreaktion eine, zu der Paste aus nur C_3S_{triklin} , vergleichbare Menge Calcium freisetzen muss, erscheint dies in der auf Gramm C_3S bezogenen Darstellung im Ergebnisteil (Abbildung 7.11, Seite 78) als höherer Umsatz an C_3S .

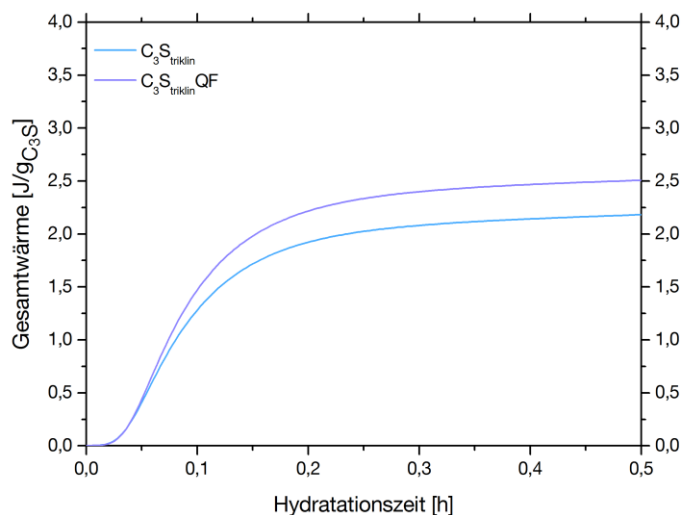


Abbildung 8.12: Vergleich der Wärmefreisetzung während der Anfangsreaktion der Hydratation des triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$

Der weitere Fortgang der Reaktion läuft zunächst analog zu der reinen Paste. Auf Grund der möglichen Umwandlung in eine Art Silikagel nimmt die Oberflächenschicht physikalisch gebundenes Wasser auf. Unterstützt durch die Erhöhung der Oberflächenenergie in Folge des entstehenden Spaltdrucks werden während der Induktionsphase die ersten Silikat-Tetraeder aus der Oberflächenschicht freigesetzt. Diese lagern sich als $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ zunächst unmittelbar an die Sternschicht an und reduzieren sukzessive das Zetapotenzial und gegebenenfalls auch die hindernde Wirkung. Die Länge der Induktionsphase in der Kalorimetrie (siehe Abbildung 7.13) wird dabei nicht beeinträchtigt, da die Kinetik dieses Prozesses gleich ist. Das $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ muss dabei auf effektiv weniger C_3S -Oberfläche (geringerer Anteil C_3S in der Paste) das Zetapotenzial reduzieren beziehungsweise eine Sättigung gegenüber C-S-H erreichen. Jedoch wird dies durch die vergleichbare Gesamtoberfläche relativiert, da sich auch in der Sternschicht des Quarzmehls $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ aus dem C_3S anlagern werden.

Ein Vergleich der Abbildung 8.11 mit Abbildung 8.13 verdeutlicht die Unterschiede zwischen den beiden Pasten. Die prägnantesten sind die Lagen der maximalen Raten des Lösens von C_3S , des Anteils von Silizium in C-S-H und die Bildung höherer Polymere (Si in Q^2 -Koordination). In der Mischung mit Quarzmehl liegen die Lösungsrate des C_3S und die Bildungsrate von Silizium in C-S-H beinahe deckungsgleich (Abbildung 8.13). Bei reinem Tricalciumsilikat (Abbildung 8.11) hingegen wird zwischen drei und sieben Stunden mehr C_3S gelöst/umgesetzt pro Silizium in C-S-H (vergleiche auch Daten in Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12, Seite 78 f.). Dieses Verhalten kann aus den unterschiedlichen Mengen an zu Beginn reagiertem C_3S (C_{3-x}S) resultieren. Wegen des Quarzmehls hat sich wie zuvor diskutiert innerhalb der ersten drei Stunden bereits mehr C_3S zu $\text{C}_{3-x}\text{S} + x\text{C}$ umgewandelt. Aus dieser Schicht wurden bis zum Beginn der Wachstumsphase mehr Silikat-Tetraeder gelöst (siehe oben). Der zunächst in die Tiefe gerichtete Abtrag der Oberflächenschicht wechselt während der Wachstumsphase deshalb früher in einen eher flächigen Abtrag. Die Oberflächenschicht benötigt daher verglichen zu der Paste aus Tricalciumsilikat in diesem Abschnitt weniger Calciumionen für den Ladungsausgleich. Somit ist bis sieben Stunden die Umwandlung von weniger zusätzlichem Tricalciumsilikat zu C_{3-x}S durch bevorzugtes/selektives Lösen von Calcium notwendig. Auf die Menge an gelösten Silikat-Tetraedern und somit der Menge an Silizium in C-S-H hat dies keinen Einfluss. Jedoch auf das C/S-Verhältnis in der Sternschicht der Partikel und demzufolge des gefällten C-S-H. Da weniger

gelöstes Calcium bei einer vergleichbaren Menge an gelösten Silikat-Tetraedern vorliegt, sollte das C/S-Verhältnis zu kleineren Werten verschoben sein.

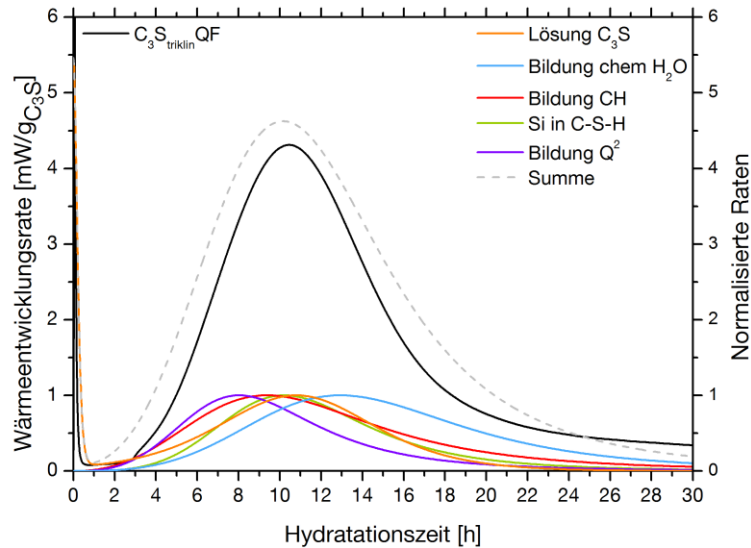


Abbildung 8.13: Vergleich verschiedener, über die Ableitung des gefitteten Verlaufs der Ergebnisse der NMR-, XRD- und QENS-Messungen bestimmter, normalisierter Bildungs- und Lösungsrate mit der Wärmeentwicklungsrate der Paste des triklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Quarzmehl bei 20 °C und w/f = 0,48

Möglicherweise ist der im weiteren Verlauf der Reaktion verglichen zum reinen Tricalciumsilikat langsamere Anstieg der Lösungs-/Reaktionsrate des C_3S neben der kleineren (ursprünglichen) C_3S -Oberfläche ebenfalls eine Folge des geringeren Nachschubs von $C_{3-x}S$. Unabhängig davon bewirkt eine langsamere Reaktionskinetik ein regelmäßigeres Kristallwachstum. Gaboriaud et al. [245] wiesen zudem eine starke Abhängigkeit von der Calciumkonzentration nach. Ist diese gering, wird die Fällung weniger, dafür größerer Partikel begünstigt. Daher werden zu Beginn bereits C-S-H-Partikel mit höherem Polymerisationsgrad gebildet (siehe Tabelle 7.4). Durch den Einsatz von Quarzmehl scheint der Bildungsmechanismus in dieser Phase bis zu einem gewissen Grad eher der Modellvorstellung des kontinuierlichen Wachstums nach Scherer et al. [51] zu entsprechen. Wie zuvor erwähnt, kann für das gebildete C-S-H ein geringeres C/S-Verhältnis angenommen werden und somit ein höheres Wasserbindungsvermögen, wodurch die leicht höheren Gehalte an chemisch gebundenem Wasser erklärt werden können, obwohl zu gleichen Zeitpunkten weniger Portlandit gebildet wurde.

Mit anwachsender Lösungsrate des Tricalciumsilikats und gleichzeitig steigender C-S-H-Bildungsrate wird zunehmend die Fällung von vielen Partikeln, anstelle von einem regelmäßigen Wachstum einiger weniger begünstigt. Dies äußert sich in dem steigenden Anteil an Q^1 -Silikaten und der einhergehenden Verringerung der mittleren Kettenlänge in Tabelle 7.4, Seite 79. Dabei steigt auch das C/S-Verhältnis in dem C-S-H, was möglicherweise das Wasserbindungsvermögen reduziert. Dies würde erklären, warum die Menge an chemisch gebundenem Wasser auf einen vergleichbaren Wert ausläuft, wie bei der Mischung ohne Zusatzstoff (siehe Abbildung 7.10, Seite 77). Wegen der erhöhten Anzahl an Partikeln verhalten sich diese analog zu der Beschreibung der Paste aus reinem Tricalciumsilikat nach dem von Jennings [46] berichteten Mechanismus. Jedoch deuten die etwas langsamer auslaufenden Raten auf einen späteren Übergang in die Phase langsamer Reaktion. Dieser scheint nach circa 22 Stunden vollzogen (bei rein trikliner Mischung nach 20 Stunden). Zu diesem Zeitpunkt liegen bei allen Messmethoden vergleichbare Werte bei den beiden Pasten vor. Dies lässt auf ähnliche Startbedingungen für

diesen Reaktionsabschnitt schließen. Sehr wahrscheinlich die Überlagerung der C_3S -Partikel mit einer geschlossenen C-S-H-Schicht.

Für die Diskussion der Mischung mit Silikastaub bleibt folgendes festzuhalten: Der Einfluss der geringen Erhöhung des w/b-Wertes von 0,48 auf 0,53 auf das Lösungs-/Reaktionsverhalten von C_3S scheint eine der Oberflächenaffinität des Zusatzstoffes gegenüber Calcium gleichwertige oder gar untergeordnete Rolle zu spielen.

Auch bei Zugabe von Silikastaub wird, trotz der deutlich erhöhten Gesamtfläche, in der ersten Messung mit Neutronenstreuung kurz nach Wasserzugabe kein physikalisch gebundenes Wasser nachgewiesen. Dies bestärkt zuvor getroffene Annahmen bezüglich der Nichterfassung des Oberflächenwassers und der beschriebenen Lösungsmechanismen. Bereits zu Beginn der Hydratation zeigt sich jedoch der Effekt der großen spezifischen Oberfläche des Silikastaubes in anderer Form. In der Wärmeflusskalorimetrie wird eine im Vergleich zum Quarzmehl nochmals höhere Wärmefreisetzung erfasst (siehe Abbildung 7.13, Seite 80). Diese ist zwar teilweise auf die Benetzung der ungefähr verdoppelten Gesamtoberfläche zurückzuführen, aber auch auf einen gestiegenen Anteil an gelöstem, beziehungsweise umgewandeltem Tricalciumsilikat. Analog zum Quarzmehl bewirkt die Oberflächenladung des Silikastaubes einen erhöhten Calciumbedarf für deren Ausgleich. Die höhere Wärmefreisetzung in der Induktionsphase und eine zu reinem C_3S vergleichbare Menge an physikalisch gebundenem Wasser lassen ein beschleunigtes Lösen der Silikate aus der Oberflächenschicht vermuten. Dabei kann folgender Reaktionsablauf zu Grunde liegen:

In der Anfangsphase wird zunächst, wie bei den vorher diskutierten Mischungen, eine Art calciumhaltiges Silikagel an der Oberfläche gebildet. Dieses erreicht wegen des genannten höheren Calciumbedarfes für den Ausgleich der eigenen Oberflächenladung und der des Silikastaubes vermutlich eine größere Schichtdicke als bei der Mischung ohne Silikastaub und der mit Quarzmehl. Möglicherweise findet dabei in den oberflächennahen Schichten dieser Phase bereits eine Umwandlung unter Wasseraufnahme statt, während in den tiefer gelegenen Bereichen noch der Proton-Calcium-Austausch abläuft. Die resultierende Erhöhung der Oberflächenenergie in den oberen Schichten ermöglicht dort das Herauslösen der Silikate. Wahrscheinlich wird während dieser Phase nach wie vor Calcium für den Ausgleich der Oberflächenladung benötigt. Wegen des Gleichgewichts zwischen elektrochemischer Doppelschicht und der Lösung, ist die Calciumkonzentration in der Lösung somit geringer. Eine solche anfängliche Reduzierung wurde bereits von Stein und Stevels [126] bei der Verwendung von pyrogener Kieselsäure berichtet. Daher wird in der Röntgenbeugung in den ersten Stunden der Hydratation bezogen auf die Menge an gelöstem Tricalciumsilikat deutlich weniger Portlandit gemessen. Auch wenn diese Gehalte an Portlandit wiederum vermutlich eine Folge der Probenpräparation und in der Paste eigentlich nicht vorhanden sind, belegen sie dennoch die niedrigere Calciumkonzentration in der Lösung zu diesen Zeitpunkten. Das bereits gelöste Calcium adsorbiert dabei auf Tricalciumsilikat und Silikastaub. In Folge der daraus resultierenden niedrigeren Calciumkonzentration in den elektrochemischen Doppelschichten der Partikel wird die Sättigung gegenüber C-S-H erst bei höheren $H_2SiO_4^{2-}$ -Konzentrationen erreicht. Somit wird in der Induktionsphase mehr Silikat abgetragen, wodurch die ursprünglich größere Schichtdicke der umgewandelten Oberflächenschicht deutlich reduziert wird und die zu der Paste aus reinem triklinem Tricalciumsilikat vergleichbare Menge an physikalisch gebundenem Wasser erklärt werden kann. Eine eventuelle Beschleunigung des Lösungsprozesses der Silikate durch die zuvor freigesetzte

höhere Benetzungswärme und/oder die höhere Untersättigung der Lösung gegenüber Calcium unterstützt dieses Verhalten.

Ein weiteres Anzeichen für die vergleichsweise fortgeschrittene Lösung der Silikate aus der Oberflächenschicht ist die früher einsetzende Bildung von C-S-H. Bereits nach drei Stunden der Hydratation sind in der Kernspinresonanz erste Signale erkennbar. Dabei ist, wie bei der Mischung mit Quarzmehl, von einem niedrigeren C/S-Verhältnis auszugehen, als bei der Hydratation von reinem C_3S . Da die gemessenen Gehalte an Portlandit bezogen auf die Menge an reagiertem Tricalciumsilikat immer noch niedriger sind als bei den anderen bisher diskutierten Mischungen, wird wahrscheinlich zu Beginn der Wachstumsphase noch Calcium für den Ausgleich der Oberflächenladung benötigt. Folglich ist bei einsetzender C-S-H-Bildung trotz der hohen Bildungsrate zunächst von einem Wachstum von Partikeln höheren Polymerisationsgrades auszugehen, was durch die erfasste mittlere Kettenlänge bestätigt wird.

Die Abhängigkeit der Kettenlänge von der C-S-H-Bildungsrate zeigt sich auch in einem Vergleich der drei Mischungen. Dabei scheinen sich bis zu einer Rate von circa 10 mmol Silizium pro 100 Gramm Tricalciumsilikat und Stunde längere Ketten zu bilden, darüber kürzere. Diese Rate ist in der reinen Mischung nach fünf Stunden, in der Mischung mit Quarzmehl nach 7 Stunden und bei Verwendung von Silikastaub nach bereits drei Stunden erreicht (siehe Abbildung 8.14). Zu diesen Zeitpunkten wurden jeweils die höchsten Werte der mittleren Kettenlänge ermittelt (siehe Tabelle 7.4, Seite 79). Das erneute Unterschreiten dieser Rate zu den aus Abbildung 8.14 ersichtlichen Zeiten, sollte wiederum zu einem Anwachsen des Polymerisationsgrades führen. Da hierbei jedoch, verglichen zu der bereits bestehenden Menge C-S-H, nur noch geringe Mengen umgesetzt werden, zeigt dies kaum eine Auswirkung auf die Werte der mittleren Kettenlänge.

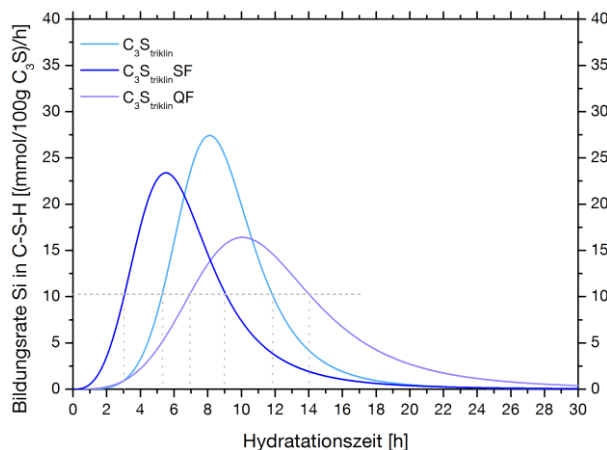


Abbildung 8.14: Aus den Ergebnissen der Kernspinresonanz-Spektroskopie bestimmte Bildungsraten von Silizium in Calciumsilikathydrat während der Hydratation von triklinem Tricalciumsilikat ohne und mit Zugabe von Silikastaub beziehungsweise Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

Obwohl die Bildungsraten der reinen Paste und der mit Silikastaub lediglich zeitlich versetzt wirken, müssen Unterschiede in dem gebildeten C-S-H vorliegen, welche das deutlich höhere Wasserbindungsvermögen letzterer Mischung begründen können. Denn mit Silikastaub ist nach zehn Stunden bei gleicher Menge Silizium in der Hydratphase die vierfache Menge Wasser chemisch gebunden. Da sich bis zu diesem Punkt in der Mischung mit Silikastaub bereits der Großteil an C-S-H gebildet hat, ist dieses Ergebnis möglicherweise von einer fortgeschrittenen Umstrukturierung und Bildung von Kristallwasser beeinflusst. Daher werden die Werte zu den maximalen Bildungsraten verglichen. Sie liegen bei fünf (mit SF) beziehungsweise acht Stunden

(ohne SF). Die Wassergehalte betragen 7 % und 4-5 %. Diese Zunahme um mindestens den Faktor 1,4 kann nicht über den Portlanditgehalt erklärt werden, der bei der reinen Mischung sogar deutlich höher ist. Anscheinend wird durch die Verwendung von Silikastaub in dem C-S-H tatsächlich mehr Wasser gebunden. Als plausible Gründe hierfür sind das C/S-Verhältnis und/oder die Partikelgröße des C-S-H zu nennen. Da ähnliche Mengen Tricalciumsilikat gelöst wurden, jedoch bei vergleichbarer Menge Silizium in C-S-H weniger Portlandit ausgefallen ist, muss bei der Mischung mit Silikastaub, auch nach Berücksichtigung des höheren Calciumanspruchs zum Ausgleich der Oberflächenladung, von einem höheren C/S-Verhältnis im Calciumsilikathydrat ausgegangen werden. Somit sollten zu diesem Zeitpunkt (fünf Stunden) in der Paste mit Silikastaub verstärkt kleinere C-S-H-Partikel gebildet werden [245], als in der Paste ohne bei acht Stunden. Der Verlauf der mittleren Kettenlänge bestätigt dies. Die Abnahme der mittleren Kettenlänge ist in den jeweiligen Zeiträumen bei Zugabe von Silikastaub deutlicher.

Nach Richardson (Fig. 9 in [32]) bewirkt ein höheres C/S-Verhältnis im C-S-H ein geringeres Wasserbindungsvermögen, nach Kulik und Kersten [42] jedoch ein höheres. Die in beiden Veröffentlichungen dargestellten Zusammenhänge beruhen aber auf einer bereits entwickelten C-S-H-Struktur zu späteren Zeitpunkten. Solche relativ gut geordneten strukturellen Verhältnisse sind in den ersten Stunden der C-S-H-Bildung nicht zu erwarten. In Abbildung 8.15 sind basierend auf einer Silikat-Dreierkette verschiedene potenzielle Strukturen eines frühen C-S-H-Partikels dargestellt. Ein höheres C/S-Verhältnis zieht somit auch in der frühen Phase der Hydratation nicht zwangsläufig eine Reduzierung des Wassergehaltes nach sich. Bei der Diskussion muss die Struktur der C-S-H-Partikel bedacht werden.

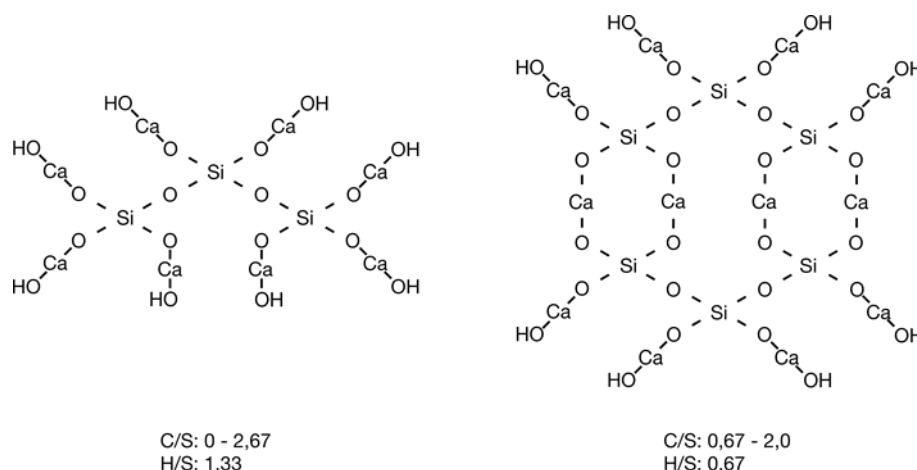


Abbildung 8.15: Vereinfachte Darstellung einer möglichen Struktur der frühen C-S-H-Partikel. Die Angabe des C/S-Verhältnisses bezieht sich auf die variable Menge an nicht-verbrückenden Calciumatomen.

Der höhere Calciumgehalt der Lösung führt nicht nur zu einer Änderung der Stöchiometrie des C-S-H. Zusätzlich werden mehr, dafür kleinere Partikel gebildet [245]. Beide Unterschiede sollten im Vergleich zu der Paste aus reinem C_3S jedoch nicht allzu groß sein. Anhand der mittleren Kettenlängen sind bei der Mischung mit Silikastaub Partikel mit einem im Mittel trimeren Silikat zu erwarten. Um die Größe dabei möglichst gering zu halten und ein hohes maximales C/S-Verhältnis zu ermöglichen, scheint die in Abbildung 8.15 links dargestellte Struktur denkbar. Bei dem reinen Tricalciumsilikat sind in diesem Reaktionsabschnitt minimal größere Partikel favorisiert, welche auf dimeren Strukturen basieren. Sind beispielsweise zwei Dimere über Calciumatome analog der Darstellung in Abbildung 8.15 rechts miteinander verbunden, ergibt sich ein C/S-Verhältnis von

maximal 2,5 und ein H/S-Verhältnis von 1,0. Der Unterschied in der Wasserbindung stimmt relativ gut mit dem tatsächlichen (minimalen) Faktor zwischen beiden Pasten von 1,4 überein.

Im weiteren Verlauf der Hydratation müssten die Partikel wegen der frühzeitig erreichten hohen Anzahl bereits zwischen fünf und sieben Stunden beginnen zu agglomerieren. Die dabei entstehenden wassergefüllten Zwickel erhöhen den Anteil an physikalisch gebundenem Wasser. Im Gegensatz zu der Paste aus reinem Tricalciumsilikat wird hier bei der Agglomeration kein zusätzliches Calcium eingebunden. Zum einen ist das C/S-Verhältnis der Partikel bereits relativ hoch und zum anderen steigt die Bildungsrate von Portlandit in diesem Zeitraum weiterhin an, wohingegen die C-S-H-Bildungsrate und C_3S -Lösungsrate rückläufig sind (siehe Abbildung 8.16). Dies lässt eher auf eine Freisetzung von Portlandit während dieses Prozesses schließen und somit auf eine direkte Verknüpfung der Partikel nach der Agglomeration. Da auch die Polymerisationsrate des Siliziums abnimmt und die mittlere Kettenlänge konstant bleibt, muss bei der Verknüpfung der Partikel ein Calciumatom zwischen den beiden endständigen Silikat-Tetraedern zweier Partikel verbleiben. Dies ist ohne weiteres denkbar. Wegen des hohen C/S-Verhältnisses sind (fast) alle Sauerstoffatome der Silikatkette mit einer CaOH-Gruppe gebunden (in Abbildung 8.15 links beispielhaft dargestellt). Verknüpfen sich zwei Partikel über diese Positionen, wird eine der CaOH-Gruppen zusammen mit der zweiten OH-Gruppe als Portlandit abgespalten. Das verbleibende Calcium sättigt die dabei freigewordene Sauerstoffposition ab (analog zu der Verknüpfung der oberen und unteren Silikatkette in Abbildung 8.15 rechts).

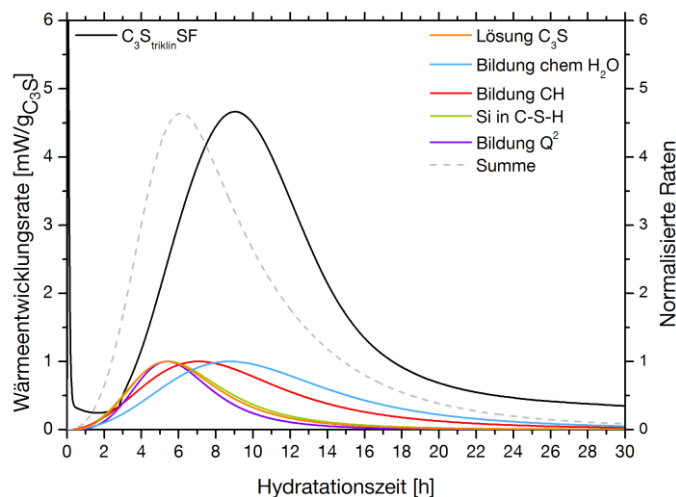


Abbildung 8.16: Vergleich verschiedener, über die Ableitung des gefitteten Verlaufs der Ergebnisse der NMR-, XRD- und QENS-Messungen bestimmter, normalisierter Bildungs- und Lösungsrate mit der Wärmeentwicklungsrate der Paste des triklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$

Nach oder bereits während der genannten Agglomeration und Verknüpfung der Partikel erfolgt eine weitergehende Umstrukturierung unter Portlanditabspaltung. Wiederum hauptsächlich ohne direkte Polymerisation der Silikatketten. Möglicherweise gleicht sich das Gebilde aus agglomerierten und teilweise verknüpften Partikeln in dieser Phase einer jennitartigen oder gar tobermoritartigen Schichtstruktur an. Dies reduziert anscheinend auch in dieser Mischung die Innere Energie, welche in Form von Wärme abgegeben wird und den Versatz der Wärmeflusskalorimetrie zu der Summe der normalisierten Raten begründen kann.

Verglichen zu dem reinen Tricalciumsilikat muss nach 30 Stunden Hydratation anhand der kürzeren Ketten des Hydrats klassischerweise von einem höheren C/S-Verhältnis ausgegangen werden. Gleichzeitig hat sich mehr Portlandit pro gelöstes Mol Tricalciumsilikat gebildet. Dies

spricht für ein geringeres C/S-Verhältnis. Da sich auch die Menge an Silikat in C-S-H unterscheidet, muss dies nicht zutreffen. Für eine Abschätzung dient die Berechnung der Menge an gelöstem Calcium abzüglich Portlandit pro gefällttem Silizium. Diese ergibt ohne Berücksichtigung des adsorbierten Calciums für beide Mischungen ein $C/S = 2$. Durch die enorme Silikastauboberfläche ist mehr Calcium auf Partikeloberflächen adsorbiert. Somit ist durch den Einsatz von Silikastaub ein größerer Teil an Calcium aus der Reaktion genommen als ohne. Folglich sollte das C/S-Verhältnis im gebildeten C-S-H tatsächlich geringer sein, wie es auch in der Literaturlauswertung in Kapitel 3.3.4 Abschnitt *Zusatzstoffe* beschrieben wird. Der niedrigere Calciumgehalt des C-S-H muss sich wegen der kürzeren Ketten dabei aber auf die Zwischenschicht beschränken. Dies wirkt sich wiederum auf das Wasserbindungsvermögen aus.

Der gemessene Gehalt an chemisch gebundenem Wasser ergibt, abzüglich des Wassers in kristallinem Portlandit, für das C-S-H ein H/S-Verhältnis von circa 6 anstelle der 2,7 ohne Silikastaub. Dieser Wert erscheint sehr hoch. Vergleichbare Werte werden jedoch von Kondo während der Hydratation eines Tricalciumsilikats bei einem $w/b = 1$ ermittelt [35]. Das Wasser kann nur in C-S-H oder amorphem Portlandit gebunden sein. Der Unterschied beträgt ungefähr 400 mmol/100 g C_3S , was der dreifachen Menge des kristallinen Portlandit entsprechen würde. Da unter Pastenbedingungen gemessen und nicht getrocknet wurde, ist die Bildung solch großer Mengen amorphen Portlandits bei Anwesenheit von kristallinem unwahrscheinlich. Die nur geringeren Mengen an Calcium in der Zwischenschicht erhöhen die Bindungspositionen für Wasser(stoff). Ob die Anzahl der Positionen für eine solche Erhöhung ausreichend ist, kann nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise liefert Kristallwasser in den Partikeln einen erheblichen Beitrag. Denkbar ist auch eine Bindung von CaOH-Gruppen auf dem Silikastaub, als Vorstufe zu dessen Reaktion. Jedenfalls liefert die ebenfalls aus der geringeren Calciumkonzentration in der Zwischenschicht resultierende höhere Porosität des C-S-H eine Erklärung für die gestiegene Menge an physikalisch gebundenem Wasser.

Kurzzusammenfassung der Hauptergebnisse des Einflusses von Quarzmehl und Silikastaub auf die Hydratation von triklinem Tricalciumsilikat mit $w/f = 0,48$ bei 20 °C bis 30 Stunden und ihrer Deutung

- ☐ Quarzmehl an sich ist zwar inert, beeinflusst jedoch die Reaktion von C_3S zum Beispiel in puncto Lösungsrate des C_3S am Ende der Induktionsphase (mit Quarzmehl höher) und Übergang in die Phase langsamer Reaktion (später).
- ☐ Mit zunehmender spezifischer Oberfläche der Trockenmischung erhöht sich die Menge an reagiertem C_3S in der Anfangsreaktion.
- ☐ Der Einfluss des w/b -Wertes auf das Lösungsverhalten des C_3S spielt eine der Oberflächenaffinität des Zusatzstoffes gegenüber Calcium untergeordnete Rolle.
- ☐ Die Zusatzstoffe beeinflussen die Lagen der maximalen Raten des Lösens von C_3S , der Zunahme von Silizium in C-S-H und der Polymerisation dieses Siliziums (Bildung Q^2) unterschiedlich.
- ☐ C-S-H hat in der Paste mit Silikastaub eine gesteigerte Wasserbindung.

- ▣ Abhängigkeit der mittleren Kettenlänge der C-S-H-Partikel von der C-S-H-Bildungsrate; längere Ketten bis zu einer Rate von 10 mmol Silizium pro 100 g C₃S und Stunde.

Deutung als

- ▣ Prinzipiell verläuft die Reaktion wie bei reinem triklinen Tricalciumsilikat (Auslaugung – Lösen von Silikaten – C-S-H-Partikel – Agglomeration/Verknüpfung – Umwandlung in äußeres C-S-H).
- ▣ Die zusätzliche Oberflächenladung durch die Zugabe von Silikastaub (oder Quarzmehl) steigert die Menge an umgesetzttem C₃S während der Anfangsreaktion.
- ▣ Das Quarzmehl bewirkt eine Verringerung des C/S-Verhältnisses der zu Beginn gefällten C-S-H-Partikel, welche dadurch einen höheren Polymerisationsgrad der Silikate haben.
- ▣ Bei Zugabe von Silikastaub wird während der klassischen Induktionsphase mehr Silikat aus der Oberflächenschicht abgetragen.
- ▣ Früher einsetzende Wachstumsphase unter Bildung von C-S-H-Partikeln mit niedrigerem C/S-Verhältnis und höherem Polymerisationsgrad.
- ▣ Mit Silikastaub erfolgt ein rascher Wechsel zur Bildung von C-S-H-Partikeln mit höherem C/S-Verhältnis und niedrigerem Polymerisationsgrad.
- ▣ Mit Silikastaub erfolgen eine früher einsetzende Agglomeration der C-S-H-Partikel und deren Verknüpfung unter eventueller Beibehaltung einer „Calciumbrücke“ und/oder Abspaltung von Calciumoxid.
- ▣ Mit Silikastaub ist am Ende der Wachstumsphase und in der Phase langsamer Reaktion das C/S-Verhältnis im äußeren C-S-H geringer, wodurch das Wasserbindungsvermögen des C-S-H höher ist.

8.4 Hydratation der monoklinen verglichen zur triklinen Modifikation des Tricalciumsilikats

Auf Grund der im Ergebnisteil beschriebenen Auffälligkeit (siehe Seite 83), gilt es zunächst die Daten der Kernspinresonanz-Spektroskopie der monoklinen Paste auf Plausibilität und Glaubwürdigkeit hin zu überprüfen. Verglichen zu der Menge an umgesetzttem Tricalciumsilikat aus der Röntgenbeugungs-Analyse, wurde mit Kernspinresonanz-Spektroskopie ein sehr geringer Gehalt an Silizium in C-S-H bestimmt. Für die Beurteilung der NMR-Messwerte sind drei Fälle zu betrachten: (I) die Werte spiegeln die gesamte Menge Silizium in C-S-H wider, (II) es erfolgte eine Unterbestimmung und (III) es existieren große Anteile an Monosilikaten im C-S-H.

(I) Sollten nach 30 Stunden Hydratation tatsächlich nur besagte 60 mmol Silizium pro 100 g C₃S in Lösung gegangen und in C-S-H überführt worden sein (Abbildung 7.17), ergeben sich folgende Konsequenzen (alle angegebenen Stoffmengen beziehen sich auf pro 100 g C₃S). Von der im Ergebnisteil (siehe Seite 83) genannten Menge an gemessenem, reagiertem monoklinem

Tricalciumsilikat (23,2 M.-% \approx 100 mmol) sind 60 % vollständig (kongruent) gelöst. Dies entspricht 60 mmol SiO_2 und 180 mmol CaO. Davon sind 125 mmol CaO (7 M.-%; Abbildung 7.16) als Portlandit ausgefallen. Somit verbleiben für die Bildung von C-S-H 55 mmol CaO und die 60 mmol SiO_2 aus dem vollständig gelösten Tricalciumsilikat (siehe Abbildung 8.17).

In welcher Form die restlichen 40 % des reagierten monoklinen C_3S für diesen Fall (I) vorliegen ist ungewiss. Nach vorangegangener Diskussion (triklines C_3S) könnte es sich um eine calciumarme Oberflächenschicht (C_{3-x}S) handeln. Wird für diese Phase wiederum das in der Literatur [174, 235] für ausgelaugte Oberflächenschichten genannte C/S-Verhältnis von 2,1 angenommen, liegt sie in Form von 40 mmol $\text{C}_{2,1}\text{S}$ plus 37 mmol gelöstes Calciumoxid vor. Diese Menge an Calciumoxid ist, sofern nicht in der Sternschicht adsorbiert, ebenfalls dem C-S-H zuzuschreiben. Das im C-S-H vorliegende C/S-Verhältnis hat durch den nicht exakt bestimmbareren CaO-Gehalt von 55-92 mmol einen Schwankungsbereich von $0,92 < \text{C/S} < 1,53$. Angesichts der bei der Diskussion des triklines Tricalciumsilikats festgestellten Abgabe von Calcium durch das C-S-H während der Abbremsphase, liegt dieser Schwankungsbereich für eine 30 Stunden hydratisierte Probe im Rahmen zu erwartender Werte.

Jedoch stellen die 40 mmol umgewandeltes C_3S ($\text{C}_{2,1}\text{S}$ plus freies CaO), je nach der in C-S-H gebundenen Menge der 37 mmol gelöstem Calciumoxid, rechnerisch zusammen einen Massenanteil von 7,2 bis 9,3 M.-% der Ausgangsmenge an Tricalciumsilikat dar. Dieser Wert liegt deutlich über der zu Beginn der Hydratation nach einer Stunde festgestellten Menge an umgewandeltem Tricalciumsilikat (5,2 M.-%). Zudem würde sich mit der Menge an chemisch gebundenem Wasser aus QENS in diesem Fall ein H/S-Verhältnis von ungefähr 12 einstellen. Aus den genannten Gründen ist ein Gehalt von lediglich 60 mmol Silizium pro 100 g C_3S in C-S-H unwahrscheinlich.

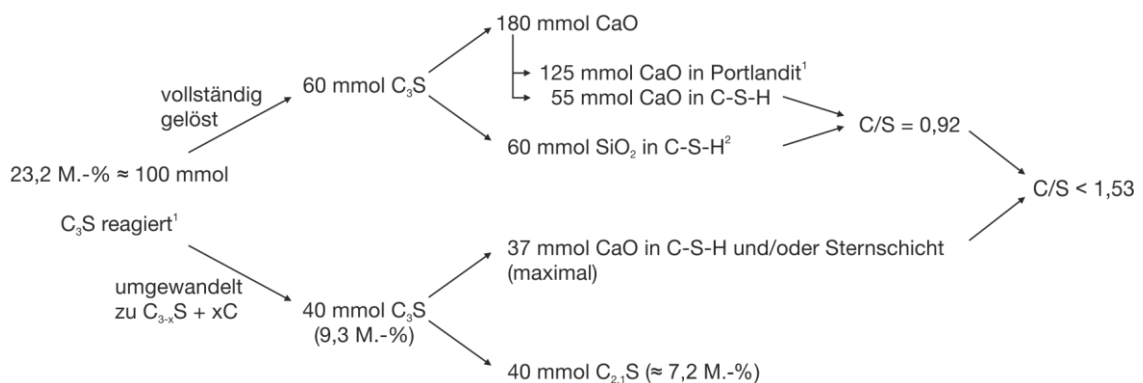


Abbildung 8.17: Theoretische Phasenzusammensetzung der Mischung $\text{C}_3\text{S}_{\text{monoklin}}$ nach 30 Stunden Hydratation bei $w/b = 0,48$ und 20°C , wenn nur die mit NMR gemessenen 60 mmol Silizium pro 100 g C_3S in C-S-H übergegangen sind. Alle angegebenen Stoffmengen beziehen sich auf pro 100 g C_3S . ¹ Messwert aus XRD vergleiche Abbildung 7.16, Seite 83; ² Messwert aus NMR siehe Abbildung 7.17, Seite 84

(II) Eine Unterbestimmung einer oder mehrerer Koordinationen während der Messung oder der Auswertung von Kernspinresonanz-Ergebnissen ist prinzipiell möglich. Von einer messtechnischen Unterbestimmung wäre jedoch eher das unhydratisierte C_3S betroffen, als das eng mit Protonen (Wasserstoff) in Kontakt stehende Hydrat. Die Siliziumkerne in C-S-H relaxieren deutlich schneller als Kerne im Tricalciumsilikat, wie anhand der in Abbildung 8.18 gezeigten Ergebnisse der Relaxationszeitmessung einer Mischung mit triklinem C_3S zu erkennen ist.

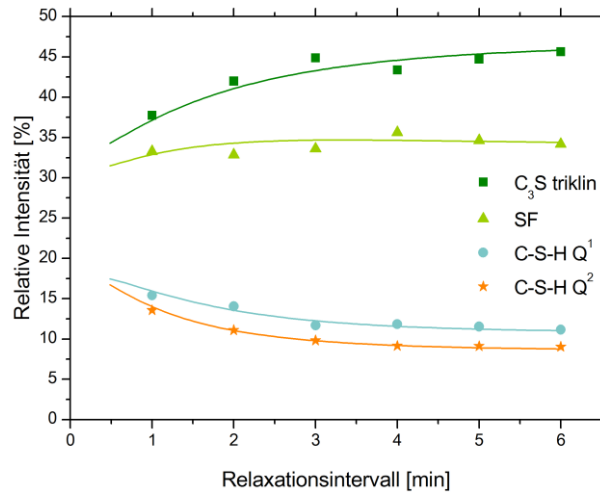


Abbildung 8.18: Änderung der relativen Intensitäten von Siliziumkernen in triklinem Tricalciumsilikat, Silikastaub und C-S-H mit zunehmendem Relaxationsintervall

Bei kürzeren Relaxationsintervallen (Wiederholraten) nimmt die relative Intensität der Siliziumkerne in C-S-H zu, folglich wird dabei das Tricalciumsilikat und gegebenenfalls enthaltener Silikastaub unterbestimmt. Wegen des erhöhten Fremdionenanteils und der damit üblicherweise einhergehenden Verkürzung der Relaxationszeit des monoklinen Tricalciumsilikat wurde die Wiederholrate der Messungen dieser Modifikation auf 45 s reduziert. Es wurde keine Relaxationszeitmessung für diese Phase durchgeführt. Jedoch ergab eine Vergleichsmessung mit Wiederholraten von 45 und 330 s bei der 30 Stunden lang hydratisierten Probe der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ nur geringfügige Unterschiede in den ermittelten Gehalten. Auch wenn der in dieser Mischung nochmals erhöhte Aluminiumanteil die Relaxation des Siliziums möglicherweise zusätzlich beschleunigt, kann eine Unterbestimmung der Siliziumkerne in C-S-H in der reinen monoklinen Paste ausgeschlossen werden.

(III) Wie bei (I) geschildert, würde sich für die gemessene Menge an reagiertem Tricalciumsilikat bei nur 60 mmol Silizium in C-S-H pro 100 g C_3S ein zu hoher Anteil von 9,3 M.-% an umgewandeltem C_3S ($C_{3-x}S + xC$) ergeben. Folglich muss mehr Silizium in C-S-H vorliegen, da auf diesem Wege auch die Menge an verbleibendem $C_{3-x}S$ reduziert wird. Dieses zusätzliche Silizium kann nur in Form von monomeren Silikat-Tetraedern, deren NMR-Signal unter dem breiten Beitrag des unhydratisierten Tricalciumsilikat verschwindet, in das C-S-H eingebaut sein. Denn wie in (II) begründet, erfolgte keine Unterbestimmung der Polysilikate in C-S-H durch die Kernspinresonanz-Spektroskopie. Die Menge an solchen Monomeren in dem gebildeten C-S-H kann nur abgeschätzt werden. Der maximale Gehalt des (nach 30 Stunden noch als $C_{3-x}S + xC$ vorliegenden) umgewandelten C_3S sollte ungefähr dem Wert nach einer Stunde Hydratation (5,2 M.-%) entsprechen. Somit sind circa 4 der 9,3 M.-% die minimale Menge an umgewandeltem C_3S , die noch dem C-S-H angerechnet werden muss. In der Mischung aus triklinem C_3S bestand nach 30 Stunden kein Unterschied in den aus NMR und XRD bestimmten Mengen an reagiertem C_3S . Demzufolge lag keine calciumarme Oberflächenschicht mehr vor. Daher ergibt sich für die monokline Mischung die maximale Menge an umgewandeltem C_3S , die noch dem C-S-H angerechnet werden kann, aus den gesamten 9,3 M.-%. Je nachdem wieviel des gelösten Calciums sich in der Sternschicht anlagert, errechnen sich die Schwankungsbereiche des C/S-Verhältnisses im C-S-H für die minimale Menge an Monomeren zu $1,2 < C/S < 1,6$ und für die maximale zu $1,4 < C/S < 1,75$. Des Weiteren reduziert sich mit steigendem Gehalt an Silizium in C-S-H das H/S-Verhältnis auf einen Wert von 5,9, welcher wesentlich realistischer ist, als das für

Fall (I) berechnete Verhältnis von 12. Jedoch liegt der Schwankungsbereich des C/S-Verhältnis bei maximal zusätzlichem Silizium in C-S-H mit 1,4 – 1,75 relativ hoch. Die Monosilikate in C-S-H liegen generell vermutlich (mehrheitlich) nicht als eigenständige C-S-H-Partikel vor. Denkbar ist die Eingliederung am Rand anderer C-S-H-Partikel als alleinstehende Tetraeder, wie es auch in der Literatur als mögliche Struktur diskutiert wird (vergleiche Fig. 13 in [32] sowie p. 1754 und Fig. 34 in [246]). Die maximale Menge entspräche einem Gehalt an monomerem Silizium in C-S-H von 41 mmol/100 g C₃S beziehungsweise etwas über 9 % des Gesamtsiliziums, die minimale entsprechend obiger Überlegungen circa 4 % des Gesamtsiliziums, also ungefähr 17 mmol/100 g C₃S. Somit ergibt sich ein Verhältnis von monomeren zu polymerisierten Silikat-Tetraedern in C-S-H zwischen 0,29 und 0,68. Solch hohe Werte sind in der wenigen verfügbaren Literatur zu dieser Thematik nicht zu finden. Für eine bei 20 °C hydratisierte C₃S-Paste wird von Richardson [246], basierend auf den Daten von Brough et al. [104], ein Verhältnis von 0,03 genannt. Allerdings beträgt der Hydratationsgrad in der zitierten Arbeit bereits 92 % (mehr als ein Jahr reagiert), in der hier diskutierten Paste jedoch lediglich etwas über 25 %. Eine Verknüpfung der C-S-H-Partikel über die monomeren Tetraeder im weiteren Verlauf der Hydratation und somit die Reduzierung des Verhältnisses von monomeren zu polymerisierten Tetraedern von 0,29-0,68 auf einen Wert von 0,03 ist durchaus vorstellbar.

Die Fälle (I) und (II) können nach vorangegangener Diskussion ausgeschlossen werden. Fall (III) kann zwar anhand der vorliegenden Messergebnisse nicht zweifelsfrei belegt werden, ist aber zumindest im Rahmen des Möglichen. Da jedoch die Menge und der Verlauf des Einbaus der Monomere in C-S-H nur vage bestimmt werden können, wird Fall (III) in der folgenden Diskussion nur qualitativ berücksichtigt. Für das im Ergebnisteil gegebene Zwischenfazit zu dem Vergleich der mittleren Kettenlänge hat dies keinen Einfluss. Sollten die Monomere vorhanden sein, reduzieren sich die in Tabelle 7.6 gegebenen Kettenlängen, weil in der üblichen Berechnung nach Gleichung (5.3) potenzielle Monomere (Q⁰) in C-S-H nicht einbezogen werden. Somit liegen nach wie vor zu den späten Hydratationszeiten geringere Polymerisationsgrade als bei der triklinen Mischung vor.

Wie im Ergebnisteil erwähnt, unterscheidet sich die Wärmefreisetzung während der Anfangsreaktion zu den zuvor diskutierten Mischungen. Eine mögliche Erklärung für die geringe Verzögerung von weniger als fünf Minuten bis zum Erreichen des Maximums findet sich in den größeren Partikeln der verwendeten monoklinen Phase. Durch die kürzere Mahldauer entsteht weniger feinkörniges Material, somit steht in der Anfangsphase weniger Oberfläche für die (zunächst) kongruente Lösung zur Verfügung. Aber auch strukturelle Gründe können die langsamer anlaufende Wärmefreisetzung hervorrufen. Sollte sich bei dieser Modifikation ebenfalls eine calciumarme Oberflächenschicht in Folge eines bevorzugten/selektiven Lösens von Calcium ausbilden, ist eine Hinderung/Erschwernis dieses Prozesses durch die Struktur vorstellbar. Hierzu muss zunächst geklärt werden, ob ein solcher bevorzugter/selektiver Lösungsprozess des Calciums generell möglich ist. Den Ergebnissen der Röntgenbeugungs-Analyse nach besteht das synthetisierte monokline Tricalciumsilikat zu mehr als 90 % aus der von Mumme [18] beschreibenden Struktur der monoklinen Phase. Wie aus der Darstellung in Abbildung 8.19 hervorgeht, finden sich auch in dieser Struktur mögliche Positionen für ein bevorzugtes/selektives Lösen von Calcium. In dem mit Abbildung 8.20 veranschaulichten Vergleich zu der triklinen Struktur ist ein deutlicher Unterschied in der Anordnung der Silikat-Tetraeder im direkten Umfeld dieser Positionen ersichtlich. Inwieweit dies das Herauslösen des Calciums beeinflusst, beziehungsweise verzögert, kann anhand der vorliegenden Daten nicht abschließend beurteilt

werden. Jedoch ist durch die verzerrte Anordnung der Tetraeder eine höhere Innere Energie der triklinen Struktur vorstellbar. Dies könnte den Start des bevorzugten/selektiven Lösungsprozesses des Calciums in dieser Struktur erleichtern.

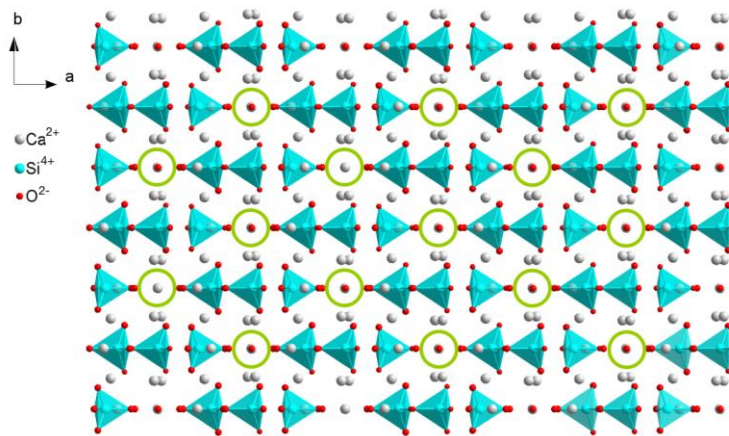


Abbildung 8.19: Struktur von monoklinem Tricalciumsilikat nach Mumme [18] mit Blickrichtung entlang der c-Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ca-O-Bindungen transparent. Kreise symbolisieren mögliche Stellen des bevorzugten/selektiven Lösens von Calcium in der dargestellten Orientierung. Polyeder kennzeichnen die Silikat-Tetraeder.

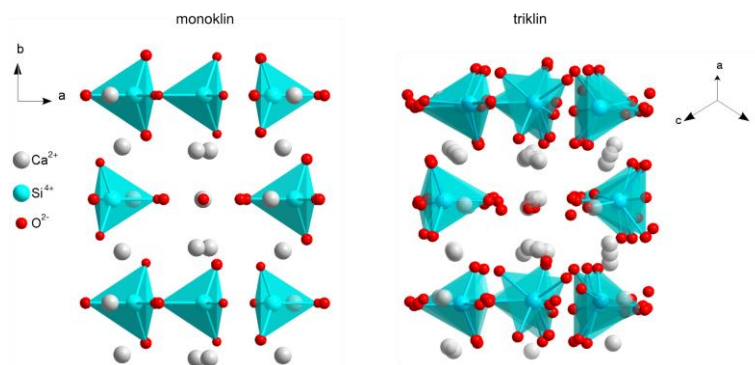


Abbildung 8.20: Vergleich der Anordnung der Atome um die möglichen Positionen eines bevorzugten/selektiven Lösens von Calcium in der monoklinen Struktur nach Mumme [18] und der triklinen Struktur nach Golovastikov et al. [17]. Die in Blickrichtung regelmäßige Anordnung in der monoklinen Struktur, vor allem der Silikat-Tetraeder, ist klar ersichtlich.

Bei der Diskussion der triklinen Paste wurde die in [173] angedachte abstoßende Wirkung der in der Sternschicht adsorbierten Calciumionen für die Freisetzung weiteren Calciums, als potenziell regulierender Faktor der Bildung von $C_{3-x}S$ genannt. Die Dimension der Sternschicht ist proportional zur Ionenstärke in der Lösung. Folglich wird bei der monoklinen Paste eine zu der triklinen vergleichbare abstoßende Wirkung bei einer ähnlichen Ionenstärke der Calciumionen in der Lösung erreicht. Folglich ist eine annähernd gleiche Menge an bis zu diesem Punkt umgesetzten C_3S zu erwarten. Aus der Röntgenbeugung ergibt sich bei der monoklinen Paste ein Gehalt an umgewandeltem C_3S zwischen 5,2 M.-% (nach einer Stunde Hydratation) und 6,7 M.-% (nach drei Stunden Hydratation). Auch unter Berücksichtigung des Fehlers bei der Bestimmung mittels Röntgenbeugung scheinen diese Gehalte verglichen zu der triklinen Paste (circa 4 M.-%) etwas zu hoch. Eine mögliche Erklärung hierfür kann die in der monoklinen Paste in diesem Zeitraum ermittelte Menge an chemisch gebundenem Wasser liefern. Diese ist mit 1,6 % des Gesamtwassers deutlich geringer als bei der triklinen Paste (siehe Tabelle 7.5 und Abbildung 7.15, Seite 82). Möglicherweise bildet sich aus dem monoklinen Tricalciumsilikat ein $C_{3-x}S$ mit einem höheren C/S-Verhältnis als bei dem triklinen C_3S . Somit wird pro Mol umgesetztes monoklines C_3S weniger Calcium (Proton-Calcium-Austausch) an die Lösung abgegeben und zum Erreichen der, für den Ausgleich der Oberflächenladung, notwendigen Ionenstärke in der Lösung muss mehr

C_3S umgesetzt werden. Etwas mehr umgesetztes Tricalciumsilikat bei nur der Hälfte der zur Verfügung stehenden Reaktionsfläche (spezifische Oberfläche monoklin $0,37 \text{ m}^2/\text{g}$; triklin $0,74 \text{ m}^2/\text{g}$) bewirkt eine etwas mehr als doppelt so große Schichtdicke des $C_{3-x}S$. Bei der Diskussion der triklinen Paste wurde die Annahme getroffen, die Bildung des $C_{3-x}S$ sei mit dem Ende der Anfangsphase abgeschlossen. Sollte dies zutreffen, müsste sich der entsprechende Peak in der Wärmeflusskalorimetrie der monoklinen Paste über einen mindestens doppelt so langen Zeitraum erstrecken, wenn ein Diffusionskoeffizient der Protonen durch diese Schicht in der gleichen Größenordnung angenommen wird. Wie aus Abbildung 8.21 ersichtlich, ist die Anfangsreaktion der monoklinen Paste mit etwa 30 Minuten ungefähr doppelt so lang wie die der triklinen Paste (15 Minuten). Die getroffenen Annahmen bestätigen sich somit in der monoklinen Paste.

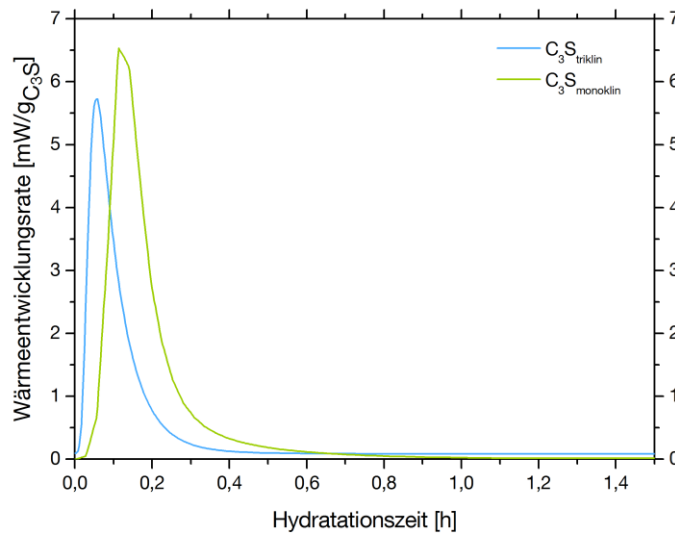


Abbildung 8.21: Vergleich der Dauer der Anfangsreaktion in der Kalorimetrie des triklinen und des monoklinen Tricalciumsilikats bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $w/f = 0,48$

Bedingt durch die verzögerte Bildung des $C_{3-x}S$ erfolgt auch die Umwandlung in ein Silikagel, beziehungsweise die Wasseraufnahme später. Wie bei den anderen Mischungen setzt die Bildung von physikalisch gebundenem Wasser erst ein, wenn die Wärmefreisetzung der Anfangsreaktion abgeklungen ist. Hier ist dies nach ungefähr 30 Minuten der Fall. In den Daten der Neutronenstreuung ist erst in der dritten Messung, nach circa 45 Minuten, ein entsprechender Beitrag zu erfassen. Zusätzlich deutet die Steigung der Trendlinie bis zum Erreichen des ersten Plateaus auf eine langsamere Wasseraufnahme hin (vergleiche Abbildung 7.15, Seite 82). Dies ist hauptsächlich durch die geringere Oberfläche des monoklinen Tricalciumsilikats und somit der Oberflächenschicht aus $C_{3-x}S$ zu erklären, da das Wasser weniger Zugangspunkte in die Schicht hat. Auf die zuvor vermutete, zu der triklinen Paste abweichende, Zusammensetzung der Oberflächenschicht und dadurch des entstandenen calciumhaltigen Silikagels, deutet auch eine geringere Porosität des Gels, welche sich in der niedrigeren Menge an physikalisch gebundenem Wasser äußert. Diese beträgt in der monoklinen Paste während der Induktionsphase lediglich circa 6 % des Gesamtwassers, wohingegen in der triklinen Paste ungefähr 8 % des Gesamtwassers physikalisch gebunden sind. Dieser Unterschied liegt jedoch noch im Überlappungsbereich der jeweiligen Fehlerbereiche und liefert somit keine zweifelsfreie Bestätigung.

Sobald die Schicht nach circa zwei Stunden Hydratation das physikalisch gebundene Wasser aufgenommen hat, beginnt die Wärmeentwicklungsrate anzusteigen. Trotz der geringeren Oberfläche des monoklinen C_3S ist der erneute Anstieg der Rate etwas steiler als bei der triklinen Paste. Dies könnte eine Folge der Bindungsverhältnisse in der Struktur sein. Bei triklinem Tricalciumsilikat gibt es definierte Bindungslängen, welche sich beispielsweise in den einzelnen schmalen Peaks eines NMR-Spektrums zeigen [207], und somit definierte Bindungsenergien. Bei monoklinem C_3S ist dies nicht der Fall. Dort sind die Übergänge unter anderem durch den Einbau von Fremdionen fließender und es gibt eine Vielzahl von Bindungsenergien. Daher ist das Signal in NMR-Spektren auch nur ein einzelner, dafür breiter Peak aus sich überlappenden Einzelpeaks. (vergleiche [247, 248] und Anhang A.3, Seite 186 ff.). Diese geringeren Unterschiede in den Bindungsenergien können zu einer erleichterten Lösung zusätzlicher Silikat-Tetraeder führen, da die notwendige Aktivierungsenergie nicht auf konkreten Energieniveaus liegt. Dadurch kann die Autokatalyse dieses Lösungsprozesses während der Induktionsphase schneller anlaufen. Auch das für die Stabilisierung der monoklinen Modifikation verwendete Magnesium kann das Herauslösen der Silikat-Tetraeder beschleunigen. Da das Magnesiumion kleiner ist als das Calciumion, sollte ersteres in der C_3S -Struktur aus thermodynamischer Sicht eine höhere Reaktivität aufweisen [249].

Die bei der monoklinen Modifikation nach Aufnahme des physikalisch gebundenen Wassers bis zum Ende der Induktionsphase freigesetzte Wärmemenge ($0,35 \text{ J/g}_b$) ist geringer als bei der triklinen Modifikation ($0,73 \text{ J/g}_b$). Dies resultiert auf den ersten Blick lediglich aus der nur halb so großen Reaktionsfläche des monoklinen Tricalciumsilikat. Aber auch dessen Bindungsenergien der Silikat-Tetraeder müssen bedacht werden. In Folge der fließenden Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus wird pro gelösten Silikat-Tetraeder möglicherweise auch weniger Bindungsenergie in Form von Wärme frei. Jedoch errechnet sich aus den jeweiligen Kernspinresonanz-Spektren eine mittlere Verschiebung des Messsignals gegenüber dem Standard von $72,0 \text{ ppm}$ (monoklin) beziehungsweise $72,2 \text{ ppm}$ (triklin). Da die Verschiebung Aufschluss über die Abschirmung eines Kernes und somit über die (mittleren) Abstände zu den benachbarten Kernen gibt, ist sie für vergleichbare Systeme auch proportional zu den Bindungslängen. Daher sollte auch die im Mittel pro Silikat-Tetraeder freiwerdende Bindungsenergie bei monokliner und trikliner Modifikation relativ ähnlich sein. Anhand dieses Ergebnisses, des Unterschiedes der freigesetzten Wärmemengen und der spezifischen Oberflächen kann bei der monoklinen Modifikation eine etwas geringere Menge an gelöstem Silikat pro Flächeneinheit angenommen werden. Dabei wird wegen des höheren C/S-Verhältnis der Oberflächenschicht jedoch pro Mol gelösten Silikats mehr Calcium freigesetzt als bei der triklinen Paste. Durch das Zusammenspiel einer etwas niedrigeren Siliziumkonzentration mit der höheren Calciumkonzentration in der Lösung wird die C-S-H-Sättigungsgrenze nach einer zu der triklinen Paste vergleichbar langen effektiven Induktionsphase von circa zwei Stunden Dauer erreicht. Deren Ende liegt für die monokline Paste bei circa vier Stunden Hydratationszeit. Ab diesem Zeitpunkt beginnen die meisten Raten in Abbildung 8.22 deutlich anzusteigen.

Nach der vorangegangenen Diskussion, ist am Ende der Induktionsphase verglichen zu der triklinen Paste, von einem höheren Calciumgehalt der Lösung auszugehen. Somit ist entsprechend [245] zu Beginn der Wachstumsphase eine Bildung vieler kleiner Partikel mit hohem C/S-Verhältnis zu erwarten. Dies wird von der zu den anderen Mischungen vergleichsweise geringen mittleren Kettenlänge des ersten erfassten C-S-H (hier nach fünf Stunden) bestätigt. Ohne jedoch den genauen Siliziumgehalt in dem Calciumsilikathydrat zu kennen, ist dies nicht

fehlerfrei zu diskutieren. Wie bereits anfangs des Abschnitts begründet, ist der Beginn der Monomerbildung nicht zweifelsfrei festzulegen. Resultierend aus den in Abbildung 8.22 deckungsgleichen normalisierten Raten des C_3S -Lösen und der Menge an Silizium in C-S-H wird ein gleichförmiger Umsatz an Silizium aus C_3S in C-S-H angenommen. Sollte die Aufnahme monomerer Silikat-Tetraeder bereits zu Beginn der Wachstumsphase einsetzen, erfolgt dies höchstens im gleichen Verhältnis von ungefähr 40:60 (Monomer zu Polymer), wie es auch nach 30 Stunden maximal vorliegt.

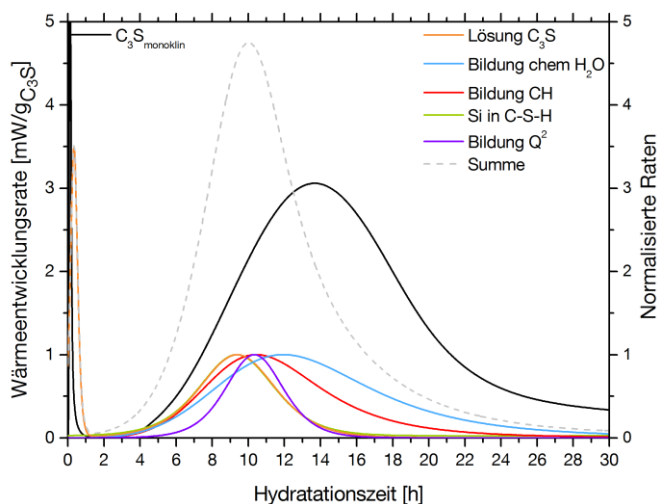


Abbildung 8.22: Vergleich verschiedener, über die Ableitung des gefitteten Verlaufs der Ergebnisse der NMR-, XRD- und QENS-Messungen bestimmter, normalisierter Bildungs- und Lösungsraten mit der Wärmeentwicklungsrate der Paste des monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Die Lösungsrate des Tricalciumsilikats und die Rate mit der Silizium in C-S-H ausfällt sind hier deckungsgleich.

Allerdings lassen sich anhand des Verhältnisses der jeweiligen normalisierten Raten Tendenzen in den verschiedenen Abschnitten ableiten. So liegen zwar die Raten des Lösens von Tricalciumsilikat und der Zunahme an Silizium in C-S-H stets deckungsgleich, jedoch weicht die der Portlanditbildung mit zunehmender Hydratationszeit von den beiden ab. Dies bringt unter den gegebenen Umständen Unterschiede im C/S-Verhältnis mit sich. So müsste es zwischen sieben und zehn Stunden ansteigen und zu kürzeren Ketten beziehungsweise kleineren Partikeln führen. Ersteres bestätigt sich auch aus dem Verlauf der mittleren Kettenlänge (siehe Tabelle 7.6, Seite 84). Da zwischen zehn und zwölf Stunden die Portlanditbildung im Bereich ihrer maximalen Rate ist, die anderen beiden Raten aber bereits deutlich reduziert sind, sinkt das C/S-Verhältnis wieder mit den entsprechenden Auswirkungen. Ab zwölf Stunden bleibt die mittlere Kettenlänge relativ konstant, da nur noch wenig Tricalciumsilikat umgesetzt wird und kaum Silikate in Q^2 -Koordination gebildet werden.

Da das C-S-H oberflächennah zum Tricalciumsilikat ausfällt, sollten bei einer geringeren Fläche auch weniger Hydratpartikel ausreichen, um deren Agglomeration (Modell Jennings) beziehungsweise deren kontinuierliches Wachstum (Modell Scherer) zu bewirken. Zwischen sieben und zehn Stunden wird der Großteil des C-S-H gebildet, daher wird auch der Beginn der Agglomeration und/oder des kontinuierlichen Wachstums in diesem Bereich liegen. Dies deckt sich mit der nach circa sieben Stunden Hydratation einsetzenden Zunahme an physikalisch gebundenem Wasser, welches bei der Agglomeration von Partikeln entstehen würde. Sollten die zuvor angedachten (siehe Fall (III) Seite 124) monomeren Tetraeder an den Enden der C-S-H-Partikel tatsächlich bestehen, kann während der Agglomeration von einer Verknüpfung der Partikel über diese Positionen ausgegangen werden. Während diesem Prozess wird wegen des

hohen C/S-Verhältnisses in den Partikeln vermutlich auf die gleiche Weise wie zuvor bei der Mischung des triklinen C₃S mit Silikastaub Portlandit freigesetzt. Da diesmal jedoch die Polymerisationsrate anders verläuft, ist dabei der Verbleib eines Calciums zwischen zwei Silikat-Tetraedern nicht zwingend notwendig, sondern zusätzlich eine Polymerisation der Silikate möglich. Die Agglomeration/Verknüpfung/Polymerisation hält bis zum Abflachen der Bildungsrate von Silizium in C-S-H bei circa 15 Stunden an. Anhand der zu diesem Zeitpunkt noch relativ hohen normalisierten Rate der Portlanditbildung kann von einer einsetzenden Umstrukturierung des vorhandenen C-S-H ausgegangen werden. Da ab 15 Stunden keine weitere Polymerisation der Silikate zu beobachten ist, erfolgt bei der Umstrukturierung die Abgabe von Portlandit an die Lösung vermutlich wieder aus Zwischenschicht-Calcium, das ausgelaugt wird. Die freien Bindungsstellen werden von Protonen gesättigt und es kann mehr Wasser in den Zwischenschichten eingelagert werden, was das gegenüber triklinem Tricalciumsilikat höhere Wasserbindungsvermögen erklären könnte. Der auf diese Weise vergrößerte Porenraum lässt wiederum das physikalisch gebundene Wasser ansteigen.

Analog zu der triklinen Paste scheint eine Kombination der Modelle von Jennings und Scherer die beobachteten Vorgänge am besten zu erklären. Ein genaues Zusammenspiel der Agglomeration und des kontinuierlichen Wachstums einer konstanten Anzahl von C-S-H-Partikeln kann auch für die monokline Paste basierend auf den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. Jedoch zeigen sich erwartungsgemäß die Abhängigkeiten des Hydratationsverlaufes von der spezifischen Oberfläche und der Modifikation des Tricalciumsilikats. Dabei spielt auch in dieser Mischung der Calciumbedarf/-gehalt der Lösung eine entscheidende Rolle für das Lösungs-/Reaktionsverhalten.

Kurzzusammenfassung der Hauptergebnisse des Einflusses der monoklinen Modifikation auf die Hydratation von Tricalciumsilikat mit w/f = 0,48 bei 20 °C bis 30 Stunden und ihrer Deutung

- ☐ Es erfolgte keine Unterbestimmung der Siliziumkerne in C-S-H mit NMR somit ist diese nicht verantwortlich für den Unterschied der Menge an Silizium in C-S-H zu Silizium in der reagierten Menge an C₃S nach 30 Stunden.
- ☐ Der Unterschied entspräche einer zu hohen Siliziumkonzentration in der Lösung, um nicht als eine Phase gefällt zu werden.
- ☐ Monoklines C₃S hat nur circa die Hälfte der spezifischen Oberfläche wie das verwendete trikline, aber während der Anfangsreaktion wird etwas mehr C₃S_{monoklin} umgesetzt.
- ☐ Während der Induktionsphase werden, verglichen zu der triklinen Paste, nur circa 60 % der Menge an Wasser physikalisch gebunden.

Deutung als

- ☐ Prinzipiell verläuft die Reaktion wie bei triklinem Tricalciumsilikat (Auslaugung – Lösen von Silikaten – C-S-H-Partikel – Agglomeration/Verknüpfung – Umwandlung in äußeres C-S-H).
- ☐ Die Schichtdicke des in der Anfangsreaktion umgesetzten C₃S (etwas mehr Umsatz bei halber spezifischer Oberfläche) ist circa doppelt so groß wie bei der triklinen Mischung.

- ☐ Die Oberflächenschicht hat eine andere Zusammensetzung (höheres C/S-Verhältnis), daher wird mehr C_3S umgesetzt bis der Lösungsmechanismus zum Erliegen kommt. Gleichzeitig könnte durch das höhere C/S-Verhältnis der Oberflächenschicht deren Wasseraufnahme verringert sein.
- ☐ Zusätzlich wird beim Lösen der Silikate aus der Oberflächenschicht mehr Calcium in die Sternschicht eingebracht, daher sind weniger gelöste Silikate notwendig für das Erreichen der Sättigung gegenüber der C-S-H-Partikel.
- ☐ Höheres C/S-Verhältnis in der elektrochemischen Doppelschicht, daher erfolgt zu Beginn der Wachstumsphase eine Bildung von verhältnismäßig kleinen C-S-H-Partikeln mit geringem Polymerisationsgrad der Silikate.
- ☐ Das äußere C-S-H hat einen hohen Anteil Monosilikate (circa 40 % der darin enthaltenen Silikate).
- ☐ Das äußere C-S-H hat insgesamt geringere Polymerisationsgrade.
- ☐ Es befindet sich weniger Calcium in den C-S-H-Zwischenschichten und daher ist das Wasserbindungsvermögen in äußerem C-S-H vergleichsweise höher.
- ☐ Auch für die monokline Paste lassen sich die Ergebnisse am besten mit der bereits bei der triklinen Paste eingeführten abgewandelten Modellvorstellung von Jennings, erklären. Jedoch ist der genaue Ablauf (beispielsweise Zusammensetzung der frühen C-S-H-Partikel) abhängig von der Reaktionsfläche oder gar der Modifikation.

8.5 Einfluss des Tricalciumaluminats (mit Gips) auf die Hydratation des monoklinen Tricalciumsilikats

Wie im Ergebnisteil genannt, gilt es zunächst die Gründe zu klären, warum in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}/C_3A$ die Menge an gebildetem Ettringit (in der Paste 0,6 M.-%) so gering ist und daher auch die Gehalte an Tricalciumaluminat und Gips nur um die jeweiligen Zugabemengen schwanken. Aus der Literatur (siehe Kapitel 3.3.4, Abschnitt *Mischungsverhältnis von den Klinkerphasen $C_3S/Alit$ und C_3A zu Sulfat*, Seite 26 ff.) ist in Anwesenheit einer Sulfatquelle eine gehemmte Reaktion des Aluminats bekannt. Inzwischen wird die Adsorption von Sulfat- und Calciumionen als Erklärung favorisiert, ursprünglich jedoch diente hierfür auf der Aluminat-Oberfläche gebildeter Ettringit. Locher [5] zitiert eine Arbeit von Richartz, der anhand einer Paste aus synthetisiertem Klinker mit 11,9 M.-% C_3A und 3,5 M.-% Sulfat ebenfalls nur einen sehr geringen C_3A -Umsatz ($\approx 0,7$ M.-%) in den ersten Stunden der Hydratation mit einem w/z-Wert von 0,4 feststellen konnte. Der gebildete Ettringit setzt sich, bezogen auf die Gesamtfeststoffmasse, demzufolge maximal aus 0,7 M.-% C_3A und 1,1 M.-% Calciumsulfat zuzüglich Wasser zusammen. In der hier diskutierten Mischung müssten die 0,6 M.-% Ettringit das gesamte enthaltene Tricalciumaluminat bedecken und vollständig passivieren. Da das in dieser Arbeit verwendete C_3A aus relativ großen Partikeln besteht, ist die Reaktivität an sich geringer und wenig Ettringit kann einen großen Effekt haben. Mit der Annahme einer Dichte von $1,778 \text{ g/cm}^3$ [250] ergibt sich für das Ettringit eine Schichtdicke von ungefähr 70 nm auf der C_3A -Oberfläche. Inwieweit eine solch

dünne Schicht ausreicht das Tricalciumaluminat an der Bildung weiteren Ettringits zu hindern, kann anhand der Ergebnisse dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden, da dabei die Morphologie beziehungsweise Porosität der Ettringitschicht eine entscheidende Rolle spielt. Möglicherweise ist zudem das Ettringit teilweise auf Tricalciumsilikat oder in der Lösung ausgefallen und die Schichtdicke auf C_3A somit geringer. Auch wenn für eine Hemmung der Reaktion des Aluminats keine dichte Ettringitschicht auf dem C_3A benötigt wird, sondern eine Adsorption von Sulfat- und Calciumionen ausreichend sein sollte, erscheint der oben genannte, geringe gemessene Gehalt an Ettringit fragwürdig. Dies kann anhand folgender Überlegungen, basierend auf den nach einer Stunde Hydratation aus der Neutronenstreuung bestimmten Gehalt an chemisch gebundenem Wasser (7,0 % des Gesamtwassers, Tabelle 7.7, Seite 86) nachvollzogen werden:

Wasser ist zu diesem Zeitpunkt der Hydratation entweder in einer Hydratphase, oder für den Ladungsausgleich in $C_{3-x}S$ (Proton-Metallion-Austausch) chemisch gebunden. Da monoklines C_3S der gleichen Charge verwendet wird, ist von der Bildung einer Oberflächenschicht mit gleichem C/S-Verhältnis, also gleichem Grad des Proton-Metallion-Austausches pro Mol reagiertes C_3S , auszugehen, wie bei der Paste aus reinem monoklinem Tricalciumsilikat. Somit ist die Menge des auf diese Weise umgesetzten Tricalciumsilikats proportional zu der Menge an in dem $C_{3-x}S$ chemisch gebundenem Wasser. Bei der Mischung aus reinem monoklinem Tricalciumsilikat beinhalten 5,2 M.-% umgewandeltes C_3S 1,5 % an chemisch gebundenem Wasser (vergleiche vorheriges Kapitel und Tabelle 7.5, Seite 82). In der aluminathaltigen Mischung sind nach einer Stunde Hydratation noch 79,1 M.-% von den ursprünglich 81,9 M.-% monoklinem C_3S vorhanden. Somit wurden nur 2,8 M.-% umgesetzt. Dies entspricht 54 % der Menge verglichen zu der Mischung aus reinem monoklinem Tricalciumsilikat (siehe Abbildung 8.23).

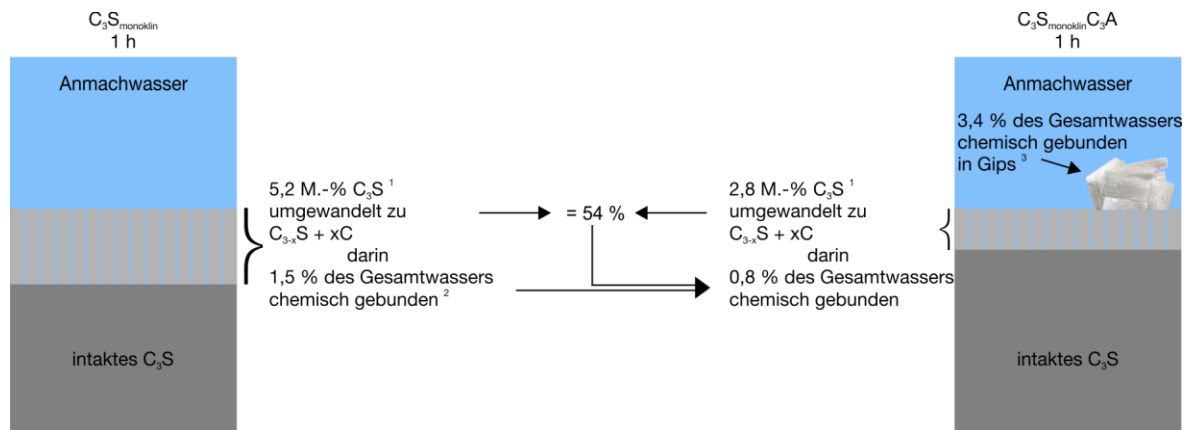


Abbildung 8.23: Abschätzung der Menge chemisch gebundenen Wassers in der Oberflächenschicht der C_3S -Partikel der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ nach einer Stunde Hydratation aus den Ergebnissen der Mischung C_3S_{monoklin} . Bestimmt aus den ¹ XRD- und NMR-Ergebnissen, ² QENS-Ergebnissen oder ³ berechnet (Anhang A.4.1).

Auf Grund der Proportionalität sind somit in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ lediglich circa 0,8 % des Gesamtwassers in $C_{3-x}S$ chemisch gebunden. Zusätzlich sind in dieser Mischung 3,4 % des Gesamtwassers in Gips chemisch gebunden (siehe Anhang A.4.2). Werden die 0,8 % und die 3,4 % von den gemessenen 7,0 % (Tabelle 7.7, Seite 86) abgezogen, bleiben folglich circa 2,8 % chemisch gebundenes Wasser die zunächst nicht zugeordnet werden können. Da in den Ergebnissen der Kernspinresonanz zu diesem Zeitpunkt kein C-S-H detektiert wird, muss dieses Wasser in einem Aluminathydrat gebunden sein. Wegen des immer noch in hohem Maße in Form von Gips vorhandenen Sulfats, kann es sich nur um Ettringit handeln. Eine Umwandlung

beziehungsweise Bildung von Monosulfat ist nach zum Beispiel [143] erst nach dem Verbrauch der Sulfatquelle bei noch vorhandenen reaktiven Restmengen an Aluminat zu erwarten. Für die genannte Menge an restlichem chemisch gebundenem Wasser ergibt sich nach der theoretischen Berechnung (siehe Anhang A.4.6) der notwendige Ettringitgehalt zu 2,3 M.-% (bezogen auf den ursprünglichen Feststoffanteil der Paste, also ohne Anmachwasser aber inklusive Kristallwasser in Gips, sprich $C_3A(CaSO_4 \cdot 2H_2O)_3$). Die Differenz zum gemessenen Wert (0,6 M.-% $C_3A(CaSO_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot 26H_2O$; korrigiert mit QENS = 0,4 M.-% $C_3A(CaSO_4 \cdot 2H_2O)_3$) beläuft sich auf 1,9 M.-%, welche sich aus 0,6 M.-% C_3A und 1,3 M.-% Gips zusammensetzen würden. Zumindest für das Tricalciumaluminat liegt dieser Wert in Abbildung 7.22 (Seite 88) innerhalb des Fehlerbereichs, für den Gips leicht darüber. Dennoch kann eine Bildung von mehr als den gemessenen 0,6 M.-% Ettringit nicht ausgeschlossen werden. Zudem beträgt für die Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}/C_3A$ diese Summe aus amorphem Anteil und der Menge an Calciumoxid in Portlandit aus der Röntgenbeugungs-Analyse 3,9 M.-% (Anhang Tabelle A.3). Die Abweichung von 1,1 M.-% zu der Menge an reagiertem C_3S (2,8 M.-%) könnte zusätzlich auf Ettringit ($C_3A(CaSO_4 \cdot 2H_2O)_3$) hinweisen, welcher amorph vorliegt und die zuvor theoretisch berechnete Menge an Ettringit teilweise belegen. Darüber hinaus stimmt der anhand des chemisch gebundenen Wassers berechnete notwendige Ettringitgehalt (2,3 M.-%) relativ gut mit dem eingangs des Kapitels aus Locher [5] berechneten Gehalt einer vergleichbaren Paste überein. Die somit vermutlich deutlich höhere Menge an Ettringit steigert die Wahrscheinlichkeit einer zur Unterdrückung des weiteren Reagierens ausreichenden Bedeckung des Aluminats.

Wie erwähnt beträgt die Menge an umgewandeltem Tricalciumsilikat durch die Zugabe von Tricalciumaluminat nach einer Stunde Hydratation nur 2,8 M.-% des gesamten Feststoffes. Bezogen auf die Ausgangsmenge an C_3S in der Mischung (81,9 M.-%) entspricht dies 3,4 % des Tricalciumsilikats. Dieser Wert ist geringer als in der Mischung ohne Aluminat (5,2 %). Der Unterschied deutet auf eine geringere, durch das bevorzugte/selektive Lösen von Calcium erreichte, Schichtdicke des $C_{3-x}S$ hin. Da dem C_3A eine höhere Reaktivität zugesprochen wird, ist die Lösung schon mit Calcium aus dessen Reaktion/Lösung angereichert. Dieses Calcium trägt zu der für den Ausgleich der Oberflächenladung notwendigen Ionenstärke in der Lösung bei. Daher wird nicht so viel Calcium aus dem C_3S gelöst, beziehungsweise der Lösungsprozess durch das abstoßende Potenzial der adsorbierten Calciumionen [173] schneller unterdrückt. Folglich ist die zu erwartende Menge umgesetzten Tricalciumsilikats geringer, was den gemessenen Reaktionsgrad erklären würde (vergleiche Abbildung 7.21, Seite 87). Als Konsequenz könnte die Schicht nach/während der Umwandlung in ein Silikagel auch nicht die gleiche Menge an Wasser physikalisch binden. Dies wird zusätzlich durch den geringeren C_3S -Gehalt in der Mischung reduziert. Insgesamt könnte die Menge gebildeten calciumhaltigen Silikagels rund 3,0 % des vorhandenen Gesamtwassers physikalisch binden (Berechnung siehe Anhang A.4.7). Dies liegt außerhalb des Fehlerbereichs der mittels quasielastischer Neutronenstreuung nach einer Stunde gemessenen 5,0 % (bei Erreichen des Plateaus 6,0 %) physikalisch gebundenen Wassers. Jedoch kann auch die gebildete Ettringitschicht, welche auf Grund der (größtenteils) amorphen Struktur vermutlich aus vielen einzelnen, kleinen Kristalliten besteht, in den nanometrischen Zwischenräumen die Bewegung von dort befindlichem Wasser ausreichend einschränken, um einen Beitrag zu dem Gehalt an physikalisch gebundenem Wasser zu liefern. Analog zu den agglomerierten C-S-H-Partikeln in vorangehender Diskussion. Ein Beitrag durch die Bildung einer zusätzlichen Gelschicht in Tricalciumaluminat kann hingegen sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Der geringe Fehlerbereich bei der Quantifizierung des C_3A ist wegen des Gehaltes an

chemisch gebundenem Wasser, wie oben diskutiert, eher der Bildung von weiterem Ettringit als einer Amorphisierung in Folge einer Gelbildung zuzuschreiben.

Die Bildung physikalisch gebundenen Wassers findet bei Zugabe von Aluminat nicht erst nach der Anfangsreaktion statt, welche auch in dieser Mischung nach circa 30 Minuten abgeklungen ist. Im Gegensatz zur reinen monoklinen Mischung ist bereits in der zweiten Messung der quasielastischen Neutronenstreuung (30 Minuten Hydratation) ein deutliches Signal des physikalisch gebundenen Anteils von circa 3 % des Gesamtwassers zu erfassen. Dieser Anteil entspricht ziemlich genau der oben beschriebenen Abweichung des theoretisch erwarteten Gehaltes in dem Silikagel, zu dem bei Erreichen des Plateaus gemessenen Wert. Da sich der bei 30 Minuten gemessene Gehalt während der Anfangsreaktion bildet und zu diesem Zeitpunkt der Ettringit bereits vorhanden ist, kann dieses Ergebnis eine zusätzliche Bestätigung für die vermutete physikalische Wasserbindung in/zwischen den Partikeln des (amorphen) Ettringits sein.

Darüber hinaus erfolgt die Bildung des physikalisch gebundenen Wassers mit einer zumindest gleich hohen Rate wie in der Mischung aus dem reinen monoklinen Tricalciumsilikat. Durch den anteiligen Austausch von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat und Gips, steht in der aluminathaltigen Mischung jedoch weniger Gesamtoberfläche an C_3S zur Verfügung (81,9 M.-% C_3S). Somit ist auch die Zugangsfläche für das Wasser in die Schicht geringer und analog zum Vergleich der rein triklinen mit der rein monoklinen Paste wäre eine etwas reduzierte Bildungsrate zu erwarten. Folglich scheint die Wasseraufnahme der Oberflächenschicht in der Mischung mit Aluminat und Gips schneller abzulaufen. Hierzu müsste sich der Diffusionskoeffizient des Wassers in der Oberflächenschicht geändert haben. Dies ist zum Beispiel möglich, wenn dem System mehr Energie zur Verfügung steht. Bei dem Vergleich der erzeugten Gesamtwärme beider Mischungen (siehe Abbildung 8.24) ist mit Aluminat und Gips die während der Anfangsreaktion (bis 0,5 Stunden) freigesetzte Energie in Form von Wärme doppelt so hoch, wie die in der reinen monoklinen Mischung.

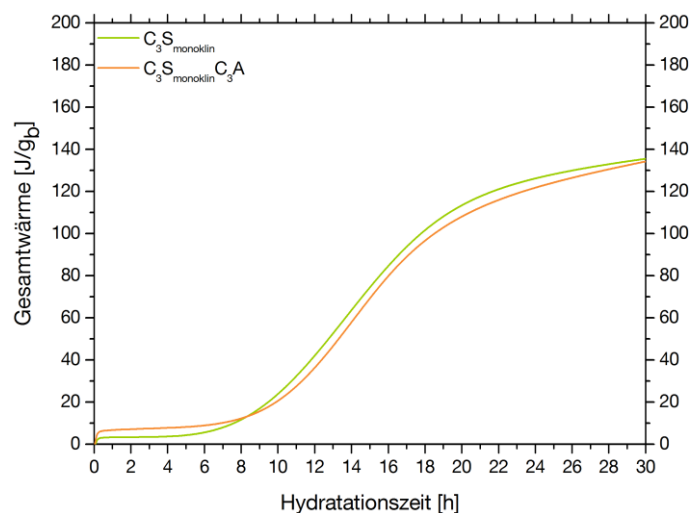


Abbildung 8.24: Vergleich der erzeugten Gesamtwärme während der Hydratation von monoklinem Tricalciumsilikat ohne und mit Zugabe von Tricalciumaluminat und Gips bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

Dieser Energiegewinn stammt aus der Lösungswärme des Aluminats und anschließender Reaktion mit Gips unter Wasseraufnahme zur Bildung von Ettringit. Möglicherweise ist dieser Energiegewinn ausreichend für die notwendige Erhöhung des Diffusionskoeffizienten des Wassers in der Schicht. Um bei nur circa 82 % der verfügbaren Zugangsfläche eine vergleichbare

Bildungsrate an physikalisch gebundenem Wasser zu erzielen, muss der Diffusionskoeffizient lediglich entsprechend um den Faktor 1,2 höher sein. Eine physikalische Wasserbindung in dem (amorphen) Ettringit würde die Bildungsrate ebenfalls erhöhen, da somit mehr Entstehungsorte vorhanden sind.

Das erste Plateau des Gehaltes an physikalisch gebundenem Wasser ist nach 1,5 Stunden Hydratation erreicht. Ab diesem Zeitpunkt sollte wie in den zuvor diskutierten Pasten die Freisetzung von Silikaten aus dem C_3S beginnen und bei Erreichen der Sättigung der Lösung gegenüber C-S-H der Übergang in die Wachstumsphase erfolgen. Da sich jedoch in der Mischung mit Aluminat und Gips auch Sulfationen und Aluminium in der Lösung befinden, ist den Ausführungen im Literaturteil zu Folge mit einer leichten Verzögerung der Wachstumsphase zu rechnen [76]. Da die negativen Sulfationen auf der Oberfläche des Tricalciumsilikats an der Grenze zur diffusen Schicht adsorbieren [238, 242], könnten sie ein abstoßendes Potenzial für die Freisetzung der ebenfalls negativen $H_2SiO_4^{2-}$ darstellen. Das unter den vorherrschenden basischen Bedingungen als $Al(OH)_4^-$ vorliegende Aluminium aus der Lösung würde ebenfalls dort adsorbieren und den unterdrückenden Effekt auf das Herauslösen der Silikate verstärken. Auf diese Weise würde es länger dauern, bis die Sättigung gegenüber C-S-H erreicht ist und die Wachstumsphase beginnt. Nach den Ergebnissen der Kalorimetrie (Abbildung 7.24, Seite 89) endet die Induktionsphase zwischen vier und viereinhalb Stunden Reaktionszeit. Die Menge an reagiertem Tricalciumsilikat nimmt ab fünf Stunden zu (Abbildung 7.21, Seite 87) und erste Signale von Silizium in C-S-H werden nach sieben Stunden festgehalten (Abbildung 7.23, Seite 89). Auch die Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser beginnen erst ab diesen Zeitpunkten (fünf respektive sechs Stunden) zu steigen. Die Induktionsphase erstreckt sich in der aluminathaltigen Mischung folglich über eine Dauer von circa drei Stunden und ist somit länger als in der aluminatfreien, rein monoklinen Mischung. Die Messdaten spiegeln folglich die zuvor diskutierten theoretischen Erwartungen wider.

Im Laufe der Anfangsreaktion wurde zwar nicht so viel Calcium aus dem C_3S freigesetzt wie in der reinen monoklinen Mischung, jedoch wurde dieser Mangel durch zusätzliches Calcium aus der Aluminatreaktion relativiert, genauer gesagt bewirkt. Daher ist zu Beginn der Wachstumsphase von mindestens einem vergleichbaren C/S-Verhältnis bei der Bildung von C-S-H auszugehen. Die bei fünf Stunden bereits einsetzende Portlanditfällung deutet auf einen Calciumgehalt der Lösung zwischen 20 und 40 mmol/l hin. Da dies in der aluminatfreien Mischung nicht der Fall ist, ist das C/S-Verhältnis in der aluminathaltigen Mischung möglicherweise höher. Daher könnten sich vorrangig kleinere Partikel bilden, was durch die nach sieben Stunden Hydratation vorliegende mittlere Kettenlänge von nur zwei Tetraedern bestätigt wird. Die Fällung von Portlandit von Beginn der Wachstumsphase an ist auch für das gleichzeitig einsetzende Ansteigen des chemisch gebundenen Wassers in den QENS-Ergebnissen verantwortlich.

In dem in Abbildung 8.25 dargestellten Vergleich verschiedener normalisierter Bildungs- und Lösungsrate der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}/C_3A$ ist eine Abweichung der Lösungsrate des C_3S von der Bildungsrate des Silizium in C-S-H zu erkennen. Dabei unterliegen die Werte der reagierten Menge an C_3S den im Ergebnisteil beschriebenen Unsicherheiten und Schwankungen (vergleiche Seite 86 ff.). Somit muss dieser Unterschied nicht zwangsläufig in diesem Ausmaß vorliegen. Daher sollten, basierend auf den Erkenntnissen der reinen monoklinen Mischung (Monosilikate in C-S-H), auch in der Mischung mit Aluminat und Gips die Menge an Silizium in C-S-H mit dem Gehalt an reagiertem Tricalciumsilikat gegenseitig überprüft werden.

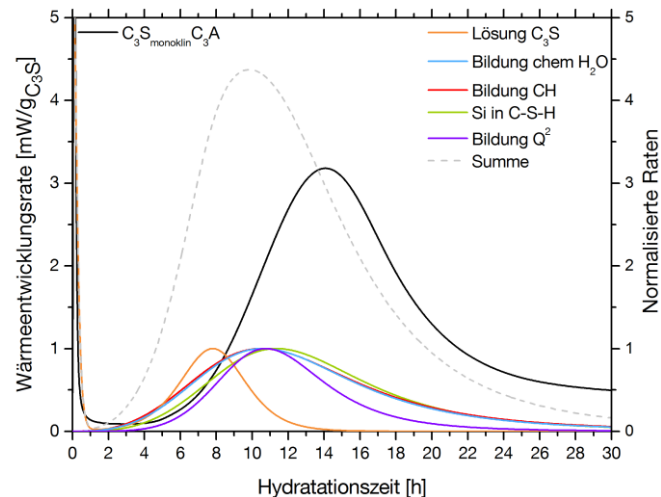


Abbildung 8.25: Vergleich verschiedener, über die Ableitung des gefitteten Verlaufs der Ergebnisse der NMR-, XRD- und QENS-Messungen bestimmter, normalisierter Bildungs- und Lösungsrate mit der Wärmeentwicklungsrate der Paste des monoklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Tricalciumaluminat (inkl. Gips) bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Die Bildungsrate des chemisch gebundenen Wassers und des Portlandzements sind deckungsgleich.

Der Verlauf der Kurven in Abbildung 8.25 verdeutlicht den bereits zu Beginn der Wachstumsphase vorliegenden Unterschied in den ermittelten Werten. Nach sieben Stunden Hydratation ergibt sich mit 12,6 % des gesamten C_3S ein relativ hoher Anteil reagierten Tricalciumsilikats (siehe Abbildung 7.21, Seite 87). Davon sollte zu diesem Zeitpunkt der Gehalt des noch als Silikagel (Oberflächenschicht) vorliegenden umgewandelten C_3S maximal im Bereich der in der Induktionsphase bestimmten 5-6 % liegen. Diese entsprechen nur etwa 40-50 % des gemessenen Wertes (12,6 %). Somit müssen rund 50 % der nach sieben Stunden gemessenen Stoffmenge an reagiertem C_3S vollständig in Lösung gegangen sein. Das darin enthaltene Silizium (circa 25 mmol/100 g C_3S) wäre abzüglich der in der Sternschicht verbleibenden Menge dem C-S-H zuzuschreiben. Aus den Ergebnissen der Kernspinresonanz geht jedoch nur ein Wert an polymerisiertem Silizium in C-S-H von etwas über 5 mmol/100 g C_3S hervor. Somit müssten knapp 20 mmol Silizium pro 100 g C_3S als monomere Silikat-Tetraeder in C-S-H vorliegen. Dies entspricht einem Verhältnis von Tetraedern in Form von Monomer zu Polymer von ungefähr 80:20. Das Verhältnis hat sich, verglichen zu der reinen monoklinen Mischung (nach 30 Stunden 40:60), mehr als umgekehrt. Bei dieser sehr hohen Anzahl an Monomeren sollte eigentlich eine Polymerisation stattfinden/stattgefunden haben. Warum dies in dieser Mischung nicht der Fall ist, kann wie erwähnt teilweise auf den Messungenauigkeiten beruhen. Wegen mitunter starken Schwankungen der gemessenen Reaktionsgrade des Tricalciumsilikats während der gesamten Hydratation dieser Mischung (vergleiche Abbildung 7.21, Seite 87) ist eine Überbestimmung der Menge an reagiertem C_3S nicht auszuschließen. Für ein Verhältnis von 40:60 dürften lediglich 3,5 mmol Silizium pro 100 g C_3S als Monomere vorliegen. Zusammen mit dem gemessenen polymerisierten Silizium würde dies in einer Menge an vollständig gelöstem C_3S von ungefähr 2 % des gesamten C_3S resultieren. Somit dürfte der Messwert für reagiertes Tricalciumsilikat (vollständig gelöst plus Oberflächenschicht) nur bei 7-8 % liegen. Die Abweichung vom tatsächlich gemessenen Wert von etwa 5 % liegt deutlich über dem Fehlerbereich der Quantifizierung. Ein höherer Anteil an Monomeren in dieser Mischung kann daher nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden. Möglicherweise haben die in der Lösung befindlichen Sulfationen einen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten der Silikat-Tetraeder. Denkbar wäre zum Beispiel eine Kettenbildung aus Silikaten und Sulfat mit zwischengelagertem Calcium. Wegen des hohen C/S-Verhältnisses ist ein Großteil der Sauerstoffatome der Silikate mit Calcium gebunden. Das Calcium wiederum kann

anstelle eines weiteren Silikat-Tetraeders oder einer OH-Gruppe mit Sulfat binden (siehe Abbildung 8.26). Auf diese Weise könnte ein Sulfat zwei Monosilikate binden, jedoch wäre wegen der geringen Löslichkeit des Gipses und damit einhergehender niedriger Sulfatkonzentration in der Lösung der Effekt nur minimal.

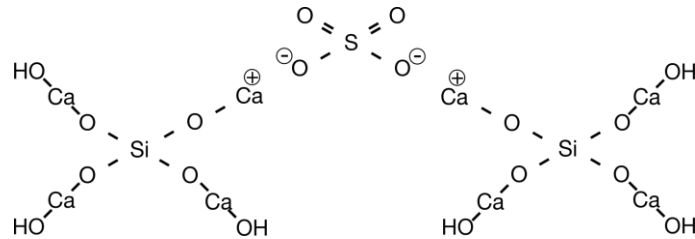


Abbildung 8.26: Mögliche Verhinderung der Polymerisation von Monosilikaten durch den Einbau von Sulfat in die Kettenstruktur

Auch der Einbau von Aluminat-Tetraedern zwischen zwei monomeren Silikat-Tetraedern kann nicht die Ursache sein, da diese Silikat-Tetraeder ein Q¹(1Al)-NMR-Signal außerhalb des Bereiches der Monomere hervorrufen würden. Ein solches Signal wurde in den Messungen nicht erfasst oder liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Wie viele Silikat-Tetraeder tatsächlich als Monomere vorliegen, kann somit basierend auf den durchgeführten Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden. Angesichts des bis 15 Stunden Hydratation fortwährenden, deutlichen Unterschiedes zwischen der Menge an reagiertem Tricalciumsilikat und der Menge an Silizium in C-S-H, ist die Existenz von monomeren Silikat-Tetraedern jedoch wahrscheinlich. Einen weiteren Hinweis darauf liefert die sukzessive Annäherung der Menge an Silizium in C-S-H an die Menge an reagiertem Tricalciumsilikat, bis nach 30 Stunden der gleiche Wert gemessen wird. Von zwölf Stunden an ist nach Abbildung 8.25 die Bildungsrate von Silizium in Q²-Konfiguration stärker rückläufig als die Bildungsrate von Silizium in C-S-H. Dies ist auf die Bildung von Silizium in Q¹-Koordination zurückzuführen. Da ab 14 Stunden kaum eine Änderung des C₃S-Gehaltes feststellbar ist, muss die Zunahme an Silizium in Q¹-Koordination aus der Polymerisation von bereits vorhandenen monomeren Tetraedern und von Silikationen aus dem Abbau der restlichen Oberflächenschicht resultieren. Letztere würden dabei eher mit der relativ hohen Menge an bereits gebildetem C-S-H als untereinander reagieren/polymerisieren. Da die Bildungsrate des Portlandits in diesem Zeitfenster der Änderung von Silizium in C-S-H und nicht der Bildungsrate von Silizium in Q²-Konfiguration folgt und gleichzeitig alle anderen potenziell calciumliefernden Reaktionen abgeklungen sind (siehe Abbildung 8.25), wird auch während der Polymerisation der Monomere Portlandit freigesetzt. Dies bestätigt die zuvor getroffene Aussage einer vermutlich vollständigen Belegung der Sauerstoffe der Monosilikate mit Calcium.

Letzteres ist auch für den vorangegangenen Reaktionsablauf aus dem in Abbildung 8.25 dargestellten Vergleich der Lösungsrate des C₃S und den Bildungsraten von Silizium in Q²-Koordination, Silizium in C-S-H und von Portlandit ersichtlich. Zu Beginn der Wachstumsphase erfolgt die Portlanditbildung zunächst noch aus überschüssigem Calcium aus dem Lösen des Tricalciumsilikats. Ab acht Stunden geht der Umsatz an C₃S zurück, hingegen steigen sowohl die Bildung von Portlandit als auch die Bildung von Silizium in C-S-H und von Silizium in Q²-Koordination noch an. Dies spricht für die Freisetzung von Calcium aus der Polymerisation der Silikate beziehungsweise deren Reaktion. Die im Zuge der C-S-H-Bildung entstehenden Silikatketten sind mit einer mittleren Kettenlänge von durchwegs drei Tetraedern vergleichbar zu der Mischung ohne Aluminat. Auf den ersten Blick scheint dieses Resultat widersprüchlich zu den Ausführungen im Theorieteil, wonach durch die Zugabe von C₃A längere Ketten erzielt werden

sollten. Bei einem genauen Vergleich der Daten relativiert sich dieser Eindruck. Aluminium in C-A-S-H wird in den NMR-Ergebnissen ab zehn Stunden Hydratation festgestellt. Der Gehalt nimmt stetig zu und mit ihm die mittlere Kettenlänge. Sie steigt von anfangs ausschließlich vorhandenen Dimeren auf 3,6 bei 15 Stunden. Im gleichen Zeitraum blieb die mittlere Kettenlänge in der Mischung ohne Aluminat relativ konstant um drei Tetraeder. Im weiteren Verlauf reduziert sich die mittlere Kettenlänge in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ wieder auf einen Wert von ebenfalls drei Tetraedern. Diese Reduzierung stammt jedoch hauptsächlich aus der Polymerisation der noch vorhandenen Monomere zu Dimeren. Somit werden diese voll in die Bilanz miteingerechnet. In der aluminatfreien Mischung ist dies nicht der Fall, da hier noch ein deutlicher Unterschied zwischen dem Gehalt an Silizium in C-S-H und der Menge an reagiertem C_3S vorhanden ist. Die effektive Kettenlänge in dieser Mischung ist somit niedriger als die angegebenen drei Tetraeder anzusiedeln. Das in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ vorhandene Aluminat hat somit den erwarteten kettenverlängernden Effekt. Dieser ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, da nur ein geringer Umsatz an C_3A erfolgt ist und wenig gelöstes Aluminat für den Einbau in die Ketten zur Verfügung steht. Nach 30 Stunden Hydratation beträgt das Al/Si-Verhältnis des C-A-S-H 0,03. Möglicherweise reduziert das in dieser Mischung stark abweichende Wasser zu C_3S Verhältnis (0,59 anstelle von 0,48) zusätzlich die mittlere Kettenlänge des gebildeten C-A-S-H. Ohne eine entsprechende Vergleichsmessung mit C_3A bei diesem w/C_3S -Wert (0,48) kann hierzu aber keine exakte Aussage getroffen werden.

Die Bildung des physikalisch gebundenen Wassers erfolgt auch nach der Induktionsphase analog zu den anderen Mischungen. Anfangs durch Agglomeration der C-(A-)S-H-Partikel und anschließend im Porenraum des C-(A-)S-H während der Umstrukturierung bis 22 Stunden. Hingegen scheint dem Verlauf in Abbildung 7.20 (siehe Seite 86) zu Folge, die Bildung von chemisch gebundenem Wasser Unterschiede aufzuweisen. Die Bildungsrate ist vermeintlich geringer während der Wachstumsphase. Jedoch gilt es den Bezug der y-Achse zu beachten. Die QENS-Daten sind als Prozent gebundenes Wasser pro Gramm Bindemittel dargestellt. Anhand der Röntgenbeugungs-Analyse und vorangegangener Diskussion trägt das in der Paste enthaltene Aluminat nach der Anfangsreaktion vermutlich nicht mehr zur Wasserbindung bei. Auch nicht eine Umwandlung des gebildeten Ettringit in Monosulfat. Ein entsprechender Peak taucht in den Kalorimetriedaten nicht auf und bei dem gewählten Verhältnis von C_3A zu Gips ist ein stark verspätetes Einsetzen dieser Reaktion zu erwarten (vergleiche [76] Fig 9). Somit können die Daten auch als Prozent gebundenes Wasser pro Gramm Tricalciumsilikat gezeigt werden (siehe Abbildung 8.27). Werden die Beiträge des während der Anfangsreaktion maximal gebildeten Ettringits und des restlichen Gipses abgezogen, sind die Verläufe der beiden Pasten sehr ähnlich. Der zeitliche Versatz ist wahrscheinlich lediglich auf die in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ etwas früher einsetzende Portlanditbildung zurückzuführen und daher eher der Anwesenheit des Aluminats als dem höheren w/C_3S -Wert geschuldet. Auch nach Abzug des in Ettringit gebundenen und somit nominell nicht mehr zum w/C_3S -Wert beitragenden Wassers, ist der effektive w/C_3S -Wert mit circa 0,55 höher als in der reinen monoklinen Paste.

Den QENS-Analysen bei verschiedenen w/C_3S -Werten zwischen 0,3 und 0,7 von Berliner et al. [62] zu Folge, schwanken die Reaktionsgrade des Tricalciumsilikat in den Pasten bis circa 30 Stunden Hydratation nur um wenige Prozent. Dies stimmt mit den in der vorliegenden Arbeit aus der Röntgenbeugungs-Analyse ermittelten Reaktionsgraden überein. Für C_3S_{monoklin} beträgt der Anteil an reagiertem Tricalciumsilikat nach 30 Stunden 23,2 %, für $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ 20,0 %. Werden die von Berliner et al. [62] angegebenen Reaktionsgrade auf die entsprechenden Anteile an

gebundenem Wasser zurückgerechnet (das eigentliche Messergebnis), ergeben sich deutliche Unterschiede in deren Gehalten ($w/C_3S = 0,5$ $BWI \approx 34$ %; $w/C_3S = 0,7$ $BWI \approx 22$ %). Bei höheren w/C_3S -Werten ist der Anteil an gebundenem Wasser nach gleicher Reaktionszeit folglich geringer. Nach Berliner et al. müsste somit in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}/C_3A$ wegen des leicht höheren effektiven w/C_3S -Wertes der Anteil stets um wenige Prozent geringer sein als bei C_3S_{monoklin} . Dies steht im Widerspruch zu den in Abbildung 8.27 gezeigten Verläufen des Anteils an chemisch gebundenem Wasser.

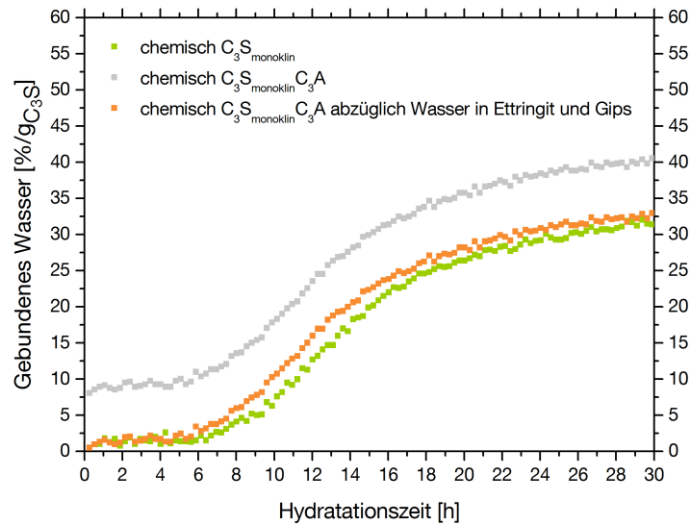


Abbildung 8.27: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser pro Gramm Tricalciumsilikat aus der QENS-Messung des monoklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Tricalciumaluminat (inkl. Gips) bei 20 °C und $w/b = 0,48$.

Es liegt folglich ein unterschiedliches Wasserbindungsvermögen in beiden Pasten vor. Dabei muss jenes der Mischung mit Aluminat höher sein. Dies wird zum einen von den deutlich höheren Portlanditgehalten (≈ 165 zu ≈ 125 mmol/100 g C_3S) bestätigt. Zum anderen erfolgt die höhere Portlanditbildung aus einem geringeren Umsatz an Tricalciumsilikat. Somit ist für das entstandene C-A-S-H von einem geringeren C/S-Verhältnis auszugehen. Der geringere Calciumgehalt resultiert vermutlich wiederum aus weniger Calcium in der Zwischenschicht, wodurch Bindungsstellen für Protonen generiert werden und das Wasserbindungsvermögen steigt. Da der effektive w/C_3S -Wert als Ursache für dieses Verhalten ausscheidet, bleiben nur Aluminat und Gips und die jeweiligen gelösten Spezies für eine Erklärung. Obwohl die Aluminat-Tetraeder in den Ketten zusätzliche Protonen für den Ladungsausgleich benötigen, kann der geringe Aluminiumgehalt im C-A-S-H die Unterschiede der Wasserbindung nicht alleine bewirken. Somit können abschließend zwei Möglichkeiten konstatiert werden:

- ☐ Auch wenn das Tricalciumaluminat und der Gips im betrachteten Zeitraum nicht aktiv/nur sehr gering an der Reaktion teilnehmen, haben sie dennoch eine passive Wirkung auf das Reaktionsverhalten des Tricalciumsilikats beziehungsweise die Bildung und Zusammensetzung der Hydratphase.

und/oder

- ☐ Die zu Beginn der Wachstumsphase vorliegenden Bedingungen in der Lösung und der Sternschicht der reaktiven Partikel legen bereits den weiteren Verlauf der Bildung und die Zusammensetzung der Hydratphase fest.

Der Einfluss des Silikastaubes auf die Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ stellt sich relativ komplex dar. Die geringere Beschleunigung der Reaktion verglichen zu der triklinen Mischung könnte auf die deutlich kleinere spezifische Oberfläche des monoklinen Tricalciumsilikats zurückgeführt werden. Wie im Ergebnisteil beschrieben, scheint aus kalorimetrischer Sicht lediglich die Auswirkung des höheren effektiven w/b-Wertes aufgehoben (vergleiche Abbildung 7.24, Seite 89). Werden jedoch die Verläufe der Portlanditbildung und vor allem der reagierten Menge an Tricalciumsilikat mit in Betracht gezogen (Abbildung 7.21, Seite 87), hat es den Anschein, als würde auch der Einfluss des Aluminats auf die Reaktion an Wirkung verlieren. Beide Verläufe ähneln stark denen der reinen monoklinen Mischung. Dies lässt sich über den Einfluss des Silikastaubes auf die Zusammensetzung der Sternschicht der Partikel erklären. Wegen des leicht erhöhten effektiven w/b-Wertes wird mehr Aluminat/Gips gelöst, bis die Sättigung gegenüber Ettringit erreicht wird. Nachdem die Aluminatreaktion am Ende der Anfangsphase abgeklungen ist, sind in der Porenlösung (wegen der größeren gelösten Menge) mehr Aluminium- und Sulfationen vorhanden als bei der Mischung mit w/b = 0,48. Ohne die Anwesenheit von Silikastaub lagern sich diese in der Sternschicht des Tricalciumsilikats an und bewirken während der Induktionsphase eine stärkere Verzögerung des Herauslösens der Silikate und somit dem Beginn der Wachstumsphase. Dies zeigt sich auch im Vergleich der Kalorimetriedaten der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ bei w/b-Werten von 0,48 und 0,53 in Abbildung 7.24. Wie bei der Mischung des triklinen Tricalciumsilikats mit Silikastaub bereits diskutiert, hat letzterer durch seine enorme spezifische Oberfläche ein hohes Adsorptionspotenzial in der Sternschicht. Daher wird in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3ASF$ ein Großteil der Aluminium-, Sulfat- und Calciumionen auf der Oberfläche des Silikastaubes gebunden, welcher den Messdaten zufolge (im betrachteten Zeitraum) nicht umgesetzt wurde (siehe Tabelle A.3, Seite 173 und Abbildung A.14, Seite 188). Somit reduziert sich die Menge dieser Spezies in der Sternschicht des Tricalciumsilikats und mit ihr deren hindernde Wirkung auf die Freisetzung der Silikate. Wegen des hohen Calciumanspruches des Silikastaubes, ist die Menge an selektiv gelöstem Calcium beziehungsweise die Schichtdicke des $C_{3-x}S$ größer. Somit kann in der Induktionsphase mehr Wasser physikalisch gebunden werden, was durch die QENS-Ergebnisse in Abbildung 7.20, Seite 86, bestätigt wird. Des Weiteren ist analog zu der Mischung $C_3S_{\text{triklin}}SF$ eine größere Menge an gelösten Silikaten notwendig, um zum Ende der Induktionsphase das Fällungsgleichgewicht des C-S-H zu erreichen. Wegen des dabei vorliegenden geringen C/S-Verhältnisses sind in der Wachstumsphase zunächst relativ lange Ketten zu erwarten, welche auch anhand der NMR-Ergebnisse bestätigt werden. Da wiederum im weiteren Verlauf der Reaktion jedoch die Reaktionsrate des C_3S die Bildungsrate des Portlandits übertrifft, nimmt das C/S-Verhältnis im C-A-S-H zu, beziehungsweise dessen mittlere Kettenlänge ab.

In dem Zeitfenster zwischen sieben und 12 Stunden verlaufen sowohl die Zunahme von Silizium in C-A-S-H als auch der reagierten Menge an Tricalciumsilikat ähnlich zu der Mischung C_3S_{monoklin} . Zusammen mit dem erhöhten C/S-Verhältnis des C-A-S-H ist ein Einbau von monomeren Silikat-Tetraedern somit wahrscheinlich. Bekräftigt wird dies durch die fortwährende Bildung von Silikat-Tetraedern in Q^1 -Koordination, nachdem die C_3S -Reaktion bereits abgeklungen ist (circa ab 15 Stunden). In diesem Bereich der Reaktion gleicht die Zunahme von Silizium in C-A-S-H der in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$. Auch dort hat im Zuge der Umstrukturierung der Hydratphase die Polymerisation bereits vorhandener Monomere unter Calciumabgabe und Portlanditbildung eine Erhöhung des Anteils an dimeren Ketten(teilen) bewirkt. Da auch in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3ASF$ während dieser Umstrukturierung Portlandit freigesetzt wird, ist ein ähnlicher Ablauf denkbar.

Insgesamt ist für das gebildete C-A-S-H von einem höheren C/S-Verhältnis auszugehen als in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$. Denn es hat nicht nur mehr Tricalciumsilikat reagiert bei mindestens der gleichen Menge an Silizium in der Hydratphase, sondern es wurde auch deutlich weniger Portlandit gebildet. Dies sollte vor allem eine Erhöhung des Gehaltes an Calcium in der Zwischenschicht des C-A-S-H bewirken. Damit einher geht eine geringere Kapazität für chemisch gebundenes Wasser. Dadurch liegt der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser pro Gramm Bindemittel trotz einer größeren Menge an C-A-S-H auf einem vergleichbaren Niveau wie in der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$.

Da während der Reaktion der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3ASF$ ein Wechsel des Reaktionsverhaltens von einer Analogie zu der Mischung C_3S_{monoklin} hin zu einem mit der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ vergleichbaren Verhalten vollzogen wird, ist bei den zuvor auf Seite 139 konstatierten Möglichkeiten eher das „und“ als das „oder“ zutreffend.

Kurzzusammenfassung der Hauptergebnisse des Einflusses von Tricalciumaluminat und Gips auf die Hydratation von monoklinem Tricalciumsilikat mit $w/f = 0,48$ bei 20 °C bis 30 Stunden und ihrer Deutung

- ☐ Ein Teil der Menge an gemessenem chemisch gebundenem Wasser ist nicht zuordenbar und die gemessene Menge Ettringit (auch verglichen zur Literatur) zu gering.
- ☐ Es liegt, verglichen zu der reinen monoklinen Paste, nach der Anfangsreaktion weniger reagiertes C_3S vor.
- ☐ Die Bildung des physikalisch gebundenen Wassers erfolgt bereits während dem Abklingen der Anfangsreaktion (ab 15 bis 30 Minuten nach Wasserzugabe).
- ☐ Die Bildung von Portlandit und chemisch gebundenem Wasser setzt mit Beginn der Wachstumsphase ein und nicht erst etwas verzögert.
- ☐ Bereits nach sieben Stunden zeigt sich eine große Differenz zwischen der gemessenen Menge an reagiertem C_3S und der Menge an Silizium in C-S-H.
- ☐ Der Anteil an Aluminium in C-A-S-H ist wegen der stark verzögerten Reaktion des Aluminats (hoher Sulfatanteil) gering.
- ☐ Das Wasserbindungsverhalten (chemisch gebunden) aus der Reaktion des C_3S ist vergleichbar zu der reinen monoklinen Paste, trotz geringerem C_3S -Umsatz.
- ☐ Die Menge polymerisierten Siliziums in C-S-H (Q^1) nimmt nach Abklingen der Lösungsrate von C_3S zu.
- ☐ Die Zugabe von Silikastaub schwächt anfangs den Effekt von C_3A und Gips auf das C_3S . Somit gleicht das Reaktionsverhalten erst der reinen monoklinen Mischung, später der mit Aluminat und Gips.

Deutung als

- ▣ Prinzipiell verläuft die Reaktion wie bei rein monoklinem Tricalciumsilikat (Auslaugung – Lösen von Silikaten – C-S-H-Partikel – Agglomeration/Verknüpfung – Umwandlung in äußeres C-S-H).
- ▣ Es bildet sich röntgenamorpher Ettringit.
- ▣ Die Oberflächenschicht hat eine geringere Schichtdicke, da die Lösung zusätzlich mit Calcium aus dem C₃A angereichert ist, wodurch das Lösen des Calciums eingeschränkt wird. Somit wird in der Schicht auch weniger Wasser physikalisch gebunden. Dies zieht die Notwendigkeit eines weiteren Bildungsortes für physikalisch gebundenes Wasser nach sich.
- ▣ Möglicherweise entsteht zusätzliches physikalisch gebundenes Wasser in der Ettringitschicht um die C₃A-Partikel.
- ▣ Zu Beginn der Wachstumsphase ist das C/S-Verhältnis in der elektrochemischen Doppelschicht höher und es bilden sich C-A-S-H-Partikel mit dimeren Silikaten.
- ▣ Die angesprochene Differenz nach sieben Stunden setzt sich anteilig aus umgewandeltem C₃S, einer Überbestimmung der reagierten Menge C₃S mit XRD und Monomeren Silikat-Tetraedern in C-S-H zusammen.
- ▣ In C-A-S-H enthaltene monomere Silikat-Tetraeder sind anfangs in höherem Anteil vorhanden, jedoch nach 30 Stunden vollkommen (zumindest) zu Dimeren polymerisiert (Zunahme Q¹ in Phase langsamer Reaktion).
- ▣ Pro umgesetzte Menge C₃S wird mehr Portlandit gebildet, daher ist das C/S-Verhältnis in C-A-S-H geringer und das Wasserbindungsvermögen höher.
- ▣ Wie Quarzmehl haben C₃A und Gips auch ohne an der Reaktion teilzunehmen (abgesehen von der Anfangsphase) eine passive Wirkung auf das Reaktionsverhalten und die Eigenschaften der Hydratphase.
- ▣ Die zu Beginn der Wachstumsphase vorliegenden Bedingungen in der Lösung und der Sternschicht der reaktiven Partikel legen bereits den weiteren Verlauf der Bildung und die Zusammensetzung der Hydratphase fest.

8.6 Vergleichbarkeit mit der Hydratation des Referenzzementes und allgemeine Schlussfolgerungen

Wie im Ergebnisteil bereits beschrieben, haben sich die Messergebnisse des monoklinen Tricalciumsilikats durch die Zugabe von Tricalciumaluminat und Gips teilweise an die Ergebnisse des Zementes angenähert. Zu den Gemeinsamkeiten zählt unter anderem der Verlauf des chemisch gebundenen Wassers. Auch der dabei, verglichen zu triklinem Tricalciumsilikat,

geringere Einfluss des zugegebenen Silikastaubes stimmt überein. Somit sollte in den Zementpasten der anfängliche Anstieg des chemisch gebundenen Wassers ebenfalls auf den gebildeten Ettringit und durch bevorzugtes/selektives Lösen von Calcium aus C_3S entstandenes $C_{3-x}S$ zurückzuführen sein. Letzteres wird auch durch die Bildung von physikalisch gebundenem Wasser während der Induktionsphase bestätigt. Dabei wird in der Paste des reinen Zementes ungefähr doppelt so viel Wasser physikalisch gebunden wie in der Paste $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$. Dies könnte mit der deutlich höheren reagierten/umgewandelten Menge Tricalciumsilikat und den höheren Ettringitgehalten begründet werden. Daher scheinen doch Unterschiede im anfänglichen Reaktionsverhalten vorzuliegen. Potenzielle Einflussfaktoren auf das Verhalten während der Anfangsreaktion und der Induktionsphase sind natürlich die (effektive) spezifische Oberfläche des C_3S und besonders die im Zement vorhandenen Alkalien. Diese haben starken Einfluss auf den pH-Wert und das Zetapotenzial, welches bei in der Porenlösung vorhandenen einwertigen Ionen geringer ausgeprägt ist [238]. Des Weiteren bildet sich auf den Zementpartikeln ein mosaikartiges Zetapotenzial aus [238]. Zudem beschleunigen Alkalien die durch C_3A gehemmte Reaktion des C_3S beziehungsweise beider Klinkerphasen [251].

Während der Wachstumsphase ergeben sich weitere Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede. So deuten die XRD- und NMR-Ergebnisse bei den Zementpasten ebenfalls auf vorhandene monomere Silikat-Tetraeder in dem gebildeten C-A-S-H hin und lassen auf einen vergleichbaren Bildungsmechanismus schließen. Jedoch polymerisieren diese nicht wie bei der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ bis 30 Stunden, sondern bleiben (vorerst) bestehen. Dieses Verhalten ähnelt eher der reinen monoklinen Paste. Das Verhältnis von polymerisierten Silikat-Tetraedern zu monomeren Silikat-Tetraedern entspricht in beiden Zementpasten ebenfalls dem bei der reinen monoklinen Paste nach 30 Stunden vorliegenden Verteilung von 60:40. Für eine Beurteilung der Gründe ist die noch bestehende Abweichung in der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien zwischen den Zementmischungen und der Mischung $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ zu einflussreich auf das Reaktionsverhalten. Durch die Vielzahl an weiteren Einflussfaktoren (Alkalien, Zementphasen, Polyphasen-Partikel, et cetera) bei der Hydratation von Zement können lediglich Mutmaßungen getroffen werden, welche jedoch nicht mit Ergebnissen von entsprechenden Vergleichsmessungen belegt werden können. Basierend auf den in dieser Arbeit generierten und diskutierten Ergebnissen ist daher eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse der Zementmischungen noch nicht zielführend. Insgesamt können jedoch folgende Punkte festgehalten werden:

- ☐ Die angewendete Vorgehensweise und die Methoden sind zielführend
- ☐ Die Ergebnisse und deren Diskussion haben neue Erkenntnisse über die frühe Hydratation des Tricalciumsilikats und der Auswirkung verschiedener Einflussfaktoren gebracht
- ☐ Basierend auf den Erkenntnissen konnte eine Modellvorstellung der Vorgänge während der frühen Hydratation des Tricalciumsilikats entwickelt werden (siehe Kapitel 9)
- ☐ Auf dieser Grundlage aufbauend könnte durch weitere systematische Untersuchungen (siehe Kapitel 10) das Reaktionsverhalten des Tricalciumsilikats und der Mechanismus der Bildung des Calciumaluminatsilikathydrats in einem Zement geklärt werden

9 Modellvorstellung der Vorgänge während der frühen Hydratation von Tricalciumsilikat

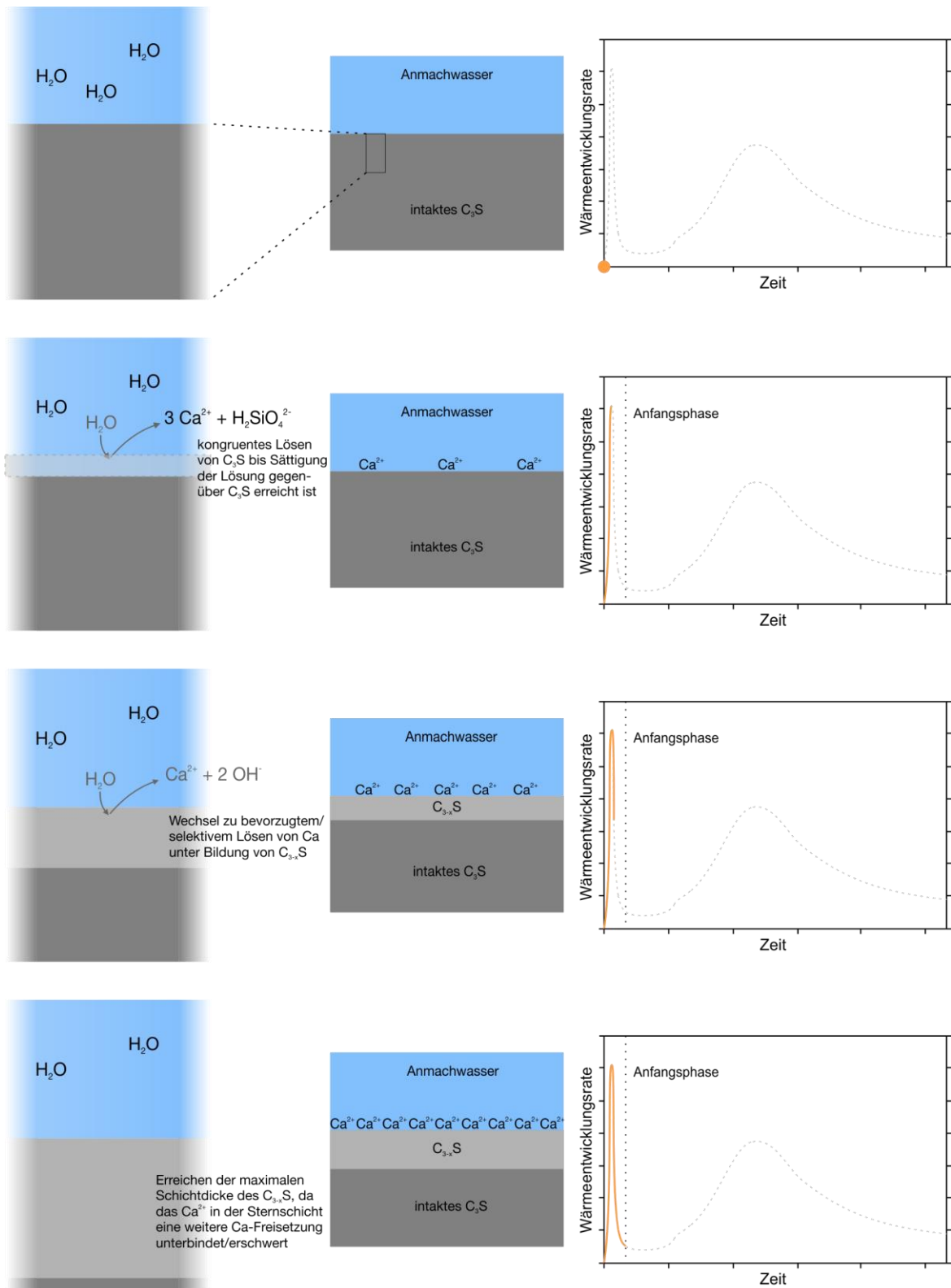


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der Modellvorstellung der Vorgänge während der Anfangsphase. In Folge des bevorzugten/selektiven Lösens von Calcium aus Tricalciumsilikat wird eine calciumarme Oberflächenschicht generiert. Deren Schichtdicke ist dabei abhängig von den Ionen in der Sternschicht und somit vom Zetapotenzial. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Abbildungen die in Lösung befindlichen Ionen nicht dargestellt.

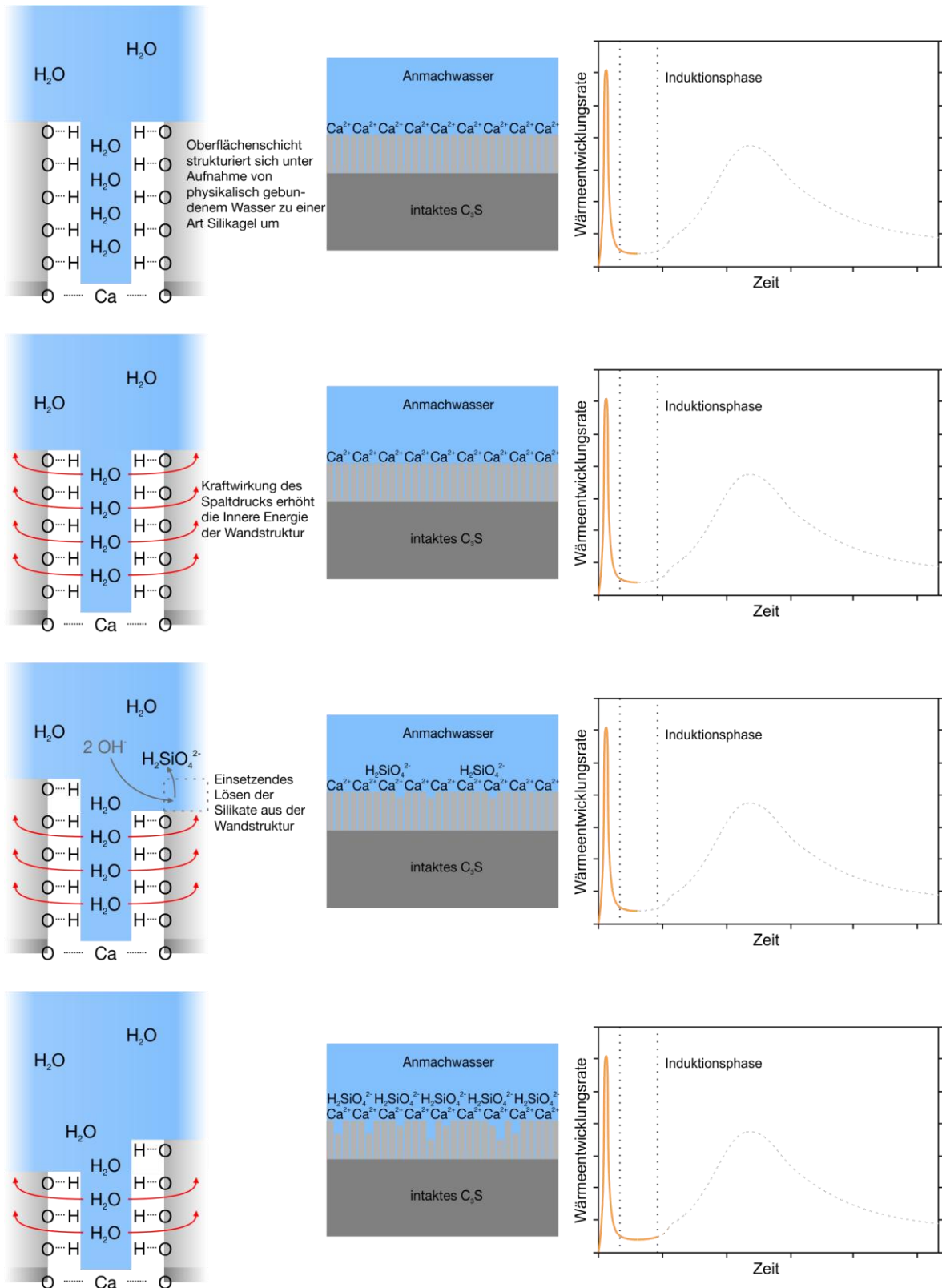


Abbildung 9.2: Schematische Darstellung der Modellvorstellung der Vorgänge während der Induktionsphase. Das nun in den Poren der Oberflächenschicht befindliche Wasser übt einen Spaltdruck auf die umgebende Struktur aus. Dies erleichtert das Lösen der Silikate. Dabei ist das Zusammenspiel aus der Bildung des physikalisch gebundenen Wassers, der Höhe der Energieschwelle beziehungsweise der Inneren Energie der Struktur und wiederum die Verhältnisse in der Sternschicht bei ansonsten gleichen Parametern (Oberfläche, w/b-Wert, Modifikation) maßgeblich für die Länge der Induktionsphase. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Abbildungen die Silizium- und Calciumatome in der Wandstruktur und die in Lösung befindlichen Ionen nicht dargestellt.

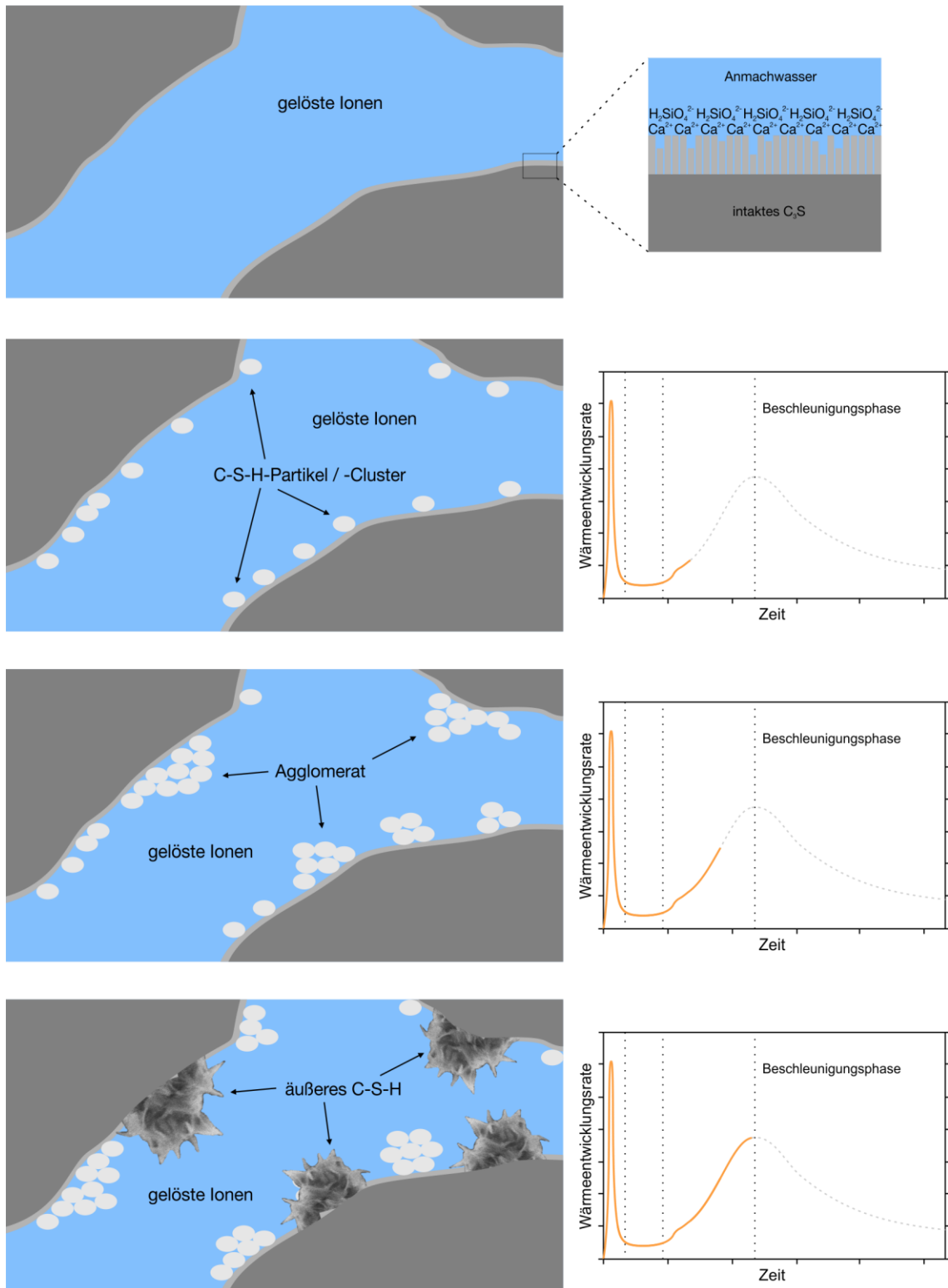


Abbildung 9.3: Schematische Darstellung der Modellvorstellung der Vorgänge während der Beschleunigungsphase. Zu Beginn der Wachstumsphase ist die Sättigung gegenüber C-S-H (in der Sternschicht) erreicht. Das gefällte C-S-H lagert sich auf den C₃S-Partikeln ab. Mit zunehmender Bildung von C-S-H-Partikeln beginnen diese zu agglomerieren. Während der Agglomeration kann, je nach C/S-Verhältnis der Partikel, eine Abgabe von Portlandit erfolgen. Die Agglomerate wandeln sich im weiteren Verlauf durch Polymerisation der enthaltenen Silikate in äußeres C-S-H um.

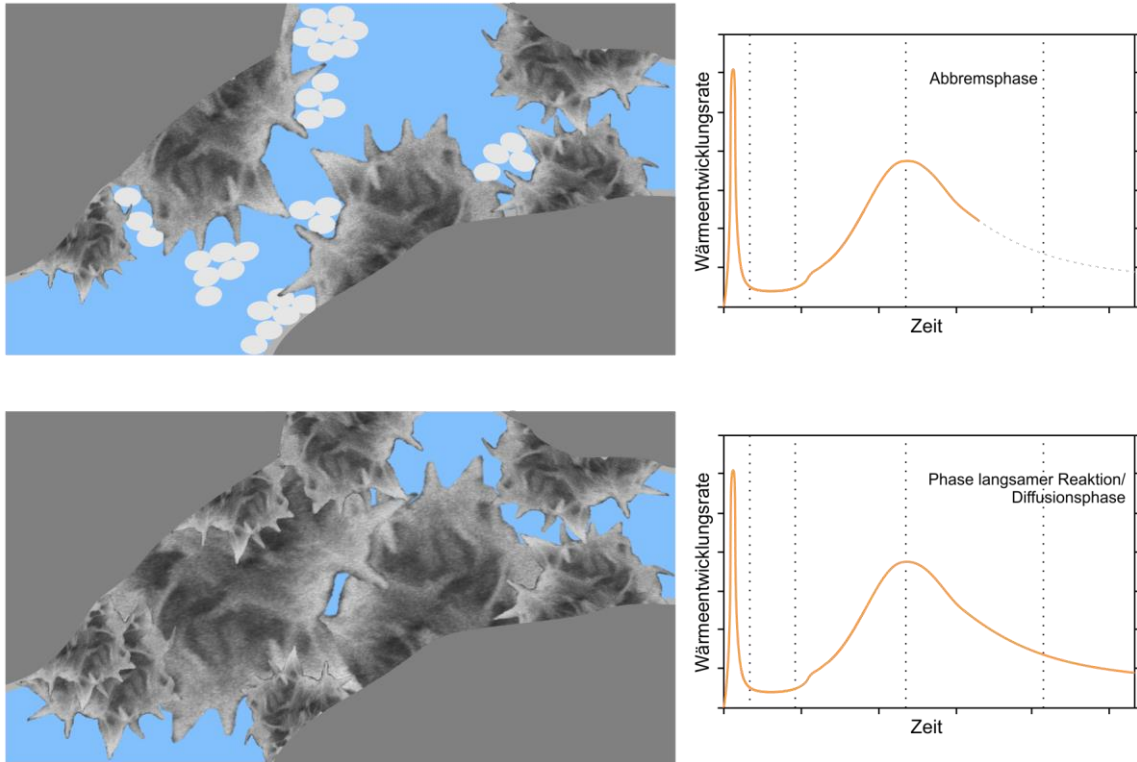


Abbildung 9.4: Schematische Darstellung der Modellvorstellung der Vorgänge während der Abbremsphase und Beginn der Phase langsamer Reaktion/Diffusionsphase. Wegen der zunehmenden Belegung der reaktiven Oberfläche von C_3S mit $C-S-H$ kommt die Bildung von neuen $C-S-H$ -Partikeln allmählich zum Erliegen. Umstrukturierungsprozesse in dem gebildeten äußeren $C-S-H$ setzen ein, gegebenenfalls unter Freisetzung von Portlandit. Zu Beginn der Phase langsamer Reaktion/Diffusionsphase sind die komplette Oberfläche des C_3S und größtenteils auch der Porenraum zwischen den C_3S -Partikeln mit $C-S-H$ belegt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Abbildungen die in Lösung befindlichen Ionen nicht dargestellt.

Die in den Abbildungen 9.1 bis 9.4 gezeigte Modellvorstellung der Vorgänge während der Hydratation von Tricalciumsilikat ist auf alle in dieser Arbeit diskutierten Mischungen anwendbar. Die Unterschiede der Mischungen, wie Zugabe und Art des Zusatzstoffes, sowie die Kristallmodifikation des Tricalciumsilikats oder die Anwesenheit von Tricalciumaluminat und Gips, bewirken gegebenenfalls nur Abweichungen, zum Beispiel in puncto Zusammensetzung der Hydratphase, aber nicht den dargestellten prinzipiellen Ablauf. Die entsprechenden Einflüsse der Feststoffe in den jeweiligen Mischungen sind in den folgenden Tabellen aufgelistet. Dabei finden sich in Tabelle 9.1 sämtliche Mischungen mit triklinem Tricalciumsilikat, in Tabelle 9.2 alle Mischungen die auf monoklinem Tricalciumsilikat basieren. Zusätzlich zu den dort aufgeführten Punkten konnten aus der Diskussion der Mischungen allgemein gültige Schlussfolgerungen gezogen werden. So konnte ein Effekt von nicht aktiv an der Reaktion beteiligten Komponenten ermittelt werden. Quarzmehl, oder im späteren Verlauf der Hydratation auch passiviertes Tricalciumaluminat und Gips, beeinflussen die Reaktion von C_3S zum Beispiel in puncto der Zusammensetzung des gefällten Hydrats. Dies ist auf die Adsorption von Calcium-, Silikat- und Sulfationen auf deren Oberflächen beziehungsweise auf der Oberfläche des Tricalciumsilikats zurückzuführen. Des Weiteren zeigte triklines C_3S in allen Mischungen einen Trend zu einer Abhängigkeit der mittleren Kettenlänge der $C-S-H$ -Partikel von der $C-S-H$ -Bildungsrate. Dabei wurden bis zu einer Rate von 10 mmol Silizium pro 100 g C_3S und Stunde tendenziell längere Ketten gebildet.

9 Modellvorstellung der Vorgänge während der frühen Hydratation von Tricalciumsilikat

Tabelle 9.1: Einfluss der Zusatzstoffe auf die Dauer einzelner Teilschritte sowie die Zusammensetzung und die Struktur der in den jeweiligen Abschnitten der in den Abbildungen 9.1 bis 9.4 gezeigten Modellvorstellung der Hydratation von Tricalciumsilikat gefällten Phase(n) verglichen zu der Mischung aus reinem triklinen C_3S .

	C_3S_{triklin}	$C_3S_{\text{triklin}}^{QF}$	$C_3S_{\text{triklin}}^{SF}$
Auslaugung C_3S in der Anfangsphase		stärker	noch stärker
Lösen der Silikate während der Induktionsphase	Dauer 2 h	etwas mehr Dauer 2 h	mehr und beschleunigt Dauer 1,5 - 2 h
C-S-H-Partikel zu Beginn der Wachstumsphase	hohes C/S-Verhältnis hoher Polymerisationsgrad der Silikate kleine Partikel	geringeres C/S-Verhältnis ähnlicher Polymerisationsgrad der Silikate etwas größere Partikel	früher geringeres C/S-Verhältnis höherer Polymerisationsgrad der Silikate etwas größere Partikel
C-S-H-Partikel während der Wachstumsphase	geringeres C/S-Verhältnis als zuvor niedriger Polymerisationsgrad der Silikate	etwas höheres C/S-Verhältnis höherer Polymerisationsgrad der Silikate	früher höheres C/S-Verhältnis höherer Polymerisationsgrad der Silikate etwas kleinere Partikel freie Sauerstoffe der Silikat-Tetraeder mit Calcium gesättigt
Agglomeration/Verknüpfung der C-S-H-Partikel	unter Aufnahme von Calciumoxid als Bindeglied		früher unter Abspaltung von einem Calciumoxid und Beibehaltung von einem Calciumoxid als Bindeglied
Äußeres C-S-H nach Umwandlung (bis 30 h, ggf. noch nicht abgeschlossen)		höheres C/S-Verhältnis Wasserbindungsvermögen geringer	früher geringeres C/S-Verhältnis Wasserbindungsvermögen höher

9 Modellvorstellung der Vorgänge während der frühen Hydratation von Tricalciumsilikat

Tabelle 9.2: Einfluss von C₃A, Gips und Silikastaub auf die Dauer einzelner Teilschritte sowie die Zusammensetzung und die Struktur der in den jeweiligen Abschnitten der in den Abbildungen 9.1 bis 9.4 gezeigten Modellvorstellung der Hydratation von Tricalciumsilikat gefällten Phase(n) verglichen zu der Mischung aus reinem monoklinen C₃S. * Im Vergleich mit trikliner Modifikation; ** Im Vergleich mit monokliner Modifikation

	C ₃ S _{monoklin} *	C ₃ S _{monoklin} C ₃ A**	C ₃ S _{monoklin} C ₃ ASF**
Auslaugung C ₃ S in der Anfangsphase	etwas weniger, aber mehr C ₃ S betroffen	geringer	stärker
Lösen der Silikate während der Induktionsphase	erleichtert Dauer 2,5 h	etwas gehemmt Dauer 3 h	mehr Dauer 3 h
C-S-H-Partikel zu Beginn der Wachstumsphase	höheres C/S-Verhältnis Polymerisationsgrad der Silikate geringer kleine Partikel	später höheres C/S-Verhältnis Polymerisationsgrad der Silikate geringer etwas kleinere Partikel	geringeres C/S-Verhältnis höherer Polymerisationsgrad der Silikate
C-S-H-Partikel während der Wachstumsphase	schwankendes C/S-Verhältnis niedriger Polymerisationsgrad der Silikate etwas kleinere Partikel evtl. Monosilikate enthalten	etwas höheres C/S-Verhältnis ähnlicher Polymerisationsgrad der Silikate mehr Monosilikate enthalten	sinkendes C/S-Verhältnis ähnlicher Polymerisationsgrad der Silikate Monosilikate enthalten
Agglomeration/Verknüpfung der C-S-H-Partikel	unter Abspaltung von Calciumoxid	unter Abspaltung von Calciumoxid	unter Abspaltung von Calciumoxid
Äußeres C-S-H nach Umwandlung (bis 30 h, ggf. noch nicht abgeschlossen)	Wasserbindungsvermögen höher hoher Anteil Monosilikate	geringeres C/S-Verhältnis Wasserbindungsvermögen etwas höher keine Monosilikate mehr vorhanden	geringeres C/S-Verhältnis Wasserbindungsvermögen etwas höher Reste an Monosilikaten vorhanden

10 Ausblick

In dieser Arbeit wurde für die Analyse der Hydratation von Tricalciumsilikat in Pasten verschiedener Modifikation und Zusammensetzung eine Kombination aus Quasielastischer-Neutronenstreuung, Kernspinresonanz-Spektroskopie, quantitativer Röntgenbeugungs-Analyse und Wärmeflusskalorimetrie verwendet. Aus den mit den genannten Methoden durchgeführten Messungen wurden neue Erkenntnisse gewonnen. Darauf basierend konnte die im vorherigen Kapitel beschriebene Modellvorstellung der Vorgänge während der frühen Hydratation von Tricalciumsilikat entwickelt werden. Um diese Theorie zusätzlich zu verifizieren und ihre Gültigkeit auf die komplexeren Zementsysteme zu erweitern beziehungsweise entsprechend anzupassen, werden folgende Analysen vorgeschlagen:

Verifikation

Der neue Ansatz und gleichzeitig das Fundament der beschriebenen Modellvorstellung ist der Wechsel von dem anfangs kongruenten Lösungsverhalten hin zu einem bevorzugten/selektiven (inkongruenten) Lösen von Calcium aus der Struktur des Tricalciumsilikats. Um die Menge des dabei umgesetzten C_3S zu bestimmen, sind möglichst exakte Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse erforderlich. Zur Vermeidung der in Kapitel 7.1.1 beschriebenen notwendigen Korrekturen der Röntgenbeugungs-Analyse ist der Einsatz von *in situ* XRD mit internem Standard denkbar. Jedoch würde der deutlich größere Beitrag des noch nicht reagierten Wassers zum amorphen Signal die Genauigkeit bei der Quantifizierung des gesuchten Anteils an umgesetztem C_3S ($C_{3-x}S$ ebenfalls röntgenamorph) merklich herabsetzen. Dieses Verfahren eignet sich somit lediglich zum Vergleich mit korrigierten *ex situ* Messungen. Folglich sollten die Röntgenbeugungs-Analysen entsprechend der Vorgehensweise dieser Arbeit an Proben durchgeführt werden, deren Hydratation gestoppt und überschüssiges Wasser entfernt wurde. Zur Verbesserung der Auflösung sollte eine Konfiguration mit präziserem Detektor, kleinerer Schrittweite und gegebenenfalls längerer Verweildauer pro Winkelschritt gewählt werden. Zusätzlich kann die Abdeckung des Probenmaterials auf dem Probenträger durch eine röntgendurchlässige Folie zur Vermeidung einer Carbonatisierung und Wasseraufnahme während der Messung in Erwägung gezogen werden.

Dem gemessenen Pulver anhaftende Reste von Wasser oder dem zur Trocknung verwendeten Lösungsmittel können mit einer Kombination aus Thermogravimetrie und nachgeschaltetem Massenspektrometer und/oder Infrarotspektrometer erfasst werden. Im Falle des Lösungsmittels eignet sich auch eine Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs in der Probe. In Kombination mit einer solchen Analyse ist prinzipiell auch die Quasielastische-Neutronenstreuung eine geeignete Methode, um in den getrockneten Pasten Reste von physikalisch gebundenem und freiem Wasser zu detektieren, jedoch nicht für eine Quantifizierung dieser.

Gleichzeitig sollte an den getrockneten Pasten eine Kernspinresonanz-Messung unter einem stärkeren Magnetfeld und mit höherer Scananzahl zur Steigerung des Signal-Rausch-Verhältnisses durchgeführt werden. Auf diese Weise kann zu den frühen Hydratationszeiten (bis Ende Induktionsphase) die Bildung kleiner Mengen an C-S-H exakter ausgeschlossen werden. Des Weiteren ist über sogenannte „inversion recovery“- oder „saturation recovery“-Experimente bei einer Messung mit Kreuzpolarisation (1H - ^{29}Si) zu verschiedenen Hydratationszeiten nachzudenken. Sollte sich ein Unterschied der optimalen Messparameter, zum Beispiel der

Kontaktzeit, ergeben, kann dies ein Beleg für die in der Diskussion gegebene Begründung sein, warum in den Ergebnissen von Rodger et al. [239] die in Kontakt zu Protonen stehenden Silikat-Tetraeder in den Kanälen nicht erfasst werden.

Eine Möglichkeit den durch die Umstrukturierung der calciumarmen Oberflächenschicht entstandenen Porenraum (Aufnahme physikalisch gebundenes Wasser) indirekt nachzuweisen ist die Bestimmung der spezifischen Oberfläche über Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS). Dabei ist auf eine angepasste Wellenlänge der Neutronen zu achten, um die vermuteten geringen Porengrößen zu erfassen.

Darüber hinaus sollte eine Lösungsanalytik der Porenwasser während der ersten Stunden (bis Ende Induktionsphase) durchgeführt werden, vor allem zur Bestimmung der gelösten Calciummengen. Zusätzlich sind Messungen des Zetapotenzials sinnvoll. So können die in der Diskussion beschriebenen Vorgänge noch genauer in Zusammenhang mit den Verhältnissen in der Sternschicht und der Lösung gebracht werden. Die Daten unterliegen im Gegensatz zu Werten aus der Literatur keinen potenziellen Verfälschungen durch Einflussfaktoren wie den Eigenschaften des verwendeten Tricalciumsilikats, abweichenden w/z-Werten oder ähnlichem.

Im Bereich der Quasielastischen-Neutronenstreuung sollte zudem die Probenpräparation weiter optimiert werden, um die entsprechenden Abläufe zu verkürzen und Messergebnisse zu früheren Zeitpunkten zu ermöglichen. Auch über eine Bestimmung der Änderung des Diffusionskoeffizienten der Protonen aus den QENS-Daten ($Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$) ist nachzudenken.

Sollte die Entwicklung bildgebender elektronenmikroskopischer Systeme in ähnlichem Maße anhalten, dürften bald auch diese Verfahren ein sinnvolles Werkzeug zur Analyse der Oberflächen hydratisierter Proben und dem Nachweis von einer umgewandelten Oberflächenschicht (calciumhaltiges Silikagel) darstellen. Hierfür ist es vermutlich zwingend notwendig bei der Probenpräparation lediglich das noch verbliebene freie Wasser aus der Paste zu entfernen und während der Messung die Abgabe von physikalisch gebundenem Wasser an die Probenumgebung zu verhindern.

Für eine Verifizierung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens von triklinem und monoklinem Tricalciumsilikat ist es sinnvoll, ein monoklines mit gleicher Korngrößenverteilung wie das trikliner herzustellen. So kann dieser Faktor ausgeschlossen werden, beziehungsweise als Grund für die mit diesem Punkt teilweise begründeten abweichenden Ergebnisse bestätigt werden.

Erweiterung auf Zementsysteme

Wie am Ende der Diskussion festgehalten, bildet das Modell eine gute Grundlage für die Beschreibung des Reaktionsverhaltens von C_3S in Zementen. Jedoch wurde auch auf noch zu klärende Effekte und abweichendes Verhalten hingewiesen. Um die Erweiterung auf Zementsysteme zu ermöglichen, werden folgende Schritte empfohlen:

Zunächst sollte das C_3S und C_3A in dem zu dieser Arbeit passenden stöchiometrischen Verhältnis zusammen hergestellt werden. Die so erhaltenen Polyphasen-Partikel repräsentieren Zementpartikel besser. Darauf aufbauend können die weiteren Zementphasen (bei der Synthese) einzeln zugegeben werden. Dies sollte entsprechend ihrer Reaktivität erfolgen, sprich erst Dicalciumsilikat und dann Tetracalciumaluminatferrit. Ein wichtiger Punkt sind die Alkalien. Diese

können zum Beispiel in entsprechender Menge in Form von Arkanit zugegeben werden oder als Verunreinigungen während der Synthese der Klinkerphasen.

Um den Einfluss einer jeden Komponente im Gesamtsystem zu verstehen, ist es unausweichlich, eine jede Kombination der genannten Phasen zu analysieren.

11 Literatur

- [1] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., DIN EN 197-1; Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, 2011.
- [2] J. Stark, B. Wicht, *Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser Verlag, Berlin, 2000.
- [3] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2 ed., Academic Press, London, 1997.
- [4] F.M. Lea, T.W. Parker, *Investigations on a Portion of the Quaternary System CaO-Al₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃: The Quaternary System CaO-2CaO.SiO₂-5CaO.3Al₂O₃-4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃*, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 234 (1934) 1-41.
- [5] F.W. Locher, *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, Verlag Bau + Technik, 2000.
- [6] A.E. Törnebohm, *Die Petrographie des Portlandzements*, Tonind.-Ztg. 21 (1897) 1148-1151.
- [7] Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e.V., Verein Deutscher Zementwerke e.V., *Zementrohstoffe in Deutschland: Geologie, Massenbilanz, Fallbeispiele*, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2002.
- [8] J.H. Welch, W. Gutt, *Tricalcium Silicate and Its Stability Within the System CaO-SiO₂*, J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 11-15.
- [9] A.L. Day, E.S. Shepherd, F.E. Wright, *Lime-silica series of minerals*, Am. J. Sci. Series 4 Vol. 22 (1906) 265-302.
- [10] G.A. Rankin, *The ternary system CaO-Al₂O₃-SiO₂, with optical study by F. E. Wright*, Am. J. Sci. Series 4 Vol. 39 (1915) 1-79.
- [11] M. Bigaré, A. Guinier, C. Mazières, M. Regourd, N. Yannaquis, W. Eysbl, T.H. Hahn, E. Woermann, *Polymorphism of Tricalcium Silicate and Its Solid Solutions*, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 609-619.
- [12] I. Maki, S. Chromý, *Microscopic study on the polymorphism of Ca₃SiO₅*, Cem. Concr. Res. 8 (1978) 407-414.
- [13] I. Maki, S. Chromý, *Characterization of the alite phase in Portland cement clinker by microscopy*, Cemento 75 (1978) 247-252.
- [14] I. Maki, *Phase constitution of the alite in Portland cement clinker from modern manufacturing processes*, Cemento 76 (1979) 167-176.

-
- [15] I. Maki, K. Kato, *Phase identification of alite in portland cement clinker*, Cem. Concr. Res. 12 (1982) 93-100.
- [16] F. Dunstetter, M.N. de Noirfontaine, M. Courtial, *Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 1. Structural data: review and unified analysis*, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 39-53.
- [17] N.I. Golovastikov, R.G. Matveeva, N.V. Belov, *Crystal structure of the tricalcium silicate $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$* , Sov. Phys. Crystallogr. 20 (1975) 441-445.
- [18] W.G. Mumme, *Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis*, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. (1995) 145-160.
- [19] F. Nishi, Y. Takéuchi, I. Maki, *Tricalcium silicate $\text{Ca}_3\text{O}[\text{SiO}_4]$: The monoclinic superstructure*, Z. Kristallogr. 172 (1985) 297-314.
- [20] P. Barnes, C.H. Fentiman, J.W. Jeffery, *Structurally related dicalcium silicate phases*, Acta Crystallographica Section A 36 (1980) 353-356.
- [21] K. Niesel, P. Thormann, *Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats*, Tonind.-Ztg. 91 (1967) 362-369.
- [22] P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Science, 2003.
- [23] I. Maki, *Nature of the prismatic dark interstitial material in Portland cement clinker*, Cem. Concr. Res. 3 (1973) 295-313.
- [24] I. Maki, *Morphology of the so-called prismatic phase in Portland cement clinker*, Cem. Concr. Res. 4 (1974) 87-97.
- [25] W.C. Hansen, L.T. Brownmiller, R.H. Bogue, *Studies on the System Calcium Oxide-Alumina-Ferric Oxide*, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 396-406.
- [26] B. Lothenbach, F. Winnefeld, *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 209-226.
- [27] J.N. Maycock, J. Skalny, R. Kalyoncu, *Crystal defects and hydration I. Influence of lattice defects*, Cem. Concr. Res. 4 (1974) 835-847.
- [28] I. Odler, J. Schüppstuhl, *Combined hydration of tricalcium silicate and β -dicalcium silicate*, Cem. Concr. Res. 12 (1982) 13-20.
- [29] H.S. Tong, J.F. Young, *Composition of Solutions in Contact with Hydrating β -Dicalcium Silicate*, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 321-323.
-

-
- [30] K. Fujii, W. Kondo, *Rate and Mechanism of Hydration of β -Dicalcium Silicate*, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 161-167.
- [31] P. Fierens, J. Tirlocq, *Effect of synthesis temperature and cooling conditions of beta-dicalcium silicate on its hydration rate*, Cem. Concr. Res. 13 (1983) 41-48.
- [32] I.G. Richardson, *The calcium silicate hydrates*, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 137-158.
- [33] I.G. Richardson, *The nature of C-S-H in hardened cements*, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 1131-1147.
- [34] D.L. Kantro, S. Brunauer, C.H. Weise, *Development of Surface in the Hydration of Calcium Silicates. II. Extension of Investigations to Earlier and Later Stages of Hydration*, J. Phys. Chem. 66 (1962) 1804-1809.
- [35] R. Kondo, M. Daimon, *Early Hydration of Tricalcium Silicate: A Solid Reaction with Induction and Acceleration Periods*, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 503-508.
- [36] L.S. Dent Glasser, E.E. Lachowski, K. Mohan, H.F.W. Taylor, *A multi-method study of C_3S hydration*, Cem. Concr. Res. 8 (1978) 733-739.
- [37] J. Hirlljac, Z.Q. Wu, J.F. Young, *Silicate polymerization during the hydration of alite*, Cem. Concr. Res. 13 (1983) 877-886.
- [38] I. Klur, B. Pollet, J. Virlet, A. Nonat, *C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR*, in: P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani (Eds.) Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials, Springer, Berlin, 1998, pp. 119-141.
- [39] X. Cong, R.J. Kirkpatrick, *^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*, Adv. Cem. Based Mater. 3 (1996) 144-156.
- [40] E. Bonaccorsi, S. Merlino, H.F.W. Taylor, *The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$* , Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1481-1488.
- [41] E. Bonaccorsi, S. Merlino, A.R. Kampf, *The Crystal Structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H Phase*, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 505-512
- [42] D.A. Kulik, M. Kersten, *Aqueous Solubility Diagrams for Cementitious Waste Stabilization Systems: II, End-Member Stoichiometries of Ideal Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions*, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 3017-3026.
- [43] T. Gutberlet, H. Hilbig, R.E. Beddoe, *Acid attack on hydrated cement – Effect of mineral acids on the degradation process*, Cem. Concr. Res. 74 (2015) 35-43.
-

-
- [44] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press Ltd., 1990.
- [45] E.M. Gartner, J.F. Young, D.A. Damidot, I. Jawed, *Hydration of Portland Cement*, in: J. Bensted, P. Barnes (Eds.) *Structure and Performance of Cements*, Spon Press, London, 2002, pp. 57-113.
- [46] H.M. Jennings, *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste*, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 101-116.
- [47] H.M. Jennings, P.D. Tennis, *Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes*, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 3161-3172.
- [48] P.D. Tennis, H.M. Jennings, *A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes*, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 855-863.
- [49] G.W. Groves, P.J. Le Sueur, W. Sinclair, *Transmission Electron Microscopy and Microanalytical Studies of Ion-Beam-Thinned Sections of Tricalcium Silicate Paste*, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 353-356.
- [50] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas, *Mechanisms of cement hydration*, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1208-1223.
- [51] G.W. Scherer, J. Zhang, J.J. Thomas, *Nucleation and growth models for hydration of cement*, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 982-993.
- [52] A.C. Jupe, X. Turrillas, P. Barnes, S.L. Colston, C. Hall, D. Häusermann, M. Hanfland, *Fast in situ x-ray-diffraction studies of chemical reactions: A synchrotron view of the hydration of tricalcium aluminate*, *Phys. Rev. B* 53 (1996) R14697-R14700.
- [53] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, A. Nonat, *Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum*, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1418-1426.
- [54] P. Meredith, A.M. Donald, N. Meller, C. Hall, *Tricalcium aluminate hydration: Microstructural observations by in-situ electron microscopy*, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 997-1005.
- [55] M.C. Ball, R.E. Simmons, I. Sutherland, *Surface composition of anhydrous tricalcium aluminate and calcium aluminoferrite*, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1975-1979.
- [56] P.W. Brown, *Early Hydration of Tetracalcium Aluminoferrite in Gypsum and Lime-Gypsum Solutions*, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 493-496.
- [57] M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon, R. Kondo, *Mechanisms and kinetics of C₄AF hydration with gypsum*, *Cem. Concr. Res.* 11 (1981) 407-414.
-

- [58] I. Teoreanu, G. Filoti, C. Hritcu, L. Bucea, V. Spânu, S. Ciocanel, M. Ivascu, *Interaction mechanism of $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ with water, at various pressures and temperatures*, *Cemento* 76 (1979) 19-28.
- [59] H.F.W. Taylor, D.E. Newbury, *An electron microprobe study of a mature cement paste*, *Cem. Concr. Res.* 14 (1984) 565-573.
- [60] R. Badmann, N. Stockhausen, M.J. Setzer, *The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films*, *J. Colloid Interface Sci.* 82 (1981) 534-542.
- [61] R.E. Beddoe, M.J. Setzer, *A low-temperature DSC investigation of hardened cement paste subjected to chloride action*, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 249-256.
- [62] R. Berliner, M. Popovici, K.W. Herwig, M. Berliner, H.M. Jennings, J.J. Thomas, *Quasielastic Neutron Scattering Study of the Effect of Water-to-Cement Ratio on the Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate*, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 231-243.
- [63] S.A. FitzGerald, D.A. Neumann, J.J. Rush, D.P. Bentz, R.A. Livingston, *In Situ Quasi-elastic Neutron Scattering Study of the Hydration of Tricalcium Silicate*, *Chem. Mater.* 10 (1998) 397-402.
- [64] J.J. Thomas, S.A. FitzGerald, D.A. Neumann, R.A. Livingston, *State of Water in Hydrating Tricalcium Silicate and Portland Cement Pastes as Measured by Quasi-Elastic Neutron Scattering*, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1811-1816.
- [65] A.J. Allen, J.C. McLaughlin, D.A. Neumann, *In situ quasi-elastic scattering characterization of particle size effects on the hydration of tricalcium silicate*, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3242 - 3254.
- [66] E. Fratini, F. Ridi, S.-H. Chen, P. Baglioni, *Hydration water and microstructure in calcium silicate and aluminate hydrates*, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 2467-2483.
- [67] V.K. Peterson, D.A. Neumann, R.A. Livingston, *Hydration of cement: The application of quasielastic and inelastic neutron scattering*, *Physica B* 385-386 (2006) 481-486.
- [68] V.K. Peterson, C.M. Brown, R.A. Livingston, *Quasielastic and inelastic neutron scattering study of the hydration of monoclinic and triclinic tricalcium silicate*, *Chem. Phys.* 326 (2006) 381-389.
- [69] J. Skibsted, O.M. Jensen, H.J. Jakobsen, *Hydration kinetics for the alite, belite and calcium aluminate phase in portland cements from ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*, *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, 1997*
- [70] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$* , *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1379-1410.

-
- [71] D. Damidot, B. Lothenbach, D. Herfort, F.P. Glasser, *Thermodynamics and cement science*, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 679-695.
- [72] P.W. Brown, *Kinetics of Tricalcium Aluminate and Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Calcium Sulfate*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2971-2976.
- [73] M. Gawlicki, *Calorimetric studies of β - Ca_2SiO_4 hydration in solutions of electrolytes*, J. Therm. Anal. 45 (1995) 823-828.
- [74] F. Ridi, E. Fratini, P. Luciani, F. Winnefeld, P. Baglioni, *Hydration kinetics of tricalcium silicate by calorimetric methods*, J. Colloid Interface Sci. 364 (2011) 118-124.
- [75] A. Quennoz, *Hydration of C_3A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of Calcium Silicate*, Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2011
- [76] A. Quennoz, K.L. Scrivener, *Interactions between alite and C_3A -gypsum hydrations in model cements*, Cem. Concr. Res. 44 (2013) 46-54.
- [77] J.W. Bullard, G.W. Scherer, J.J. Thomas, *Time dependent driving forces and the kinetics of tricalcium silicate hydration*, Cem. Concr. Res. 74 (2015) 26-34.
- [78] I. Odler, J. Schüppstuhl, *Early hydration of tricalcium silicate III. Control of the induction period*, Cem. Concr. Res. 11 (1981) 765-774.
- [79] A. Nonat, X. Lecoq, S. Gauffinet, *Calcium hydroxide concentration in solution: Parameter determining the kinetics of the early hydration of tricalcium silicate and the characteristics of the products*, Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, 1997
- [80] D.D. Double, A. Hellawell, S.J. Perry, *The Hydration of Portland Cement*, Proc. R. Soc. London, Ser. A 359 (1978) 435-451.
- [81] B.W. Langan, K. Weng, M.A. Ward, *Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement*, Cem. Concr. Res. 32 (2002) 1045-1051.
- [82] V. Yogendran, B.W. Langan, M.A. Ward, *Hydration of cement and silica fume paste*, Cem. Concr. Res. 21 (1991) 691-708.
- [83] L. Nicoleau, A. Nonat, D. Perrey, *The di- and tricalcium silicate dissolutions*, Cem. Concr. Res. 47 (2013) 14-30.
- [84] K.G. McCurdy, H.N. Stein, *Suspension hydration of C_3S at constant pH. I. Variation of particle size and C_3S content*, Cem. Concr. Res. 3 (1973) 247-262.
-

-
- [85] P.W. Brown, E. Franz, G. Frohnsdorff, H.F.W. Taylor, *Analyses of the aqueous phase during early C_3S hydration*, Cem. Concr. Res. 14 (1984) 257-262.
- [86] J.J. Thomas, H.M. Jennings, A.J. Allen, *The surface area of cement paste as measured by neutron scattering: evidence for two C-S-H morphologies*, Cem. Concr. Res. 28 (1998) 897-905.
- [87] I. Odler, H. Köster, *Investigations on the structure of fully hydrated portland cement and tricalcium silicate pastes. II. Total porosity and pore size distribution*, Cem. Concr. Res. 16 (1986) 893-901.
- [88] I. Odler, H. Köster, *Investigation on the structure of fully hydrated portland cement and tricalcium silicate pastes. III. Specific surface area and permeability*, Cem. Concr. Res. 21 (1991) 975-982.
- [89] M. Vandamme, F.-J. Ulm, P. Fonollosa, *Nanogranular packing of C-S-H at substoichiometric conditions*, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 14-26.
- [90] D.M. Kirby, J.J. Biernacki, *The effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate cements: Testing the two-step hydration hypothesis*, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1147-1156.
- [91] K. Fujii, W. Kondo, *Kinetics of the Hydration of Tricalcium Silicate*, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 492-497.
- [92] C. Hesse, *Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2009
- [93] K.O. Kjellsen, R.J. Detwiler, O.E. GjØrv, *Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures*, Cem. Concr. Res. 21 (1991) 179-189.
- [94] K.O. Kjellsen, R.J. Detwiler, *Reaction kinetics of portland cement mortars hydrated at different temperatures*, Cem. Concr. Res. 22 (1992) 112-120.
- [95] I.F. Sáez del Bosque, M. Martín-Pastor, S. Martínez-Ramírez, M.T. Blanco-Varela, *Effect of Temperature on C_3S and $C_3S + Nanosilica$ Hydration and C-S-H Structure*, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 957-965.
- [96] E. Gallucci, X. Zhang, K.L. Scrivener, *Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H)*, Cem. Concr. Res. 53 (2013) 185-195.
- [97] J.I. Escalante-García, J.H. Sharp, *Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: part I, neat cements*, Cem. Concr. Res. 28 (1998) 1245-1257.
-

-
- [98] S.A. FitzGerald, J.J. Thomas, D.A. Neumann, R.A. Livingston, *A neutron scattering study of the role of diffusion in the hydration of tricalcium silicate*, Cem. Concr. Res. 32 (2002) 409-413.
- [99] E. Fratini, S.-H. Chen, P. Baglioni, M.-C. Bellissent-Funel, *Quasi-Elastic Neutron Scattering Study of Translational Dynamics of Hydration Water in Tricalcium Silicate*, J. Phys. Chem. 106 (2002) 158-166.
- [100] A.R. Ramachandran, M.W. Grutzeck, *Effect of pH on the Hydration of Tricalcium Silicate*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 72-80.
- [101] J.J. Thomas, D. Rothstein, H.M. Jennings, B.J. Christensen, *Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes*, Cem. Concr. Res. 33 (2003) 2037-2047.
- [102] L.J. Parrott, *An examination of the silicate structure of tricalcium silicate hydrated at elevated temperature*, Cem. Concr. Res. 11 (1981) 415-420.
- [103] J.F. Young, *Investigations of Calcium Silicate Hydrate Structure Using Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) C-118-C-120.
- [104] A.R. Brough, C.M. Dobson, I.G. Richardson, G.W. Groves, *In situ solid-state NMR studies of Ca_3SiO_5 : hydration at room temperature and at elevated temperatures using ^{29}Si enrichment*, J. Mater. Sci. 29 (1994) 3926-3940.
- [105] I.F. Sáez del Bosque, S. Martínez-Ramírez, M.T. Blanco-Varela, *FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nano structure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate*, Constr. Build. Mater. 52 (2014) 314-323.
- [106] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F.P. Glasser, *Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement*, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 1-18.
- [107] P. Parcevaux, *Pore size distribution of portland cement slurries at very early stages of hydration (influence of curing temperature and pressure)*, Cem. Concr. Res. 14 (1984) 419-430.
- [108] H.M. Jennings, J.J. Thomas, J.S. Gevrenov, G. Constantinides, F.-J. Ulm, *A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste*, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 329-336.
- [109] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, K. Scrivener, *Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration*, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 831-844.
- [110] M. Costoya, S. Bishnoi, E. Gallucci, K.L. Scrivener, *Synthesis and Hydration of Tricalcium Silicate*, Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada, 2007
-

-
- [111] M.M. Costoya Fernandez, *Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate*, Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2008
- [112] P.W. Brown, *Effects of Particle Size Distribution on the Kinetics of Hydration of Tricalcium Silicate*, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1829-1832.
- [113] K.G. McCurdy, B.P. Erno, *Influence of pH on the Kinetics of Hydration of Tricalcium Silicate*, Can. J. Chem. 49 (1971) 833-836.
- [114] V. Balek, J. Bydžovský, R. Drochytka, I.M. Buntsewa, I.N. Beckman, *Hydration of tricalciumsilicate (Ca_3SiO_5) investigated by emanation thermal analysis*, J. Therm. Anal. Calorim. 111 (2013) 335-339.
- [115] P. Navi, C. Pignat, *Effects of cement size distribution on capillary pore structure of the simulated cement paste*, Comput. Mater. Sci. 16 (1999) 285-293.
- [116] P. Fierens, J.P. Verhaegen, *Hydration of tricalcium silicate in paste – Kinetics of calcium ions dissolution in the aqueous phase*, Cem. Concr. Res. 6 (1976) 337-342.
- [117] F. Bellmann, J. Leppert, M. Görlach, M. Krbetschek, D. Damidot, H.-M. Ludwig, *Analysis of disorder in tricalcium silicate by ^{29}Si NMR spectroscopy and additional methods*, Cem. Concr. Res. 57 (2014) 105-116.
- [118] T. Harada, M. Ohta, S. Takagi, *Effects of Polymorphism of Tricalcium Silicate on Hydration and Structural Characteristics of Hardened Paste*, Journal of the Ceramic Association, Japan 86 (1978) 195-202.
- [119] G. Mascolo, V.S. Ramachandran, *Hydration and strength characteristics of synthetic Al-, Mg- and Fe alites*, Mat. Constr. 8 (1975) 373-376.
- [120] G.L. Valenti, V. Sabatelli, B. Marchese, *Hydration kinetics of tricalcium silicate solid solutions at early ages*, Cem. Concr. Res. 8 (1978) 61-72.
- [121] D. Stephan, S. Wistuba, *Crystal structure refinement and hydration behaviour of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ solid solutions with MgO , Al_2O_3 and Fe_2O_3* , J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 141-148.
- [122] E. Durgun, H. Manzano, R.J.M. Pellenq, J.C. Grossman, *Understanding and Controlling the Reactivity of the Calcium Silicate phases from First Principles*, Chem. Mater. 24 (2012) 1262-1267.
- [123] R.A. Thompson, D.C. Killoh, J.A. Forrester, *Crystal Chemistry and Reactivity of the MgO-Stabilized Alites*, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 54-57.

-
- [124] J.S. Schweitzer, R.A. Livingston, C. Rolfs, H.W. Becker, S. Kubsy, *Ion beam analysis of the hydration of tricalcium silicate*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 207 (2003) 80-84.
- [125] J.S. Schweitzer, R.A. Livingston, C. Rolfs, H.-W. Becker, S. Kubsy, T. Spillane, M. Castellote, P.G.d. Viedma, *In situ measurements of the cement hydration profile during the induction period*, Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain, 2011
- [126] H.N. Stein, J.M. Stevels, *Influence of silica on the hydration of 3 CaO.SiO₂*, J. Appl. Chem. 14 (1964) 338-346.
- [127] Z.-Q. Wu, J.F. Young, *The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica*, J. Mater. Sci. 19 (1984) 3477-3486.
- [128] H. Cheng-yi, R.F. Feldman, *Hydration reactions in portland cement-silica fume blends*, Cem. Concr. Res. 15 (1985) 585-592.
- [129] N.Y. Mostafa, P.W. Brown, *Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry*, Thermochim. Acta 435 (2005) 162-167.
- [130] A. Korpa, T. Kowald, R. Trettin, *Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives*, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 955-962.
- [131] J.J. Thomas, H.M. Jennings, J.J. Chen, *Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement*, The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 4327-4334.
- [132] T. Oertel, U. Helbig, F. Hutter, H. Kletti, G. Sestl, *Influence of amorphous silica on the hydration in ultra-high performance concrete*, Cem. Concr. Res. 58 (2014) 121-130.
- [133] I.F. Sáez del Bosque, S. Martínez-Ramírez, M. Martín-Pastor, M. Teresa Blanco-Varela, *Effect of the addition of nanosilica on white cement hydration at 25°C*, MATEC Web of Conferences 11 (2014) 01006.
- [134] T. Oey, A. Kumar, J.W. Bullard, N. Neithalath, G. Sant, *The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates*, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 1978-1990.
- [135] T. Oertel, F. Hutter, U. Helbig, G. Sestl, *Amorphous silica in ultra-high performance concrete: First hour of hydration*, Cem. Concr. Res. 58 (2014) 131-142.
- [136] M. Georgescu, A. Badanoiu, *Hydration process in 3CaO.SiO₂-silica fume mixtures*, Cem. Concr. Compos. 19 (1997) 295-300.
-

- [137] A.R. Brough, C.M. Dobson, I.G. Richardson, G.W. Groves, *A study of the pozzolanic reaction by solid-state ^{29}Si nuclear magnetic resonance using selective isotopic enrichment*, J. Mater. Sci. 30 (1995) 1671-1678.
- [138] M. Collepardi, G. Baldini, M. Pauri, M. Corradi, *Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate*, Cem. Concr. Res. 8 (1978) 571-580.
- [139] M. Collepardi, G. Baldini, M. Pauri, M. Corradi, *Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Calcium Sulfate*, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 33-35.
- [140] J. Pommersheim, J. Chang, *Kinetics of hydration of tricalcium aluminate*, Cem. Concr. Res. 16 (1986) 440-450.
- [141] J. Pommersheim, J. Chang, *Kinetics of hydration of tricalcium aluminate in the presence of gypsum*, Cem. Concr. Res. 18 (1988) 911-922.
- [142] L. Black, C. Breen, J. Yarwood, C.S. Deng, J. Phipps, G. Maitland, *Hydration of tricalcium aluminate (C_3A) in the presence and absence of gypsum-studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction*, J. Mater. Chem. 16 (2006) 1263-1272.
- [143] A. Quennoz, K.L. Scrivener, *Hydration of C_3A -gypsum systems*, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1032-1041.
- [144] K.L. Scrivener, A. Nonat, *Hydration of cementitious materials, present and future*, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 651-665.
- [145] F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, *Erstarren von Zement. Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung*, Zem. Kalk Gips 29 (1976) 435-442.
- [146] E.A. Kishar, *Hydration reaction of tricalciumaluminate in different systems*, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 1638-1640.
- [147] H. Di Murro, *Mécanismes d'élaboration de la microstructure des bétons*, Dissertation, Université de Bourgogne, 2007
- [148] P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit, *Triple-Quantum Two-Dimensional ^{27}Al Magic Angle Nuclear Magnetic Resonance Study of the Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates*, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 12075-12082.
- [149] P. Faucon, A. Delagrave, C. Richet, J.M. Marchand, H. Zanni, *Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) Depending on Their Ca/Si Ratio*, The Journal of Physical Chemistry B 103 (1999) 7796-7802.
- [150] P. Faucon, J.C. Petit, T. Charpentier, J.F. Jacquinet, F. Adenot, *Silicon Substitution for Aluminum in Calcium Silicate Hydrates*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1307-1312.

-
- [151] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, *Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Investigation*, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2280-2287.
- [152] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, *A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 3-17.
- [153] M.J. Abdolhosseini Qomi, F.-J. Ulm, R.J.M. Pellenq, *Evidence on the Dual Nature of Aluminum in the Calcium-Silicate-Hydrates Based on Atomistic Simulations*, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 1128-1137.
- [154] A. Rawal, B.J. Smith, G.L. Athens, C.L. Edwards, L. Roberts, V. Gupta, B.F. Chmelka, *Molecular Silicate and Aluminate Species in Anhydrous and Hydrated Cements*, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7321-7337.
- [155] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, *Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy*, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 857-868.
- [156] J. Russias, F. Frizon, C. Cau-Dit-Coumes, A. Malchère, T. Douillard, C. Jousot-Dubien, *Incorporation of Aluminum into C-S-H Structures: From Synthesis to Nanostructural Characterization*, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2337-2342.
- [157] N.M. Nemes, D.A. Neumann, R.A. Livingston, *States of water in hydrated C_3S (tricalcium silicate) as a function of relative humidity*, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 2516-2523.
- [158] D.D. Double, A. Hellawell, *The Hydration of Portland Cement*, *Nature* 261 (1976) 486-488.
- [159] J.D. Birchall, A.J. Howard, J.E. Bailey, *On the Hydration of Portland Cement*, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 360 (1978) 445-453.
- [160] H.M. Jennings, P.L. Pratt, *An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding portland cement during the induction period*, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 501-506.
- [161] J.W. Bullard, *A Determination of Hydration Mechanisms for Tricalcium Silicate Using a Kinetic Cellular Automaton Model*, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2088-2097.
- [162] D. Ménétrier, I. Jawed, T.S. Sun, J. Skalny, *ESCA and SEM studies on early C_3S hydration*, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 473-482.
- [163] R. Ylmén, U. Jäglid, B.-M. Steenari, I. Panas, *Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques*, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 433-439.

-
- [164] F. Bellmann, T. Sowoidnich, H.M. Ludwig, D. Damidot, *Analysis of the surface of tricalcium silicate during the induction period by X-ray photoelectron spectroscopy*, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1189-1198.
- [165] F. Bellmann, D. Damidot, B. Möser, J. Skibsted, *Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate*, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 875-884.
- [166] T.C. Powers, *Einige physikalische Gesichtspunkte zur Hydratation von Portlandzement*, Zem. Kalk Gips (1961) 81-87.
- [167] P. Hou, D. Kong, S. Kawashima, J. Qian, D. Corr, S. Shah, *A novel evidence for the formation of semi-permeable membrane surrounding the Portland cement particles during the induction period*, J. Therm. Anal. Calorim. 113 (2013) 881-884.
- [168] A. van Bemst, *Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates de calcium purs*, Bull. Soc. Chim. Belg. 64 (1955) 333-351.
- [169] E.M. Gartner, H.M. Jennings, *Thermodynamics of Calcium Silicate Hydrates and Their Solutions*, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 743-749.
- [170] H.M. Jennings, *Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate*, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 614-618.
- [171] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, *Solubility and structure of calcium silicate hydrate*, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1499-1519.
- [172] J.F. Young, H.S. Tong, R.L. Berger, *Compositions of Solutions in Contact with Hydrating Tricalcium Silicate Pastes*, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 193-198.
- [173] M.E. Tadros, J. Skalny, R.S. Kalyoncu, *Early Hydration of Tricalcium Silicate*, J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 344-347.
- [174] I. Jawed, J. Skalny, *Surface phenomena during tricalcium silicate hydration*, J. Colloid Interface Sci. 85 (1982) 235-243.
- [175] I. Odler, H. Dörr, *Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period*, Cem. Concr. Res. 9 (1979) 277-284.
- [176] P.W. Brown, C.L. Harner, E.J. Prosen, *The effect of inorganic salts on tricalcium silicate hydration*, Cem. Concr. Res. 16 (1986) 17-22.
- [177] J.G.M. de Jong, H.N. Stein, J.M. Stevels, *Hydration of tricalcium silicate*, J. Appl. Chem. 17 (1967) 246-250.
-

-
- [178] S. Garrault, A. Nonat, *Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations*, Langmuir 17 (2001) 8131-8138.
- [179] S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat, *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*, J. Cryst. Growth 200 (1999) 565-574.
- [180] D.L. Kantro, *Tricalcium Silicate Hydration in the Presence of Various Salts*, J. Test. Eval. 3 (1975) 312-321.
- [181] L. Ben-Dor, D. Perez, *Hydration of Cement minerals with various admixtures studied by differential thermal analysis and infrared spectrometry*, Thermochim. Acta 12 (1975) 81-88.
- [182] M.C.G. Juenger, P.J.M. Monteiro, E.M. Gartner, G.P. Denbeaux, *A soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration*, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 19-25.
- [183] V.K. Peterson, M.C. Garci Juenger, *Hydration of Tricalcium Silicate: Effects of CaCl₂ and Sucrose on Reaction Kinetics and Product Formation*, Chem. Mater. 18 (2006) 5798-5804.
- [184] V.K. Peterson, M.C. Garci Juenger, *Time-resolved quasielastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate: Effects of CaCl₂ and sucrose*, Physica B 385-386, Part 1 (2006) 222-224.
- [185] J.J. Thomas, A.J. Allen, H.M. Jennings, *Hydration Kinetics and Microstructure Development of Normal and CaCl₂-Accelerated Tricalcium Silicate Pastes*, The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 19836-19844.
- [186] D.D. Double, P.C. Hewlett, K.S.W. Sing, J.F. Raffle, *New Developments in Understanding the Chemistry of Cement Hydration [and Discussion]*, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 310 (1983) 53-66.
- [187] C.R. Wilding, A. Walter, D.D. Double, *A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry*, Cem. Concr. Res. 14 (1984) 185-194.
- [188] F. Hofmeister, *Zur Lehre von der Wirkung der Salze*, Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. 24 (1888) 247-260.
- [189] J.W. Bullard, R.J. Flatt, *New Insights Into the Effect of Calcium Hydroxide Precipitation on the Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration*, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1894-1903.
- [190] A.C. Lasaga, A. Luttge, *Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model*, Science 291 (2001) 2400-2404.
- [191] R.S. Arvidson, I.E. Ertan, J.E. Amonette, A. Luttge, *Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem?*, Geochim. Cosmochim. Acta 67 (2003) 1623-1634.
-

-
- [192] P.M. Dove, N. Han, J.J. De Yoreo, *Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102 (2005) 15357-15362.
- [193] N. Cabrera, M.M. Levine, *XLV. On the dislocation theory of evaporation of crystals*, Philos. Mag. 1 (1956) 450-458.
- [194] E. Gartner, *Discussion of the paper "Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration" by P. Juilland et al.*, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 831-844, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 560-562.
- [195] J.M. Makar, J.J. Beaudoin, T. Sato, R. Alizadeh, L. Raki, *Discussion of "Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration"*, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 565-567.
- [196] P. Juilland, A. Kumar, E. Gallucci, R.J. Flatt, K.L. Scrivener, *Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems*, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1175-1188.
- [197] P. Juilland, E. Gallucci, R.J. Flatt, K.L. Scrivener, *Reply to the discussion by E. Gartner of the paper "Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration"*, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 563-564.
- [198] P. Juilland, E. Gallucci, R.J. Flatt, K.L. Scrivener, *Reply to the discussion by J. Makar, J.J. Beaudoin, T. Sato, R. Alizadeh and L. Raki of "Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration"*, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 568-569.
- [199] A. Bazzoni, M. Cantoni, K.L. Scrivener, *Impact of Annealing on the Early Hydration of Tricalcium Silicate*, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 584-591.
- [200] T. Westphal, *Quantitative Rietveld Analyse von amorphen Materialien*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007
- [201] H.F.W. Taylor, A.B. Turner, *Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids*, Cem. Concr. Res. 17 (1987) 613-623.
- [202] H.M. Rietveld, *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65-71.
- [203] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [204] E.R. Andrew, R.G. Eades, *A Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Solid cyclohexane*, Proc. R. Soc. London, Ser. A 216 (1953) 398-412.
- [205] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed*, Nature 182 (1958) 1659-1659.
-

- [206] I.J. Lowe, *Free Induction Decays of Rotating Solids*, Phys. Rev. Lett. 2 (1959) 285-287.
- [207] J. Skibsted, J. Hjorth, H.J. Jakobsen, *Correlation between ^{29}Si NMR chemical shifts and mean Si-O bond lengths for calcium silicates*, Chem. Phys. Lett. 172 (1990) 279-283.
- [208] A. Comotti, G. Castaldi, C. Gilioli, G. Torri, P. Sozzani, *Step-by-step observation of the hydration of C_3S by magic-angle spinning ^{29}Si nuclear magnetic resonance: the masking effect of D_2O* , J. Mater. Sci. 29 (1994) 6427-6433.
- [209] J. Skibsted, H.J. Jakobsen, *Characterization of the Calcium Silicate and Aluminate Phases in Anhydrous and Hydrated Portland Cements by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy*, in: P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani (Eds.) Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials, Springer, Berlin, 1998, pp. 3-45.
- [210] R.K. Harris, E.D. Becker, *NMR Nomenclature: Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts—IUPAC Recommendations*, J. Magn. Reson. 156 (2002) 323-326.
- [211] E. Fukushima, S.B.W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*, Westview Press, Boulder, CO, 1981.
- [212] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1987.
- [213] V.F. Sears, *Neutron scattering lengths and cross sections*, Neutron News 3 (1992) 26-37.
- [214] S.-H. Chen, *Quasi-elastic and Inelastic Neutron Scattering and Molecular Dynamics of Water at Supercooled Temperature*, in: J.C. Dore, J. Teixeira (Eds.) Hydrogen-Bonded Liquids, Springer Netherlands, Dordrecht, 1991, pp. 289-332.
- [215] T. Unruh, J. Neuhaus, W. Petry, *The high-resolution time-of-flight spectrometer TOFTOF*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 580 (2007) 1414-1422.
- [216] R.H. Bogue, *Calculation of the Compounds in Portland Cement*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1 (1929) 192-197.
- [217] A. Wesselsky, O.M. Jensen, *Synthesis of pure Portland cement phases*, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 973-980.
- [218] E. Woermann, T. Hahn, W. Eysel, *Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat; 1. Bericht*, Zem. Kalk Gips 16 (1963) 370-375.
- [219] E. Woermann, W. Eysel, T. Hahn, *Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat; 2. Bericht: Phasenbeziehungen in den Systemen CaO-MgO-SiO_2 und $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* , Zem. Kalk Gips 20 (1967) 385-391.

- [220] E. Woermann, W. Eysel, T. Hahn, *Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat; 3. Bericht: Kombiniertes Einbau von MgO und Al_2O_3 in Ca_3SiO_5* , Zem. Kalk Gips 21 (1968) 241-251.
- [221] E. Woermann, W. Eysel, T. Hahn, *Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat; 4. Bericht: Kombiniertes Einbau von Fe_2O_3 , Al_2O_3 und MgO in Ca_3SiO_5* , Zem. Kalk Gips 22 (1969) 235-241.
- [222] E. Woermann, W. Eysel, T. Hahn, *Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat; 5. Bericht: Die Alitphase im Fünfstoffsystem CaO - MgO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 und im Zementklinker*, Zem. Kalk Gips 22 (1969) 414-422.
- [223] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. ed., Walter de Gruyter, Berlin, 2007.
- [224] I. Maki, K. Goto, *Factors influencing the phase constitution of alite in portland cement clinker*, Cem. Concr. Res. 12 (1982) 301-308.
- [225] M. Arnold, *Polymergesteuerte Kristallisation von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat*, Dissertation, Universität Siegen, 2004
- [226] C. Rößler, *Hydratation, Fließfähigkeit und Festigkeitsentwicklung von Portlandzement – Einfluss von Fließmitteln, Alkalisulfaten und des Abbindereglers*, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2006
- [227] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, *Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases*, J. Colloid Interface Sci. 323 (2008) 301-312.
- [228] J. Wuttke, FRIDA - fast reliable interactive data analysis, <http://apps.jcns.fz-juelich.de/doku/frida/>
- [229] V.K. Peterson, *Studying the Hydration of Cement Systems in Real-time Using Quasielastic and Inelastic Neutron Scattering*, in: G. Eckold, H. Schober, S.E. Nagler (Eds.) *Studying Kinetics with Neutrons*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010, pp. 19-75.
- [230] A. Faraone, S.-H. Chen, E. Fratini, P. Baglioni, L. Liu, C. Brown, *Rotational dynamics of hydration water in dicalcium silicate by quasielastic neutron scattering*, Phys. Rev. E 65 (2002) 040501~R 040501-040504.
- [231] W.P. Halperin, J.-Y. Jehng, Y.-Q. Song, *Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste*, Magn. Reson. Imaging 12 (1994) 169-173.
- [232] K. Suzuki, T. Nichikawa, K. Kato, H. Hayashi, S. Ito, *Approach by zeta-potential measurement on the surface change of hydrating C_3S* , Cem. Concr. Res. 11 (1981) 759-764.

-
- [233] J. Schott, R.A. Berner, E.L. Sjöberg, *Mechanism of pyroxene and amphibole weathering - I. Experimental studies of iron-free minerals*, Geochim. Cosmochim. Acta 45 (1981) 2123-2135.
- [234] V.S. Ramachandran, P.J. Sereda, *Hedvall Effect in Cement Chemistry*, Nature 233 (1971) 134-135.
- [235] J.-H. Thomassin, M. Regourd, P. Baillif, J.-C. Touray, *Étude de l'hydratation initiale du silicate tricalcique par spectrométrie de photo-électrons*, C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C 288 (1979) 93-95.
- [236] S. Garrault, E. Finot, E. Lesniewska, A. Nonat, *Study of C-S-H growth on C₃S surface during its early hydration*, Mater. Struct. 38 (2005) 435-442.
- [237] N. Stockhausen, *Die Dilatation hochporöser Festkörper bei Wasseraufnahme und Eisbildung*, Dissertation, Technische Universität, 1981
- [238] D. Lowke, *Sedimentationsverhalten und Robustheit Selbstverdichtender Betone - Optimierung auf Basis der Modellierung der interpartikulären Wechselwirkungen in zementbasierten Suspensionen*, Dissertation, Technische Universität München, 2013
- [239] S.A. Rodger, G.W. Groves, N.J. Clayden, C.M. Dobson, *Hydration of Tricalcium Silicate Followed by ²⁹Si NMR with Cross-Polarization*, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 91-96.
- [240] W. Kolodziejcki, J. Klinowski, *Kinetics of Cross-Polarization in Solid-State NMR: A Guide for Chemists*, Chem. Rev. 102 (2002) 613-628.
- [241] P. Fierens, J.P. Verhaegen, *Hydration of tricalcium silicate by water vapour*, Cem. Concr. Res. 5 (1975) 587-596.
- [242] L. Nachbaur, P.-C. Nkinamubanzi, A. Nonat, J.-C. Mutin, *Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration*, J. Colloid Interface Sci. 202 (1998) 261-268.
- [243] A. Nonat, *The structure and stoichiometry of C-S-H*, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1521-1528.
- [244] C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat, *Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale*, Ultramic. 100 (2004) 331-338.
- [245] F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont, A. Craievich, *Aggregation Processes and Formation of Silico-calco-alkaline Gels under High Ionic Strength*, J. Colloid Interface Sci. 253 (2002) 140-149.
-

- [246] I.G. Richardson, *Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume*, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1733-1777.
- [247] J. Hjorth, J. Skibsted, H.J. Jakobsen, *^{29}Si MAS NMR studies of portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction*, Cem. Concr. Res. 18 (1988) 789-798.
- [248] P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, Springer, Berlin Heidelberg, 1998.
- [249] H.R. Stewart, J.E. Bailey, *Microstructural studies of the hydration products of three tricalcium silicate polymorphs*, J. Mater. Sci. 18 (1983) 3686-3694.
- [250] M. Balonis, F.P. Glasser, *The density of cement phases*, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 733-739.
- [251] J. Skalny, J.F. Young, *Mechanisms of portland cement hydration*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, 1980

A Anhang

A.1 Ergebnisse der quantitativen Röntgenbeugungs-Analyse

Tabelle A.1: Mit QENS korrigierte Phasenanteile aus der Röntgenbeugung des hydratisierten triklinen Tricalciumsilikats ohne und mit Zugabe von Silikastaub oder Quarzmehl bei 20 °C und w/f = 0,48. C = CaO in Portlandit und A = amorph. *amorpher Anteil durch nicht reagierten Silikastaub (aus NMR bestimmt)

Zeit [h]	Phasenanteile [M.-%]									
	C ₃ S _{triklin}			C ₃ S _{triklin} SF			C ₃ S _{triklin} QF			
	C ₃ S	C	A	C ₃ S	C	A (SF*)	C ₃ S	C	A	Q
1	93,6	0,7	3,7	80,6	0,5	16,9 (12,1)	82,5	0,8	3,4	11,4
3	93,8	1,0	3,2	79,4	0,6	18,1 (12,1)	81,9	1,1	4,1	11,0
5	88,8	1,3	7,8	69,2	1,2	27,6 (12,5)	82,1	1,8	3,8	10,4
7	85,2	3,2	9,6	67,2	3,2	27,6 (11,6)	76,7	1,6	9,5	10,3
10	65,0	4,7	28,2	60,7	5,8	31,5 (11,1)	68,4	3,6	16,2	9,9
12	61,6	7,2	29,0	64,1	6,5	27,3 (11,0)	67,8	4,3	14,0	12,0
15	57,6	8,3	32,0	60,0	6,6	31,2 (11,4)	60,4	6,4	19,6	11,6
20	62,1	10,3	25,4	59,5	8,6	29,8 (8,6)	53,2	8,7	24,6	11,4
24	59,3	9,3	29,1	61,1	8,7	28,1 (11,0)	53,6	8,0	24,8	11,6
30	56,3	10,3	31,1	55,3	8,8	33,7 (11,4)	55,1	8,2	23,0	11,6

Tabelle A.2: Mit QENS korrigierte Phasenanteile aus der Röntgenbeugung des hydratisierten monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und w/f = 0,48. C = CaO in Portlandit und A = amorph.

Zeit [h]	Phasenanteile [M.-%]		
	C ₃ S _{monoklin}		
	C ₃ S	C	A
1	94,8	1,0	4,2
3	93,3	1,3	5,4
5	92,1	1,6	6,3
7	92,3	1,7	6,0
10	82,1	3,1	14,8
12	77,4	4,7	17,9
15	73,4	5,8	20,8
20	73,8	6,6	19,6
24	79,3	6,9	13,8
30	76,8	7,0	16,2

Tabelle A.3: Mit QENS korrigierte Phasenanteile aus der Röntgenbeugung des hydratisierten monoklinen Tricalciumsilikats mit Tricalciumaluminat (inklusive Gips) ohne (oben) und mit Zugabe von Silikastaub (unten) bei 20 °C und w/f = 0,48. C = CaO in Portlandit, G = Gips, E = Ettringit und A = amorph. *amorpher Anteil durch nicht reagierten Silikastaub (aus NMR bestimmt)

Zeit [h]	Phasenanteile [M.-%]					
	C ₃ S _{monoklin} C ₃ A					
	C ₃ S	C	C ₃ A	G	E	A
1	79,1	0,7	9,0	7,7	0,4	3,2
3	77,4	1,1	10,1	7,6	0,3	3,6
5	76,6	1,5	9,4	8,2	0,5	4,1
7	71,6	2,5	8,6	8,4	0,2	8,9
10	76,5	3,8	10,6	8,5	0,6	0,1
12	65,5	3,7	8,9	7,1	0,9	14,3
15	68,1	4,6	10,0	8,3	0,3	8,8
20	59,1	6,9	9,6	7,3	0,2	17,0
24	65,4	7,3	10,5	7,4	0,0	9,5
30	66,3	7,6	10,5	7,8	0,4	7,7
Zeit [h]	Phasenanteile [M.-%]					
	C ₃ S _{monoklin} C ₃ ASF					
	C ₃ S	C	C ₃ A	G	E	A (SF*)
1	64,0	0,9	7,6	5,4	0,4	21,8
3	64,0	1,1	7,7	4,5	0,6	22,1 (6,3)
5	69,9	1,4	8,4	5,7	0,8	13,8 (6,2)
7	64,6	1,0	7,7	5,4	0,6	21,0 (6,5)
10	42,4	3,0	4,5	3,4	3,1	43,7 (5,9)
12	52,6	3,3	6,5	4,4	1,5	31,7 (5,9)
15	54,5	3,8	6,5	4,7	0,3	30,1 (6,5)
20	52,9	3,5	7,1	3,8	0,9	31,8 (6,1)
24	54,3	3,9	6,9	4,5	0,0	30,4 (5,8)
30	53,7	5,2	6,6	3,5	0,5	30,5 (6,1)

Anhang

Tabelle A.4: Mit QENS korrigierte Phasenanteile aus der Röntgenbeugung des hydratisierten Referenzzementes ohne (oben) und mit (unten) Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und w/f = 0,48. M = Monosulfat, E = Ettringit, SO₃ = Sulfatträger des Zementes, P = Periklas, C = CaO in Portlandit und A = amorph. *amorpher Anteil durch nicht reagierten Silikastaub (aus NMR bestimmt)

Zeit [h]	Phasenanteile [M.-%]									
	CEM									
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	M	E	SO ₃	P	C	A
1	53,2	12,2	6,3	8,6	<0,3	6,1	2,9	<0,3	2,0	8,5
3	52,0	13,1	6,6	8,6	<0,3	4,6	3,9	<0,3	2,1	8,6
5	43,5	12,0	5,2	7,7	<0,3	4,8	2,7	<0,3	2,5	21,2
7	49,0	12,9	5,6	8,0	<0,3	5,9	2,8	<0,3	3,1	12,2
10	38,2	12,0	4,0	8,8	<0,3	9,6	4,0	<0,3	3,5	19,5
12	32,6	13,2	3,7	7,4	<0,3	9,9	3,0	<0,3	5,0	24,5
15	40,9	13,6	5,3	8,8	<0,3	8,4	4,0	<0,3	7,3	11,2
20	31,4	12,0	4,3	9,4	<0,3	10,4	2,0	<0,3	8,5	21,6
24	25,0	12,2	4,3	9,5	<0,3	11,9	4,1	<0,3	9,8	22,8
28	20,8	10,9	3,4	9,2	<0,3	9,6	4,4	<0,3	13,7	27,4
Zeit [h]	Phasenanteile [M.-%]									
	CEM_SF									
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	M	E	SO ₃	P	C	A (SF*)
1	43,7	9,0	4,9	7,6	<0,3	5,4	3,2	<0,3	0,6	25,3 (10,0)
3	44,0	11,2	6,1	7,6	<0,3	4,4	2,9	<0,3	1,7	21,6 (8,9)
5	43,8	9,6	5,8	7,0	<0,3	6,3	3,2	<0,3	2,1	21,8 (9,0)
7	37,4	10,5	6,1	7,2	<0,3	5,9	4,2	<0,3	4,5	23,8 (3,8)
10	24,9	12,5	3,6	6,3	<0,3	11,5	3,7	<0,3	4,0	33,1 (2,5)
12	26,0	10,1	3,3	5,7	<0,3	9,1	4,0	<0,3	5,7	35,7 (3,7)
15	26,2	9,4	4,4	6,9	<0,3	8,9	3,5	<0,3	7,5	32,7 (3,1)
20	27,0	9,5	5,2	8,0	<0,3	10,2	2,7	<0,3	6,6	30,4 (2,8)
24	21,8	11,1	4,5	8,3	<0,3	11,5	3,1	<0,3	8,3	30,9 (2,2)
28	19,2	12,0	4,0	7,9	<0,3	11,5	5,3	<0,3	8,9	30,6 (2,0)

A.2 Anteile des gebundenen Wassers und Anpassungen des Verlaufs des physikalisch gebundenen Wassers

Tabelle A.5: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser am Gesamtwasser der Paste aus den entsprechend Kapitel 6 ausgewerteten QENS-Messungen des triklinen Tricalciumsilikats mit und ohne Zugabe von Quarzmehl und Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%]					
	C_3S_{triklin}		$C_3S_{\text{triklin}}\text{QF}$		$C_3S_{\text{triklin}}\text{SF}$	
	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.
0,267	3,4	0,3	3,5	0,0	3,2	0,0
0,534	3,2	4,9	3,5	4,7	3,5	1,6
0,801	4,1	5,5	3,1	7,7	3,9	4,5
1,068	2,9	9,7	3,2	8,2	3,1	7,6
1,335	3,3	8,1	2,5	11,5	3,4	6,6
1,602	3,3	8,3	3,4	9,0	4,1	5,1
1,869	3,6	7,5	3,8	9,3	3,7	8,1
2,136	3,3	8,4	3,2	9,0	4,1	7,5
2,403	3,3	7,9	3,2	9,2	3,7	7,1
2,67	3,2	8,3	3,1	7,8	3,8	8,4
2,937	3,1	9,6	3,6	8,4	4,1	7,5
3,204	2,8	9,2	3,6	8,7	3,8	8,8
3,471	2,8	9,4	3,0	9,8	3,6	9,8
3,738	3,2	10,2	2,9	11,4	4,4	8,9
4,005	3,3	8,3	3,3	10,1	4,5	9,9
4,272	2,8	10,2	3,4	9,4	5,1	8,6
4,539	3,2	8,1	3,8	8,5	5,7	8,2
4,806	2,9	9,5	3,6	10,4	6,1	8,5
5,073	3,2	10,5	3,7	10,1	5,5	10,1
5,34	3,7	8,8	3,3	9,7	6,2	9,0
5,607	3,3	9,0	3,7	9,7	7,0	9,6
5,874	3,6	8,4	3,7	9,0	7,7	9,1
6,141	3,7	8,3	3,6	8,8	8,2	11,2
6,408	3,8	9,6	3,0	10,3	8,9	7,3
6,675	3,5	10,7	4,2	9,0	9,3	10,1
6,942	4,1	7,5	4,0	10,1	9,5	13,0
7,209	4,2	9,1	4,3	9,8	10,8	10,8
7,476	3,6	8,4	3,2	11,1	11,4	10,8
7,743	4,0	9,1	4,6	10,4	12,0	13,0
8,01	3,5	11,0	5,1	9,6	12,4	12,2
8,277	3,6	9,5	4,8	11,3	13,4	12,0

Fortsetzung Tabelle A.5

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%]					
	C ₃ S _{triklin}		C ₃ S _{triklin} QF		C ₃ S _{triklin} SF	
	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.
8,544	4,6	9,6	5,0	10,0	14,4	13,1
8,811	4,7	8,4	4,7	11,1	15,5	10,1
9,078	3,7	12,1	5,1	10,2	15,2	13,3
9,345	5,0	9,7	5,7	10,2	16,5	13,2
9,612	5,8	9,2	6,1	10,3	17,1	12,3
9,879	5,6	10,6	6,4	9,8	17,8	12,5
10,146	4,8	14,0	6,7	9,7	18,7	13,3
10,413	5,9	10,5	6,9	10,2	19,1	13,1
10,68	6,1	10,9	8,2	9,1	19,9	14,9
10,947	7,1	9,7	8,1	9,7	20,4	15,9
11,214	6,7	11,8	8,3	11,4	20,8	14,4
11,481	7,1	11,5	8,0	11,2	22,0	14,7
11,748	7,3	11,4	8,4	11,2	22,2	14,6
12,015	8,1	11,8	9,0	11,6	22,6	17,3
12,282	8,3	10,8	9,7	11,0	22,8	17,6
12,549	9,2	10,3	9,5	11,9	23,8	15,6
12,816	9,6	11,8	10,6	12,6	24,4	15,8
13,083	10,2	10,8	10,4	12,1	25,0	15,5
13,35	10,4	11,6	11,7	8,9	25,2	13,4
13,617	11,0	11,8	13,3	12,3	25,1	16,5
13,884	11,3	11,2	12,1	9,7	25,6	16,6
14,151	12,1	12,0	12,1	12,0	26,5	17,1
14,418	11,9	11,9	14,7	11,6	26,2	18,6
14,685	13,9	9,6	14,8	12,2	27,4	17,0
14,952	12,9	14,5	13,8	11,4	28,4	14,6
15,219	14,1	11,3	9,2	11,0	27,8	15,7
15,486	14,4	11,1	15,3	12,9	28,5	16,5
15,753	14,6	12,2	14,7	11,9	28,7	17,0
16,02	15,1	11,2	14,3	14,5	29,1	17,0
16,287	15,5	12,4	15,0	12,0	29,1	15,8
16,554	15,6	13,2	14,9	14,2	29,4	18,1
16,821	15,8	13,2	15,6	12,4	29,8	17,3
17,088	16,4	12,8	15,7	12,5	29,9	17,0
17,355	17,1	12,4	15,9	13,5	31,2	15,4

Fortsetzung Tabelle A.5

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%]					
	C ₃ S _{triklin}		C ₃ S _{triklin} QF		C ₃ S _{triklin} SF	
	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.
17,622	17,5	14,2	16,8	12,7	30,5	17,2
17,889	17,7	13,5	16,3	14,6	30,8	18,2
18,156	18,2	10,9	16,9	13,5	31,0	17,7
18,423	17,6	14,5	17,3	12,6	31,2	17,3
18,69	18,5	13,9	17,0	14,2	31,5	17,3
18,957	18,7	13,0	17,7	14,6	31,2	17,9
19,224	19,1	12,5	17,6	14,0	32,2	17,2
19,491	18,8	13,7	17,9	13,5	32,4	18,7
19,758	19,4	12,2	20,0	13,7	32,5	16,4
20,025	19,5	14,2	18,8	13,8	32,4	17,0
20,292	19,5	15,0	18,6	15,3	32,7	17,3
20,559	19,5	15,4	18,9	13,2	33,2	15,3
20,826	20,1	14,7	19,2	12,9	32,7	18,2
21,093	20,2	14,7	19,3	13,1	33,1	17,8
21,36	20,8	13,5	18,9	13,9	33,1	19,0
21,627	21,4	12,5	19,5	14,0	33,2	17,0
21,894	21,6	12,7	19,1	14,4	33,6	16,8
22,161	21,1	13,8	19,1	14,6	33,2	18,8
22,428	17,3	19,0	19,9	14,7	33,9	16,5
22,695	21,2	12,5	19,5	14,9	33,6	18,8
22,962	21,5	14,5	19,4	15,1	33,5	21,3
23,229	21,8	12,6	19,8	16,1	34,1	18,8
23,496	22,2	14,5	19,6	16,2	34,2	17,6
23,763	22,0	12,9	20,0	15,8	34,6	17,2
24,03	22,3	14,6	19,8	16,3	34,0	18,6
24,297	22,6	13,0	20,0	14,4	34,4	16,9
24,564	22,7	13,8	20,7	14,5	34,4	18,4
24,831	22,4	14,6	20,9	13,9	34,6	16,9
25,098	22,6	14,7	21,1	14,9	34,9	17,6
25,365	23,0	15,7	21,0	13,9	34,2	19,6
25,632	23,0	14,1	21,0	14,4	34,6	16,7
25,899	23,2	13,8	21,1	14,7	34,6	18,0
26,166	23,0	15,1	21,6	14,2	34,4	19,4
26,433	23,7	12,7	21,2	16,1	34,4	19,5

Fortsetzung Tabelle A.5

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%]					
	C ₃ S _{triklin}		C ₃ S _{triklin} QF		C ₃ S _{triklin} SF	
	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.
26,7	23,4	14,5	21,6	13,3	35,0	18,2
26,967	23,9	14,0	21,5	15,2	34,7	20,2
27,234	23,6	12,5	21,1	16,1	34,9	19,9
27,501	24,0	13,0	21,5	13,8	35,2	17,9
27,768	23,6	13,6	21,5	15,1	35,4	16,5
28,035	23,5	14,7	21,6	15,1	35,0	18,5
28,302	23,9	15,0	21,8	14,2	35,3	18,5
28,569	23,9	15,1	22,0	14,1	35,3	17,6
28,836	24,0	13,8	21,7	17,9	35,6	18,6
29,103	24,4	13,3	22,3	14,1	35,8	18,5
29,37	23,7	15,4	21,6	15,9	35,3	20,3
29,637	24,5	14,9	22,2	13,6	35,2	19,1
29,904	24,9	13,6	22,1	16,2	35,2	19,9
30,171	24,5	14,0	22,5	12,6	35,9	19,4

Tabelle A.6: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser am Gesamtwasser der Paste aus den entsprechend Kapitel 6 ausgewerteten QENS-Messungen des monoklinen Tricalciumsilikats mit und ohne Zugabe von Tricalciumaluminat (inkl. Gips) und den QENS-Messungen von Zement mit und ohne Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und w/f = 0,48

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%]									
	C ₃ S _{monoklin}		C ₃ S _{monoklin} C ₃ A		C ₃ S _{monoklin} C ₃ ASF		CEM		CEM_SF	
	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.
0,267	0,5	0,0	6,6	0,0	6,0	0,0	10,8	2,0	13,3	0,0
0,534	-11,8	0,0	7,0	3,0	5,3	3,6	11,7	4,5	13,9	0,0
0,801	1,0	2,7	7,3	4,0	7,0	2,2	11,4	7,6	12,5	4,2
1,068	1,8	2,5	7,5	5,5	6,6	5,9	11,1	10,0	13,3	3,6
1,335	1,3	5,9	7,2	5,9	6,3	5,4	11,4	12,0	12,6	6,5
1,602	1,7	3,2	7,0	6,0	6,5	5,1	11,2	10,3	13,9	5,7
1,869	0,8	6,3	7,2	6,1	6,3	7,5	11,9	8,7	14,0	4,7
2,136	1,4	4,5	7,8	3,6	6,6	5,3	12,1	9,8	12,7	7,4
2,403	1,9	3,8	7,9	6,5	6,1	9,2	12,7	7,4	14,1	5,7
2,67	1,0	5,9	7,3	5,1	6,9	4,6	12,6	10,3	14,4	5,5
2,937	1,7	5,1	7,4	6,4	6,2	6,7	13,4	9,2	14,1	4,6
3,204	1,5	5,9	7,6	8,4	6,0	6,7	13,1	8,7	14,3	6,7
3,471	1,4	5,4	8,0	4,8	6,6	7,3	12,8	11,2	14,2	7,3

Fortsetzung Tabelle A.6

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%]									
	C ₃ S _{monoklin}		C ₃ S _{monoklin} C ₃ A		C ₃ S _{monoklin} C ₃ ASF		CEM		CEM_SF	
	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.
3,738	2,0	4,8	7,6	6,9	7,0	5,4	13,7	9,7	13,5	6,2
4,005	1,0	5,8	7,6	7,2	7,3	6,3	12,5	11,0	14,3	8,3
4,272	2,6	3,0	7,3	6,2	7,0	6,4	13,3	10,0	14,6	5,9
4,539	1,1	5,9	7,3	8,5	6,3	8,5	13,3	10,7	15,4	5,1
4,806	1,5	6,8	8,0	6,8	7,3	5,7	14,0	9,1	14,5	7,4
5,073	1,4	6,3	8,2	6,6	6,9	11,5	13,8	11,6	15,0	7,0
5,34	1,4	4,5	7,6	6,6	7,7	6,8	14,7	9,2	16,0	5,0
5,607	1,3	7,7	7,9	6,5	8,0	8,1	15,1	6,5	15,4	9,0
5,874	1,5	6,7	9,0	4,4	8,4	8,4	15,1	9,2	15,8	8,2
6,141	2,2	5,2	8,5	5,3	8,6	6,4	15,4	8,9	16,2	4,9
6,408	1,5	7,5	8,8	6,1	8,9	7,4	15,2	11,2	16,7	5,8
6,675	2,2	5,7	9,3	5,0	9,2	8,5	15,8	8,3	16,5	7,1
6,942	2,7	5,9	9,3	6,7	8,7	11,3	15,8	8,4	17,1	7,9
7,209	2,6	6,5	9,6	8,4	10,0	7,6	16,3	9,7	18,1	6,7
7,476	3,1	5,3	9,9	6,8	10,6	9,2	15,8	9,8	18,2	6,2
7,743	3,7	7,3	10,8	5,7	10,8	7,9	17,0	9,0	18,2	8,0
8,01	4,1	5,3	11,1	5,7	12,0	6,9	17,3	7,7	19,2	6,9
8,277	4,6	5,8	11,2	6,6	12,5	7,7	17,7	10,9	19,3	9,7
8,544	4,2	5,5	11,9	5,6	13,1	9,6	18,4	10,1	20,1	8,1
8,811	5,2	6,9	12,3	8,4	13,2	7,4	18,8	8,4	20,0	8,3
9,078	5,0	8,0	12,6	7,3	13,9	10,9	18,3	9,1	21,0	6,0
9,345	5,1	9,4	12,9	8,6	14,6	9,3	20,3	5,2	20,7	8,6
9,612	6,8	5,7	14,0	6,6	14,9	10,9	20,0	8,9	21,4	10,3
9,879	6,3	10,8	14,6	7,5	14,7	12,5	21,5	9,8	22,1	9,4
10,146	7,6	8,1	15,0	7,6	15,9	12,2	21,4	9,6	23,0	7,3
10,413	8,2	6,8	15,6	7,5	16,5	12,0	21,1	10,5	22,9	8,6
10,68	9,5	7,1	16,2	7,1	18,0	8,0	21,2	14,2	23,2	8,2
10,947	9,2	8,4	16,7	8,6	17,9	9,1	22,3	11,0	23,8	9,2
11,214	10,0	9,8	17,0	8,9	18,7	9,4	22,9	12,2	24,5	10,8
11,481	11,5	9,1	17,9	7,8	18,7	11,3	24,4	10,7	24,7	10,8
11,748	11,3	10,6	18,5	8,8	19,0	12,1	24,6	11,5	25,2	8,3
12,015	12,7	8,4	19,3	8,4	19,4	12,6	25,9	11,7	25,5	12,6
12,282	13,2	10,1	20,1	8,6	20,1	13,9	26,2	10,8	26,2	10,3
12,549	14,1	7,9	20,1	9,7	20,9	9,4	26,6	10,9	26,6	10,2

Anhang

Fortsetzung Tabelle A.6

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%]									
	C ₃ S _{monoklin}		C ₃ S _{monoklin} C ₃ A		C ₃ S _{monoklin} C ₃ ASF		CEM		CEM_SF	
	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.
12,816	14,7	7,9	21,1	10,1	20,9	11,9	26,6	14,2	27,2	10,5
13,083	14,7	8,4	21,6	8,3	21,8	10,5	27,7	13,4	27,3	11,6
13,35	16,0	9,6	22,0	9,0	21,6	12,0	27,5	13,1	28,0	10,9
13,617	17,0	8,2	22,1	10,4	22,2	10,5	28,5	15,4	29,1	11,7
13,884	16,6	9,8	22,6	11,2	22,6	12,4	29,7	10,7	29,2	10,9
14,151	18,3	8,0	23,1	9,3	23,6	11,5	29,8	15,6	30,0	10,3
14,418	18,5	8,9	23,3	12,6	23,2	12,8	31,5	11,5	30,4	11,6
14,685	18,7	9,9	24,3	10,6	23,3	13,8	31,2	12,3	30,5	11,0
14,952	19,9	9,2	24,5	10,1	23,7	12,6	31,5	13,2	31,6	9,5
15,219	20,2	9,8	24,8	9,1	23,2	16,0	32,0	13,7	30,8	12,3
15,486	20,9	8,7	25,2	8,7	24,8	13,3	32,3	15,8	32,2	10,8
15,753	21,5	11,5	25,6	9,8	24,1	13,8	33,0	14,3	31,9	12,6
16,02	22,0	7,6	25,7	10,8	24,9	12,6	33,3	16,7	32,2	14,1
16,287	22,7	7,5	26,1	10,1	25,2	14,0	34,7	13,5	32,8	14,2
16,554	22,6	10,8	26,6	10,4	25,2	15,0	35,1	15,1	33,1	13,3
16,821	22,8	9,3	26,4	10,5	25,8	13,8	34,4	17,5	34,2	9,8
17,088	23,5	9,7	26,6	12,6	26,3	10,8	35,7	14,7	34,1	10,5
17,355	23,9	10,8	26,9	10,5	25,2	14,6	36,1	13,1	34,6	11,5
17,622	24,6	7,1	27,5	12,0	26,4	11,7	36,6	15,5	34,7	12,9
17,889	24,6	11,1	27,7	11,4	26,0	12,8	36,6	15,6	35,4	12,7
18,156	24,8	11,4	28,4	11,3	26,8	10,9	37,7	15,0	35,8	10,5
18,423	25,2	11,5	27,7	11,2	26,5	15,5	37,4	15,1	35,7	11,1
18,69	25,6	9,4	28,3	11,7	26,9	13,7	39,3	13,1	36,3	11,1
18,957	25,5	11,8	28,6	12,6	27,9	12,8	38,8	12,9	36,1	15,1
19,224	25,6	11,7	28,5	12,1	28,0	10,7	39,3	14,5	36,3	12,2
19,491	26,1	11,7	28,7	11,6	27,3	12,4	39,6	11,0	36,5	12,9
19,758	26,4	12,3	29,3	12,9	27,3	13,7	39,8	15,2	36,8	13,7
20,025	26,4	12,4	29,3	11,6	27,8	12,2	40,6	12,2	36,9	12,3
20,292	26,7	11,2	29,0	11,4	26,9	17,0	40,8	16,3	37,5	11,7
20,559	27,2	11,2	30,0	9,9	28,5	10,9	41,0	15,1	37,7	13,1
20,826	27,0	12,6	29,3	11,6	28,1	14,4	40,6	15,8	38,1	13,1
21,093	27,8	11,0	30,0	11,8	29,3	12,2	41,4	15,4	37,7	13,4
21,36	27,9	10,8	30,1	11,5	28,2	14,6	41,6	17,9	37,8	14,7
21,627	27,7	10,3	30,3	12,2	28,0	17,4	42,2	14,7	38,3	13,8

Fortsetzung Tabelle A.6

Zeit [h]	Gebundenes Wasser [%]									
	C ₃ S _{monoklin}		C ₃ S _{monoklin} C ₃ A		C ₃ S _{monoklin} C ₃ ASF		CEM		CEM_SF	
	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.	chem.	phys.
21,894	28,3	10,6	30,7	10,7	28,0	15,8	42,8	15,9	38,2	13,1
22,161	28,4	9,6	30,5	13,4	28,7	13,1	42,6	16,9	39,9	11,5
22,428	27,7	13,9	30,1	11,7	28,8	11,9	42,8	18,0	38,6	10,8
22,695	28,0	12,2	31,1	10,7	29,1	11,4	43,3	17,5	39,0	14,1
22,962	28,6	11,6	30,7	12,5	29,0	12,4	43,7	15,0	39,0	16,0
23,229	29,3	12,3	31,3	11,1	28,7	14,9	43,4	17,4	39,6	11,4
23,496	28,8	11,8	31,1	12,0	28,7	14,3	43,5	17,9	39,2	12,6
23,763	29,1	11,0	31,2	13,0	28,7	13,3	44,0	16,0	38,9	13,6
24,03	29,2	11,3	31,5	12,4	29,0	12,4	44,3	16,7	40,0	10,0
24,297	30,1	9,7	31,3	11,5	28,9	15,1	44,9	16,4	40,1	10,9
24,564	29,6	12,6	31,8	11,4	29,5	15,1	45,0	16,6	40,2	12,9
24,831	29,3	14,6	31,6	13,2	29,5	14,3	45,6	14,1	40,1	13,0
25,098	29,3	12,2	31,9	11,1	30,0	12,9	46,0	14,8	40,4	11,9
25,365	29,5	11,9	32,2	11,8	29,2	12,9	45,1	17,9	40,7	11,7
25,632	30,2	10,4	31,8	13,7	29,6	14,3	45,3	18,2	40,5	12,9
25,899	30,3	13,1	31,8	13,5	30,0	12,5	45,4	15,0	40,7	12,9
26,166	30,1	10,4	32,0	12,7	29,4	15,1	45,8	16,8	40,9	16,1
26,433	30,5	11,6	31,9	11,9	29,6	16,3	46,1	16,3	40,6	13,7
26,7	31,0	11,4	32,7	12,5	29,3	13,9	46,1	14,7	41,1	12,5
26,967	30,4	13,6	32,3	13,1	29,7	15,3	47,0	16,0	41,4	12,8
27,234	30,7	13,5	32,2	12,3	30,1	15,2	46,9	13,8	41,1	12,8
27,501	30,7	12,6	32,7	10,3	29,9	13,9	47,1	17,7	40,7	16,0
27,768	30,6	13,6	32,5	12,7	30,3	15,0	47,1	15,6	41,7	12,5
28,035	30,9	14,4	32,6	12,3	30,7	13,2				
28,302	31,1	12,3	32,7	12,1	30,0	16,2				
28,569	31,9	10,1	32,2	14,4	30,5	16,1				
28,836	31,7	10,9	32,8	11,8	30,5	14,4				
29,103	31,2	11,9	32,6	14,7	30,2	17,6				
29,37	32,0	11,2	33,1	13,7	30,4	13,5				
29,637	31,5	10,9	32,6	13,1	30,7	14,4				
29,904	31,4	11,2	33,2	13,6	30,5	14,0				
30,171	31,8	11,5	33,8	10,3	30,4	14,3				

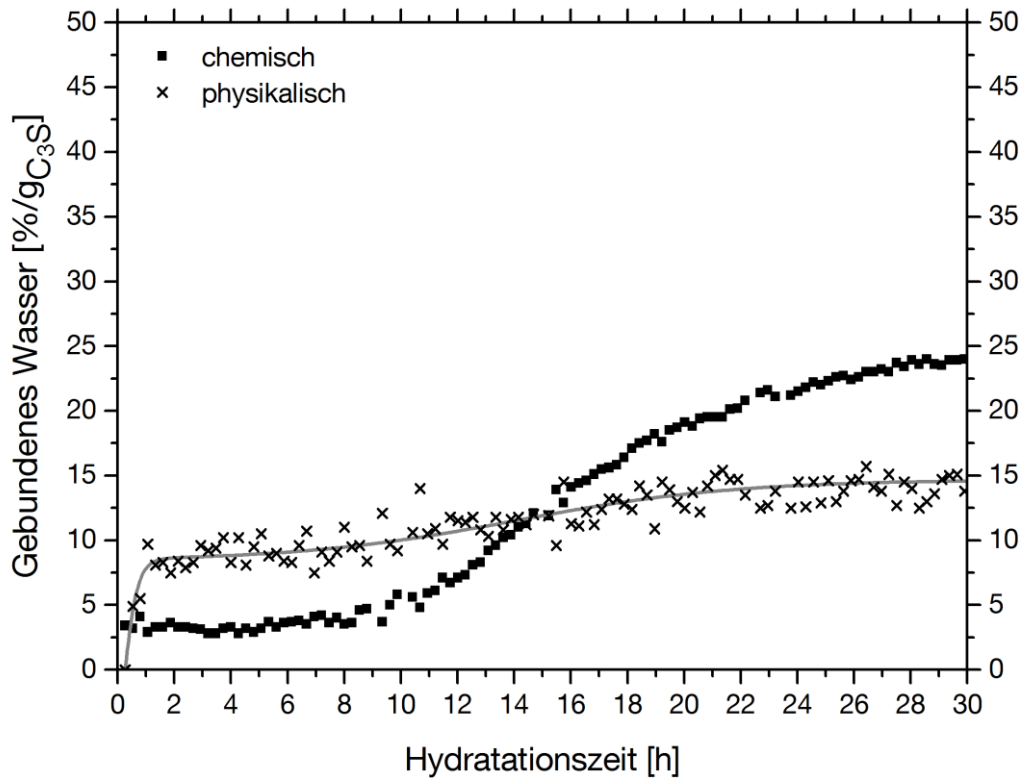


Abbildung A.1: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser (inklusive Anpassung) pro Gramm C₃S aus der QENS-Messung des triklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und w/f = 0,48.

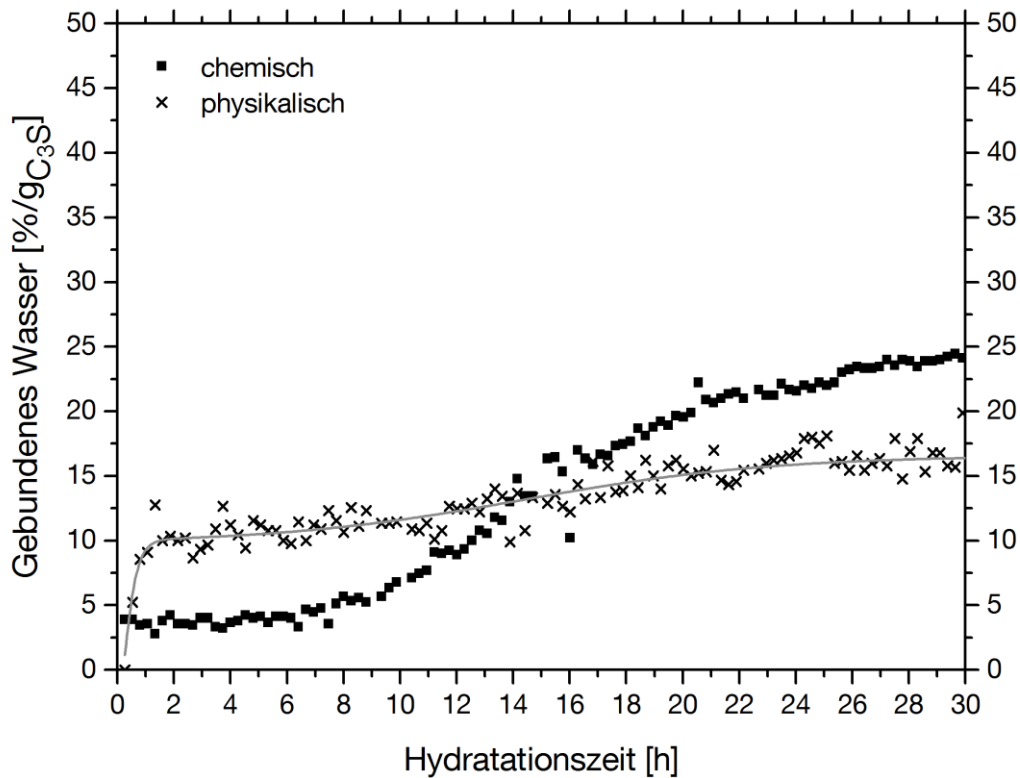


Abbildung A.2: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser (inklusive Anpassung) pro Gramm C₃S aus der QENS-Messung des triklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Quarzmehl bei 20 °C und w/f = 0,48.

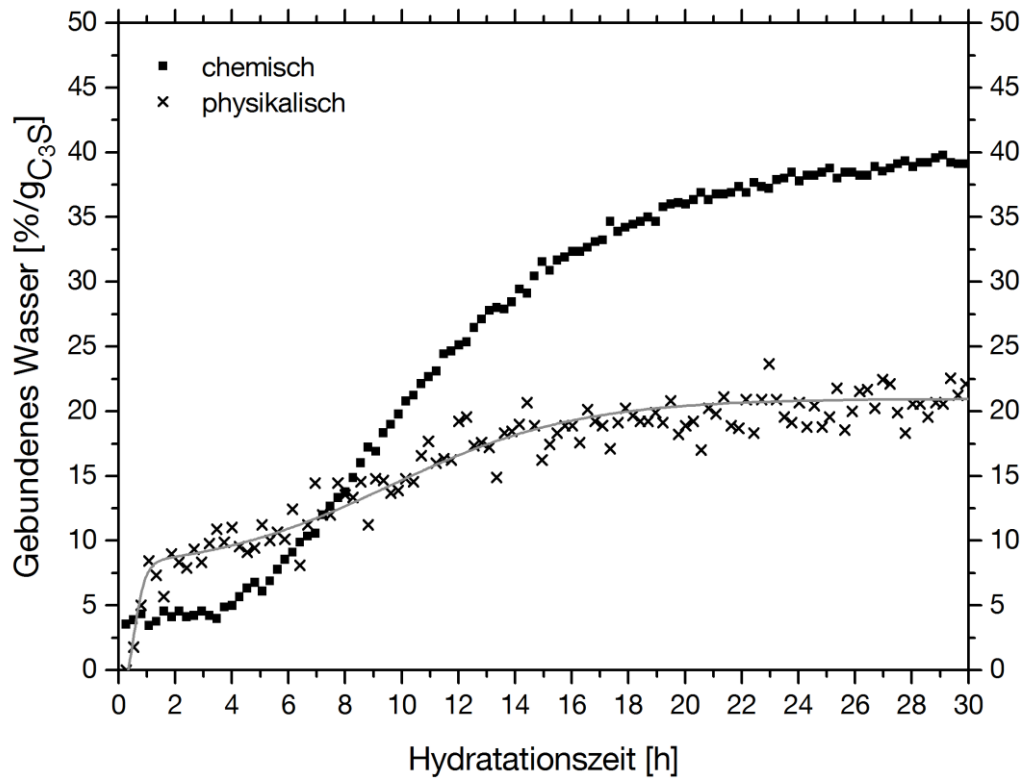


Abbildung A.3: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser (inklusive Anpassung) pro Gramm C₃S aus der QENS-Messung des triklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und w/f = 0,48.

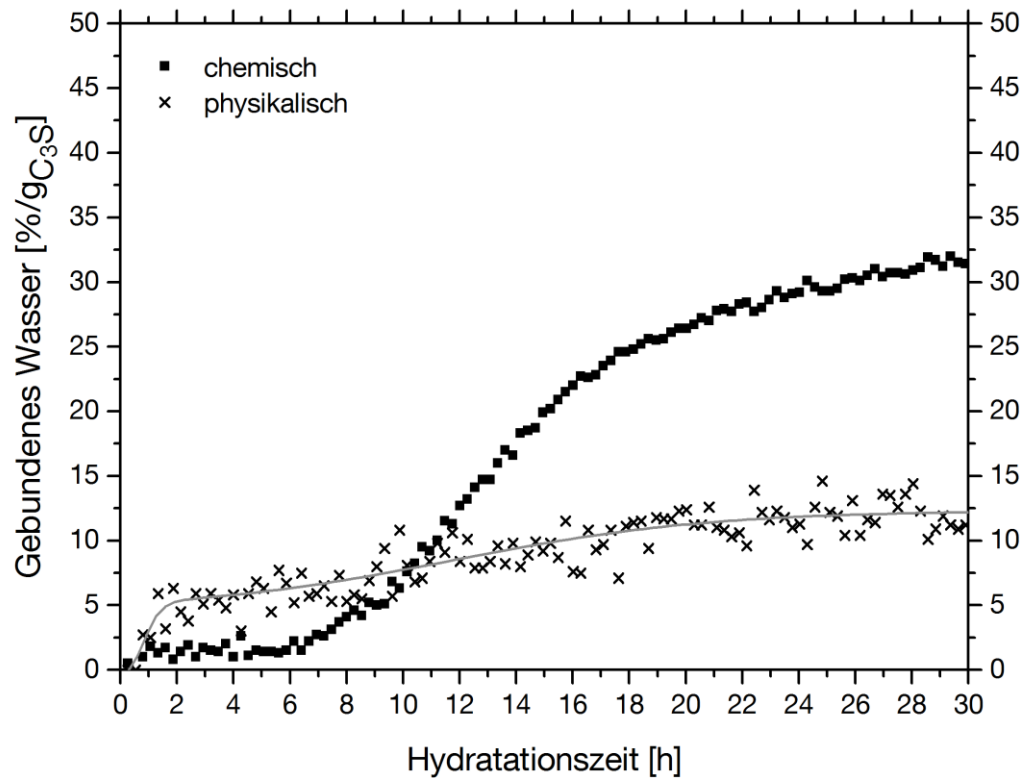


Abbildung A.4: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser (inklusive Anpassung) pro Gramm C₃S aus der QENS-Messung des monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und w/f = 0,48.

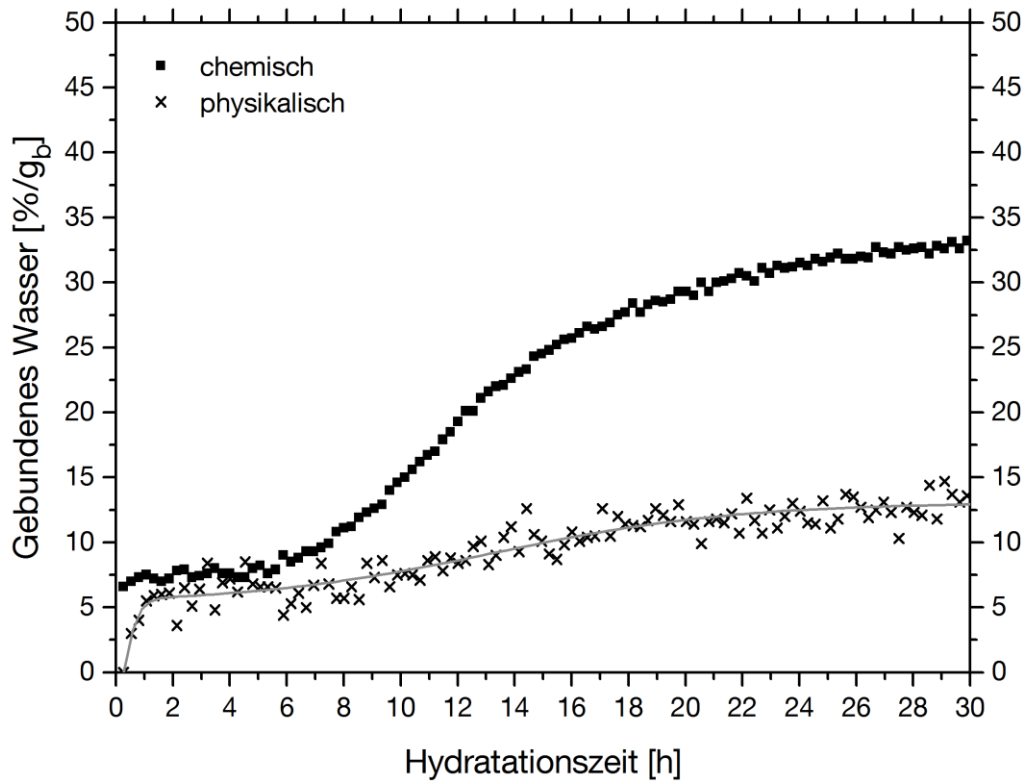


Abbildung A.5: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser (inklusive Anpassung) pro Gramm Bindemittel aus der QENS-Messung des monoklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Tricalciumaluminat und Gips bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

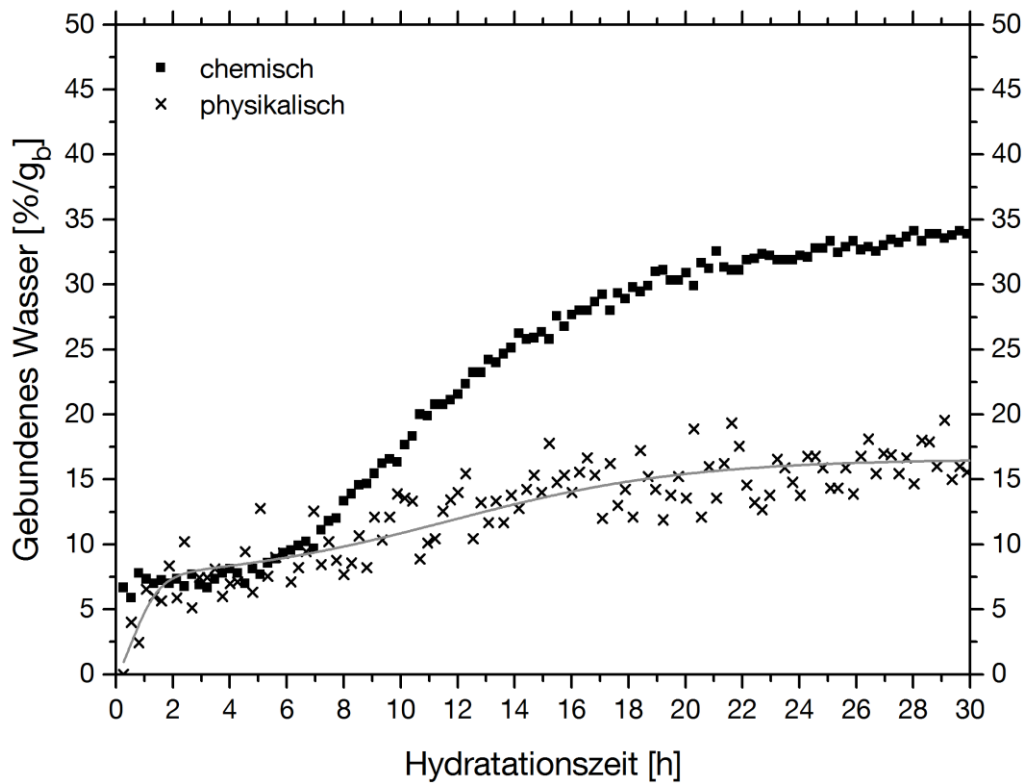


Abbildung A.6: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser (inklusive Anpassung) pro Gramm Bindemittel aus der QENS-Messung des monoklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Tricalciumaluminat, Gips und Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

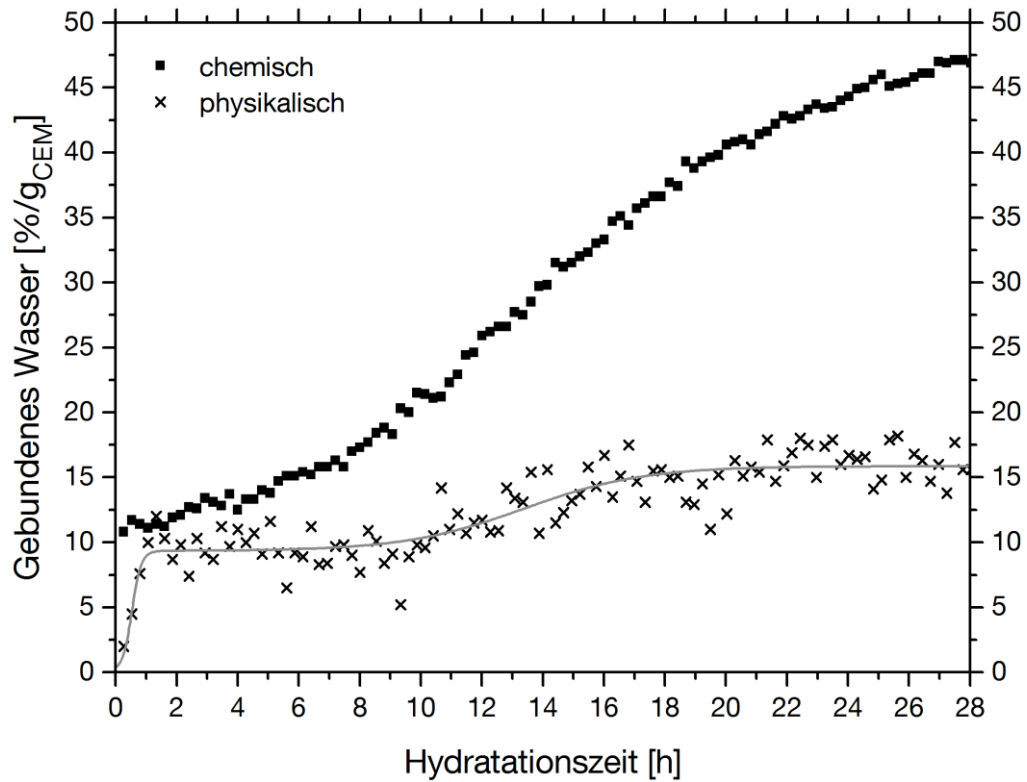


Abbildung A.7: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser (inklusive Anpassung) pro Gramm Zement aus der QENS-Messung des Referenzzementes bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

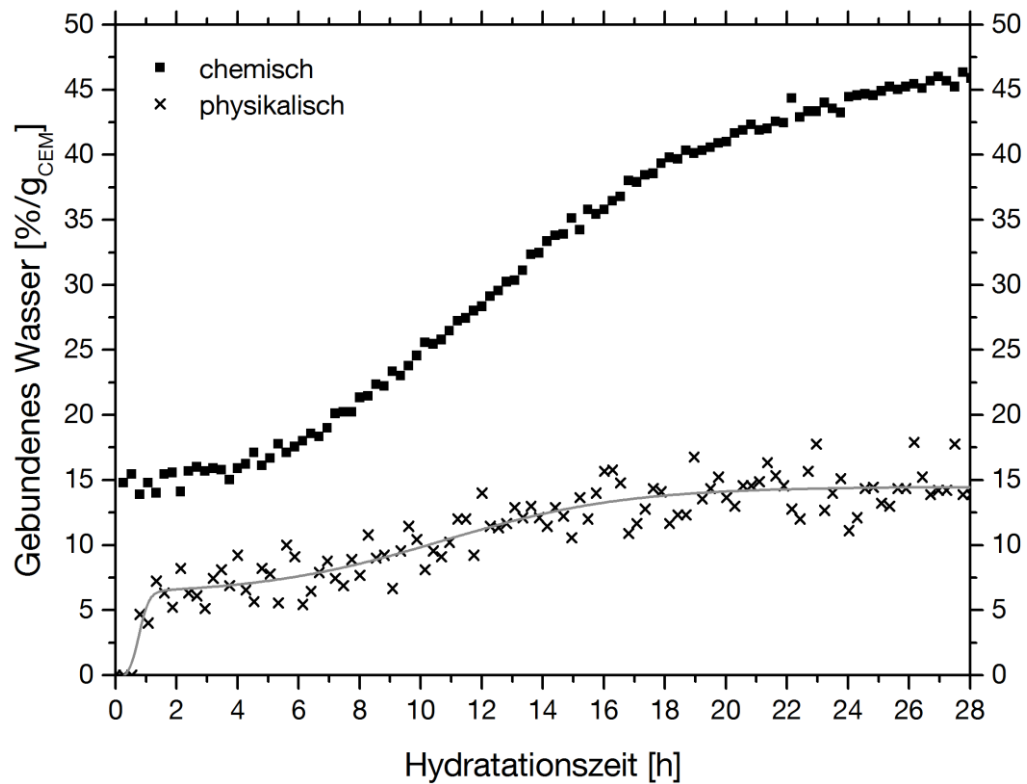


Abbildung A.8: Anteile an chemisch und physikalisch gebundenem Wasser (inklusive Anpassung) pro Gramm Zement mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$.

A.3 Hydratationshistogramme aus der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie

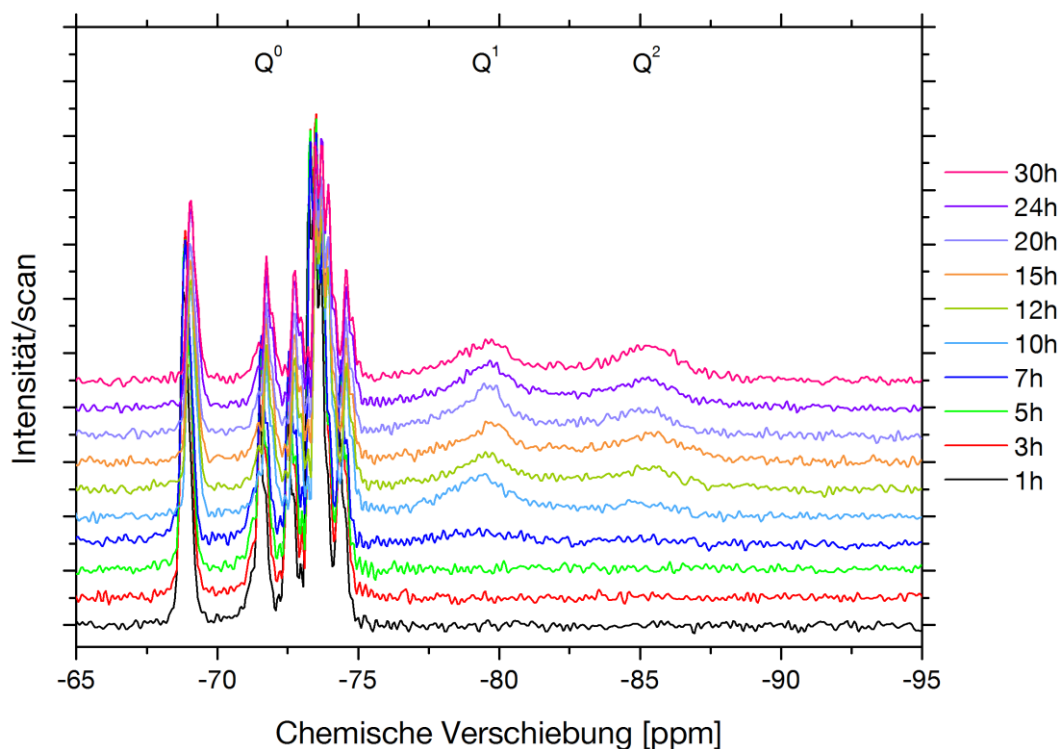


Abbildung A.9: Kernspinresonanz-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation des trikline Tricalciumsilikats bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Q^n gibt den Vernetzungsgrad der Silikat-Tetraeder an.

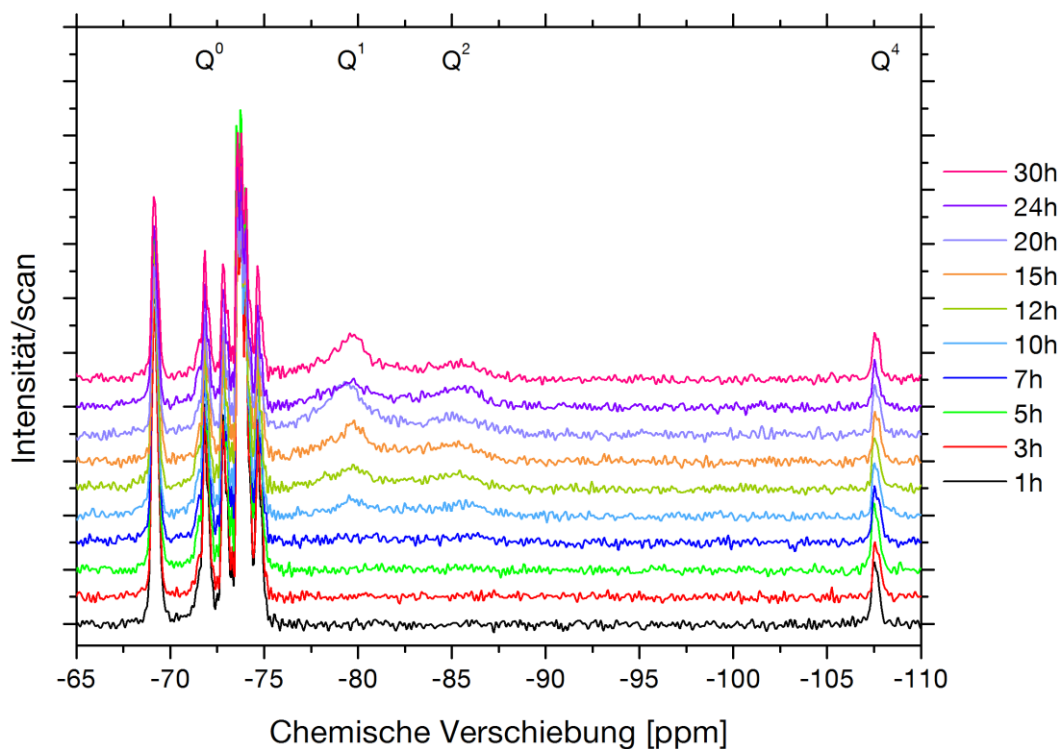


Abbildung A.10: Kernspinresonanz-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation des trikline Tricalciumsilikats mit Zugabe von Quarzmehl bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Q^n gibt den Vernetzungsgrad der Silikat-Tetraeder an.

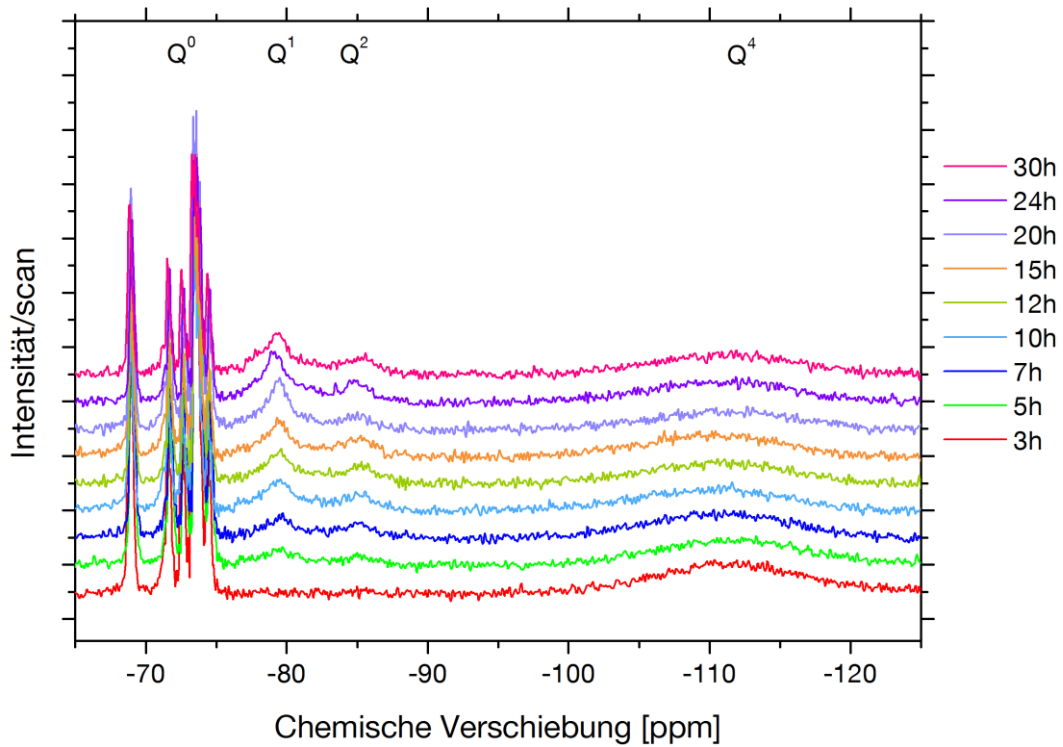


Abbildung A.11: Kernspinresonanz-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation des triklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und w/f = 0,48. Qⁿ gibt den Vernetzungsgrad der Silikat-Tetraeder an.

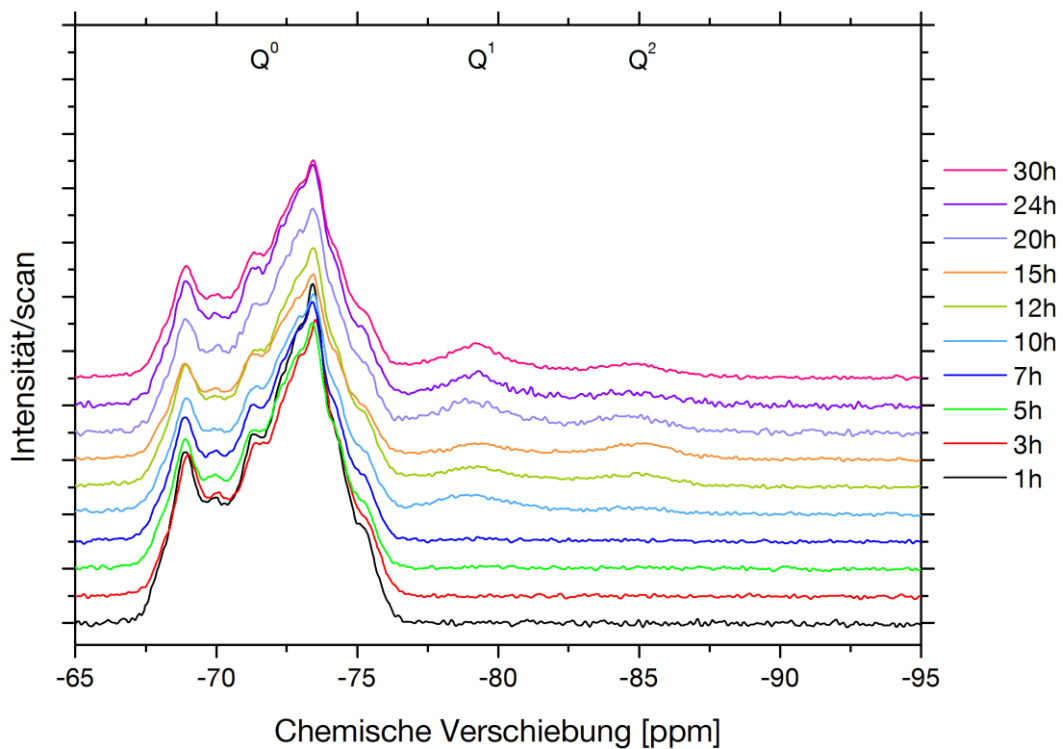


Abbildung A.12: Kernspinresonanz-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation des monoklinen Tricalciumsilikats bei 20 °C und w/f = 0,48. Qⁿ gibt den Vernetzungsgrad der Silikat-Tetraeder an.

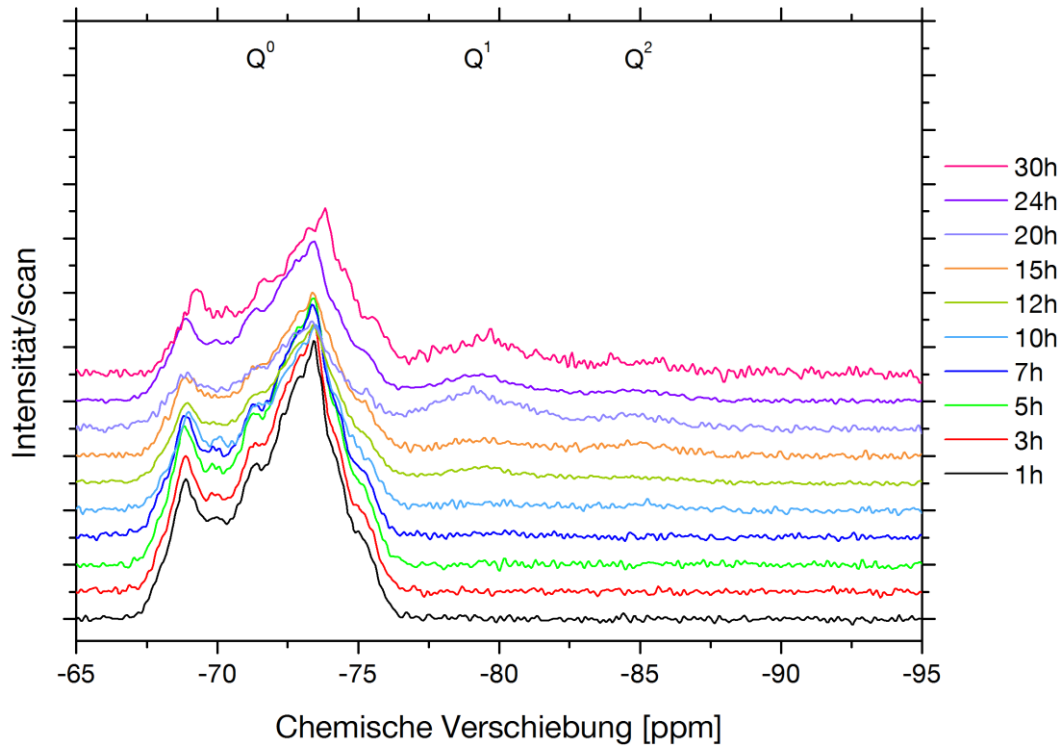


Abbildung A.13: Kernspinresonanz-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation des monoklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Tricalciumaluminat und Gips bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Q^n gibt den Vernetzungsgrad der Silikat-Tetraeder an.

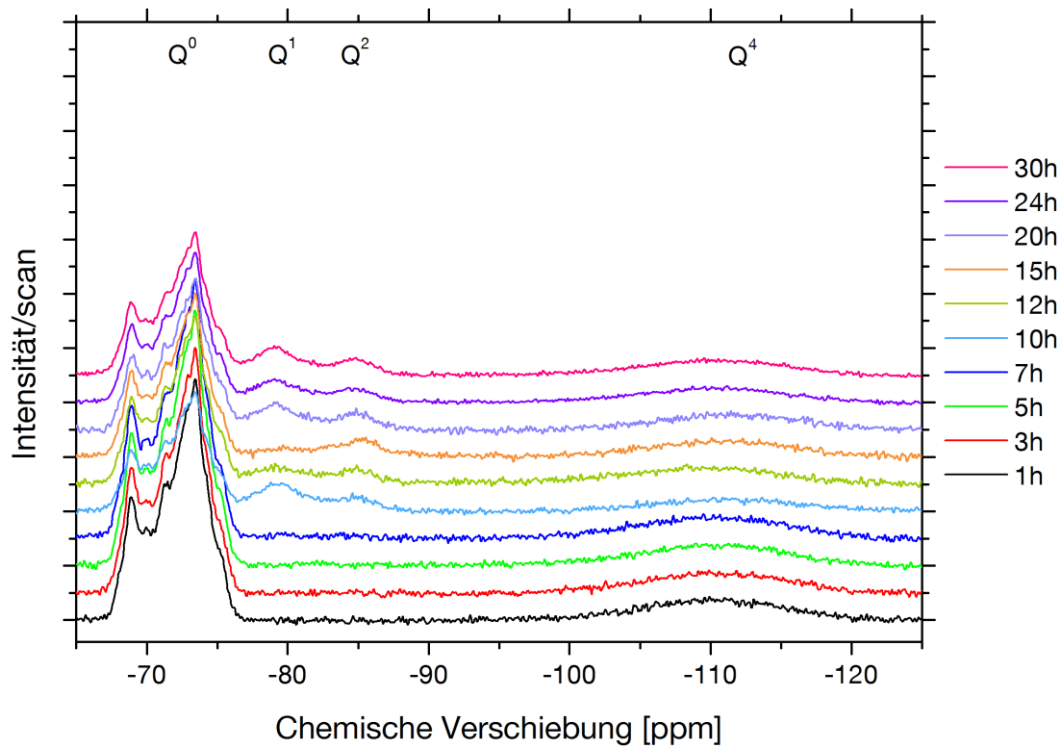


Abbildung A.14: Kernspinresonanz-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation des monoklinen Tricalciumsilikats mit Zugabe von Tricalciumaluminat, Gips und Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Q^n gibt den Vernetzungsgrad der Silikat-Tetraeder an.

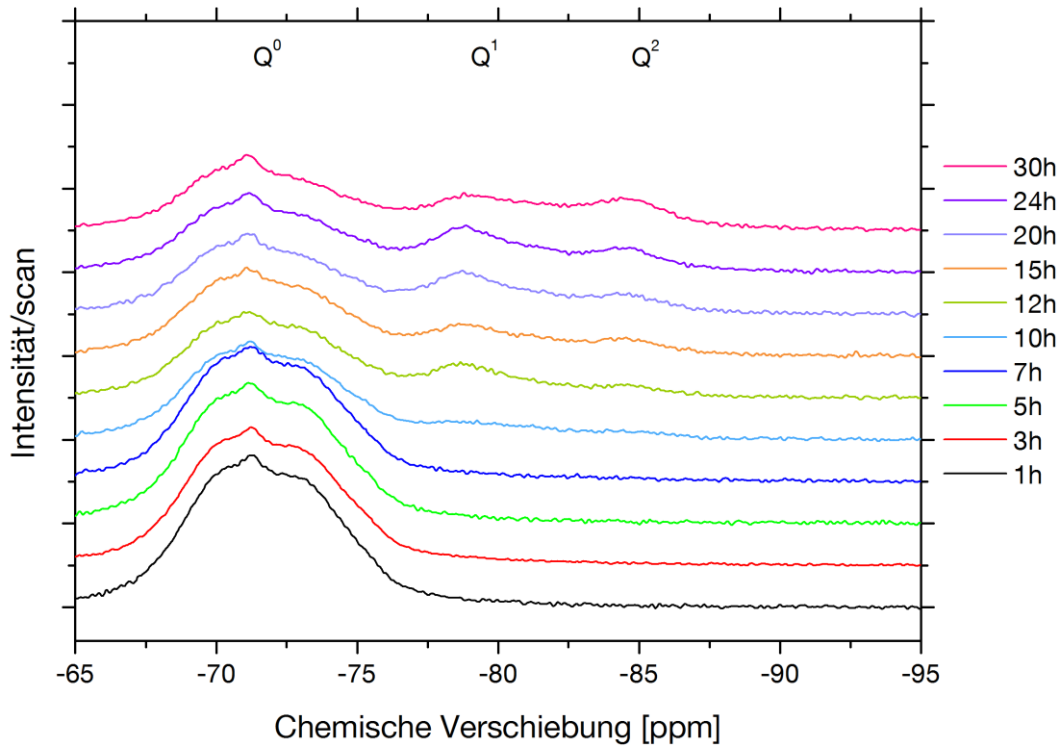


Abbildung A.15: Kernspinresonanz-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation des Zementes bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Q^n gibt den Vernetzungsgrad der Silikat-Tetraeder an.

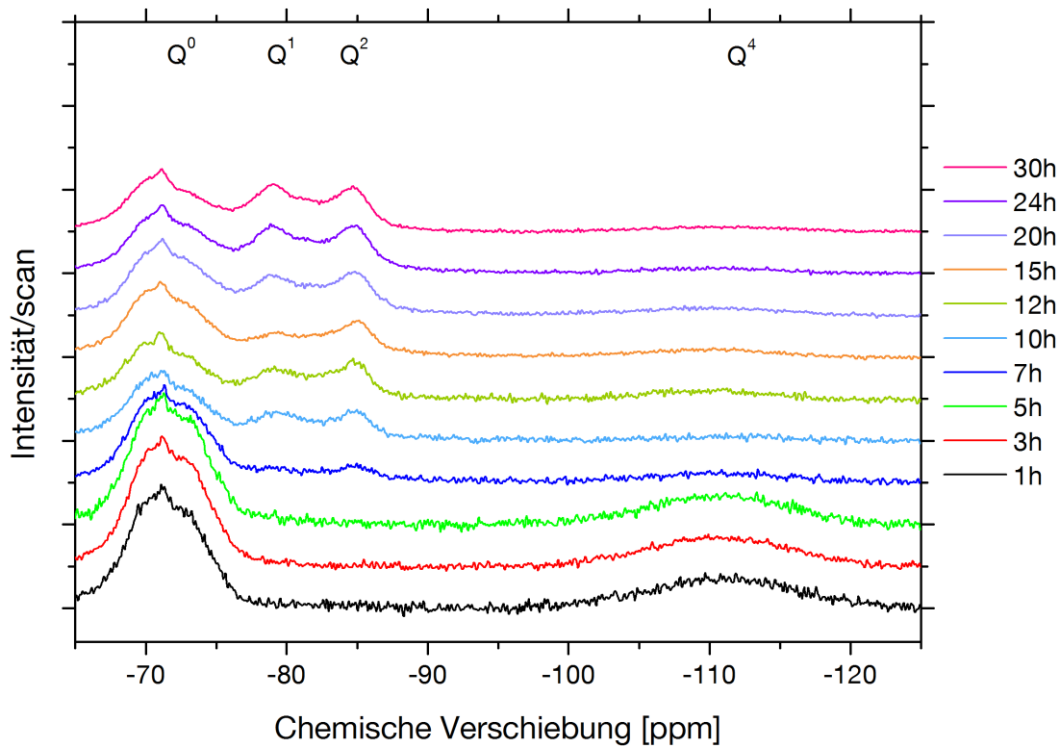


Abbildung A.16: Kernspinresonanz-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation des Zementes mit Zugabe von Silikastaub bei 20 °C und $w/f = 0,48$. Q^n gibt den Vernetzungsgrad der Silikat-Tetraeder an.

A.4 Berechnungen

A.4.1 Überbestimmung des Hydratationsgrades von C_3S aus den Ergebnissen der Röntgenbeugungs-Analyse ohne Berücksichtigung des Verdünnungseffektes

Veranschaulichung des Verdünnungseffekts und dessen Korrektur am Beispiel der Hydratation von Tricalciumsilikat:

In einer Paste mit $w/b = 0,48$ liegen 67,6 M.-% Feststoff (C_3S) und 32,4 M.-% Wasser vor.

In der Ausgangssituation (vor Wasserzugabe; nach 0 h Hydratation) hat noch kein Wasser reagiert und in der trockenen Paste werden mit Röntgenbeugung 100 M.-% C_3S gemessen.

Nach 10 h Hydratation hat ein Teil des Wassers reagiert und in der getrockneten Paste werden mit Röntgenbeugung 80 M.-% C_3S , 5 M.-% $Ca(OH)_2$ und 15 M.-% amorphe Anteile bestimmt. Der Hydratationsgrad würde nach der gängigen Methode ($[Ausgangsmasse\ C_3S - Masse\ C_3S]/Ausgangsmasse\ C_3S$) folglich mit 20 % angenommen werden.

Zu diesem Zeitpunkt wurden nach Quasielastischer-Neutronenstreuung 5 % des Gesamtwassers chemisch in der Probe gebunden. Bei oben genannter Paste entspricht dies 1,6 M.-% Wasser. Der Feststoffanteil der Paste setzt sich daher nun aus den ursprünglichen 67,6 M.-% C_3S und zusätzlichen 1,6 M.-% chemisch gebundenem Wasser zusammen. Wird deren Summe von 69,2 M.-% auf das Röntgensignal (100 M.-%) hochgerechnet ergibt sich ein Wasseranteil von 2,3 M.-% und der Anteil an C_3S beträgt im Röntgensignal nur 97,7 M.-%. Die Basis der beiden Messungen ist folglich nicht mehr die gleiche: anfangs 100 M.-% C_3S , jetzt nur noch 97,7 M.-%.

Für die Korrektur muss das Wasser herausgerechnet werden. 5 M.-% $Ca(OH)_2$ enthalten 1,2 M.-% Wasser, die restlichen 1,1 M.-% sind im amorphen Anteil gebunden.

Die bereinigten Werte sind somit 80 M.-% C_3S , 3,8 M.-% CaO (in Portlandit) und 13,9 M.-% amorphe Anteile. Auf 100 M.-% Feststoff gerechnet (für gleiche Basis) sind diese:

81,9 M.-% C_3S , 3,9 M.-% CaO (in Portlandit) und 14,2 M.-% amorphe Anteile

Der wahre Hydratationsgrad beträgt demzufolge nur 18,1 %.

A.4.2 Beitrag des Kristallwassers in Gips zur Menge des Gesamtwassers in den Mischungen $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ und $C_3S_{\text{monoklin}}C_3ASF$

Zusammensetzung der Paste $C_3S_{\text{monoklin}}C_3A$ nach Tabelle 5.7, Seite 59:

C_3S 81,9 M.-% C_3A 9,9 M.-% Gips 8,2 M.-% $w/f = 0,48$

Mit $M(\text{Gips}) = 172,15\text{ g/mol}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{ g/mol}$ und der Summenformel von Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) errechnet sich für 1 g Feststoffgemisch eine Kristallwassermenge in Gips von

$$0,082\text{ g} \cdot \frac{2 \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{172,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,017\text{ g} \quad (\text{A.1})$$

Die Gesamtwassermenge der Paste aus 1 g Feststoff und $w/f = 0,48$ beträgt somit

$$0,017 \text{ g} + 0,48 \text{ g} = 0,497 \text{ g} \quad (\text{A.2})$$

Der Anteil des Kristallwassers am Gesamtwasser liegt bei

$$\frac{0,017 \text{ g}}{0,497 \text{ g}} = 0,034 = 3,4 \% \quad (\text{A.3})$$

Zusammensetzung der Paste $\text{C}_3\text{S}_{\text{monoklin}}\text{C}_3\text{ASF}$ nach Tabelle 5.7, Seite 59:

C_3S 73,7 M.-% C_3A 8,9 M.-% Gips 7,4 M.-% $w/f = 0,48$

SF 10,0 M.-%

Mit $M(\text{Gips}) = 172,15 \text{ g/mol}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$ und der Summenformel von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) errechnet sich für 1 g Feststoffgemisch eine Kristallwassermenge in Gips von

$$0,074 \text{ g} \cdot \frac{2 \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{172,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,016 \text{ g} \quad (\text{A.4})$$

Die Gesamtwassermenge der Paste aus 1 g Feststoff und $w/f = 0,48$ beträgt somit

$$0,016 \text{ g} + 0,48 \text{ g} = 0,496 \text{ g} \quad (\text{A.5})$$

Der Anteil des Kristallwassers am Gesamtwasser liegt bei

$$\frac{0,016 \text{ g}}{0,496 \text{ g}} = 0,032 = 3,2 \% \quad (\text{A.6})$$

A.4.3 Dauer bis zum Erreichen der Sättigung der Lösung gegenüber C_3S für die Paste $\text{C}_3\text{S}_{\text{triklin}}$

Unter Verwendung der Reaktionsgleichung für das Lösen von Tricalciumsilikat, beispielsweise aus [83, 126, 165, 169]



gilt für das Ionenaktivitätsprodukt IAP

$$\text{IAP} = [\text{Ca}]^3 \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4] \cdot [\text{OH}]^6 \quad (\text{A.8})$$

Für ein bekanntes IAP lassen sich somit die gelösten mol C_3S pro Liter Lösung durch Auflösen der Gleichung

$$IAP = (3x)^3 \cdot x \cdot (6x)^6 \quad (A.9)$$

nach x berechnen zu

$$x = \sqrt[10]{\frac{IAP}{1,259712 \cdot 10^6}} \quad (A.10)$$

Für die in Kapitel 8.2 genannten Grenzwerte des $\ln(IAP)$ ergeben sich mit Gleichung (A.10) folgende Mengen an gelöstem Tricalciumsilikat:

- ▣ $\ln(IAP) = -74$ 0,15 mmol/l
- ▣ $\ln(IAP) = -63$ 0,45 mmol/l
- ▣ $\ln(IAP) = -50,7$ 1,54 mmol/l

Bezogen auf die in der Paste C_3S_{triklin} vorliegende Wassermenge (0,973 g) entspricht dies 0,146 μmol , 0,438 μmol und 1,498 μmol . Zusammen mit der zur Verfügung stehenden C_3S -Oberfläche (bei 2,027 g 1,499 m^2) und den in Kapitel 8.2 genannten mittleren Lösungsgeschwindigkeiten in den drei Bereichen ergeben sich folgende Zeiten für die Dauer der Bereiche

$$t_{IAP1} = \frac{0,146 \mu\text{mol}}{110 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}} \cdot 1,499 \text{m}^2} = 0,00089 \text{ s} = 0,9 \text{ ms} \quad (A.11)$$

$$t_{IAP2} = \frac{(0,438 - 0,146) \mu\text{mol}}{55 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}} \cdot 1,499 \text{m}^2} = 0,0035 \text{ s} = 3,5 \text{ ms} \quad (A.12)$$

$$t_{IAP3} = \frac{(1,498 - 0,438) \mu\text{mol}}{5 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}} \cdot 1,499 \text{m}^2} = 0,1416 \text{ s} = 141,4 \text{ ms} \quad (A.13)$$

Die Dauer bis zum Erreichen der Sättigung der Lösung gegenüber C_3S ergibt sich aus der Summe der einzelnen Bereiche zu 145,8 ms.

A.4.4 Phasenumsätze in der Mischung C_3S_{triklin} zwischen 3 und 5 Stunden

Der nach drei Stunden Hydratation aus der Differenz der Gehalte an nicht reagiertem C_3S aus NMR und XRD bestimmter amorphisierter Anteil des C_3S beträgt 4,2 M.-%.

Dieser setzt sich mit $M(C_3S) = 228,33 \text{ g/mol}$, $M(\text{CaO}) = 56,08 \text{ g/mol}$ und $M(\text{SiO}_2) = 60,09 \text{ g/mol}$ zusammen aus:

$$4,2 \text{ M.-%} \cdot \frac{3 \cdot 56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3,1 \text{ M.-% CaO} \quad (\text{A.14})$$

$$4,2 \text{ M.-%} \cdot \frac{60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,1 \text{ M.-% SiO}_2 \quad (\text{A.15})$$

Das NMR liefert bei der fünf Stunden lang hydratisierten Probe einen Gehalt von 2,4 % des Gesamtsiliziums als polymerisiertes Silizium in C-S-H. Dies entspricht bezogen auf die Ausgangsmenge an C₃S:

$$100 \text{ M.-%} \cdot \frac{60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 0,024 = 0,6 \text{ M.-% SiO}_2 \quad (\text{A.16})$$

Hierfür muss eine adäquate Menge an C₃S vollständig gelöst worden sein. Nach der aus Gleichung (A.15) nach drei Stunden vorliegenden Menge an Silizium in reagiertem C₃S und dem Zusammenhang 100 % Silizium = 100 % C₃S wurden somit

$$\frac{0,6 \text{ M.-%}}{1,1 \text{ M.-%}} = 0,57 = 57 \% \quad (\text{A.17})$$

$$0,57 \cdot 4,2 \text{ M.-%} = 2,4 \text{ M.-%} \quad (\text{A.18})$$

C₃S vollständig gelöst.

Unter der Annahme eines C/S-Verhältnisses von 1,65 für das gebildete C-S(-H) (siehe Seite 105) sind mit M(CaO) = 56,08 g/mol, M(SiO₂) = 60,09 g/mol und der in Gleichung (A.16) berechneten Menge an Siliziumdioxid

$$0,6 \text{ M.-%} + 0,6 \text{ M.-%} \cdot \frac{56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 1,65 = 1,6 \text{ M.-%} \quad (\text{A.19})$$

des vollständig gelösten C₃S in C-S(-H) übergegangen.

Abzüglich der vollständig gelösten Menge an C₃S aus Gleichung (A.18) verbleiben von dem nach drei Stunden Hydratation reagierten Anteil des C₃S nach fünf Stunden zunächst

$$4,2 \text{ M.-%} - 2,4 \text{ M.-%} = 1,8 \text{ M.-%} \quad (\text{A.20})$$

Da aber auch Monosilikate in der Lösung vorliegen (vgl. Rodger et al. [239]) muss ein weiterer Teil des reagierten C₃S vollständig gelöst worden sein. Die Zunahme der Monomere in Lösung ist bei Rodger et al. von 1,5 % des Gesamtsiliziums auf 2,0 %, also um den Faktor

$$\frac{2,0 \%}{1,5 \%} = 1,3\overline{3} \quad (\text{A.21})$$

Bezogen auf die für diese Arbeit als Ausgangswert angenommenen 1,2 % (siehe Seite 102) ergibt sich eine Erhöhung auf

$$1,3\overline{3} \cdot 1,2 \% = 1,6 \% \quad (\text{A.22})$$

des Gesamtsiliziums als Monosilikate in der Lösung.

Wie aus den Gleichungen (A.16) bis (A.18) hervorgeht entsprechen die Prozent am Gesamtsilizium auch der Menge an C_3S in Masseprozent. Folglich sind von den zunächst in Gleichung (A.20) bestimmten 1,8 M.-% verbliebenem reagiertem C_3S weitere 1,6 M.-% vollständig gelöst. Bleibt ein tatsächlicher Rest der nach drei Stunden vorgelegenen Menge an zu $C_{3-x}S + xC$ umgewandeltem C_3S von:

$$1,8 \text{ M.-%} - 1,6 \text{ M.-%} = 0,2 \text{ M.-%} \quad (\text{A.23})$$

Der nach fünf Stunden Hydratation mit XRD bestimmte reagierte Anteil des C_3S beträgt 9,1 M.-%. Abzüglich der zu diesem Zeitpunkt für die Bildung des C-S-H und der Monosilikate in der Lösung vollständig gelösten Menge an C_3S aus den Gleichungen (A.18) und (A.22) ergibt sich eine tatsächlich vorliegende Menge an zu $C_{3-x}S + xC$ umgewandeltem C_3S von

$$9,1 \text{ M.-%} - 2,4 \text{ M.-%} - 1,6 \text{ M.-%} = 5,1 \text{ M.-%} \quad (\text{A.24})$$

Abzüglich des tatsächlichen Rests der nach drei Stunden vorgelegenen Menge an umgewandeltem C_3S aus Gleichung (A.23) müssen somit

$$5,1 \text{ M.-%} - 0,2 \text{ M.-%} = 4,9 \text{ M.-%} \quad (\text{A.25})$$

frisches Tricalciumsilikat an der Reaktion beteiligt sein.

A.4.5 Phasenumsätze in der Mischung C_3S_{triklin} zwischen 5 und 10 Stunden

Der nach zehn Stunden Hydratation aus der Summe der mit XRD bestimmten Gehalte an amorphem Anteil und CaO in Portlandit abgeschätzte reagierte Anteil des C_3S beträgt 32,9 M.-%.

Bei dieser umgesetzten Menge muss für den Vergleich mit NMR das XRD-Ergebnis mit der bereits in dem triklinen C_3S vorhandenen Menge an Calcit (2,1 M.-%) auf 100 M.-% C_3S korrigiert werden. Somit ergibt sich aus XRD ein Umsatz von

$$32,9 \text{ M.-%} : 0,979 = 33,6 \text{ M.-%} \quad (\text{A.26})$$

C_3S .

Dieser setzt sich mit $M(C_3S) = 228,33 \text{ g/mol}$, $M(CaO) = 56,08 \text{ g/mol}$ und $M(SiO_2) = 60,09 \text{ g/mol}$ zusammen aus:

$$33,6 \text{ M.-%} \cdot \frac{3 \cdot 56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 24,8 \text{ M.-% CaO} \quad (\text{A.27})$$

$$33,6 \text{ M.-%} \cdot \frac{60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 8,8 \text{ M.-% SiO}_2 \quad (\text{A.28})$$

Das NMR liefert bei der zehn Stunden lang hydratisierten Probe einen Gehalt von 28,7 % polymerisiertem Silizium in C-S-H. Dies entspricht bezogen auf die Ausgangsmenge an C₃S:

$$100 \text{ M.-%} \cdot \frac{60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 0,287 = 7,6 \text{ M.-% SiO}_2 \quad (\text{A.29})$$

Hierfür muss eine adäquate Menge an C₃S vollständig gelöst worden sein. Mit dem Zusammenhang 100 % Silizium = 100 % C₃S wurden somit

$$7,6 \text{ M.-% SiO}_2 \cdot \frac{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 28,7 \text{ M.-% C}_3\text{S} \quad (\text{A.30})$$

vollständig gelöst. Darin enthalten sind:

$$28,7 \text{ M.-%} \cdot \frac{3 \cdot 56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 21,1 \text{ M.-% CaO} \quad (\text{A.31})$$

Unter der Annahme eines C/S-Verhältnisses von 1,65 für das gebildete C-S(-H) (siehe Seite 105) sind mit der in Gleichung (A.16) berechneten Menge an Siliziumdioxid

$$7,6 \text{ M.-%} + 7,6 \text{ M.-%} \cdot \frac{56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 1,65 = 19,2 \text{ M.-%} \quad (\text{A.32})$$

C-S(-H) gebildet worden.

Abzüglich der vollständig gelösten Menge an C₃S aus Gleichung (A.18) verbleiben von dem nach zehn Stunden Hydratation reagierten Anteil des C₃S aus Gleichung (A.26) zunächst

$$33,6 \text{ M.-%} - 28,7 \text{ M.-%} = 4,9 \text{ M.-%} \quad (\text{A.33})$$

Da aber wiederum auch Monosilikate in der Lösung vorliegen (vgl. Rodger et al. [239]) müssen nach den Gleichungen (A.21) und (A.22) weitere 1,6 M.-% C₃S vollständig gelöst worden sein.

Diese setzen sich aus

$$1,6 \text{ M.-%} \cdot \frac{60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,4 \text{ M.-% SiO}_2 \quad (\text{A.34})$$

in Form von Monosilikaten ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) und

$$1,6 \text{ M.-%} \cdot \frac{3 \cdot 56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,2 \text{ M.-% CaO} \quad (\text{A.35})$$

in Lösung zusammen.

Bleibt ein tatsächlicher Rest der nach zehn Stunden vorgelegenen Menge an reagiertem C_3S von:

$$4,9 \text{ M.-%} - 1,6 \text{ M.-%} = 3,3 \text{ M.-%} \quad (\text{A.36})$$

Sollte diese Menge an C_3S die in der Diskussion genannte Phasenumwandlung ($\text{C/S} = 2,1$) vollzogen haben, wurden dabei

$$3,3 \text{ M.-%} \cdot \frac{0,9 \cdot 56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{228,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,7 \text{ M.-% CaO} \quad (\text{A.37})$$

freigesetzt. Für die umgewandelte Phase verbleiben somit:

$$3,3 \text{ M.-%} - 0,7 \text{ M.-%} = 2,6 \text{ M.-%} \quad (\text{A.38})$$

Bis zehn Stunden der Hydratation wurden unter Verwendung der Ergebnisse aus den Gleichungen (A.29), (A.31), (A.32), (A.35) und (A.37) insgesamt

$$21,1 \text{ M.-%} - (19,2 \text{ M.-%} - 7,6 \text{ M.-%}) + 1,2 \text{ M.-%} + 0,7 \text{ M.-%} = 11,4 \text{ M.-%} \quad (\text{A.39})$$

Calciumoxid gelöst, welches nicht in C-S(-H) gebunden ist.

A.4.6 Abschätzung der für die Menge an gemessenem chemisch gebundenem Wasser notwendigen Menge an Ettringit

Mit QENS ermittelte Menge an chemisch gebundenem Wasser in der Mischung $\text{C}_3\text{S}_{\text{monoklin}}\text{C}_3\text{A}$ nach einer Stunde Hydratation sind 7 % des Gesamtwassers.

Davon stammen nach Tabelle 7.7 3,4 % des Gesamtwassers aus dem beigemischtem Gips.

In den Kanälen des amorphisierten C_3S sind 0,8 % des Gesamtwassers chemisch gebunden (siehe Seite 132).

Somit errechnet sich die Menge an chemisch gebundenem Wasser welches noch keiner Phase zugeordnet werden kann zu

$$7,0 \% - 3,4 \% - 0,8 \% = 2,8 \% \quad (\text{A.40})$$

Mit der in Gleichung (A.2) berechneten Menge an Gesamtwasser in der Paste aus 1 g Feststoff ergibt dies

$$0,028 \cdot 0,497 \text{ g} = 0,0139 \text{ g} = 13,9 \text{ mg} \quad (\text{A.41})$$

$$\frac{0,0139 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0,771 \text{ mmol} \quad (\text{A.42})$$

Wasser.

Sollte diese Wassermenge in Ettringit gebunden sein, werden pro mol Ettringit, zusätzlich zu dem Wasser aus Gips (6 mol), 26 mol Wasser chemisch gebunden. Zusammen mit $M(\text{Ettringit}) = 1254,2 \text{ g/mol}$ entspricht die in Gleichung (A.42) berechnete Menge an Wasser

$$\frac{0,771 \text{ mmol}}{26} = 0,0297 \text{ mmol} \quad (\text{A.43})$$

$$0,0297 \text{ mmol} \cdot 1254,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 37,2 \text{ mg} \quad (\text{A.44})$$

Ettringit.

Diese Menge an Ettringit setzt sich aus 13,9 mg Wasser durch Hydratation und

$$37,2 \text{ mg} - 13,9 \text{ mg} = 23,3 \text{ mg} \quad (\text{A.45})$$

ursprünglichem Feststoff (C_3A und Gips) zusammen.

Bezogen auf 1 g Feststoff als Ausgangsmenge müssten für die gemessene Menge an chemisch gebundenem Wasser nach einer Stunde Hydratation 2,3 M.-% des ursprünglichen Feststoffes in Ettringit umgewandelt worden sein.

A.4.7 Menge an physikalisch gebundenem Wasser in amorphisiertem C_3S nach einer Stunde Hydratation der Mischung $\text{C}_3\text{S}_{\text{monoklin}}\text{C}_3\text{A}$

Wie beim chemisch gebundenen Wasser, ist auch das Verhältnis von amorphisiertem C_3S zu der Menge darin physikalisch gebundenen Wassers proportional.

Menge amorphisiertes C_3S in der Mischung $\text{C}_3\text{S}_{\text{monoklin}}$: 5,2 M.-%

Menge darin physikalisch gebundenen Wassers: 5,6 % des Gesamtwassers

Menge amorphisiertes C_3S in der Mischung $\text{C}_3\text{S}_{\text{monoklin}}\text{C}_3\text{A}$: 2,8 M.-%

Die Menge darin physikalisch gebundenen Wassers ergibt sich zu

$$\frac{2,8 \text{ M.-\%}}{5,2 \text{ M.-\%}} \cdot 5,6 \% = 3,0 \% \quad (\text{A.46})$$