Ein Modell zur Beschreibung der Hydratation von Beton in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt

Vom Fachbereich Bauingenieurwesen
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Ing. Thomas Adam
aus Eisenhüttenstadt

D17

Referent:	**Prof. Dr.-Ing. Peter Grübl**
Co-Referent:	**Prof. Dr.-Ing. habil Michael Schmidt**
Tag der Einreichung:	**28.06.2006**
Tag der mündlichen Prüfung:	**19.09.2006**

Vorwort

Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit entstanden im Rahmen eines DFG-Forschungsprojektes mit dem Thema: "Einfluss der Austrocknung des Betone auf den Hydratationsverlauf insbesondere im Anfangsstadium der Erhärtung", dass ich während meiner Tätigkeit am Institut für Massivbau der Technischen Universität Darmstadt bearbeiten durfte. Dieses Projekt baute nahtlos auf den Ergebnissen meines Vorgängers Rüdiger Kern auf und sollte die bis dahin noch offen gebliebenen Fragestellungen beantworten. Bei meinem Eintritt ins Institut für Massivbau lag die Bewilligung für das genannte Projekt bereits vor und Prof. Peter Grübl übertrug mir als jungem Ingenieur die Verantwortung darüber. Ich möchte mich deshalb bei ihm für das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit dieses Thema über das Projektende hinaus zu einer Dissertation weiterzuentwickeln bedanken. Mein Dank und Respekt gilt ebenso Prof. Michael Schmidt für die Übernahme des Koreferates.

Obwohl diese Arbeit eine selbständige wissenschaftliche Leistung darstellt, wäre sie nicht denkbar ohne die Hilfe und Zuarbeit anderer. Vor allem den Studentinnen und Studenten, die als wissenschaftliche Hilfskräfte oder im Rahmen ihrer Vertiefer- oder Diplomarbeit einen Beitrag geliefert haben, gebührt mein Dank. Besonders hervorzuheben ist darunter Herr Tobias Paqueé, der einen Großteil der mühevollen CWA-Untersuchungen durchgeführt hat. Unterstützt wurde ich bei meinen Versuchen auch vom technischen Personal des Institutes für Massivbau, das an der Probenherstellung und der Wartung und Reparatur der technischen Geräte beteiligt war. Wertvolle Impulse zu der vorliegenden Arbeit kamen von meinen Kollegen Dr. Otto Kroggel, Dr. Markus Rühl und Prof. Rüdiger Kern, die immer für eine offene und anregende Diskussion zur Verfügung standen. Ihr Rat und Vorbild waren mir über die Bearbeitung des Forschungsthemas hinaus stets Motivation und Inspiration.

Dank schulde ich nicht zuletzt meiner Familie und meinen Freunden, die mich auf ihre ganz eigene Weise und vermutlich ohne es selbst zu ahnen unterstützten und ermutigten. Ihre Hilfe lag meist in den kleinen unscheinbaren Dingen und der Gemeinschaft mit ihnen verdanke ich es, dass ich trotz des vielen Betons um mich herum noch die Sterne sehen kann.

Darmstadt, Juli 2006

Thomas Adam

Vorwort

1. Einleitung 4

1.1 Ausgangssituation 4

1.2 Zielsetzung und Vorgehen 6

2. Kenntnisstand 7

2.1 Hydratation des Zementes 7

2.1.1 Theorien der Zementverfestigung 7

2.1.2 Hydratationsreaktionen 10

2.1.3 Wasserbindungen im Zementstein 11

2.1.4 Thermodynamik der Zementhydratation 14

2.1.5 Wärmeentwicklung bei der Hydratation 17

2.1.6 Hydratationsgrad 21

2.1.7 Eigenschaften des Gefüges 25

2.2 Einfluss der Austrocknung auf die Hydratation 35

2.2.1 Einfluss der Feuchte auf die Hydratation 35

2.2.2 Theorie vom Grenzwassergehalt 37

2.2.3 Untersuchungen zu Grenzwassergehalt und Grenzfeuchte 37

2.2.4 Thermodynamische Grenzfeuchten für die Zementhydratation 38

2.3 Hydratationsgeschwindigkeit 41

2.3.1 Allgemeine Grundlagen zur Reaktionskinetik 41

2.3.2 Abhängigkeit der Reaktionskinetik von der Temperatur 42

2.3.3 Einfluss der Temperatur auf das Erstarren 54

2.4 Konzepte der Nachbehandlung 56

2.5 Austrocknung und Wassertransport 61

2.5.1 Physikalische Grundlagen 61

2.5.2 Gekoppelter Feuchte- und Wärmetransport 69

3. Experimentelle Untersuchungen 71

3.1 Arbeitshypothese 71

3.2 Ausgangsstoffe 72

3.3 Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung 73

3.3.1 Allgemeines 73

3.3.2 Probenherstellung und ihre Lagerung 75

3.3.3 Kohlenstoff-Wasser-Analyse (CWA) 77

3.4 Ermittlung der Wasseranteile 78

3.4.1 Berechnung des verdampfbaren Wasseranteiles 78

3.4.2 Berechnung des nicht verdampfbaren Wasseranteiles 79

3.4.3 Wasserbilanz 80

4.	**Ergebnisse**	81
4.1	**Bindung von nicht verdampfbarem Wasser bei verschiedenen Austrocknungsregimen**	81
4.1.1	Nicht verdampfbarer Wassergehalt von Beton mit Portlandzement	81
4.1.2	Nicht verdampfbarer Wassergehalt von Beton mit Hochofenzement	85
4.1.3	Nicht verdampfbarer Wassergehalt von Beton mit Portlandzement und Flugasche	87
4.1.4	Nicht verdampfbarer Wassergehalt von Beton mit Portlandzement und Microsilika	91
4.1.5	Vergleich von Mörtel und Beton	92
4.1.6	Maximale Wasserbindung	91
4.2	**Verdampfbarer Wassergehalt**	94
4.3	**Feuchtigkeitsverlust infolge Verdunstung während der Lagerung**	96
4.4	**Bilanz aller Wassergehalte**	99
4.5	**Zusammenhang zwischen nicht verdampfbarem Wassergehalt und Druckfestigkeit**	100
5.	**Numerisches Modell**	102
5.1	**Korrekturfunktion Ω_0**	102
5.1.1	Regression der experimentell ermittelten Kurven des nicht verdampfbaren Wassergehaltes	102
5.1.2	Ermittlung der Hydratationsgeschwindigkeit	106
5.1.3	Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit in Anhängigkeit von der fiktiven relativen Luftfeuchte im Gefüge	109
5.1.4	Rechnerische Berücksichtigung des Einflusses der Austrocknung auf die Hydratationsgeschwindigkeit mittels Korrekturfunktion Ω_0	118
5.2	**Ermittlung der Grundgleichung für den Hydratationsverlauf**	121
5.2.1	Experimentelle Ermittlung der Grundgleichung	121
5.2.2	Ermittlung der Grundgleichung für die Hydratation mit Hilfe der Software HYMOSTRUC	122
5.2.3	Konzept für ein vereinfachtes Hydratationsmodell auf Grundlage der Versuchsergebnisse zum nicht verdampfbaren Wassergehalt	125
5.3	**Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf den Hydratationsverlauf**	128
5.4	**Korrekturfunktion Ω_1 zur Berücksichtigung der Ruhe- und Beschleunigungsphase**	132

5.5	**Berechnungskonzept für ein- und zweidimensionale Betrachtung**	134
5.5.1	Festlegung der Schichtdicken und Volumenanteile in der Randzone	134
5.5.2	Ermittlung des für die Hydratation zur Verfügung stehenden Feuchteangebotes aus dem verdampfbaren Wassergehalt	136
5.5.3	Bestimmung der hydratationsabhängigen Materialkennwerte zur Berechnung des gekoppelten Feuchte- und Wärmetransportes mit WUFI	139
5.5.4	Algorithmus für die Berechnung des Hydratationsverlaufes unter Berücksichtigung von Feuchte- und Wärmetransport	145
5.5.5	Ergebnis einer Beispielrechnung	148
6.	**Ausblick**	151
7.	**Zusammenfassung und Schlussfolgerungen für die Praxis**	151
	Verzeichnis der Formelzeichen	152
	Literatur	153
	Anhang	

1. Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Beton erhärtet auf Grund der chemischen Reaktion des Zements mit Wasser. Dieser als Hydratation bezeichnete Vorgang endet, wenn einer der Reaktionspartner für den weiteren Stoffumsatz nicht mehr zur Verfügung steht. Das kann der Fall sein, wenn nach mehreren Monaten entweder der Zement oder das Mischungswasser durch die Reaktion vollständig aufgebraucht ist. Geht Wasser zu einem früheren Zeitpunkt verloren, z.B. durch Verdunstung, verlangsamt sich die Hydratation und endet im Allgemeinen bevor der maximal mögliche Hydratationsgrad erreicht ist. Je nach Höhe und Beginn des Wasserverlustes wird die Bildung eines dichten Mikrogefüges in der Betonrandzone beeinträchtigt und damit die zu erwartende Dauerhaftigkeit des Betons reduziert.

Aus diesem Grund wird Beton nachbehandelt. Unter der Nachbehandlung versteht man alle Maßnahmen, die ergriffen werden um ein frühzeitiges Austrocknen des Betons zu verhindern. Ein Nachbehandeln bis zum Ende der Hydratation oder zumindest bis zum bemessungsrelevanten Betonalter von 28 Tagen ist mit Blick auf einen ökonomischen Bauablauf nicht sinnvoll und erfahrungsgemäß auch nicht notwendig. Nach geltender Norm wird deshalb eine Nachbehandlung nur bis zum Erreichen von 50 % der charakteristischen Festigkeit gefordert. Man geht dabei davon aus, dass der Beton bis zu diesem Zeitpunkt einen ausreichenden Widerstand gegen die Verdunstung entwickelt hat, so dass der weitere Verlauf der Hydratation nur noch gering beeinflusst wird. Diese Erkenntnis ist empirisch begründet. Ein Modell, das beschreibt wie die Dauer der Nachbehandlung und nach deren Ende die klimatischen Verhältnisse an der Bauteiloberfläche auf die Hydratation wirken, existiert derzeit nicht.

Die Hydratation von Zement ist ein komplexer Vorgang. Neben den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bindemittels wird sie wesentlich von der Temperatur und vom Wassergehalt im Gefüge beeinflusst. Bei der Modellierung der Hydratation unter trocknender Atmosphäre ist es äußerst kompliziert die Vielzahl sich gegenseitig beeinflussender Parameter zu berücksichtigen. Besonders die Randbedingungen für den Wassergehalt und –transport im Gefüge ändern sich durch weitere Hydratation ständig, was eine Quantifizierung dieser Einflussgrößen sehr erschwert.

Über den Zusammenhang zwischen der Hydratationsgeschwindigkeit und dem Wassergehalt im Gefüge haben bereits verschiedene Autoren berichtet. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Bild 1.1 dargestellt. *POWERS* [57] ist dieser Frage zuerst nachgegangen. Seine bereits 1947 durchgeführten Untersuchungen wurden an Zementpulverproben vorgenommen, die bei unterschiedlichen Luftfeuchten lagerten. Alle Studien zu diesem Thema kommen zu dem Schluss, dass bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 50 % die chemische Reaktion nahezu zum Erliegen kommt. Dabei wird von einer konstanten relativen Luftfeuchtigkeit während der Erhärtung ausgegangen. Über den Grad der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Luftfeuchten liegen die Aussagen zum Teil weit auseinander.

Den geringsten Einfluss konstatiert *JONASSON* [30]. Nach anderen Autoren [22] kommt es bereits bei einer geringen Unterschreitung der Luftfeuchtigkeit von 100 % zu einer dramatischen Absenkung der Hydratationsgeschwindigkeit. Allgemein findet in der Literatur keine Differenzierung hinsichtlich des Zeitpunktes der Expositionsänderung, dem Alter der Proben, der Zementart, dem Wasser Zement-Wert und der Temperatur statt.

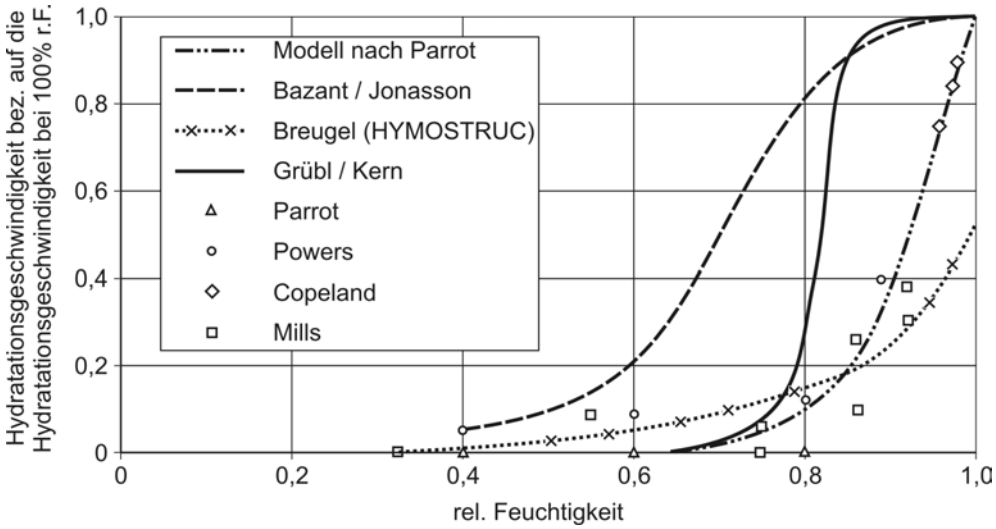


Bild 1.1: Von verschiedenen Autoren vorgeschlagene Reduktionsfaktoren zur Berücksichtigung des Wasserangebotes auf die Geschwindigkeit der Hydratation [22]

KERN [32] untersuchte an Portlandzementbeton mit einem Wasserzementwert von 0,60 den Einfluss der Austrocknung auf die chemische Wasserbindung bis zu einem Alter von sieben Tagen. Die Proben lagerten dabei einen Tag unter konservierten Bedingungen bei 20°C und wurden anschließend verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt. Dabei stellte er fest, dass ohne eine signifikante Störung der Hydratationsgeschwindigkeit hervorzurufen eine begrenzte Austrocknung des Betons möglich ist. Den Wassergehalt bis zu dem eine Trocknung stattfinden darf, definierte er als Grenzwassergehalt. Dieser betrug etwa 35 bis 40 % des Zementgewichtes. Unter Laborbedingungen wurde dieser Wert in einem für die Hydratation relevanten Zeitraum nicht unterschritten, wenn die Proben bei 85 % relativer Luftfeuchtigkeit lagerten. Diese Luftfeuchtigkeit fand als klimatische Grenze Eingang in die Norm. Wird sie unterschritten, müssen unbedingt Maßnahmen zur Nachbehandlung ergriffen werden.

Der von *KERN* [32] formulierte Zusammenhang zwischen Betonfeuchte und Hydratationsgeschwindigkeit ist bisher nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Betonzusammensetzungen bestätigt. Der Nachweis der Gültigkeit für verschiedene Wasser-Zement-Werte, weitere Zementarten, Betone mit Zusatzstoffen, andere Nachbehandlungszeiten sowie Temperaturen abweichend von 20 °C steht noch aus. Auch die Bildung eines einheitlichen Modells, das sowohl die Hydratation als auch den Wassertransport und die Verdunstung berücksichtigt, ist bisher noch nicht gelungen. Ein Ansatz von *KERN* [32] durch parallele Verwendung der Programme HYMOSTRUC [13] zur Berechnung des Hydratationsgrades

und WUFI [74] zur Berechnung des Feuchtetransportes ist viel versprechend; er berücksichtigt aber die unterschiedliche Entwicklung der Stoffparameter, wie Porosität, Diffusionswiderstand, Feuchtespeicherung und Feuchteleitung in den einzelnen Bauteilschichten nicht in ausreichendem Maße.

1.2 Zielsetzung und Vorgehen

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel den Einfluss der Feuchte auf die Hydratationskinetik von Beton und Mörtel zu untersuchen. Dazu werden Versuche zum Hydratations- und Austrocknungsverhalten dünner Probenscheiben unter kontrollierten Austrocknungsbedingungen durchgeführt. Die Zusammensetzung der Proben unterscheidet sich in der Zementart, den verwendeten Zusatzstoffen und dem Wasser-Zement-Wert. Die untersuchten Mischungen repräsentieren damit ein breites Spektrum üblicher Betone bis hin zum hochfesten und ultrahochfesten Beton. Die dünnen Probenscheiben erhärten zunächst in einer definierten Zeit unter wasserdampfgesättigten Umgebungsbedingungen, was mit unterschiedlichen Nachbehandlungszeiten gleichzusetzen ist. Anschließend werden die Proben in Klimate mit niedriger relativer Luftfeuchte gelagert, wodurch eine Austrocknung der Proben erfolgt. Auf Grund der geringen Probendicke und der nach allen Seiten stattfindenden Verdunstung kann davon ausgegangen werden, dass sowohl der Hydratationsverlauf als auch der Feuchtegehalt im gesamten Probenvolumen annähernd gleich ist. In festgelegten Zeitintervallen wird an diesen Proben der bei 105 °C verdampfbare Wassergehalt, der nicht verdampfbare Wassergehalt und der Feuchteverlust, der sich während der Austrocknung ereignet hat, gemessen. Der nicht verdampfbare Wassergehalt dient dabei als Maß für den Hydratationsfortschritt. Aus dem verdampfbaren Wassergehalt und der Verdunstungsgeschwindigkeit wird die für die Hydratation zur Verfügung stehende Feuchte ermittelt. Hydratationsverlauf und Feuchteangebot werden in Beziehung gesetzt und daraus Gesetzmäßigkeiten abgeleitet. Aus den dabei gewonnen Ergebnissen soll ein allgemeines numerisches Modell entstehen, dass später als Grundlage für ein einheitliches Rechenprogramm dienen kann. Damit wird es möglich den Einfluss der Austrocknung auf die Hydratation zu simulieren. Der Transport von Feuchte im Gefüge sowie der Einfluss der Temperatur und der Windgeschwindigkeit auf die Austrocknung werden unter Verwendung bereits bekannter Modelle aus der Bauphysik berücksichtigt. Damit werden durch diese Arbeit die Untersuchungen von *KERN* fortgesetzt. Aus den Ergebnissen der weiterführenden Untersuchungen können wichtige Schlussfolgerungen für die Nachbehandlung von Beton und Mörtel gezogen werden.

2. Kenntnisstand

2.1 Hydratation des Zementes

2.1.1 Theorien der Zementverfestigung

Unter der Hydratation versteht man in der Chemie die Anlagerung von Wasser an eine chemische Bindung unter Bildung eines Hydrates. In der Zementchemie wird dieser Begriff etwas weiter gefasst. Da die Verfestigung von Zement nach dem Mischen mit Wasser und unter „Verbrauch“ von Wasser stattfindet, werden alle dabei ablaufenden Prozesse, unabhängig von der Reaktionsart, als Hydratation bezeichnet. Bild 2.1 zeigt schematisch den zeitlichen Ablauf der Bildung von Hydratationsprodukten bei der Reaktion von Portlandzement.

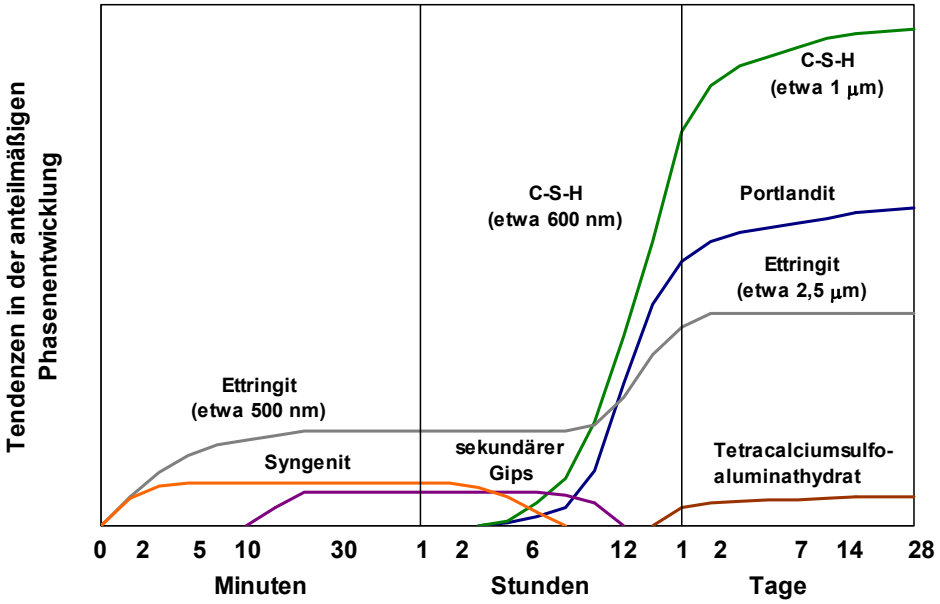


Bild 2.1: Schema zur Hydratation von Portlandzement nach *STARK* et al. [65]

Den Ablauf der Hydratation kann man zeitlich gliedern. *TAYLOR* [67] unterscheidet zum Beispiel bei der Hydratation drei Phasen: die Anfangsphase, die mittlere Phase und die späte Phase. Die zeitliche Trennung der Phasen erfolgt etwa bei 3 und 24 Stunden. Wie in Bild 2.1 ersichtlich, ist die Anfangsphase durch die Bildung von Sulfatphasen gekennzeichnet. Dadurch wird ein plötzliches Ansteifen der Mischung verhindert und der Mörtel oder Beton bleibt über eine ausreichend lange Zeit verarbeitbar. Mit Beginn der mittleren Phase werden die Calciumsilikathydrat-Phasen (CSH) gebildet. Die Bildungsrate folgt einem Exponentialgesetz. In der späten Phase entstehen weitere Reaktionsprodukte. Die Bildungsrate verläuft allerdings langsamer als in der mittleren Phase und ähnelt einer Exponential- oder Wurzelfunktion.
STARK et al. [64] unterteilen die Hydratation von Alit, einer der Hauptklinkerphasen, in fünf Stadien, die sich auch auf die Gesamthydratation des Zementes übertragen lassen. Die Tabelle 2.1 enthält die charakteristischen Merkmale dieser Stadien.

Tabelle 2.1: Stadien der Zementhydratation [64, 43]

Stadium	**Reaktionskinetik**	**chemische Prozesse**	**Einfluss auf die Betoneigenschaften**
1 – Anfangshydrolyse (pre-induction period)	lösungskontrollierte, schnelle Reaktion	Beginn der Hydrolyse, Bildung von Ettringit und Syngenit, Inlösunggehen von Ionen	Anstieg des pH-Wertes auf über 12,3
2 – Ruhephase (dormant period)	keimbildungskontrolliert, langsame Reaktion	kontinuierliche Lösung von Ionen	bestimmt die Dauer der Verarbeitbarkeit und das erste Ansteifen
3 – Beschleunigungs-phase (acceleration period)	lösungskontrollierte, schnelle Reaktion	Beginn der Bildung von CSH-Phasen	bestimmt das Ansteifen und die Frühfestigkeits-entwicklung
4 – Entschleunigungs-phase (deceleration period)	lösungs- und diffusionskontrollierte Reaktion	kontinuierliche Bildung von CSH-Phasen und Portlandit	bestimmt die Frühfestigkeit
5 – Stetige Phase (steady period)	diffusionskontrollierte Reaktion	langsame Bildung von Hydratationsprodukten	bestimmt die Endfestigkeit

Die einzelnen Phasen der Zementhydratation lassen sich an der Wärmeentwicklungsrate ablesen (Bild 2.2).

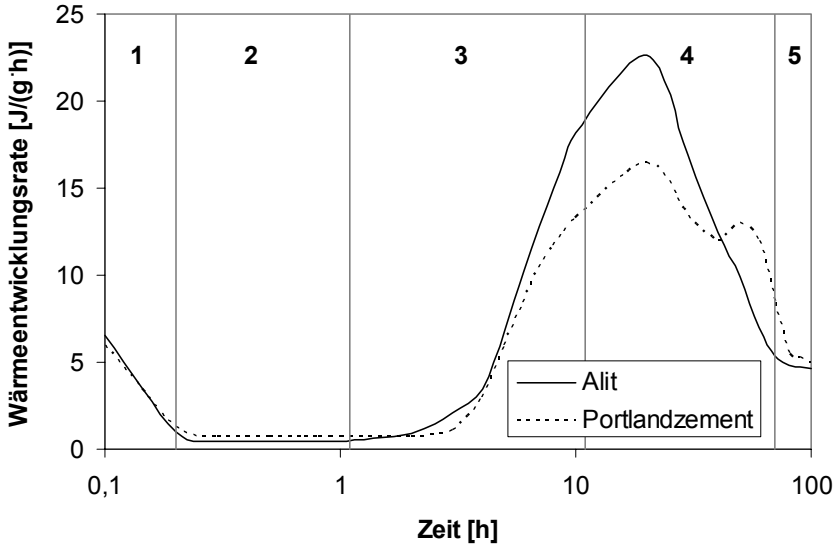


Bild 2.2: Reaktionsablauf (anhand der Wärmeentwicklungsrate) und Hydratationsstadien von Alit und Portlandzement [64]

Wichtig für die Gefügeausbildung und Festigkeitsentwicklung ist das Entstehen von CSH-Phasen mit Beginn der Beschleunigungsphase. Dabei werden zunächst lange stabförmige Fasern auf der Oberfläche der Zementkörner gebildet. Der Zeitpunkt, zu dem diese Nadeln ineinander greifen, kennzeichnet den Erstarrungsbeginn. Dieses Calciumsilkathydrat wird als „Typ I CSH“ bezeichnet. Im weiteren Verlauf der Hydratation entstehen durch das Verdichten dieses losen Netzwerkes kleine leistenförmige Calciumsilikathydrate, die „Typ II CSH“ genannt werden. In der Entschleunigungsphase werden die noch bestehenden

Hohlräume in dem bis dahin entstandenen Grundgefüge durch kleine körnige CSH-Strukturen aufgefüllt. Diese werden als „Typ III CSH“ bezeichnet. In der späten Phase der Hydratation wird dann sehr dichtes Calciumsilikathydrat gebildet. Es besitzt keine erkennbare Struktur mehr und wird „Typ IV CSH“ genannt. Die anderen Hydratationsprodukte, wie Calciumhydroxid (Portlandit), Calciumaluminathydrat, Calciumaluminatferrithydrat und Monosulfat werden in das CSH-Gefüge eingebettet. Die verschieden Typen des CSH unterscheiden sich neben der Morphologie auch in ihrem Ca/Si-Verhältnis und der Mikrostruktur.
Stellt man sich ein Zementkorn als Kugel vor, so werden in Stadium 1 und 2 an der Kornoberfläche Ionen gelöst. Im 3. Stadium entstehen dann CSH-Phasen auf der Kornoberfläche. Um das Korn bildet sich eine Hülle bestehend aus Hydratationsprodukten. Die Geschwindigkeit der weiteren Hydratation ist davon abhängig, wie schnell die für die Reaktion notwendigen Ionen aus dem verbliebenen Zementkorn herausgelöst und durch die Hydrathülle transportiert werden. Die Reaktion ist diffusionskontrolliert. Gleichzeitig werden unterhalb der ersten Reaktionshülle im Volumen des vorherigen Zementkorns so genannte innere Hydratationsprodukte gebildet. Die Schale um den unhydratisierten Rest an Zement wird immer stärker und die Hydratationsgeschwindigkeit nimmt ab. Bild 2.3 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

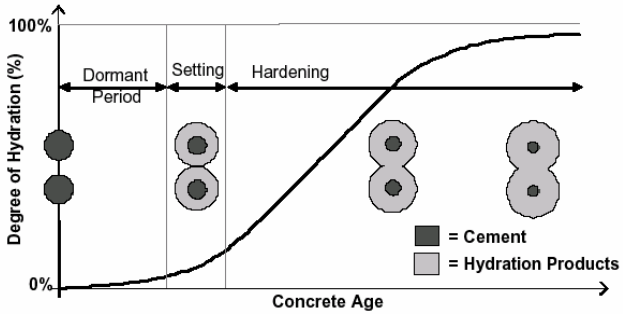


Bild 2.3: Schematischer Hydratationsverlauf von Zementkörnern nach *SCHINDLER* [61]

Mit zunehmender Hydratation wird das Gefüge dichter und die Kapillarporosität verringert sich bzw. wird unterbrochen. Voraussetzung dafür ist, dass für die Hydratation genügend Wasser vorhanden ist. Es ist als Reaktionspartner notwendig und dient zum Lösen und Transportieren von Ionen aus dem unhydratiserten Zementkorn. Neue Reaktionsprodukte können nur im flüssigen Medium gebildet werden. Aus diesem Grund sollten die Poren während der Erhärtung mit Wasser gefüllt sein. Kommt es während der Hydratation zu einem vorzeitigen Wasserverlust, z.B. infolge von Austrocknung, werden die Bildung von weiteren Hydratationsprodukten und die Verdichtung des Gefüges beeinträchtigt, was sich negativ auf die Festigkeitsentwicklung und auf Aspekte der Dauerhaftigkeit auswirken kann.

2.1.2 Hydratationsreaktionen

Portlandzement besteht aus den vier Hauptklinkermineralien Tricalciumsilikat (C_3S), Betadicalciumsilikat (β-C_2S), Tricalciumaluminat (C_3A) Tetracalciumaluminatferrit ($C_4(A,F)$) und 1 ...4 % Calciumsulfat (Cs) als Abbinderegler. Den prozentual höchsten Anteil an der Zementmasse haben C_3S (40…80 %) und C_2S (2…30 %), die Hauptträger der Festigkeitsentwicklung sind. Bei der Reaktion der Calciumsilikate mit Wasser werden Calciumsilikathydrate mit variabler Zusammensetzung (CSH-Phasen) und Calciumhydroxid (Portlandit) gebildet. Für die C_3S- bzw. C_2S-Hydratation werden folgende allgemeine Gleichungen angegeben [64]:

$$C_3S + (a+b)H \rightarrow C_aSH_b + (3-a)\,CH$$
$$C_2S + (2-a+b)H \rightarrow C_aSH_b + (2-a)\,CH$$

Als durchschnittliche Zusammensetzung der CSH-Phasen gilt $C_3S_2H_4$ [64]. In ihrem mineralogischen Aufbau ähneln die CSH-Phasen den Schichtsilikaten Tobermorit ($C_5S_6H_9$) und Jennit ($C_9S_6H_{11}$). Das „Typ I CSH“ entspricht weitestgehend dem 1,4 nm-Tobermorit mit einem Ca/Si-Verhältnis von 0,80…1,5. Das „Typ II CSH“ dagegen besitzt ein Ca/Si-Verhältnis von 1,0…2,0 und ähnelt mehr dem Jennit. Ist während der Hydratation nicht genügend Feuchtigkeit vorhanden, können auch Phasen gebildet werden, die weniger Wasser enthalten, so wie 1,1 nm-Tobermorit ($C_5S_6H_5$), 0,9 nm-Tobermorit ($C_5S_6H_2$) und Metajennit ($C_9S_6H_7$) [43].
Bei der Hydratation von C_3A und $C_4(A,F)$ können eine Vielzahl von Reaktionsprodukten entstehen. Je nach Angebot an Calciumsulfat sind die folgenden Reaktionen am wahrscheinlichsten [43]:

$$C_3A \quad \left|\begin{array}{rcl} +3C\bar{s}+32H & \rightarrow & C_3A(C\bar{s})_3H_{32} \\ +C\bar{s}+12H & \rightarrow & C_3AC\bar{s}H_{12} \\ +CH+18H & \rightarrow & C_4AH_{19} \end{array}\right.$$

$$C_4(A,F) \quad \left|\begin{array}{rcl} +CH+3C\bar{s}+31H & \rightarrow & C_3(A,F)(C\bar{s})_3H_{32} \\ +CH+C\bar{s}+11H & \rightarrow & C_3(A,F)C\bar{s}H_{12} \\ +2CH+17H & \rightarrow & C_4(A,F)H_{19} \end{array}\right.$$

Entsprechend dem Feuchteangebot während der Hydratation ist auch die Bildung von Phasen mit geringerem Wassergehalt möglich. So kann der Wasseranteil von Monosulfat (C_3ACsH_{12}) zwischen 8 und 16 mol und von Tetraaluminathydrat (C_4AH_{19}) zwischen 7 und 19 mol liegen [43].
Der Hüttensand im Hochofenzement ist in der Lage von selbst mit Wasser zu reagieren und bildet dabei CSH-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 0,9…1,6. In Anwesenheit von Portlandit werden dagegen kalkreichere Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5…1,8 gebildet [43].

2.1.3 Wasserbindungen im Zementstein

Definitionen

Wasser kann auf unterschiedliche Weise im Zementstein enthalten sein. Zu Beginn der Hydratation liegt es zunächst als freies Mischungswasser vor. Im Laufe der Reaktion nimmt die freie Wassermenge im Gefüge durch chemische Wasserbindung ab. Ein Teil wird auch physikalisch gebunden. Wird ein Wasserverlust, z.B. durch Verdunstung, oder eine zusätzliche Wasseraufnahme, wie kapillares Saugen oder Kapillarkondensation, ausgeschlossen, ergibt die Summe aller Wasseranteile den ursprünglichen Wasser-Zement-Wert. Die einzelnen Wasseranteile im Zementstein sind folgendermaßen definiert:

- **Freies Wasser** liegt in flüssiger Form in den Poren des Zementsteins vor. Es stellt die Gleichgewichtslösung über der Vielzahl fester Phasen dar. Sofern noch unhydratisiertes Zementkorn vorhanden ist, wird das Porenwasser durch die Bildung von Hydratphasen aufgebraucht.
- **Physikalisch gebundenes Wasser** ist das an die freien Oberflächen, vor allem der Gelporen, angelagerte Wasser. Die Menge an physikalisch gebundenem Wasser bzw. die Dicke der Anlagerungsschicht hängt vom Wasserdampfpartialdruck ab. Je größer die Oberfläche der Grenzfläche und höher der relative Wasserdampfdruck ist, umso größer ist die Menge des physikalisch gebundenen Wassers.
- **Chemisch gebundenes Wasser** ist das Kristall- und Zwischenschichtwasser der Hydratationsprodukte des Zementes. Da die Grenze zwischen physikalisch und chemisch gebundenen Wasser fließend ist, wird der Anteil an chemisch gebundenem Wasser von *TAYLOR* [67] als derjenige definiert, der noch im Zementstein enthalten ist, nachdem die Probe bei 11 % rel. F. und 25 °C bis zur Massekonstanz getrocknet wurde.
- **Adsorptionswasser** ist Wasser, das durch elektrostatische oder VAN-DER-WAALS-Kräfte an Grenzflächen gebunden ist. Es wird zwischen monomolekularer und polymolekularer Adsorption unterschieden. Je größer der Abstand einer Adsorptionsschicht von der Grenzfläche ist, umso geringer ist die Bindungsenergie. Das Adsorptionswasser stellt den Hauptbestandteil des physikalisch gebundenen Wassers.
- **Adhäsionswasser** ist Teil des physikalisch gebundenen Wassers. Die Wassermoleküle haften infolge intermolekularer Wechselwirkung adhäsiv auf Grenzflächen.
- **Kapillarwasser** ist Wasser, das infolge kapillarer Kräfte in Poren und Zwickeln zwischen den Stoffteilchen gehalten wird. Die Bindungsenergie ist umso größer je kleiner der Kapillardurchmesser ist. Kapillarwasser ist hauptsächlich dem freien Wasser zuzurechnen.
- **Zwischenschichtwasser** ist Wasser, das chemisch und adhäsiv zwischen den Schichten von Calciumaluminat- und Calciumaluminatsulfat-Phasen gebunden ist. Es kann ohne das die übrige Struktur zerstört wird bei der Trocknung abgeben werden.
- **Verdampfbares Wasser** ist der Wasseranteil, der sich durch Gefriertrocknung (D-Trocknung) oder durch Trocknung bei 105 °C aus dem Zementstein austreiben lässt. Dabei entweicht sowohl freies Porenwasser, adsorbiertes Wasser (physikalisch gebunden) als auch ein Teil des chemisch gebundenen Wassers.
- **Nicht verdampfbares Wasser** ist der Anteil an Wasser, der nach der Bestimmung des verdampfbaren Wasseranteils im Zementstein noch enthalten ist. Er wird im Allgemeinen als Masseverlust beim Glühen bis 1000 °C bestimmt, wobei der CO_2-Gehalt zu berücksichtigen ist. Das nicht verdampfbare Wasser liefert etwas niedrigere Werte als das chemisch gebundene Wasser.

Die maximale chemische Wasserbindung eines Portlandzementes kann entweder stöchiometrisch berechnet werden oder ergibt sich aus dem gemessenen Glühverlust nach einer langen Hydratationsdauer. Er beträgt nach D-Trocknung bezogen auf den wasserfreien Zement zwischen 21 und 24 % [43]. Nach Trocknung bei 11 % r.F. und 25 °C ermittelte *TAYLOR* [67] dagegen einen Wassergehalt von ca. 34 %. Der Unterschied ergibt sich aus der Dehydrierung der Sulfat-Phasen und eines Teils des Zwischenschichtwassers aus den CSH- und CAH-Phasen durch die D-Trocknung. Darüber hinaus sind bezogen auf den Zementgehalt noch etwa 10 bis 15 % Wasser physikalisch gebunden. Die Summe aus chemisch und physikalisch gebundenem Wasser beträgt ca. 40 % und entspricht damit einem Wasser-Zement-Wert von 0,40.
Eine zuverlässige Trennung zwischen chemisch und physikalisch gebundenem sowie freiem Porenwasser ist bei der Bestimmung des Wassergehaltes von Zementstein derzeit nicht möglich. Beim Erhitzen dehydriert der Zementstein kontinuierlich. Eine stufenweise Abnahme der Masse als Kennzeichen für eine bestimmte Wasserbindung existiert nur für die Entwässerung von $Ca(OH)_2$ in einem Temperaturbereich von 425 ... 600 °C.

Stöchiometrische Wasserbindung

Wenn die Zementbestandteile und deren Hydratationsreaktionen bekannt sind, kann die maximal mögliche Wasserbindung stöchiometrisch ermittelt werden. Diese Berechnungen sind allerdings nur mit Hilfe einiger Vereinfachungen möglich, weil nur unsichere Kenntnisse über die entstehenden Hydratationsprodukte vorliegen. Ausgangspunkt der quantitativen Berechnung ist die Ermittlung der Phasenzusammensetzung des Zementes, die mit dem Verfahren nach *BOGUE* aus der chemischen Analyse des Zementes abgeschätzt wird. Unter der Annahme, dass $C_3S_2H_4$ der durchschnittlichen Zusammensetzung der CSH-Phasen aus der C_3S-Reaktion entspricht, wird die stöchiometrische Wasserbindung für folgende chemische Gleichungen ermittelt:

$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH \qquad a_{C_3S} = \frac{7\ mol}{2\ mol} = 3{,}5\ mol\ Wasser$$

Analog wird für die Hydratation von C_2S verfahren, wobei hier von einer durchschnittlichen Zusammensetzung der Hydratationsprodukte von $C_3S_2H_3$ ausgegangen wird:

$$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH \qquad a_{C_2S} = \frac{4\ mol}{2\ mol} = 2{,}0\ mol\ Wasser$$

Der Reaktionsverlauf bei der C_3A- und $C_4(A,F)$-Hydratation hängt wesentlich vom Sulfatangebot ab. Zur Bildung von einem Mol Ettringit muss ein Mol C_3A mit drei Mol CsH reagieren. Die folgende Rechnung wird unter der Annahme durchgeführt, dass exakt die Menge CsH vorhanden ist, die erforderlich ist um das gesamte C_3A vollständig zu Ettringit umzusetzen und $C_4(A,F)$ vollständig zu $C_3A_{0,5}F_{0,5}H_6$ reagiert.

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_3A\left(C\bar{S}\right)_3H_{32} \qquad a_{C_3A} = \frac{26}{1} = 26\ mol\ Wasser$$

$$C_4\left(A,F\right) + 2CH + 10H \rightarrow 2\left(C_3A_{0,5}F_{0,5}H_6\right) \qquad a_{C_4A,F} = \frac{10}{1} = 10\ mol\ Wasser$$

Aus dem Bindevermögen der einzelnen Phasen lässt sich die Stoffmenge des Wassers berechnen, die der gesamte Zement aufnehmen kann; es gilt:

$$\begin{aligned} n_{H_2O} &= a_{C_3S} \cdot n_{C_3S} + a_{C_2S} \cdot n_{C_2S} + a_{C_3A} \cdot n_{C_3A} + a_{C_4AF} \cdot n_{C_4AF} \\ n_{H_2O} &= 3{,}5 \cdot n_{C_3S} + 2{,}0 \cdot n_{C_2S} + 26 \cdot n_{C_3A} + 10 \cdot n_{C_4A,F} \end{aligned} \tag{2.1}$$

Aufgrund anderer Annahmen kommen *POWERS* et al. [59] und *BROWERS* [14] zu von Gleichung (2.1) abweichenden Ergebnissen.

POWERS et al.: $$n_{H_2O} = 2{,}37 \cdot n_{C_3S} + 1{,}51 \cdot n_{C_2S} + 9{,}97 \cdot n_{C_3A} + 5{,}74 \cdot n_{C_4AF} \tag{2.2}$$

BROWERS 100% r.F.: $$n_{H_2O} = 4{,}5 \cdot n_{C_3S} + 3{,}5 \cdot n_{C_2S} + 21 \cdot n_{C_3A} + 13 \cdot n_{C_4AF} + 2 \cdot n_{C\bar{S}} \tag{2.3}$$

80 % r.F.: $$n_{H_2O,80} = 3{,}8 \cdot n_{C_3S} + 2{,}8 \cdot n_{C_2S} + 12 \cdot n_{C_3A} + 4{,}4 \cdot n_{C_4AF} + 6{,}5 \cdot n_{C\bar{S}} \tag{2.4}$$

Interessant ist die Feststellung *BROWERS*, dass die chemische Wasserbindung abhängig vom Feuchteangebot ist. Bei reduzierter Luftfeuchte kann offensichtlich mit weniger Wasser die gleiche Menge an Reaktionsprodukten gebildet werden. Dadurch wird die Verwendung der chemischen Wasserbindung als Maß für den Hydratationsgrad relativiert.
Aus Stoffmenge und molarer Masse kann die Masse des Stoffes berechnet werden. Für die stöchiometrische Wasserbindung folgt daraus:

$$w_{chem,\max} = 18\ g/mol \cdot n_{H_2O} \qquad [g/g] \tag{2.5}$$

$$w_i = x_i \cdot \frac{18\ g/mol}{M_i} \qquad [g/g] \tag{2.6}$$

Setzt man die jeweiligen Ausdrücke von Gleichung 2.6 in Gleichung 2.3 ein, so ergibt sich:

$$w_{chem,\max} = 0{,}355 \cdot x_{C_3S} + 0{,}366 \cdot x_{C_2S} + 1{,}401 \cdot x_{C_3A} + 0{,}482 \cdot x_{C_4AF} + 0{,}265 \cdot x_{C\bar{S}} \tag{2.7}$$

wobei x_i der prozentuale Massenanteil der jeweiligen Klinkerphase an der Gesamtzementmasse ist. Auch *STARK* et al. [64] geben in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung eine Gleichung zur Berechnung der stöchiometrischen Wasserbindung an:

$$\begin{aligned} w_{chem,\max} = {} & 0{,}276 \cdot x_{C_3S} + 0{,}209 \cdot x_{C_2S} + 0{,}370 \cdot x_{C_4AF} + 0{,}667 \cdot \left(1{,}499 \cdot x_{C_3A} - 1{,}686 \cdot x_{SO_3}\right) \\ & + 1{,}733 \cdot \left(1{,}686 \cdot x_{SO_3} - 0{,}449 \cdot x_{C_3A}\right) \end{aligned} \tag{2.8}$$

Gleichung 2.8 liefert Ergebnisse, die zwischen denen von *POWERS* und *BROWERS* liegen. Sie basiert zudem auf der Annahme, dass ein SO_3/C_3A-Massenverhältnis von kleiner als 0,889 vorliegt, was auf die Mehrheit der üblichen Normenzemente zutrifft.

2.1.4 Thermodynamik der Zementhydratation

Die Thermodynamik ist ein Teilgebiet der Physik, das sich mit dem Einfluss von Temperatur, Druck und Volumenänderungen auf physikalische und chemische Systeme beschäftigt. *MCHEDLOV-PETROSSYAN* et al. [7] definieren die chemische Thermodynamik wie folgt:

„Die chemische Thermodynamik ist die Anwendung thermodynamischer Methoden auf chemische Prozesse. Zusammen mit der Kinetik kann die Thermodynamik die Gesamtheit der komplizierten Erscheinungen bei chemischen Umsetzungen und Phasenumwandlungen erfassen. Aber im Unterschied zur Kinetik, die die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, also die Stoffumwandlung mit der Zeit, betrachtet, beschäftigt sich die Thermodynamik mit Gleichgewichten."

Hinsichtlich der Zementhydratation können thermodynamisch die energetischen Wahrscheinlichkeiten und die Richtung der Verläufe der einzelnen Teilreaktionen festgestellt und Vorhersagen über die Bevorzugung bestimmter Reaktionen getroffen werden. Weiterhin werden Aussagen zur Beständigkeit der sich bildenden Verbindungen und die Berechnung der Wärmebilanz möglich.
Als Maß für die Wahrscheinlichkeit und die Richtung einer Reaktion gilt die Änderung der molaren freien Enthalpie ΔG. Es gilt:

$\Delta G < 0$: exergonische Reaktion, läuft unter den gegebenen Bedingungen spontan ab,
$\Delta G = 0$: Gleichgewichtssituation – keine Reaktion,
$\Delta G > 0$: endergonische Reaktion, in die angegebene Richtung nur unter Energiezufuhr möglich.

Die molare freie Reaktionsenthalpie kann für den angegebenen Verlauf der chemischen Reaktion bei isotherm-isobaren Bedingungen nach der *GIBBS-HELMHOLTZ*-Gleichung für jede beliebige Reaktionstemperatur berechnet werden.

$$\Delta G_R^{\ T} = \Delta H_R^{\ T} - T \cdot \Delta S_R^{\ T} \tag{2.9}$$

mit:

$\Delta G_R^{\ T}$	molare freie Reaktionsenthalpie (*„Gibbssches Potential"*- maximaler Teil der Energie des Systems, der unter isobaren Bedingungen in Arbeit umgewandelt werden kann) [kJ/mol]
$\Delta H_R^{\ T}$	molare Enthalpie (Wärmeinhalt der in den Bindungen zwischen den Teilchen eines Systems enthalten ist und bei Auf- bzw. Abbau dieser Bindungen aufgenommen bzw. abgegeben wird) [kJ/mol]
$\Delta S_R^{\ T}$	molare Entropie (Maß für den Ordnungszustand der Teilchen in einem System) [J/(mol·K)]
T	Reaktionstemperatur [K]

Die Wahrscheinlichkeit der Reaktion steigt, je negativer der Wert für ΔG_R^T wird. Für die Zementhydratation gilt, dass bei üblichen Erhärtungstemperaturen die meisten Hydratationsreaktionen thermodynamisch möglich sind. Tabelle 2.2 enthält einige Werte für ΔG_R^{298}.

Tabelle 2.2: Molare freie Reaktionsenthalpie der Hydratationsreaktionen der einzelnen Zementphasen nach *MCHEDLOV-PETROSSYAN* et al. [7]

Klinker-phase	**Nr.**	**Chemische Gleichung in oxidischer Schreibweise**	**ΔG_R^{298} [kJ/mol]**
C_3S	1	$C_3S + 2{,}17\ H \rightarrow C_2SH_{1,17} + CH$	-77,63
	2	$C_3S + 3\ H \rightarrow \frac{1}{2}\ C_3S_2H_3 + \frac{3}{2} CH$	-50,87
	3	$C_3S + \frac{13}{6}\ H \rightarrow \frac{1}{3}\ C_4S_3H_{1,5} + \frac{5}{3} CH$	-74,78
	4	$C_3S + \frac{13}{6}\ H \rightarrow \frac{1}{6}\ C_6S_6H + 2\ CH$	-70,71
	5	$C_3S + \frac{8}{3}\ H \rightarrow \frac{1}{6}\ C_5S_6H_3 + \frac{13}{6} CH$	-72,85
	6	$C_3S + \frac{37}{12}\ H \rightarrow \frac{1}{6}\ C_5S_6H_{5,5} + \frac{13}{6} CH$	-74,66
	7	$C_3S + \frac{47}{12}\ H \rightarrow \frac{1}{6}\ C_5S_6H_{10,5} + \frac{13}{6} CH$	-76,79
	8	$C_3S + \frac{19}{6}\ H \rightarrow \frac{1}{3}\ C_2S_3H_{2,5} + \frac{7}{3} CH$	-74,32
	9	$C_3S + \frac{7}{2}\ H \rightarrow \frac{1}{2}\ CS_2H_2 + \frac{5}{2} CH$	-62,18
	10	$C_3S + \frac{7}{2}\ H \rightarrow \frac{1}{2}\ C_3S_2H_4 + \frac{3}{2} CH$	-52,42
C_2S	1	$C_2S + 1{,}17\ H \rightarrow C_2SH_{1,17}$	-14,73
	2	$C_2S + 2\ H \rightarrow \frac{1}{2}\ C_3S_2H_3 + \frac{1}{2} CH$	+10,46
	3	$C_2S + \frac{7}{6}\ H \rightarrow \frac{1}{3}\ C_4S_3H_{1,5} + \frac{2}{3} CH$	-8,39
	4	$C_2S + \frac{7}{6}\ H \rightarrow \frac{1}{6}\ C_6S_6H + CH$	-7,82
	5	$C_2S + \frac{5}{3}\ H \rightarrow \frac{1}{6}\ C_5S_6H_3 + \frac{7}{6} CH$	-8,06
	6	$C_2S + \frac{25}{12}\ H \rightarrow \frac{1}{6}\ C_5S_6H_{5,5} + \frac{7}{6} CH$	-11,93
	7	$C_2S + \frac{35}{12}\ H \rightarrow \frac{1}{6}\ C_5S_6H_{10,5} + \frac{7}{6} CH$	-13,9
	8	$C_2S + \frac{13}{6}\ H \rightarrow \frac{1}{3}\ C_2S_3H_{2,5} + \frac{4}{3} CH$	-8,39
	9	$C_2S + \frac{5}{2}\ H \rightarrow \frac{1}{2}\ CS_2H_2 + \frac{3}{2} CH$	-2,75
	10	$C_2S + \frac{5}{2}\ H \rightarrow \frac{1}{2}\ C_3S_2H_4 + \frac{1}{2} CH$	+10,47
C_3A	1	$C_3A + 15H \rightarrow \frac{3}{4} C_4AH_{19} + \frac{1}{2} A_{0,5}H_{1,5}$	-357,70
	2	$C_3A + \frac{21}{2} H \rightarrow \frac{3}{4} C_4AH_{13} + \frac{1}{2} A_{0,5}H_{1,5}$	-191,10
	3	$C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$	-178,51
	4	$C_3A + 9H \rightarrow C_2AH_8 + CH$	-307,17
	5	$C_3A + 12H \rightarrow CAH_{10} + 2CH$	-259,44
	6	$C_3A + C\overline{S}H_2 + 10H \rightarrow C_3AC\overline{S}_3H_{12}$	-225,53
	7	$C_3A + 3C\overline{S}H_2 + 26H \rightarrow C_3AC\overline{S}_3H_{32}$	-262,97

Da der Ablauf chemischer Reaktionen von den äußeren Bedingungen abhängt, ändert sich ΔG_R^T mit der Erhärtungstemperatur. Die Bilder 2.4 und 2.5 zeigen die sinkende Wahrscheinlichkeit der Hydratationsreaktion. Im Fall des C_2S können die Hydratationsreaktionen bei höheren Temperaturen sogar thermodynamisch unwahrscheinlich werden. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die verringerte Endfestigkeit von wärmebehandeltem Beton sein.

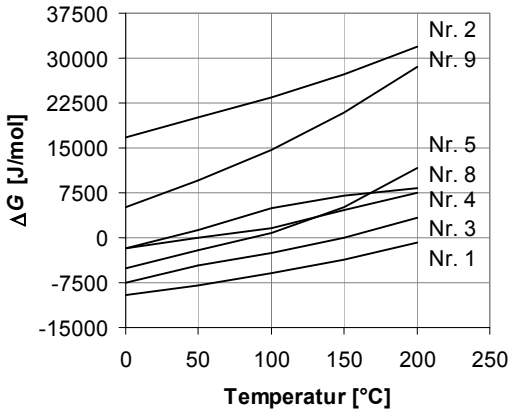


Bild 2.4: Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R^T bei der Hydratation von C_2S

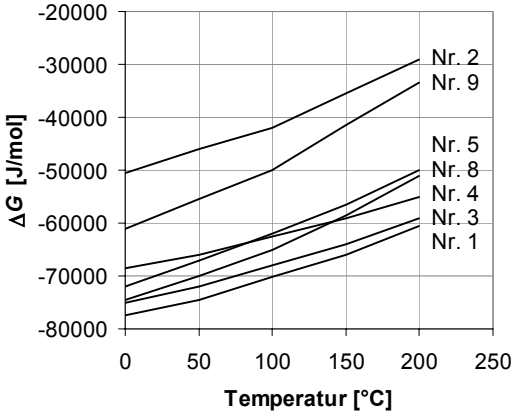
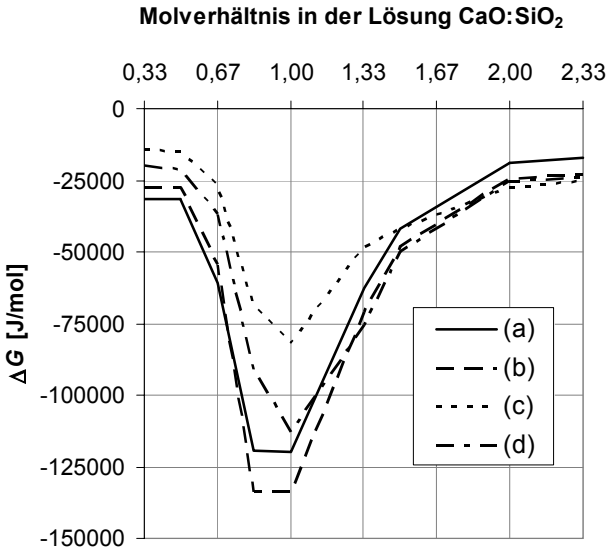


Bild 2.5: Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R^T bei der Hydratation von C_3S

Nach *MCHEDLOV-PETROSSYAN* et al. [7] ist ΔG_R^T auch davon abhängig, in welchem Verhältnis die Konzentrationen der Reaktanten in der Porenlösung (Bild 2.6) vorliegen. Das Konzentrationsverhältnis wird wiederum vom Mengenverhältnis und der Löslichkeit der Ausgangsstoffe sowie der Temperatur und dem pH-Wert beeinflusst.



(a) $5\ Ca(OH)_2 + 6\ SiO_2 + 5{,}5\ H_2O \rightarrow 2\ (2\ CaO \cdot 3\ SiO_2 \cdot 2{,}5\ H_2O) + Ca(OH)_2 + 4{,}5\ H_2O$

(b) $5\ Ca(OH)_2 + 6\ SiO_2 + 5{,}5\ H_2O \rightarrow 5\ CaO \cdot 6\ SiO_2 \cdot 5{,}5\ H_2O + Ca(OH)_2 + 5\ H_2O$

(c) $5\ Ca(OH)_2 + 6\ SiO_2 + 5{,}5\ H_2O \rightarrow {}^5/_3\ (3\ CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot 3\ H_2O) + {}^8/_3\ SiO_2 + 5{,}5\ H_2O$

(d) $5\ Ca(OH)_2 + 6\ SiO_2 + 5{,}5\ H_2O \rightarrow {}^4/_5\ (4\ CaO \cdot 3\ SiO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O) + {}^9/_4\ SiO_2 + {}^{34{,}5}/_4\ H_2O$

Bild 2.6: Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R im System $Ca(OH)_2$-SiO_2-H_2O vom Verhältnis $CaO:SiO_2$ in der Lösung [T=25 °C] nach *MCHEDLOV-PETROSSYAN* et al. [7]

Resultat der thermodynamischen Betrachtung der Zementhydratation ist, dass keine exakte Vorhersage, in welche Richtung und zu welchen Anteilen die einzelnen Klinkerminerale reagieren, getroffen werden kann. Die Vielzahl der wahrscheinlichen Reaktionen hat verschiedene Wasserbindungs- und Wärmefreisetzungsmengen zur Folge. Auch aus der Temperaturabhängigkeit der Hydratationsrichtung kann auf die Existenz unterschiedlicher

Werte für die maximale Bindung von Wasser und Freisetzung von Wärme geschlossen werden. Berechnungen des Hydratationsgrades auf Basis dieser Größen können deshalb nur näherungsweise durchgeführt werden.

2.1.5 Wärmeentwicklung bei der Hydratation

Die Hydratation von Zement ist ein exothermer Prozess. Die zum Zeitpunkt *t* freigesetzte Wärmemenge richtet sich nach der chemischen Zusammensetzung des Zementes und dem Hydratationsgrad zum jeweiligen Zeitpunkt. Deshalb ist die Beschäftigung mit der Hydratationswärmeentwicklung von besonderem Interesse. Einerseits kann die Hydratationsgeschwindigkeit aus der Wärmefreisetzungsrate und der Hydratationsgrad aus der freigesetzten Wärmemenge berechnet werden. Zum anderen führt die Erwärmung der Betone infolge Hydratation zu beschleunigten Abbinde- und Austrocknungsprozessen. Die möglichst genaue Kenntnis der Wärmeentwicklung durch die Hydratation hilft deshalb diese Vorgänge zu beschreiben.

Aus der Summe der Wärmefreisetzung der Einzelreaktionen der Zementbestandteile ergibt sich die bei der Hydratation freigesetzte Wärmemenge *Q*. Die Reaktionsenthalpie ΔH kann ebenfalls für jede Reaktion berechnet werden. Im Abschnitt 2.1.4 wurde erläutert, dass die einzelnen Reaktionen der Klinkerphasen nicht exakt vorherzusagen sind. Aus diesem Grund kann die berechnete Hydratationswärme nur ein theoretischer Richtwert sein. Außerdem wird von einem vollständigen Stoffumsatz ausgegangen, der unter realen Bedingungen unwahrscheinlich ist. Die tatsächlich freigesetzte Hydratationswärme von Zement kann deshalb nur in einem Kalorimeter gemessen werden. Dieses Verfahren wird auch zur Bestimmung der Reaktionswärme der einzelnen Klinkephasen verwendet. In Tabelle 2.3 sind für die Wärmefreisetzung der einzelnen Zementbestandteile Werte aus der Literatur zusammengestellt, die durch Kalorimetrie oder thermodynamische Berechnung ermittelt wurden.

Tabelle 2.3: Werte für die Hydratationswärme der einzelnen Zementbestandteile aus verschiedenen Quellen [13, 19, 40, 64, 67, 75]

Klinker-verbindungen	**Hydratationswärme in J/g**					
	BOGUE	*WOODS*	*LERCH*	*CHAT.*	NIST	*WALLER*
C_3S	500	570	500	500	517	510
C_2S	260	260	260	251	262	260
C_3A	866	840	866	1340	1144	1100
C_4AF	125	125	420	420	725	410
freies CaO	-	-	1166	1172	-	-
freies MgO	-	-	850	-	-	-
SO_3	-	-	624	-	-	-

Auffällig ist, dass die Werte für die einzelnen Klinkerverbindungen nicht übereinstimmen und folglich auch zu unterschiedlichen Ergebnissen führen, wenn sie zur Berechnung der Hydratationswärmefreisetzung von Zement verwendet werden. Besonders die Abhängigkeit der Hydratation der Aluminat- und Ferritphase vom Sulfat- und Alkaligehalt sowie pH-Wert ist für die große Varianz verantwortlich. Da überzeugende Kriterien bezüglich der Wahl von Werten aus Tabelle 2.3 fehlen, werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit willkürlich die Daten vom *NIST* verwendet. Die maximale Wärmefreisetzung des Zementes berechnet sich dann wie folgt:

$$Q_{\max} = x_{C3S} \cdot Q_{C3S} + x_{C2S} \cdot Q_{C2S} + x_{C3A} \cdot Q_{C3A} + x_{C4AF} \cdot Q_{C4AF} \tag{2.10}$$

Außerdem ist zu beachten, dass die in Tabelle 2.3 angegeben Werte bei einer Temperatur von ca. 20 °C ermittelt wurden. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Enthalpie, ergeben sich bei abweichenden Erhärtungstemperaturen auch unterschiedliche Ergebnisse.
Da die Hydratation ein zeitabhängiger Prozess ist, folgt auch die Wärmfreisetzung den zeitlichen Verläufen der Teilreaktionen. Bild 2.7 zeigt diesen Zusammenhang.

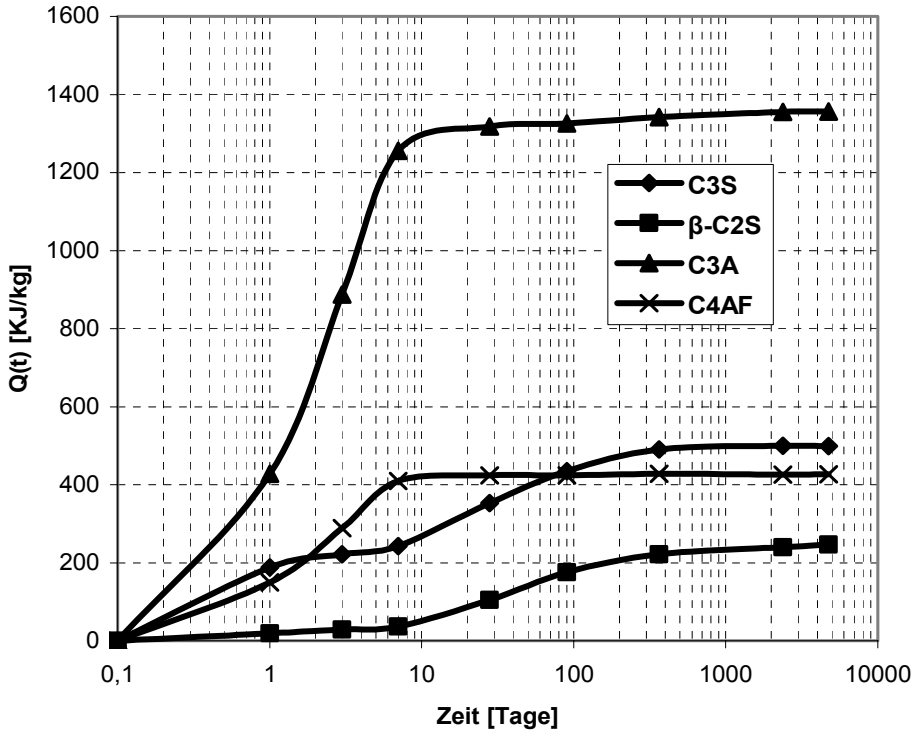


Bild 2.7: Wärmeentwicklung der einzelnen Zementphasen nach *TAYLOR* [67]

Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Klinkerphasen spiegeln sich auch in der Wärmefreisetzungsrate wider. Folglich muss die Geschwindigkeit der Freisetzung von Hydratationswärme auch von der Zementzusammensetzung beeinflusst werden. Eine weitere Abhängigkeit besteht zwischen Zementfeinheit und Wärmefreisetzungsrate. Je größer die Oberfläche des Zementes ist, an der Hydratationsprozesse stattfinden können, umso schneller erfolgt die Wärmeabgabe.

Vergleichsweise langsam reagieren reaktive Zumahlstoffe. Sie reduzieren im Allgemeinen die Wärmefreisetzungsrate des gesamten Bindemittels. Die maximale Hydratationswärme wird dagegen erhöht. Diese Erscheinung hat *WALLER* [19] experimentell nachgewiesen. Folgende Enthalpiewerte lassen sich in der Literatur [19], [75] finden:

- Microsilika: ΔH_{MS}= 870 J/g
- Hüttensand: $\Delta H_{Hüs}$= 461 J/g
- Steinkohlenflugasche: ΔH_{sfa} = 570 J/g

Die Wärmefreisetzung Q des gesamten Bindemittels ergibt sich aus den Anteilen der einzelnen Bestandteile x_i, dem Hydratationsgrad des Zementes α_{PZ}, dem jeweiligen Grad der Hydratation der übrigen Bestandteile (α_{MS}, $\alpha_{Hüs}$, α_{sfa}) und der Wärmefreisetzung der Teilreaktionen. Daraus resultiert folgende Formel:

$$\begin{aligned} Q_\alpha = {} & \alpha_{PZ} \cdot \left(\frac{x_{C_3S} + x_{C_2S} + x_{C_3A} + x_{C_4AF}}{100} \right) \\ & \cdot \left(517 \cdot x_{C_3S} + 262 \cdot x_{C_2S} + 1144 \cdot x_{C_3A} + 725 \cdot x_{C_4AF}\right) \\ & + 870 \cdot \alpha_{MS} \cdot x_{MS} \\ & + 461 \cdot \alpha_{Hüs} \cdot x_{Hüs} \\ & + 570 \cdot \alpha_{sfa} \cdot x_{sfa} \end{aligned} \tag{2.11}$$

Da aus technischer Sicht im Wesentlichen der durch Hydratation verursachte Temperaturanstieg von Interesse ist, muss dieser aus der Wärmfreisetzung berechnet werden. Der adiabatische Temperaturanstieg $\Delta\vartheta_{ad,t}$ bis zum Alter t beträgt:

$$\Delta\vartheta_{ad,t} = \frac{Q(t)}{\rho_{b,h,t} \cdot c_{b,t}} \tag{2.12}$$

mit:

$Q(t)$	Hydratationswärme [kJ/kg] im Alter t
$\Delta\vartheta_{ad,t}$	adiabatischer Temperaturanstieg infolge Hydratation [K] im Alter t
$\rho_{b,h,t}$	Betonrohdichte [kg/m³] im Alter t
$c_{b,t}$	spezifische Wärmekapazität des Betons [≈ 1,15 kJ/kg·K] im Alter t

Die spezifische Wärmekapazität setzt sich aus den spezifischen Wärmekapazitäten der Anteile der einzelnen Phasen im Beton zusammen. Diese ändern sich im Laufe der Hydratation und Austrocknung. c_b kann deshalb für jeden beliebigen Zeitpunkt mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$c_b = c_z \cdot x_z + c_g \cdot x_g + c_w \cdot x_w + c_{CSH} \cdot x_{CSH} + c_{SFA} \cdot x_{SFA} \tag{2.13}$$

Die Wärmefreisetzung bis zum Alter t berechnet sich aus Gleichung 2.11 und dem zeitlichen Verlauf des Hydratationsgrades. Dieser kann nach *FREISLEBEN-HANSEN* [55] mit folgender Formel ermittelt werden:

$$Q(t) = Q_{\max} \cdot e^{\left(-\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\beta}\right)} \tag{2.14}$$

τ und β sind Parameter, die den Hydratationsverlauf abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung berücksichtigen. Beide Werte müssen experimentell für jede Mischung bestimmt werden.

Der adiabatische Temperaturanstieg stellt sich nur für kurze Zeit im Kern für massige Bauteile ein. Infolge eines Temperaturgefälles zwischen Umgebungsluft und Betontemperatur kommt es zu einem Wärmeabfluss. Die Höhe und Geschwindigkeit der Wärmeabgabe hängen von der Temperaturdifferenz, der Bauteilgeometrie, dem Feuchtegehalt im Beton, der Dämmwirkung der Schalung, Wind- und Sonnenstrahlung sowie der Verdunstung ab. Es bildet sich ein instationäres Temperaturprofil aus, dessen Modellierung auf Grund der zahlreichen Randbedingungen mit sehr hohem Aufwand verbunden ist. Da für baupraktische Belange meist nur die Kern- und die Randtemperatur in guter Näherung ausreicht, empfehlen *GRÜBL* et al. [22] einen vergleichsweise einfachen Algorithmus. Mit folgender Formel wird schrittweise die Betontemperatur an einer bestimmten Stelle eines Wandquerschnitts berechnet:

$$\vartheta_b(t) = \vartheta_b(0) + \Delta\vartheta_{ad}(\infty) - \sum_{0}^{i} \frac{t_i}{\Psi_i} \cdot \left(\vartheta_{b,i} - \vartheta_{Luft,i}\right) \tag{2.15}$$

mit:

t_i	Zeitintervall [h]
Ψ	Zeitkonstante [h]
$\vartheta_b(0)$	Frischbetontemperatur [°C]
$\vartheta_{Luft,i}$	Temperatur der umgebenden Luft im Zeitintervall [°C]
$\vartheta_{b,i}$	Betontemperatur im Zeitintervall [°C]; muss iterativ bestimmt werden
$\Delta\vartheta_{ad}(\infty)$	adiabatischer Temperaturanstieg [K]

Die Berechnung erfolgt in Zeitintervallen. Ändern sich die Randbedingungen zwischen den Zeitintervallen, müssen diese in der Rechnung berücksichtigt werden. Die Zeitkonstante Ψ entspricht der Zeit, in der sich die Temperatur des Betons je K Temperaturdifferenz der Umgebung um 1 K ändert. Je nach Ort im Querschnitt und den Wärmedämmeigenschaften der Schalung bzw. Abdeckung ergeben sich andere Werte für Ψ.

Für Ψ gilt folgende Gleichung:

$$\Psi = \frac{V_b \cdot c_b \cdot \rho_{b,h}}{3{,}6 \cdot \sum U \cdot O} \tag{2.16}$$

mit:

V_b	Volumen des Bauteils [m³]
U	Wärmedurchgangskoeffizient der angrenzenden Schichten [W/(K·m²)]
O	freie Oberfläche des Bauteils [m²]

Die Anwendung von Gleichung 2.15 und 2.16 führen im Regelfall zur Ermittlung eines teiladiabatischen Temperatur-Zeit-Verlaufes.

2.1.6 Hydratationsgrad

Ermittlung des Hydratationsgrades

Als Hydratationsgrad (α, HG) bezeichnet man im Allgemeinen den Stand der Hydratation zum Zeitpunkt t. Er gibt an, welche Zementmenge bezogen auf den ursprünglichen Zementgehalt der Mischung bereits reagiert hat. Da der genaue experimentelle Nachweis sowohl von unhydratisiertem Zement als auch von der Menge an gebildeten Reaktionsprodukten in einer Probe aufwendig ist, wird der Hydratationsgrad gewöhnlich über Ersatzgrößen ermittelt. Einige dieser den Hydratationsfortschritt kennzeichnenden Größen sind:

Festigkeitsentwicklung: $$\alpha = \frac{f_t}{f_\infty} \tag{2.17}$$

Wärmefreisetzung: $$\alpha = \frac{Q_t}{Q_\infty} \tag{2.18}$$

Menge an chemisch gebundnem Wassers: $$\alpha = \frac{w_{chem,t}}{w_{\max.,chem.}} \tag{2.19}$$

Menge des gebildeten Calciumhydroxids: $$\alpha = \frac{n_{Ca(OH)_2,t}}{n_{Ca(OH)_2,\infty}} \tag{2.20}$$

Schwindverformung: $$\alpha = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_\infty} \tag{2.21}$$

Der Wert für den Hydratationsgrad hängt dabei von der gewählten Messgröße, der Genauigkeit deren Bestimmung und dem Bezugswert ab. Aus diesem Grund sind Hydratationsgrade aus unterschiedlichen Quellen nicht automatisch miteinander vergleichbar. Insbesondere die Festlegung des Bezugswertes ist mit großen Unsicherheiten verbunden. So kann, wie in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt, die maximale Wasserbindung und Wärmefreisetzung nicht zuverlässig vorausgesagt werden. Noch größer ist die Ungenauigkeit bei Ansatz der Festigkeit oder der Schwindverformung, da hier Probekörpergeometrien, Feuchtegehalt und der Einfluss der Gesteinskörnung von Bedeutung sind. Für wissenschaftliche Zwecke ist deshalb vor allem die Bestimmung des Hydratationsgrades über die Wärmefreisetzung, die Wasserbindung und Zementmenge mittels QXRD geeignet. Sie zeigen bei gleicher Behandlung der Proben eine relativ gute Übereinstimmung untereinander. Da die Messung der Wärmefreisetzung und die QXRD aufwendig sind und sich vorzugsweise für kleine Proben eignen, wird für die Bestimmung des Hydratationsgrades an Beton die chemisch gebundene oder die nicht verdampfbare Wassermenge bevorzugt. Definitionsbedingt können zwischen beiden Werten

Unterschiede in der Größe auftreten. Statt der rechnerisch ermittelten maximalen Wasserbindung kann als Bezugswert zur Berechnung des Hydratationsgrades auch eine Messgröße verwendet werden. Diese wird bestimmt, wenn die Hydratation praktisch beendet ist. Der Hydratationsgrad bezieht sich dann nicht auf den stöchiometrischen Maximalwert, sondern auf einen real erreichbaren Wert zu einem bestimmten Zeitpunkt, z.B. nach 365 Tagen.

Maximaler Hydratationsgrad

Zur Beurteilung des Einflusses der Austrocknung auf die Hydratation muss der unter optimalen Bedingungen maximal erreichbare Hydratationsgrad bekannt sein. Die stöchiometrische Berechnung der maximalen Wasserbindung bietet hierbei einen ersten Anhalt. Dieses Verfahren hat allerdings rein theoretischen Charakter, weil es voraussetzt, dass sich alle Zementbestandteile vollständig so umsetzen, wie in den Reaktionsgleichungen angegeben. Die physikalischen Bindungsformen des Wassers werden nicht berücksichtigt. Aussagen darüber, bei welchem Wasser-Zement-Wert wie viel Wasser maximal gebunden werden kann, sind demzufolge nicht möglich. Einer der ersten, der sich auf experimenteller Weise dieser Problematik näherte, war *POWERS* [57]. Er lagerte Zementsteinproben, die aus dem gleichen Zement aber mit unterschiedlichen w/z-Werten hergestellt wurden, unter Wasser und bestimmte den verdampfbaren und nicht verdampfbaren Wassergehalt. Dabei stellte er fest, dass bei einem Wasser-Zement-Wert von mindestens 0,38 der Zement vollständig hydratisiert und bei kleineren w/z-Werten der Hydratationsgrad linear abnimmt. Allerdings zeigten seine Proben mit einem Wasser-Zement-Wert von 0,38 eine Summe aus verdampfbarem Wassergehalt (0,211g/g) und nicht verdampfbarem Wassergehalt (0,227 g/g) von 0,438 g/g; ein Wert, der größer als das ursprüngliche Anmachwasser war. Demzufolge haben die Proben während der Wasserlagerung Wasser aufgenommen. *LOCHER* [43] erklärt diese Wasseraufnahme mit dem Sog der infolge chemischen Schwindens bei der Hydratation entsteht. Das Fehlvolumen wird mit Wasser aufgefüllt. Über Berechnung der Volumenverhältnisse ermittelte er, dass bei Lagerung der Proben in Luft ein Wasser-Zement-Wert von mindestens 0,42 für eine vollständige Hydratation erforderlich ist, da sonst die Gelporen nicht wassergesättigt sind und sich die Reaktionsprodukte des Zementes nicht vollständig ausbilden können. Ein Mindestwasser-Zement-Wert für eine vollständige Hydratation zwischen 0,38 und 0,42 gilt bis heute als Lehrmeinung. *HANSEN* et al. [40] entwickelte daraus ein Modell mit dessen Hilfe der maximale Hydratationsgrad (α_U) in Abhängigkeit vom Wasser-Zement-Wert berechnet werden kann. Als Gleichung für die Hydratation in wasserdampfgesättigter Luft ergibt sich:

$$\alpha_U = w/z \cdot \frac{1}{k_0 + k_1} \tag{2.22}$$

mit:

k_0 0,25 (chemisch gebundenes Wasser)
k_1 0,15 (physikalisch gebundenes Wasser)

Wenn der Beton Wasser aus seiner Umgebung ansaugen kann, verändert sich die Gleichung 2.22 wie folgt:

$$\alpha_U = \frac{w/z}{(k_0 + k_1) - k_0 \cdot (v_w - v_n) + k_1 \cdot (v_w - v_{gw})} \tag{2.23}$$

mit:

v_w 1,0 cm³/g (freies Wasser)
v_n 0,75 cm³/g (nicht verdampfbares Wasser)
v_{gw} 1,0 cm³/g (verdampfbares Wasser ohne freies Wasser)

Beide Modelle gehen von einer vollständigen Hydratation bei einem Wasser-Zement-Wert von mindestens 0,40 bzw. 0,34 aus. Im Widerspruch dazu stehen Quellen, die *BREUGEL* [13] zitiert, wonach auch 100 Jahre alter Beton mit einem ursprünglichen Wasser-Zement-Wert von 0,60 noch unhydratisierte Zementphasen besitzt. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass es Mechanismen gibt, die auch bei ausreichendem Wasserangebot eine vollständige Hydratation verhindern. Ursachen können sein: fehlender Porenraum zur Bildung bzw. Wachstum von CSH-Phasen und hoher Diffusionswiderstand der die unhydratisierten Zementkörner umhüllenden Reaktionsprodukte durch die der Transport von Ionen erfolgen muss. Sollten sich diese Annahmen als zutreffend erweisen, wäre der maximale Hydratationsgrad auch abhängig von der Feinheit des verwendeten Zementes. Neuere Modelle, wie das von *MILLS* [13], berücksichtigen die Zementfeinheit nicht, sie gehen aber von der Möglichkeit einer unvollständigen Hydratation aus. Als dazugehörige Gleichung wird angegeben:

$$\alpha_U = \frac{1{,}031 \cdot w/z}{0{,}194 + w/z} \tag{2.24}$$

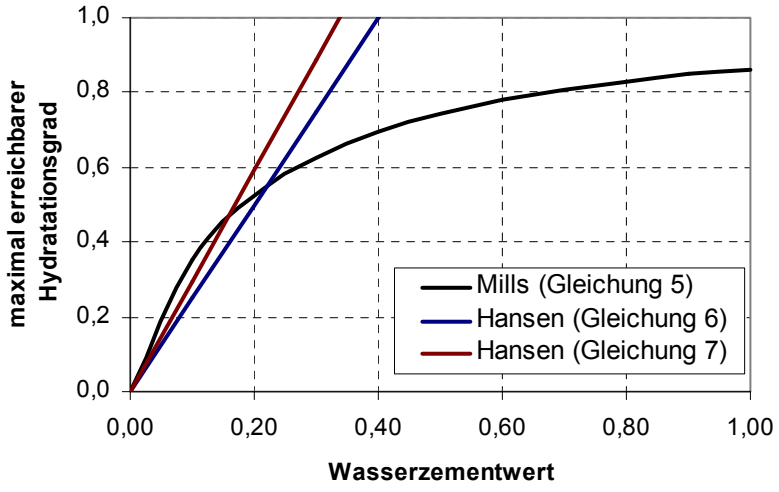


Bild 2.8: Maximal erreichbarer Hydratationsgrad als Funktion des Wasser-Zement-Wertes nach *MILLS* [13] und *HANSEN* [40]

Der Vergleich mit dem Modell nach *HANSEN* et al. [40] in Bild 2.8 macht den Unterschied deutlich. Für baupraktisch relevante Wasser-Zement-Werte bis 0,70 bleibt der maximale Hydratationsgrad unter 0,80. Das hat zur Konsequenz, dass der momentane Hydratationsgrad nicht an der stöchiometrischen Wasserbindung oder der thermodynamisch maximal freisetzbaren Wärmemenge gemessen werden sollte, sondern an dem unter realen Bedingungen möglichen Stoffumsatz.
Problematisch bleibt die Berücksichtigung von reaktiven Zusatzstoffen bei der Hydratation. *WALLER* [19] hat dazu zahlreiche Versuche durchgeführt und ein entsprechendes Modell vorgeschlagen. Die Grundgleichung des Modells liefert ähnliche Ergebnisse wie *MILLS* [13] und hat folgende Form:

$$\alpha_U = 1 - e^{-(3{,}38 \cdot w/z)} \tag{2.25}$$

Die Reaktion von puzzolanischen Zusatzstoffen wird durch den Parameter δ berücksichtigt. Dadurch erweitert sich Gleichung 2.25 und ergibt:

$$\alpha_U = 1 - e^{-(3{,}38 \cdot (w/z - \delta))} \tag{2.26}$$

Die puzzolanische Reaktion ist abhängig vom pH-Wert und dem Angebot an Calciumhydroxid, dass bei der Hydratation des Portlandzementes gebildet wird. Aus diesem Grund wird der Stoffumsatz der Puzzolane vom Hydratationsgrad des Portlandzementes beeinflusst. Unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Bedarfes an Calciumhydroxid ist die Berechnung des Hydratationsgrades von Microsilika und Steinkohlenflugasche nach folgenden Gleichungen möglich:

$$\alpha_{MS} = \frac{0{,}23 \cdot \alpha_{PZ}}{x_{MS} / z} \tag{2.27}$$

$$\alpha_{sfa} = \frac{0{,}27 \cdot \alpha_{PZ}}{x_{sfa} / z} \tag{2.28}$$

Da die Hydratation von Microsilika und Steinkohlenflugasche unterschiedliche Sensibilitäten gegenüber dem Wasser-Zement-Wert zeigt, muss δ jeweils neu mit nachstehenden Gleichungen ermittelt werden:

$$\delta = e^{(1{,}63 \cdot w/z)} \cdot \frac{0{,}6 \cdot \alpha_{MS} \cdot x_{MS}}{z} \tag{2.29}$$

$$\delta = e^{(1{,}63 \cdot w/z)} \cdot \frac{0{,}42 \cdot \alpha_{sfa} \cdot x_{sfa}}{z} \tag{2.30}$$

Schwierigkeiten ergeben sich, wenn mehrere Zusatzstoffe gleichzeitig verwendet werden. Nach *HÜTTEL* [49] reagiert Steinkohlenflugasche in Kombination mit Microsilika fast gar nicht, da das wesentlich reaktivere Microsilika den pH-Wert schnell unter 13,0 senkt. Dadurch können die Flugaschebestandteile nicht in Lösung gehen. Auch die Vorhersage der Hydratation von Hüttensand ist schwierig, da dieser sowohl latent-hydraulisch als auch puzzolanisch reagieren kann.

2.1.7 Eigenschaften des Gefüges

Zementstein

Die Festigkeit, Dichtigkeit und Dauerhaftigkeit von Beton und Mörtel werden durch die Struktur und Zusammensetzung des Gefüges bestimmt. Geht man davon aus, dass die verwendete Gesteinskörnung inert und porenfrei ist, so hängen die Eigenschaften des Betons allein von der Beschaffenheit des Zementsteins ab. Nach *POWERS* et al. [59] besteht der Zementstein aus den bei der Hydratation entstandenen Phasen, nicht umgesetztem Zement sowie den mit noch nicht umgesetztem Wasser und Überschusswasser gefüllten Kapillarporen. Da Zement und Wasser vor der Hydratation ein größeres Volumen als die aus ihnen hervorgehenden Reaktionsprodukte einnehmen, entsteht zusätzlicher Porenraum. Dieser Prozess wird als chemisches Schrumpfen bezeichnet.
POWERS et al. [59] gingen davon aus, dass 1 g Zement (m_Z) maximal 0,23 g nicht verdampfbares Wasser (w_n) bindet. Zement hat ein spezifisches Volumen von v_Z=0,32 cm³/g (ρ_Z=3,125 g/cm³). Das spezifische Volumen von nicht verdampfbarem Wasser liegt bei v_{Wn}=0,74 cm³/g (ρ_{Wn}=1,35 g/cm³) und hat damit eine höhere Dichte als das Kapillarwasser (ρ_{H2O}=1,00 g/cm³). Bei einem Hydratationsgrad von α=1,0 kann das Volumen des nicht verdampfbaren Wassers (V_{Wn}) mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$V_{Wn} = w_n \cdot v_{Wn} = 0{,}23 \cdot 0{,}74 = 0{,}17\ cm^3 / g \tag{2.31}$$

Daraus folgt, dass aus 1 g Zement rechnerisch 0,32+0,17=0,49 cm³ Hydratationsprodukte gebildet werden können. Auf Grund der geringen Größe der Phasen und ihrer zufälligen Verteilung bezeichnen *POWERS* et al. [59] die Summe aller Hydratationsprodukte als Zementgel und die Räume zwischen den einzelnen Gelpartikeln als Gelporen. Sie haben Porenradien kleiner als 10 nm. Es wird angenommen, dass 1 cm³ Zementgel ca. 0,28 cm³ Gelporen (v_{GP}) und 0,72 cm³ Hydratationsprodukte enthält. Das Verhältnis aus den Volumina des Zementgels und des vollständig hydratisierten Zementes wird wie folgt berechnet:

$$X = \frac{v_Z + V_{Wn}}{v_Z \cdot (1 - v_{GP})} = \frac{0{,}32 + 0{,}17}{0{,}32 \cdot (1 - 0{,}28)} = 2{,}13\ cm^3 / cm^3 \tag{2.32}$$

Die allgemeine Formel des Gel-Zement-Verhältnisses lautet:

$$X = \frac{\alpha \cdot (v_Z + V_{Wn})}{v_Z \cdot (1 - v_{GP} \cdot \alpha)} \tag{2.33}$$

Wenn 1 cm³ Zement vollständig hydratisiert, nimmt das entstandene Gel einen Raum von 2,13 cm³ ein. Für die Menge an Wasser ($w_{0,min}$), die für eine vollständige Hydratation erforderlich ist, ergibt sich:

$$w_{0,\min} = \frac{\rho_{H_2O} \cdot (X \cdot v_Z - v_Z)}{v_Z \cdot \rho_Z} = \frac{1{,}00 \cdot (2{,}13 \cdot 1{,}00 - 1{,}00)}{1{,}00 \cdot 3{,}125} = 0{,}36\ g / g \tag{2.34}$$

Mit der verallgemeinerten Form kann die Wassermenge berechnet werden, die zum Erreichen eines beliebigen Hydratationsgrades erforderlich ist:

$$w_{0,\min,\alpha} = \alpha \cdot v_Z \cdot (X - 1) \tag{2.35}$$

Infolge chemischen Schrumpfens werden bei der Hydratation Kapillarporen gebildet, die auch als Schrumpfporen bezeichnet werden. Die Größe dieses Porenraums (v_S) berechnet sich aus den spezifischen Volumina des freien und des nicht verdampfbaren Wassers und dem nicht verdampfbaren Wassergehalt (w_n) bei vollständiger Hydratation:

$$v_S = w_n \cdot (v_{H_2O} - v_{Wn}) = 0{,}23 \cdot (1{,}00 - 0{,}74) = 0{,}06\ cm^3/g \tag{2.36}$$

Bei Unterwasserlagerung der Probe wird in diesen Porenraum Wasser gesaugt. Liegt der ursprüngliche Wasser-Zement-Wert unter $w_{0,\min}$, so kann durch dieses zusätzliche Wasser der Zement trotzdem vollständig hydratisieren. Ist die Probe dagegen mit einer Folie gegen Verdunstung geschützt, so wird in den Schrumpfporenraum Luft gesaugt. Das Gel-Zement-Verhältnis aus Gleichung 2.33 ändert sich deshalb wie folgt:

$$X^* = X + \frac{v_S}{v_Z} = 2{,}13 + \frac{0{,}06}{0{,}32} = 2{,}32\ cm^3/cm^3 \tag{2.37}$$

Es wird mehr Zementstein gebildet, wobei dieser Zuwachs auf die höhere Porosität zurückzuführen ist. Da sich Hydratationsprodukte nur im flüssigen Medium bilden, kann sich der Zement unter Verwendung des Mindestwassergehaltes nach Gleichung 2.34 nicht mehr vollständig umsetzen und Gleichung 2.35 muss folgendermaßen korrigiert werden:

$$w_{0,\min}{}^* = \alpha \cdot v_Z \cdot \left(X - 1 + \frac{v_S}{v_Z}\right) = 1{,}0 \cdot 0{,}32 \cdot \left(2{,}13 - 1 + \frac{0{,}06}{0{,}32}\right) = 0{,}42\ g/g \tag{2.38}$$

Daraus folgt, dass ab einem Wasser-Zement-Wert von 0,42 wasserzuführende und wasserhaltende Nachbehandlungsmaßnahmen hinsichtlich des Hydratationsgrades gleich sein müssen. Niedrigere Wasser-Zement-Werte führen ohne Wasserzufuhr von außen zu einem unvollständigen Stoffumsatz. Die Berechnung des noch erreichbaren Hydratationsgrades für $w_0 \leq w_{0\min}$ lässt sich mit folgender Gleichung ermitteln:

$$\alpha = \frac{w_0}{v_Z \cdot \left(X - 1 + \frac{v_S}{v_Z}\right)} \tag{2.39}$$

Für die Nachbehandlung mit nachträglicher Wasserzufuhr gilt für $w_0 \leq w_{0\min}$ folgender Zusammenhang:

$$\alpha = \frac{w_0 + v_S}{v_Z \cdot (X - 1)} \tag{2.40}$$

Hydratationsgrad und Kapillarporosität

Entscheidend für die Eigenschaften des Zementsteins ist die Art und Größe der in ihm enthaltenen Poren. Nach ihrem Durchmesser werden sie in Gelporen (1…10 nm), Kapillarporen (10 nm…100 µm), Luftporen (1 µm…1 mm) und Verdichtungsporen (> 1 mm) eingeteilt.
In Bezug auf die Eigenschaften des Zementsteins und seine Dauerhaftigkeit sind die Kapillarporen besonders zu betrachten. Sie entstehen aus dem Raum, der zu Beginn der Gefügebildung durch das Anmachwasser eingenommen wird und der durch die Hydratation nicht mit Zementgel gefüllt werden konnte. Kapillarporen können sowohl mit Wasser als auch Luft gefüllt sein. Ist der Wasser-Zement-Wert größer als der für eine vollständige Hydratation notwendige Wassergehalt, müssen zwangsläufig Kapillarporen entstehen. Verdunstet während der Hydratation Wasser, das für die Reaktion mit dem Zement notwendig ist, so bleiben luftgefüllte Kapillarporen zurück. Rechnerisch kann das spezifische Kapillarporenvolumen (v_Z) mit folgender Gleichung unter Einbeziehung des Hydratations-grades und Anmachwassergehaltes ermittelt werden:

$$v_{kapillar} = \frac{1}{v_Z + w_0} \cdot \left(w_0 - \alpha \cdot v_Z \cdot \left(X - 1\right)\right) \tag{2.41}$$

Die Porosität Θ ist als das Verhältnis zwischen Poren- und Gesamtprobenvolumen definiert. *HANSEN* et al. [40] entwickelten auf Grundlage des Zementsteinmodells von *POWERS* folgende Gleichung zur Berechnung der Porosität:

$$\Theta = 1 - \frac{1 + 1{,}15 \cdot \alpha}{1 + 3{,}15 \cdot \left(w/z\right)} \tag{2.42}$$

Danach ist ein Hydratationsgrad von 1,0 bei einem Wasser-Zement-Wert von 0,40 erforderlich, damit sich keine Kapillarporosität bildet. Für eine hohe Dauerhaftigkeit kann es allerdings ausreichend sein, wenn die Kapillarporen nur unterbrochen sind, so dass kein durchgängiges Kapillarsystem entsteht. Nach *POWERS* et al. [59] ist dies bereits bei einem niedrigeren Hydratationsgrad möglich (Bild 2.9).

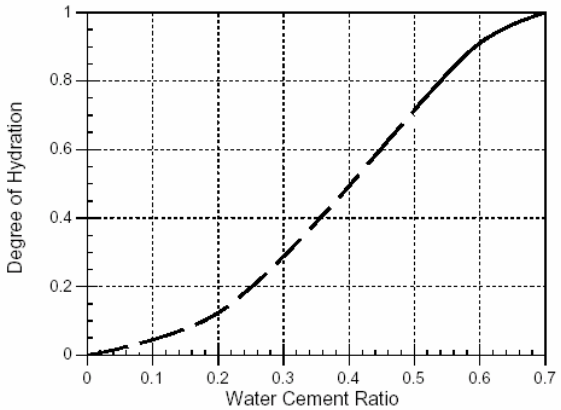


Bild 2.9: Unterbrechung der Kapillarporosität nach *POWERS* et al. [59]

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf eine Erhärtungstemperatur von ca. 20 °C. Da bei höheren Temperaturen dichtere Hydratationsprodukte gebildet werden, sinkt das Volumen der Hydratphasen und der Anteil der Gelporosität steigt. Nach *GEIKER* [21] kann mit folgender Gleichung die Berechnung des Molvolumens der Hydratphasen in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgen:

$$V_{M_{CSH}} = 1000 \cdot \left(108 - 8 \cdot \frac{\vartheta - 20}{80 - 20} \right) \qquad mm^3 / mol \tag{2.43}$$

Da Unsicherheit besteht, wie viel und welche Phasen gebildet werden, ist die Umrechnung des Molvolumens aus Gleichung 2.43 in Volumeneinheit je Masse nur selten möglich. Auf Grundlage von Gleichung 2.43 kann die relative Änderung bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet werden. Ist das Volumen der Hydratationsprodukte (V_{hZ}) für eine bestimmte Temperatur bekannt, ist es möglich für eine beliebige Temperatur das Volumen zu ermitteln:

$$V_{hZ}(\vartheta) = V_{hZ}(20°C) \cdot \frac{V_{M\,CSH}(\vartheta)}{V_{M\,CSH}(20°C)} \tag{2.44}$$

Porosität und Festigkeit

Festigkeit und Aufbau des Zementsteins sind direkt miteinander verknüpft. Kapillarporenfreier Zementstein hat eine Festigkeit von f_0 = 175…235 N/mm². Dieser Wert stellt allerdings nicht die theoretische Obergrenze für zementgebundene Baustoffe dar. Mörtel mit Wasser-Zement-Werten kleiner 0,20 können bei sehr guter Verdichtung wesentlich höhere Festigkeiten erreichen, da sie mit 300 ... 400 N/mm^2 große Anteile an nicht hydratisiertem Klinker enthalten.

Die Festigkeit der meisten gebräuchlichen Betone wird von der Porosität bestimmt. Vernachlässigt man den Einfluss von Verdichtungs- und Luftporen, dann ist die Festigkeit des Zementsteins direkt von der Kapillarporosität abhängig. Einige Autoren [19, 43] vermuten, dass auch die Porengrößenverteilung und die Porenform von Bedeutung sind. Die Kapillarporen bilden sich aus dem im frischen Bindemittelleim vom Anmachwasser eingenommenen Raum. Während der Hydratation wird dieser allmählich mit Hydratationsprodukten gefüllt. Die Porosität verringert sich mit der Höhe des Hydratationsgrades. Kommt die Hydratation zum Stillstand, bleiben bis dahin nicht mit Zementgel gefüllte Poren erhalten. Auf Grund des bereits behandelten Zusammenhanges zwischen Wasser-Zement-Wert und Porosität, nimmt die Festigkeit mit steigendem Wasser-Zement-Wert ab.

Da die Festigkeit aus praktischen Erwägungen oft als Maß für den Hydratationsgrad oder der Dauerhaftigkeit herangezogen wird, ist es sinnvoll diese aus den Volumenanteilen im Zementstein zu ermitteln. Tabelle 2.4 enthält eine Auflistung verschiedener Modelle, die aus der Porosität, dem Verhältnis von Wasser und Zement beim Mischen oder der Menge der gebildeten Hydratationsprodukte die Festigkeit des Zementsteins berechnen.

Tabelle 2.4: Gleichungen zur Berechnung des Zusammenhanges zwischen Porosität und Festigkeit des Zementsteins

POWERS	$f_{Cm} = f_0 \cdot X^{n_1}$ $\quad f_{Cm} = f_0 \cdot \left(\frac{1}{V_{hZ} + \Theta_{hZ}}\right)^{n_1}$	(2.45) (2.46)
BLASHIN	$f_{Cm} = f_0 \cdot (1-\Theta)^{n_2}$	(2.47)
PARROTT	$f_{Cm} = f_0 \cdot e^{-n_3 \cdot \Theta}$	(2.48)
SCHILLER	$f_{Cm} = n_4 \cdot \ln(\Theta/\Theta_0)$	(2.49)
HASSELMAN	$f_{Cm} = f_0 \cdot (1 - n_5 \cdot \Theta)$	(2.50)
FERET	$f_{Cm} = 290 \cdot \left(\frac{V_Z}{V_Z + V_W + V_{Luft}}\right)^2$	(2.51)
BOLOMEY	$f_{Cm} = 24{,}6 \cdot (w/z - 0{,}5)$	(2.52)
ABRAMS	$f_{Cm} = 147 \cdot 0{,}0779^{w/z}$	(2.53)

f_0	Druckfestigkeit des porenfreien Zementsteins ≈ 175…235 N/mm²
f_{Cm}	Druckfestigkeit des Zementsteins [N/mm²]
V_W	Volumen des Wassers in der frischen Paste
V_Z	Volumen des Zementes in der frischen Paste
V_{Luft}	Volumen der Luft in der frischen Paste
V_{hZ}	Volumen der Hydratationsprodukte
Θ	Kapillarporosität bezogen auf das Zementsteinvolumen
Θ_{hZ}	Kapillarporosität bezogen auf der Hydratationsprodukte
Θ_0	Kapillarporosität bei der die Druckfestigkeit gleich null ist
n_1	Parameter ≈ 3,0
n_2	Parameter ≈ 4,8
n_3, n_4, n_5	Parameter

Eine Vorhersage der Festigkeit von Mörtel und Betonen ist mit den Gleichungen aus Tabelle 2.4 nicht möglich, da der Einfluss der Gesteinskörnung nicht berücksichtigt werden kann. Insbesondere die Beschaffenheit der Übergangszone zwischen Matrix und Zuschlag aber auch die Packungsdichte der Körnung beeinflussen die Festigkeit.

Aus diesem Grund hat *DE LARRARD* [19] ein Modell entwickelt, das durch den Faktor *MPT* (maximum paste thickness) den Einfluss der Packungsdichte der Gesteinskörnung und indirekt auch die Übergangszone berücksichtigt. Die Festigkeit des Betons (f_C) erhält man aus den nachfolgenden zwei Gleichungen, wobei die experimentell ermittelten Parameter p und q die Kornform, Kornoberfläche und Gesteinsart charakterisieren:

$$f_{Cm} = 13{,}4 \cdot f_{iso,28d} \cdot \left(\frac{V_Z}{V_Z + V_W + V_{Luft}}\right)^{2{,}85} \cdot MPT^{-0{,}13} \tag{2.54}$$

$$f_C = \frac{p \cdot f_{Cm}}{1 - q \cdot f_{Cm}} \tag{2.55}$$

Einfluss des „Wand“-Effektes auf den Bindemittelgehalt

Im Bauteilinneren ist das Volumenverhältnis zwischen Bindemittelleim und der Gesteinskörnung nahezu gleich. Am Rand eines Gefäßes oder der Schalung können sich die Gesteinskörner allerdings nicht mehr homogen anordnen. Angeschnittene Gesteinskörner wären notwendig, um die gleiche Verteilung wie im Inneren zu erreichen. Da nur ganze Körner vorliegen, entstehen größere Hohlräume im Korngerüst, die mit Bindemittel aufgefüllt werden müssen. Der Volumenanteil des Bindemittels nimmt aus diesem Grund zur Wand hin zu, der Anteil der Gesteinskörnung ab. An der Grenzfläche beträgt der Bindemittelanteil 1,0 und das Volumen der Gesteinskörnung 0,0.
Bild 2.10 veranschaulicht diesen Zusammenhang am Beispiel eines Einkorngemisches.

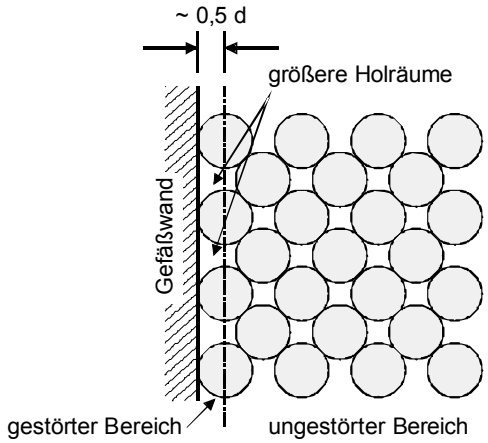


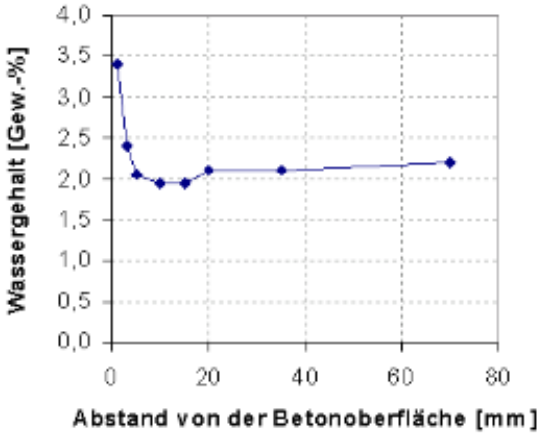
Bild 2.10: Schematische Darstellung der Packung der Gesteinskörnung an einer geschalten Oberfläche

Diese Gefügeauflockerung am Rand wird „Wand“-Effekt genannt. Er wirkt sich bis in eine Tiefe von ca. 0,5 des Durchmessers des Größtkorns aus und ist bei der Betrachtung der Packungsdichte von Bedeutung. *DE LARRARD* [19] hat diesen Einfluss untersucht und Formeln erarbeitet, die ihn berücksichtigen. Weitere Einflussfaktoren auf die Packungsdichte sind:

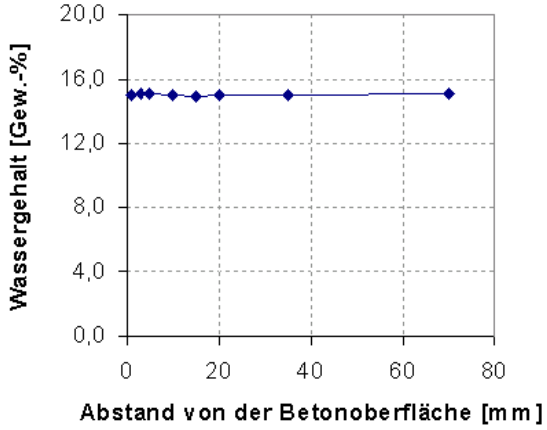
- Größtkorn,
- Korngrößenverteilung,
- Kornform,
- Verdichtungsgrad.

Betrachtet man den „Wand“-Effekt mit Blick auf die Nachbehandlung, so scheint die Untersuchung der Packungsdichte mit all ihren Parametern als zu aufwendig und wenig zielführend. Vernachlässigt man ihn, führt das zu falschen Ergebnissen bei der Ermittlung von Verteilungen des verdampfbaren oder nicht verdampfbaren Wassers. *KERN* [32] hat diesen Einfluss für einige Betone untersucht und gezeigt, dass man zu qualitativ unterschiedlichen Feuchteprofilen gelangt, wenn man den gemessenen Masseverlust entweder auf die gesamte Probenmasse oder den „Wand“-Effekt-bereinigten Zementgehalt

bezieht. Der Zementgehalt wurde in diesem Fall durch Röntgen-Fluoreszenz-Analyse bestimmt.



a) Wassergehalt bezogen auf die gesamte Probenmasse



b) Wasseranteil bezogen auf den reinen Zementgehalt

Bild 2.11: Einfluss des Zementgehaltes an der Oberfläche auf den Gehalt an verdampfbarem Wasser nach *KERN* [32]

In Bild 2.11 a) fällt nach der Zone mit höherem Wassergehalt ein Bereich von ca. 10 mm auf, der weniger Wasser enthält als innen. Es scheint hier durch Verdichten mit Rüttlern und die behinderte freie Anordnung der Gesteinskörner am Rand zu einer dichteren Zusammenlagerung der Gesteinskörner gekommen zu sein. Damit verringert sich der Bindemittelanteil. Dieser Effekt ist allerdings gering und von den gleichen Faktoren wie die innere Packungsdichte abhängig. Die Ausbildung dieser Zone richtet sich nach der Betonzusammensetzung und Einbausituation und kann nur schwer verallgemeinert werden. Im Fall von selbstverdichtendem Beton dürfte er überhaupt nicht auftreten. Er wird deshalb bei den weiteren Betrachtungen vernachlässigt.

Durch den erhöhten Anteil von Zementleim am Rand ergeben sich auch Konsequenzen für die Austrocknung der Betonrandzone. Geht man davon aus, dass die Gesteinskörnung keine Kapillarporosität und einen hohen Wasserdampfdiffusionswiderstand aufweist, kann der Feuchtigkeitstransport nur über die Matrix erfolgen. Legt man einen Schnitt parallel zum Rand, dann wird Feuchtigkeit nur durch die Teilflächen, die von der Matrix eingenommen werden, transportiert. Je höher ihr Anteil ist, umso mehr Feuchtigkeit kann je Zeiteinheit entweichen. Darüber hinaus bilden Gesteinskörner Hindernisse für den Feuchtigkeitstransport, die umgangen werden müssen. Die Tortuosität, das Verhältnis des kürzest möglichen Weges zwischen zwei Punkten zum kleinsten Abstand, ist in diesem Fall relativ hoch. Je weniger der Feuchtetransport behindert wird, umso direkter und schneller kann der Beton Wasser verlieren und austrocknen. Die Wassertransporteigenschaften in der Randzone und im Inneren sind deshalb unterschiedlich. Aus diesem Grund muss der „Wand"-Effekt zumindest näherungsweise berücksichtigt werden.

Zur Veranschaulichung soll ein Kreismodell dienen (Bild 2.12). Am Berührungspunkt mit der Wand ist die Sehne s des Kreises gleich null. Je weiter man sich von der Wandfläche entfernt, umso länger wird die Sehne. Im Abstand h=0,5·Durchmesser(d_{max}) entspricht s=d_{max}.

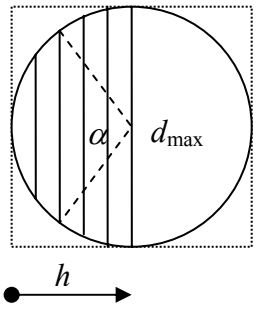


Bild 2.12: Zunahme des Volumenanteils einer Kreises von h=0 bis h=0,5·d_{max}

Die Länge der Sehne lässt sich in Abhängigkeit vom Abstand von der Wand h mit folgenden beiden Gleichungen berechnen:

$$s = d_{max} \cdot \sin\frac{\alpha}{2} \tag{2.56}$$

$$\alpha = 2 \cdot \cos^{-1}\left(-\frac{2 \cdot h}{d_{max}} + 1\right) \tag{2.57}$$

α ist dabei der Winkel zwischen Kreismittelpunkt und Sehne.

Die Sehnenlänge kann man mit dem Anteil an Gesteinskörnung im Schnitt parallel zur Wandebene ins Verhältnis setzten, d.h. für s=d_{max} ist der flächenmäßige Anteil der Geisteinskörnung gleich dem, der sich aus den Volumenanteilen des Mischungsentwurfes ergibt. Die Abnahme von s zum Rand hin ist somit ein Faktor, der die Abnahme des Volumenaneils der Gesteinskörnung und Zunahme des Bindemittelleims beschreibt. Bei einem Wandabstand von 0,5 des Größtkorndurchmessers entspricht das Verhältnis von Bindemittelleim und Gesteinskörnung der Mischungszusammensetzung. Verringert sich zur Wand hin die Sehnenlänge s, so nimmt der Anteil der Gesteinskörnung im Schnitt gleichermaßen ab und der Leimanteil muss sich erhöhen.
Bild 2.13 zeigt die Änderung des Verhältnisses der Volumenanteile an einem gewählten Beispiel.

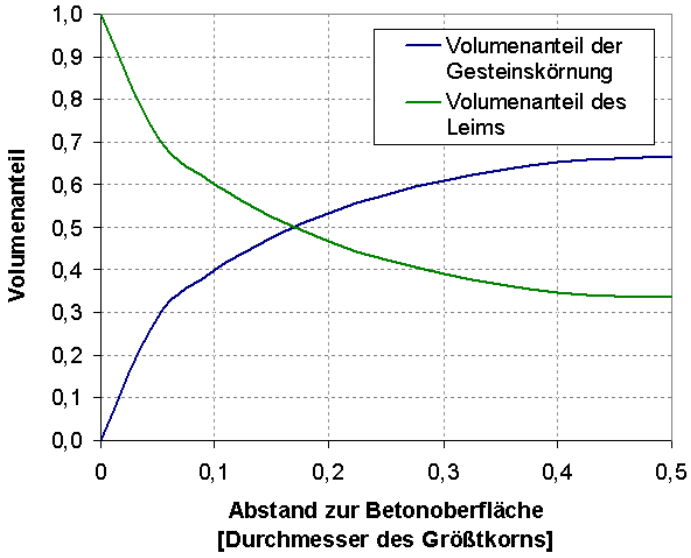


Bild 2.13: Berechnete Änderung des Anteils von Gesteinskörnung und Leim in der Betonrandzone an einem Beispiel (z=360 kg/m³, w=200 l/m³, g=1750 kg/m³)

Da das Größtkorn Einfluss auf die Dicke der vom „Wand"-Effekt beeinflussten Schicht hat, muss es auch die Austrocknung des Betons und Wirksamkeit von Nachbehandlungsmaßnahmen verändern. Man kann sagen, je größer das Größtkorn ist, umso schneller muss die Randzone austrocknen und umso tiefer ist der von der Nachbehandlung beeinflusste Bereich. Verglichen mit anderen Parametern, wie Dampfdruckgefälle, Temperatur, Wasser-Zement-Wert, Sonneneinstrahlung und Wind ist dieser Effekt aber vergleichsweise gering.

Trocknungs- und Sorptionsverhalten

Während der Trocknung und durch die Wasserbindung infolge Hydratation werden die Kapillarporen teilweise entwässert. Dieser Prozess findet so lange statt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem Wasser im Porensystem und der relativen Feuchtigkeit der umgebenden Luft eingestellt hat. Die Trocknung bis zur Ausgleichsfeuchte kann mehrere Monate dauern und wird im Bild 2.14 veranschaulicht. Die Geschwindigkeit der Austrocknung ist abhängig von der Größe der Poren und deren Vernetzung. Je niedriger die Porosität und je kleiner die Porendurchmesser sind, desto langsamer verläuft dieser Prozess. Die Porosität hat auch Einfluss auf die sich einstellende Ausgleichsfeuchte. Ein hoher ursprünglicher Wasser-Zement-Wert führt zu einer größeren verdampfbaren Wassermenge, die nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes im Gefüge verbleibt (Bild 2.15). Nach *POWERS* et al. [59] steigt mit dem wasser-Zement-Wert die Porosität, insbesondere die Kapillar-porosität. Da bei Ausgleichsfeuchte nur noch an der Porenwand gebundenes Wasser im System vorhanden ist, kann aus der adsorbierten Wassermenge auf die Oberfläche der Kapillarporen geschlossen werden.

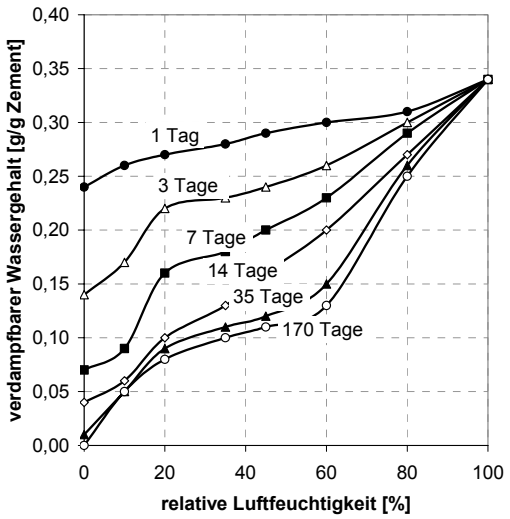


Bild 2.14: Austrocknungsverhalten einer vollständig hydratisierten 1 mm dicken Probe C_3S mit w/z=0,50 nach *TAYLOR* [67]

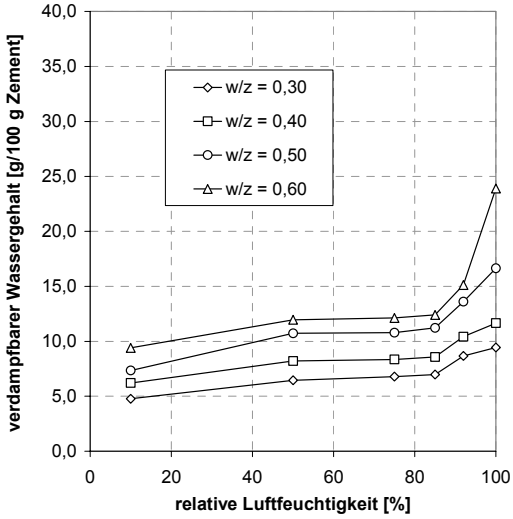


Bild 2.15: Adsorbierte Wassermenge in Betonproben mit CEM I 32,5 R bei unterschiedlichen w/z-Werten

Die Stärke der an der Porenwand adsorbierten Wasserschicht ist von der umgebenden Luftfeuchtigkeit abhängig. Nach *KUPFER* et al. [43] wird bis 20 % r.F. zunächst eine monomolekulare Schicht gebunden. Mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit werden weitere Molekülschichten adsorbiert. Nach der BET-Theorie können sich bis zu sechs Molekülschichten ausbilden. Mit der Anzahl der Schichten nimmt die Bindekraft zur Porenwand ab. Dieser Zusammenhang wird im Bild 2.16 durch Sorptionsisothermen dargestellt. Für Zementstein bildet sich eine deutliche Hysterese zwischen Desorption und Adsorption aus. Über diesen Zusammenhang kann der verdampfbare Wassergehalt im Gefüge abgeschätzt werden, wenn die Oberfläche der Kapillarporosität bekannt ist. Umgekehrt ist es möglich die relative Luftfeuchte aus dem verdampfbaren Wassergehalt zu berechnen.

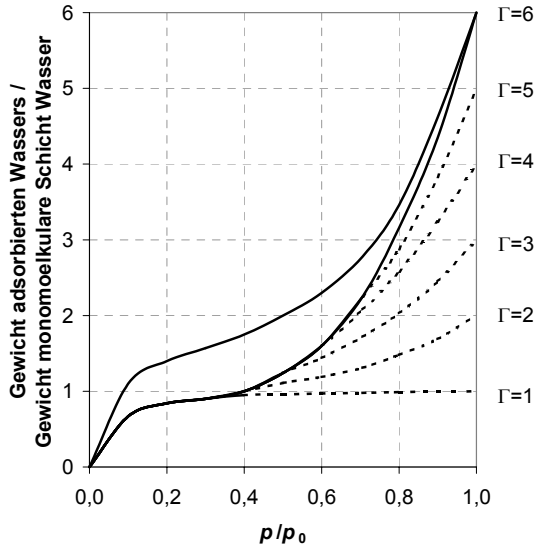


Bild 2.16: Desorptions- und Adsorptionsisothermen von Zementstein aus *BREUGEL* [13];

Die Desorptionskurve entspricht näherungsweise folgendem Polynom:

$$\Gamma = 15{,}1557 \cdot (p/p_0)^3 - 18{,}434 \cdot (p/p_0)^2 + 9{,}2072 \cdot (p/p_0) + 0{,}1328 \qquad (2.58)$$

2.2 Einfluss der Austrocknung auf die Hydratation

2.2.1 Einfluss der Feuchte auf die Hydratation

Die Hydratation von Zement kann nur ablaufen, solange unhydratisierter Klinker und Wasser vorhanden sind. Da, wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, der Zementklinker niemals vollständig reagiert, ist das Wasserangebot der kritische Parameter für den Hydratationsverlauf. Das hat schon *POWERS* [57] in den 40er Jahren erkannt und versucht diesen Einfluss zu quantifizieren. Dazu wurden Zementproben unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt und der verdampfbare und nicht verdampfbare Wassergehalt bestimmt. *SPEARS* [63] ergänzte diese Untersuchungen später. Die Ergebnisse beider Studien sind in Bild 2.17 dargestellt.

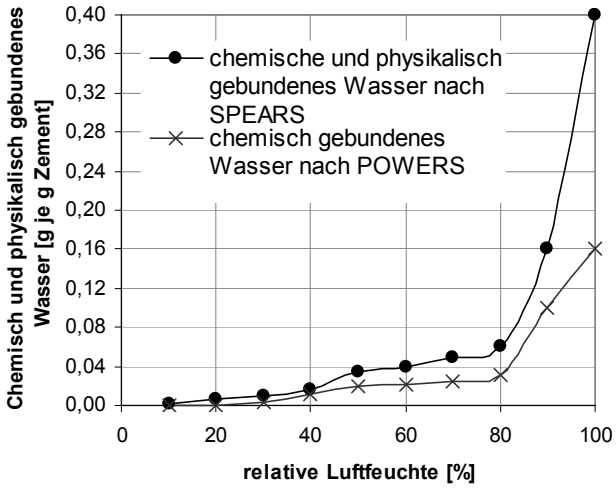


Bild 2.17: Wassergehalt von Zementproben, die verschiedenen relativen Luftfeuchten ausgesetzt wurden nach *POWERS* [57] und *SPEARS* [63]

Es zeigt sich deutlich, dass sowohl die chemische als auch die physikalische Wasserbindung mit der relativen Luftfeuchte verknüpft ist. Bei geringen Luftfeuchtigkeiten wird sehr wenig Wasser gebunden und zwischen 80 % und 100 % r.F. nimmt die Wasserbindung stark zu. Ausgehend von *POWERS* Untersuchungen führten *PARROTT* et al. [52] in den 80er Jahren Versuche an Zementleimproben mit Portlandzement und Flugasche durch. Diese Ergebnisse befinden sich in guter Übereinstimmung mit *POWERS*. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Abnahme der relativen Luftfeuchte φ im Gefüge eine Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit bewirkt. Dieser Einfluss kann nach *PARROTT* et al. [52] mit einem Reduktionskoeffizient β_φ berücksichtigt werden. Die dazugehörige Gleichung lautet:

$$\beta_\varphi = \left[\frac{\varphi - 0{,}55}{0{,}45}\right]^4 \qquad \text{für } \varphi > 0{,}55 \tag{2.59}$$

$$\beta_\varphi = 0 \qquad \text{für } \varphi \le 0{,}55$$

Aus Gleichung 2.59 geht hervor, dass bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55 % keine Hydratation stattfindet. Für die puzzolanische Reaktion der Flugasche wird ein Schwellenwert von 70 % angegeben.
Einen ähnlichen Ansatz zur Berücksichtigung des Feuchtegehaltes auf die Hydratation verfolgte auch *JONASSON* [30]. Dabei geht er von einem geringeren Einfluss der Austrocknung aus. Nach seinem Modell verringert sich die Hydratationsgeschwindigkeit bis zu einer relativen Luftfeuchte von 80 % nur wenig und nimmt anschließend nicht so stark ab wie bei *POWERS* und *PARROTT*. Die Gleichung zur Berechnung des Reduktionsfaktors der Hydratationsgeschwindigkeit hat folgende Form:

$$\Omega = \frac{1}{1+\left[3{,}5\cdot\left(1-\frac{\varphi}{100}\right)\right]^{1{,}0}} \tag{2.60}$$

Einen etwas komplexeren Ansatz zur Berücksichtigung des Feuchteangebotes auf die Hydratation wählte *BREUGEL* [13]. Dabei unterscheidet er zwei Mechanismen. Zum einen reduziert sich infolge Hydratation und Austrocknung das Wasserangebot im Gefüge. Dieser Einfluss wird in Abhängigkeit vom Wasser-Zement-Wert mit dem Faktor Ω_3 berücksichtigt (Bild 2.19). Außerdem finden die Mobilität und die Verteilung des Wassers Beachtung. Durch den Verbrauch von Wasser gelangt Luft in die Kapillarporen. Der in dieser Luft enthaltene Wasserdampf bewirkt, dass an den Porenwänden Wasser adsorptiv gebunden wird. Die Dicke dieser Adsorptionsschicht ist vom Porenradius und der relativen Luftfeuchte abhängig. Mit dem Abstand von der Porenwand nimmt die adsorptive Bindungskraft ab. Das so gebundene Wasser steht nicht mehr für die Hydratation oder Lösungsprozesse zur Verfügung. Dieser Effekt wird von *BREUGEL* [13] mit dem Faktor Ω_2 in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad berücksichtigt (Bild 2.18).

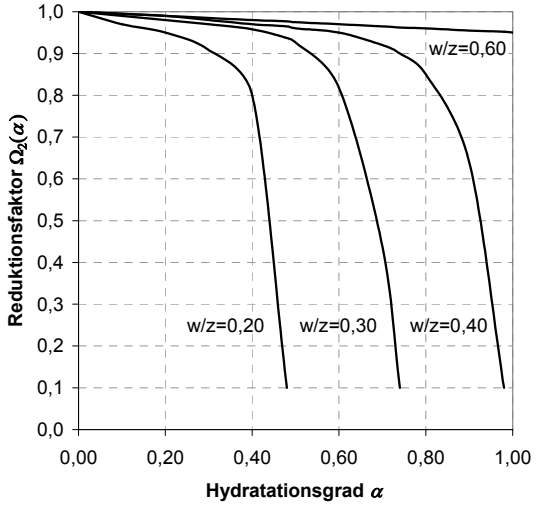


Bild 2.18: Reduktionsfaktor $\Omega_2(\alpha)$ für verschiedene w/z-Werte mit einer Adsorptionsschichtdicke von Γ=0 nach *BREUGEL* [13]

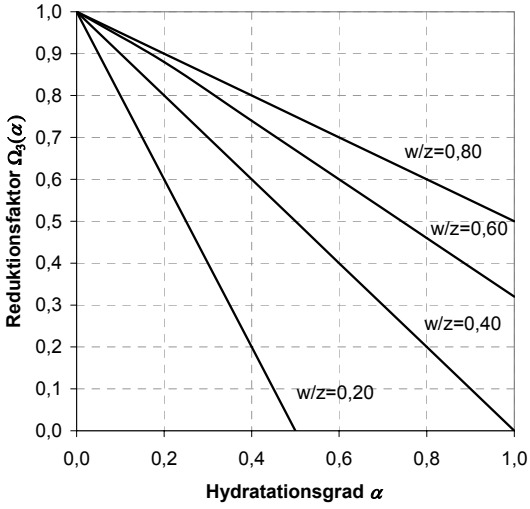


Bild 2.19: Reduktionsfaktor $\Omega_3(\alpha)$ für die Berücksichtigung der Wasserverringerung nach *BREUGEL* [13]

Das von *BREUGEL* entwickelte Konzept beruht auf theoretischen Überlegungen und erfordert unbedingt die Einbindung in das von ihm entwickelte Hydratationsmodell, das in der vorliegenden Fassung nur die Selbstaustrocknung berücksichtigt. Verluste durch Verdunstung können damit nicht berücksichtigt werden. Ein Vergleich mit anderen Konzepten ist deshalb nicht möglich. Beachtenswert ist allerdings, dass *BREUGEL* die Porengröße und -verteilung, ausgedrückt durch den Hydratationsgrad und den Wasser-Zement-Wert, maßgeblich für die Reduktionsfaktoren hält.

2.2.2 Theorie vom Grenzwassergehalt

Die Theorie vom Grenzwassergehalt besagt, dass eine hydratisierende Zementsteinprobe bevor die Hydratationsgeschwindigkeit reduziert wird einen gewissen Anteil ihres Mischungswassers an die Umgebung abgeben kann. Damit die Hydratation ungestört ablaufen kann, ist ein verbleibender verdampfbarer Wassergehalt von ca. 0,20…0,30 bezogen auf den Zementgehalt erforderlich. Diese These wurde von *KERN* [32] formuliert. Dabei stützt er sich nur auf eine relativ geringe Anzahl von Versuchen an Mörtel und Betonen mit Portlandzement. Interessant ist der Ansatz deshalb, weil er sich von der relativen Luftfeuchte als Maß für das Feuchteangebot trennt und stattdessen den verdampfbaren Wassergehalt bzw. die Summe aller Wasseranteile in der Probe zur Grundlage hat. Damit hängt die Störung der Hydratation wesentlich vom Anfangs-wassergehalt, der Verdunstungsgeschwindigkeit und den Transportprozessen im Gefüge ab. Dadurch konnte erklärt werden, dass eine Betonprobe (CEM I 32,5 R, w/z=0,60) nach einem Tag in Schalung bei anschließender Lagerung bei 20°C und 85% r.F. in ihrer Randzone mit der gleichen Geschwindigkeit hydratisierte wie eine Vergleichsprobe bei wasserdampfgesättigten Umgebungsbedingungen.

2.2.3 Untersuchungen zu Grenzwassergehalt und Grenzfeuchte

In Anlehnung an *POWERS* führte *JENSEN* [28] Untersuchungen zum Hydratationsverhalten einzelner Klinkermineralien bei reduzierter Luftfeuchte durch. Als Kriterium für den Hydratationsfortschritt diente ihm der Hydratationsgrad, der über den nicht verdampfbaren Wassergehalt ermittelt wurde. Dabei ging er von folgenden Maximalwerten aus:

$$w_{\max,chem} = \begin{cases} C_3S = 0{,}24\ g/g \\ C_2S = 0{,}22\ g/g \\ C_3A = 0{,}40\ g/g \end{cases}$$

Ergebnis seiner Untersuchungen war die Feststellung, dass die einzelnen Klinkermineralien unterschiedlich sensibel auf die sie umgebende relative Luftfeuchtigkeit reagieren. Die ermittelten Hydratationsgrade sind in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Tabelle 2.5: Experimentell ermittelte Hydratationsgrade reiner Zementphasen bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten und 20 °C nach *JENSEN* [28]

		relative Luftfeuchte						
		23 %	43 %	66 %	75 %	85 %	95 %	98 %
C_3S	7 Tage	0	0	0	0	0	0	1
	14 Tage	0	0	0	0	0	1	12
	28 Tage	0	0	1	1	1	4	29
	85 Tage	0	0	2	2	2	33	36
	365 Tage	0	1	3	4	4	72	67
C_2S	14 Tage	0	0	0	0	0	0	1
	28 Tage	0	0	1	1	1	1	5
	85 Tage	0	0	1	1	1	1	15
	365 Tage	0	1	1	1	1	16	49
C_3A	1 Tag	0	0	0	0	2	6	8
	3 Tage	0	0	0	0	6	18	23
	7 Tage	0	0	0	1	16	30	36
	14 Tage	0	0	0	6	26	35	40
	28 Tage	0	0	1	18	28	37	44
	85 Tage	0	0	3	24	33	41	48
	365 Tage	0	0	8	28	45	52	61

Daraus leitete er Grenzfeuchten ab und gab die Werte für C_3S, C_2S und C_3A mit 85 %, 90 % und 60 % an. Im Gegensatz zu *KERN* [32] sind diese Grenzfeuchten die Schwellenwerte für den Hydratationsbeginn. Eine Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit bezogen auf die Hydratation unter wasserdampfgesättigten Umgebungsbedingungen war bereits ab 98 % r.F. zu beobachten. Die Untersuchungsergebnisse führen zur Vermutung, dass der Einfluss des Feuchteangebotes auf die Hydratation auch zeitabhängig sein muss.

2.2.4 Thermodynamische Grenzfeuchten für die Zementhydratation

Die chemische Thermodynamik ermöglicht Voraussagen darüber, unter welchen Bedingungen eine chemische Reaktion ablaufen kann. Die Änderung der freien Enthalpie ΔG ist dabei ein Maß für die Richtung und die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion. Auf dieser Basis kann die relative Luftfeuchtigkeit berechnet werden, bei der eine Reaktion stattfinden kann. Da allerdings der Ablauf einer Reaktion nicht allein von thermodynamischen Größen, sondern von vielen Parametern abhängt, sind die Ergebnisse nur theoretische Grenzwerte. Erschwerend kommt hinzu, dass die Reaktionswahrscheinlichkeit temperaturabhängig ist und im Fall der Zementhydratation eine Vielzahl von Reaktionen ablaufen können. In Tabelle 2.2 (Abschnitt 2.1.4) sind die wichtigsten Reaktionen zusammengestellt. Die Grenzfeuchten für die meisten Hydratationsreaktionen aus Tabelle 2.2 wurde von *JENSEN* [29] für einen isothermen Verlauf bei 25 °C (298 K) mit der Gleichung für die freie Reaktionsenthalpie (Gl. 2.61) berechnet.

$$G = G^{\neq} + R \cdot T \cdot \ln(K) \tag{2.61}$$

Die Gleichgewichtskonstante K ersetzte er durch den Quotienten aus dem Wasserdampfpartialdruck und dem Wasserdampfpartialdruck unter Normbedingungen.

$$K = \frac{p}{p^{\neq}} \tag{2.62}$$

Der Standarddruck $p^{\neq}$ beträgt dabei 101325 Pa. Für alle Feststoffe gilt: $p=p^{\neq}$ und $G=G^{\neq}$. Für Wasserdampf hat die Gleichung folgende Form:

$$G_H = G_H{}^{\neq} + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p^{\neq}}\right) \tag{2.63}$$

Die relative Luftfeuchtigkeit kann man aus dem Verhältnis von Wasserdampfpartialdruck und Wasserdampfpartialsättigungsdruck definieren:

$$\varphi = \frac{p}{p_S} \tag{2.64}$$

Bezieht man Gleichung 2.63 auf die relative Luftfeuchtigkeit, so erhält man:

$$G_H = G_H{}^{\neq} + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_S}{p^{\neq}}\right) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_S}\right) = G_H{}^{\neq} + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_S}{p^{\neq}}\right) + R \cdot T \cdot \ln\varphi \tag{2.65}$$

Der Wasserdampfpartialsättigungsdruck p_S bei 25 °C beträgt 3167 Pa. Mit dieser Gleichung kann man die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG für jede Reaktionsgleichung aus Tabelle 2.2 berechnen. Dabei gilt:

$$\Delta G = \sum G_{\mathrm{Re}aktionsprodukte} - \sum G_{Ausgangsstoffe} \tag{2.66}$$

Ist $\Delta G=0$ findet keine Reaktion statt. Um die minimalste relative Luftfeuchte zu erhalten bei der eine Reaktion noch abläuft, wird Gleichung 2.65 in Gleichung 2.66 eingesetzt und nach φ aufgelöst. Dies soll an einer Beispielreaktion gezeigt werden:

$$C_2S + {}^{25}\!/_{12}\, H \rightarrow {}^{1}\!/_{6}\, C_5S_6H_{5,5} + {}^{7}\!/_{6}\, CH$$

mit:

$G_{CH}{}^{\neq}$= -897,44 kJ/mol
$G_{H}{}^{\neq}$= -228,69 kJ/mol
$G_{C5S6H5,5}{}^{\neq}$= -9885,03 kJ/mol
$G_{C2S}{}^{\neq}$= -2194,26 kJ/mol

$$0 = \tfrac{1}{6} G_{C_5S_6H_{5,5}}^{\neq} + \tfrac{7}{6} G_{CH}^{\neq} - G_{C_2S}^{\neq} - \tfrac{25}{12} G_H^{\neq} - \tfrac{25}{12} \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_S}{p^{\neq}}\right) - \tfrac{25}{12} \cdot R \cdot T \cdot \ln(\varphi) \qquad (2.67)$$

$$0 = -1647{,}505 - 1047{,}013 + 2194{,}160 + 476{,}454 + 17{,}889 - 5{,}162 \cdot \ln(\varphi) \qquad (2.68)$$

$$\varphi = 0{,}309 \approx 31\%$$

Die von *JENSEN* [29] berechneten Werte für weitere Reaktionen sind in Tabelle 2.6 aufgeführt.

Tabelle 2.6: Niedrigste mögliche relative Luftfeuchtigkeit bei der die Hydratation ablaufen kann nach *JENSEN* [28]

Nummer der Reaktions-gleichung aus Tab. 2.2	**Relative Luftfeuchtigkeit φ [%]**		
	C_3S	**C_2S**	**C_3A**
1	0,000044	3,2	0,30
2	0,086	2700 *)	0,026
3	0,000063	6,4	0,00008
4	0,00017	40,0	0,014
5	0,0021	53,0	0,21
6	0,0057	31,0	-
7	0,038	35,0	-
8	0,011	57,0	-
9	0,062	210 *)	-

*) ΔG positiv (Reaktion thermodynamisch nicht möglich)

Grenzluftfeuchten größer als 100 % zeigen an, dass die Reaktion unter diesen Bedingungen thermodynamisch unmöglich ist. Die Werte aus Tabelle 2.6 sind nicht als starre Grenzwerte zu betrachten, weil Untersuchungen verschiedener Autoren gezeigt haben, dass bereits bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 % kein nennenswerter Hydratationsfortschritt stattfindet. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt darin, dass die Vielzahl von Lösungs- und Kristallisationsprozessen bei der Zementerhärtung durch die thermodynamische Betrachtung nicht berücksichtigt werden können. So ist z.B. die Bildung von Hydratationsprodukten nur in wassergefüllten Räumen möglich. Dazu ist mehr Feuchtigkeit notwendig, als bei der Berechnung der Grenzluftfeuchte ermittelt wurde. Außerdem macht die Thermodynamik keine Aussagen über den zeitlichen Verlauf von Reaktionen. Es ist deshalb vorstellbar, dass eine Reaktion praktisch nicht erkennbar ist, weil ihre Geschwindigkeit zu gering ist.
Trotzdem wird in Tabelle 2.6 die allgemeine Tendenz deutlich. Während C_3A und C_3S theoretisch noch bei relativen Luftfeuchten nahe 0 % reagieren, kann die C_2S-Hydratation schon bei hohen Luftfeuchten gestoppt werden. Dies bedeutet für die Durchführung der Nachbehandlung, dass Zemente mit hohem C_2S-Gehalt wesentlich sensibler auf eine frühe Austrocknung reagieren als C_3S-reiche Zemente. Das Gleiche gilt vermutlich auch für die Selbstaustrocknung von Beton mit sehr niedrigem Wasser-Zement-Wert. In diesem Fall würden Zemente mit einem hohen C_3S-Anteil einen höheren Hydratationsgrad erreichen als langsam erhärtende C_2S-reiche Zemente bei identischem Feuchtigkeitsgehalt.

2.3 Hydratationsgeschwindigkeit

2.3.1 Allgemeine Grundlagen der Reaktionskinetik

Aus thermodynamischen Gesetzen können keine Aussagen abgeleitet werden, wie schnell und auf welchem Weg die Umwandlung der Ausgangsstoffe in die Reaktionsprodukte erfolgt. Mit dem zeitlichen Verlauf von Reaktionen beschäftigt sich die chemische Kinetik. Im Mittelpunkt steht dabei die Messung und Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit, die von verschiedenen Faktoren, z.B. Temperatur oder Konzentration der Ausgangsstoffe, beeinflusst wird.
Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion v entspricht der in einer bestimmten Zeit t gebildeten Stoffmenge an Produkten bzw. dem Verbrauch an Ausgangsstoffen. Kinetische Untersuchungen bestimmen deshalb meist die Konzentrationen der Stoffe im Reaktionssystem. In der Regel werden dabei die Konzentrationsänderungen dc, die den Stoffmengenänderungen dn proportional sind, als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet:

$$v = -\frac{dc_A(Ausgangsstoff)}{dt} = \frac{dc_E(Endprodukt)}{dt} \tag{2.69}$$

Überträgt man die Konzentrationen eines Stoffes zu bestimmten Zeitpunkten der Reaktion in ein Konzentrations-Zeit-Diagramm, so ergibt der Anstieg dieser Kurve die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie ist dabei nicht konstant, sondern verringert sich mit dem Fortschreiten der Reaktion. Dieser Zusammenhang lässt sich mathematisch als Funktion der Konzentrationen der Reaktanten und der Geschwindigkeitskonstante k_n beschreiben. Sie ist dabei bei konstanter Temperatur und konstantem Druck für jede Reaktion charakteristisch.
Für eine Reaktion n-ter Ordnung gilt:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_n \cdot c_A \cdot c_B \cdot \ldots c_n \tag{2.70}$$

Für jede Reaktion muss k_n experimentell bestimmt werden. Für die Zementhydratation ist dies über die Konzentrationen der Ausgangsstoffe derzeit nicht möglich, weil dabei mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen können, an denen jeweils unterschiedliche Stoffmengen beteiligt sind. Außerdem ist es messtechnisch äußerst schwierig in einem erhärtenden Material gleichzeitig die Konzentrationen unterschiedlicher Stoffe zu messen. Vergleichsweise einfach ist dagegen die Ermittlung der Änderung des chemisch gebunden Wassers w_{chem}:

$$v = \frac{dw_{chem}}{dt} \tag{2.71}$$

oder die Änderung der Hydratationswärme Q:

$$v = \frac{dQ}{dt} \tag{2.72}$$

oder die Änderung der Festigkeit f_c:

$$v = \frac{df_c}{dt}. \tag{2.73}$$

Alle drei Größen können analog zur Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden.

2.3.2 Abhängigkeit der Hydratationskinetik von der Temperatur

ARRHENIUS-Gleichung

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt wesentlich von der Reaktionstemperatur ab. Es gilt, dass sowohl exotherme als auch endotherme Reaktionen mit steigender Temperatur schneller ablaufen. Dies steht im scheinbaren Widerspruch zum Massenwirkungsgesetz, wonach die exotherme Reaktion durch eine Temperaturabsenkung bevorzugt wird, kann aber über die Stoßtheorie erklärt werden. Sie besagt, dass eine Reaktion zwischen zwei Teilchen nur durch dessen Zusammenstoß erfolgt. Nicht jeder Zusammenstoß zweier Teilchen der Ausgangsstoffe bewirkt eine chemische Reaktion dieser Teilchen. Für einen wirksamen Zusammenstoß müssen die Teilchen eine günstige räumliche Lage zueinander haben, so dass die reaktiven Zentren zusammentreffen. Außerdem müssen die Teilchen eine bestimmte Mindestenergie (kinetische Energie) besitzen, damit die bestehenden Bindungen aufgebrochen und neue geknüpft werden können. Bei einer Temperaturerhöhung bewegen sich die Teilchen schneller, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen erhöht und die Anzahl der aktivierten Teilchen vergrößert. Folglich steigt auch die Anzahl der wirksamen Zusammenstöße und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Da nach dem Gleichverteilungssatz der Energie die kinetische Energie aller Moleküle im zeitlichen Mittel gleich ist, liegen gleichzeitig immer energiereiche und energiearme Teilchen vor (Bild 2.20).

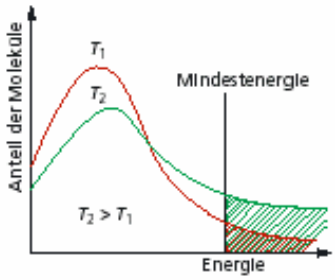


Bild 2.20: Qualitative Energieverteilung eines Stoffes bei unterschiedlichen Temperaturen

Der Anteil der Teilchen, die die Mindestenergie überschreiten und deshalb nur an der Reaktion teilnehmen können, beträgt nach *ARRHENIUS*:

$$\frac{\Delta N}{N} = e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}. \tag{2.74}$$

mit:

N	Teilchenanzahl
E_A	Aktivierungsenergie [J/mol]
T	absolute Temperatur [K]
R	allgemeine Gaskonstante [8,3144 J/(mol·K)]

Die zur Reaktion erforderliche Mindestenergie, auch Aktivierungsenergie genannt, ist die entscheidende Größe für die Reaktionsgeschwindigkeit. Ist E_A=0 so nehmen alle Teilchen an der Reaktion teil. Eine Temperaturänderung hat in diesem Fall keinen Einfluss auf die Reaktions-geschwindigkeit. Je größer die Aktivierungsenergie ist, umso weniger Teilchen können miteinander reagieren und die Reaktion spricht immer sensibler auf eine Energie- oder Temperaturänderungen an. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus Gleichung 2.70 übertragen, führt dies zu folgendem Ausdruck:

$$v = A_n \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \cdot c_A \cdot c_B \tag{2.75}$$

Der Frequenzfaktor A_n ist dabei ein Maß für die reaktionsauslösenden Zusammenstöße der Teilchen, wenn E_A=0 ist. Die Exponentialfunktion charakterisiert den Einfluss der Temperatur auf die Energiegehalte der Teilchen. Das Produkt aus beiden ergibt die Geschwindigkeitskonstante k_n.

$$k_n = A_n \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \tag{2.76}$$

Die dazugehörige Differentialgleichung lautet:

$$\frac{d \ln k_n}{dT} = -\frac{E_A}{R \cdot T^2} \tag{2.77}$$

Der Frequenzfaktor ist dabei abhängig von den Teilchenmassen und -radien der beteiligten Stoffe und der Temperatur.

$$A_n = N_A \cdot \sqrt{\left(\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot \mu}\right)} \cdot \pi \cdot r_{AB}^2 \tag{2.78}$$

mit:

A_n	Frequenzfaktor oder präexponentieller Faktor [m³/(mol·s)]
N_A	*Avogadro*-Konstante [6,02214·10^{23} mol^{-1}]
r_{AB}	Summe der Radien der Teilchen A und B [m]
k_B	*Boltzmann*-Konstante [k_B=R/N_A=1,3806505·10^{23} J/K]

μ reduzierte Masse der Teilchen [kg]

$$\mu = \left[\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \right] = \left[\frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} \right]$$

Unter der Voraussetzung, dass die Massen und Radien der beteiligten Teilchen gleich bleiben, ist A_n nur noch von der quadratischen Wurzel der Temperatur abhängig. Diese Temperaturabhängigkeit von A_n erklärt sich mit der Zunahme der *BROWN*schen Teilchenbewegung bei steigender Temperatur. Berechnet man das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_1 für die Temperaturen T_2 und T_1 nach der *ARRHENIUS*-Gleichung (2.79), dann geht auch das Verhältnis der Frequenzfaktoren A_{n2} und A_{n1} in die Gleichung ein. Für geringe Temperaturunterschiede zwischen T_2 und T_1 ist dieses Verhältnis allerdings annähernd 1,0 und kann deshalb vernachlässigt werden.

$$\ln(k) = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \ln\left(\frac{A_{n2}}{A_{n1}}\right) - \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \approx -\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{2.79}$$

Die Übertragung des Frequenzfaktors auf die Zementhydratation ist schwierig. Zum einen liegt dies daran, dass es sich hierbei nicht wie bei Gasen um frei bewegliche Teilchen handelt, die ungehindert miteinander reagieren können, zum anderen laufen im Fall des Zementes eine Vielzahl von Reaktionen nebeneinander ab, für die nur schwer gemittelte Teilchenradien und –massen definiert werden können. Experimentell kann allerdings eine dem Frequenzfaktor analoge Größe ermittelt werden. Stellt man den natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion von $1/T$ dar, erhält man Geraden (Bild 2.21).

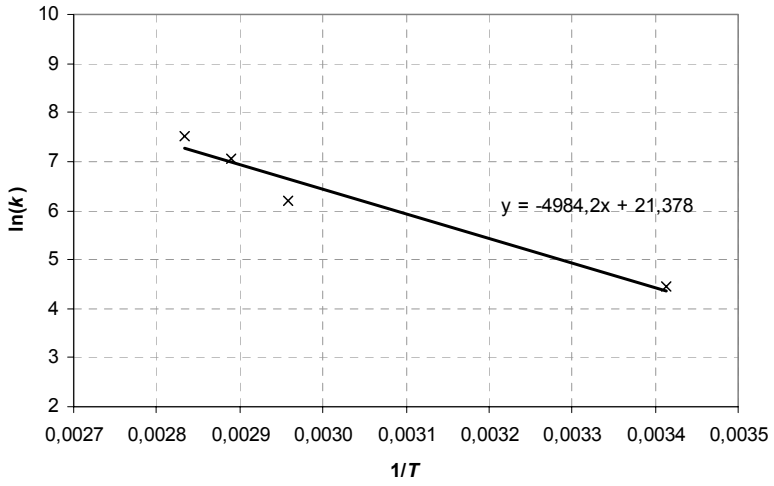


Bild 2.21: Graphische Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Bindung des nicht verdampfbaren Wassers von einem Beton (CEM I 32,5 R, w/z=0,52)

Die Gleichung der Geraden ist:

$$y = m \cdot x + n \tag{2.80}$$

mit:

$$y = \ln(k),\ x = \frac{1}{T},\ m = \frac{E_A}{R} \text{ und } n = \ln(A).$$

n entspricht dabei dem natürlichen Logarithmus des experimentellen Frequenzfaktors *A* und ist somit definitiv abhängig von der Temperatur *T*. Die Größe von *A* richtet sich nicht nur nach der Erhärtungstemperatur T_2 sondern auch nach der Bezugstemperatur T_1, die die Höhe der im Nenner befindlichen Bezugsgeschwindigkeitskonstante k_1 bestimmt.

$$k = \frac{k_2(T_2)}{k_1(T_1)} \tag{2.81}$$

Sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für die Temperaturen T_1 und T_2 bekannt, so erhält man durch Einsetzen folgende Ausdrücke:

$$y = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right),\ x = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1},\ m = \frac{E_A}{R} \text{ und } n = \ln(A)$$

Aus Gleichung 2.80 erhält man nachstehende Formel:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{2.82}$$

Sind T_2 und T_1 gleich, so sind auch k_2 und k_1 gleich. Daraus folgt:

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_1}\right) = \ln(1) = 0 = \ln(A) - 0 \tag{2.83}$$

Damit Gleichung (2.83) wahr ist, muss ln(*A*)=0 und *A*=1 sein. Daraus folgt die allgemeine Gleichung zur Berechnung des Frequenzfaktors:

$$A = \frac{k_2}{k_1} \cdot e^{\frac{E_A}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} \tag{2.84}$$

Als Bezugstemperatur werden im Allgemeinen 293 K (20 °C) verwendet. Aber auch 263 K (-10 °C) und 273 K (0 °C) findet man mitunter in der Literatur, da davon ausgegangen wird, dass bei diesen Temperaturen die Hydratation zum Stillstand kommt. In diesem Fall wäre k_1=0. Da die Division durch Null nicht definiert ist, würden die Gleichungen 2.81 und 2.84 keine Ergebnisse liefern.

Berechnung der theoretischen Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie beeinflusst die Hydratationsgeschwindigkeit, weil sie temperaturabhängig ist. Sie ist für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante *k* notwendig und

kann analog Abschnitt 4.2.2 ermittelt werden. Dabei muss für k eine sich mit der Hydratation ändernde Eigenschaft eingesetzt werden. Dies kann entweder der Hydratationsgrad α oder eine der Basisgrößen Wärmefreisetzungsrate ΔH, Geschwindigkeit der Wasserbindung w' oder die Festigkeitsentwicklung sein. Diese werden bei mindestens zwei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und in die nach E_A umgestellte Form der Gleichung 2.82 eingesetzt.

$$\ln\{k(T_1)\} - \ln\{k(T_2)\} = \ln\left\{\frac{A_2}{A_1}\right\} - \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{2.85}$$

Durch Umstellen nach E_A erhält man die gewünschte Größe.

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \left[\ln\left\{\frac{k_2(T_2)}{k_1(T_1)}\right\} - \ln\left\{\frac{A_2}{A_1}\right\}\right] \tag{2.86}$$

Das Ergebnis ist allerdings sehr von der Messgenauigkeit abhängig und liefert mit zunehmender Erhärtungszeit kleinere Werte für E_A, die sogar negativ werden können. Dies lässt sich damit erklären, dass die gemessene Größe einem Endwert zustrebt, der unabhängig von der Erhärtungstemperatur als zunächst gleich angenommen wird. Je näher die Hydratationskurve diesem Wert kommt umso niedriger wird ihr Gefälle. Bei hohen Erhärtungstemperaturen erreicht der Hydratationsgrad früher die Nähe des Endwertes als bei niedrigen. Die gemessene Größe ändert sich kaum noch, und der Beschleunigungsfaktor k fällt dadurch unter 1,0. Die Bilder 2.22 und 2.23 veranschaulichen diesen Zusammenhang.

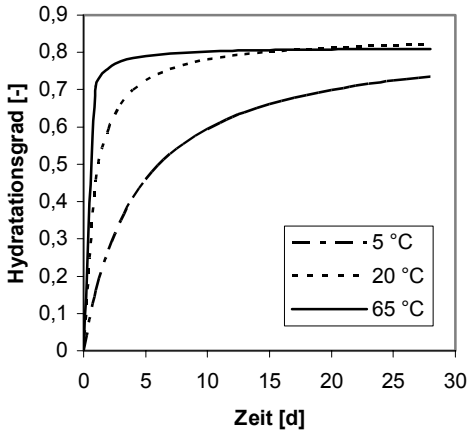


Bild 2.22: Zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades bei verschiedenen Erhärtungstemperaturen

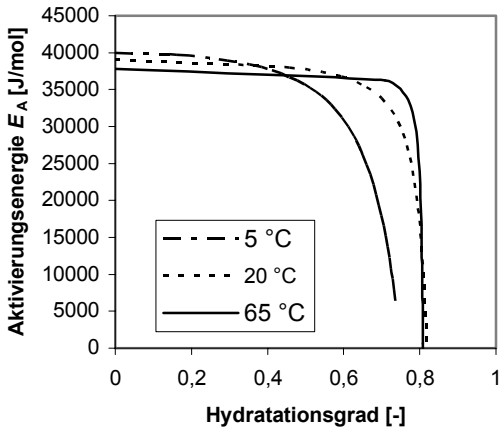


Bild 2.23: Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Hydratationsgrad (Bezugstemperatur -10 °C)

Nach ASTM 1074-87 versucht man diese Zeitkomponente zu berücksichtigen und ermittelt die Aktivierungsenergie durch Festigkeitsuntersuchungen an Betonproben zu verschiedenen Zeiten bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Endfestigkeit und Zeitpunkte der Festigkeitsprüfungen setzt man in Gleichung 2.87 ein und stellt sie den Messwerten gegenüber.

$$f(t) = f_\infty \cdot \frac{k_T \cdot (t - t_0)}{1 + k_T \cdot (t - t_0)} \tag{2.87}$$

mit:

$f(t)$	Druckfestigkeit zum Zeitpunkt t [N/mm²]
f_∞	Enddruckfestigkeit [N/mm²]
t_0	Erstarrungsende [h]
k_T	Geschwindigkeitskonstante

Durch Iteration wird die Geschwindigkeitskonstante k_T solange verändert bis eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Festigkeitsverläufen erreicht wird. k_T kann dann in die aus der *ARRHENIUS*-Gleichung abgeleitete Formel eingesetzt werden:

$$E_A = -R \cdot T \cdot \ln k_T \tag{2.88}$$

Einen anderen Ansatz wählten *KJELLSEN* et al. [36]. Nach ihnen sinkt der Wert von E_A mit zunehmendem Erhärtungsalter. Diese Abnahme soll einer Exponentialfunktion folgen. Ausgehend von der Aktivierungsenergie zum Zeitpunkt t=0 lässt sich dann die Aktivierungsenergie zu jedem späteren Zeitpunkt nach folgender Gleichung näherungsweise ermitteln:

$$E_A = E_A(0) \cdot e^{-\kappa \cdot t} \tag{2.89}$$

Da die Abnahme der Aktivierungsenergie auch von der Erhärtungstemperatur beeinflusst werden soll, berücksichtigen *KJELLSEN* et al. [36] diesen Effekt durch den Parameter κ, der sich wie folgt berechnet:

$$\kappa = 0{,}00017 \cdot \vartheta \tag{2.90}$$

In Bild 2.24 sind diese Zusammenhänge graphisch dargestellt. E_A nimmt demzufolge schneller ab, wenn die Erhärtungstemperatur höher ist.

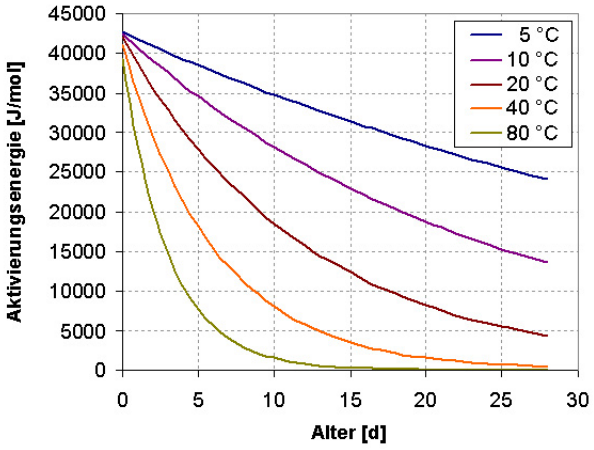


Bild 2.24: Zeitliche Entwicklung der Aktivierungsenergie nach Gleichung 2.88, 2.89 und 2.90

Auch *KIM* et al. [34] haben experimentell die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Erhärtungszeit und –temperatur untersucht; sie kommen aber zu qualitativ anderen Kurvenverläufen (Bild 2.25).

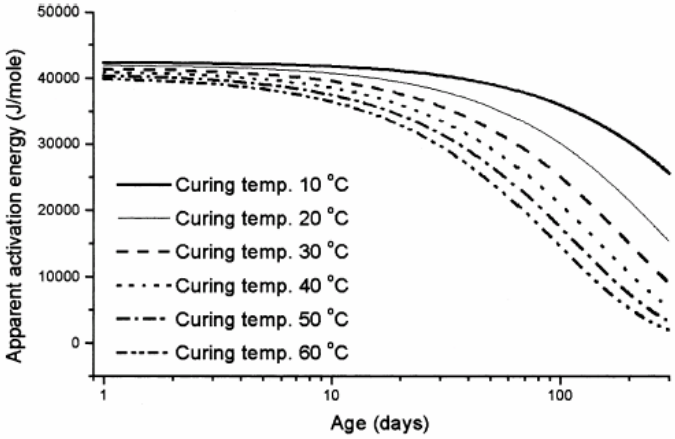


Bild 2.25: Zeitliche Entwicklung der Aktivierungsenergie nach *KIM* et al.[34]

Danach ändert sich die Aktivierungsenergie in den ersten Tagen kaum und nimmt nach dem zehnten Tag deutlich ab. Auch hier ist diese Abnahme stärker ausgeprägt, wenn die Erhärtungstemperatur hoch ist. Es ist allerdings zu vermuten, dass bei Darstellung der Änderung von E_A in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad keine Unterschiede zwischen den Erhärtungstemperaturen mehr auftreten.
Aus den bisherigen Erkenntnissen zur experimentellen Bestimmung der Aktivierungsenergie folgt, dass je nach Zeitpunkt, Temperatur und untersuchter Messgröße die ermittelten Werte variieren können. Angaben aus der Literatur sind deshalb nicht einfach miteinander vergleichbar und Modelle, die auf ihnen beruhen, liefern schlechtere Ergebnisse, wenn sie mit Werten anderer Herkunft „gefüttert“ werden. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie anhand von Versuchen ist relativ aufwendig und von den Versuchsbedingungen abhängig. Sie eignen sich deshalb nicht für ein numerisches Modell, das den Temperatureinfluss auf die Hydratation möglichst vieler unterschiedlicher Zemente beschreiben soll. Es ist deshalb notwendig die Aktivierungsenergie möglichst ohne Experimente rechnerisch zu ermitteln. *POLYANI* löste dieses Problem indem er die Aktivierungsenergie mit der Änderung der Reaktionswärme korrelierte. Dies führte zu folgender Gleichung:

$$E_A = E_{A0} + \varepsilon \cdot \Delta H \tag{2.91}$$

ΔH ist dabei die Enthalpieänderung, ε ein Korrelationsfaktor und E_{A0} das scheinbare Energieniveau des Übergangszustandes. Für die Hydratation der in dieser Arbeit verwendeten Zemente ergaben sich folgende Werte:

$$\varepsilon = 0{,}14$$
$$E_{A0} = 62000 \text{ J/mol.}$$

Die Enthalpieänderung des Zementes lässt sich analog zur Hydratationswärme mittels der Phasenzusammensetzung abschätzen.

Tabelle 2.7: Reaktionsenthalpie der Zementphasen

	Q [J/g]	ΔH [J/mol]
C_3S	517	-117876
C_2S	262	-45064
C_3A	1144	-308880
C_4AF	725	-352350

Aus der *POLYANI*-Gleichung folgt, dass die Aktivierungsenergie von der Phasenzusammensetzung des Zementes abhängt. *JONASSEN* et al. [47] vertreten dem widersprechend die Auffassung, dass für übliche Zemente der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Aktivierungsenergie vernachlässigbar gering ist. Sie berücksichtigen allerdings die Erhärtungstemperatur, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$E_A = 44000 \cdot \left(\frac{30}{10 \cdot \vartheta} \right)^{0,45} \quad J/mol \tag{2.92}$$

E_A steigt dabei mit sinkender Temperatur und fällt mit steigender Temperatur. Einen ähnlichen temperaturabhängigen Ansatz wählten *KIM* et al. [34]. Da sie von einer Abnahme der Aktivierungsenergie mit fortschreitender Erhärtung ausgehen, bezieht sich ihre Formel auf E_A zum Zeitpunkt t=0.

$$E_A(0) = 42830 - 43 \cdot \vartheta \qquad J/mol \tag{2.93}$$

Noch einfacher berechnen *FREIESLEBEN-HANSEN* et al. [17] die Aktivierungsenergie. Sie berücksichtigen einen Temperatureinfluss erst unterhalb von 20 °C. Darüber bleibt die Aktivierungsenergie konstant.

$$\begin{aligned} E_A &= 33500\ J/mol & \vartheta &> 20°C \\ E_A &= 33500 + 1470 \cdot (20 - \vartheta)\ J/mol & \vartheta &\le 20°C \end{aligned} \tag{2.94}$$

Beim Vergleich der *JONASSEN*- mit der *FREIESLEBEN-HANSEN*-Gleichung fällt auf, dass beide sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass es weitere Einflussfaktoren gibt. *SCHINDLER* [61] sieht diese in der Phasenzusammensetzung und dem *Blaine*-Wert und empfiehlt folgende Formel:

$$E_A = 22100 \cdot {x_{C3A}}^{0,30} \cdot {x_{C4AF}}^{0,25} \cdot {A_{Blaine}}^{0,35} \cdot \left[1 - 1,05 \cdot x_{FA} \cdot \left(1 - \frac{x_{CaO,FA}}{0,40} \right) + 0,40 \cdot x_{HÜS} \right] \tag{2.95}$$

mit:

A_{Blaine} *Blaine*-Wert [m²/kg]

Unklar ist allerdings, warum nur der C_3A- und C_4AF-Gehalt für die Berechnung der Aktivierungsenergie bedeutsam ist und der *Blaine*-Wert einbezogen wird, der aus energetischer Sicht keine Rolle spielen dürfte. Der große Vorteil der *SCHINDLER*-Formel ist die Berücksichtigung von Zumahl- bzw. Zusatzstoffen, wie Hüttensand und Flugasche. Allgemein lässt sich aus Gleichung 2.95 eine Verringerung der Aktivierungsenergie mit zunehmendem Flugaschegehalt ableiten; eine Erhöhung des Hüttensandanteils ist dagegen mit einem Ansteigen der Aktivierungsenergie verbunden. Für durchschnittliche Portlandzemente erhält *SCHINDLER* höhere Werte für E_A als *JONASSEN* und *FREIESLEBEN-HANSEN*.
Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Aktivierungsenergie hat *BREUGEL* [13] erarbeitet. Als Stoffparameter berücksichtigt Gleichung 2.96 den C_3S-Gehalt, einen zusätzlichen Term für die Temperaturabhängigkeit sowie die scheinbare Änderung der Aktivierungsenergie mit zunehmendem Hydratationsgrad.

$$E_A = Q_0 \cdot \alpha \cdot e^{-\left[2{,}5 \cdot 10^{-11} \cdot x_{C3S} + 0{,}025 \cdot \vartheta^{1{,}5}\right]} + 33000 \cdot x_{C3S} + 30000 \qquad (2.96)$$

mit:

Q_0 Energiegehalt des C_3S ($Q_0 \approx 76000$ J/mol)

Aus dieser Gleichung folgt, dass die Aktivierungsenergie steigt, wenn mehr C_3S im Bindemittel enthalten ist. Im Umkehrschluss bedeutet das, je C_2S-reicher das Bindemittel ist, umso geringer ist die Aktivierungsenergie. Diese Aussage widerspricht der Erfahrung, dass langsam erhärtende Bindemittel eine höhere Aktivierungsenergie benötigen. Auch das Ansteigen von E_A mit fortschreitender Hydratation, wie in Bild 2.26 dargestellt, deckt sich nicht mit der Beobachtung, dass der Temperatureinfluss mit zunehmender Hydratationsdauer abnimmt.

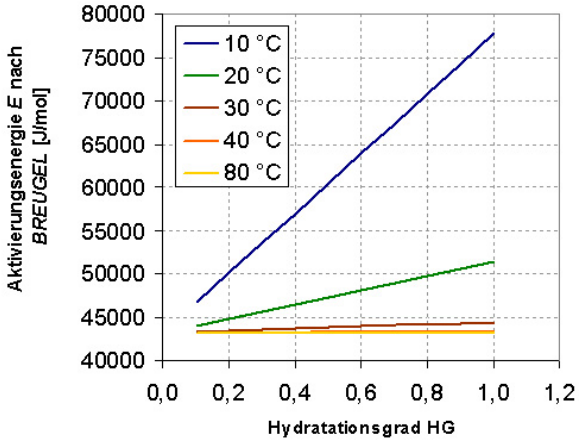


Bild 2.26: Zusammenhang Hydratationsgrad (HG) und Aktivierungsenergie nach *BREUGEL* [13]

Jede der sechs Gleichungen zur Berechnung der Aktivierungsenergie führt zu einem anderen Ergebnis. Von der Wahl einer dieser Gleichungen hängt die Genauigkeit der weiteren

Berechnung des Temperatureinflusses auf die Hydratation ab. Da die *POLYANI*-Formel mit den in dieser Arbeit verwendeten Zementen kalibriert wurde, liefert sie die größte Übereinstimmung mit den eigenen Messwerten, was bei der Wahl weiterer Zemente nicht mehr der Fall sein muss. Alle anderen Formeln führen zu sehr ungenauen Ergebnissen. Es scheint deshalb sinnvoll eine eigene Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsenergie zu entwickeln. Betrachtet man die bereits bekannten Formeln und beachtet, dass E_A die Energieänderung von einem Ausgangsenergieniveau zum Energieniveau eines Übergangszustandes darstellt, kommt man zu dem Schluss, dass die Aktivierungsenergie von der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe abhängen muss. Diese Annahme wird durch die Werte in Tabelle 2.8 gestützt.

Tabelle 2.8: Phasenzusammensetzung und gemessene Aktivierungsenergie für vier verschiedene Zemente

	Aktivierungs-energie [J/mol]	x_{C3S}	x_{C2S}	x_{C3A}	x_{C4AF}
Zement 1	41440	0,717	0,024	0,084	0,097
Zement 2	47907	0,537	0,181	0,076	0,091
Zement 3	50000	0,499	0,212	0,113	0,107
Zement 4	42380	0,678	0,051	0,103	0,100

Stellt man E_A als Funktion der Phasenzusammensetzung des Zementes dar, erhält man folgende einfache Gleichung:

$$E_A = a \cdot x_{C_3S} + b \cdot x_{C_2S} + c \cdot x_{C_3A} + d \cdot x_{C_4AF} \tag{2.97}$$

Das Einsetzen der Werte aus Tabelle 2.8 führt zu einem Gleichungssystem, dass nach Auflösung folgenden Ausdruck liefert:

$$E_A = 48256 \cdot x_{C_3S} + 98956 \cdot x_{C_2S} + 818 \cdot x_{C_3A} + 45321 \cdot x_{C_4AF} \tag{2.98}$$

Damit lässt sich die Aktivierungsenergie abhängig vom Phasenbestand berechnen. Um diese Gleichung auch für Hochofenzemente anwenden zu können, muss ein zusätzlicher Term ergänzt werden, der den Hüttensandgehalt einrechnet. Da nach derzeitigem Kenntnisstand *SCHINDLER* den prozentualen Einfluss des Hüttensandgehaltes auf die Aktivierungsenergie mit ausreichender Genauigkeit berücksichtigt, kann dieser auf Gleichung 2.98 übertragen werden.

$$E_A = 48256 \cdot x_{C_3S} + 98956 \cdot x_{C_2S} + 818 \cdot x_{C_3A} + 45321 \cdot x_{C_4AF} + 57200 \cdot x_{HÜS} \tag{2.99}$$

Die Gleichung 2.99 kann für alle Portlandzemente und Zemente mit Hüttensand verwendet werden. Wenn Flugasche beachtet werden muss, ergaben eigene Versuche [4] keine Übereinstimmung mit der *SCHINDLER*-Formel. Sie kann deshalb vorerst nicht berücksichtigt werden. Der Wert für E_A nach Gleichung 2.99 entspricht der

Aktivierungsenergie zum Zeitpunkt t=0, wie er von *KIM* und *KJELLSEN* angenommen wurde. Die Zeitabhängigkeit, die eigentlich eine Abhängigkeit vom Hydratationsgrad ist und der Einfluss der Temperatur sind noch genauer zu untersuchen, bevor man sie in die Berechnung einbeziehen kann.

EYRING-Gleichung

Die *ARRHENIUS*-Gleichung basiert auf der Stoßtheorie, die ein ungehindertes Kollidieren der Teilchen voraussetzt, was streng genommen nur für Gasreaktionen gilt. Bei Reaktionen zwischen zwei Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit mit einem Feststoff ist diese Voraussetzung nicht erfüllt. Die Anzahl der Zusammenstöße wird in diesen Fällen neben der Temperatur von der Konzentration der Stoffe sowie durch Diffusionsprozesse kontrolliert. Betrachtet man das Problem aus thermodynamischer Sicht, kann dieser Nachteil allerdings aufgehoben werden. *HENRY EYRING* entwickelte auf Basis der Theorie des Übergangzustandes und unter Anwendung der statistischen Thermodynamik eine Gleichung, die die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ermöglicht. Die Theorie des Übergangszustandes besagt, dass vor der Bildung des Reaktionsproduktes ein Übergangskomplex entstehen muss, der eine höhere Enthalpie besitzt als die Summe der Ausgangsstoffe. Diese Enthalpieänderung ΔH_T muss dem System von außen zugeführt werden. Bild 2.27 zeigt schematisch den Energieverlauf einer solchen Reaktion.

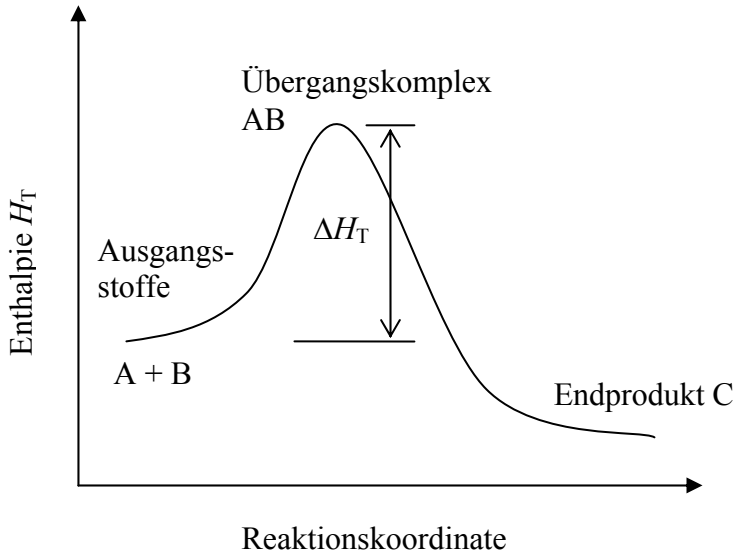


Bild 2.27: Schematischer Verlauf der Enthalpie bei Bildung eines Übergangskomplexes

Weil die Enthalpie eines Stoffes temperaturabhängig ist, verändert sich auch die erforderliche Energie zur Bildung des Übergangskomplexes mit der Temperatur. *EYRING* leitete daraus folgende Gleichungen für die Geschwindigkeitskonstante k ab:

$$\ln k = \ln \frac{k_B \cdot T}{h} - \frac{\Delta H_T + T \cdot \Delta S_T}{R \cdot T} \tag{2.100}$$

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H_T}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_T}{R}} \tag{2.101}$$

mit:

k_B	*Boltzmann*-Konstante ($1{,}381 \cdot 10^{-23}$ J · K^{-1})
h	*Planksche*-Konstante ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J · s)

Die Exponenten lassen sich auch zur freien Reaktionsenthalpie ΔG_T zusammenfassen. Dadurch erhält die Gleichung folgende Form:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_T}{R \cdot T}} \tag{2.102}$$

Vergleicht man Gleichung 2.102 mit der *ARRHENIUS*-Gleichung, so erhält man für den präexponentiellen Faktors A folgenden Ausdruck:

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_T}{R}} \tag{2.103}$$

A ist dabei von der Temperatur T und von der Entropieänderung ΔS_T abhängig. Da die Entropie eines Stoffes ebenfalls temperaturabhängig ist, muss die Entropieänderung bei der Umwandlung der Ausgangsstoffe zum Übergangskomplex auch von der Temperatur abhängen. Es wird somit bestätigt, dass A nicht konstant sein kann. Der weitere Vergleich zwischen *EYRING* und *ARRHENIUS* führt zu folgender Gleichung:

$$e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} = e^{-\frac{\Delta H_T}{R \cdot T}} \tag{2.104}$$

Die Änderung der Reaktionsenthalpie ΔH_T, die zum Erreichen des Übergangskomplexes aufgebracht werden muss, entspricht nach *ARRHENIUS* für Reaktionen ohne Volumen- oder Druckänderung der Aktivierungsenergie E_A. Mit der *EYRING*-Gleichung könnte deshalb die Geschwindigkeitskonstante k für die Zementhydratation bzw. für die Einzelreaktionen der Klinkerphasen berechnet werden. Dazu ist aber die Kenntnis der Enthalpie des Übergangskomplexes erforderlich. Über die Struktur und den Energiegehalt des Übergangskomplexes ist allerdings nichts bekannt. Deshalb ist die *EYRING*-Gleichung zwar hilfreich für das Verständnis aber für eine praktische Anwendung noch ungeeignet. Sie kann bisher nur auf Basis von Versuchen analog zur *ARRHENIUS*-Gleichung verwendet werden.

2.3.3 Einfluss der Temperatur auf das Erstarren

Ein Anstieg der Temperatur bewirkt neben einer schnelleren Erhärtung auch eine Verkürzung der Erstarrungszeit. *PINTO* und *HOVER* [56] untersuchten, ob zur Berechnung der Erstarrungszeit die Reifemethode angewendet werden kann. Dabei stellten sie fest, dass die Änderung der Erstarrungszeit dem *ARRHENIUS*-Gesetz folgt und in Analogie berechnet werden kann. Anstelle der Geschwindigkeitskonstante wird 1/Erstarrungszeit verwendet. Bild 2.28 zeigt die Darstellung dieser Gesetzmäßigkeit. Der Anstieg der Trendgeraden entspricht dem negativen Quotient aus der Aktivierungsenergie E_A und der allgemeinen Gaskonstante R und wird in ASTM C 1074 mit Q bezeichnet.

PINTO und *HOVER* [56] ermittelten in ihren Versuchen einen Anstieg der Geraden von -4978 1/K, der sehr nahe dem in ASTM C 1074 empfohlenen Q-Wert von -5000 1/K für Portlandzement liegt und einer Aktivierungsenergie von 41570 J/mol entspricht. Der präexponentielle Faktor wurde mit 15 bestimmt. Die Zeit für den Erstarrungsbeginn ist durch Umstellung der *ARRHENIUS*-Gleichung nach $t_{setting}$ möglich.

$$\ln \frac{1}{t_{setting}} = 15 - \frac{5000}{T} \qquad (2.105)$$

$$t_{setting} = \frac{1}{e^{\left(15 - \frac{5000}{T}\right)}} \qquad (2.106)$$

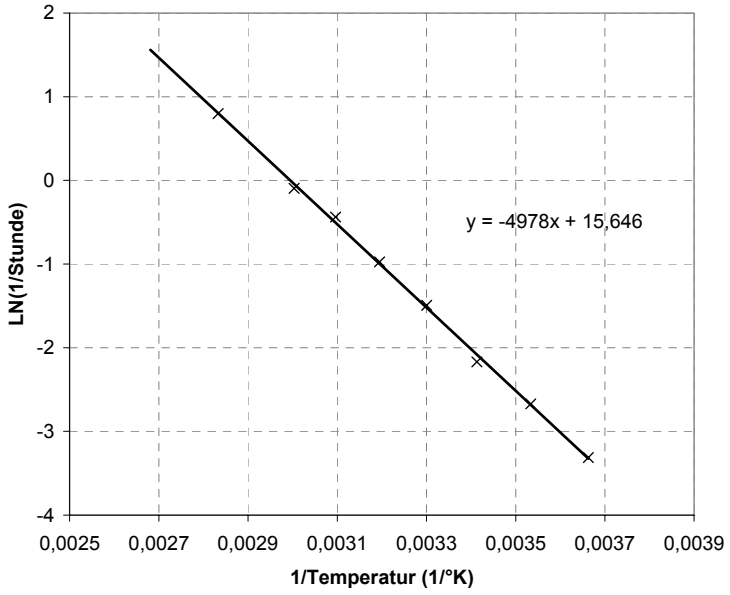


Bild 2.28: Zusammenhang zwischen Erstarrungsbeginn und Temperatur nach *PINTO* et al. [56]

Über die Ermittlung der Erstarrungszeiten bei verschiedenen Temperaturen lässt sich auch die Aktivierungsenergie bzw. der Q-Wert bestimmen. Werden andere Zemente und Bindemittelgemische als von *PINTO* und *HOVER* verwendetet, erhält man Q-Werte, die von -5000 1/K abweichen. Diese Tatsache ist bei der Gleichung 2.106 zu beachten.

Einen anderen Ansatz zur Bestimmung der Erstarrungszeit in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt *SCHINDLER* [60]. Er kommt zu dem Schluss, dass sich am Ende der Ruhephase zum Zeitpunkt des Erstarrens eine geringe Menge CSH-Phasen gebildet hat und somit ein spezifischer Hydratationsgrad vorliegt. Bild 2.29 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

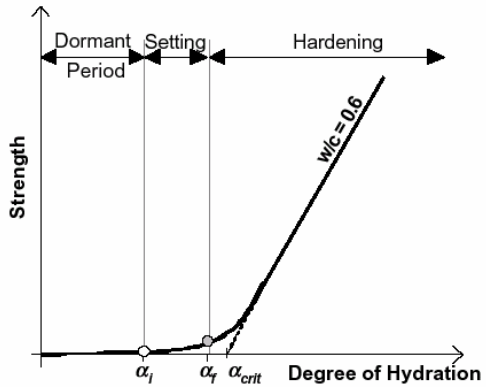


Bild 2.29: Schematische Darstellung des Hydratationsverlaufes nach *SCHINDLER* [60]

Die Erstarrungszeit wird üblicherweise über die Eindringtiefe der Vicat-Nadel bestimmt, d.h. es wird gemessen, wann der Mörtel eine definierte Steifigkeit aufweist. Diese Steifigkeit ist abhängig von der Verzahnung der CSH-Phasen bzw. dem Abstand der Zementpartikel. Je größer der Wasser-Zement-Wert ist, umso länger müssen die CSH-Phasen wachsen damit die gleiche Steifigkeit erreicht wird. Hydratationsgrad und Längenwachstum der CSH-Phasen sind proportional. Daraus folgt, dass der spezifische Hydratationsgrad zum Zeitpunkt des Erstarrens vom Wasser-Zement-Wert abhängt. *SCHINDLER* gibt dazu folgende Gleichungen an.

Erstarrungsbeginn: $\alpha_{inital} = 0{,}14 \cdot w/c$ (2.107)

Erstarrungsende: $\alpha_{final} = 0{,}26 \cdot w/c$ (2.108)

Die Korrelation wurde mit Erstarrungszeiten nach ASTM C 403 vorgenommen. Für Erstarrungszeiten nach DIN EN 196 würden sich etwas andere Werte ergeben, weil sich die Prüfverfahren unterscheiden.
Hat man eine Funktion, die die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades beschreibt, so lässt sich damit die Erstarrungszeit berechnen. *SCHINDLER* nutzt dazu die Gleichung von *FREIESLEBN-HANSEN* et al. [55]:

$$\alpha(t) = \alpha_U \cdot e^{\left(-\left[\frac{\tau}{t_e}\right]^{\beta}\right)} \tag{2.109}$$

mit:

$\alpha(t)$	Hydratationsgrad zum Zeitpunkt t
α_U	maximal möglicher Hydratationsgrad
τ	Zeitparameter der Hydratation
t_e	äquivalentes Betonalter
β	Formbeiwert der Hydratationskurve (berücksichtigt Zementzusammensetzung und w/z-Wert)

Zeitparameter und Formbeiwert müssen experimentell bestimmt werden. Der Temperatureinfluss wird durch das äquivalente Betonalter berücksichtigt, das durch Umstellung der *ARRHENIUS*-Reifeformel berechnet werden kann. Es gilt:

$$t_e = \sum_0^t e^{-\frac{E_A}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} \cdot \Delta t \tag{2.110}$$

Setzt man Gleichung 2.107 und 2.108 in 2.109 ein, so erhält man:

$$\text{Erstarrungsbeginn: } t_{initial} = \tau \cdot \left(-\ln\left[\frac{0{,}14 \cdot w/c}{\alpha_u}\right]\right)^{-\frac{1}{\beta}} \tag{2.111}$$

$$\text{Erstarrungsende: } t_{final} = \tau \cdot \left(-\ln\left[\frac{0{,}26 \cdot w/c}{\alpha_u}\right]\right)^{-\frac{1}{\beta}} \tag{2.112}$$

t_{initial} und t_{final} entsprechen dem äquivalenten Betonalter zum Zeitpunkt des Beginns und Endes der Erstarrung. Sie müssen durch Einsetzen in Gleichung 2.110 und Umstellen nach Σt noch in reale Zeit umgerechnet werden. Unter der Annahme, dass die Temperatur bis zum Erstarren konstant ist, hat die Funktion für die Berechnung des Erstarrungsbeginns folgende Form:

$$t = \frac{t_e}{e^{-\frac{E_A}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}} \tag{2.113}$$

Anstatt Gleichung 2.109 kann grundsätzlich auch jedes andere Modell zur Beschreibung des Hydratationsverlaufes verwendet werden, wenn es die Ruhe- und Beschleunigungsphase der Hydratation hinreichend genau berücksichtigt.

2.4 Konzepte der Nachbehandlung

Unter der Nachbehandlung versteht man die Gesamtheit aller Maßnahmen, die geeignet sind, ein frühzeitiges Austrocknen der Betonoberfläche während der Hydratation zu vermeiden. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten der Nachbehandlung:

- feuchtigkeitshaltende Maßnahmen,
- wasserzuführende Maßnahmen.

Nach *KERN* [32] sind beide Maßnahmen bei sorgfältiger Durchführung in ihrer Wirksamkeit gleichwertig. Andere Autoren [46, 52] vertreten die Ansicht, dass besonders bei hochfesten Betonen eine Unterwasserlagerung vorzuziehen ist, da sich dadurch das Wasserangebot erhöht und Schwindspannungen infolge von Selbstaustrocknung verringert werden. Die Nachbehandlung verhindert die Austrocknung der Betonrandzone. Unter der Randzone versteht man nach *STARK* et al. [64] die Betonschicht, die relevant für die Karbonatisierung ist. Die Karbonatisierungstiefe hängt wiederum von der Betonzusammensetzung, den Umweltbedingungen und der Nachbehandlung ab. Eine eindeutige Randzonendicke kann deshalb nicht definiert werden.
Setzt man Betonzusammensetzung und Umweltbedingungen als gegeben bzw. nicht beeinflussbar voraus, so kann man die Randzone auch als diejenige Schicht unterhalb der Betonoberfläche verstehen, die bei fehlender Nachbehandlung in ihren Gefügeeigenschaften gestört wird. Nach *STARK* et al. [64] sind ab einer Tiefe von 40 mm auch bei fehlender Nachbehandlung keine trocknungsbedingten Gefügeänderungen mehr zu beobachten. *KERN* [32] stellte bei Proben fest, die einen Tag nachbehandelt wurden und dann im Laborklima austrocknen konnte, dass sich ab einer Tiefe von 20 mm der Hydratationsgrad nicht mehr ändert.
Die Vorhersage der Wirkung der Austrocknung auf die Hydratation in der Randzone ist auf Grund der zahlreichen und sich zum Teil gegenseitig beeinflussenden Parameter schwierig und derzeit nur in stark abstrahierter Form möglich. Bild 2.30 zeigt z.B., in welcher Weise die verdunstete Wassermenge bei fehlender Nachbehandlung von Luft- und Betontemperatur, relativer Luftfeuchtigkeit der Umgebung und Windgeschwindigkeit abhängt. Dabei wird von stationären Randbedingungen ausgegangen. Die kontinuierliche Verringerung des Feuchtegehaltes in der Randzone und der zunehmende Einfluss von Transportprozessen innerhalb des Betongefüges werden dabei nicht berücksichtigt. Gleichzeitig wird im Bild 2.30 deutlich, in welcher Größenordnung Wasser bei fehlendem Verdunstungsschutz an die Umgebung abgegeben werden kann. Dieses Wasser steht für die Reaktion mit dem Zement nicht mehr zur Verfügung. Das Volumen, das von dem verdunsteten Wasser im Gefüge eingenommen wurde, wird mit Luft gefüllt und bleibt als Porenraum erhalten, da sich Reaktionsprodukte nur im flüssigen Medium bilden können. Ergebnis ist eine höhere Porosität sowie geringere Dichtigkeit und Festigkeit in der betroffenen Betonschicht. Der Einfluss auf die Festigkeit des gesamten Bauteils hängt vom Verhältnis des Bauteilvolumens zur Oberfläche ab und ist im Allgemeinen nicht groß.

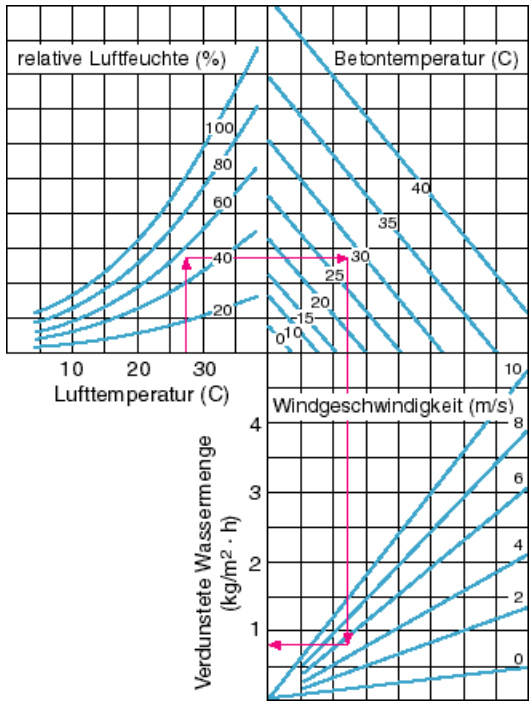


Bild 2.30: Schematischer Zusammenhang zwischen Umgebungsbedingungen und Betonaustrocknung [32]

Wichtiger ist der Einfluss der Nachbehandlung auf die Dichtigkeit der Randzone. Sie ist Voraussetzung für die Dauerhaftigkeit des Betons, da die meisten betonzerstörenden chemischen und physikalischen Einwirkungen mit dem Eindringen von Gasen oder wässrigen Lösungen über die Betonoberfläche verbunden sind.

Zu Beginn der Hydratation liegen feste und flüssige Ausgangsstoffe nebeneinander vor. Mit dem Fortschreiten der Reaktion wird das Anmachwasser in festen Reaktionsprodukten gebunden, die weitestgehend das Volumen ihrer Ausgangsstoffe einnehmen. Je mehr Reaktionsprodukte gebildet werden, umso dichter wird das Gefüge. Hat es eine hohe Dichtigkeit, setzt es nicht nur eindringenden Medien einen hohen Widerstand entgegen, sondern behindert auch den Transport von Kapillarporenwasser nach außen. Dieser Widerstand ist am Anfang der Hydratation am geringsten. Die Nachbehandlung sollte deshalb möglichst früh beginnen; spätestens, wenn der Beton beginnt Kapillarporenwasser an seine Umgebung abzugeben. Der „Start“ der Austrocknung ist mit dem optischen Wechsel an der Betonoberfläche von feucht zu mattfeucht verbunden. *HUBER* [27] schlägt in diesem Zusammenhang den Nachweis mit Lackmuspapier vor. Danach hat die Trocknung der Betonrandzone begonnen, wenn gefaltetes Lackmuspapier kein Wasser mehr ansaugt.

Während die Notwendigkeit der Nachbehandlung und ihr frühestmöglicher Beginn unstrittig sind, besteht über ihre Dauer oft Dissens. Grundsätzlich wäre eine Nachbehandlung bis zum Ende der Hydratation wünschenswert, weil dabei die Randzone die gleichen Gefügeeigenschaften wie der Betonkern ausbilden kann. Dieses Ideal steht aber im Widerspruch zu einem möglichst ökonomischen Bauablauf und ist aus wissenschaftlicher Sicht auch nicht erforderlich. Es genügt, wenn die Betonrandzone innerhalb der geforderten Nutzungszeit einen ausreichend hohen Widerstand gegenüber Einwirkungen der Umgebung besitzt. Aus

diesem Grund sollten nach *HILSDORF* et al. [25] zur Ermittlung der Mindestnachbehandlungsdauer folgende Parameter herangezogen werden:

- Umgebungsbedingungen des Bauteils während der Nutzung,
- Umgebungsbedingungen während und nach der Nachbehandlung, die den Hydratationsverlauf beeinflussen können,
- Betontemperatur während der Erhärtung,
- Nachbehandlungsempfindlichkeit der Betonzusammensetzung (w/z-Wert, Zementeigenschaften, Zusatzstoffe und –mittel).

In einem umfangreichen Versuchsprogramm untersuchten *HILSDORF* et al. [25] den Einfluss dieser Parameter bei unterschiedlicher Dauer der Nachbehandlung auf die dauerhaftigkeitsrelevanten Eigenschaften in der Betonrandzone. Aus den Ergebnissen entwickelten sie folgende vier Kriterien zur Bestimmung der Mindestnachbehandlungsdauer:

- **C-Konzept** (Karbonatisierungsfortschritt): Es wird so lange nachbehandelt, wie notwendig ist, damit der Beton nach 28 Tagen einen ausreichend hohen Karbonatisierungswiderstand über eine Nutzungsdauer von mindestens 50 Jahren aufweist.
- **P-Konzept** (Permeabilität): Die Nachbehandlung erfolgt so lange, bis die Betonoberfläche einen definierten Permeabilitätswiderstand hat.
- **M-Konzept** (Reife oder Hydratationsgrad): Die Dauer der Nachbehandlung richtet sich nach dem Erreichen einer bestimmten Reife oder eines bestimmten Hydratationsgrades.
- **R-Konzept** (Druckfestigkeit): Das Erreichen einer bestimmten Druckfestigkeit (**R1**) oder eines bestimmten Prozentsatzes der 28-Tage-Festigkeit (**R2**) dienen als Maß zur Bestimmung der Mindestnachbehandlungsdauer.

Die Konzepte C, P und R1 lehnen sich sehr stark an den Performancegedanken an, der beinhaltet, dass sich die Nachbehandlungsdauer nach den geforderten Eigenschaften des Betons richtet. Die Leistungsfähigkeit des Betons wird dabei von der Rezeptur und Nachbehandlung gleichermaßen bestimmt. Im Gegensatz dazu setzen die Konzepte M und R2 voraus, dass die Leistungsfähigkeit der Betone allein von ihrer Zusammensetzung definiert wird und die Nachbehandlung nur die Aufgabe hat, dass diese projektierten Eigenschaften tatsächlich erreicht werden. Dieser Unterschied wird auch deutlich, wenn man die in Tabelle 2.9 enthaltenen Mindestnachbehandlungsdauern vergleicht. Die Werte für das M- und R2-Konzept wurden für Betone mit einem Wasser-Zement-Wert von 0,60 ermittelt. Eine Differenzierung des Einflusses des w/z-Wertes für beide Konzepte erfolgte nicht. Die Nachbehandlungsdauer nach dem P-Konzept wurde für einen Penetrationswiderstand berechnet, der höher war, als er zur Vermeidung einer zu starken Karbonatisierung erforderlich gewesen wäre. Aus diesem Grund ist die Dauer nach dem P-Konzept etwas höher als nach dem C-Konzept. Für das M-Konzept wurde das Erreichen eines Hydratationsgrades von 75 % angesetzt.

Tabelle 2.9: Übersicht der Mindestnachbehandlungsdauern nach *HILSDORF* et al. [25] berechnet nach verschiedenen Nachbehandlungskriterien für 20 °C

Konzept	w/z-Wert	Mindestnachbehandlungsdauern für verschiedene Zemente				
		CEM I		CEM II-S	CEM III/A	CEM III/B
		42,5 R	32,5 R	32,5 R	42,5 N	32,5 N
C-Konzept	0,40	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,5	2,0
	0,50	< 1,0	< 1,0	< 1,0	2,0	3,0
	0,60	< 1,0	1,0	1,5	3,0	5,5
P-Konzept	0,40	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0
	0,50	1,5	3,0	3,0	3,0	5,0
	0,60	2,0	5,5	5,5	5,5	9,0
M-Konzept	-	2,2	5,2	5,2	3,7	8,0
R1-Konzept	0,40	1,5	2,0	3,0	2,0	4,0
	0,50	3,0	3,5	4,0	3,5	5,0
	0,60	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
R2-Konzept	-	2,0	4,0	4,0	3,0	7,0

Die von *HILSDORF* et al. [25] durchgeführten Untersuchungen dienten als Grundlage für die Entwicklung des aktuellen europäischen Nachbehandlungskonzeptes, das mit der DIN 1045-3:2001-07 in die nationale Anwendung überführt wurde. Man orientierte sich dabei am M- bzw. R2-Konzept. Als Kriterium für die erforderliche Nachbehandlungsdauer wurde das Erreichen von mindestens 40 % der mittleren Festigkeit oder 50 % der charakteristischen Betonfestigkeit für alle Expositionsklassen außer X0, XC1 und XM definiert. Tabelle 2.10 zeigt die Mindestwerte der Nachbehandlung in Abhängigkeit von der Erhärtungstemperatur und der Festigkeitsentwicklung der Betone.

Tabelle 2.10: Mindestdauer der Nachbehandlung für alle Expositionsklassen außer X0, XC1 und XM nach DIN 1045-3:2001-07

Mindestdauer der Nachbehandlung in Tagen				
Betonoberflächentemperatur in °C	**Festigkeitsentwicklung des Betons** $r = \frac{f_{cm,2d}}{f_{cm,28d}}$			
	$r \geq 0{,}50$	$r \geq 0{,}50$	$r \geq 0{,}50$	$r < 0{,}15$
$\vartheta \geq 25$	**1**	**2**	**2**	**3**
$\vartheta \geq 15$	**1**	**2**	**4**	**5**
$\vartheta \geq 10$	**2**	**4**	**7**	**10**
$\vartheta \geq 5$	**3**	**6**	**10**	**15**

Die Nachbehandlungsdauer bei Erhärtungstemperaturen oberhalb von 25 °C kann mittels der Reife berechnet werden. Im nächsten Schritt der europäischen Normung sollte der Performancegedanke stärker berücksichtigt werden. Der gegenwärtige Entwicklungsstand der DIN prEN 13670 unterscheidet zwischen vier Nachbehandlungsklassen nach denen sich der zu erreichende Prozentsatz der Druckfestigkeit richtet.

2.5 Austrocknung und Wassertransport

2.5.1 Physikalische Grundlagen

Sättigungsdampfdruck und relative Luftfeuchtigkeit

Zahlreiche Prozesse während der Zementhydratation und Austrocknung von Beton sind direkt abhängig von der relativen Feuchte der umgebenden Luft. Die Kenntnis und Beschreibung dieser Größe ist deshalb notwendig, weil man damit den Einfluss der Austrocknung auf die Hydratation versteht.
Definiert ist die relative Luftfeuchtigkeit als das Verhältnis der Menge Wasserdampf, die sich momentan in der Luft befindet und der Menge Wasserdampf, die die Luft unter den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen maximal aufnehmen kann. Beträgt dieses Verhältnis 1,0, wechseln die überschüssigen Teile des Wassers von der gasförmigen in die flüssige Phase; das Wasser kondensiert.
Die relative Luftfeuchte lässt sich mit folgenden Gleichungen berechnen:

$$\varphi = \frac{p_w}{p_s} \quad \text{oder} \quad \varphi = \frac{s}{S} \tag{2.114}$$

mit:

φ	relative Luftfeuchte
p_w	momentaner Wasserdampfpartialdruck [Pa]
p_s	Wasserdampfpartialsättigungsdruck [Pa]
s	momentane Feuchte
S	Sättigungsfeuchte

Für die Berechnung der momentanen Feuchte ergibt sich:

$$s = \frac{m_w}{m_L} = \frac{\frac{M_w}{M_L} \cdot p_w}{p_L - \left(1 - \frac{M_w}{M_L}\right) \cdot p_w} \approx \frac{0{,}622 \cdot p_w}{p_L - 0{,}378 \cdot p_w} \tag{2.115}$$

mit:

m_w	Masse des in der Luft enthalten Wassers [g]
m_L	Masse der trockenen Luft [g]
M_W	molare Masse des Wassers [g/mol]
M_L	molare Masse der trockenen Luft [g/mol]
p_L	Luftdruck [Pa]

Die Sättigungsfeuchte lässt sich mit dem Sättigungswasserdampfdruck p_S analog ermitteln:

$$S = \frac{0{,}622 \cdot p_S}{p_L - 0{,}378 \cdot p_S} \tag{2.116}$$

Unter Annahme, dass es sich bei Wasserdampf um ein ideales Gas handelt, kann man die Gasdruckänderung in Abhängigkeit von der Temperatur unter Verwendung der vereinfachten *CLAUSIUS/CLAPEYRON*-Gleichung [47] beschreiben:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{T,V}}{R \cdot T^2} \tag{2.117}$$

Da beim Übergang von der flüssigen Phase in die gasförmige Phase Wärme aufgenommen bzw. im umgekehrten Fall abgegeben wird, ändert sich die Enthalpie. Diese Enthalpieänderung ($\Delta H_{T,V}$) lässt sich thermodynamisch berechnen (Abschnitt 2.5.1.2). Ist der Wasserdampfpartialdruck p_1 für eine bestimmte Bezugstemperatur T_1 bekannt, kann der Wasserdampfpartialsättigungsdruck für jede beliebige Temperatur durch Integration der Gleichung 2.117 ermittelt werden:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{T,V}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \tag{2.118}$$

Unter Beachung der in der Physik geltenden Bezugstemperatur 298 K (25 °C) ergibt sich nach Umformung aus Gleichung 2.118 für p_2:

$$p_{T,S} = p_{298} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{T,V}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)} \tag{2.119}$$

Für 25 °C beträgt der Wasserdampfpartialdruck bei Normalluftdruck:

p_{298}=3167 Pa =0,03167 bar

Aus den Gleichungen 2.117 und 2.119 wird die Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfpartialsättigungsdruckes deutlich. Er muss deshalb für jede Temperatur neu berechnet werden. In der Baupraxis hat sich die thermodynamische Berechnung des Wasserdampfpartialdruckes als zu aufwendig erwiesen. Deshalb werden empirische Gleichungen verwendet, die innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches ausreichend genaue Ergebnisse liefern. Folgende Formeln aus der DIN 4108 sind in der Bauphysik gebräuchlich:

$$0 \ldots 30°C \qquad p_S = 288{,}68 \cdot \left(1{,}098 + \frac{\vartheta}{100°C} \right)^{8{,}02} \qquad \text{[Pa]} \tag{2.120}$$

$$-20 \ldots 0°C \qquad p_S = 4{,}689 \cdot \left(1{,}486 + \frac{\vartheta}{100°C} \right)^{12{,}3} \qquad \text{[Pa]} \tag{2.121}$$

Um auch Werte außerhalb des Temperaturbereiches der DIN zu erhalten, werden von *MAGNUS* [47] und *KÜNZEL* [39] nahezu übereinstimmende Formeln empfohlen:

$$p_S = 611{,}213 \cdot e^{\left(\frac{17{,}5043 \cdot \vartheta}{241{,}2+\vartheta}\right)} \quad [\text{Pa}] \qquad (2.122)$$

$$p_S = 611 \cdot e^{\left(\frac{17{,}08 \cdot \vartheta}{234{,}18+\vartheta}\right)} \quad [\text{Pa}] \qquad (2.123)$$

Da die Berechnungen zu ähnlichen Ergebnissen führen, wird im weiteren Verlauf der Arbeit nur noch Gleichung 2.123 verwendet.
Eine besondere Herausforderung stellt die Bestimmung der relativen Luftfeuchte in porösen Materialien dar. Nach der Theorie von *KELVIN/THOMSON* tritt über Wassermenisken in sehr feinen Kapillaren eine Dampfdruckerniedrigung auf. Dadurch kondensiert Wasser bereits unterhalb des Sättigungspunktes. Diese Erscheinung kommt in der folgenden Gleichung zum Ausdruck:

$$\varphi = \frac{p_r}{p_\infty} = e^{\left[-\frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\Theta}{r_K \cdot \rho_W \cdot R_D \cdot T}\right]} \qquad (2.124)$$

mit:

p_r	Wasserdampfpartialdruck über dem Meniskus mit dem Radius r [Pa]
p_∞	Wasserdampfpartialdruck über einer ebenen Wasserfläche [Pa]
ρ_W	Dichte des Wassers [≈999 kg/m³]
σ	Oberflächenspannung des Wassers [N/m]
R_D	spezifische Gaskonstante [461,5 J/(kg·K)]
r_K	Kapillarradius [m]
θ	Randwinkel [≈141,3°]

Der in Gleichung 2.124 enthaltene Zusammenhang ist in Bild 2.31 graphisch dargestellt.

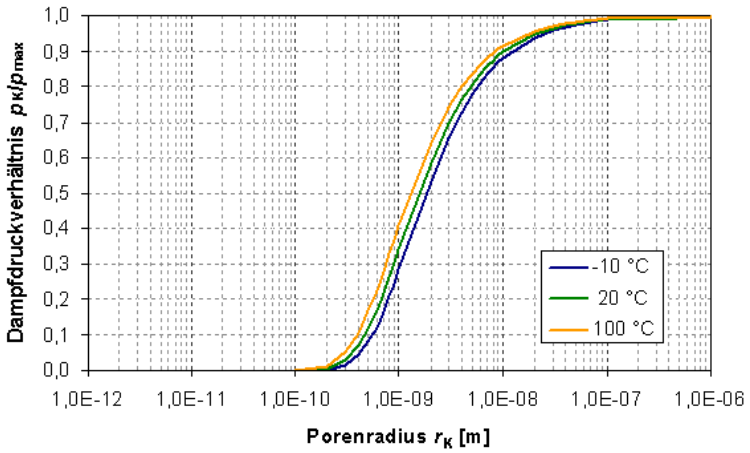


Bild 2.31: Verhältnis des Wasserdampfsättigungsdruckes in Abhängigkeit vom Porenradius

Die Kapillarkondensation nach Gleichung 2.124 liefert für Porenradien bis 100 nm Wasserdampfsättigung unterhalb von φ=1,0. Im Beton liegen, wie in den meisten porösen Materialien, gleichzeitig unterschiedliche Porengrößen gleichzeitig vor. Anzahl, Größe und Form der Poren können je nach Zusammensetzung und Erhärtungsverlauf stark variieren.

Ob und wie groß der Effekt der Kapillarkondensation ist, hängt demnach vom momentanen Gefüge des jeweiligen Betons ab. Es ist zu vermuten, dass ein nennenswerter Einfluss nur bei Porenradien kleiner als 10 nm messbar ist. Übliche Betone weisen, selbst wenn sie einen sehr hohen Hydratationsgrad erreichen, nur minimale Porenvolumina in diesem Bereich auf. Einen weiteren, wenn auch geringeren, Einfluss auf die relative Luftfeuchte im Beton, hat die Dampfdruckerniedrigung infolge gelöster Salze, die sich im Porenwasser des Betone befinden. Dabei handelt es sich vor allem um Alkali- und Erdalkalihydroxide (verantwortlich für den pH-Wert). Rechnerisch lässt sich die Dampfdruckerniedrigung mit folgender Gleichung ermitteln:

$$p_L = x_{Lm} \cdot p_{Lm} \tag{2.125}$$

mit:

x_{Lm}	Molenbruch $x_{Lm} = n_{Lm} / \left(n_{Lm} + n_{Stoff}\right)$
p_{L}	Wasserdampfpartialdruck über der Lösung [Pa]
p_{Lm}	Wasserdampfpartialdruck über deionisiertem Wasser [Pa]

Für eine gesättigte Calciumhydroxidlösung ergibt sich daraus bei 20 °C ein Wasserdampfpartialsättigungsdruck von 2337,5 Pa. Damit ist er 0,5 Pa geringer als bei reinem Wasser.

Verdunstung

Mit Beginn der Austrocknung wird an der Betonoberfläche Wasser an die Umgebung abgegeben. Solange die Kapillarporen in der Randzone mit Wasser gefüllt sind, läuft dieser Prozess gleichzeitig mit dem Übergang des Wassers vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand ab. Dieser Vorgang wird als Verdunsten bezeichnet und hat seine Ursache in der Unterschreitung des Wasserdampfsättigungsdruckes über der Oberfläche. Die Verdunstung ist die maßgebende Größe für den Wasserentzug während der Hydratation.
Ihre Bestimmung ist allerdings aufwendig und sehr kompliziert, weil sie von vielen Parametern abhängig ist. Meist wird die Verdunstung deshalb nicht gemessen, sondern durch mathematische Modelle mit einer Nährung geschätzt. Die daraus resultierende Verdunstung pro Zeiteinheit (Verdunstungsgeschwindigkeit) bezeichnet man als Verdunstungsrate. Sie kann nach folgendem Ansatz aus der Bauphysik [45] in Abhängigkeit von der Wasserdampfdruckdifferenz oder Wasserkonzentrationsdifferenz berechnet werden:

$$\dot{w}_V = \beta' \cdot \Delta p = \beta \cdot \Delta c \tag{2.126}$$

mit:

$\dot{w}_V$	Verdunstungsrate [kg/(m²·h)]
Δp	Wasserdampfdruckdifferenz [Pa]
Δc	Konzentrationsdifferenz [kg/m³]
β	Wasserdampfübergangskoeffizient [m/h]

turbulente Strömung : $\beta = 22 \cdot \frac{v_{Wind}^{0,81}}{l^{0,19}}$

laminare Strömung : $\beta = 13 \cdot \frac{v_{Wind}^{0,5}}{l^{0,5}}$

β	Wasserdampfübergangskoeffizient [kg/(m²·h·P)]
l	Länge des Bauteils in Strömungsrichtung [m]
v_{Wind}	Windgeschwindigkeit [m/s]

Beim Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand muss Energie zugeführt werden, die der Überwindung der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen in der Flüssigkeit dient und weitestgehend im Gas als innere Energie U erhalten bleibt, wenn sie nicht für die Verschiebearbeit $p \cdot V$ verbraucht wird. Aus den Zustandsgrößen U, p und V ergibt sich die Enthalpie H:

$$H = U + p \cdot V \,. \tag{2.127}$$

Ändern sich die Zustandsgrößen, ändert sich auch die Enthalpie. Da die Verdunstung an Bauteiloberflächen isobar verläuft, kann die Enthalpieänderung mithilfe folgender Gleichung berechnet werden:

$$\Delta H_V = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta Q_V \tag{2.128}$$

Die Änderung der Enthalpie erfolgt durch Wärmeaufnahme und wird als ΔQ_V gekennzeichnet. Diese Wärme wird in der Regel der Umgebung entzogen, was zu einer Absenkung der Umgebungstemperatur führt. Findet die Verdunstung während der Hydratation von Zement statt, wird die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Die aufgenommene Verdunstungswärme und damit die der Umgebung entzogene Energie kann durch die *CLAUSIUS-CLAPEYRON*-Gleichung (2.117) berechnet werden. Setzt man ΔQ_V und die Volumenzunahme beim Verdampfen ein, so erhält man:

$$\Delta Q_V = T \cdot \Delta V \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \tag{2.129}$$

dp/dϑ gewinnt man aus der Abhängigkeit des Wasserdampfsättigungsdruckes von der Temperatur und ΔV aus den unterschiedlichen Molvolumen von Wasser (0,0187 l/mol) und Wasserdampf (30,114 l/mol). Die molare Verdampfungsenthalpie (in J/mol) kann durch Division mit der molaren Masse von Wasser (18 g/mol) in die Verdunstungswärme (J/g) umgerechnet werden. Für baupraktische Belange ist es meist ausreichend, wenn die Verdunstungswärme mit folgender empirischer Formel berechnet wird:

$$Q_V = 2779{,}7 - 0{,}0516 \cdot \vartheta - 3{,}6176 \cdot \vartheta^2 \qquad J/g \tag{2.130}$$

Die der Umgebung entzogene Verdunstungswärme ist abhängig von der Menge des verdunsteten Wassers und der Temperatur. Je höher die Temperatur ist, bei der die Verdunstung abläuft, umso niedriger ist die benötigte Wärmeenergie.

Feuchtetransport

In der Bauphysik wird die in einem Baustoff enthaltene Wassermenge (Feuchte) entweder als massebezogener Wassergehalt u_m oder als volumenbezogenes Wasser u_v angegeben. Durch die Austrocknung nimmt der Gehalt an Wasser im Baustoff ab. Dabei wird die Austrocknungsgeschwindigkeit zunächst von der Verdunstungsrate an der Bauteiloberfläche bestimmt. Der weitere Verlauf der Austrocknung ist vom Feuchtetransport aus dem Inneren des Bauteils abhängig. Dabei sind aus baupraktischer Sicht zwei Feuchtetransportmechanismen relevant; die Wasserdampfdiffusion und der Flüssigkeitstransport durch Kapillarkräfte.
Diffusionsvorgänge folgen dem 1. *FICK*'schen Gesetz

$$\dot{m} = -\frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \tag{2.131}$$

und hängen vom Partialdruckgefälle Δp ab. Der Diffusionswiderstand D ist ein Maß für die Durchlässigkeit eines Mediums gegenüber einer bestimmten Art von Molekülen, z.B. Luft gegenüber Wasserdampf ($D_{H2O,293}$=0,095 m²/h). Er ist von der Geschwindigkeit der diffundierenden Teilchen und damit von der Temperatur abhängig. Diese Temperaturabhängigkeit kann mithilfe der *ARRHENIUS*-Gleichung beschrieben werden:

$$D_{T_2} = D_{T_1} \cdot e^{\left(-\frac{E_D}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right)} \tag{2.132}$$

Die Aktivierungsenergie E_D für die Wasserdampfdiffusion beträgt ca. 5000 J/mol. Daraus folgt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temperatur zunimmt. Der Diffusionswiderstand in Luft kann durch den Diffusionsleitkoeffizienten δ berücksichtigt werden, wenn ein Wasserdampfgefälle als Ursache der Diffusion vorliegt:

$$\delta = \frac{D}{R \cdot T} \tag{2.133}$$

Da Baustoffe gegenüber ruhender Luft eine geringere Diffundierbarkeit aufweisen, kann nach einem Vorschlag von *KRISCHER* [45] der Diffusionsleitkoeffizient durch die Diffusionswiderstandszahl μ abgemindert werden. Aus Gleichung 2.131 wird dann folgender Ausdruck:

$$\dot{m} = \frac{\delta}{\mu} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \tag{2.134}$$

Die Diffusionswiderstandszahl ist eine dimensionslose Materialkonstante und gibt an, wievielmal kleiner der Massenstrom bei der Diffusion durch das Baustoffgefüge gegenüber der Diffusion in ruhender Luft ist. Sie hängt vom Porensystem und der Wassersättigung des Baustoffes ab (Bild 2.32).

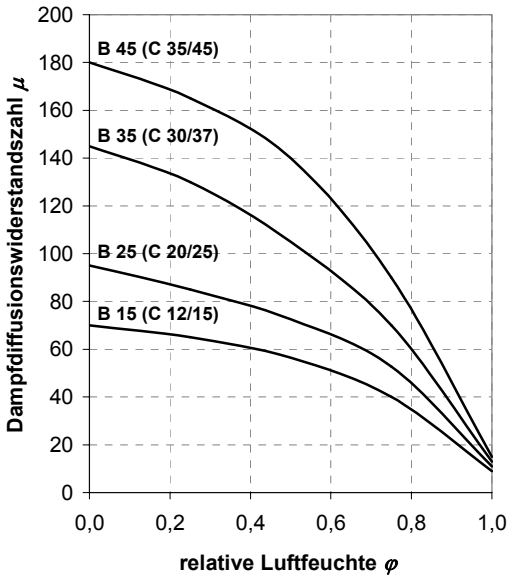


Bild 2.32: Veränderlichkeit der Diffusionswiderstanszahl in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und der Festigkeitsklasse von Beton nach *KLOPFER* [45]

Da sich beide Parameter während der Hydratation von Zement ändern, verändert sich auch der Diffusionswiderstand von Beton. Die Massenstromdichte bei Feuchtetransport durch Diffusion wird deshalb kleiner, wenn sich der Hydratationsgrad des Betons erhöht.
Um die Dichtigkeit eines Baustoffes zu charakterisieren, bildet man das Produkt aus Diffusionswiderstandszahl und Schichtdicke *s*;

$$s_D = s \cdot \mu \tag{2.135}$$

und erhält die „äquivalente Luftschichtdicke“. Das ist die Stärke einer ruhenden Luftschicht mit einem vergleichbaren Diffusionswiderstand wie der Baustoff mit der Schichtdicke *s*.

Wesentlich schneller als die Diffusion erfolgt der Flüssigkeitstransport durch Kapillarleitung. Dieser Transportmechanismus findet solange statt, bis der Wassergehalt über seinem kritischen Punkt liegt. Er gibt die Grenze an, ab der die Leistungsfähigkeit für Flüssigwassertransport so weit gesunken ist, dass die Wasserverdunstung an der Bauteiloberfläche nicht mehr stattfinden kann. Die Flüssigkeitstransportstromdichte bei kapillarer Leitung kann näherungsweise mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\dot{m}_u = -D_w(u) \cdot \frac{du}{dx} \tag{2.136}$$

Dabei ist D_w der wassergehaltsabhängige Kapillartransportkoeffizient. Er hängt von der Oberflächenspannung und der Viskosität des Wassers ab und ist aus diesem Grund temperaturabhängig. Für das kapillare Saugen von Wasser aus der Umgebung bei konstanter Temperatur gilt für den Transportkoeffizient nach *KIESSL* [45]:

$$D_{ws} = 3{,}8 \cdot \left(\frac{w_A}{u_F} \right)^2 \cdot 1000^{(u/u_F)^{-1}} \tag{2.137}$$

w_A ist der Wasseraufnahmekoeffizient und u_F die freie Wassersättigung bei kapillarem Saugen. Der Wasseraufnahmekoeffizient von Beton liegt zwischen 0,1…0,5 kg/m²h^{0,5} und kann experimentell bestimmt werden. Er ist die aus einem Saugversuch ermittelte flächenbezogene Wassermenge je Zeit und folgt im Allgemeinen einem Wurzel-Zeit Gesetz. Nach *KRUS* [38] gilt dieses Gesetz für zementgebundene Baustoffe nur zu Beginn des Saugvorganges. Die Ursache für diese Anomalie ist noch nicht vollständig geklärt.
Sind die Transportkoeffizienten des trockenen Baustoffes (D_{w0}) und des wassergesättigten Baustoffes (D_{wF}) bekannt, so kann zur Berechnung des Wasseraufnahmekoeffizienten folgende Beziehung verwendet werden:

$$w_A = \sqrt{\frac{2 \cdot \rho_w \cdot u_F \cdot D_{wF}}{\ln \frac{D_{wF}}{D_{w0}}}} \tag{2.138}$$

Wärmetransport

Die Beton- und Umgebungstemperatur können unterschiedlich sein. Besonders während der Hydratation und der dabei entstehenden Reaktionswärme bildet sich ein Wärmegradient zwischen Bauteilkern und Umgebung. Entlang dieses Gradienten kommt es zum Wärmeaustausch. In festen Stoffen erfolgt die Wärmeübertragung durch Leitung. Für homogene isotrope Stoffe gilt dabei folgende Beziehung für die Wärmestromdichte $\dot{m}_Q$:

$$\dot{m}_Q = -\lambda \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial n} \tag{2.139}$$

mit:

λ Wärmeleitfähigkeit des Stoffes [W/(m·K)]
ϑ Temperatur [°C]
n Normale zu den Isothermen

Da es sich bei der Wärmeleitung um die Energieübertragung von Atom zu Atom handelt, ist die Wärmeleitfähigkeit abhängig von der Atomart und der Rohdichte, die eine Stoffkonstante ist. Bei inhomogenen Stoffen setzt sie sich aus den Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Phasen zusammen. In porösen hydrophilen Stoffen ist das Wasser eine wesentliche Phase. Es kann je nach Grad der Durchfeuchtung in unterschiedlichen Volumenanteilen im Baustoff enthalten sein. Die damit verbundene Änderung der Wärmeleitfähigkeit des trockenen Baustoffes (λ_0) lässt sich nach *KÜNZEL* [39] mit folgender Gleichung berechnen:

$$\lambda(u) = \lambda_0 \cdot \left(1 + \frac{b \cdot u}{\rho_s}\right) \tag{2.140}$$

Dabei ist *b* die feuchtebedingte Zunahme, in %/M.-%. In Mörtel und Beton hängt die Wärmeleitfähigkeit stark vom Volumenanteil und der Wärmeleitfähigkeit der Gesteinskörnung ab. Außerdem nimmt durch die Hydratation der Anteil an Zement und Wasser ab und der der Hydratationsprodukte zu. Dabei verringert sich die Porosität und damit λ_0 und *b* aus Gleichung 2.140. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoller die Gesamtwärmeleitfähigkeit von erhärtendem Beton aus den Volumenanteilen der einzelnen Komponenten mit folgender Gleichung zu berechnen:

$$\lambda_{gesamt} = \frac{1}{V_{gesamt}} \cdot \left(\lambda_z \cdot \frac{V_z}{1} + \lambda_w \cdot \frac{V_w}{1} + \lambda_g \cdot \frac{V_g}{1} + \lambda_{hz} \cdot \frac{V_{hz}}{1} + \lambda_{Luft} \cdot \frac{V_{Luft}}{1} \right) \tag{2.141}$$

mit:

	Zement (z)	Wasser (w)	Hydratations-produkte (hz)	Gesteins-körnung (g)	Luft
λ [W/(m·K)]	≈ 1,8	0,6	≈ 0,8	≈ 2,3 (Kalkstein)	0,024

Beim Übergang von Wärme zu strömender Luft oder Wasser, wie er z.B. an der Bauteiloberfläche erfolgt, findet ein Wechsel des Transportmechanismus von der Wärmeleitung hin zur Konvektion und Wärmestrahlung statt. Dieser Übergang wird mit folgender Beziehung berechnet:

$$\dot{m}_Q = \alpha \cdot \left(\vartheta_L - \vartheta_O \right) \tag{2.142}$$

mit: $\alpha = \alpha_c + \alpha_r$

ϑ_O Oberflächentemperatur [K]
ϑ_U Umgebungstemperatur [K]
α_k konvektiver Wärmeübergang [W/(m²·K)]
α_s strahlungsbedingter Wärmeübergang [W/(m²·K)]

Die Höhe des Wärmeübergangskoeffizienten hängt dabei von den lokalen Strömungs- und Temperaturverhältnissen sowie der Bauteilgeometrie ab und lässt sich in der Praxis nicht genau vorhersagen. Aus diesem Grund wird dieser Wert in der Bauphysik vereinfacht als konstant angenommen. *KÜNZEL* [39] empfiehlt für mitteleuropäische Klimaverhältnisse und einer mittleren Windgeschwindigkeit von 3,6 m/s einen Wert von 17 W/(m²·K) anzusetzen.

2.5.2 Gekoppelter Feuchte- und Wärmetransport

Der Wärmeinhalt eines Stoffes entspricht unter isobaren Verhältnissen seiner Enthalpie. Die Änderung der Enthalpie bzw. des Feuchtegehaltes in einem Volumenelement wird von den Ab- und Zuflüssen durch die Oberfläche sowie Wärme- und Feuchtequellen oder -senken innerhalb des Elementes bestimmt. Es gilt der Energieerhaltungssatz, d.h. die jeweilige

Bilanz muss ausgeglichen sein. Die Wärme- und Feuchtebilanz sind durch die Feuchteabhängigkeit der Enthalpie, die Wärmeleitfähigkeit der internen Quellen und Senken sowie durch die Temperaturabhängigkeit der Feuchteströme aneinander gekoppelt. Nach *KÜNZEL* [39] lässt sich der Wärme- und Feuchtetransport durch folgende Differenzial-gleichungen beschreiben:

Wärmetransport: $$\dot{m}_Q = \frac{dH \cdot \partial \vartheta}{d\vartheta \cdot \partial t} = \nabla \cdot (\lambda \cdot \nabla \vartheta) + H_V \cdot \nabla \cdot \left(\delta_p \cdot \nabla(\varphi \cdot p_{sat})\right) \qquad (2.143)$$

Flüssigwassertransport: $$\dot{m}_w = \frac{du \cdot \partial \varphi}{d\varphi \cdot \partial t} = \nabla \cdot \left(D_F \cdot \nabla \varphi + \delta_p \cdot \nabla(\varphi \cdot p_{sat})\right) \qquad (2.144)$$

Durch wechselseitiges Lösen einer der beiden Gleichungen gelangt man iterativ zur gemeinsamen Lösung beider Gleichungen. Dieses Verfahren bildet die Grundlage des EDV-Programms WUFI (**W**ärme- **u**nd **F**euchtetransport **i**nstationär) [74]. Es verwendet für die örtliche Diskretisierung der partiellen Differentialgleichungen ein Finite-Volumen-Verfahren.

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1 Arbeitshypothese

Auf Grundlage des Kentnisstandes wurde eine Arbeitshypothese entwickelt, die wiederum die Basis für die Entwicklung des Versuchsprogramms darstellte. Die Arbeitshypothese wird im Folgenden kurz erläutert.

Betonproben bei denen eine Verdunstung über die Oberfläche nicht möglich ist, hydratisieren ungestört. Weisen diese eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Querschnitt auf, ist der Hydratationsverlauf über den Querschnitt ebenfalls gleichmäßig. Kann ab einem bestimmten Zeitpunkt *t* Verdunstung stattfinden, z.B. Ende der Nachbehandlung, trocknet die Probe. Es wird angenommen, dass sich mit dem Grad der Austrocknung die Hydratation verlangsamt und wahrscheinlich zum Stillstand kommt, wenn nicht mehr genügend Feuchtigkeit für die weitere Reaktion zur Verfügung steht. Bei Austrocknung müssen sich deshalb andere zeitliche Verläufe der Hydratation einstellen als unter optimalen, verdunstungsfreien Bedingungen. Je nach Dauer der Nachbehandlung und anschließender Austrocknungsgeschichte wird die Hydratation unterschiedlich stark gestört (Bild 3.1).

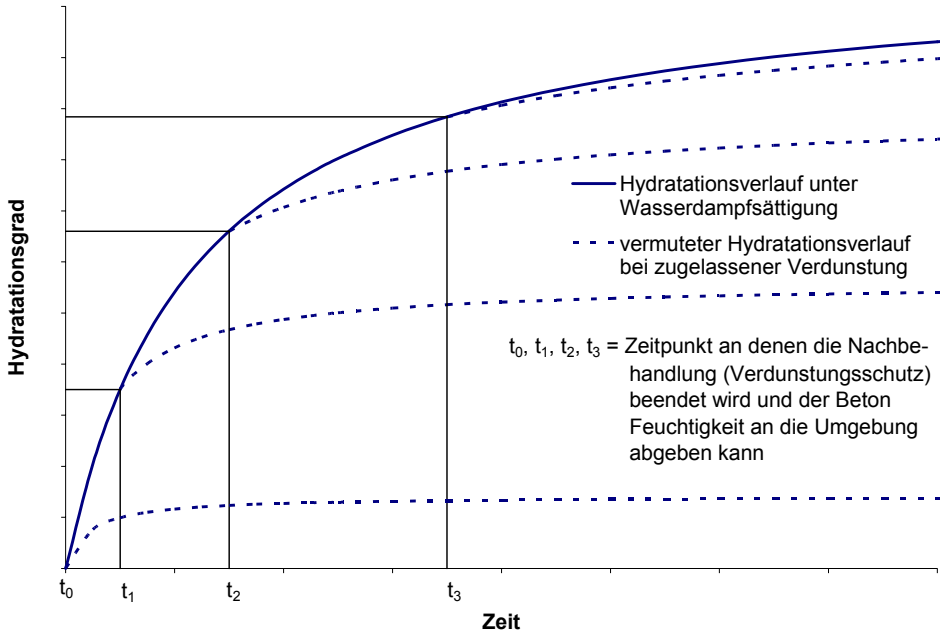


Bild 3.1: Erwarteter Hydratationsverlauf bei zugelassener Verdunstung

Weist die Probe eine Geometrie auf bei der eine annähernd gleichmäßige Wasserverteilung im Querschnitt vorliegt, verläuft auch in der trocknenden Probe die Hydratation nahezu gleichmäßig. Die Austrocknungsgeschwindigkeit ist dabei vom Feuchtegradient zwischen Probe und Umgebung sowie dem Widerstand, den die Probe einem Feuchteverlust entgegensetzt, abhängig. Da die Zusammensetzung des Bindemittels, der Wasser-Zement-Wert und der Hydratationsgrad die Gefügeeigenschaften maßgeblich bestimmen, ist zu erwarten, dass sich in Abhängigkeit dieser Parameter andere zeitliche Verläufe der Hydratation einstellen.

3.2 Ausgangsstoffe

Für die zu untersuchenden Beton- und Mörtelzusammensetzungen wurden sechs Zemente nach DIN EN 197-1, die sich in ihrer Festigkeitsklasse und im Hüttensandanteil unterschieden, verwendet. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 enthalten. Die Anteile der Zementphasen wurden nach *BOGUE* ermittelt.

Die Berechnung der Hydratationswärme und Aktivierungsenergie erfolgte nach Gleichung 2.11 bzw. 2.99. Das maximale Wasserbindungsvermögen wurde stöchiometrisch gemäß der Empfehlung von *STARK* et al. [64] berechnet.

Tabelle 3.1: Chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Zemente

		CEM I 32,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 52,5 R	CEM III/A 32,5 N	CEM III/A 52,5 N	CEM III/B 32,5 N NA/NW/HS
HÜS	[%]	-	-	-	49	41	71
spez. Oberfläche (Blaine)	[cm²/g]	2960	3820	5360	3240	5650	3730
CaO	[%]	64,1	63,3	66,4	49,8	52,5	43,4
SiO_2	[%]	19,7	20,1	21,5	25,7	26,8	28,4
Al_2O_3	[%]	5,2	5,6	4,2	11,8	10,1	14,8
Fe_2O_3	[%]	3,2	3,1	1,4	1,6	0,8	0,9
MgO	[%]	1,7	1,8	1,0	4,9	3,9	6,3
SO_3	[%]	2,4	2,9	2,7	1,9	2,2	1,7
K_2O	[%]	1,0	1,1	1,7	1,0	1,4	1,0
Na_2O	[%]	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,5
TiO_2	[%]	0,4	0,2	0,2	0,4	0,3	0,4
CaO_{frei}	[%]	0,9	0,7	0,6	0,5	0,3	0,3
Cl^-	[%]	0,009	0,007	0,022	0,008	0,018	0,011
Unlösliches	[%]	0,3	0,3	0,9	0,5	1,1	0,6
GV	[%]	2,7	1,2	3,0	1,7	2,1	0,9
C_3S	[%]	71,7	62,8	76,6	36,6	45,2	20,8
C_2S	[%]	2,4	10,3	3,9	1,2	2,3	0,7
C_3A	[%]	8,4	9,6	8,8	4,3	5,2	2,4
C_4AF	[%]	9,7	9,4	4,3	4,9	2,5	2,8
KSt III		103,1	99,6	99,2	-	-	-
SM		2,35	2,31	3,84	1,92	2,46	1,80
TM		1,63	1,80	3,0	-	-	-
Na_2O-Äquivalent		0,86	0,92	1,32	1,06	1,32	1,16
Q_{max}	[J/g]	543	530	538	346	400	274
E_A	[J/mol]	41439	44836	42844	49162	48730	52739
w_{max}	[%]	30,0	30,3	30,3	21,7	23,8	18,4

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des im Hochofenzement enthaltenen Hüttesandes erfolgte separat. In der Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse und die Kennwerte der Flugasche sowie des Microsilikas aufgeführt.

Tabelle 3.2: Chemische und physikalische Eigenschaften des Hüttensandes, der Flugasche und des Microsilikas

		Hütten-sand	Steinkohlen-flugasche	Microsilika
spez. Oberfläche (Blaine)	[cm²/g]	-	6317	19000
CaO	[%]	34,9	8,5	0,2
SiO_2	[%]	31,9	57,3	95,6
Al_2O_3	[%]	18,7	23,5	0,2
Fe_2O_3	[%]	0,1	5,1	0,3
MgO	[%]	8,2	0,8	0,6
SO_3	[%]	1,4	0,5	0,2
K_2O	[%]	1,0	1,9	1,1
Na_2O	[%]	0,6	0,3	0,3
TiO_2	[%]	0,4	0,6	0,1
F_1		1,09	0,15	-
F_2		1,35	-	-
F_3		1,85	0,57	-
ρ	[g/cm³]	2,89	2,33	2,30

3.3 Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung

3.3.1 Allgemeines

Die Untersuchungen erfolgten an 38 Mischungen, die sich durch die Art des Zementes, den Wasser-Bindemittel-Wert und den Zusatzstoff unterschieden. Die Wasser-Bindemittel-Werte reichten von 0,20 ... 0,60. Damit wurden Zusammensetzungen gewählt, die denen von normalfesten, hochfesten und ultrahochfesten Betonen und Mörteln entsprachen. Als Gesteinskörnung verwendete man gebrochenen Quarzit und Quarzsand. Dieses Material besaß nur einen geringen Kristallwassergehalt und keine karbonatischen Anteile, die sich bei der Bestimmung des nicht verdampfbaren Wassergehaltes hätten störend auswirken können. Die Sieblinie der Betone entsprach AB 8 (k = 3,13), die der Mörtel der von CEN-Standardsand. Aus Fründen der Verarbeitbarkeit verringerte sich bei den Betonzusammensetzungen der Anteil der Gesteinskörnung am Gesamtvolumen mit der Abnahme des Wasser-Bindemittel-Wertes sukzessive. Mischungen mit einem Wasser-Bindemittel-Wert von 0,20 enthielten keine Gesteinskörnung mehr. Das Ausbreitmaß der Betone lag zwischen 350 und 410 mm. Bei Zusammensetzungen mit Wasser-Bindemittel-Werten von 0,20 und 0,30 wurde dieser Wert nur mit Hilfe von Fließmittel (PCE) erreicht. Die Mörtel besaßen keine einheitliche Konsistenz. Tabelle 3.3 enthält die Liste der verwendeten

Mischungen mit Zementart, Zusatzstoff und Wasser-Bindemittel-Wert. Die detaillierten Zusammensetzungen sind im Anhang (Tabellen A-4, A-5) dokumentiert.

Tabelle 3.3: Verwendete Mischungen

Nummer	Mörtel	Beton	Zementart + Zusatzstoff	w/(z+k*f)
1		x	CEM I 32,5 R	0,20
2	x	x	CEM I 32,5 R	0,30
3	x	x	CEM I 32,5 R	0,40
4	x	x	CEM I 32,5 R	0,50
5	x	x	CEM I 32,5 R	0,60
6		x	CEM I 42,5 R	0,20
7		x	CEM I 42,5 R	0,30
8		x	CEM I 42,5 R	0,40
9		x	CEM I 42,5 R	0,50
10		x	CEM I 42,5 R	0,60
11	x	x	CEM I 52,5 R	0,20
12	x	x	CEM I 52,5 R	0,30
13	x	x	CEM I 52,5 R	0,40
14	x	x	CEM I 52,5 R	0,50
15	x	x	CEM I 52,5 R	0,60
16	x		CEM I 52,5 R + 11 % MS	0,20
17	x		CEM I 52,5 R + 11 % MS	0,30
18	x		CEM I 52,5 R + 11 % MS	0,40
19	x		CEM I 52,5 R + 11 % MS	0,50
20	x		CEM I 52,5 R + 11 % MS	0,60
21		x	CEM III/A 32,5 N	0,30
22		x	CEM III/A 32,5 N	0,40
23		x	CEM III/A 32,5 N	0,50
24		x	CEM III/A 32,5 N	0,60
25		x	CEM III/A 52,5 N	0,30
26		x	CEM III/A 52,5 N	0,40
27		x	CEM III/A 52,5 N	0,50
28		x	CEM III/A 52,5 N	0,60
29		x	CEM III/B 32,5 N NW/NA/HS	0,30
30		x	CEM III/B 32,5 N NW/NA/HS	0,40
31		x	CEM III/B 32,5 N NW/NA/HS	0,50
32		x	CEM III/B 32,5 N NW/NA/HS	0,60
33		x	CEM I 32,5 R + 25 % SFA	0,30
34		x	CEM I 32,5 R + 25 % SFA	0,40
35		x	CEM I 32,5 R + 25 % SFA	0,50
36		x	CEM I 32,5 R + 25 % SFA	0,60
37		x	CEM I 32,5 R + 11 % MS	0,30
38		x	CEM I 52,5 R + 11 % MS	0,30

Die festen Ausgangsstoffe hatten eine Temperatur von 20 (± 2) °C. Das Mischungswasser war 10 (± 3) °C warm. Die rechnerische Frischbetontemperatur betrug je nach Zusammensetzung zwischen 16 und 20 °C. Durch die Lösungs- und Reibungswärme beim Mischen lag die reale Frischbetontemperatur 3 K höher. Die Betone wurden in einem Tellermischer und die Mörtel in einem Mörtelmischer gemäß DIN EN 196-1 hergestellt.

3.3.2 Probenherstellung und ihre Lagerung

Herstellung der Betonproben:

- Gesteinskörnung und 50 % des Mischungswassers wurden 30 s vorgemischt, anschließend wurden das Bindemittel, das restliche Wasser und evtl. das Fließmittel zugegeben und 90 s fertig gemischt.
- Der Frischbeton wurde in Würfelformen mit einer Innenkantenlänge von 100 mm gefüllt, 10 … 15 s auf dem Rütteltisch verdichtet und anschließend mit der Kelle abgezogen.
- Die Probekörper blieben bis zum Erreichen einer Festigkeit von 10-15 N/mm² in der Schalung. Dabei war die freie Oberseite mit Folie abgedeckt. Nach 8 bis 24 Stunden wurden die Probewürfel entschalt.
- Von den Probewürfeln wurden 3 mm der nicht geschalten Oberseite und ebenso viel von der gegenüberliegenden Unterseite abgesägt. Der verbliebene Körper wurde horizontal in der Mitte geteilt und die beiden Hälften vertikal in 9 Scheiben zersägt. Aus einem Würfel wurden somit 18 Probenscheiben mit jeweils 4 gesägten Längsseiten und 2 geschalten Stirnflächen gewonnen. Eine Scheibe war 100 (± 1) mm lang, 47 (± 1) mm breit und zwischen 8 – 15 mm dick. Der Prozess des Sägens fand unter Wasserkühlung statt. Dieses Wasser beeinflusste den Wassergehalt der Proben nicht, da sich diese zu diesem frühen Zeitpunkt noch im wassergesättigten Zustand befanden und kein zusätzliches Wasser aufnehmen konnte. Das Oberflächenwasser musste allerdings abgetupft werden.

Die geschnittenen Proben wurden gewogen und bis zum Erreichen eines Alters von 24 Stunden in einem geschlossenen Behälter bei 100 % r.F. gelagert. Anschließend wurden die Proben in Klimate mit weniger als 100 % r.F. umgelagert. Die Einstellung der Lagerbedingungen erfolgte mit gesättigten Salzlösungen. Unter folgenden relativen Luftfeuchten verblieben die Proben bis zur Prüfung:

- 100 % r.F. (destilliertes Wasser),
- 91 % r.F. (Kaliumnitrat),
- 85 % r.F. (Kaliumchlorid),
- 75 % r.F. (Natriumchlorid),
- 54 % r.F. (Magnesiumnitrat),
- 0 % r.F. (Silica-Gel, Schwefelsäure).

2, 3 und 7 Tagen nach Betonierbeginn wurden weitere Proben aus der wasserdampf-gesättigten Lagerung in Behälter mit niedriger relativer Luftfeuchte umgelagert. Zum jeweiligen Prüftermin wurden die Proben gewogen und bei 105 °C getrocknet. Prüftermine waren nach 1, 2, 3, 7, 14, 28, 56 und 91 Tagen. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, dass auf einige Prüftermine verzichtet werden konnte, weil durch sie nur sehr kleine Änderungen angezeigt wurden. Der Umfang konnte deshalb bei der Hälfte der

Betonzusammensetzungen um den 14. und 56. Tag reduziert werden. Somit lag die Anzahl der Proben je untersuchter Betonzusammensetzung zwischen 126 und 168 Scheiben.
Weitere Versuchsreihen mit den gleichen Betonzusammensetzungen wurden bei niedrigeren und höheren Temperaturen durchgeführt. Ausgehend von einer Frischbetontemperatur zwischen 16 und 20 °C wurden die Proben bei 5 °C bzw. 35 °C und einer relativen Luftfeuchte von 100 % bzw. 75 % r.F. gelagert. Der Umfang dieser Untersuchungen musste auf Grund der geringen Lagerkapazität im Klimaraum stark reduziert werden.

Im Gegensatz zu den Betonproben wurden die Mörtelproben nicht geschnitten, sondern gleich in der erforderlichen Größe hergestellt. Als Form dienten Kunststoffdosen mit einem Innendurchmesser von 40 mm und einer Innenhöhe von 10 mm. Das Verdichten erfolgte durch Stochern und Aufschlagen der Form. Die Dauer der Verdichtung hing von der Mörtelzusammensetzung ab und endete, wenn die nicht geschalte Oberfläche feucht zu glänzen begann. Das weitere Vorgehen entsprach dem der Betonproben. Der letzte Prüftermin war allerdings der 28. Tag. Bei Mörtel mit CEM I 52,5 R wurden die Proben statt der 7-Tage-Umlagerung schon nach 12 Stunden aus dem Feuchtklima genommen. Die Prüfung am 14. Tag entfiel für alle Mörtel. Die Anzahl der Probekörper je Mörtelmischung betrug 120.

Die weitere Behandlung der Proben war für Mörtel und Beton gleich. Sie wurden gewogen und bei 105 °C getrocknet. Dadurch wurde gleichzeitig die Hydratation gestoppt. Die Trocknung erfolgte auf Grund der geringen Dicke der Proben sehr schnell. Je nach Zusammensetzung und Feuchtegehalt der Probe konnte nach 2 bis 4 Stunden keine Änderung der Masse mehr festgestellt werden. Stichproben während der Versuche ergaben, dass die Hydratation spätestens 25 Minuten nach Trocknungsbeginn beendet war. Die auf Grund der erhöhten Temperatur bis dahin wahrscheinlich stattfindende kurze Beschleunigung der Hydratation wurde als unbekannter systematischer Fehler toleriert.

Nach dem Trocknen wurde jede Probe erneut gewogen und in einem Backenbrecher zerkleinert. 1/8 des gewonnen Granulates wurde 2 Minuten in einer Fliehkraftkugelmühle bei 200 U/min pulverisiert. Bis zur Durchführung der Kohlenstoff-Wasser-Analyse wurde das Probenpulver in luftdicht verschlossen 20 ml-Gläschen im Exikator aufbewahrt. Die Bestimmung des nicht verdampfbaren Wassers erfolgte an 150 ... 300 mg des Pulvers. Bild 3.2 zeigt die verschiedenen Stufen der Probenaufbereitung.

Bild 3.2: Stufen der Probenaufbereitung vom Betonwürfel bis zum Probepulver für die Kohlenstoff-Wasser-Analyse

3.3.3 Kohlenstoff-Wasser-Analyse

Die Messung des nicht verdampfbaren Wassers wurde mit dem Kohlenstoff-Wasser-Analyse-Gerät (**C**arbon-**W**ater-**A**nalysis; **CWA**) vorgenommen. Es besteht aus einer Gasführung mit Analyseofen, einem Infrarot-Gasanalysator (BINOS) und Analyserechner. An dieses Gerät werden eine Gasflasche mit dem Trägergas Stickstoff und eine Präzisionswaage angeschlossen. Im Analyseofen werden durch thermische Dissoziation aus der Probe Wasser- und Kohlendioxidmoleküle freigesetzt. Die Maximaltemperatur beträgt 950 °C. Das Trägergas nimmt die freigesetzten gasförmigen Stoffe auf und transportiert diese zum Infrarot-Gasanalysator, der zwei Strahlenbündel Infrarotlicht (IR) erzeugt. Durch den Messstrahl wird das Analysegas geleitet. Kohlendioxid und Wasser absorbieren jeweils charakteristische Frequenzbänder IR-Strahlung. Dadurch entsteht ein Intensitätsunterschied zwischen Mess- und Vergleichsstrahl, der in der Messzelle in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Dieses Signal wird im Analyserechner in Anteile an freigesetztem Kohlendioxid und Wasser umgerechnet. Auf dem Display erfolgt die Ausgabe beider Werte in Massenprozent bezogen auf die Masse der Probe.
Der Ausgabewert für das nicht verdampfbare Wasser in der Probe musste noch um die Kristallwassergehalte der Ausgangstoffe der Mischung und den bei eventuell stattgefundener Karbonatisierung freigesetzten Wasseranteil korrigiert werden. Letzterer konnte aus dem gemessenen Kohlendioxidgehalt in der Probe berechnet werden.
Die Bestimmung des nicht verdampfbaren Wassers mit der CWA-Methode erlaubte eine sehr genaue Messung des Wassergehaltes, da sie eine Unterscheidung zwischen freigesetztem Wasser und Kohlendioxid zulässt und Werte liefert, mit deren Hilfe die Karbonatisierung rechnerisch berücksichtigt werden kann.

3.4 Ermittlung der Wasseranteile

3.4.1 Berechnung des verdampfbaren Wasseranteiles

Der verdampfbare Anteil an Wasser im Gefüge wird über die Differenz der Probenmassen vor dem Beginn und nach der Trocknung bei 105 °C berechnet. Diese Differenz wird auf die Masse an Zement in der Probe bezogen. Dabei wird sowohl der unhydratisierte als auch der bereits hydratisierte Zement berücksichtigt. Die Berechnung erfolgt mit der folgenden Formel:

$$w_{105°} = \frac{m_0 - m_{105°}}{m_z} \cdot 100 \tag{3.1}$$

mit:

$w_{105°}$	verdampfbares Wasser [M.-% bez. auf den Zement]
m_0	Masse der Probe vor der Trocknung [M.-Einheit]
$m_{105°}$	Masse der Probe nach der Trocknung [M.-Einheit]
m_z	Masse des Zementes in der Probe [M.-Einheit]

Bei der Lagerung kann planmäßig oder unplanmäßig Verdunstung eingetreten sein. Der dadurch gegenüber der Mischungsrezeptur erhöhte Zementgehalt in der Probe muss deshalb mit folgender Formel berechnet werden:

$$m_z = \frac{g_z}{g_z + g_w + g_g + g_{sonst.}} \cdot (m_0 + m_v) \tag{3.2}$$

mit:

g_z	Masse des Zementes nach Rezeptur [M.-Einheit]
g_w	Masse des Wassers nach Rezeptur [M.-Einheit]
g_g	Masse der Gesteinskörnung nach Rezeptur [M.-Einheit]
$g_{sonst.}$	Masse sonstiger Bestandteile nach Rezeptur [M.-Einheit]
m_v	Verlust durch Verdunstung (gemessen) oder näherungsweise ermittelt $m_v = m_a - m_0$ [M.-Einheit]

Der Verlust aus Verdunstung während der Lagerung der Proben berechnet sich analog zu Gleichung 3.2 aber mit den Probenmassen m_a (vor Lagerbeginn) und m_0 (vor der Trocknung im Ofen). Bezieht man diesen Verdunstungsverlust auf die Masse des Zementes in der Probe, wobei diesmal m_z aus der Mischungsrezeptur berechnet wird, erhält man den Anteil an verdunstetem Wasser.

$$w_v = \frac{m_v}{m_z} \cdot 100 \tag{3.3}$$

3.4.2 Berechnung des nicht verdampfbaren Wasseranteiles

Die Grundgleichung zur Berechnung des nicht verdampfbaren Wassers beinhaltet den Ausgabewert für den Wassergehalt des CWA-Gerätes, die Probenmasse, den Zementgehalt in der Probe und zwei Korrekturbeiwerte. Sie hat folgende Form:

$$w_{950°} = \frac{l_{w,CWA} \cdot m_{CWA}}{m_z^*} - K_1 + K_2 \tag{3.4}$$

mit:

$w_{950°}$	nicht verdampfbares Wasser [M.-% bez. auf den Zement]
m_z^*	Masse des Zementes in der Probe [M.-Einheit]
m_{CWA}	Masse der Einwaage [M.-Einheit]
$l_{w,CWA}$	Wassergehalt in der Probe [M.-%] (CWA-Ausgabewert)
K_1	Korrekturfaktor 1 [M.-%] (Kristallwassergehalt)
K_2	Korrekturfaktor 2 [M.-%] (Karbonatisierung)

Die Masse des Zementes in der Probe ergibt sich aus der Masse an Probenmaterial, die im das CWA-Gerät erhitzt wurde und dem Zementgehalt im Probenpulver z^*.

$$m_z^* = \frac{z^*}{100} \cdot m_{CWA} \tag{3.5}$$

Der Zementgehalt berechnet sich aus der Zementmasse aus der Mischungsrezeptur durch die Massenanteile aller Ausgangsstoffe, korrigiert um den Wasserverlust durch Verdunstung und Trocknung im Ofen. Daraus resultiert folgende Gleichung:

$$z^* = \frac{g_z}{g_z + g_w + g_g + g_{sonst.} - g_z \cdot \left(\frac{w_{105°}}{100} + \frac{w_v}{100} \right)} \cdot 100 \tag{3.6}$$

Der Korrekturfaktor K_1 berücksichtigt die Kristallwassergehalte der Ausgangsstoffe. Diese wurden zuvor an separaten Proben im CWA-Gerät bestimmt und werden anteilig berücksichtigt. K_1 wird wie folgt berechnet:

$$K_1 = \frac{m_{CWA} \cdot \left(l_{w,CWA,z} \cdot \frac{g_z}{g^*} + l_{w,CWA,g} \cdot \frac{g_g}{g^*} + l_{w,CWA,sonst} \cdot \frac{g_{sonst}}{g^*} \right)}{m_z^*} \tag{3.7}$$

mit:

$l_{w,CWA,z}$	Kristallwassergehalt im reinen Zement [M.-%]
$l_{w,CWA,g}$	Kristallwassergehalt in der reinen Gesteinskörnung [M.-%]
$l_{w,CWA,sonst.}$	Kristallwassergehalt in den reinen Zusatzstoffen [M.-%]
g^*	korrigierte Bezugsmasse nach Rezeptur [M.-Einheit]

Das korrigierte Bezugsmasse berücksichtigt die Wasserverluste durch Verdunstung und Trocknung und wird mit folgender Formel berechnet:

$$g^* = g_z + g_w + g_g + g_{sonst} - g_z \cdot \left(w_{105°} + w_V\right) \tag{3.8}$$

Der Korrekturfaktor K_2 trägt zwei Einflüssen Rechnung. Zum einen wird die CO_2-Freisetzung aus Karbonaten der Ausgangsstoffe berücksichtigt, zum andern kann mit seiner Hilfe der Einfluss der Karbonatisierung um diesen nicht verdampfbaren Wassergehalt korrigiert werden. Seine Berechnung erfolgt mit folgender Gleichung:

$$K_2 = \frac{9 \cdot m_{CWA} \cdot \left(l_{CO2,CWA} - \frac{g_z}{g^*} \cdot l_{CO2,CWA,Z} - \frac{g_g}{g^*} \cdot l_{CO2,CWA,G} - \frac{g_{sonst}}{g^*} \cdot l_{CO2,CWA,sonst.} \right)}{22 \cdot m_z^*} \tag{3.9}$$

mit:

$l_{CO2,CWA}$	Kohlenstoffgehalt in der Probe [M.-%]
$l_{CO2,CWA,z}$	Kohlenstoffgehalt im reinen Zement [M.-%]
$l_{CO2,CWA,g}$	Kohlenstoffgehalt in der reinen Gesteinskörnung [M.-%]
$l_{CO2,CWA,sonst.}$	Kohlenstoffgehalt in den reinen Zusatzstoffen [M.-%]

3.4.3 Wasserbilanz

Addiert man den verdunsteten, den verdampfbaren und den nicht verdampfbaren Wasseranteil, so muss man gemäß dem Gesetz von der Erhaltung der Masse den Ausgangswasser-Zement-Wert erhalten. Die Summe der drei Anteile ist deshalb über die Zeit konstant und berechnet sich wie folgt:

$$w / z_{äq.} = w_v + w_{105°} + w_{950°} \tag{3.10}$$

Jeder Wert kann mit dieser Gleichung ermittelt werden, wenn die anderen drei bekannt sind. Diese Gleichung dient auch als Kontrolle für die Qualität der Lagerung und der Behandlung der Proben.

4. Ergebnisse

4.1 Bindung von nicht verdampfbarem Wasser bei verschiedenen Austrocknungsregimen

4.1.1 Nicht verdampfbarer Wassergehalt von Beton mit Portlandzement

Die Messwerte zur Untersuchung der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser unter unterschiedlichen Austrocknungsbedingungen sind im Anhang dieser Arbeit in graphischer Form (Bild A1 bis Bild A47) enthalten. Nachfolgend werden daraus exemplarisch nur Auszüge gezeigt, um an diesen Beispielen die wesentlichen Abhängigkeiten darzustellen und zu erläutern.

Bild 4.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser für einen Beton (w/z=0,60) in Abhängigkeit vom Zeitpunkt des Austrocknungsbeginns und der relativen Luftfeuchtigkeit. Die Abszisse ist logarithmisch skaliert, um die Änderungen des Hydratationsverlaufes nach dem Austrocknungsbeginn kenntlicher zu machen.

Aus den Kurvenverläufen kann geschlussfolgert werden, dass sich mit Austrocknungsbeginn auch die Hydratationsgeschwindigkeit sofort verringert. Eine Phase der ungestörten Hydratation konnte im gewählten Zeitraster von einem Tag nicht beobachtet werden. Es ist wahrscheinlich, dass zu Beginn der Austrocknung zunächst der Temperaturabfall infolge von Verdunstung für die Verlangsamung der Reaktion verantwortlich ist. Der Mangel an Feuchtigkeit wirkt sich voraussichtlich erst mit einer zeitlichen Verzögerung von einigen Stunden aus.

Weiterhin wird deutlich, dass bei möglicher Austrocknung nicht der gleiche Hydratationsgrad erreicht werden kann, wie bei Lagerung unter Wasserdampfsättigung, weil dadurch die Hydratation nachhaltig gestört wird. Diese Störung ist umso größer, je früher die Austrocknung beginnen kann und je niedriger der Hydratationsgrad bei Trocknungsbeginn ist. Es ist nicht zu erwarten, dass im weiteren Verlauf der Hydratation der Unterschied zur Vergleichskurve ausgeglichen wird. Aus diesem Grund sollte die Regel aus DIN 1045-3, die bei 85 % r.F. keine Nachbehandlung fordert, korrigiert werden.

Wie stark die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit erfolgt, hängt vor allem von der Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung ab. Ist sie niedrig, wird die Hydratation stärker gebremst. Die durch Austrocknung verursachte Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit folgt dem Feuchteangebot im Gefüge. Sie nimmt mit zunehmender Austrocknung ab. Der Austrocknungsprozess wird nicht nur von der Verdunstung an der Probenoberfläche, sondern auch durch den Wassertransport im Gefüge und die Wasserbindung durch Hydratation bestimmt. Deshalb benötigten selbst die hier verwendeten kleinen Proben mehrere Tage bis zur Einstellung der Ausgleichsfeuchte. Durch die komplexen Beziehungen der verschiedenen Faktoren wird die quantitative Beschreibung des Zusammenhanges zwischen relativer Luftfeuchte der Umgebung und Hydratationsgeschwindigkeit erschwert.

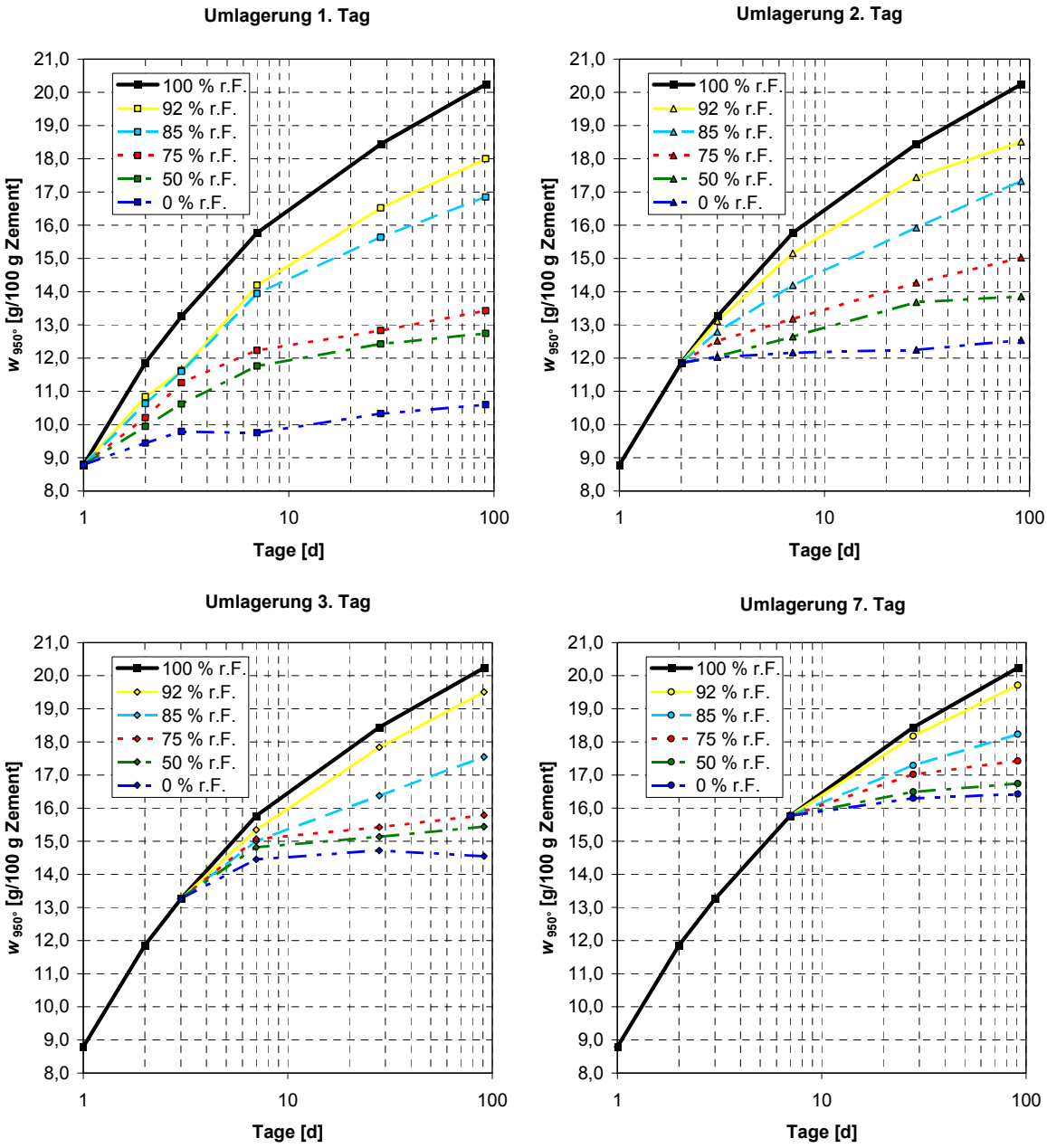


Bild 4.1: Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser eines Betons mit CEM I 42,5 R (w/z=0,60) in Abhängigkeit vom Tag der Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung und der Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit nach der Umlagerung

Ein weiteres wesentliches Arbeitsziel war es, den Einfluss der Betonzusammensetzung auf den die Hydratationsgeschwindigkeit reduzierenden Effekt der Austrocknung zu untersuchen. Als maßgebender Parameter wurde dabei der Wasser-Zement-Wert vermutet. Bild 4.2 zeigt in einer Gegenüberstellung den zeitlichen Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser für unterschiedliche Betone, die alle den gleichen Zement enthielten aber mit verschiedenen Wasser-Zement-Werten hergestellt wurden.

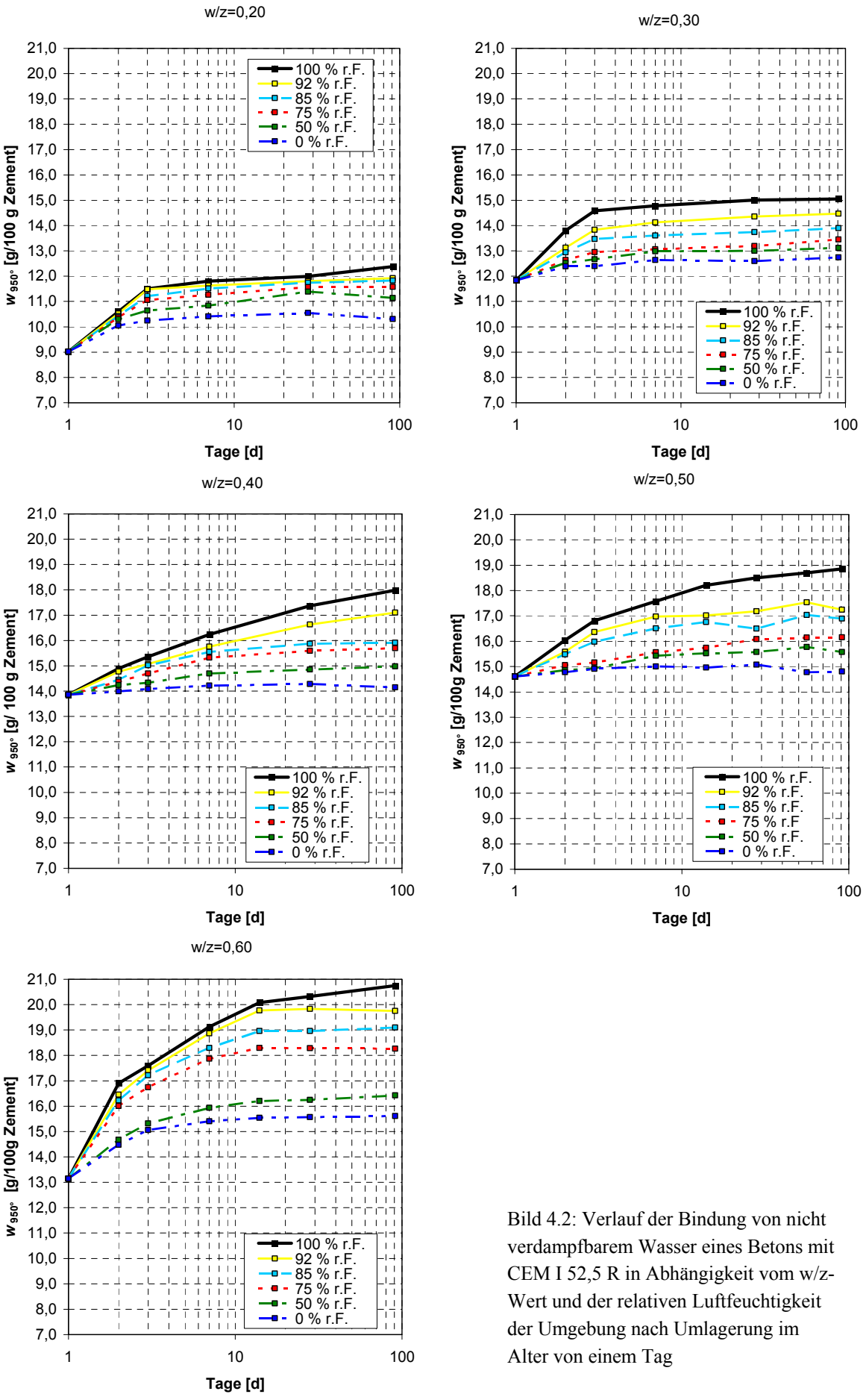


Bild 4.2: Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser eines Betons mit CEM I 52,5 R in Abhängigkeit vom w/z-Wert und der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung nach Umlagerung im Alter von einem Tag

Im Zusammenhang mit dem Wasser-Zement-Wert konnten zwei Effekte identifiziert werden. Bei niedrigem Wasser-Zement-Wert ist das Gefüge bei geringem Hydratationsgrad sehr dicht, so dass die Austrocknung besonders langsam erfolgt. Die Hydratation wird deshalb anfänglich wenig gestört. Auch sind die nominalen Unterschiede des endgültigen Hydratationsgrades gegenüber dem Vergleichswert gering, weil auch die Kurve der ungestörten Hydratation sehr flach verläuft. Bei höheren Wasser-Zement-Werten ist dieser Unterschied als Folge der stärkeren Hydratation im späten Stadium größer. Betone mit höheren Wasser-Zement-Werten sind aber nicht grundsätzlich empfindlicher gegenüber Austrocknung. Da sie mehr Wasser enthalten als stöchiometrisch notwendig, führt eine langsame Verdunstung auch nur zu einer moderaten Störung der Hydratation. Allgemein ist der Einfluss des Wasser-Zement-Wertes auf die Hydratation unter trocknenden Umgebungsbedingungen gering. Bild 4.3 stellt die Hydratationsverläufe von Beton mit unterschiedlichen Portlandzementen aber ansonsten identischer Zusammensetzung gegenüber.

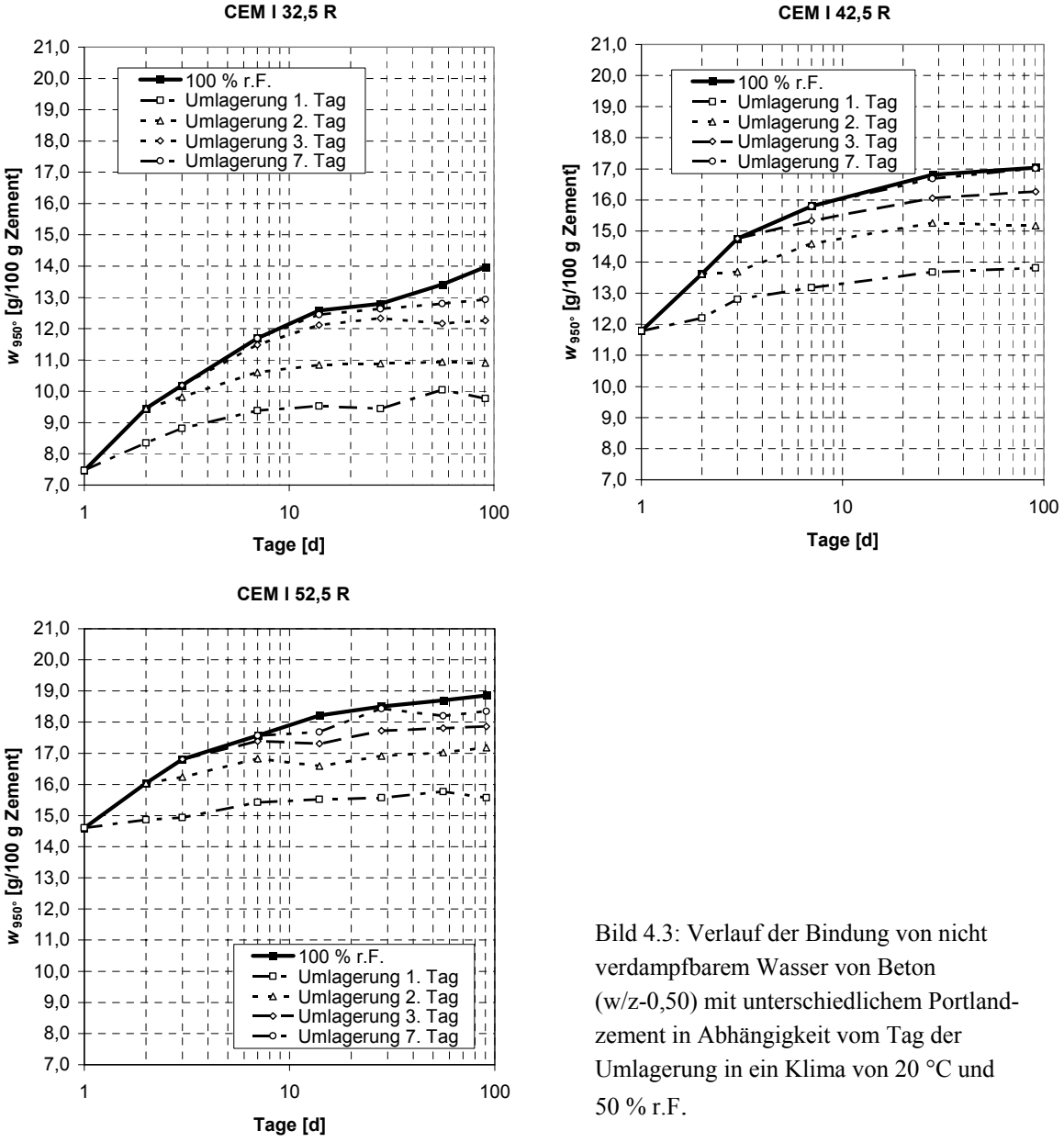


Bild 4.3: Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser von Beton (w/z-0,50) mit unterschiedlichem Portland-zement in Abhängigkeit vom Tag der Umlagerung in ein Klima von 20 °C und 50 % r.F.

Nach dem Lagerwechsel wurde eine relative Luftfeuchtigkeit der Umgebung von 50 % gewählt. Die Umgebungsbedingungen entsprachen somit annähernd einem trockenen Sommertag. Auffällig ist, dass der Gehalt an bereits gebundenem nicht verdampfbarem Wasser zum Zeitpunkt der Umlagerung unterschiedlich war und mit der Zementfestigkeitsklasse steigt. Im Alter von einem Tag besaßen alle Betone einen Hydratationsgrad von über 50 %. Als Basis diente der 91-Tage-Wert. Unter der Annahme einer Proportionalität von Hydratationsgrad und Festigkeit wäre die Festlegung der DIN 1045-3 zur Bestimmung der Mindestnachbehandlungsdauer erfüllt. Bild 4.3 macht allerdings deutlich, dass bei Anwendung dieser Regel nicht der gleiche Hydratationsgrad erreicht wird wie bei durchgehender Feuchthaltung. Je länger die Verdunstung unterbunden wird, umso geringer ist dieser Unterschied. Da die Dichtigkeit eines Betons vom Hydratationsgrad abhängig ist, wird sie erhöht, wenn die Nachbehandlung über die Mindestdauer der Norm hinausgeht. Aussagen zur Dauerhaftigkeit lassen sich nicht treffen, da sie wesentlich von der Betonzusammensetzung und den äußeren Einwirkungen abhängt. Interessant ist, dass im Bild 4.3 die Abstände innerhalb der Kurvenscharen ähnlich sind. Die Zementfestigkeitsklasse scheint somit keinen Einfluss auf die Hydratation unter trocknenden Bedingungen zu haben.

4.1.2 Nicht verdampfbarer Wassergehalt von Beton mit Hochofenzement

Im Bild 4.4 wird der Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser eines Portland- und eines Hochofenzementes der gleichen Festigkeitsklasse gegenübergestellt.

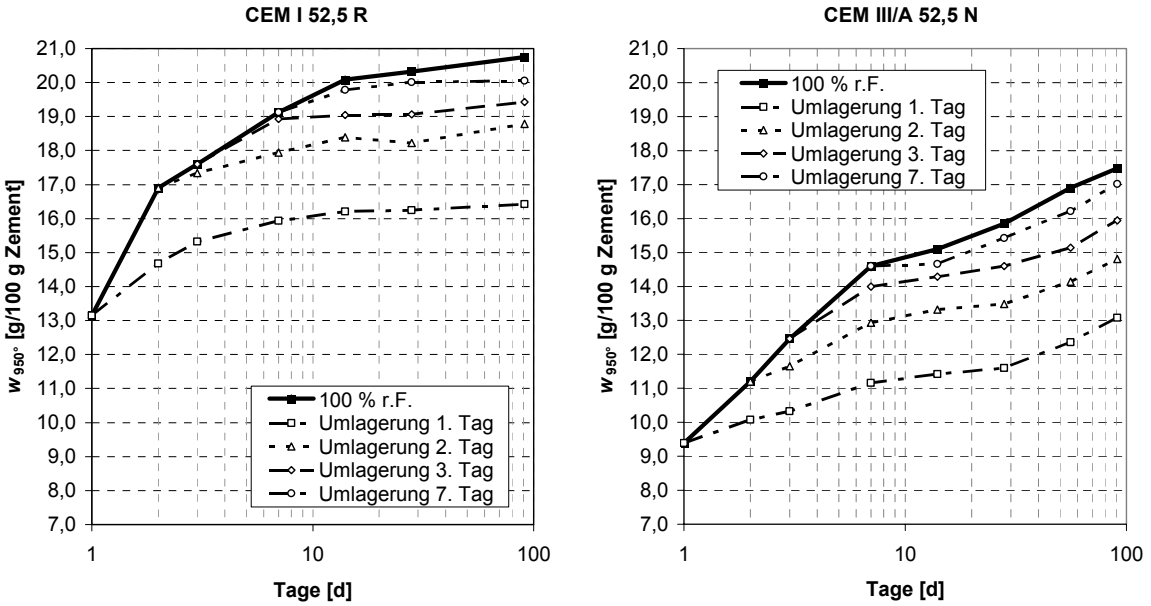


Bild 4.4: Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser von Beton (w/z=0,60) mit CEM I 52,5 R und CEM III/A 52,5 R in Abhängigkeit vom Tag der Umlagerung in ein Klima von 20 °C und 50 % r.F.

Beim Vergleich der Hydratationsverläufe beider Betone fällt auf, dass der Beton mit Hochofenzement weniger Wasser bindet als reiner Portlandzement. Der nicht verdampfbare Wassergehalt bei ungestörter Hydratation bleibt deshalb über den gesamten Untersuchungszeitraum niedriger.
In Bezug auf den Einfluss der Austrocknung verhalten sich dagegen beide Betone anfänglich gleich. Die Hydratation wird je nach Grad der Austrocknung verlangsamt. Anders als bei Portlandzementen kommt die Reaktion von Hochofenzementen mit zunehmendem Alter nicht zum Stillstand, sondern nimmt mit der Zeit wieder zu. Dies scheint allerdings nicht pauschal für alle Hochofenzemente zu zutreffen (Bild 4.5).

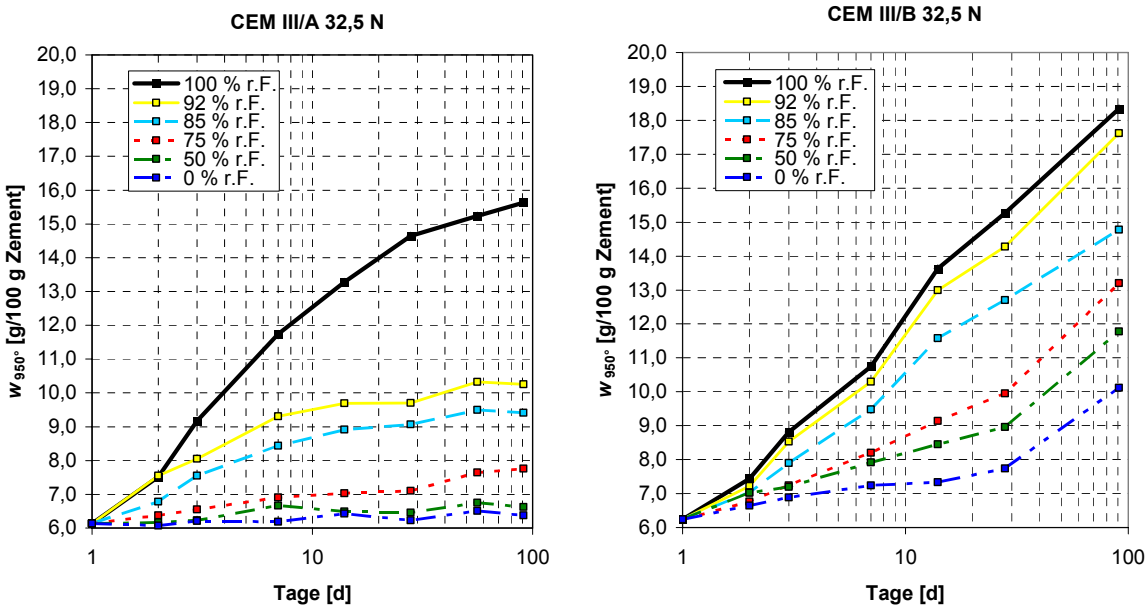


Bild 4.5: Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser von Betonen (w/z-0,60) mit unterschiedlichen Hüttensandanteilen nach Umlagerung im Alter von einem Tag

Obwohl der CEM III/A 32,5 N aus dem gleichen Zementwerk wie der CEM III/B 32,5 N stammt, wies er diese signifikante Nacherhärtung nicht auf. Alle Betone aus diesem Zement zeigten ein gleichartiges Hydratationsverhalten. Die Betone aus den beiden anderen Hochofenzementsorten hydratisierten dagegen auch bei niedriger äußerer Luftfeuchte deutlich nach. Die Ursache für diesen Unterschied konnte anhand der vorliegenden Daten nicht gefunden werden.
Interessant ist die Beobachtung, dass dieses Verhalten bei Zementsorten mit charakteristischer Nachhydratation scheinbar unabhängig von der Austrocknung ist. Diese späte Wasserbindung findet bei allen relativen Luftfeuchtigkeiten der Umgebung und Zeitpunkten des Beginns der Austrocknung statt (Bild 4.6). Da bei diesen Proben zur Zeit der Nachhydratation fast keine Verdunstungsverluste mehr gemessen wurden, ist es wahrscheinlich, dass der Hüttensand in der Lage ist, adsorbiertes Wasser für seine Reaktion

zu aktivieren, wenn kein freies Wasser mehr zur Verfügung steht. Dies ist ein Unterschied zur Reaktion von Portlandzement.

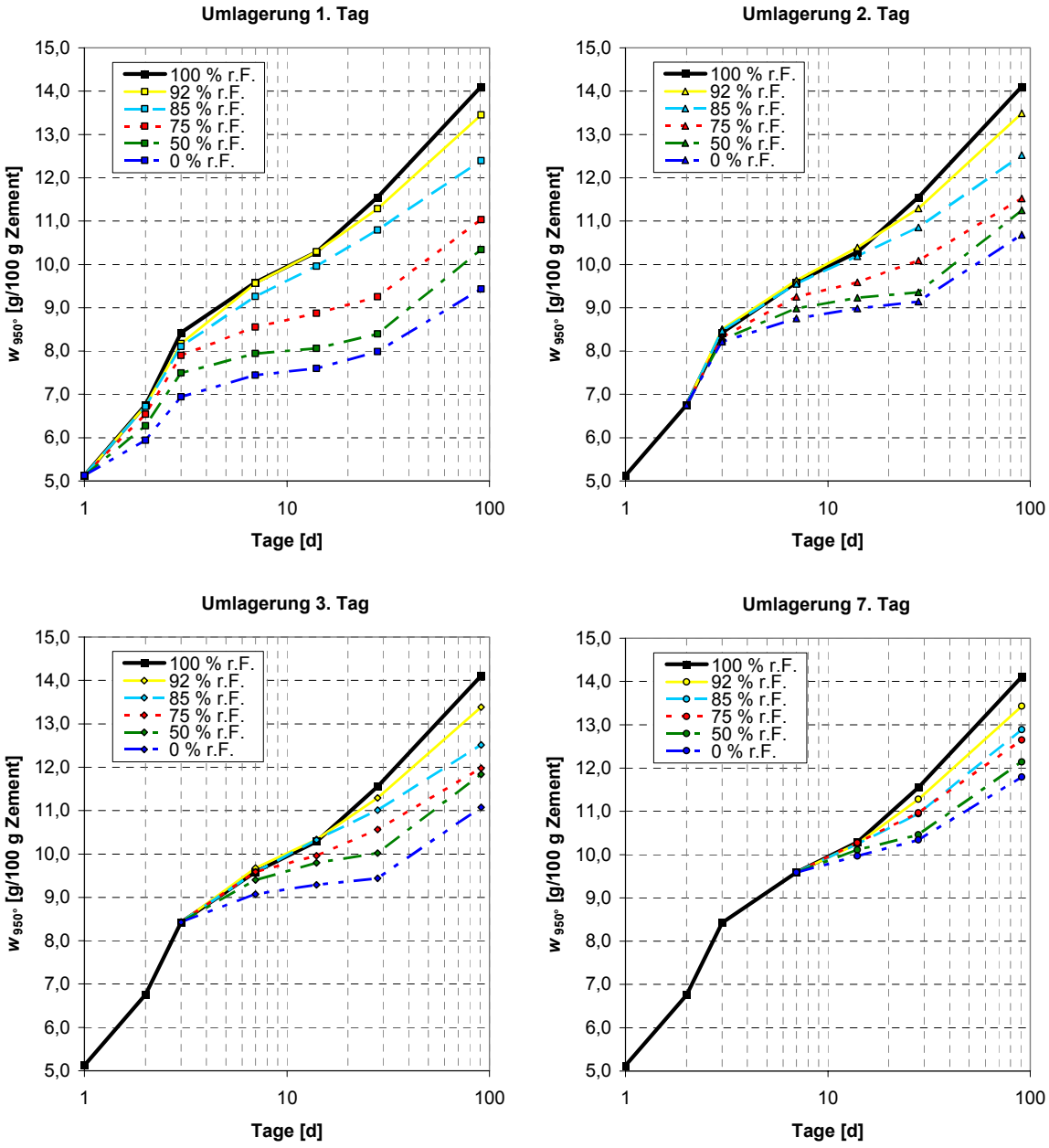


Bild 4.6: Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser eines Betons mit CEM III/B 32,5 N (w/z=0,40) in Abhängigkeit vom Tag der Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung und der Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit nach der Umlagerung

4.1.3 Nicht verdampfbarer Wassergehalt von Beton mit Portlandzement und Flugasche

Bild 4.7 zeigt die experimentell ermittelten zeitlichen Verläufe der nicht verdampfbaren Wasserbindung für Betonzusammensetzungen mit Steinkohlenflugasche.

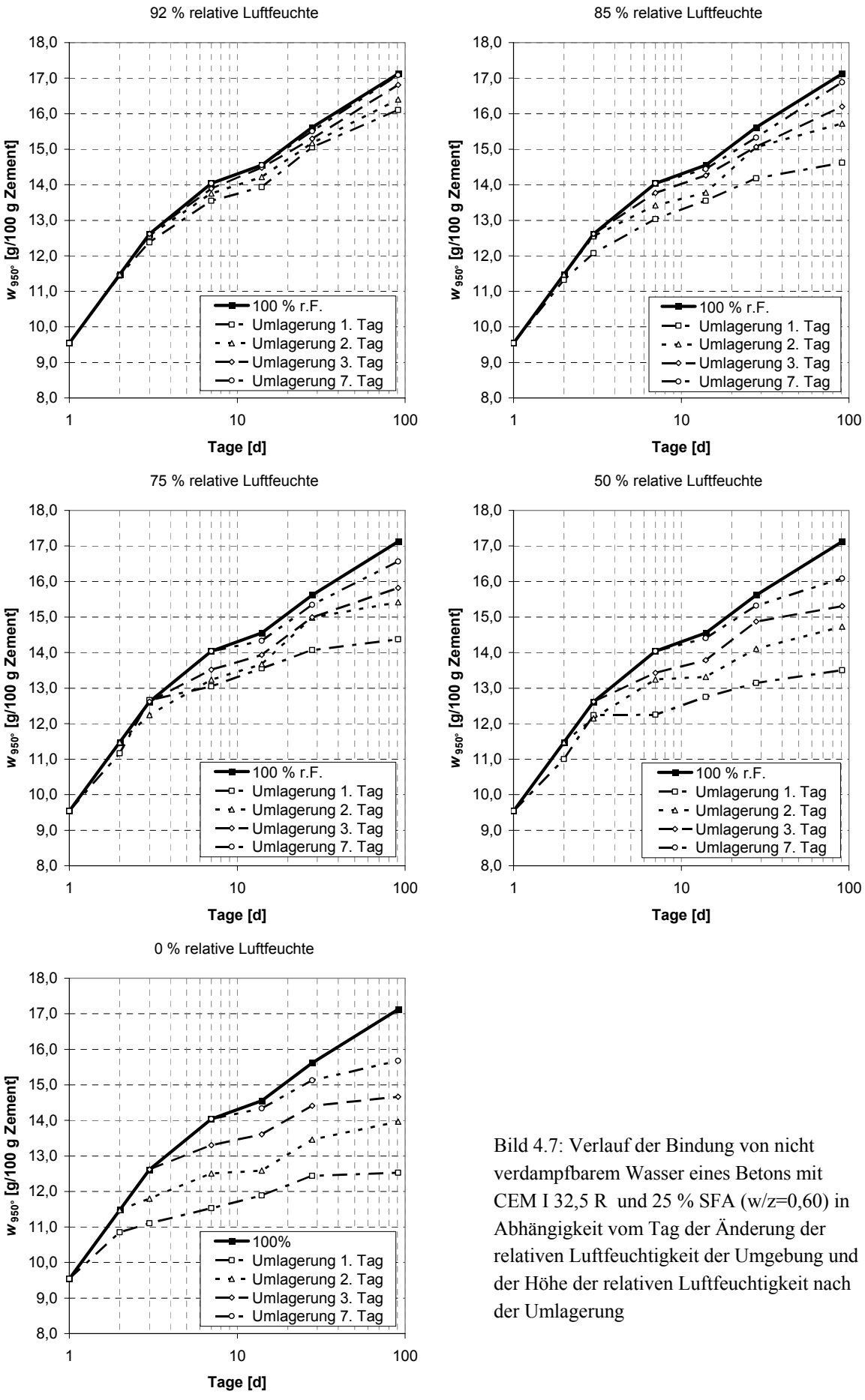


Bild 4.7: Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser eines Betons mit CEM I 32,5 R und 25 % SFA (w/z=0,60) in Abhängigkeit vom Tag der Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung und der Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit nach der Umlagerung

Die Hydratation mit Flugasche verläuft anfänglich langsamer als bei Beton mit reinem Portlandzement und ist durch eine stärkere Nacherhärtung gekennzeichnet. Die Kurvenverläufe nach der Änderung der Lagerbedingungen sind sich allerdings sehr ähnlich. Man kann die Messwerte sogar dahingehend interpretieren, dass Beton mit Flugasche weniger sensibel auf trocknende Umgebungsbedingungen reagiert. Im frühen Stadium der Hydratation lässt sich diese Beobachtung mit der stärkeren Behinderung der Austrocknung infolge höherer Gefügedichtheit erklären. Im späteren Stadium findet trotz geringem Feuchtegehalt immer noch die Bindung von nicht verdampfbarem Wasser statt. Diese ist hauptsächlich auf die puzzolanische Reaktion der Flugasche zurückzuführen, die entweder bei reduziertem Feuchteangebot weniger behindert und/oder durch den trocknungsbedingten höheren pH-Wert des Porenwassers gefördert wird. Eine endgültige Aufklärung der Ursachen ist anhand der durchgeführten Versuche nicht möglich.

4.1.4 Nicht verdampfbarer Wassergehalt von Beton mit Microsilika

Den Versuchen mit Microsilika lag die Annahme zu Grunde, dass sich durch diesen Zusatzstoff die Gefügedichtigkeit erhöht. Dadurch verlangsamt sich die Austrocknung und der Einfluss der Kapillarkondensation steigt. Der Vergleich von Beton ohne und mit Microsilika scheint die Richtigkeit dieser These zu belegen (Bild 4.8).

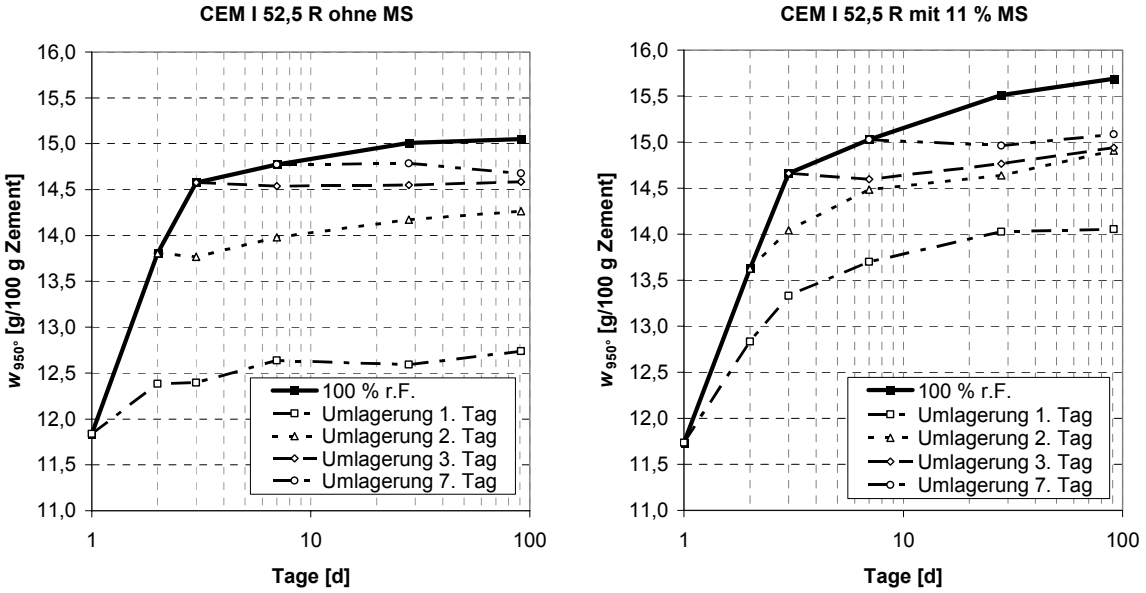


Bild 4.8: Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser eines Betons ohne Microsilika und mit Microsilika bei 0 % r.F. der Umgebung nach der Umlagerung

Da zu Beginn der Austrocknung der Anteil an nicht verdampfbarem Wasser annähernd gleich ist, kann dieser Effekt nur auf die höhere Tortuosität und die größere Wasseradsorption zurückgeführt werden.

4.1.5 Vergleich von Mörtel und Beton

Mörtel und Beton unterscheiden sich im Wesentlichen durch den Anteil an Bindemittel am Gesamtvolumen, die Größe der Gesteinskörnung sowie den Luftporengehalt. Diese Faktoren wirken sich auf den Feuchtetransport im Gefüge und die adsorptive Wasserbindung aus. Es ist deshalb zu erwarten gewesen, dass sich zwischen beiden Materialien Unterschiede im Hydratationsverlauf unter trocknenden Umgebungsbedingungen zeigen.
Nach Auswertung der Messwerte war es allerdings nicht möglich die aufgetretene Differenz den oben genannten Ursachen zuzuordnen. Die Untersuchungsergebnisse sollen anhand von Bild 4.9 erläutert werden.

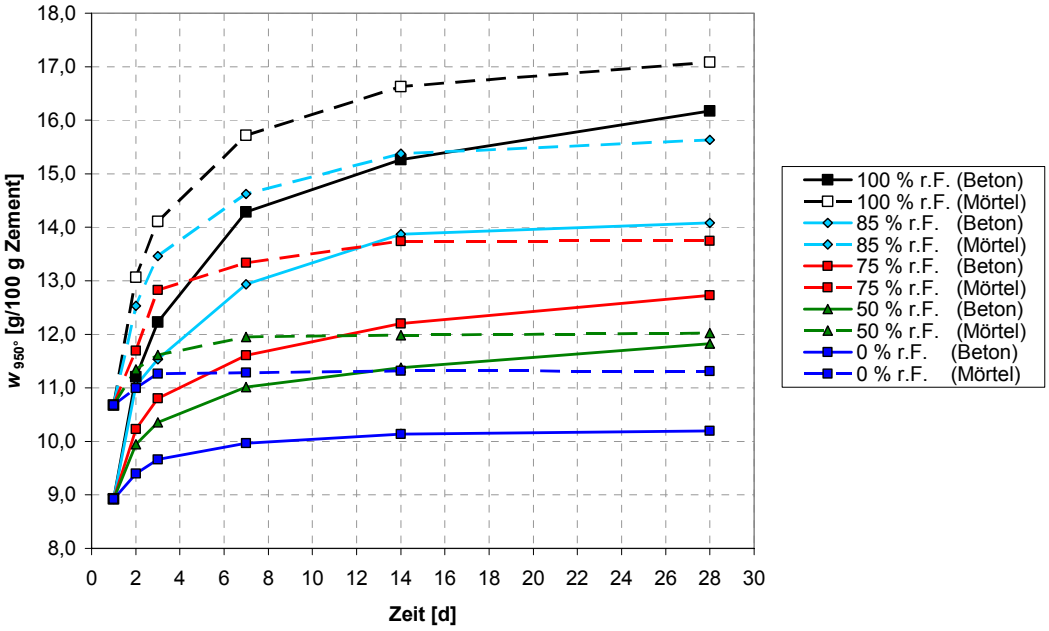


Bild 4.9: Bindung von nicht verdampfbarem Wasser eines Mörtels und Betons mit CEM I 52,5 R (w/z=0,50) bei Änderung der Lagerbedingungen nach einem Tag

Der aufgetretene Unterschied zwischen den Kurvenverläufen der ungestörten Hydratation ist repräsentativ für alle Zusammensetzungen und hat zwei Ursachen. Zum einen wurden die Mörtel- und Betonversuche in einem zeitlichen Abstand von über einem Jahr durchgeführt, was eine Alterung des verwendeten Zementes zur Folge hatte. Zum anderen erfolgte die Herstellung beider Materialien in unterschiedlichen Mischern. Das hat sich eventuell auf die Dispersion der Zementpartikel und Anfangstemperatur ausgewirkt; ansonsten hydratisieren Mörtel und Betone grundsätzlich gleich.
Der Einfluss der Austrocknung auf die Hydratation war nahezu identisch. Beobachtet wurde allerdings ein früheres Stoppen der Reaktion bei den Mörteln. Dieses Verhalten korrelierte mit einer schnelleren Austrocknung. Die Ursache dafür ist hauptsächlich die unterschiedliche Herstellung der Proben. Über die geschnittenen Oberflächen der Betonproben konnte auf Grund des geringeren Matrixanteils weniger Wasser abgegeben werden als über die geschalten Mörtelprobenflächen.

4.1.6 Maximale Wasserbindung

Die Beurteilung des Einflusses der Austrocknung auf die Bindung von nicht verdampfbarem Wasser setzt die Kenntnis der maximal möglichen Wasserbindung voraus. Allgemein wird davon ausgegangen, dass Portlandzement bei vollständiger Hydratation ca. 25 % seiner Masse an nicht verdampfbarem Wasser binden kann. Für die hier verwendeten Portlandzementarten hat die stöchiometrische Berechnung eine maximale Wasserbindung von 30 % ergeben. Bild 4.10 zeigt für Betone, die mit diesem Zement hergestellt wurden, den zeitlichen Verlauf der Wasserbindung. Die Umgebungstemperatur betrug 20 °C und die relative Luftfeuchte lag durchgängig bei 100 %.

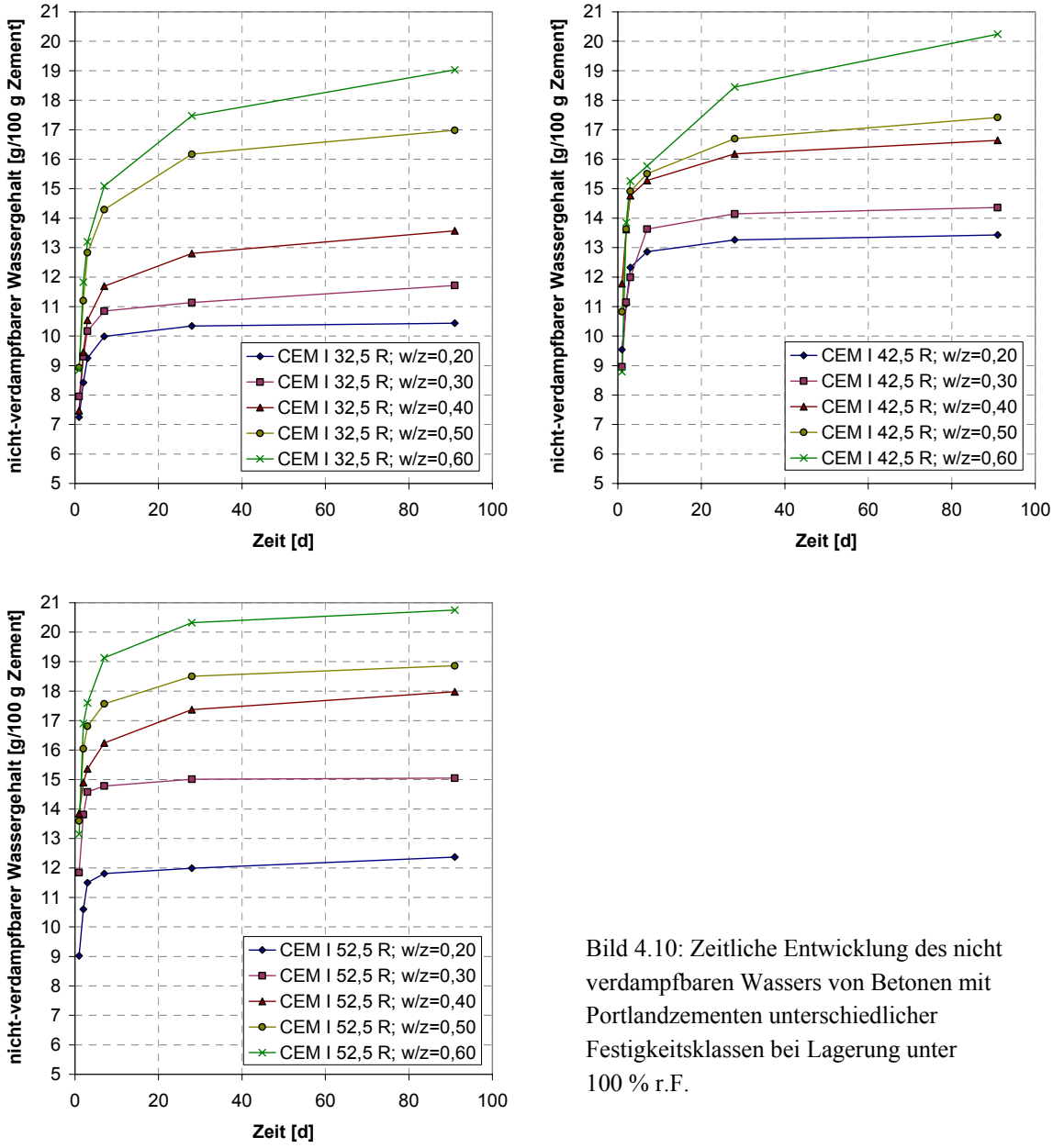


Bild 4.10: Zeitliche Entwicklung des nicht verdampfbaren Wassers von Betonen mit Portlandzementen unterschiedlicher Festigkeitsklassen bei Lagerung unter 100 % r.F.

Bild 4.10 lässt erkennen, dass die Hydratation nach 91 Tagen noch nicht beendet ist. Anhand der Kurvenverläufe wird deutlich, dass die Hydratation einem Endwert

zustrebt. Die Höhe dieses Endwertes ist abhängig vom Wasser-Zement-Wert. Je niedriger der Wasser-Zement-Wert ist, umso geringer ist die maximal mögliche Wasserbindung. Dieser Zusammenhang gilt nicht, wie von *POWERS* [58] angegeben, nur für Wasser-Zement-Werte kleiner als 0,40, sondern auch darüber. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass Wasser-Zement-Werte bis zu 0,60 den Wert der maximalen Wasserbindung weiter erhöhen. Es ist zu vermuten, dass sich diese Tendenz fortsetzt. Die untersuchten Betone werden voraussichtlich die 25 %- bzw. 30 %-Grenze der Wasserbindung nicht erreichen. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von *MILLER* [13] und *WALLER* [19] überein.

Anhand des Hydratationsverlaufes kann der wahrscheinliche Endwert der Wasserbindung nur geschätzt werden. Genauer lässt er sich bestimmen, wenn man im Vorgriff auf Abschnitt 5 den Hydratationsverlauf durch eine gebrochenrationale Funktion darstellt. An dieser Funktion kann eine Grenzwertbetrachtung durchgeführt werden. Für den Grenzwert ergibt sich:

$$\lim_{t\to\infty} w_{950°} = \frac{a \cdot t}{1 + b \cdot t} = \frac{a}{b} \tag{4.1}$$

Tabelle 4.1 enthält die so ermittelten Grenzwerte der Wasserbindung für die untersuchten Betone mit Portlandzement.

Tabelle 4.1: Maximale Wasserbindung in g/100 g Zement (ermittelt aus Grenzwertbetrachtung)

	w/z				
	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60
CEM I 32,5 R	10,5	11,5	13,6	16,9	18,4
CEM I 42,5 R	11,4	14,5	17,2	19,2	19,7
CEM I 52,5 R	12,6	15,3	17,5	19,6	20,7

Die Abhängigkeit vom Wasser-Zement-Wert wird erneut deutlich. Außerdem wird bestätigt, dass die stöchiometrische Wasserbindung nicht erreicht wird. Neu ist, dass die maximale Wasserbindung offensichtlich auch von der Zementart abhängt und zwar nicht, wie zu vermuten gewesen wäre, auf Grund ihres chemischen Potentials. Da alle drei Zemente nach *BOGUE* ähnlich zusammengesetzt sind und deshalb auch stöchiometrisch etwa die gleiche Wassermenge binden können, bleibt die Zementfeinheit als einziges Unterscheidungsmerkmal. Die maximale Wasserbindung muss deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit auch von der Mahlfeinheit abhängig sein. Die Bilder 4.11 und 4.12 verdeutlichen diese Zusammenhänge. Dabei wurde statt des nicht verdampfbaren Wassergehaltes der maximale Hydratationsgrad verwendet. Als Basis zur Berechnung des Hydratationsgrades wurden 25 M.-% gewählt, weil dadurch eine bessere Vergleichbarkeit mit den Werten aus der Literatur möglich ist.

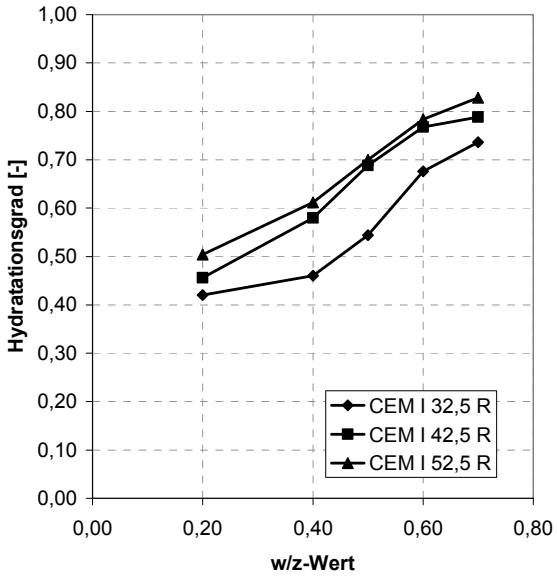


Bild 4.11: Einfluss des w/z-Wertes auf den maximal erreichbaren Hydratationsgrad

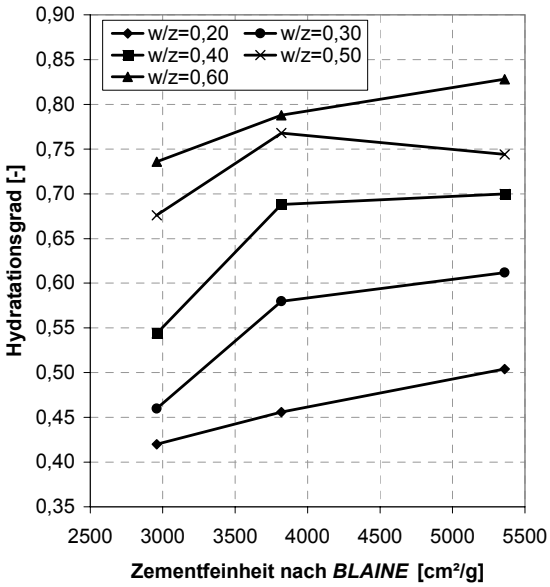


Bild 4.12: Einfluss der Zementfeinheit auf den maximal erreichbaren Hydratationsgrad

Die vorhandenen Daten reichen allerdings noch nicht aus, um daraus ein Modell zur Berechnung der maximalen Wasserbindung zu entwickeln, das in seiner Genauigkeit die Ansätze von *MILLER* [13] und *WALLER* [19] übertrifft. Auch Angaben über die maximale Wasserbindung von Beton aus Hochofenzementen und Steinkohlenflugasche sind nicht möglich, da sich diese Betone im Untersuchungszeitraum noch keinem Endwert der wasserbindung sichtbar angenähert hatten (Bild 4.13 und 4.14).

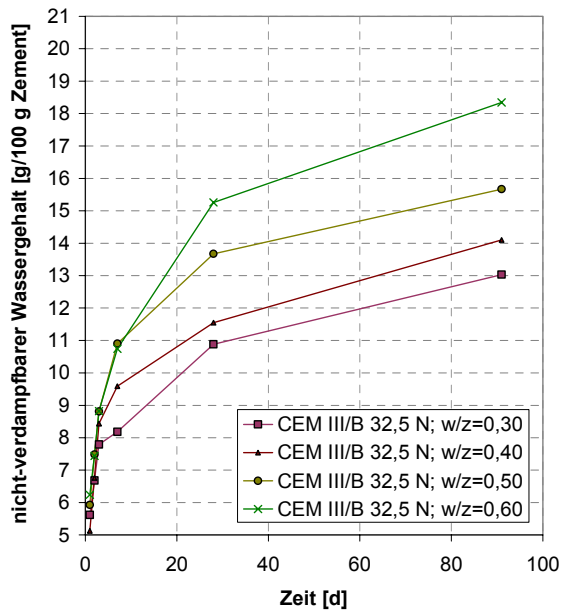


Bild 4.13: Zeitliche Entwicklung des nicht verdampfbaren Wassers von Beton mit CEM III/B

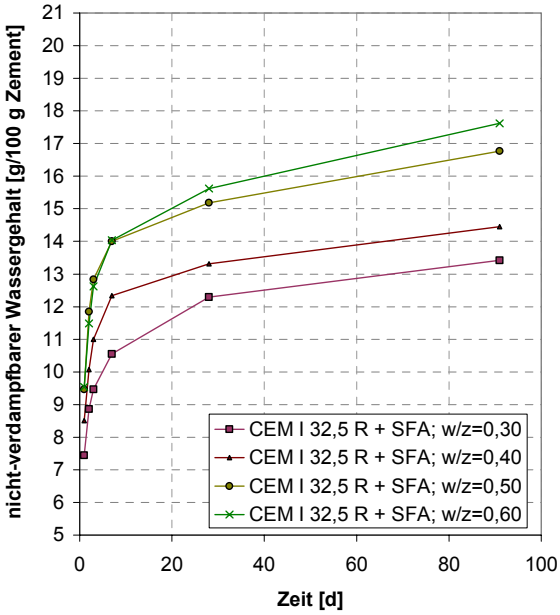


Bild 4.14: Zeitliche Entwicklung des nicht verdampfbaren Wassers von Beton mit 25 % Steinkohlenflugasche

4.2 Verdampfbarer Wassergehalt

Der zeitliche Verlauf des verdampfbaren Wassergehaltes in den Proben wurde gravimetrisch bestimmt. Nachfolgend werden anhand einiger Beispiele die wesentlichen Zusammenhänge dargestellt und erläutert.
Bild 4.15 zeigt die Verläufe des verdampfbaren Wassers von drei Betonen aus unterschiedlichen Zementen bei identischen Randbedingungen.

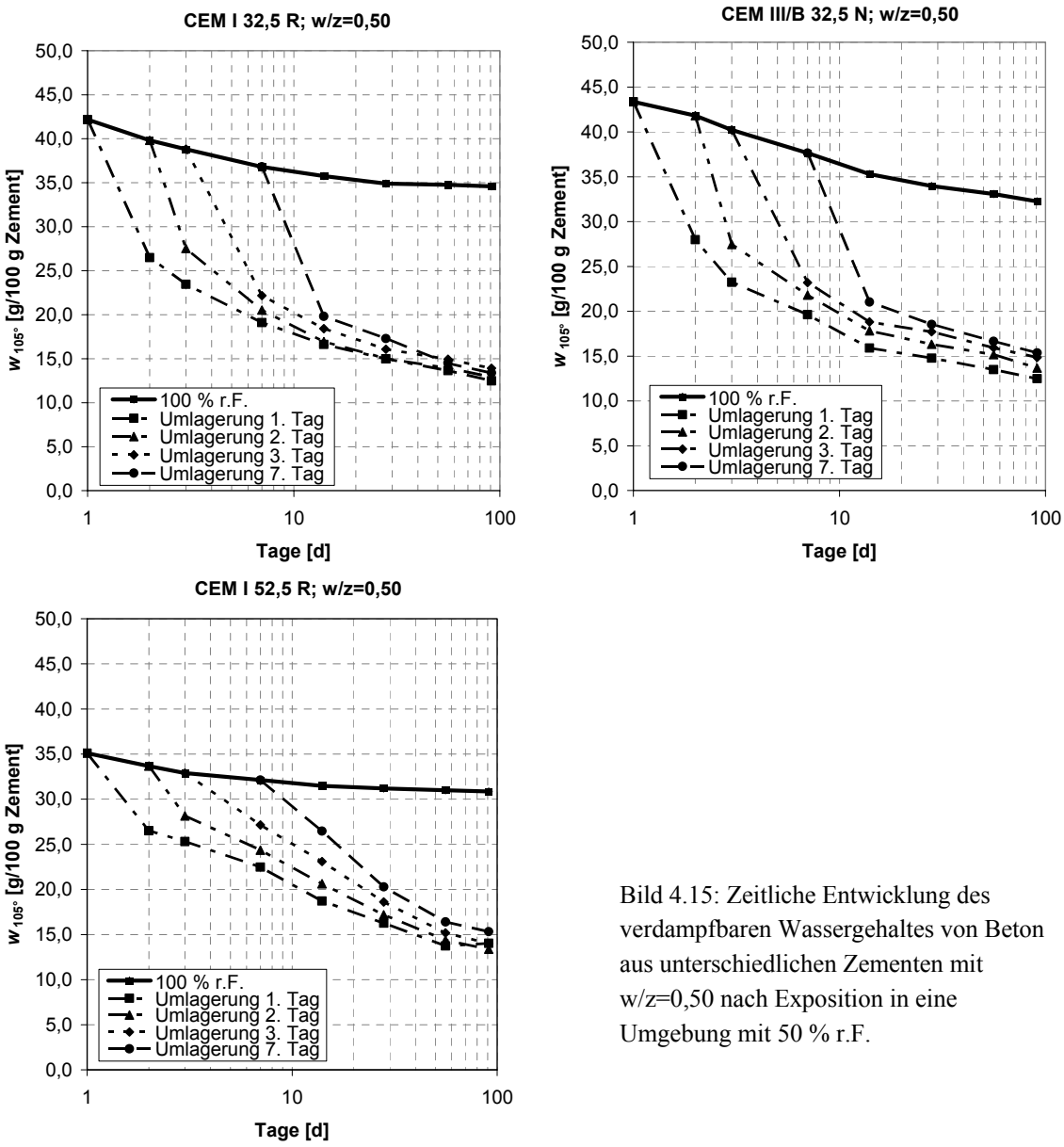


Bild 4.15: Zeitliche Entwicklung des verdampfbaren Wassergehaltes von Beton aus unterschiedlichen Zementen mit w/z=0,50 nach Exposition in eine Umgebung mit 50 % r.F.

Es fällt ein sehr ähnlicher Verlauf der Kurven der Betone mit CEM I 32,5 R und CEM III/B 32,5 N auf. Damit wurde die Erwartung, dass Beton mit Hochofenzement auf Grund seines niedrigeren Hydratationsgrades schneller Wasser abgibt, nicht bestätigt. Der Beton mit CEM I 52,5 R verhält sich dagegen erwartungsgemäß. Der Anteil an verdampfbarem Wasser nimmt nach Verdunstungsbeginn langsamer ab als beim CEM I 32,5 R.

Der Hydratationsgrad und damit die Dichtigkeit beeinflusst wesentlich den Anteil an verdampfbarem Wasser. Eine weitere Einflussgröße ist die relative Luftfeuchte der Umgebung. Die Bilder 4.16 und 4.17 zeigen für alle untersuchten Austrocknungsbedingungen die Kurvenverläufe des verdampfbaren Wassergehaltes von zwei Betonen.

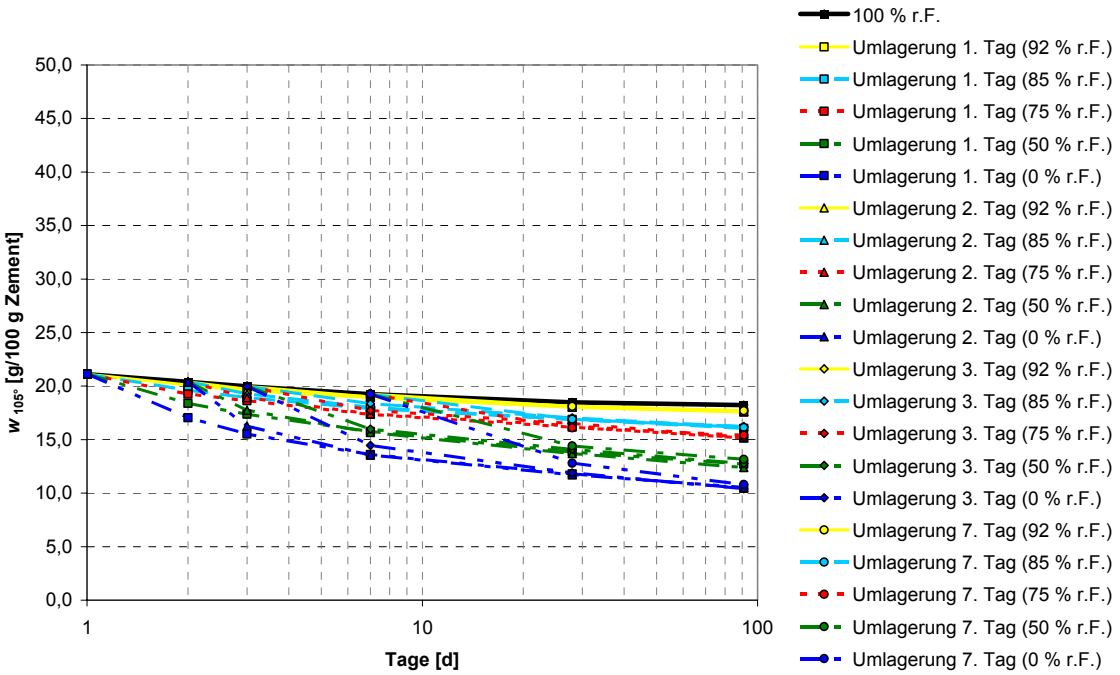


Bild 4.16: Zeitlicher Verlauf des verdampfbaren Wassergehaltes im Beton (CEM III/A 52,5 N; w/z=0,30) in Abhängigkeit vom Beginn der Verdunstung und der relativen Luftfeuchte der Umgebung

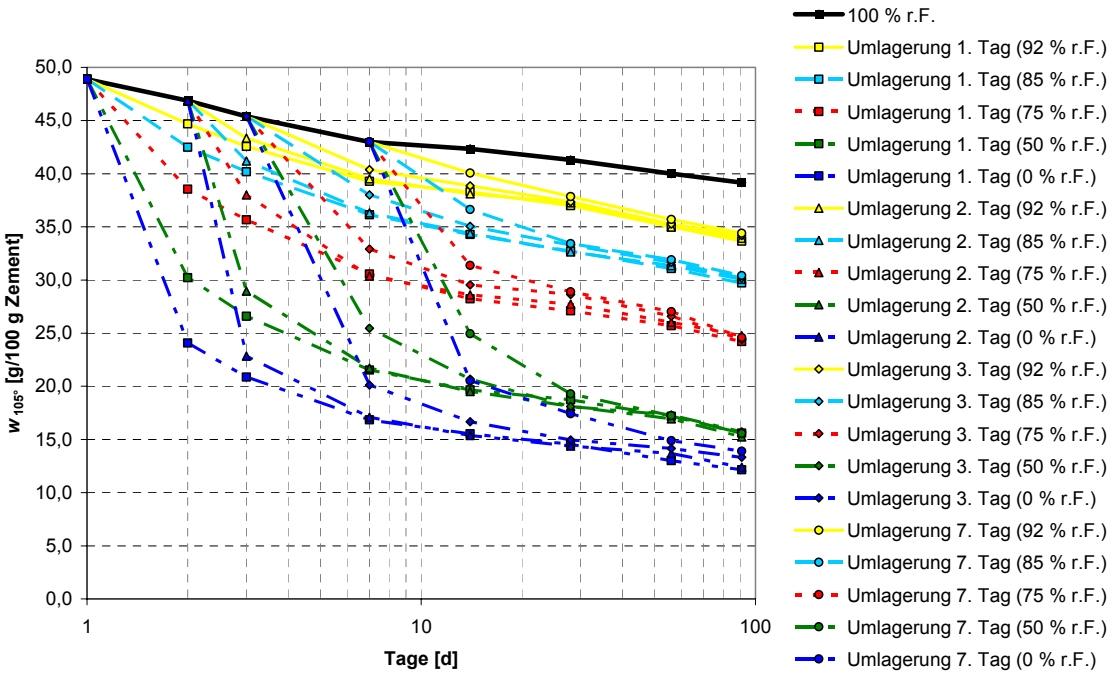


Bild 4.17: Zeitlicher Verlauf des verdampfbaren Wassergehaltes im Beton (CEM III/A 52,5 N; w/z=0,60) in Abhängigkeit vom Beginn der Verdunstung und der relativen Luftfeuchte der Umgebung

Wesentliches Unterscheidungsmerkmal der Betone in Bild 4.16 und 4.17 ist der Wasser-Zement-Wert. Beim Vergleich beider Diagramme wird deutlich, dass die Abnahme des verdampfbaren Wassergehaltes im Beton mit dem höheren Wasser-Zement-Wert wesentlich größer ist. Außerdem erfolgt diese Abnahme mit einer viel höheren Geschwindigkeit. Weiter ist zu erkennen, dass sowohl Höhe als auch Geschwindigkeit der Abnahme des verdampfbaren Wassers nach Verdunstungsbeginn größer werden, je niedriger die relative Luftfeuchte der Umgebung ist. Alle Kurven streben einem Endwert zu. Dieser entpricht dem verdampfbaren Wassergehalt im Gefüge, der sich bei Ausgleichsfeuchte nach einmaliger Austrocknung einstellt. Die Höhe dieses Wertes ist hauptsächlich von der relativen Luftfeuchte der Umgebung abhängig. Der Hydratationsgrad scheint dagegen nur eine geringe Bedeutung zu haben. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, dass das Einstellen dieser Ausgleichsfeuchte eine Austrocknungsphase von mehreren Wochen erfordert und im vorliegenden Fall innerhalb des Beobachtungszeitraumes zum Teil noch nicht abgeschlossen war. Obwohl im gezeigten Beispiel der Hydratation des Hüttensandes ein Einfluss auf dieses Verhalten zugeschrieben werden muss, wird offensichtlich, dass sich bei der Austrocknung selbst in den verwendeten dünnen Proben ein Feuchteprofil über dem Querschnitt einstellt, dass nur langsam abnimmt. Das hat zur Folge, dass die Messwerte aller Wassergehalte integrierte Werte sind und innerhalb der Probe durchaus Unterschiede vorhanden sein können, die aber verwischt werden.

4.3 Feuchtigkeitsverlust infolge Verdunstung während der Lagerung

Verdampfbarer Wassergehalt und Verdunstung sind beim Austrocknungsprozess eng verknüpft. Grundsätzlich gelten die gleichen Abhängigkeiten. Deshalb soll nur kurz an den gleichen Beispielen wie im Abschnitt 4.2 das Verdunstungsverhalten beschrieben werden. Die übrigen Messwerte sind im Anhang (Bild A-48 bis A-94) enthalten.

Bild 4.18 zeigt die Verdunstung für Betone aus unterschiedlichen Zementen. Wie beim verdampfbaren Wasser verhalten sich CEM I 32,5 R und CEM III/B 32,5 N annähernd gleich. Offensichtlich hat der hohe Hüttensandanteil eine ähnliche Wirkung auf die Verdunstungsgeschwindigkeit wie ein etwas höherer Hydratationsgrad bei Portlandzement. Dafür gibt es zwei Erklärungen. Zum einen kann der Hüttensand die Tortuosität im Gefüge erhöhen und zum anderen ist es möglich, dass der Hüttensand mehr Wasser adsorbiert.

Im Fall des CEM I 52,5 R zeigt sich dagegen, dass ein höherer Hydratationsgrad die Verdunstung verlangsamt. Außerdem ist der Gesamtverlust an Wasser geringer als beim CEM I 32,5 R, da zuvor mehr nicht verdampfbares Wasser gebunden wird und deshalb nicht mehr abgegeben werden kann.

Aus den Kurvenverläufen des CEM III/B 32,5 N kann ein Verdunstungsverlust abgeleitet werden, obwohl eine Lagerung bei 100 % r.F. erfolgte. Dieser Verlust an Wasser ist allerdings versuchsbedingt, weil es nach dem Öffnen und Schließen des Klimabehälters

einige Minuten dauert, bis sich wieder die ursprüngliche relative Luftfeuchte eingestellt hat. Während dieser Zeit konnnten die Proben Wasser verdunsten. Die Versuche mit Portlandzement wurden zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt, wobei durch geeignete Maßnahmen, z.B. Verwendung mehrerer kleinerer Klimabehälter, dieser Fehler vermieden werden konnte.

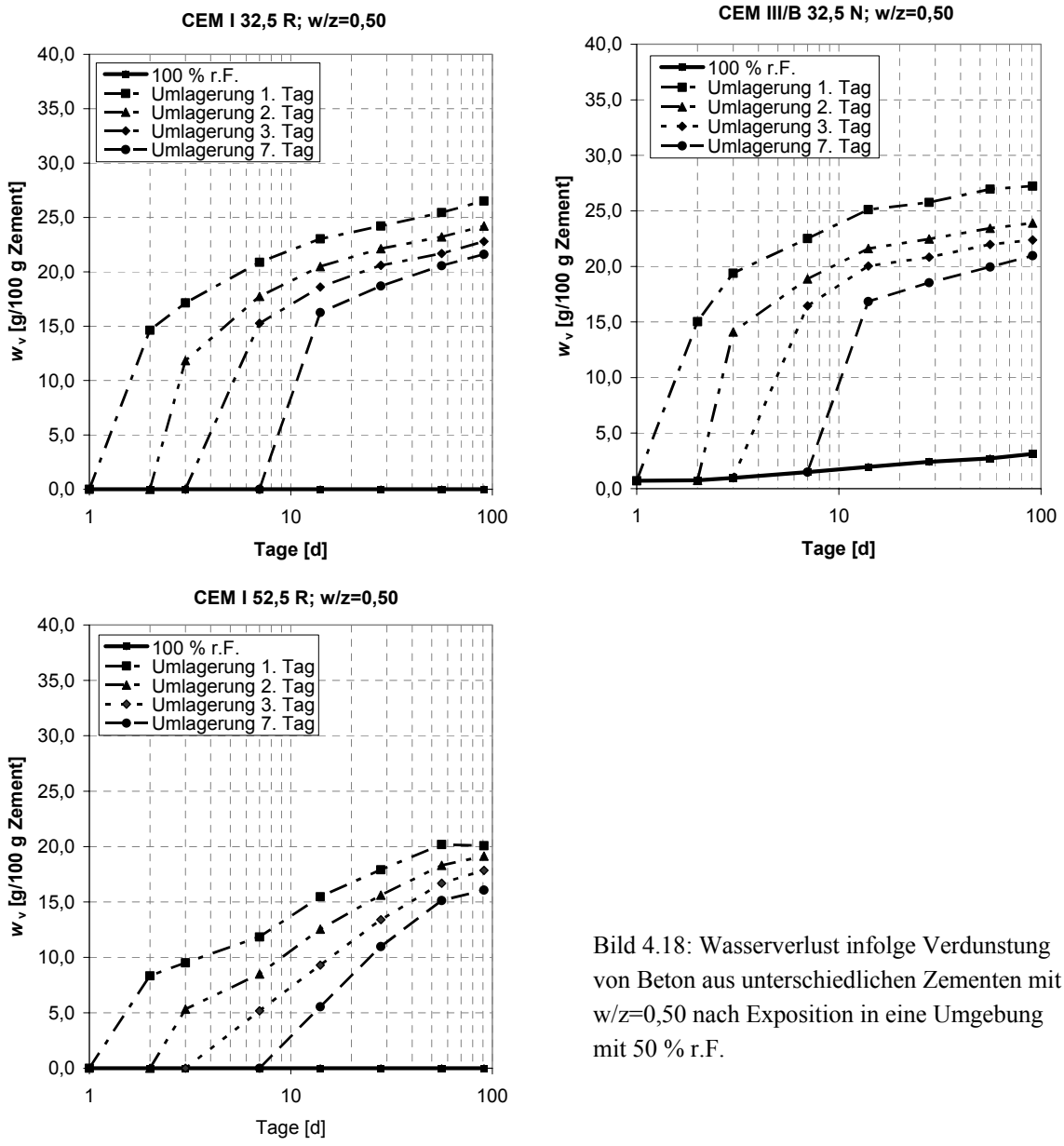


Bild 4.18: Wasserverlust infolge Verdunstung von Beton aus unterschiedlichen Zementen mit w/z=0,50 nach Exposition in eine Umgebung mit 50 % r.F.

Die Verdunstungsgeschwindigkeit und der Verdunstungsverlust sind abhängig von:

- der relative Luftfeuchte der Umgebung,
- der Dichtigkeit des Gefüges,
- dem Angebot an verdunstbarem (freiem) Wasser.

Mit der relativen Luftfeuchtigkeit wird der Einfluss der Temperatur berücksichtigt. Die Wirkung der Windgeschwindigkeit wurde nicht untersucht.

Einige Ergebnisse verdeutlichen die Bilder 4.19 und 4.20. Es zeigt sich, dass selbst bei relativen Luftfeuchten von 92 % Verdunstungsverluste auftreten. Deshalb können Angaben

aus der Literatur, die besagen, dass bei niedrigem Wasser-Zement-Wert durch Selbstaustrocknung die relative Luftfeuchte im Gefüge unter 80 % fällt, nicht bestätigt werden. In diesem Fall wäre kein Wasserverlust zu beobachten.

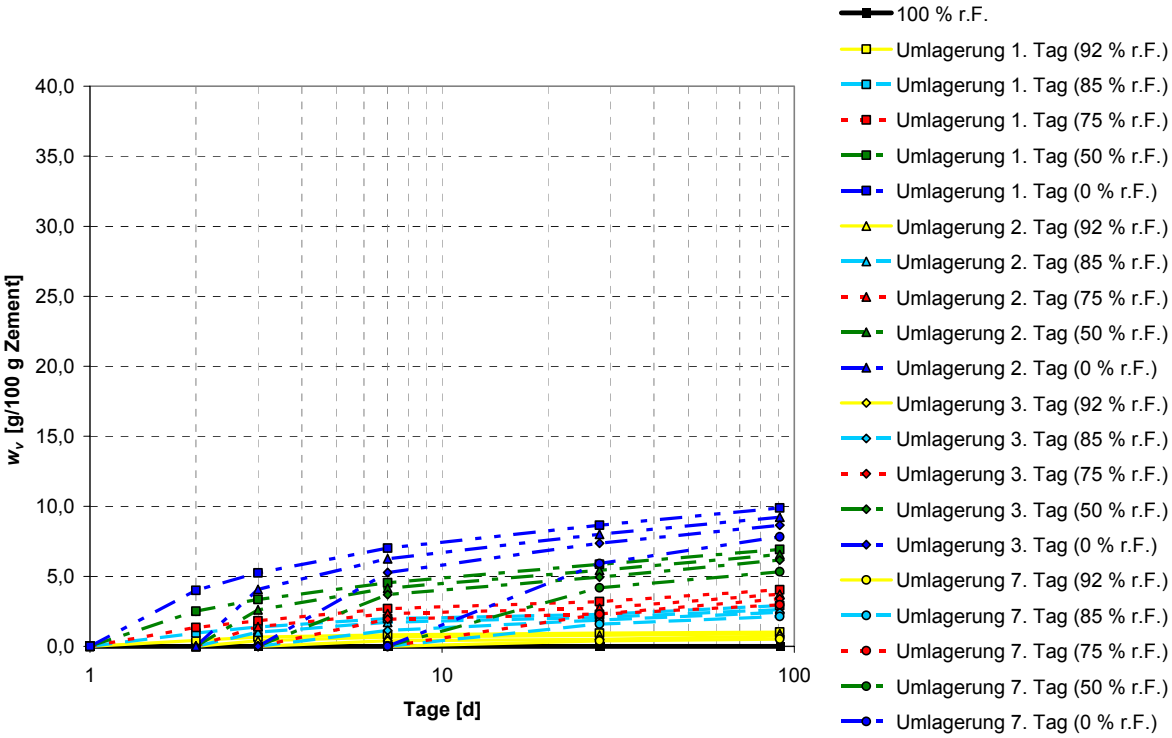


Bild 4.19: Zeitlicher Verlauf der Verdunstung von Beton (CEM III/A 52,5 N; w/z=0,30) in Abhängigkeit vom Beginn der Verdunstung und der relativen Luftfeuchte der Umgebung

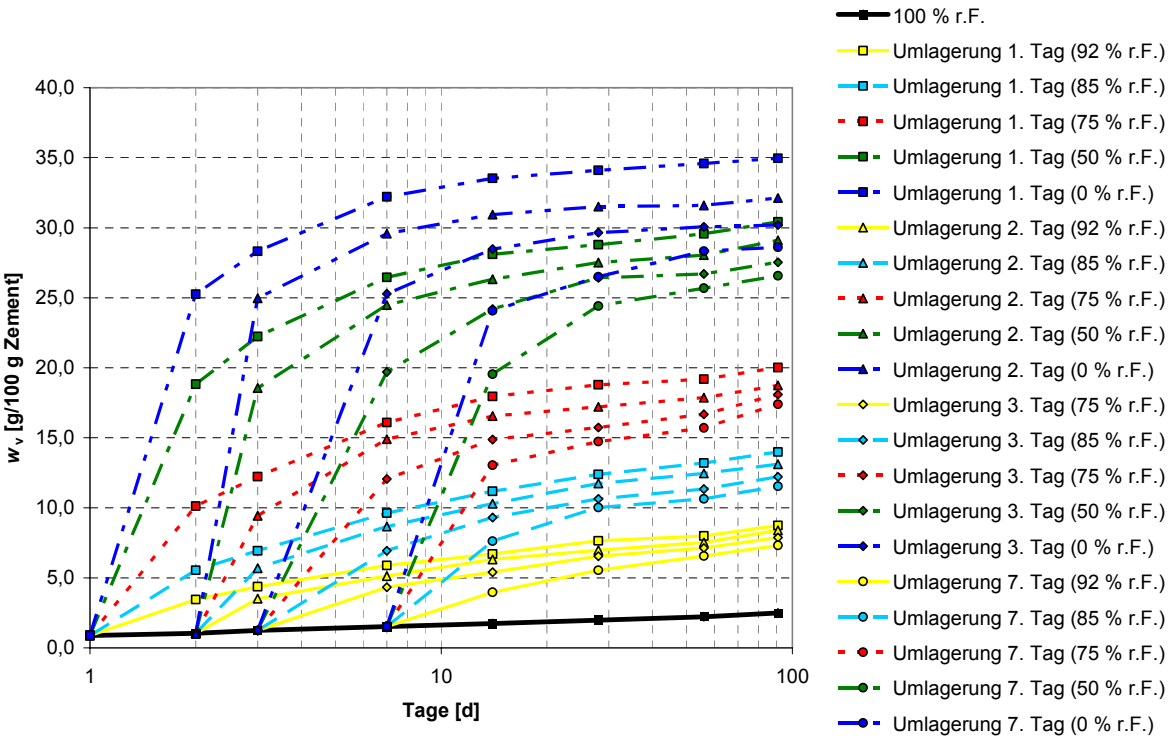


Bild 4.20: Zeitlicher Verlauf der Verdunstung von Beton (CEM III/A 52,5 N; w/z=0,60) in Abhängigkeit vom Beginn der Verdunstung und der relativen Luftfeuchte der Umgebung

4.4 Bilanz aller Wassergehalte

Das Aufstellen der Wasserbilanzen diente vor allem der Bestätigung von Gleichung 3.10 und der Überprüfung der Versuchsbedingungen. Außerdem lässt sich dadurch der Zusammenhang zwischen Wasserangebot und Hydratationsverlauf sehr gut darstellen. Wie in Bild 4.21 zu sehen ist, hängt die Höhe des jeweiligen Wasseranteiles wesentlich vom Beginn der Austrocknung ab.

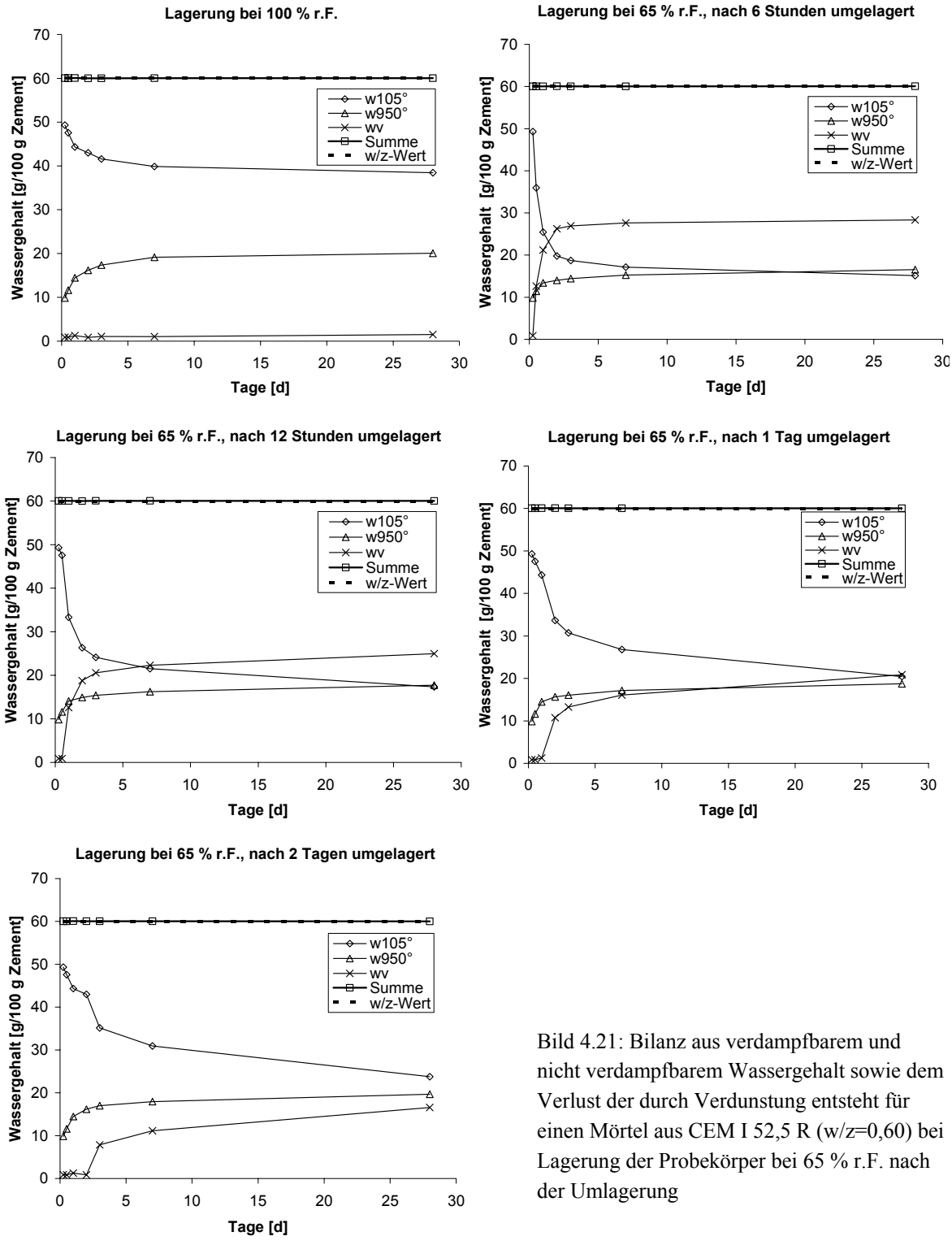


Bild 4.21: Bilanz aus verdampfbarem und nicht verdampfbarem Wassergehalt sowie dem Verlust der durch Verdunstung entsteht für einen Mörtel aus CEM I 52,5 R (w/z=0,60) bei Lagerung der Probekörper bei 65 % r.F. nach der Umlagerung

Aus Bild 4.21 lassen sich zusammenfassend folgende Aussagen ableiten:

- Die Summe aus verdampfbarem, nicht verdampfbarem Wasser und dem durch Verdunstung entstandenen Verlust ist konstant und ergibt den ursprünglichen Wasser-Zement-Wert.
- Je früher die Verdunstung einsetzen kann, umso schneller und höher erfolgt der Wasserverlust der Probe.

Diese Aussagen gelten zunächst für die untersuchte Lagerung an Luft. Werden die Proben stattdessen unter Wasser gelagert, kann die Wasserbilanz positiv werden, da Wasser von außen aufgenommen wird.

4.5 Zusammenhang zwischen nicht verdampfbarem Wassergehalt und Druckfestigkeit

Parallel zur Untersuchung der Wassergehalte wurde an einigen Betonwürfeln auch die Druckfestigkeit bestimmt. Die dabei verwendeten Probekörper wurden bis zur Prüfung in der Schalung belassen bzw. bei 100 % r.F. gelagert. Die Versuchsergebnisse ermöglichen Aussagen über den Zusammenhang zwischen nicht verdampfbarem Wassergehalt und Druckfestigkeit. Bild 4.22 zeigt anhand der Betone mit CEM I die Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Wasserbindung und vom dem Wasser-Zement-Wert.

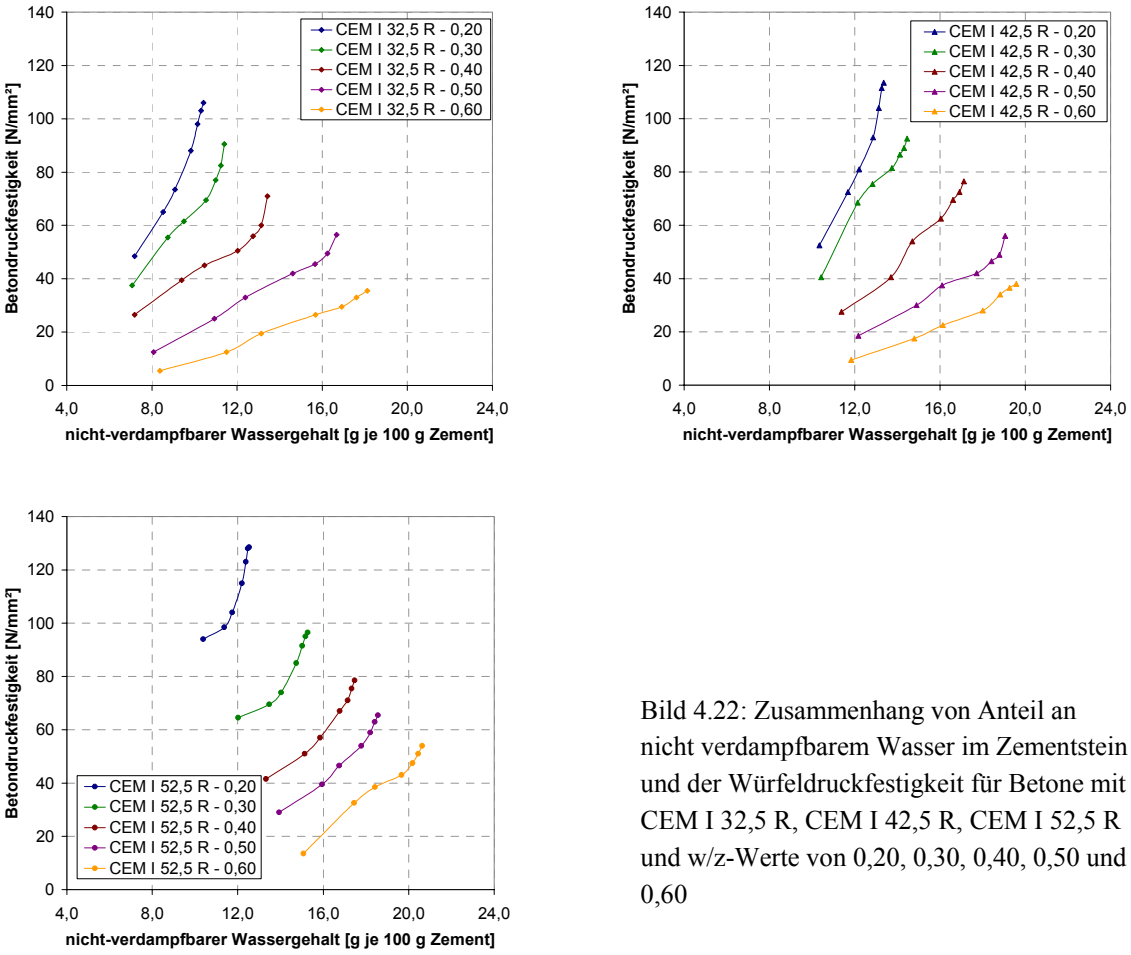


Bild 4.22: Zusammenhang von Anteil an nicht verdampfbarem Wasser im Zementstein und der Würfeldruckfestigkeit für Betone mit CEM I 32,5 R, CEM I 42,5 R, CEM I 52,5 R und w/z-Werte von 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 und 0,60

Die Druckfestigkeit steigt mit dem Gehalt an nicht verdampfbarem Wasser exponentiell an. Dabei ist dieser Anstieg höher, wenn der Wasser-Zement-Wert niedrig ist. Für die Betone mit CEM I ergab eine Regressionsanalyse, dass der im Versuch ermittelte Zusammenhang zwischen nicht verdampfbarem Wassergehalt und der Würfeldruckfestigkeit durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$f_c = \frac{232 + 305 \cdot w_{950°}^{1,345}}{232 + w_{950°}^{1,345}} \cdot Z \qquad (4.2)$$

Der erste Term dieser Gleichung ist für alle drei Zemente gleich. Der Faktor *Z* charakterisiert dagegen den Einfluss des Wasser-Zement-Wertes und Art des Zementes. Tabelle 4.2 enthält die Werte für *Z*, die die beste Übereinstimmung mit den Messwerten ergeben haben.

Tabelle 4.2: Werte für *Z*

	Z		
w/z	**CEM I 32,5 R**	**CEM I 42,5 R**	**CEM I 52,5 R**
0,20	3,2	2,6	2,9
0,30	2,6	2,1	1,9
0,40	1,5	1,3	1,2
0,50	0,9	0,8	0,8
0,60	0,6	0,6	0,6

Es wird deutlich, dass bei höheren Wasser-zement-Werten der *Z*-Faktor relativ unabhängig vom ver-wendeten Zement ist. Hier gilt der von *POWERS* et al. [59] formulierte Zusammenhang zwischen Festigkeit und dem Volumen der gebildeten Hydratphasen. Je niedriger der Wasser-Zement-Wert ist, umso stärker werden Varianzen zwischen den einzelnen Zementen erkennbar. Da die Betonzusammensetzungen ansonsten identisch sind, kann dieser Unterschied nur auf den Einfluss des Zementes zurückgeführt werden. Auf Grund der sehr ähnlichen Phasenzusammensetzung der Zemente, muss ihre Mahlfeinheit die wahrscheinliche Ursache dafür sein, dass bei niedrigen Wasser-Zement-Werten und gleichem Anteil an nicht verdampfbarem Wasser, gröbere Zemente höhere Druckfestigkeiten erreichen als feinere Zemente.

Gleichung 4.2 kann auf Grund der vielen Einflussfaktoren auf die Druckfestigkeit nicht allgemeingültig verwendet werden. Mit ihrer Hilfe lässt sich aber der qualitative Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und nicht verdampfbarem Wassergehalt darstellen. Dies ist in Bild 4.23 am Beispiel des verwendeten CEM I 32,5 R erfolgt, wobei die Kurven der nicht untersuchten Wasser-Zement-Werte durch Extrapolation des Trends aus den bekannten *Z*-Werten berechnet wurden. Bild 4.23 zeigt eine große Übereinstimmung mit der von *LOCHER* [43] entwickelten Theorie über den Zusammenhang zwischen dem Hydratationsgrad und der Zementsteinfestigkeit.

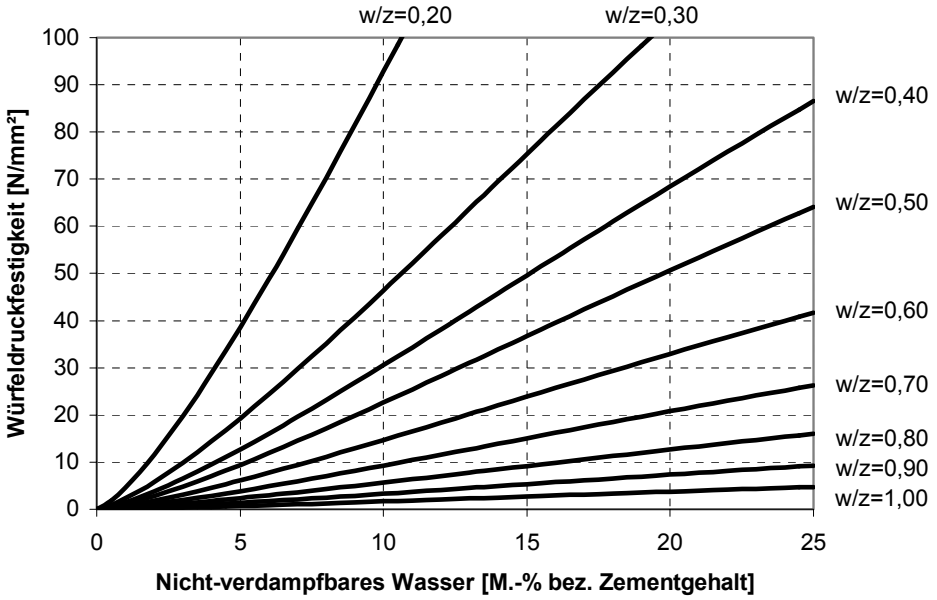


Bild 4.23: Zusammenhang zwischen Gehalt an nicht verdampfbarem Wasser und der Würfeldruckfestigkeit (a=100 mm) für Beton mit CEM I 32,5 R als einzigem Bindemittel

5. Numerisches Modell

5.1 Korrekturfunktion Ω_0

5.1.1 Regression der experimentell ermittelten Kurven des nicht verdampfbaren Wassergehaltes

Um den Einfluss verschiedener Austrocknungsbedingungen auf die Geschwindigkeit der Hydratation quantitativ beschreiben zu können, wurden die Messwerte des nicht verdampfbaren Wassers einer Regressionsanalyse unterzogen. Dazu wurde die Software CurveExpert 1.3 verwendet. Die Untersuchungen erfolgten unter der Annahme, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ der nicht verdampfbare Wassergehalt null ist und danach stetig ansteigt. Die Ruhephase bis zum Erstarrungsbeginn wurde zunächst vernachlässigt. Das hat zur Folge, dass die Regressionsfunktion erst vom Zeitpunkt des ersten Messwertes mit dem tatsächlichen Hydratationsverlauf nachweislich übereinstimmt. Der beste Fit wurde mit folgender gebrochenrationalen Funktion erreicht:

$$w_{950°} = \frac{c + a \cdot t}{1 + b \cdot t + d \cdot t^2} \tag{5.1}$$

Das Bestimmtheitsmaß lag in allen Fällen über 0,9. Die Parameter *a*, *b*, *c* und *d* beeinflussen die Form der Regressionskurve und hängen von den Zementeigenschaften, dem Wasser-Zement-Wert und der Temperatur ab. Bild 5.1 zeigt das Ergebnis der Regressionsanalyse für die Hydratation von Beton mit Hochofenzement bei verschiedenen Wasser-Zement-Werten.

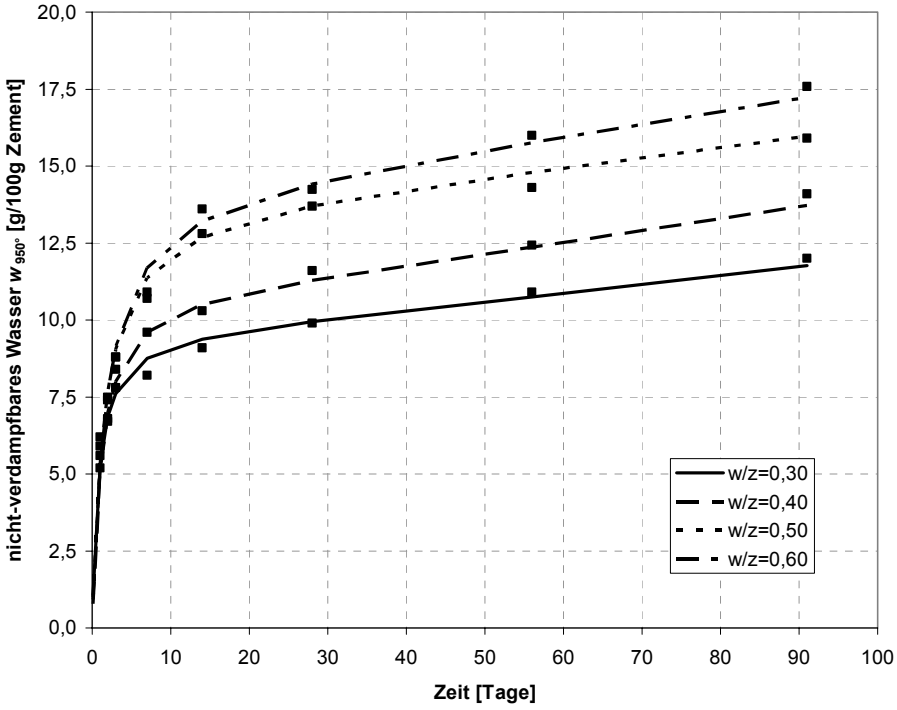


Bild 5.1: Messwerte und Regression des nicht verdampfbaren Wassers von Beton mit CEM III/B 32,5 N für Lagerung unter 100 % r.F.

In Tabelle 5.1 sind die zu Bild 5.1 gehörigen Werte der Parameter dargestellt. Es werden folgende Abhängigkeiten erkennbar:

- Parameter *a* und *b* sind umso größer je flacher der Kurvenverlauf bzw. je niedriger der Wasser-Zement-Wert ist.
- Parameter *c* und *d* nehmen mit dem Wasser-Zement-Wert zu.

Tabelle 5.1: Parameter der Regressionsgleichung für CEM III/B 32,5 N bei Lagerung unter 100 % r.F.

	w/z=0,30	w/z=0,40	w/z=0,50	w/z=0,60
a	11,650	9,620	8,459	7,717
b	1,206	0,872	0,610	0,528
c	-0,046	-0,010	0,142	0,290
d	-0,004	-0,002	-0,001	-0,001

Für Zusammensetzungen deren Hydratationsgeschwindigkeit kontinuierlich abnimmt, die also keine ausgeprägte Nacherhärtung aufweisen, kann Gleichung 5.1 vereinfacht werden. Für Mischungen mit Portlandzement sind die Parameter *c* und *d* annähernd 0 und ändern sich nicht mit dem Wasser-Zement-Wert. Sie können deshalb für diese Betone entfallen. Die Gleichung hat dann folgende Form:

$$w_{950°} = \frac{a \cdot t}{1 + b \cdot t} \tag{5.2}$$

Für Hochofenzemente und Betone mit einem hohen Flugaschegehalt führt Gleichung 5.2 allerdings zu einer schlechteren Übereinstimmung mit den Messwerten als Gleichung 5.1. Die für den Fall der durchgehenden Lagerung der Proben bei einer relativen Luftfeuchte von 100 % ermittelte Gleichung 5.1 bzw. 5.2 wird im Folgenden als die Grundgleichung dieser Betonzusammensetzung verwendet.
Mit den Gleichungen 5.1 bzw. 5.2 lässt sich auch der zeitliche Verlauf der Hydratation bei Umgebungsbedingungen < 100 % r.F. beschreiben. Dabei erhöhen sich die Parameter der Funktion entsprechend der veränderten Hydratationsgeschwindigkeit. Außerdem wird nur die Hydratation ab dem Beginn der Austrocknung berücksichtigt, und der Teil der Kurve, der sich vor dem Zeitpunkt der Umlagerung befindet, wird „abgeschnitten“. Die Regressionsanalyse wurde für alle Mischungen und Austrocknungsvarianten durchgeführt. Die dabei ermittelten Parameter sind im Anhang (Tabelle A-10 bis A-20) aufgelistet.
In Bild 5.2 wird dieses Vorgehen an einer Mischung mit CEM I 32,5 R und einem Wasser-Zement-Wert von 0,60 demonstriert. Anhand dieser Zusammensetzung werden alle weiteren Aus-wertungsschritte beispielhaft erläutert.

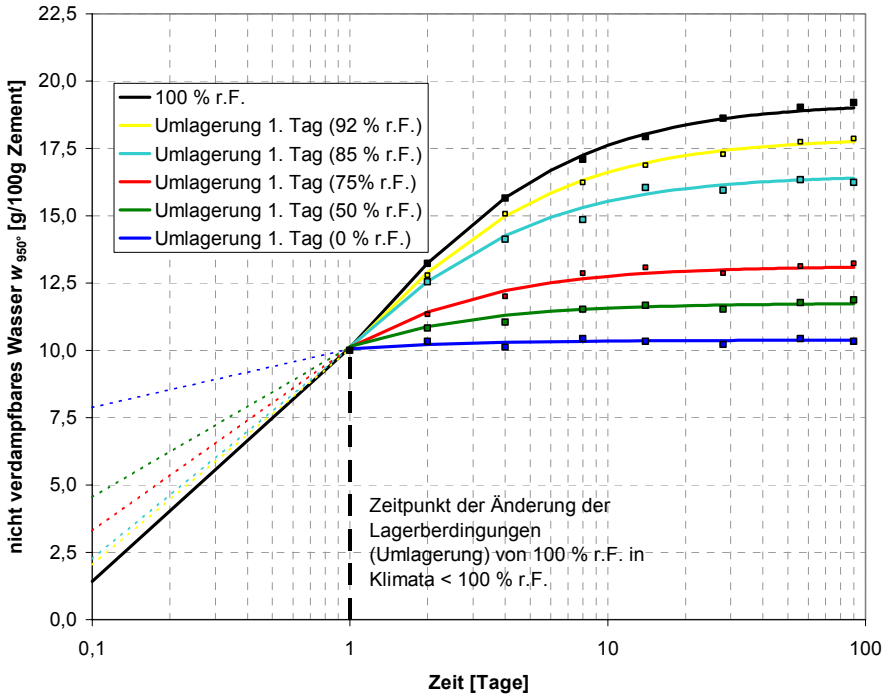


Bild 5.2: Zeitliche Entwicklung des nicht verdampfbaren Wassers von Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) nach Änderung der Lagerbedingungen im Alter von einem Tag – Messwerte und Regressionskurven

Aus Bild 5.2 geht hervor, dass, in Abhängigkeit der Umgebungsluftfeuchte, die Hydratationsgeschwindigkeit sich verringert. Dies ist auf die schnellere Austrocknung der Probe bei niedrigerer äußerer Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Deshalb weisen die Kurven ab dem Zeitpunkt der Umlagerung einen geringeren Anstieg auf, der sich in einer Änderung der Parameter der Grundgleichung widerspiegelt. Tabelle 5.2 zeigt die Werte der Parameter zu Bild 5.2.

Tabelle 5.2: Änderung der Parameter der Regressionsgleichung nach der Änderung der Lagerbedingungen im Alter von einem Tag für Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60)

	relative Luftfeuchte der Umgebung nach der Umlagerung					
	100 %	92 %	85 %	75 %	50 %	0 %
a	21,31	23,16	26,30	51,85	73,84	327,01
b	1,11	1,29	1,61	4,15	6,33	31,45

Die Größe der Parameter der Grundgleichung (durchgehend 100 % r.F.) nimmt mit der Verringerung der relativen Luftfeuchte der Umgebung zu. Eine weitere Einflussgröße auf den Hydratationsverlauf ist der Zeitpunkt ab dem die Verdunstung zugelassen wird. Die Bilder 5.3 und 5.4 zeigen die Regressionskurven von Betonen mit CEM I 52,5 R und CEM III/B 32,5 N für verschiedene Zeitpunkte der Umlagerung.

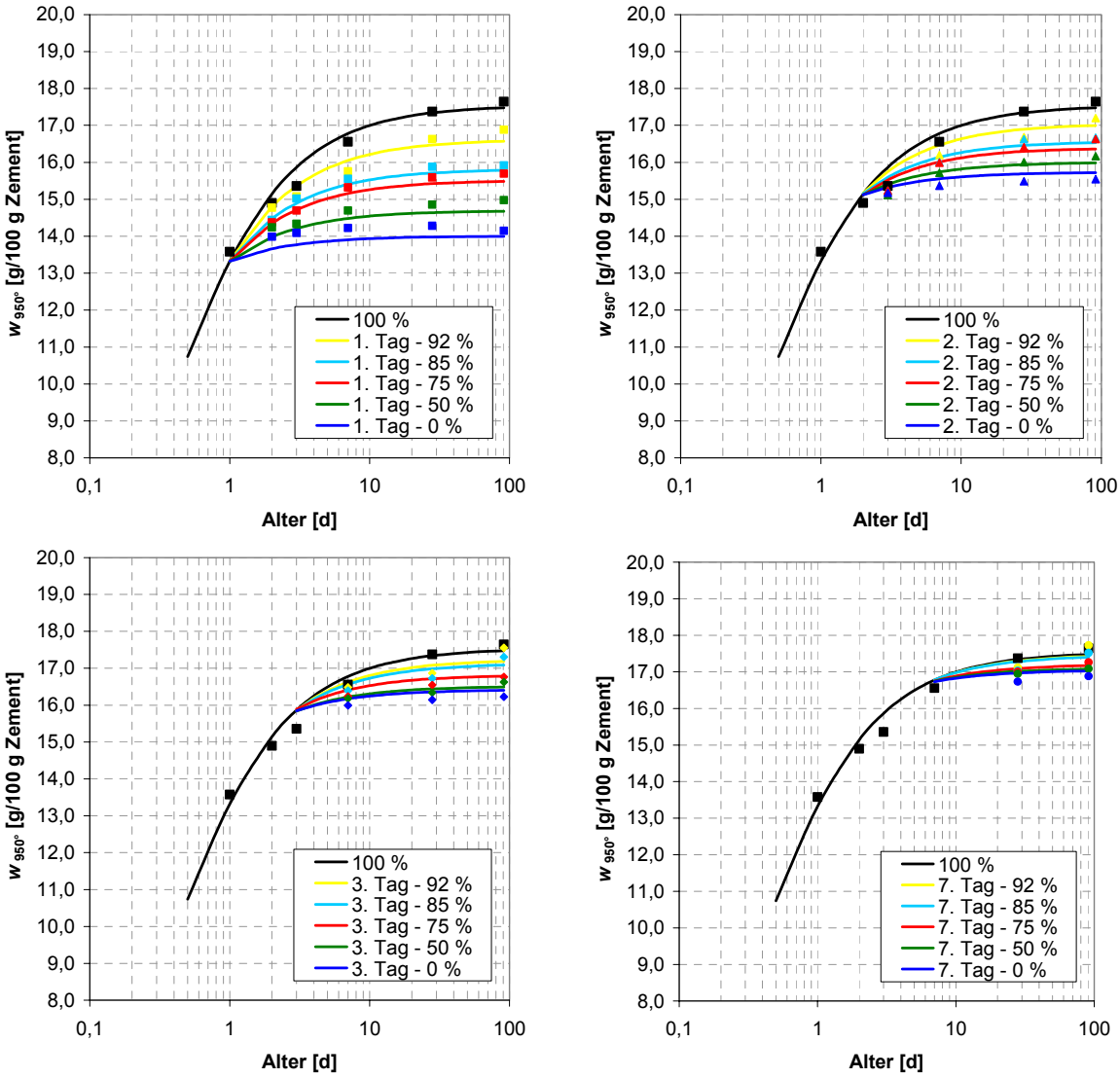


Bild 5.3: Messwerte und Regressionskurven für die zeitliche Entwicklung des nicht verdampfbaren Wassers von Beton mit CEM I 52,5 R (w/z = 0,40) nach Änderung der Lagerbedingungen im Alter von ein, zwei, drei und sieben Tagen

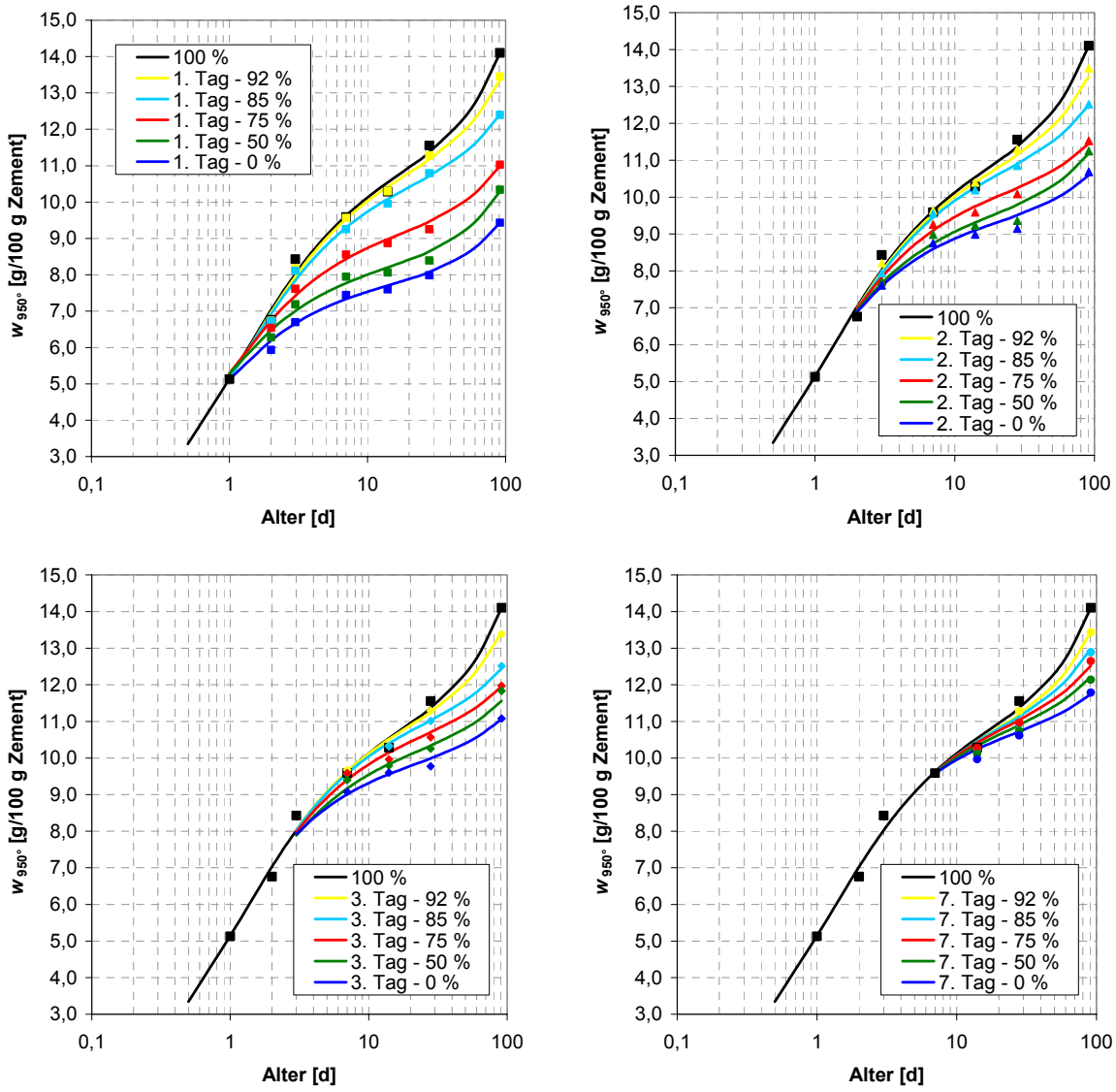


Bild 5.4: Messwerte und Regressionskurven für die zeitliche Entwicklung des nicht verdampfbaren Wassers von Beton mit CEM III/B 32,5 N (w/z = 0,40) nach Änderung der Lagerbedingungen im Alter von ein, zwei, drei und sieben Tagen

5.1.2 Ermittlung der Hydratationsgeschwindigkeit

Durch die Ableitung der Gleichungen 5.1 und 5.2 lässt sich die Hydratationsgeschwindigkeit für jeden beliebigen Zeitpunkt berechnen. Die dazugehörigen Funktionen haben folgende Formen:

$$\dot{w}_{950°} = \frac{\left(a \cdot \left(1 + b \cdot t + d \cdot t^2\right)\right) - \left(\left(c + a \cdot t\right) \cdot \left(b + 2d \cdot t\right)\right)}{\left(1 + b \cdot t + d \cdot t^2\right)^2} \tag{5.3}$$

$$\dot{w}_{950°} = \frac{a}{\left(1 + b \cdot t\right)^2} \tag{5.4}$$

Für das in Bild 5.2 behandelte Beispiel ist die Entwicklung der Hydratationsgeschwindigkeiten unter verschiedenen Austrocknungsbedingungen graphisch veranschaulicht (Bild 5.5).

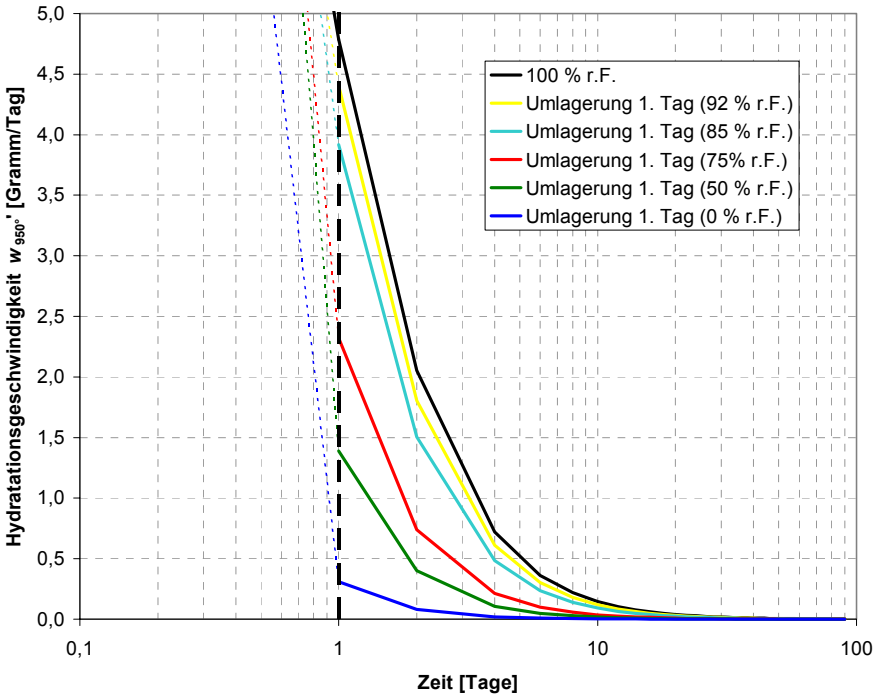


Bild 5.5: Ableitung der Regressionsgleichung des nicht verdampfbaren Wassers von Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) nach Änderung der Lagerbedingungen im Alter von einem Tag

Bei kritischer Betrachtung von Bild 5.5 fällt auf, dass zum Zeitpunkt der Umlagerung die Werte der einzelnen Kurven unterschiedlich sind. Tatsächlich muss aber die Hydratationsgeschwindigkeit zu diesem Zeitpunkt immer gleich mit der Ausgangskurve sein. Erst mit Beginn der Austrocknung ist eine Änderung möglich. Die Ursache für diesen Widerspruch folgt aus der Regression der Messwerte. Dadurch haben die Kurven zum Zeitpunkt der Umlagerung zwar den gleichen Wert aber unterschiedliche Anstiege. Dieser identifizierte Fehler muss korrigiert werden. Da ein Tag nach der Umlagerung der Proben die gefitteten Kurven mit den Messwerten übereinstimmen und somit auch ihre Funktionsparameter, müssen sich die Parameter der Ausgangsfunktion innerhalb dieses Zeitraums ändern. Dazu dient die nachfolgend aufgeführte Übergangsfunktion:

$$x^* = \frac{x_{100\%} \cdot 10000 + x_F \cdot (t_2 - t_1 + 1)^{25}}{10000 + (t_2 - t_1 + 1)^{25}} \tag{5.5}$$

Dabei steht x_F für den jeweiligen Parameter, also a, b, c oder d. t_1 ist der Zeitpunkt der Umlagerung und t_2 jeder beliebige Zeitpunkt nach der Umlagerung. Für $t_2 < 1$ Tag ändert sich der Parameter der Ausgangsfunktion $x_{100\%}$ zu x^* der neuen Regressionsgleichung.

Daraus folgt für das bislang betrachtete Beispiel ein veränderter Verlauf der Hydratationsgeschwindigkeiten (Bild 5.6).

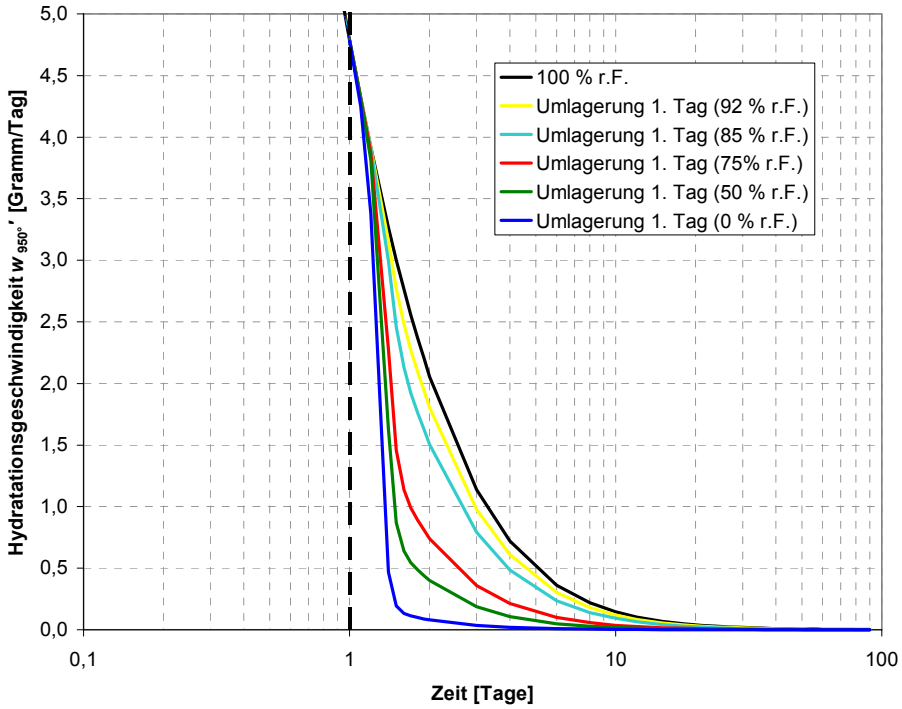


Bild 5.6: Hydratationsgeschwindigkeit von Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) nach Änderung der Lagerbedingungen im Alter von einem Tag

Mit Beginn der Austrocknung verringert sich die Hydratationsgeschwindigkeit gegenüber der Vergleichskurve zunächst wenig und fällt dann aber stark ab. Diese Änderung ist von der relativen Luftfeuchte der Umgebung und damit von der Geschwindigkeit der Austrocknung abhängig. Die Hydratation erfolgt nicht, wenn ihre Geschwindigkeit null ist. Dieser Wert kann theoretisch auch bei ungestörter Hydratation ohne Verdunstung erreicht werden. Die Ursache dafür wäre allerdings nicht die Austrocknung über die Betonoberfläche, sondern das normale Ende der Hydratation.

5.1.3 Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der fiktiven relativen Luftfeuchtigkeit

Das Verhältnis der Hydratationsgeschwindigkeit $w'_{950°,F}$ (bei beliebiger relativer Luftfeuchtigkeit) zur Hydratationsgeschwindigkeit $w'_{950°,100\%}$ (bei durchgängiger Lagerung in 100 % r.F.) gibt an, wie stark sich die Hydratationsgeschwindigkeit durch die Austrocknung verringert. Diese relative Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit wird mit dem Buchstaben k bezeichnet und nach folgender Gleichung berechnet:

$$k = \frac{\dot{w}_{950°,F}}{\dot{w}_{950,100\%}} \tag{5.6}$$

k ist identisch mit dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten aus Gleichung 2.81. Für das Beispiel aus 5.1.2 folgen daraus die in Bild 5.7 dargestellten relativen Hydratationsgeschwindigkeiten.

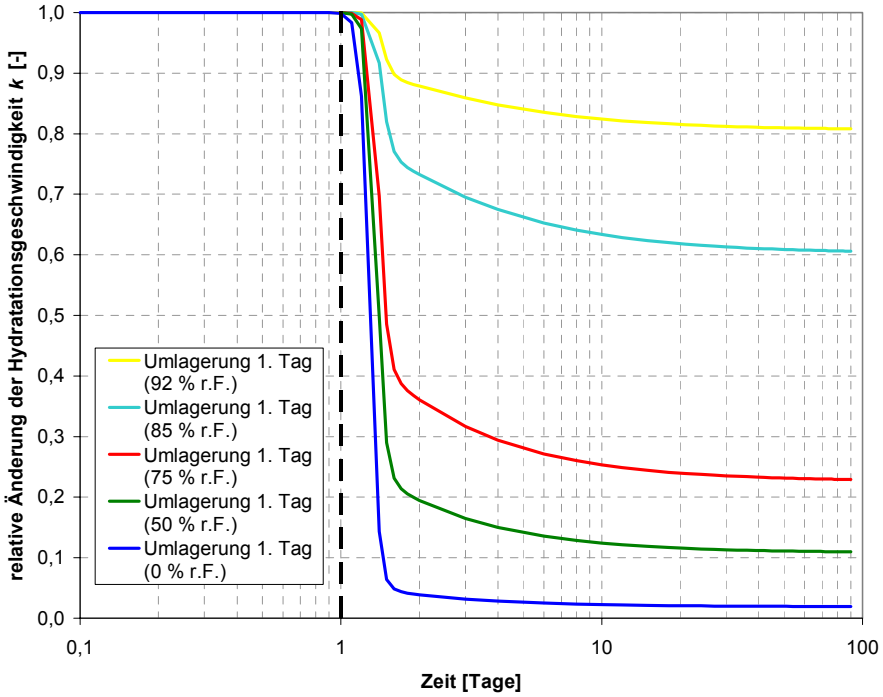


Bild 5.7: Relative Hydratationsgeschwindigkeit k für Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) bei Umlagerung nach einem Tag

Die relative Hydratationsgeschwindigkeitsänderung k nimmt mit dem Grad der Austrocknung ab. Ist die Hydratation bei 100 % r.F. beendet, wird die Hydratationsgeschwindigkeit null und k müsste für alle relativen Luftfeuchtigkeiten wieder auf 1,0 ansteigen. Auf Grund der verwendeten rationalen Funktion bei der Regression stellt sich aber beim Erreichen der Ausgleichsfeuchte jeweils ein fester Wert für k ein, der immer kleiner als 1,0 ist. Dieser Modellfehler hat allerdings keine praktischen Auswirkungen, da die Geschwindigkeit der Hydratation zu diesem Zeitpunkt in jedem Fall sehr klein ist.

Um die Abhängigkeit der relativen Hydratationsgeschwindigkeit vom Vorhandensein von Feuchte für die Hydratation besser beschreiben zu können, soll die Änderung von k mit der Veränderung des Feuchtegehaltes im Gefüge in Beziehung gesetzt werden. Aus den Versuchen ist der zeitliche Verlauf des Verdunstungsverlustes und des verdampfbaren Wassers bekannt. Der Gehalt an verdampfbarem Wasser gibt an, wie viel Wasser im Gefüge ist. Er lässt aber keine Aussage darüber zu, ob dieses Wasser auch für die Hydratation zur Verfügung steht. Je nach Hydratationsgrad und Porensystem können unterschiedlich große Teile des Wassers immobil sein. Auch der Einfluss der Kapillarkondensation bleibt unberücksichtigt. Aus diesem Grund wird statt des

verdampfbaren Wassers eine Hilfsgröße eingeführt. Dabei handelt es sich um die fiktive relative Luftfeuchte im Gefüge, eine rein theoretische Größe, da auf Grund der Porenverteilung keine einheitliche relative Luftfeuchte im Gefüge existiert. Die Gefügefeuchtigkeit kann nur mit der relativen Luftfeuchte der Umgebung im Gleichgewicht stehen. Ist dies der Fall, findet kein Wasserdampftransport zwischen Gefüge und Umgebung statt. Liegt kein Gleichgewicht vor, so diffundiert Wasser aus bzw. in das Gefüge. Damit ändert sich die Masse der Probe. Die Änderung der Probenmasse durch Verdunstung während der Lagerung wurde experimentell erfasst und kann in Analogie zum nicht verdampfbaren Wassergehalt durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$w_V = \frac{a_V \cdot (t - t_1)}{1 + b_V \cdot (t - t_1)} \tag{5.7}$$

Für das Beispiel eines Mörtels mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) sind die Kurvenverläufe des Verdunstungsverlustes in Bild 5.8 dargestellt.

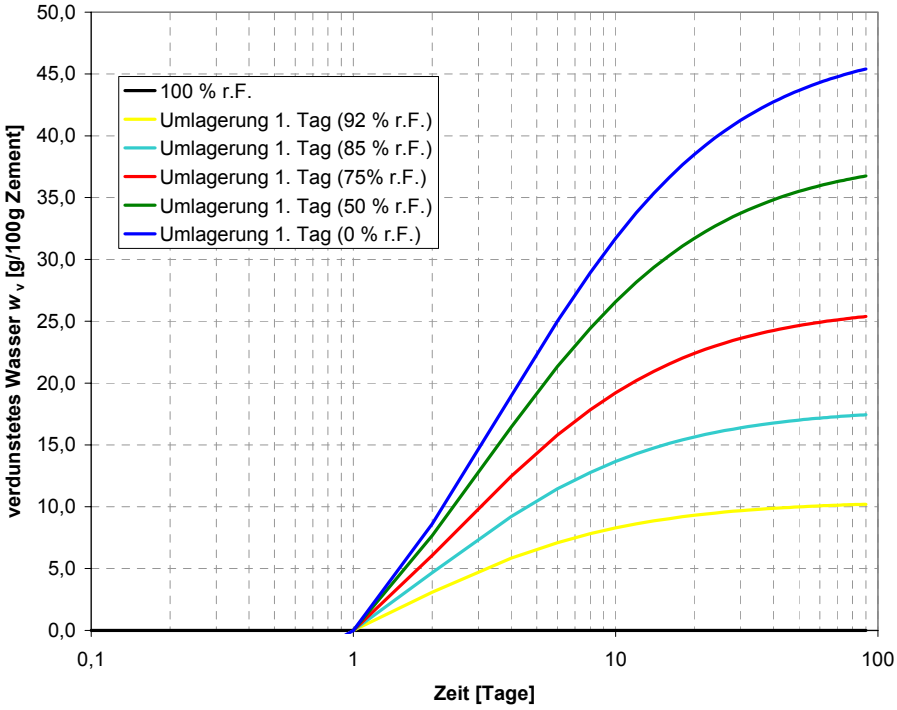


Bild 5.8: Regressionskurven des Wasserverlustes durch Verdunstung für Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) bei Umlagerung nach einem Tag

Nachdem die Funktionen der Verläufe des nicht verdampfbaren Wassers und Verlustes durch Verdunstung bekannt sind, ergibt sich für die Berechnung des verdampfbaren Wassergehaltes:

$$w_{105°} = w_0 - w_{950°} - w_v \tag{5.8}$$

Durch Ableitung von Gleichung 5.7 erhält man die Verdunstungsgeschwindigkeit.

$$\dot{w}_V = \frac{a_V}{\left(1 + b_V \cdot \left(t - t_1\right)\right)^2} \tag{5.9}$$

Bild 5.9 zeigt die Verdunstungsgeschwindigkeit für das Beispiel.

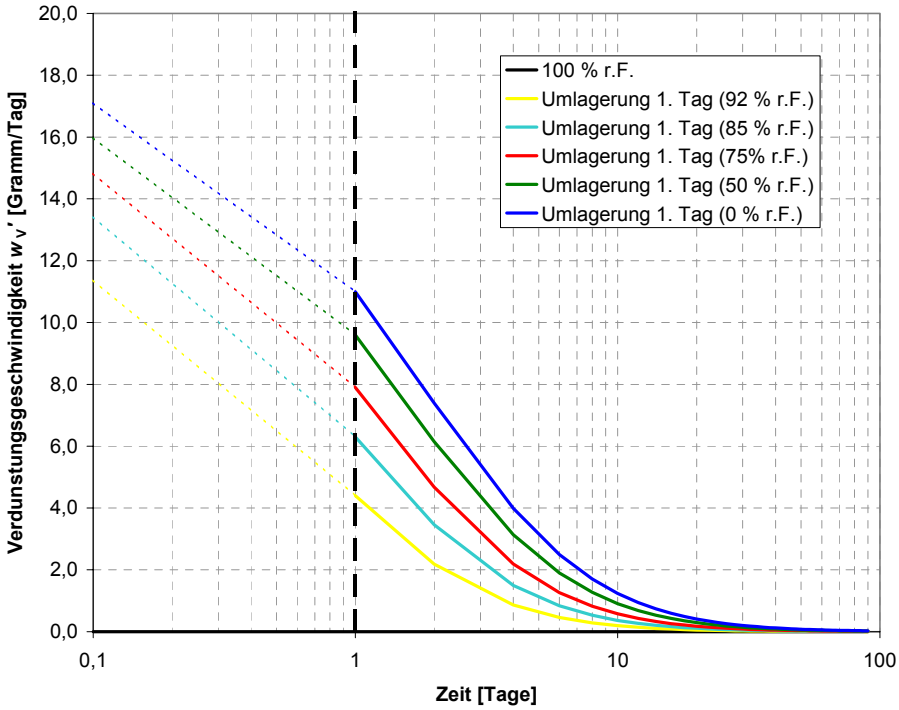


Bild 5.9: Verdunstungsgeschwindigkeit eines Mörtels mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) bei Umlagerung nach einem Tag in Klimate mit unterschiedlichen relativen Luftfeuchten der Umgebung

Die dazugehörige Entwicklung des verdampfbaren Wassers ist in Bild 5.10 dargestellt.

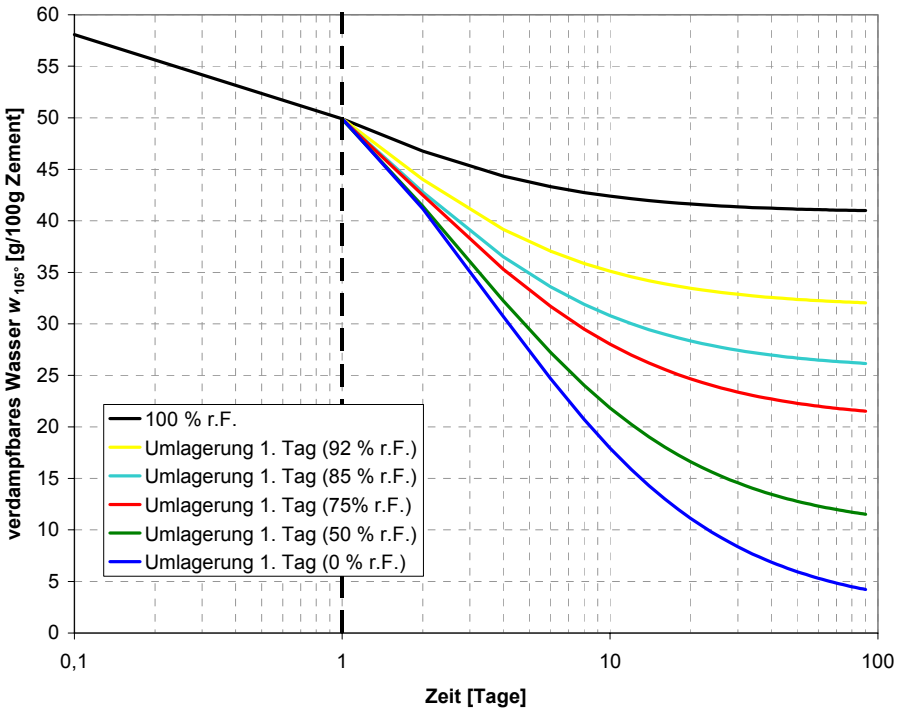


Bild 5.10: Aus den Regressionskurven berechneter verdampfbarer Wassergehalt eines Mörtels mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) bei Umlagerung nach einem Tag

Die Verdunstungsgeschwindigkeit ist abhängig vom Dampfdruckgefälle zwischen Gefüge und Umgebungsluft und kann durch folgende aus der Bauphysik bekannte Gleichung beschrieben werden:

$$\dot{w}_V = \beta' \cdot (p_i - p_a) \tag{5.10}$$

β' charakterisiert dabei die Übergangsbedingungen an der Grenzschicht und ist u.a. abhängig von der Windgeschwindigkeit, Oberflächenbeschaffenheit und Temperatur. p_i und p_a sind die Wasserdampfdrücke auf der Gefüge- und Luftseite der Grenzschicht und folgen aus der relativen Luftfeuchte und dem Wasserdampfpartialsättigungsdruck, der bei 20 °C 23,3854 hPa beträgt. Durch Einsetzen in Gleichung 5.10 erhält man:

$$\dot{w}_V = \beta' \cdot (F_i \cdot p_S - F_a \cdot p_S) \tag{5.11}$$

Da die Verdunstungsgeschwindigkeit w_v' aus Versuchen an Proben mit einer Oberfläche von $A_0 = 1{,}19 \cdot 10^{-4}$ m² stammt, muss die Verdunstungsfläche ebenfalls berücksichtigt werden. Gleichung 5.11 wird nach der fiktiven relativen Luftfeuchte im Gefüge F_i umgestellt.

$$F_i = \left(\frac{\dot{w}_V \cdot A_0 \cdot 1000}{\beta' \cdot p_S} \right) \cdot 100\,\% + F_a \tag{5.12}$$

Der Übergangskoeffizient β' wird iterativ ermittelt, indem er so lange variiert wird, bis zum Zeitpunkt der Umlagerung der Probe, die Rechnung die fiktive relative Luftfeuchte von 100 % ergibt. Für das Beispiel wurden für β' die Werte 0,28 (92 %), 0,22 (85 %), 0,16 (75 %), 0,097 (50 %) und 0,056 (0 %) ermittelt. Die Unterschiede ergeben sich vor allem aus Temperaturdifferenzen infolge von Verdunstung. Bild 5.11 zeigt die so berechneten fiktiven Luftfeuchten im Gefüge für das Beispiel eines Mörtels mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60).

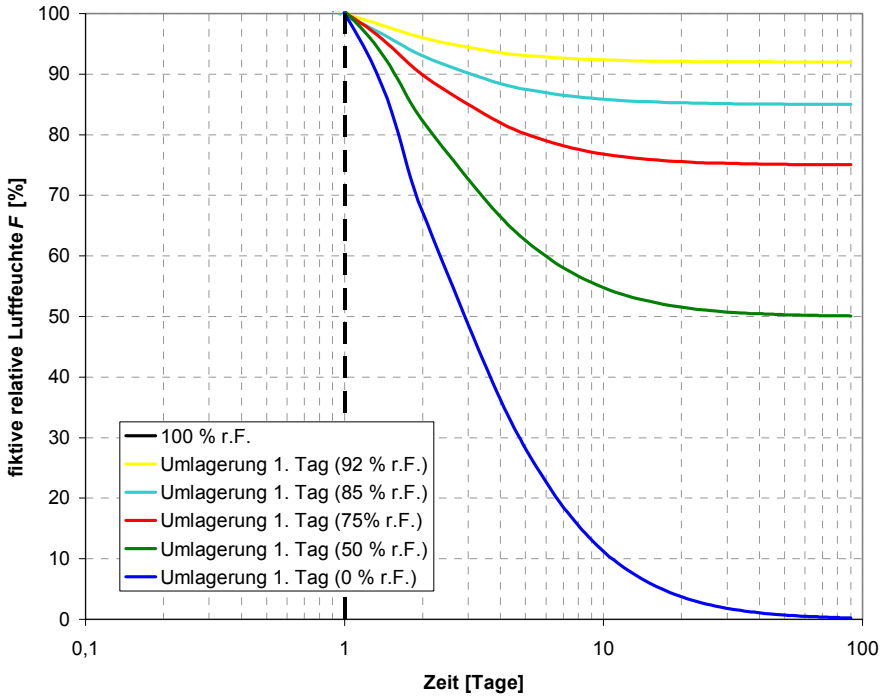


Bild 5.11: Änderung der fiktiven relativen Luftfeuchtigkeit im Gefüge eines Mörtels mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) bei Umlagerung nach einem Tag in Klimate mit unterschiedlichen relativen Luftfeuchten der Umgebung

Dadurch kann die Abhängigkeit der relativen Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit von der Entwicklung der fiktiven relativen Luftfeuchtigkeit dargestellt werden. Bild 5.12 zeigt diese Abhängigkeit für das Beispiel.

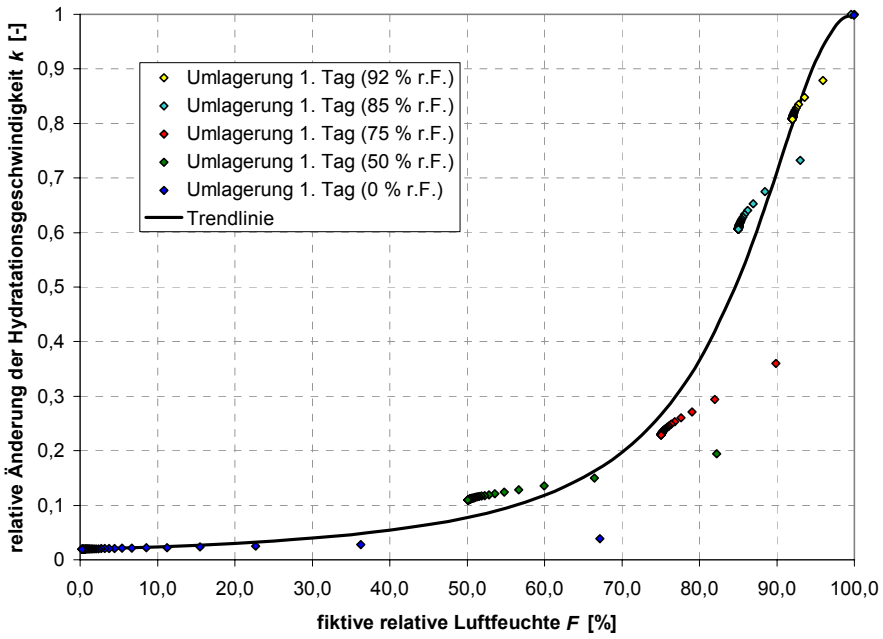


Bild 5.12: Änderung der relativen Hydratationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der fiktiven relativen Luftfeuchte im Gefüge eines Mörtels mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) bei Umlagerung nach einem Tag

Die in Bild 5.12 dargestellte Trendlinie entspricht folgender Gleichung:

$$\Omega_0 = \frac{1}{1 + \left(u \cdot \left(1 - F\right)\right)^v} \tag{5.13}$$

Dabei ist F die fiktive relative Luftfeuchte im Gefüge. u und v sind Modellparameter, die sich mit dem Zeitpunkt der Umlagerung verändern. Für den Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) ergeben sich die in Tabelle 5.3 gelisteten Parameter.

Tabelle 5.3: Parameter u und v von Gleichung (5.13) für Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60)

	u	v	Hydratations-grad
1. Tag	6,5	2,1	0,53
2. Tag	5,9	2,2	0,69
3. Tag	4,8	2,5	0,78
7. Tag	3,4	3,2	0,90

Parameter u wird kleiner und v größer, je später die Proben austrocknen können. Der Tag der Umlagerung ist dabei ein indirekter Ausdruck für die Höhe des Hydratationsgrades und des nicht verdampfbaren Wassergehaltes. u und v sind deshalb abhängig vom Hydratationsgrad, der wiederum eng mit der Porosität und der Porenradienverteilung verknüpft ist. Mit der Verringerung der Porenradien wächst der Einfluss der Kapillarkondensation, d.h., es ist weniger Wasser erforderlich um den gleichen Wasserdampfdruck einzustellen. Daraus folgen charakteristische Kurvenverläufe für die Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit (Bild 5.1.3).

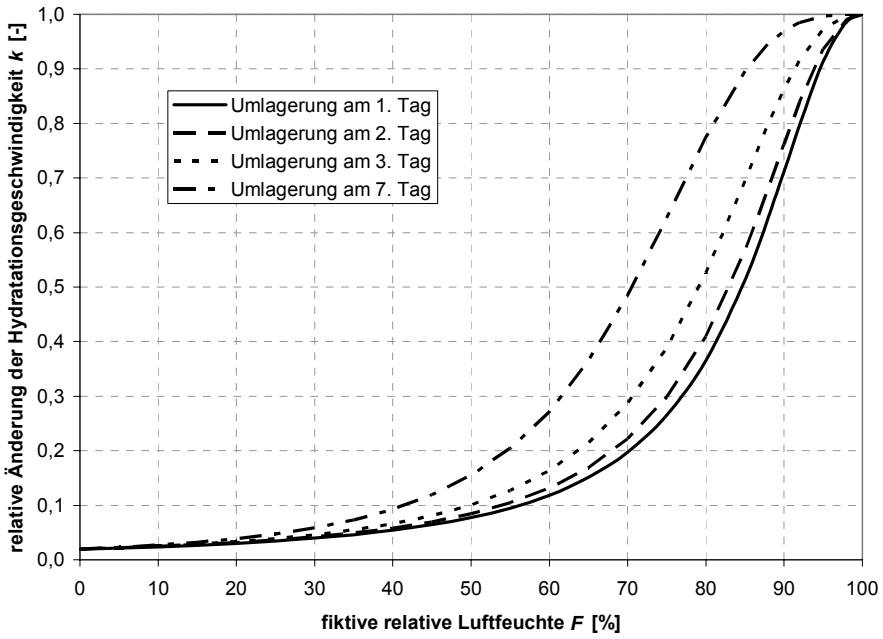


Bild 5.13: Änderung der relativen Hydratationsgeschwindigkeit (Regression) in Abhängigkeit von der fiktiven relativen Luftfeuchte im Gefüge eines Mörtels mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60) bei Umlagerung nach einem Tag

In Bild 5.13 ist zu erkennen, dass Ω_0 nicht null wird. Dies ergibt sich aus der Regression des nicht verdampfbaren Wassergehaltes. Da der Anstieg von Gleichung 5.1 und 5.2 aus mathematischen Gründen nicht null sein kann, ist auch die relative Hydratationsgeschwindigkeit immer größer als null. Dieser Mangel ist gering und deshalb ohne Bedeutung. Er stellt aber einen Widerspruch im Modell dar und kann mit Hilfe der folgenden Gleichung korrigiert werden:

$$\Omega_K = \frac{1}{1 + 100 \cdot e^{-10 \cdot F}} \tag{5.14}$$

Durch Multiplikation der Gleichungen 5.13 und 5.14 werden die Werte aus Gleichung 5.13 ab einer fiktiven relativen Feuchte von 50 % abgesenkt.

$$\Omega_{0K} = \Omega_0 \cdot \Omega_K \tag{5.15}$$

Die Kurven gehen jetzt durch den Nullpunkt; ihre korrigierten Verläufe zeigt Bild 5.14.

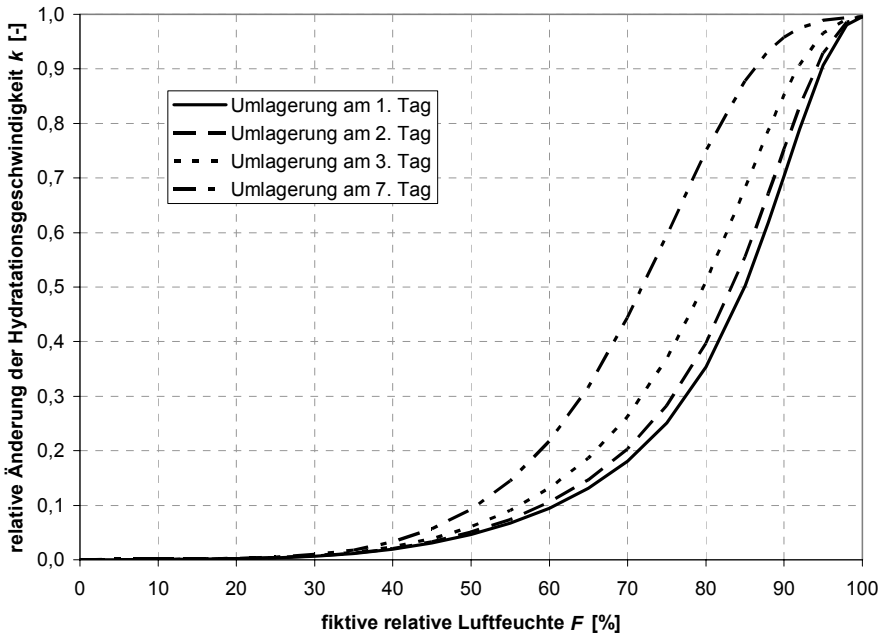


Bild 5.14: Korrigierte Kurven aus Bild 5.13

Die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit infolge von Feuchtigkeitsverlust ist vom Beginn der Austrocknung abhängig. Die Proben der verschiedenen Umlagerungszeiten unterscheiden sich im Grad der Bindung an nicht verdampfbarem Wasser, kurz dem Hydratationsgrad. Wird dieser für den Tag der Umlagerung verwendet, folgt daraus, dass die Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit bei gleicher fiktiver relativer Luftfeuchte kleiner wird, je größer der erreichte Hydratationsgrad ist. Dies gilt insbesondere für Werte größer als 65 %. Unterhalb 65 % nähern sich die Kurven schnell einander an. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist der Einfluss der Kapillarkondensation. Die Durchmesser der Kapillarporen verringern sich mit steigendem Hydratationsgrad. In Abhängigkeit vom Porendurchmesser kann sich Kondensat schon bei relativen Luftfeuchten unter 100 % bilden. Je dichter also das Gefüge ist, desto höher ist der Anteil an Poren in denen Kapillarkondensation wirksam wird. Aus diesem Grund steht bei gleicher relativer Luftfeuchte auch mehr Wasser für die Hydratation zur Verfügung. Kapillarkondensation unterhalb von 65 % erfordert allerdings Porendurchmesser im Gelporenbereich. Gelporen sind Räume zwischen den einzelnen Mikrostrukturen der Reaktionsprodukte, die sich nach ihrer Bildung kaum noch ändern. Ihr Anteil am Gesamtporenvolumen ist vergleichsweise gering. Deshalb ist der Einfluss der Kapillarkondensation unterhalb von 65 % fiktiver relativer Luftfeuchte minimal.
Da die genaue Verteilung der Porenradien und -längen in der Regel nicht bekannt ist, kann der Effekt der Kapillarkondensation nicht quantifiziert werden. Bei der Modellbildung wird dieser Einfluss deshalb nur indirekt über den Hydratationsgrad berücksichtigt. Dazu werden zunächst die durch die Regression ermittelten Werte für u und v in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad zu Beginn der Austrocknung dargestellt (Bild 5.15). Die Änderung des Hydratationsgrades nach Austrocknungsbeginn bleibt vorerst unberücksichtigt.

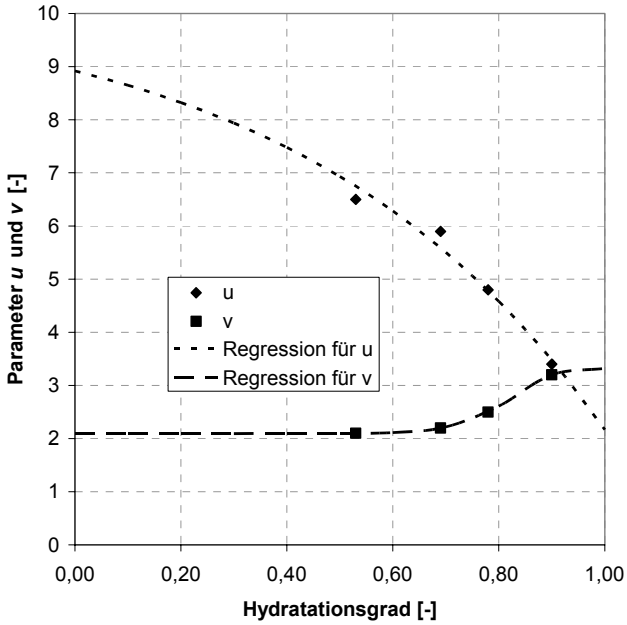


Bild 5.15: Parameter *u* und *v* der Korrekturfunktion Ω_0 in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad für Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60)

Die Zusammenhänge zwischen *u* bzw. *v* und dem Hydratationsgrad lassen sich mit folgenden Funktionen beschreiben:

$$u = 1{,}42 \cdot \left(7{,}28 - e^{1{,}75 \cdot \alpha}\right) \tag{5.16}$$

$$v = 3{,}32 - 1{,}335 \cdot e^{-8{,}452 \cdot \alpha^{12{,}25}} \tag{5.17}$$

Weil für Hydratationsgrade unterhalb von 0,50 keine Messwerte existierten, ergeben sich die Funktionsverläufe in diesem Bereich durch Extrapolation aus den Werten für die bekannten Hydratationsgrade.

Die Regression für den Parameter *v* zeigt in Nähe des Hydratationsgrades von 0,90 einen Wendepunkt. Dieser hat zur Folge, dass zwischen α = 0,90…1,00 der Parameter *v* nicht im gleichen Maße zunimmt wie zuvor. Voraussichtlich wird dieser Fakt zu einer pessimistischeren Berechnung von Ω_0 führen als dies der tatsächlichen Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit entspricht. Da in der Realität für übliche Wasser-Zement-Werte Hydratationsgrade von über 0,90 selten sind und dann erst zu einem sehr späten Zeitpunkt erreicht werden, ist zu erwarten, dass dieser Fehler keine praktischen Konsequenzen hat.

Mit den Gleichungen 5.13, 5.16 und 5.17 lassen sich für verschiedene Hydratationsgrade die Kurven für die Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit darstellen. Bild 5.16 zeigt die Kurvenverläufe für einen Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60). Dabei wird absichtlich über den experimentell abgesicherten Bereich des Hydratationsgrades hinaus extrapoliert.

Damit wird überprüft und bestätigt, dass das Modell auch außerhalb des versuchstechnisch abgesicherten Bereiches plausible Ergebnisse liefert.

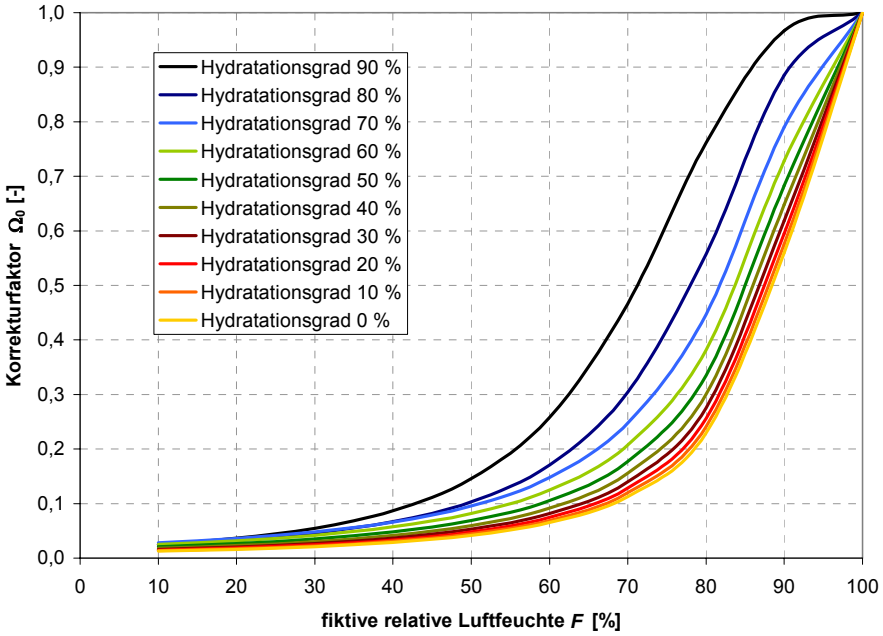


Bild 5.16: Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der fiktiven relativen Luftfeuchtigkeit und dem Hydratationsgrad für Mörtel mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60)

Ausgehend von der Abzisse (fiktive relative Luftfeuchte) und dem momentanen Hydratationsgrad lässt sich anhand von Bild 5.16 ablesen, um welchen Faktor (Ω_0) die Hydratation gegenüber der Hydratation unter Wasserdampfsättigung langsamer abläuft.

5.1.4 Rechnerische Berücksichtigung des Einflusses der Austrocknung auf die Hydratationsgeschwindigkeit mittels Korrekturfunktion Ω_0

Um den Korrekturbeiwert Ω_0 für verschiedene Betone anwenden zu können, muss geprüft werden, ob und in welchem Maße dieser Wert von der Zusammensetzung abhängig ist. Die in Abschnitt 5.1.3 beschriebene Analyse wurde deshalb an jeder untersuchten Beton- und Mörtelzusammensetzung durchgeführt. Es ergaben sich unterschiedliche Werte für u und v und daraus folgend unterschiedliche Gleichungen zu deren Vorhersage. Bei einem Vergleich der Kurvenverläufe von Ω_0, abgeleitet aus den Messwerten, stellte sich heraus, dass diese innerhalb geringer Toleranzen für viele Zusammensetzungen übereinstimmten (Bild 5.17). Folglich stimmten für diese Beispiele auch die aus dem Modell berechneten Kurvenscharen überein. Eine große Ähnlichkeit wiesen alle Mischungen auf, die aus dem gleichen Bindemittel hergestellt worden sind. Ω_0 kann deshalb als unabhängig vom Wasser-Zement-Wert angenommen werden. Des Weiteren zeigten alle Zusammensetzungen, die nur Portlandzement als Bindemittel hatten, untereinander sehr ähnliche

Kurvenverläufe (Bild 5.17). Die unterschiedlichen Werte für u und v scheinen in diesen Fällen keinen nennenswerten Einfluss auf die Ermittlung von Ω_0 zu haben und können mit Toleranzen beim Messen und der Regression erklärt werden. Die Gleichungen 5.13, 5.16 und 5.17 aus Abschnitt 5.1.3 sind deshalb allgemeingültig für alle Zusammensetzungen mit Portlandzement. Bild 5.17 zeigt, dass dies im Falle von Hochofenzement und Zusammensetzungen mit Flugasche nicht zutrifft. Auf Grund der starken Nacherhärtung des etwas veränderten Mikrogefüges und der besonderen Charakteristik der Reaktion des Hüttensandes zeigen diese Mischungen bei gleichem Hydratationsgrad eine geringere Störung der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser als Betone mit Portlandzement. Die vorhandenen Daten reichen allerdings noch nicht aus, um einen allgemein gültigen mathematischen Zusammenhang zwischen Menge und Eigenschaften des reaktiven Zusatzstoffes auf der einen und Ω_0 auf der anderen Seite zu entwickeln. Es ist deshalb empfehlenswert die auf der sicheren Seite liegende Berechnung für Portlandzemente anzuwenden. Ω_0 wird dann in jedem Fall mit der Gleichung für die Hydratationsgeschwindigkeit multipliziert.

$$\dot{w}_{950°} = \frac{a}{(1 - b \cdot t)^2} \cdot \Omega_0 \tag{5.18}$$

Da sich der Hydratationsgrad und infolge von Austrocknung und Hydratation das Feuchteangebot im Gefüge permanent verändert, ändert sich Ω_0 ebenfalls. Die Hydratationsgeschwindigkeit sollte intervallweise berechnet werden. Der Zuwachs an nicht verdampfbarem Wasser in diesem Intervall ist dann das Integral der Hydratationsgeschwindigkeit über der Zeit. Die Summe der einzelnen Bindungszuwächse ergibt die Menge an nicht verdampfbarem Wasser. Als Gleichung erhält man:

$$w_{950°} = \sum_0^i \int \frac{a}{(1 + b \cdot t_i)^2} \cdot \Omega_{0i} \; dt \tag{5.19}$$

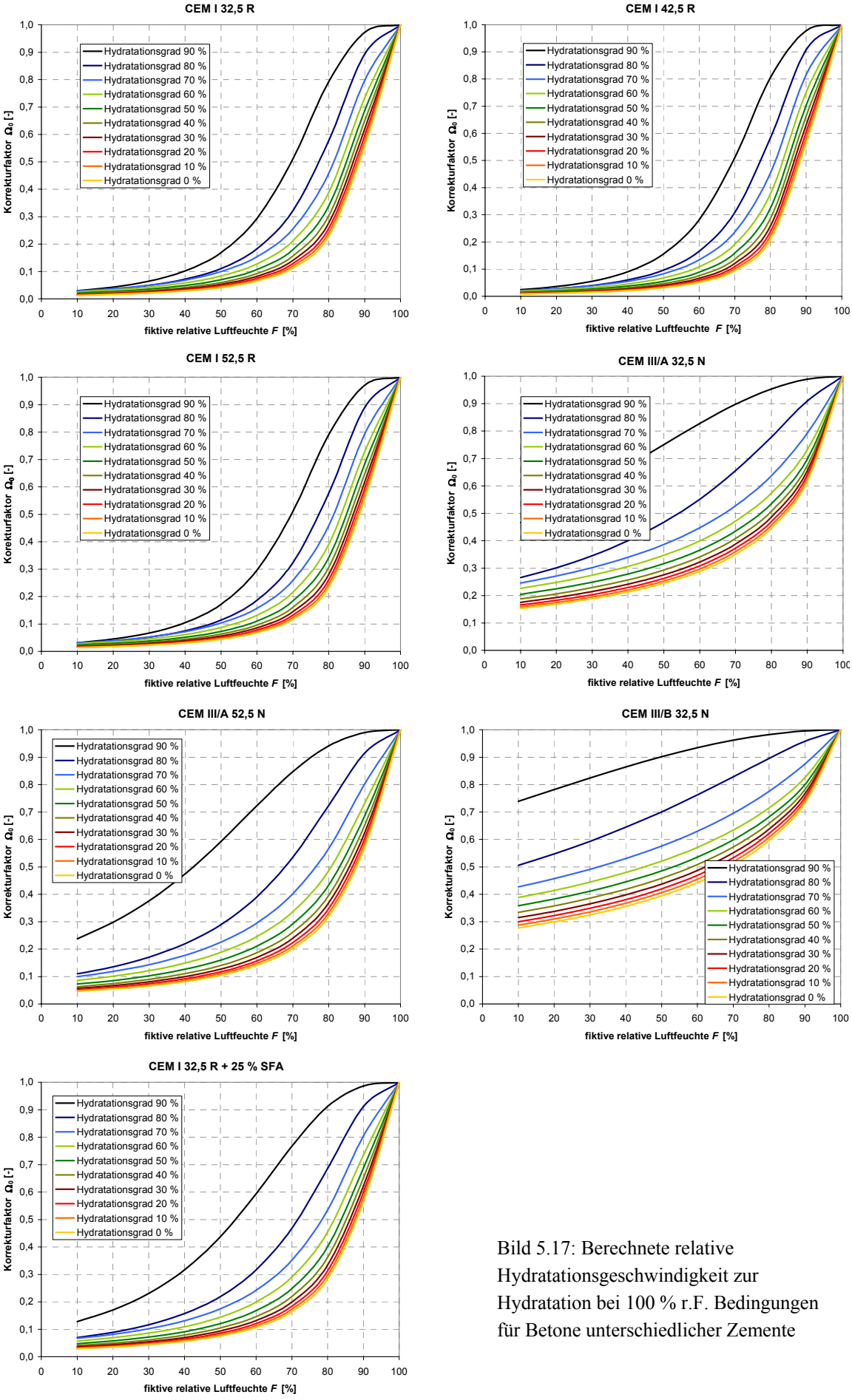


Bild 5.17: Berechnete relative Hydratationsgeschwindigkeit zur Hydratation bei 100 % r.F. Bedingungen für Betone unterschiedlicher Zemente

5.2 Ermittlung der Grundgleichung für den Hydratationsverlauf

5.2.1 Experimentelle Ermittlung der Grundgleichung

Der Korrekturfaktor Ω_0 ist auf die meisten Modelle anwendbar, die den Hydratationsverlauf beschreiben. Da er aus der Regression des experimentell ermittelten zeitlichen Verlaufs der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser abgeleitet wurde, ist zu erwarten, dass er hierbei auch die genausten Ergebnisse liefert. Derzeit existiert noch kein in sich abgeschlossenes Konzept mit dem sich die Wasserbindung unter Berücksichtigung der Austrocknung simulieren lässt. Deshalb sollen in dieser Arbeit einige Ansätze dazu gezeigt werden.

Der Korrekturfaktor Ω_0 kann sehr schnell angewandt werden, wenn der Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser ohne Verdunstung für die jeweilige Betonzusammensetzung bekannt ist. Dazu muss der nicht verdampfbare Wassergehalt während der Hydratation gemessen werden. Die Ergebnisse sind mit Gleichung 5.1 bzw. 5.2 zu fitten. Dieses Verfahren ist relativ aufwendig, und die Genauigkeit der Ergebnisse hängt stark von der Präzision der experimentellen Bestimmung ab. Schneller und einfacher gelangt man über die Druckfestigkeitsentwicklung zu einer Grundgleichung für die Wasserbindung. Dazu muss der Zusammenhang zwischen nicht verdampfbarem Wassergehalt und Druckfestigkeit bekannt sein. Eine geeignete Näherung erhält man durch Gleichung 4.2. Nach $w_{950°}$ umgestellt ergibt sich:

$$w_{950°} = 1{,}345\sqrt{\frac{232 - \frac{232 \cdot f_c}{Z}}{\frac{f_c}{Z} - 305}} \tag{5.20}$$

Damit kann man in Abhängigkeit von der Würfeldruckfestigkeit f_c, der Zementart und dem Wasser-Zement-Wert, beides berücksichtigt durch Z, den nicht verdampfbaren Wassergehalt bezogen auf den Zementgehalt abschätzen. Hat man den Druckfestigkeitsverlauf eines Betons unter isothermen Temperaturverhältnissen, gelangt man zum Verlauf der nicht verdampfbaren Wasserbindung, die wiederum mit Gleichung 5.1 bzw. 5.2 gefittet wird. Auf diese Weise erhält man die Grundgleichung der Wasserbindung.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde neben der Bestimmung der Wassergehalte auch die Druckfestigkeit an Betonwürfeln geprüft. Dadurch ist es möglich die Tauglichkeit des beschriebenen Verfahrens zur Ermittlung der Grundgleichung der Wasserbindung zu prüfen. Der Festigkeitsverlauf eines Betons mit CEM I 32,5 R und einem Wasser-Zement-Wert von 0,40 ist in Bild 5.18 dargestellt. Der daraus mit Gleichung 5.20 berechnete Verlauf der nicht verdampfbaren Wasserbindung ist ebenfalls abgebildet. Für Z wurde ein Wert von 1,5 angesetzt. Beide Kurven laufen synchron. In Bild 5.19 werden zwei Regressionskurven verglichen. Die eine beruht auf Berechnungen des nicht verdampfbaren Wassergehaltes aus der Festigkeit und die zweite basiert auf Messwerten.

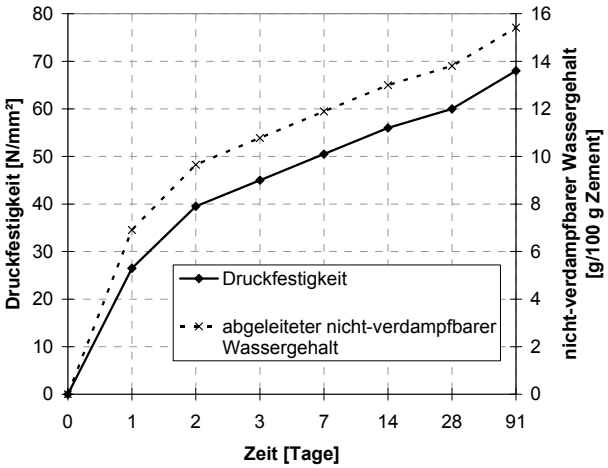


Bild 5.18: Druckfestigkeitsverlauf und daraus berechneter nicht verdampfbarer Wassergehalt

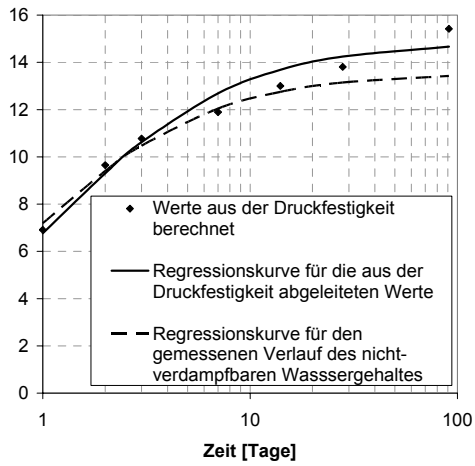


Bild 5.19: Vergleich des aus der Druckfestigkeit berechneten nicht verdampfbaren Wassergehaltes mit der dazugehörigen Regressionskurve und der Regressionskurve aus dem gemessenen nicht verdampfbaren Wassergehalt

Für die ersten drei Tage ergibt sich eine große Übereinstimmung der beiden Kurven. Mit zunehmendem Alter übersteigen die aus der Druckfestigkeit abgeleiteten Werte die Fits. Dabei zeigen beide Regressionskurven einen voneinander abweichenden Verlauf, wobei der Fit der aus der Druckfestigkeit abgeleiteten Werte eine höhere Wasserbindung beschreibt. Das zeigt sich auch in den ermittelten Parametern (a=12,43 [15,32]; b=0,837 [1,13]). Die beobachteten Unterschiede haben ihre Hauptursache in dem nur grob beschriebenen Zusammenhang zwischen nicht verdampfbaren Wassergehalt und Druckfestigkeit sowie der normalen unvermeidbaren Schwankungsbreite beim Messen. Da der Korrekturfaktor Ω_0 die relative Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit ausdrückt, ist eine Näherung der Grundgleichung der Wasserbindung ausreichend, wenn nur der Einfluss der Austrocknung auf die Hydratation simuliert werden soll.

5.2.2 Ermittlung der Grundgleichung für die Hydratation mit Hilfe der Software HYMOSTRUC

Die Grundgleichung 5.2 zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufes des nicht verdampfbaren Wassergehaltes während der Hydratation kann auch mit der Simulationssoftware HYMOSTRUC [13] erfolgen. HYMOSTRUC gibt in Abhängigkeit vom verwendeten Zement, der Betonzusammensetzung und der Erhärtungstemperatur den zeitlichen Verlauf des Hydratationsgrades, der Temperatur und der Dicke der Hydratationsprodukte um das Zementkorn an. Die Anwendung des Beiwertes Ω_0 zur Berücksichtigung der Austrocknung auf die Hydratationsgeschwindigkeit innerhalb dieses Programms ist praktisch nicht möglich und würde voraussichtlich auch zu falschen Ergebnissen führen, da HYMOSTRUC diesen Einfluss zum Teil schon berücksichtigt.

HYMOSTRUC ist geeignet ohne experimentellen Aufwand die Grundgleichung 5.2 zu ermitteln. Dazu sind die Werte für die Hydratationswärme des Zementes Q_{max} und der Verlauf des Hydratationsgrades α unter isothermen Bedingungen (20 °C) erforderlich. Für die Wärmefreisetzung gilt:

$$Q(t) = \alpha \cdot Q_{max} \tag{5.21}$$

Da es für die Berechnung der Hydratationswärme des Zementes verschiedende Ansätze gibt (Abschnitt 2.1.5), ist die Angabe einer allgemeingültigen Formel zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser und der Hydratationswärmefreisetzung nicht möglich. Die folgende Gleichung ergibt sich aus der Korrelation der Mischungen 1…15 unter Verwendung von Q_{max} aus Gleichung 2.10:

$$w_{950°}(t) = 55 \cdot (1 - e^{-0{,}00075 \cdot Q(t)}) \tag{5.22}$$

HYMOSTRUC selbst berechnet die maximale Hydratationswärme des Zements nach einer anderen Gleichung und kommt demzufolge zu anderen Werten. Gleichung 5.22 ändert sich deshalb folgendermaßen:

$$w_{950°}(t) = 59{,}1 \cdot (1 - e^{-0{,}0013 \cdot Q(t)}) \tag{5.23}$$

Bild 5.20 stellt den Zusammenhang zwischen nicht verdampfbarem Wasser und Hydratationswärme nach Gleichung 5.23 dar. Die Werte für die stöchiometrisch maximale chemische Wasserbindung und die maximale Hydratationswärmeentwicklung der verwendeten CEM I – Zemente, nach Tabelle 3.1, korrelieren gut mit dieser Funktion.

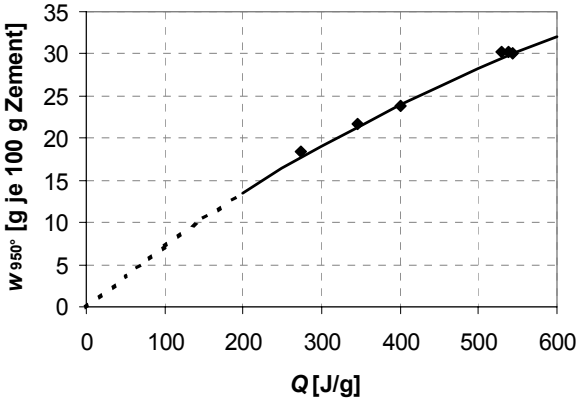


Bild 5.20: Zusammenhang von Hydratationswärme und nicht verdampfbarem Wassergehalt

Stellt man Gleichung 5.23 nach $Q(t)$ um, lässt sich die Hydratationswärmefreisetzung in Abhängigkeit von der Wasserbindung beschreiben.

$$Q(t) = \frac{\ln\left(-\frac{w_{950°}(t)}{59{,}1} + 1\right)}{0{,}0013} \tag{5.24}$$

Für Gleichung 5.23 berechnet sich $Q(t)$ aus Gleichung 5.21 mit Q_{max} aus HYMOSTRUC. Sollten Zweifel bestehen, welcher Wert für Q_{max} von HYMOSTRUC angesetzt wird, so lässt sich dieser anhand des adiabatischen Temperaturverlaufes der simulierten Hydratation berechnen. Dazu wird Gleichung 2.12 nach Q_{max} umgestellt und um den Hydratationsgrad α erweitert. Die Gleichung hat dann folgende Form:

$$Q_{max} = \frac{\Delta\vartheta_{ad,max} \cdot \rho_b \cdot c_b}{z \cdot \alpha} \tag{5.25}$$

Mit den Gleichungen 5.21, 5.22 und 5.23 erhält man den Kurvenverlauf für die Bindung des nicht verdampfbaren Wassers. Der Teil dieser Kurve, der die Entschleunigungsphase der Hydratation beschreibt, kann mit der Grundgleichung 5.2 gefittet werden. Durch Regression erhält man die Werte der Parameter a und b.
Ein einfacherer Weg zur Ermittlung der Parameter a und b ist das Aufstellung eines Gleichungssystems mit der Grundgleichung 5.2 und zwei Wertepaaren mit $w_{950°}$ sowie der dazugehörigen Zeit t. Die Lösung dieses Gleichungssystems ergibt folgende Ausdrücke zur Berechnung der Parameter a und b:

$$b = \frac{w_{91d}t_1 - w_{1d}t_2}{t_1 t_2 (w_{1d} - w_{91d})} \tag{5.26}$$

$$a = w_{1d}t_1(1 + b \cdot t_1) \tag{5.27}$$

mit:

w_{1d}	nicht verdampfbarer Wassergehalt im Alter von einem Tag [M.-%]
w_{91d}	maximal möglicher nicht verdampfbarer Wassergehalt [M.-%] (Annahme: nach 91 Tagen erreicht)
t_1	ein Tag
t_2	z.B. 91 Tage

Bei der Anwendung dieses einfachen Algorithmus zur Ermittlung von a und b ist darauf zu achten, dass der erste Wert zu Beginn der Entschleunigungsphase liegt und der zweite Wert möglichst das Hydratationsende charakterisiert. Ein Abweichen von dieser Regel hat zur Folge, dass das Ergebnis für die Grundgleichung 5.2 ungenauer wird. In Anlehnung an die Versuchsergebnisse in Abschnitt 4 wurden für t_1 ein Tag und 91 Tage füt t_2 gewählt.

5.2.3 Konzept für ein vereinfachtes Hydratationsmodell auf Grundlage der Versuchsergebnisse zum nicht verdampfbaren Wassergehalt

Die Grundgleichung der nicht verdampfbaren Wasserbindung kann neben der experimentellen Ermittlung und der Ableitung aus HYMOSTRUC näherungsweise auch direkt bestimmt werden. Dazu wird im Folgenden ein einfaches Modell vorgestellt, dass auf den vorhanden Messergebnissen basiert. Ausgangspunkt für die Entwicklung dieses Modells waren die aus der Regressionsanalyse ermittelten Werte der Parameter *a* und *b* der Grundgleichung 5.2. Die Bilder 5.21 und 5.22 zeigen, dass beide Parameter von der Zementfestigkeitsklasse und dem Wasser-Zement-Wert der Mischung abhängen.

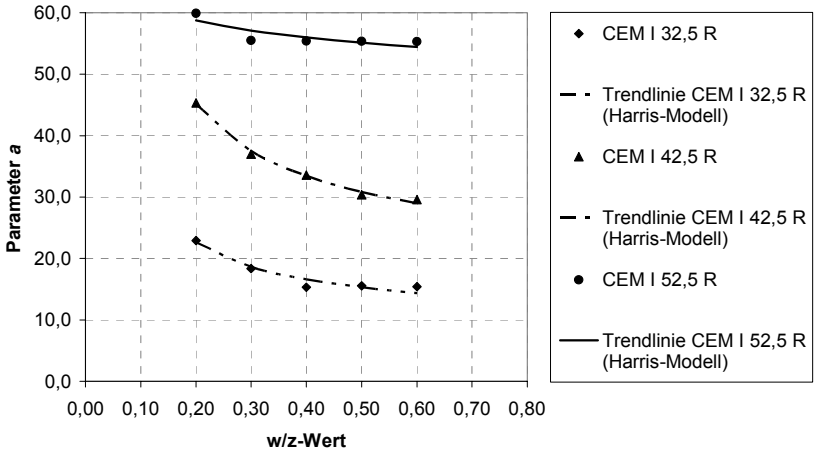


Bild 5.21: Abhängigkeit von Parameter *a* von der Zementfestigkeitsklasse und dem w/z-Wert

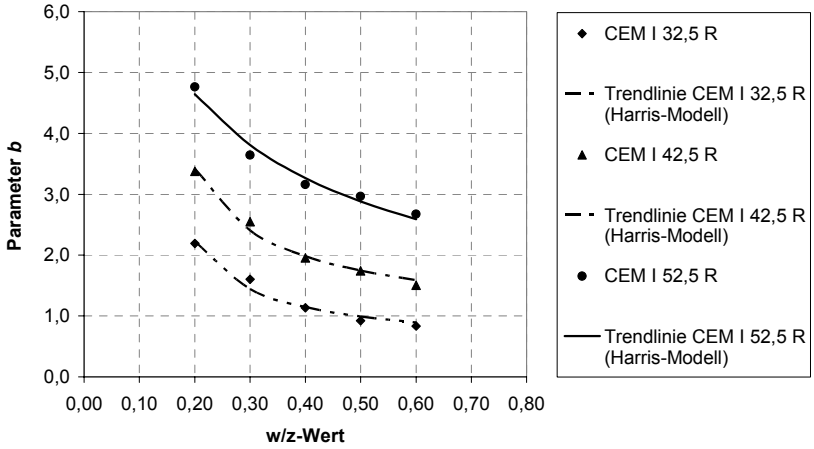


Bild 5.22: Abhängigkeit von Parameter *b* von der Zementfestigkeitsklasse und dem w/z-Wert

Die Abhängigkeit der Parameter vom Wasser-Zement-Wert konnte mit der *HARRIS*-Funktion gefittet werden:

$$y = \frac{1}{\left(n_1 + n_2 \cdot x^{n_3}\right)} \tag{5.28}$$

Die Regressionsanalyse ergab für Gleichung 5.28 unterschiedliche Werte für die Parameter n_1, n_2 und n_3 (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Parameter für die Regression mit dem *HARRIS*-Modell

	a			*b*		
	32,5 R	42,5 R	52,5 R	32,5 R	42,5 R	52,5 R
n_1	-3,1567	-0,3053	-0,0721	-24,415	-12,806	0,08587
n_2	3,23808	0,34569	0,09104	25,8505	13,5941	0,44427
n_3	0,00715	0,00936	0,01367	0,02417	0,02309	0,76627

Weil sich die verwendeten Zemente im Wesentlichen in ihrer Mahlfeinheit unterscheiden, kann an Stelle der Festigkeitsklasse der *Blaine*-Wert als Kriterium benutzt werden. Die Bilder 5.21 und 5.22 zeigen ähnliche Kurven für die unterschiedlichen Zementarten. Es scheint als wären sie lediglich in y-Richtung verschoben. Für den CEM I 32,5 R dient die Gleichung 5.28 als Basis für das Hydratationsmodell. Mit einer Verschiebungsfunktion wird der Einfluss der Zementfeinheit berücksichtigt. Bild 5.23 vergleicht die so modellierten Hydratationsverläufe im Vergleich zu den experimentell ermittelten nicht verdampfbaren Wassergehalten. Die Übereinstimmung ist ausreichend. Durch die Berücksichtigung der statistischen Verteilung beim nicht verdampfbaren Wassergehalte kann sich die Genauigkeit des Modells noch verbessern. Da es sich bei den Messwerten um Einzelwerte handelte, war das in dieser Arbeit noch nicht sinnvoll.

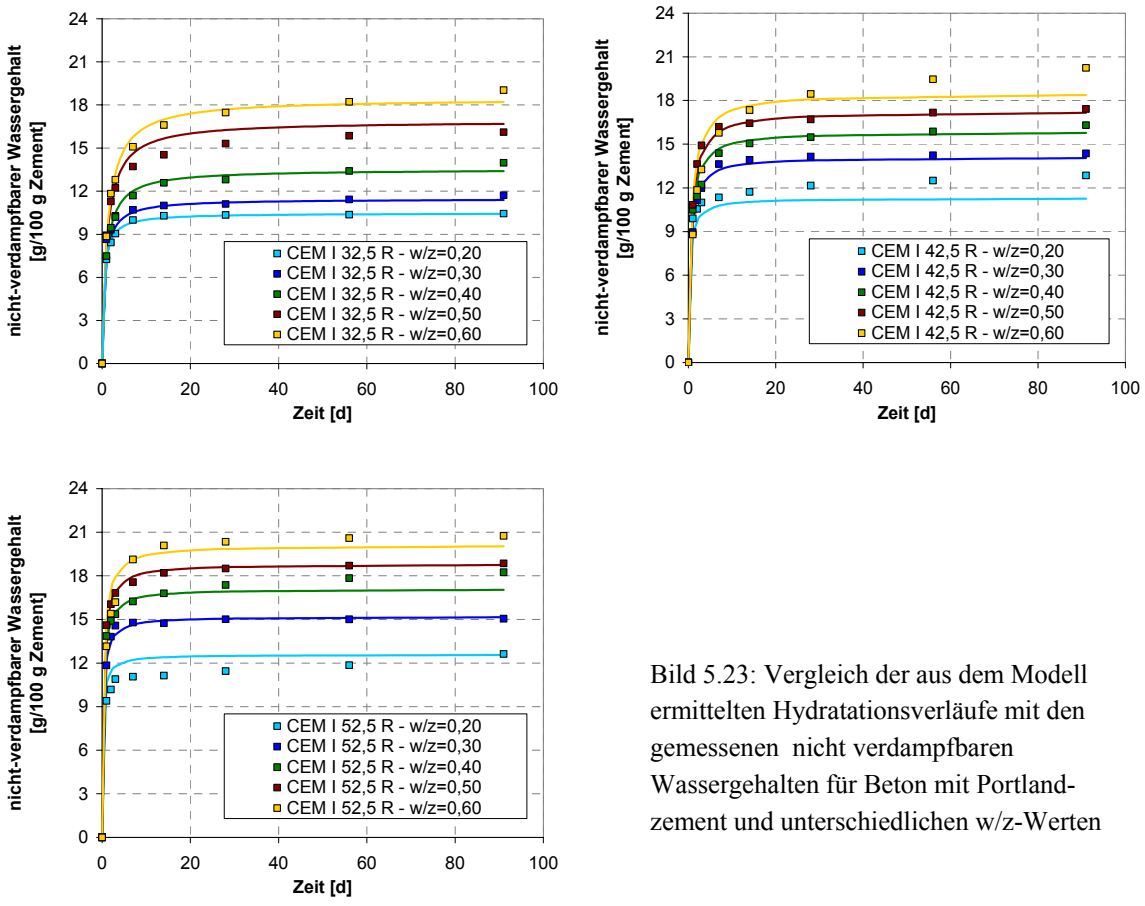


Bild 5.23: Vergleich der aus dem Modell ermittelten Hydratationsverläufe mit den gemessenen nicht verdampfbaren Wassergehalten für Beton mit Portland-zement und unterschiedlichen w/z-Werten

Zur Berechnung der Parameter *a* und *b* für die Grundgleichung des zeitlichen Verlaufes der nicht verdampfbaren Wasserbindung werden folgende Formeln verwendet:

$$a = \frac{1}{\left(-3{,}1567 + 3{,}238 \cdot w/z^{0{,}00715}\right)} + \frac{-63{,}623 + 0{,}01983 \cdot Blaine}{\left(1 + e^{8{,}6683 - 13{,}149 \cdot w/z}\right)^{0{,}01914}} \tag{5.29}$$

$$b = \frac{1}{\left(-24{,}4147 + 25{,}8505 \cdot w/z^{0{,}02417}\right)} + \frac{\left(-3{,}85 + 0{,}0012 \cdot Blaine\right) \cdot \left(1 + e^{12{,}0858 - 19{,}3158 \cdot w/z}\right)^{0{,}04587}}{1{,}4632} \tag{5.30}$$

Der Einfluss der Phasenzusammensetzung des Portlandzementklinkers konnte nicht modelliert werden, weil die notwendigen Daten fehlten. Dagegen war es möglich die Wirkung von Hüttensand (*s*) und Flugasche (*f*) auf den Hydratationsverlauf und damit auf die Größe der Parameter *a* und *b* zu ermitteln. In den Bildern 5.24 und 5.25 ist die Änderung dieser Parameter in Abhängigkeit vom Anteil des jeweiligen Zusatzstoffes dargestellt.

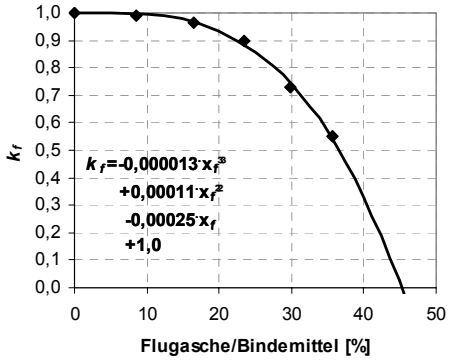


Bild 5.24: Korrekturwert der Parameter *a* und *b* in Abhängigkeit vom Anteil an Flugasche am Gesamtbindemittel [4]

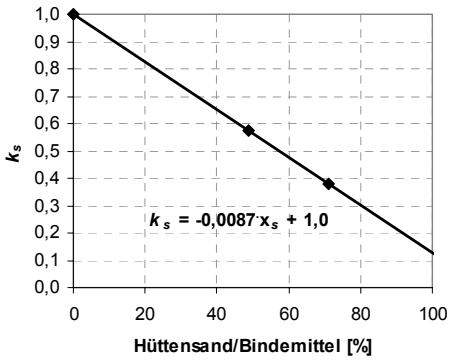


Bild 5.25: Korrekturwert der Parameter *a* und *b* in Abhängigkeit vom Anteil an Hüttensand am Gesamtbindemittel

Die dazugehörigen Gleichungen haben folgende Form:

$$k_f = -0{,}000013 \cdot \left(\frac{f}{f+PZ}\right)^3 + 0{,}00011 \cdot \left(\frac{f}{f+PZ}\right)^2 - 0{,}00025 \cdot \frac{f}{f+PZ} + 1{,}0 \tag{5.31}$$

$$k_s = -0{,}0087 \cdot \frac{s}{s+PZ} + 1{,}0 \tag{5.32}$$

Die Werte aus den Gleichungen 5.29 und 5.30 werden mit den Korrekturfaktoren k_f und k_s der Gleichung 5.31 bzw. 5.32 multipliziert. Setzt man die resultierenden Parameter *a* und *b* in die Grundgleichung 5.2 oder 5.1 ein, kann damit der zeitliche Verlauf der nicht verdampfbaren Wasserbindung unter wasserdampfgesättigten Umgebungsbedingungen näherungsweise abgebildet werden.

5.3 Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf den Hydratationsverlauf

Die Beeinflussung des Hydratationsverlaufes durch die Temperatur wurde im Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Im vorgeschlagenen Modell (Gleichung 5.1, 5.2) sind für den zeitlichen Verlauf der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser die Parameter *a* und *b* zuständig. Werte für *a* und *b* wurden im Rahmen dieser Arbeit für 5 °C, 20 °C und 35 °C experimentell bestimmt. Die vorhandene Datenlage ist allerdings nicht ausreichend um daraus ein Modell zur Berücksichtigung des Temperatureffektes zu erarbeiten. Deshalb kann der Einfluss der Temperatur auf die Hydratation und die damit verbundene Änderung der Parameter *a* und *b* nur auf Grundlage theoretischer Überlegungen einbezogen werden. Ausgangspunkt ist hierbei das Konzept der Reife. Da sie ein Maß für den Erhärtungsgrad zu einem bestimmten Zeitpunkt eines Temperaturverlaufes ist, gilt:

$$R_{20°C}(t_1) = R_{\vartheta}(t_2) \qquad \Rightarrow \qquad w_{950°,20°C}(t_1) = w_{950°,\vartheta}(t_2) \tag{5.33}$$

Die Reife wurde nach *ARRHENIUS* (Gleichung 1.120) berechnet. Die Bezugstemperatur betrug 293 K (20 °C). Wenn man die Erhärtungstemperatur ϑ verändert, ändert sich auch der Zeitpunkt t_2 an dem der gleiche Reifegrad erreicht wird, wie unter der Bezugstemperatur zum Zeitpunkt t_1. Daraus folgt ein modifizierter Verlauf der Hydratationskurve und damit temperaturabhängige neue Werte für die Parameter a_ϑ und b_ϑ. Durch Einsetzen in Gleichung 5.2 ergibt sich:

$$w_{950°,\vartheta}(t_2) = \frac{a_\vartheta \cdot t_2}{1 + b_\vartheta \cdot t_2} \tag{5.34}$$

Setzt man die neuen Werte für a_ϑ und b_ϑ ins Verhältnis zu den Parametern $a_{20°C}$ und $b_{20°C,}$ bei 20 °C, erhält man einen Korrekturbeiwert k_ϑ, der den Einfluss der Erhärtungstemperatur berücksichtigt.

$$k_\vartheta = \frac{a_\vartheta}{a_{20°C}} = \frac{b_\vartheta}{b_{20°C}} \tag{5.35}$$

Dieser Korrekturbeiwert k_ϑ ist für *a* und *b* gleich. Die Werte in Tabelle 5.5 und Bild 5.26 verdeutlichen seine Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie.

Tabelle 5.5: Verhältnisse von $a_\vartheta/a_{20°C}$ und $b_\vartheta/b_{20°C}$ bei verschiedenen Aktivierungsenergien

E_A	20 °C		40 °C		60 °C		80 °C	
[J/mol]	$a_{20°C}/a_{20°C}$	$b_{20°C}/b_{20°C}$	$a_{40°C}/a_{20°C}$	$b_{40°C}/b_{20°C}$	$a_{60°C}/a_{20°C}$	$b_{60°C}/b_{20°C}$	$a_{80°C}/a_{20°C}$	$b_{80°C}/b_{20°C}$
30.000	1,0	1,0	2,1975	2,1970	4,3910	4,3896	8,2966	8,3230
40.000	1,0	1,0	2,6908	2,6718	7,0118	7,0478	16,509	16,530
50.000	1,0	1,0	3,5546	3,5344	11,568	11,553	32,787	32,807
60.000	1,0	1,0	4,6778	4,6589	19,465	19,486	66,859	66,990

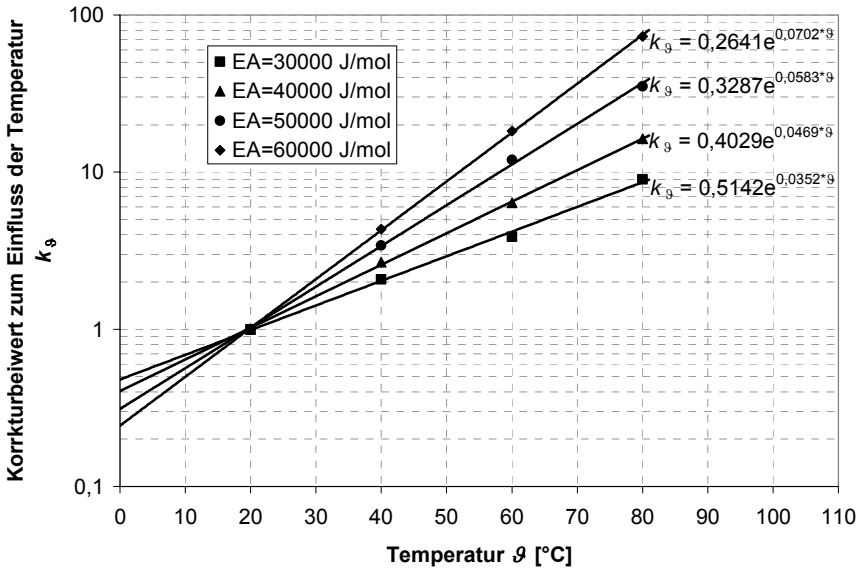


Bild 5.26: Einfluss der Aktivierungsenergie auf den Korrekturbeiwert k_ϑ

Der Korrekturbeiwert k_ϑ kann durch Gleichung 2.80 ausgedrückt werden. Dabei wird der Einfluss der Aktivierungsenergie durch die beiden Systemparameter *m* und *n* berücksichtigt, die sich wiederum durch Funktionen beschreiben lassen. Bild 5.27 zeigt den Zusammenhang zwischen *m* und der Aktivierungsenergie.

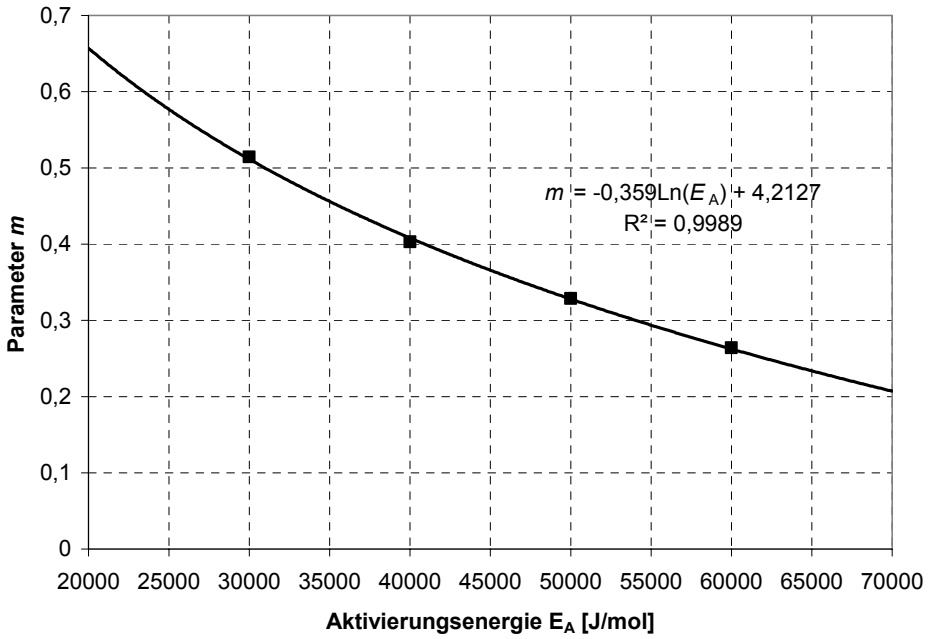


Bild 5.27: Einfluss der Aktivierungsenergie auf den Parameter *m* zur Berechnung des Korrekturbeiwertes k_ϑ

Durch Regression erhält man folgende Formel für *m*:

$$m = -0{,}359 \cdot \ln(E_A) + 4{,}2127 \tag{5.36}$$

Analog wird mit n verfahren.

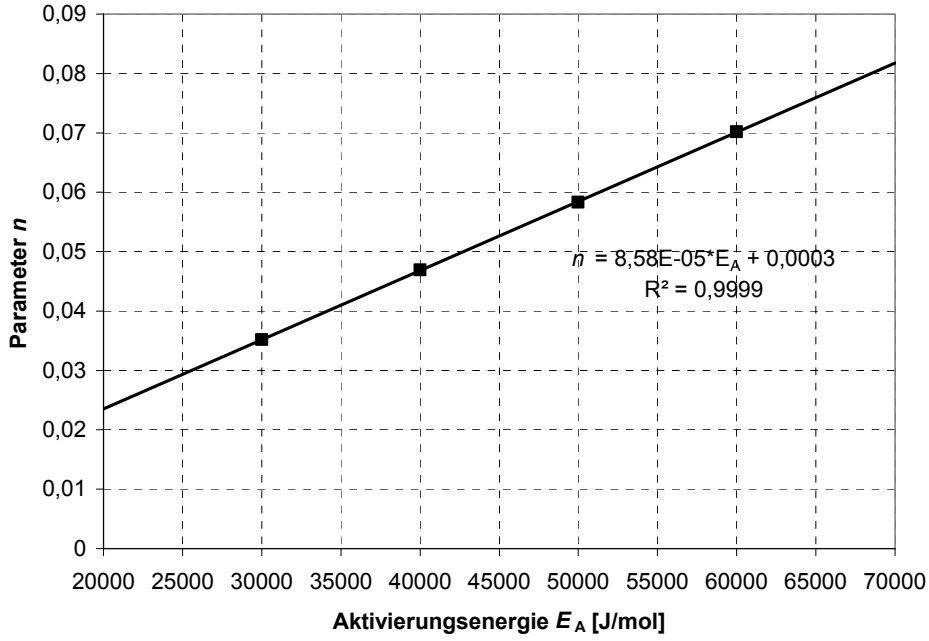


Bild 5.28: Einfluss der Aktivierungsenergie auf den Parameter n zur Berechnung des Korrekturbeiwertes k_ϑ

Durch Regression der Kurve aus Bild 5.28 erhält man folgende Gleichung:

$$n = \frac{E_A}{858000} + 0{,}0003 \tag{5.37}$$

Sind die Aktivierungsenergie E_A und die Erhärtungstemperatur ϑ bekannt, lässt sich aus den Gleichungen 2.80, 5.36 und 5.37 der Korrekturbeiwert k_ϑ berechnen. Mit diesem Korrekturbeiwert werden die Funktionsparameter a und b aus Gleichung 5.2 multipliziert; Ergebnis ist folgender Ausdruck für die nicht verdampfbare Wasserbindung:

$$w_{950°,\vartheta} = \frac{a \cdot k_\vartheta \cdot t}{1 + b \cdot k_\vartheta \cdot t} \tag{5.38}$$

Damit kann für jede konstante Erhärtungstemperatur ϑ die Hydratationskurve beschrieben werden. In der Realität ist diese Temperatur allerdings nicht konstant. Sie ist durch Aufwärm- und Abkühlphasen gekennzeichnet. Diese Temperaturänderungen während der Erhärtung müssen berücksichtigt werden. Durch Einteilung der Hydratationsdauer in Zeitintervalle i mit einer mittleren Intervalltemperatur ϑ_i kann der Zuwachs an nicht verdampfbarem Wasser je Zeitintervall berechnet werden. Zu beachten ist, dass die Hydratation vom Feuchteangebot abhängt. Deshalb kann der Zuwachs an nicht verdampfbarem Wasser im Intervall i bei Temperatur ϑ_i nur so groß sein, wie er in einem

gleich großen Zeitabschnitt bei konstanter Temperatur $\vartheta = \vartheta_i$ und bei identischem Gehalt an verdampfbarem Wasser erfolgt. Dieser Wasseranteil berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$w_{105°}(t) = w_0 - w_{950°}(t) \tag{5.39}$$

Man nimmt $w_{105°}$ aus dem Intervall i-1 und berechnet die Verläufe des nicht verdampfbaren und verdampfbaren Wassers für die konstante Temperatur $\vartheta = \vartheta_i$ mit den Gleichungen 5.38 und 5.39. Der Zuwachs an nicht verdampfbarem Wasser $\Delta w_{950°}$ wird mit Gleichung 5.38 für jenen Zeitabschnitt festgestellt, der nach dem folgt, in dem $w_{105°}$ bei konstanter Temperatur gleich $w_{105°}$ aus i-1 bei variabler Temperatur ist. Durch Summation der einzelnen Intervallzuwächse bei konstanter Temperatur erhält man den Gesamtgehalt an nicht verdampfbarem Wasser.

$$w_{950°}(t) = \sum_{0}^{i} \Delta w_{950°}(\vartheta_i) \tag{5.40}$$

Damit ist für einen beliebigen Temperaturverlauf der dazugehörige Hydratationsverlauf berechenbar. Bild 5.30 enthält auf diese Weise ermittelte Hydratationsverläufe für verschiedene Temperaturprogramme (Bild 5.29).

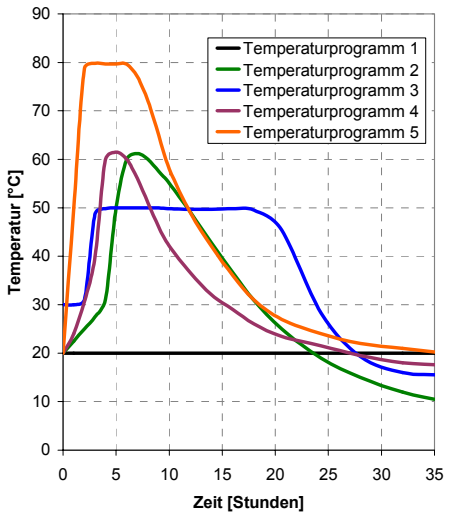


Bild 5.29: Temperaturverläufe bei der Erhärtung von Beton (schematisch)

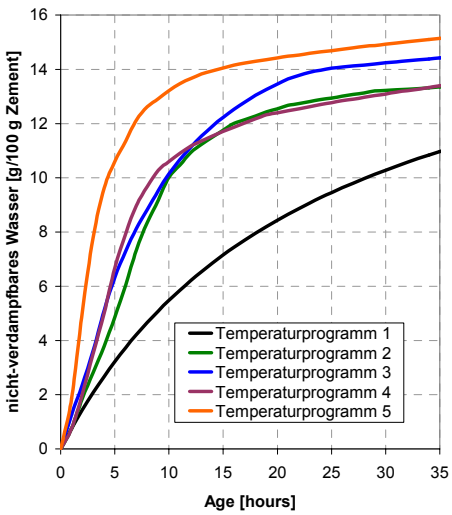


Bild 5.30: Berechnete Hydratationsverläufe eines Betons mit CEM I 32,5 R (w/z=0,60), die sich bei den Temperaturverläufen aus Bild 5.29 ergeben

5.4 Korrekturfunktion Ω_1 zur Berücksichtigung der Ruhe- und Beschleunigungsphase

Die Grundgleichung 5.2 beginnt bei t=0 und steigt von diesem Punkt in positiver Zeitrichtung stetig an. Ein realistischer Hydratationsverlauf besitzt stattdessen vor dem Anstieg eine Ruhephase. Dieser Unterschied zwischen Modell und Realität ist eine Folge der Regressionsanalyse. Da Messwerte erst nach 24 bzw. 12 Stunden vorhanden waren, konnte die Ruhephase nicht erfasst werden. Trotzdem sollte man sie nicht vernachlässigen, da bei entsprechenden äußeren Randbedingungen während dieser Zeit Verdunstung stattfinden kann. Der Hydratationsgrad ist dabei nahezu null, was zur Folge hat, dass sich ein Feuchteverlust besonders negativ auf den weiteren Hydratationsverlauf auswirkt. Aus diesem Grund muss der durch Grundgleichung 5.2 abgebildete zeitliche Verlauf der Bindung des nicht verdampfbaren Wassers für den Zeitraum von 0 bis 24 Stunden korrigiert werden.
Die Modellierung des Erstarrungsverhaltens von Zement ohne Kalibrierung durch Versuche ist bisher noch nicht möglich. Hydratationsmodelle, wie HYMOSTRUC oder CEMHYD3D, sind dazu nicht in der Lage. Im Folgenden soll deshalb nur ein einfaches Modell skizziert werden, mit dessen Hilfe der oben beschriebene Fehler verringert werden kann.
Der Erstarrungsbeginn ist durch die Art des Prüfverfahrens festgelegt und kennzeichnet im Allgemeinen den Beginn des Verfestigungsprozesses. Er beginnt, wenn der Bindemittelleim einen mechanischen Widerstand entwickelt bei dessen Überwindung irreversible plastische Verformungen entstehen. Dieser Widerstand wird durch den Grad der „Verzahnung“ der CSH-Phasen bestimmt. Je größer der Abstand zwischen zwei benachbarten Zementkörnern ist, umso länger müssen die CSH-Phasen gegeneinander wachsen damit sie ineinander greifen können. Aus diesem Grund verlängert sich mit dem Wasser-Zement-Wert der Erstarrungsbeginn (Bild 5.31). Der Abstand der Zementkörner zueinander wird durch ihre Größe bestimmt, weshalb mit sinkender Zementfeinheit der Erstarrungsbeginn ansteigt (Bild 5.31).

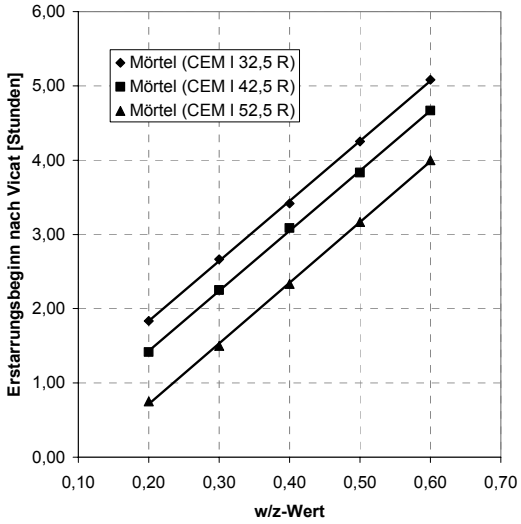


Bild 5.31: Erstarrungsbeginn verschiedener Mörtel

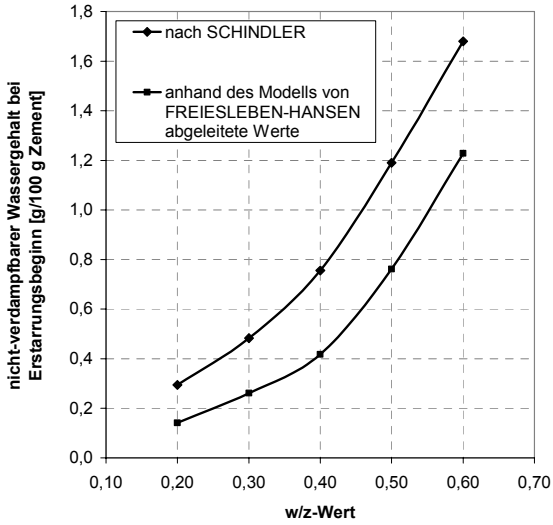


Bild 5.32: Nicht verdampfbarer Wassergehalt bei Erstarrungsbeginn nach Vicat-Versuch

Da der Abstand zwischen zwei Partikeln erst überbrückt werden muss und AFm- und AFt-Phasen gebildet werden, besitzt der Bindemittelleim bei Erstarrungsbeginn bereits einen Hydratationsgrad. Die dazu von *SCHINDLER* [61] angegebenen Werte erscheinen allerdings sehr hoch. Auf Grundlage der eigenen Versuche und mittels Gleichung 2.132 wurden kleinere Werte ermittelt (Bild 5.32). Der korrigierte Hydratationsverlauf muss zum Zeitpunkt des Erstarrungsbeginns einen entsprechenden Hydratationsgrad aufweisen und ab einem Alter von einem Tag mit den Werten aus Gleichung 5.2 identisch sein. Ein Angleichen kann erreicht werden in dem man Gleichung 5.2 mit folgender empirisch ermittelten Korrekturfunktion multipliziert:

$$\Omega_1 = \frac{1}{1 + 30 \cdot e^{-15 \cdot t}} \tag{5.41}$$

Das Erstarrungsverhalten wird ebenso wie die Erhärtung durch die Temperatur beeinflusst. Deshalb fließt in Funktion 5.41 der Temperaturbeiwert k_ϑ aus Abschnitt 5.31 ein, der die beschleunigende oder verzögernde Wirkung von Temperaturen berücksichtigt, die sich von 20 °C unterscheiden. Die Gleichung hat dann folgende Form:

$$\Omega_{1,\vartheta} = \frac{1}{1 + 30 \cdot k_\vartheta \cdot e^{-15 \cdot k_\vartheta \cdot t}} \tag{5.42}$$

Wird die Gleichung 5.38 zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufes der Bindung von nicht verdampfbarem Wasser mit der Korrekturfunktion 5.42 multipliziert, erhält man:

$$w_{950°,\vartheta} = \frac{a \cdot k_\vartheta \cdot t}{1 + b \cdot k_\vartheta \cdot t} \cdot \Omega_{1,\vartheta} \tag{5.43}$$

Bild 5.33 zeigt an einem Beispiel, dass sich dadurch der Kurvenverlauf der chemischen Wasserbindung in der Ruhe- und Beschleunigungsphase erheblich verändert.

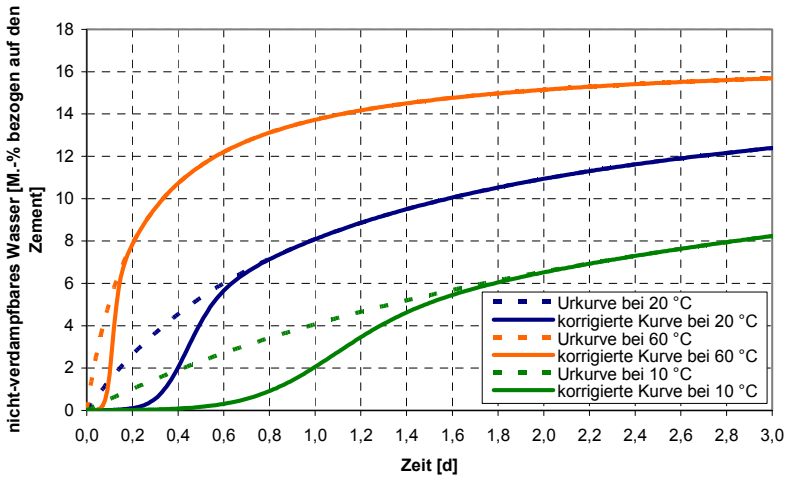


Bild 5.33: Aus der Regression entstandene Urkurve und korrigierte Kurve eines Betons mit CEM I 32,5 R und w/z-Wert von 0,50 bei Temperaturen von 10 °C, 20 °C und 60 °C

5.5 Berechnungskonzept für ein- und zweidimensionale Betrachtung

5.5.1 Festlegung der Schichtdicken und Volumenanteile in der Betonrandzone

Anhand der Untersuchungsergebnisse kann der Verlauf der Hydratation und die Veränderung des Feuchtegehaltes durch Wasserbindung und Austrocknung simuliert werden. Der dazu notwendige Rechenaufwand ist relativ hoch und wächst mit der Zahl der Dimensionen in denen Feuchte- und Wärmetransport stattfinden kann. Aus Gründen der Transparenz beschränkt sich diese Arbeit auf eindimensionale Transportprozesse. Dabei kann die Austrocknung in eine Richtung, wie in massigen Bauteilen, oder in zwei Richtungen, wie bei wandartigen Bauteilen, erfolgen. Durch den Abfluss von Wärme und Feuchtigkeit bilden sich über dem Bauteilquerschnitt Temperatur- und Feuchteprofile, die ihrerseits unterschiedliche Hydratationsgrade im Bauteil bewirken. Die größten Gradienten treten im Randbereich auf. Es ist deshalb notwendig den Bauteilquerschnitt in Schichten unterschiedlicher Stärken einzuteilen. Für die erste Betonschicht unter der Bauteiloberfläche wird eine Dicke h_1 von 1 mm definiert. Alle weiteren Schichten sind doppelt so stark wie die vorangegangene Schicht. Die Schichtdicke h_i errechnet sich deshalb wie folgt:

$$h_i = 2 \cdot h_{i-1} \tag{5.44}$$

Die Summe der einzelnen Schichtstärken ergibt die Bauteildicke h. Besitzt das Bauteil zwei gegenüberliegende Oberflächen, wird die Gleichung 5.44 von „links“ (a) und „rechts“ (e) angewandt. Die Kernschichtdicke h_k ergibt sich aus dem Restquerschnitt, der übrig bleibt, wenn die Bildung zweier gleicher Schichtdicken $h_{i,a}$ und $h_{i,e}$ nach Gleichung 5.44 nicht mehr möglich ist. Die Gesamtschichtdicke berechnet sich dann nach folgender Gleichung:

$$h = \sum h_{i,a} + \sum h_{i,e} + h_k \tag{5.45}$$

Für jede einzelne Schicht und jeden Zeitabschnitt werden die für den Feuchte- und Wärmetransport relevanten Parameter, und der verdampfbare und nicht verdampfbare Wassergehalt sowie die durch die Hydratation hervorgerufenen Änderungen berechnet. Dabei wird vorausgesetzt, dass jede Schicht homogen zusammengesetzt ist. Die Multiplikation der Schichtdicke mit einer normierten Oberfläche führt zum Schichtvolumen. Dieses Volumen setzt sich aus den Einzelvolumina der Bestandteile in der Schicht zusammen. Bei Betonierbeginn sind dies Zement (V_{z0}), Wasser (V_{w0}), Gesteinskörnung (V_{g0}), eingebrachte Luft ($V_{Luft,0}$) bzw. Zusatzstoffe und Zusatzmittel. Die Einzelvolumina werden nach folgendem Schema berechnet:

$$V_{x0} = \frac{m_x}{\rho_x} \tag{5.46}$$

Auf Grund des „Wand“-Effektes können sich die Gesteinskörner an der geschalten Fläche nicht frei anordnen. Deshalb ist der Anteil an Gesteinskörnung in diesen Schichten kleiner und der Leimgehalt größer als im Bauteilinneren. Aus den im Abschnitt 2.1.7.4 dargelegten

Überlegungen kann der Faktor κ berechnet werden, der diesen Einfluss in Abhängigkeit von der Oberflächentiefe und des Größtkorns berücksichtigt.

$$\kappa = \frac{s}{d_{\max}} \tag{5.47}$$

Multipliziert man κ mit dem Volumen der Gesteinskörnung aus dem Mischungsentwurf, erhält man das Volumen der Gesteinskörnung V_g* in der Randzone.

$$V_g* = \kappa \cdot V_{g0} \tag{5.48}$$

Das fehlende Volumen an Gesteinskörnung in den Randschichten wird durch einen höheren Leimgehalt aufgefüllt. Mit folgender Formel kann das erhöhte Zementvolumen berechnet werden:

$$V_z* = \frac{V_{gesamt,0}}{V_{gesamt,0} - V_g*} \cdot V_{z0} \tag{5.49}$$

Analog wird mit den Volumina von Wasser, Luft und Zusatzstoffen verfahren.
Während der Hydratation ändern sich die Volumenanteile. Zement und Wasser reagieren zu Zementgel. Deshalb nimmt der Zement- und Wasseranteil ab. Die im Zementgel enthaltenen Poren sind der Grund dafür, dass das Zementgel ca. 12 % mehr Raum einnimmt als die Stoffe aus denen es gebildet wurde. Dadurch verringert sich die Kapillarporosität, die zu Beginn der Hydratation gleich dem Volumen des Anmachwassers war. Findet Verdunstung statt, erhöht sich der Luftgehalt und der Anteil an verdampfbarem Wassers sinkt. Konstant bleibt dagegen das Volumen der Gesteinskörnung. Tabelle 5.6 enthält die Gleichungen zur Berechnung der einzelnen Volumenanteile zum Zeitpunkt t in Abhängigkeit von der nicht verdampfbaren Wassermenge und dem Verdunstungsverlust.

Tabelle 5.6: Gleichungen einzelner Volumenanteile im hydratisierenden Mörtel oder Beton

Fraktion	**Gleichung**
Zement	$V_z(t) = V_{z0} - \frac{m_z \cdot w_{950°}(t)}{\rho_z \cdot w_{\max}}$ (5.50)
Kapillarporen	$V_{kapillar}(t) = V_{w0} - \frac{w_{950°}(t) \cdot m_z}{\rho_w \cdot 100} - 0{,}12 \cdot \left(\frac{w_{950°}(t) \cdot m_z}{\rho_w \cdot 100} + \frac{w_{950°}(t) \cdot m_z}{w_{\max} \cdot \rho_z} \right)$ (5.51)
Zementgel	$V_{Gel}(t) = 1{,}12 \cdot \left(\frac{w_{950°}(t) \cdot m_z}{\rho_w \cdot 100} + \frac{w_{950°}(t) \cdot m_z}{w_{\max} \cdot \rho_z} \right)$ (5.52)
verdampfbares Wasser	$V_{w105°}(t) = V_{w0} - \frac{w_v(t) \cdot m_z}{\rho_w \cdot 100} - \frac{w_{950°}(t) \cdot m_z}{\rho_w \cdot 100}$ (5.53)
Luft	$V_{Luft}(t) = V_{Luft,0} + \frac{w_V(t) \cdot m_z}{\rho_w \cdot 100} + 0{,}19 \cdot \frac{w_{950°}(t) \cdot m_z}{\rho_w \cdot 100}$ (5.54)
Gesteins-körnung	$V_g(t) = V_{g0}$ (5.55)

Für das Gesamtvolumen $V_{\text{gesamt}}(t)$ ergibt sich folgende Gleichung:

$$V_{gesamt}(t) = V_z(t) + V_{kapillar}(t) + V_{g0} + V_{Gel}(t) + V_{Luft,0} - V_{schwinden}(t) \tag{5.56}$$

Da der Zementstein infolge chemischen Schrumpfens und Verdunstung von Porenwasser schwindet, verringert sich sein Volumen um $V_{\text{schwinden}}(t)$. Gegenwärtig existiert noch kein Modell, das diese Volumenabnahme in Abhängigkeit von der nicht verdampfbaren Wasserbindung und dem Verdunstungsverlust beschreibt. Um diesen Effekt zumindest näherungsweise berücksichtigen zu können, wurde auf Grundlage von Schwindversuchen an Zementleim [40, 64] und Berechnung des Hydratationsverlaufes mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell folgende empirische Formel abgeleitet:

$$V_{schwinden}(t) \approx 0{,}03 \cdot \frac{m_z \cdot \left(w_{950°}(t) + w_V(t)\right)}{w_{\max} \cdot \rho_z} \tag{5.57}$$

Die Schwindverkürzung hängt danach vom Zementgehalt, der Höhe der nicht verdampfbaren Wasserbindung und dem Verdunstungsverlust ab. Die Schwindbehinderung durch die Gesteinskörnung kann allerdings nicht berücksichtigt werden.
Da man davon ausgeht, dass auf Transportvorgänge im Gefüge die Gelporosität keinen Einfluss hat, gehen in die Berechnung der Porosität nur das Volumen der Kapillarporen und die im Frischbeton enthaltene Luft ein.

$$\Theta(t) = \frac{V_{kapillar}(t) + V_{Luft,0}}{V_{gesamt}(t)} \tag{5.58}$$

Die Kapillarporen können dabei sowohl wasser- als auch luftgefüllt sein. Die Porosität ist der Eingangswert für die Berechnung des Feuchtetransportes.

5.5.2 Ermittlung des für die Hydratation zur Verfügung stehenden Feuchteangebotes aus dem verdampfbaren Wassergehalt

Voraussetzung für die Berechnung des Hydratationsverlaufes bei Umgebungsbedingungen kleiner 100 % r.F. ist die Kenntnis des für die Reaktion zur Verfügung stehenden Feuchteangebotes. In dieser Arbeit wurde dazu aus der gemessenen Verdunstungsgeschwindigkeit die fiktive relative Luftfeuchte im Gefüge ermittelt. Dieser Weg ist für die baupraktische Anwendung ungeeignet, da die Geschwindigkeit der Verdunstung am Bauteil nur mit hohem Aufwand messbar ist. Außerdem kann die Randbedingung einer gleichmäßigen Feuchteverteilung über dem Querschnitt nicht eingehalten werden. Es ist deshalb wichtig, das Feuchteangebot anhand von wenigen leicht bestimmbarer Parameter zu berechnen.
*BREUGEL*s-Ansatz [13] zur Lösung dieser Problemstellung sieht vor, innerhalb des Hydratationsmodells das Porenvolumen und den maximalen Durchmesser der Poren, die gerade noch mit Wasser gefüllt sind, zu berechnen. Dazu muss eine Kalibrierung über die

Porengrößenverteilung vorgenommen werden. Nachteilig ist, dass dieses Modell nur die Selbstaustrocknung berücksichtigt und die Ergebnisse versuchstechnisch kaum überprüfbar sind. Deshalb wird an dieser Stelle ein eigenes einfacheres Modell vorgeschlagen.
Bei der Auswertung der gemessenen Entwicklung der verdampfbaren Wassergehalte in Abschnitt 4.2 fiel auf, dass diese Werte unabhängig vom Beginn der Austrocknung immer zur gleichen Ausgleichsfeuchte führen (Bild 5.34). Die Porenoberfläche scheint deshalb bei gleichem Wasser-Zement-Wert für alle Hydratationsgrade ähnlich zu sein und die adsorbierte Wassermenge nur von der relativen Luftfeuchte der Umgebung abzuhängen.

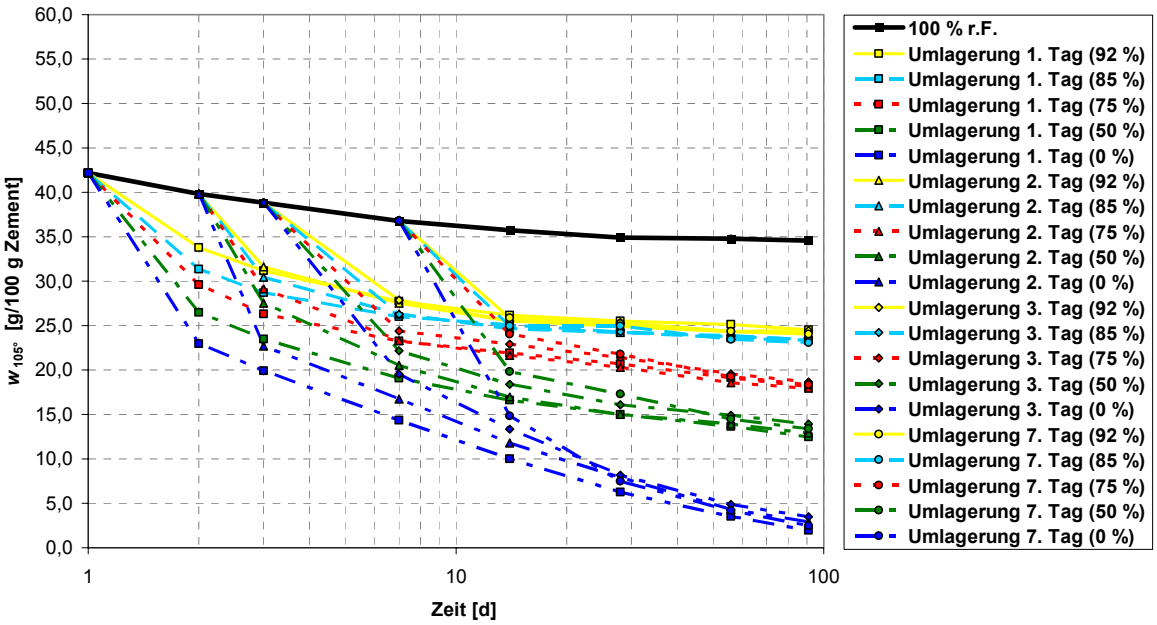


Bild 5.34: Gemessener zeitlicher Verlauf des verdampfbaren Wassers von Proben eines Betone mit CEM I 32,5 R (w/z=0,50)

Die Versuchsergebnisse zeigen nur geringe Differenzen in der Höhe der sich einstellenden Ausgleichsfeuchte zwischen Mischungen mit unterschiedlichen Zementarten. Abweichungen können den vorhandenen Prüfstreuungen zugeschrieben werden. Folglich ist eine Korrelation zwischen verdampfbarem Wassergehalt bei Ausgleichsfeuchte und zwischen fiktiver relativer Luftfeuchte möglich. Der verdampfbare Wassergehalt bei Ausgleichsfeuchte wurde anhand der gefitteten Verläufe des nicht verdampfbaren Wassergehaltes und Verdunstungsverlustes für alle untersuchten Zusammensetzungen berechnet und daraus wurden Mittelwerte gebildet. Für die Lagerung bei 0 % r.F. wurden stattdessen Minimalwerte verwendet, da hier sehr große Abweichungen bei den Prüfergebnissen aufgetreten sind. Bild 5.35 zeigt den so ermittelten Zusammenhang zwischen verdampfbarem Wassergehalt und rechnerischer relativer Luftfeuchte. Es wird deutlich, dass der Zementstein ca. 1/3 seines Mischungswassers durch chemische Wasserbindung und Verdunstung verlieren kann, bevor die fiktive relative Luftfeuchte unter 100 % fällt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Untersuchungen von *KERN* [32] überein.

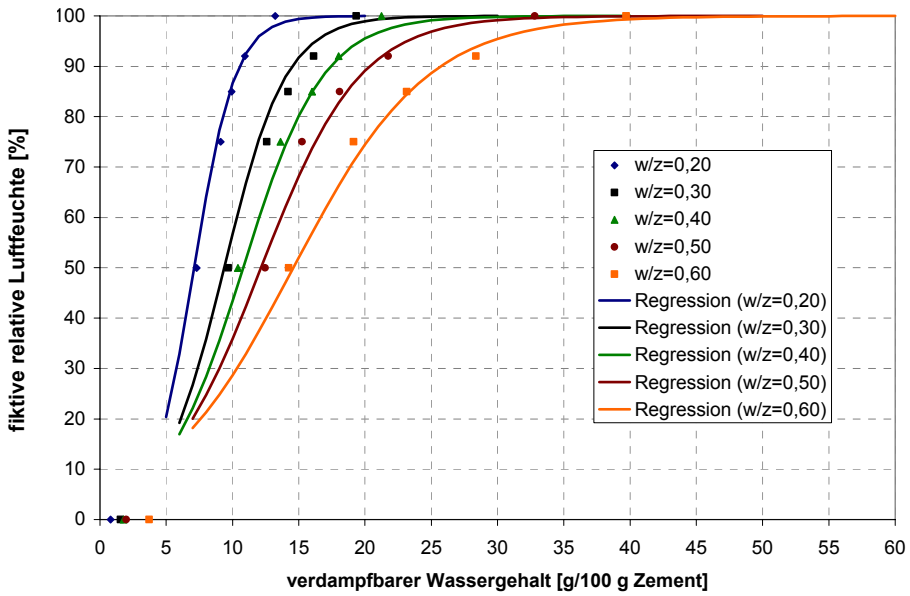


Bild 5.35: Im Versuch ermittelte Beziehung zwischen verdampfbarem Wassergehalt und fiktiver relativer Luftfeuchte in Abhängigkeit vom w/z-Wert

Eine Regressionsanalyse ergab, dass der Zusammenhang zwischen verdampfbarem Wassergehalt und fiktive relative Luftfeuchte mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$F = \frac{100}{1 + n_1 \cdot e^{n_2 \cdot w_{105°°}}} \tag{5.59}$$

Die darin enthaltenen Parameter n_1 und n_2 berücksichtigen die Abhängigkeit vom Wasser-Zement-Wert und folgen ebenfalls mathematischen Funktionen (Bild 5.36, 5.37).

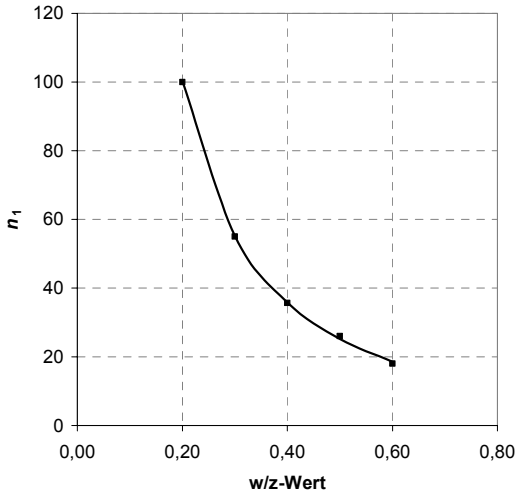


Bild 5.36: Abhängigkeit von n_1 vom w/z-Wert

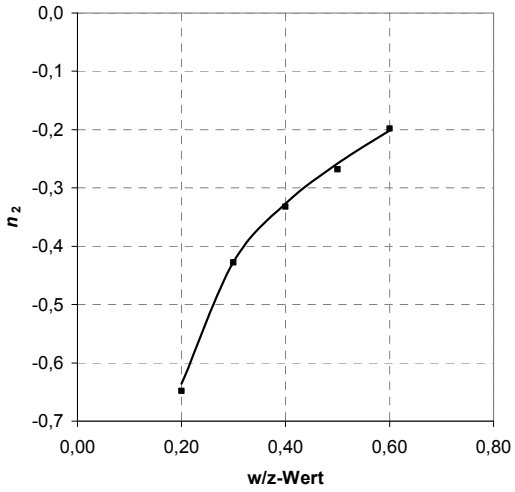


Bild 5.37: Abhängigkeit von n_2 vom w/z-Wert

$$n_1 = \frac{-33}{1 - 0{,}92 \cdot e^{1{,}84 \cdot w/z}} \tag{5.60}$$

$$n_2 = -0{,}42 + 0{,}42 \cdot w/z - \frac{0{,}012}{(w/z)^2} \tag{5.61}$$

Mittels der Gleichungen 5.60, 5.61 und 5.59 kann die fiktive relative Luftfeuchtigkeit bestimmt werden. Eingangsparameter sind der Wasser-Zement-Wert aus dem Mischungsentwurf und der auf den Anfangszementgehalt bezogene verdampfbare Wassergehalt, der sich für jeden Zeitpunkt der Hydratation nach Gleichung 3.10 ergibt. Als Folge der Regression liefert Gleichung 5.59 für fiktive Luftfeuchtigkeiten unterhalb von 20 % nur ungenaue Ergebnisse. Dieser Mangel hat für die praktische Anwendung keine Bedeutung, da unterhalb einer fiktiven relativen Feuchte von 30 % die Hydratationsgeschwindigkeit nahezu null ist.

5.5.3 Bestimmung der hydratationsabhängigen Materialkennwerte zur Berechnung des gekoppelten Feuchte- und Wärmetransportes mit WUFI

Zur Simulation des Feuchte- und Wärmetransport wird das Rechenprogramm WUFI [74] verwendet. Diese Software ist geeignet in mehrschichtigen Bauteilen den gekoppelten ein- und zweidimensionalen Feuchte- und Wärmetransport zu berechnen. Dazu sind die folgenden nach WUFI relevanten Materialkennwerte für die Charakterisierung jeder Bauteilschicht notwendig:

- Trockenrohdichte [kg/m³],
- Porosität [m³/m³],
- kapillare Wasseraufnahme [kg/(m²·s^{0,5})] oder Flüssigkeitstransportkoeffizient [m²/s],
- freie kapillare Wassersättigung [kg/m³],
- Feuchtespeicherfunktion,
- Wärmekapazität [kJ/(kg·K)],
- Wärmeleitfähigkeit (trocken) [W/(m·K)],
- feuchtebedingte Zunahme der Wärmeleitfähigkeit [%/M.-%],
- Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl (trocken).

Nachteil von WUFI ist, dass es mit konstanten Materialparametern arbeitet. Während der Hydratation ändern sich allerdings die Volumenanteile von Zement und Wasser. Es werden Reaktionsprodukte gebildet, wodurch sich die Porosität verringert. Bleibt man bei der Annahme, dass die Oberfläche des Porensystems während der Hydratation konstant ist, müssen bei sinkender Porosität die Porendurchmesser ab- und die Porenlängen zunehmen. Der Anteil der Kapillarporen an der Querschnittsfläche von reinem Zementstein kann rechnerisch ermittelt werden (Gleichung 5.62). Als Maß für die Änderung der Porenlänge dient die relative Zunahme der Tortuosität (Gleichung 5.63).

$$A_{\varnothing,Poren} = \frac{V_{kapillar}(t)}{1} \qquad (5.62)$$

$$rel.\,Tortuosität = \frac{l(t)}{h} = \frac{\frac{A_0{}^2}{4 \cdot Pi \cdot V_{kapillar}}}{h} \qquad (5.63)$$

Die Ergebnisse beider Rechnungen für Zementpasten unterschiedlicher Wasser-Zement-Werte sind in den Bildern 5.38 und 5.39 dargestellt.

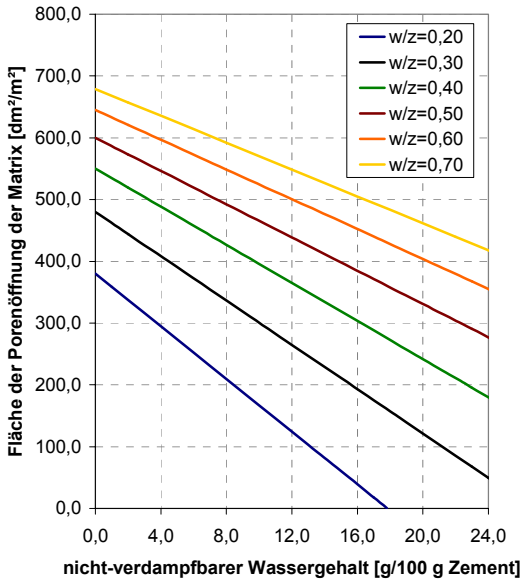


Bild 5.38: Abnahme der Porenfläche im Querschnitt des Zementsteins infolge Hydratation

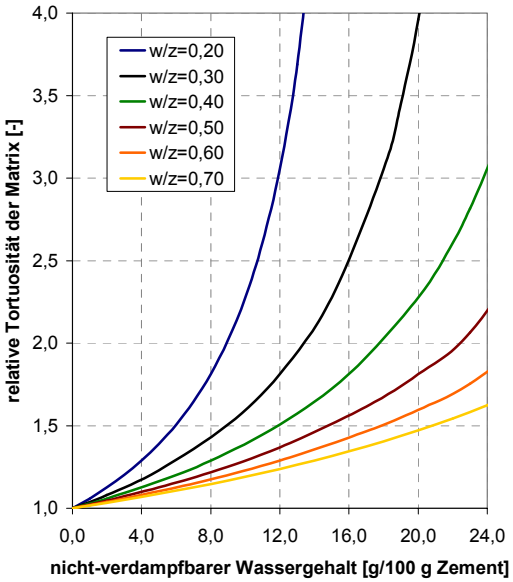


Bild 5.39: Zunahme der relativen Tortuosität im im Zementstein infolge Hydratation

Die Bilder 5.38 und 5.39 verdeutlichen, dass sich mit zunehmendem Hydratationsgrad die Querschnittsfläche für den Wassertransport verringert. Der Weg, den ein Wassermolekül bei der Durchquerung einer Bauteilschicht zurücklegen muss, vervielfacht sich dagegen. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit von Feuchtetransportprozessen mit der Hydratation abnimmt. Diese Abnahme ist zudem noch vom Wasser-Zement-Wert abhängig. Modelle, die diese Änderungen bei der Simulation des Feuchtetransportes berücksichtigen, stehen derzeit noch nicht zur Verfügung. In der Literatur lassen sich nur wenige Messwerte finden, die den Feuchtetransport in erhärtendem Beton beschreiben. Aus diesem Grund wird im Folgenden die zeitliche Entwicklung der für den Feuchtetransport relevanten Parameter aus den vorhandenen Daten und den allgemein bekannten Gesetzmäßigkeiten näherungsweise bestimmt.

Wasserdampfdiffusionszahl (trocken)

In Bild 2.32 wird die Wasserdampfdiffusionszahl von Beton in Abhängigkeit von der Festigkeitsklasse und dem Feuchtegehalt dargestellt. Da WUFI den Einfluss der Feuchte auf die Diffusion berücksichtigt, muss lediglich die Wasserdampfdiffusionszahl des trockenen Baustoffes bekannt sein. Ausgehend von den Werten in Bild 2.32 und der Beziehung zwischen nicht verdampfbarem Wassergehalt, Wasser-Zement-Wert und Festigkeit aus Abschnitt 4.5, kann für vier verschiedene Festigkeiten die Abhängigkeit der Diffusionswiderstandszahl vom nicht verdampfbaren Wassergehalt dargestellt werden (Bild 5.40).

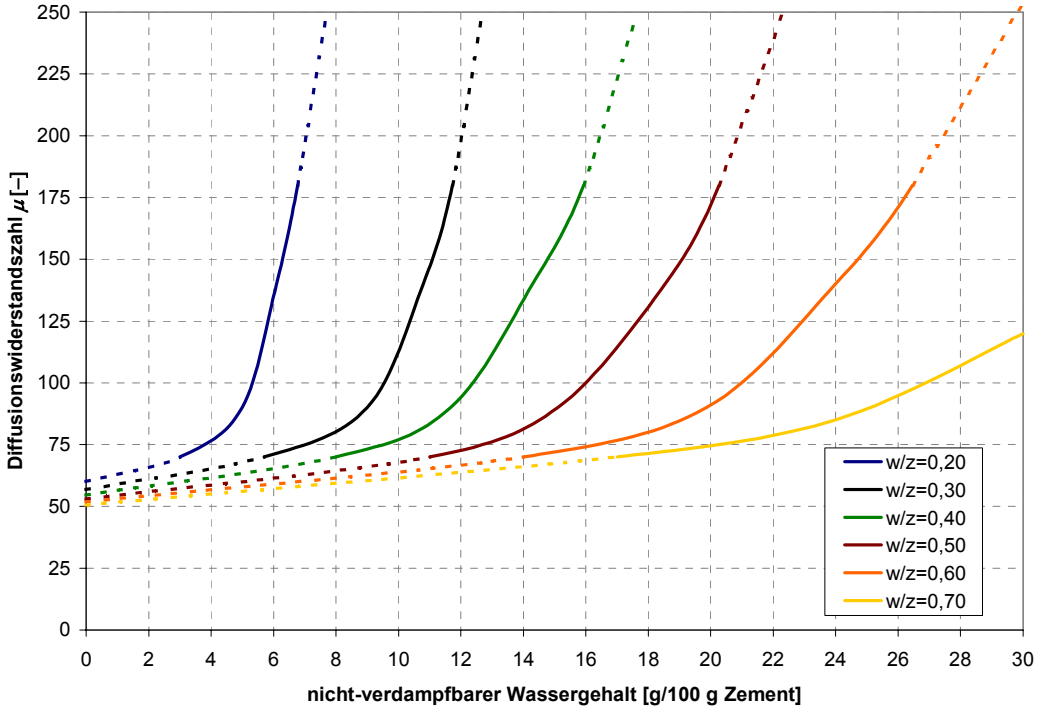


Bild 5.40: Änderung der Diffusionswiderstandszahl von Mörtel und Beton in Abhängigkeit vom nicht verdampfbaren Wassergehalt

Die durchgezogene Linie kennzeichnet dabei den Kurvenverlauf des Festigkeitsbereiches für den aus Bild 2.32 Diffusionswiderstandszahlen bekannt sind. Für Festigkeiten darunter und darüber wurden die Werte extrapoliert und als gestrichelte Linie kenntlich gemacht. Eine Funktion, die den in Bild 5.40 dargestellten Zusammenhang mit ausreichender Genauigkeit beschreibt, konnte nicht gefunden werden. Aus diesem Grund sind die entsprechenden Diffusionswiderstandszahlen dem Bild 5.40 zu entnehmen. Zwischenwerte können interpoliert werden. Unberücksichtigt bleibt der Einfluss von Hüttenstand und Gefügeveränderungen infolge von Karbonatisierung auf die Diffusionswiderstandszahl. Beim Hüttensand ist davon auszugehen, dass mit der Zunahme seines Anteils am Bindemittel auch der Diffusionswiderstand steigt. Aus diesem Grund sollte er höher sein als bei Zusammen-setzungen mit Portlandzement der gleichen Festigkeit. Die Werte aus Bild 5.40 wären deshalb im Sinne der Austrocknung von Beton als zu pessimistisch zu beurteilen und liegen damit auf der sicheren Seite.

Kapillare Wasseraufnahme und Flüssigkeitstransportkoeffizient

In der Literatur [45] finden sich Werte für den Flüssigkeitstransportkoeffizient von Beton in Abhängigkeit von der Festigkeitsklasse. Analog zur Diffusionswiderstandszahl können diese mittels Gleichung 4.2 in Beziehung zum nicht verdampfbaren Wassergehalt gesetzt werden. Über Gleichung 2.138 wird daraus die kapillare Wasseraufnahme berechnet. Die Bilder 5.41 und 5.42 stellen die so ermittelten Kurvenverläufe dar.

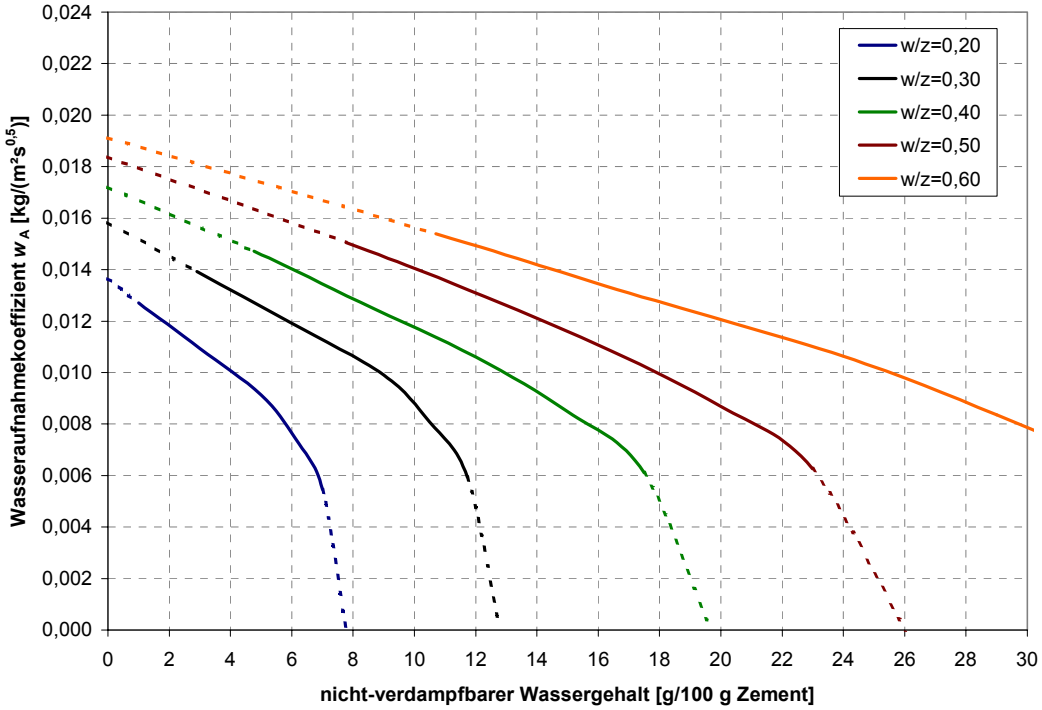


Bild 5.41: Änderung des Wasseraufnahmekoeffizienten für Mörtel und Beton in Abhängigkeit vom nicht verdampfbaren Wassergehalt

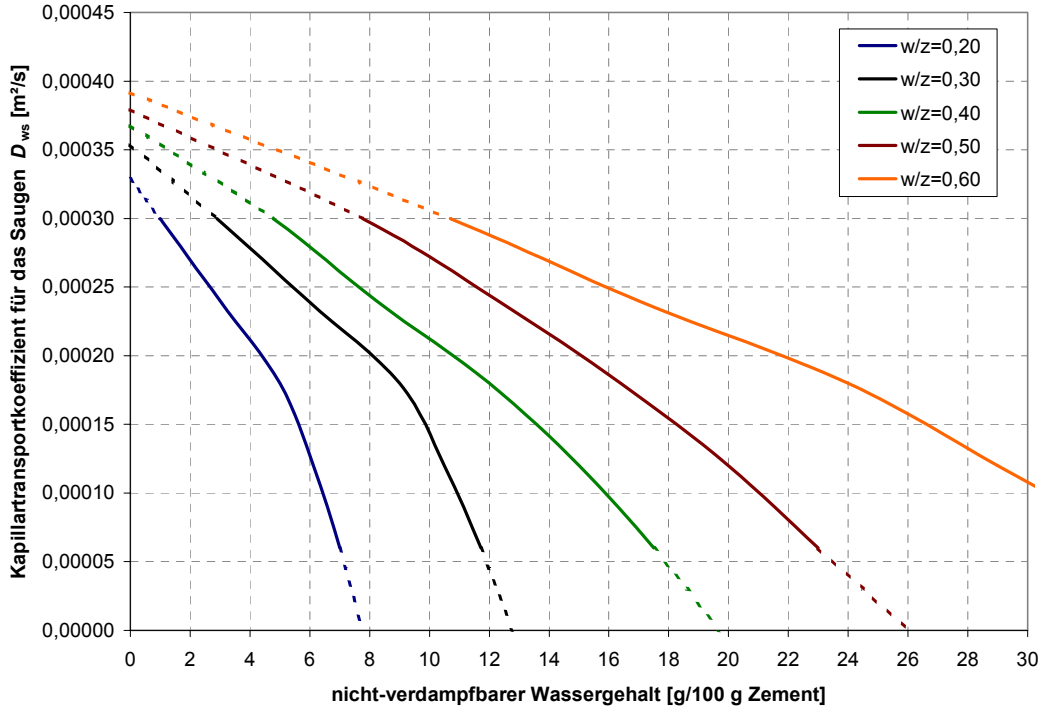


Bild 5.42: Änderung des Kapillarkoeffizienten (Saugen) für Mörtel und Beton in Abhängigkeit vom nicht verdampfbaren Wassergehalt

Feuchtespeicherfunktion

Die Feuchtespeicherfunktion ist ein Parameter der sich während der Hydratation praktisch nicht ändert. Wie in Abschnitt 5.5.2 festgestellt, bleibt die Oberfläche des Porensystems während der Hydratation annähernd konstant. Daraus folgt, dass die adsorbierte Wassermenge nur von der relativen Luftfeuchte der mit dem Porensystem im Gleichgewicht stehenden Umgebung abhängt. Stellt man Gleichung 5.59 nach $w_{105°}$ um, erhält man die Feuchtespeicherfunktion des Zementsteins (Bild 5.43).

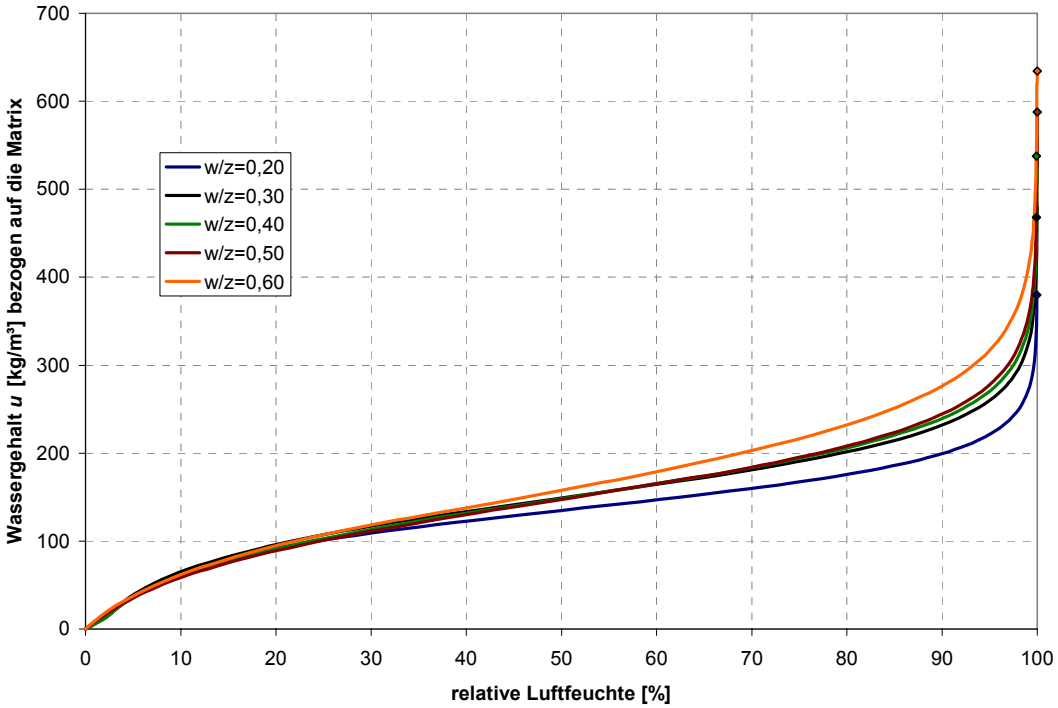


Bild 5.43: Feuchtespeicherfunktion des Zementsteins abgeleitet aus Gleichung 5.59

Der Wassergehalt u bei 100 % r.F. entspricht, wie in Abschnitt 5.5.2, einem Drittel des Wasser-Zement-Wertes. Gemäß der Annahme aus Abschnitt 2.1.7.3, dass bei 100 % r.F. sechs Molekülschichten Wasser an der Porenwand adsorbiert sind, kann über den verdampfbaren Wassergehalt, die AVOGADRO-Zahl (N_A) und die molare Masse von Wasser (M_{H2O}) die Porenoberfläche wie folgt berechnet werden:

$$A_0 = \frac{w_{105°} \cdot N_A}{6 \cdot M_{H2O}} \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-11} \tag{5.64}$$

Dabei wird ein Flächenbedarf eines Wassermoleküls von 0,11 nm² angenommen [43]. Tabelle 5.7 enthält die berechneten Porenoberflächen für verschiedene Wasser-Zement-Werte und die verdampfbaren Wassergehalte im Zementstein bei monomolekularer Adsorption. Eine monomolekulare Adsorptionsschicht liegt bei ca. 11 % r.F. vor. Die hierbei enthaltene verdampfbare Wassermenge im Gefüge kann als Stützwert der Feuchtespeicherfunktion dienen.

Tabelle 5.7: Wahrscheinliche Oberfläche des Porensystems und verdampfbarer Wassergehalt bei Adsorption von einer Molekülschicht Wasser

w/z-Wert	**0,20**	**0,30**	**0,40**	**0,50**	**0,60**
$w_{105°}$ (Γ=1) [kg/m³]	42,21	53,33	61,11	66,67	71,67
A_0 [m²/m³]	$1{,}553 \cdot 10^{16}$	$1{,}971 \cdot 10^{16}$	$2{,}255 \cdot 10^{16}$	$2{,}463 \cdot 10^{16}$	$2{,}648 \cdot 10^{16}$

Enthält die Mischung Gesteinskörnung, setzt sich die Feuchtespeicherfunktion aus den Anteilen des Zementsteins und der Gesteinskörnung wie folgt zusammen:

$$u_{gesamt}(\varphi) = \frac{V_{Leim}}{V_{gesamt}} \cdot u_{Leim}(\varphi) + \frac{V_g}{V_{gesamt}} \cdot u_g(\varphi) \tag{5.65}$$

Porosität

Die Porosität des Zementsteins berechnet sich in Abhängigkeit von der Bindung an nicht verdampfbarem Wasser nach Gleichung 5.58. Enthält die Mischung Gesteinskörnung, so folgt die Gesamtporosität aus den Anteilen der Porosität des Zementsteins und der Gesteinskörnung bezogen auf das Volumen. Die dazugehörige Gleichung lautet:

$$\Theta_{gesamt} = \frac{V_{Leim}}{V_{gesamt}} \cdot \Theta_{Leim} + \frac{V_g}{V_{gesamt}} \cdot \Theta_g \tag{5.66}$$

Trockenrohdichte

Die Trockenrohdichte zum Zeitpunkt *t* ergibt sich aus den auf einen Kubikmeter bezogenen Massen der Ausgangsstoffe der Mischung abzüglich des noch ungebundenen verdampfbaren Wassers.

Freie kapillare Wassersättigung

Unter der Annahme, dass die Gesteinskörnung kein Wasser aufnimmt, entspricht die freie kapillare Wassersättigung dem Kapillarporenvolumen und berechnet sich nach Gleichung 5.51.

Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt

Die Wärmeleitfähigkeit kann abhängig von den Volumenanteilen der einzelnen Gefügebestandteile nach Gleichung 2.141 berechnet werden. Dabei wird der Anteil des Wassergehaltes an der Wärmeleitung bereits berücksichtigt. Der Wert für die feuchtebedingte Zunahme der Wärmeleitfähigkeit, so wie ihn WUFI erfragt, kann deshalb auf null gesetzt werden. Bei Verwendung von Gleichung 2.141 liegen die Ergebnisse für übliche Betonzusammensetzungen über den Durchschnittswerten aus der Literatur [45].

Wärmekapazität

Die Wärmekapazität kann nach Gleichung 2.13 berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass WUFI die Änderung der Wärmekapazität infolge von Feuchte automatisch berücksichtigt. Der Anteil des Wassers an der Wärmekapazität sollte deshalb aus Gleichung 2.13 entfernt werden.

5.5.4 Algorithmus für die Berechnung des Hydratationsverlaufes unter Berücksichtigung von Feuchte- und Wärmetransport

Ein Algorithmus für die parallele Verwendung eines Hydratationsmodells und eines Modells zur Simulation des Feuchte- und Wärmetransportes wurde bereits von *KERN* [32] vorgestellt. Bei diesem Verfahren erfolgt die Berechnung des Hydratationsverlaufes mit HYMOSTRUC [13] und des Feuchte- und Wärmetransportes mit WUFI [74]. Die Ergebnisse der Rechnung des einen Programms müssen manuell als geänderte Randbedingungen für den jeweiligen Zeitschritt in das andere Programm übertragen werden. Der Berechnungsablauf erfolgt intervallweise und unter der Annahme, dass die Temperatur, Porosität, Feuchte- und Wärmeleitung sowie der Diffusionswiderstand für jeden Zeitschritt über das gesamte Bauteil konstant sind.
In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Algorithmus weiter entwickelt. Wesentliche Neuerungen sind, die Berücksichtigung eines Temperaturgradienten zwischen Bauteilrand und -kern sowie der Ortsabhängigkeit von Materialkennwerten. Daraus resultiert eine wesentlich genauere Simulation des Hydratations- und Austrocknungsverhaltens im Bauteil, und deshalb ist der höhere Aufwand des Verfahrens gerechtfertigt. Im Folgenden soll seine Anwendung zur Berechnung des Hydratationsverlaufes im Bauteil bei Austrocknung der Randzone dargestellt werden.
Dabei werden alle Ergebnisse auf eine definierte Bauteiloberfläche von beispielsweise 1 m² bezogen. Durch die Festlegung von Bauteilschichten aus Abschnitt 5.5.1 ergibt sich für jede Schicht ein Bezugsvolumen. Dieses Volumen wird zu Beginn der Hydratation entsprechend der Betonzusammensetzung von Zement, Wasser, Gesteinskörnung und Luft ausgefüllt. Im Verlauf der Erhärtung wird durch die Reaktion von Zement mit Wasser Zementstein gebildet. Dadurch nehmen die Kapillarporosität und der verdampfbare Wassergehalt ab. Die Berechnung der Volumenanteile erfolgt wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben. Durch die Ausbildung eines Temperaturgradienten über den Bauteilquerschnitt und die schichtweise Austrocknung ist der Hydratationsfortschritt in den einzelnen Bauteilschichten unterschiedlich stark ausgeprägt. Er muss deshalb nach Gleichung 5.19 für jede Schicht ermittelt werden. Dabei sind Modifikationen im Hydratationsverlauf, die sich durch Austrocknung und Temperaturänderung ergeben, nach Gleichung 5.13 bzw. 5.38 zu berücksichtigen. Je nach erreichtem Grad der Hydratation kann jede Bauteilschicht andere Materialkennwerte aufweisen, die eine differenzierte Berechnung der Änderung des Feuchtegehaltes und der Temperatur notwendig machen. Dazu wird WUFI eingesetzt und jeweils ein Rechendurchgang für ein Element aus drei Bauteilschichten durchgeführt. Eine Ausnahme bildet dabei das erste Element an der Bauteiloberfläche, das aus zwei Schichten besteht, falls der Beton nicht durch Schalung, Folie o.Ä. abgedeckt ist. Die Berechnung erfolgt entgegengesetzt zur Austrocknungsrichtung, d.h. von außen nach innen und muss, da es sich im Regelfall um achsensymmetrische Bauteile handelt, nur für eine der beiden Hälften durchgeführt werden. Das Ergebnis wird gespiegelt. Die Elemente überlappen sich um jeweils eine Bauteilschicht. Für die Berechnung des Hydratationsverlaufes im nächsten Zeitschritt werden nur noch die ermittelten Änderungen des Feuchtegehaltes und der Temperatur aus der mittleren Schicht des betreffenden Elementes benötigt. Das Profil der

jeweiligen Größe (Wassergehalt, relative Luftfeuchte, Temperatur) über den Bauteilquerschnitt erhält man durch das Zusammensetzen der Einzelwerte der Schichten.
In Bild 5.44 wird dieses Vorgehen veranschaulicht.

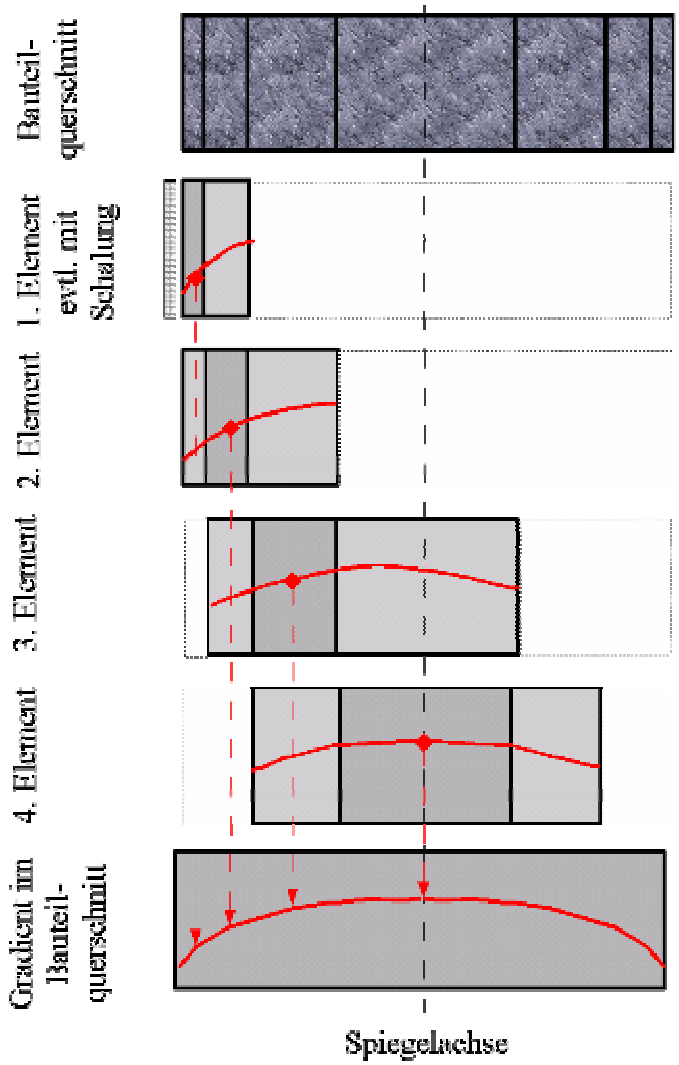


Bild 5.44: Schematische Darstellung der elementweisen Berechnung des Feuchte- oder Temperaturgradienten mit WUFI für einen Zeitschritt

Die klimatischen Randbedingungen, wie Temperatur und relative Feuchte, ergeben sich für jedes Element aus den angrenzenden Bauteilschichten bzw. der umgebenden Luft. Nur beim ersten gegen Luft grenzenden Element muss der Wärmeübergangskoeffizient berücksichtigt werden. Dabei wird die diffusionsäquivalente Luftschichtdicke der Oberflächen-abdeckung aus der Summe der Einzelwerte aller Bauteilschichten zwischen dem betrachteten Element und der Bauteiloberfläche berechnet.
Die Ermittlung des Hydratationsfortschrittes sowie aller durch Temperatur- und Feuchte-transport bedingten Veränderungen erfolgt in Zeitintervallen. Die Wahl der Größe der Zeitschritte hängt dabei von den zu erwartenden Änderungen ab.
In Bild 5.45 ist der Berechnungsablauf schematisch dargestellt.

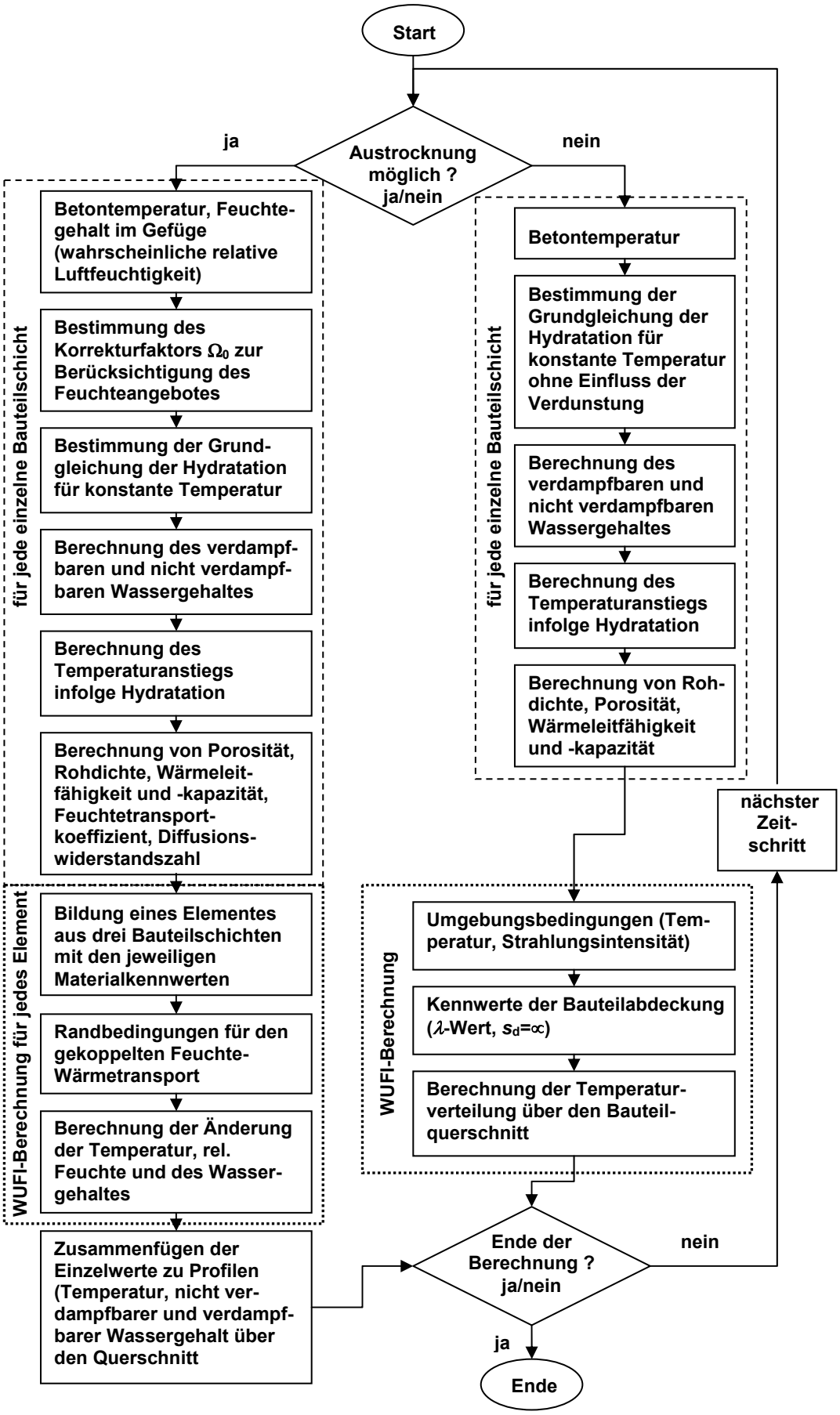


Bild 5.45: Schematische Darstellung des Berechnungsablaufes

5.5.5 Ergebnis einer Beispielrechnung

Die Anwendung des in Abschnitt 5.5.4 vorgestellten Algorithmus zur Berechnung des Hydratationsverlaufes unter trocknenden Umgebungsbedingungen erfordert einen hohen Zeitaufwand, da für jedes Zeitintervall und jede Schicht die sich aus Hydratation, Feuchte- und Wärmetransport resultierenden Änderungen berechnet werden müssen. Die Einzelwerte können nur manuell zu Hydratations-, Feuchte- und Temperaturprofilen über dem Bauteilquerschnitt zusammengefügt werden. Die Funktionalität des Algorithmus wird im Folgenden nur an einem Beispiel überprüft und die Ergebnisse nach Plausibilität beurteilt.
Die Berechnung erfolgt für einen Beton aus CEM I 32,5 R mit w/z=0,50. Seine Zusammensetzung entspricht der von Mischung 4 aus dem Versuchsprogramm. Dabei wird die Frischbetontemperatur wurde auf 20 °C festgesetzt. Simuliert wird das Hydratations- und zwei-dimensionale Trocknungsverhalten eines wandartigen Bauteils mit einer Dicke von 10 cm. Als Randbedingungen für ein konstantes Klima werden festgelegt:

Temperatur:	20 °C,
relative Luftfeuchte:	65 %,
Windgeschwindigkeit:	2 m/s,
Strahlungsintensität:	0 W/m²,
Regenlast:	0 mm/d.

Es wird angenommen, dass das Bauteil einen Tag in Schalung verbleibt. Für diese Dauer wird mit einer zusätzlichen Bauteilschicht (μ=999999 m, λ=50 W/(m·K)) auf beiden Seiten von 1 cm Stärke gerechnet.
Die Ergebnisse der Beispielrechnung sind in Bild 5.46 graphisch dargestellt. Für den nicht verdampfbaren Wassergehalt, den verdampfbaren Wassergehalt, die relative Feuchte und die Temperatur bilden sich über den Bauteilquerschnitt Profile aus. Auf Grund der geringen Bauteildicke besteht für wenige Stunden ein Temperaturunterschied zwischen Bauteilkern und –rand. Danach findet die Hydratation unter quasi isothermen Bedingungen statt. Durch den Temperaturgradienten im Bauteil ist die Wasserbindung am Rand verzögert, obwohl durch die Schalhaut keine Verdunstung stattfinden kann. Eine starke Störung der Hydratation erfolgt erst mit Beginn der Austrocknung. Dieser Effekt nimmt mit dem Abstand von der Bauteiloberfläche ab. Am stärksten ist er direkt an der Oberfläche; wenige Stunden nach Verdunstungsbeginn ist die Hydratation praktisch beendet.
Der in DIN 1045-3:2001-07 zu Grunde gelegte Mindesthydratationsgrad von 50 % wird sicher erreicht. Eine nennenswerte Nachhydratation findet an der Oberfläche nicht statt.
Der Hydratationsverlauf folgt dem Feuchteprofil. So wird mit zunehmender Austrocknungstiefe die Bindung des nicht verdampfbaren Wassers auch in größerem Abstand von der Oberfläche verringert. Für den untersuchten Fall hat das Auswirkungen bis zu einer Tiefe von 2 cm. Dieser Wert stimmt mit den Untersuchungsergebnissen von *KERN* [32] gut überein. Interessant ist, dass die durch WUFI berechnete relative Feuchte auch im Beuteilkern geringfügig abnimmt, obwohl in diesem Bereich die Austrocknung noch nicht wirksam wurde. Dies lässt sich auf die Wirkung der Selbstaustrocknung zurückführen.

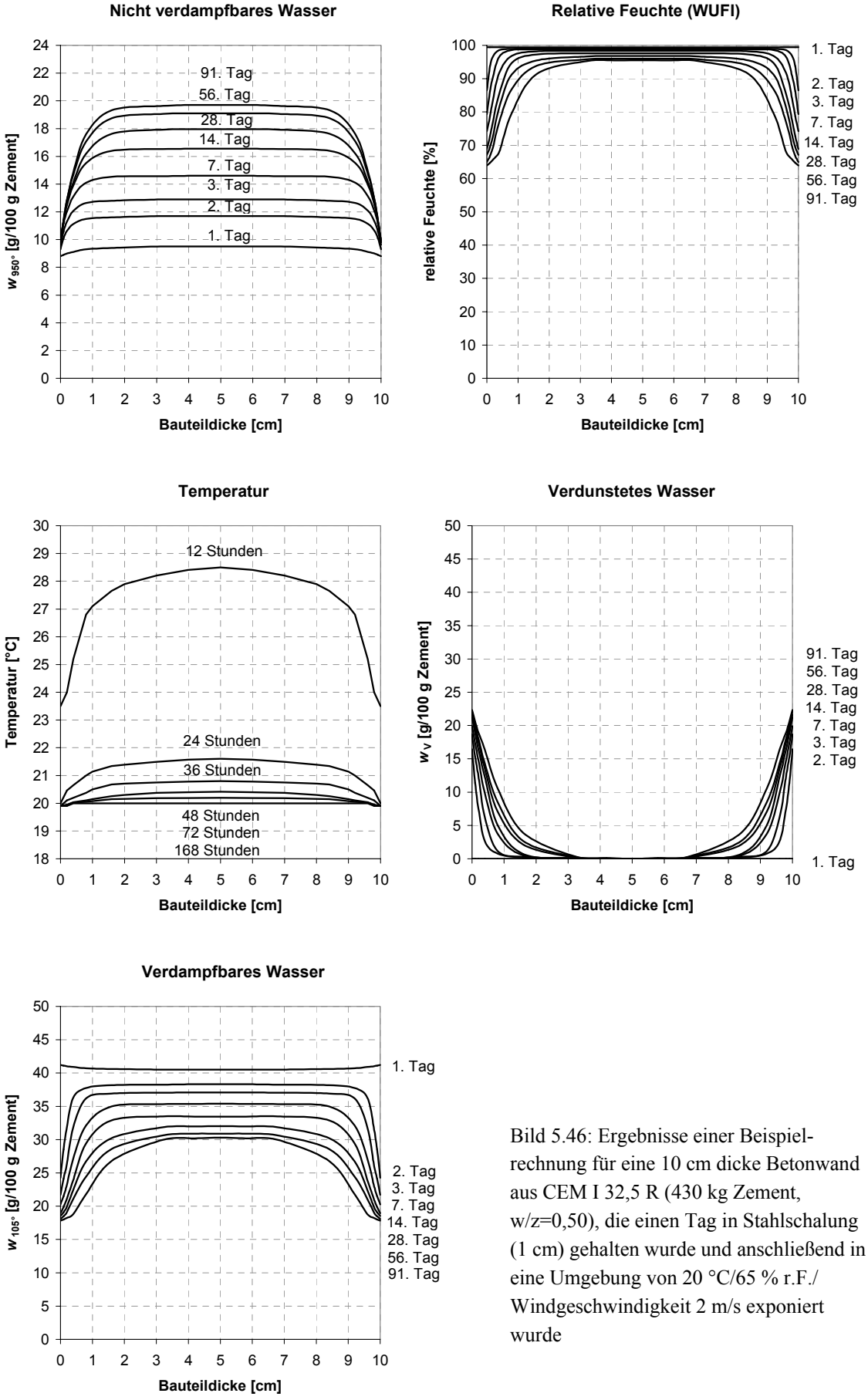


Bild 5.46: Ergebnisse einer Beispielrechnung für eine 10 cm dicke Betonwand aus CEM I 32,5 R (430 kg Zement, w/z=0,50), die einen Tag in Stahlschalung (1 cm) gehalten wurde und anschließend in eine Umgebung von 20 °C/65 % r.F./ Windgeschwindigkeit 2 m/s exponiert wurde

6. Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Modell entwickelt, dass den Verlauf der Hydratation in Abhängigkeit von der im Gefüge vorhandenen Feuchte beschreibt. In Kombination mit der Berechnung des Feuchte- und Wärmetransportes kann der Einfluss verschiedener Umgebungsbedingungen sowie von Art und Dauer der Nachbehandlung auf die Eigenschaften der Betonrandzone simuliert werden. Damit wird es möglich die Wirksamkeit von Nachbehandlungsmaßnahmen zu überprüft und in Planspielen zu optimiert. Einer praktischen Anwendung steht derzeit noch der hohe manuelle Aufwand, der für jeden Zeitschritt und jede Bauteilschicht neu durchzuführenden separaten Rechnung im Wege. Es ist deshalb noch notwendig, ein das Feuchteangebot berücksichtigendes Hydratationsmodell mit einem Modell des Feuchte- und Wärmetransportes in einem einheitlichen EDV-Programm zusammenzufassen.

Die Berechnung des Feuchtetransportes ist von der genauen Kenntnis der Transportkoeffizienten abhängig. Diese ändern sich während der Hydratation und werden beim Beton stark von dessen Zusammensetzung bestimmt. Auf Grund der schlechten Datenlage fand dieser Einfluss in der vorliegenden Arbeit nur näherungsweise anhand theoretischer Überlegungen Berücksichtigung. Eine zielgerichtete Untersuchung der Wasserverteilung und der Transportmechanismen im hydratisierenden Zementstein würde deshalb die Genauigkeit des Verfahrens noch erhöhen. Durch Weiterentwicklung von zerstörungsfreien Prüfverfahren, wie der einseitigen NMR, könnte die Wasserverteilung insitu gemessen und die Ergebnisse der Simulationsrechnung erstmals experimentell an realen Bauteilen verifiziert werden.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Zusammenhänge zwischen Austrocknung und Hydratationsverlauf lassen Aussagen über den Einfluss der Nachbehandlung und der Umgebungsbedingungen auf die Gefügeentwicklung zu. Mit diesen Informationen können noch keine genauen Vorhersagen über die Dauerhaftigkeit von Beton getroffen werden, da keine gesicherten Kenntnisse darüber vorliegen, welche Eigenschaften das Gefüge in der Randzone aufweisen muss, um gegen eine bestimmte Einwirkung ausreichend widerstandsfähig zu sein. Deshalb sollte zwischen den dargestellten Ergebnissen und Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit eine weitere Korrelation erfolgen. Dadurch könnte die Nachbehandlung weiter optimiert werden.

Auf Grundlage der vorhandenen Versuchsergebnisse konnte ein einfaches Hydratationsmodell entwickelt werden, das ohne Simulation der räumlichen Ausbildung der Hydratationsprodukte die zeitliche Entwicklung der nicht verdampfbaren Wasserbindung beschreibt. Da dies nicht das primäre Ziel dieser Arbeit war, basiert dieses Modell auf den Erfahrungen von nur relativ wenigen Betonzusammensetzungen und berücksichtigt deshalb viele Einflüsse, wie die chemische Zusammensetzung des Zementes, die Präsenz von Zusatzstoffen und Erhärtungstemperatur nur im Ansatz. Durch eine Weiterentwicklung des Hydratationsmodells könnten dessen Genauigkeit und Anwendbarkeit erhöht werden.

7. Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit bestand darin, den Einfluss der Austrocknung auf den Hydratationsverlauf von Mörtel und Beton zu untersuchen und darauf aufbauend ein Modell zu entwickeln. Deshalb wurde zunächst der Kenntnisstand analysiert, durch eigene theoretische Überlegungen ergänzt und das Vorgehen geplant.
Es erfolgten umfangreiche Versuche zum Hydratations- und Austrocknungsverhalten von Beton- und Mörtelproben. Die Zusammensetzungen der untersuchten Mischungen unterschieden sich in der Zementeart, Art der Zusatzstoffe und dem Wasser-Zement-Wert. Sie repräsentierten somit ein breites Spektrum üblicher Betone bis hin zum hochfesten und ultrahochfesten Beton. Die Proben wurden nach der Herstellung nachbehandelt und anschließend in einem Klima mit definierten Austrocknungsbedingungen gelagert. Die Dauer der Nachbehandlung und Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit der nachfolgenden Lagerung wurden variiert. Auf Grund der geringen Probendicke und der allseitigen Austrocknung konnte davon ausgegangen werden, dass das Hydratationsverhalten und der Feuchtegehalt im gesamten Probenvolumen annähernd gleich ist. An den Proben wurden der bei 105 °C verdampfbare Wassergehalt, der nicht verdampfbare Wassergehalt und der während der Probenlagerung eingetretende Verdunstungsverlust bestimmt. Die Werte mehrerer Proben mit der gleichen Trocknungsgeschichte, gemessen bei unterschiedlichem Alter der Proben, bildeten die zeitliche Entwicklung des jeweiligen Wassergehaltes ab. Diese Kurven konnten durch rationale Funktionen gefittet werden; ihre Ableitungen ergaben die jeweiligen Geschwindigkeiten. Aus der Verdunstungsgeschwindigkeit wurde die fiktive relative Luftfeuchte im Gefüge berechnet und in Beziehung zur Hydratations-geschwindigkeit gesetzt.
Anhand der Versuche konnte gezeigt werden, dass hydratisierender Zementleim einen Teil seines Mischungswassers an die Umgebung abgeben kann, bevor die Hydratations-geschwindigkeit gegenüber der Hydratation ohne Verdunstungseinfluss beeinflusst wird. Der verbleibende Wassergehalt beträgt ca. 2/3 des Mischungswassers und entspricht dem von *KERN* [32] definierten Grenzwassergehalt. Nach Unterschreiten dieses Gehaltes wird die Hydratation verzögert. Die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit gegenüber der Hydratation ohne Verdunstungseinfluss kann quantitativ mit einer Funktion in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt und dem Hydratationsgrad beschrieben werden. Diese Funktion war für alle untersuchten Zusammensetzungen mit Portlandzement gleich. Betone mit Hochofenzementen zeigten dagegen bei sehr niedrigem Feuchteangebot eine im Vergleich höhere Hydratationsgeschwindigkeit. Mittels dieser Funktion kann der Hydratationsverlauf entsprechend dem Grad der Austrocknung korrigiert werden. Dazu ist die Kenntnis des Feuchtegehaltes und der Temperatur erforderlich. Durch Koppelung des Hydratationsmodells mit WUFI, einem Programm zur Berechnung des instationären Feuchte-Wärmetransportes, wurde es möglich, den Hydratationsverlauf unter verschiedenen Umgebungsbedingungen zu simulieren. Ein entsprechender Algorithmus wurde in dieser Arbeit vorgestellt. Damit kann die Wirksamkeit der Nachbehandlung sowie der Einfluss der darauf folgenden Austrocknung auf die Gefügeentwicklung geprüft und optimiert werden.

Verzeichnis der Formelzeichen

a, b, c, d	Modellparameter der Regressionsfunktion
d_{max}	Durchmesser des Größtkorns [mm]
f_c	Betondruckfestigkeit [N/mm²]
h	Schichtdicke [mm]
k	Änderung der Hydratationsgeschwindigkeit
k_ϑ	Korrekturbeiwert zur Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur
m, n	Regressionsparameter
m_z, m_w, m_g	Masse des Zementes (z) des Wassers (w) und der Gesteinskörnung (g) in der Probe [kg]
n_1, n_2, n_3	Modellparameter
p	Wasserdampfpartialdruck [Pa]
p_s	Wasserdampfsättigungsdruck [Pa]
t	Zeit [h]
u, v	Modellparameter zur Berechnung von Ω_0 aus der fiktiven relativen Luftfeuchte
$u_{Leim}, u_{gesamt}, u_g$	volumenbezogener Wasseranteil im Zementstein (Leim), in der gesamten Schicht (gesamt) und in der Gesteinskörnung (g) [kg/m³]
w_A	Wasseraufnahmekoeffizient [kg/(m²s^{0,5})]
w_0	Ausgangswassergehalt der Mischung [g/100 g Zement]
$w_{105°}$	verdampfbarer Wassergehalt [g/100 g Zement]
$w_{950°}$	nicht verdampfbarer Wassergehalt [g/100 g Zement]
w_{max}	maximal möglicher nicht verdampfbarer Wassergehalt [g/100 g Zement]
w_v	Feuchtigkeitsverlust durch Verdunstung [g/100 g Zement]
A	Frequenzfaktor aus der *Arrhenius*-Gleichung
A_0	Fläche durch die Transportprozesse ablaufen [m²/m³]
D_W	Kapillartransportkoeffizient [m²/s]
E_A	wahrscheinliche Aktivierungsenergie [J/mol]
F	fiktive relative Luftfeuchte im Gefüge [%]
N_A	*Avogadro*-Zahl [6,022 1415 ± 10^{-6}]
PZ	Portlandzement
Q	Hydrataionswärme [J/g]
R	allgemeine Gaskonstante [8,3144 J/(mol·K)]
T	absolute Temperatur [K]
$V_{gesamt}, V_z, V_{Gel}, V_{kapillar}, V_g, V_{Luft}, V_{schwinden}, V_{w105°}$	Volumen der gesamten Bauteilschicht (gesamt), des Zementes (z), der Kapillarporen (kapillar), der Gesteinskörnung (g), des Zementleims (Gel), der enthaltenen Luft (Luft), des verdampfbaren Wassers ($w_{105°}$), Volumenverkürzung infolge Schwinden (schwinden) [m³]
Z	Faktor zur Berücksichtigung der Betonzusammensetzung auf die Betondruckfestigkeit
α	Hydratationsgrad
β	Übergangskoeffizient [kg/(m²*h*Pa]
ϑ	Temperatur [°C]
ρ	Rohdichte [kg/m³]
μ	Diffusionswiderstandszahl [m]
λ	Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]
κ	Anteil der Gesteinskörnung in der Randzone
Ω_0	Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des Feuchteangebotes auf die Hydratation
Ω_1	Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der Ruhe- und Beschleunigungsphase
$\Theta_{gesamt}, \Theta_{Leim}, \Theta_g$	Porosität der gesamten Bauteilschicht (gesamt), der Matrix (Leim) und der Gesteinskörnung (g) [m³/m³]

Literatur

[1] Adam, T.; Grübl, P.: Einfluss der Austrocknung des Betone auf den Hydratationsverlauf insbesondere im Anfangsstadium der Erhärtung; Proceedings „15. Internationale Baustofftagung ibausil“; Weimar, September 2003; S. 1/0533-1/0542.

[2] Adam, T.; Grübl, P.: Effect of Drying History on the Course of Cement Hydration; Proceedings “Advances in Concrete through Science and Engineering” (RILEM); Chicago, March 2004.

[3] Adam, T.: Einfluss der Nachbehandlung und verschiedener relativer Luftfeuchtigkeiten auf die Hydratation von Beton; Tagungsband; Doktorandensymposium – 45. Forschungskolloquium des DAfStb; Wien, Oktober 2005; S. 1-4.

[4] Adam, T.; Grübl, P.: Influence of the relative humidity on the hydration kinetics of concrete; Proceedings 2nd International Symposium on Advances in concrete through science and engineering; Quebec September 11-13 2006.

[5] Adolphs, J.; Setzer, M.J.; Heine; P.: Changes in pore structure and mercury contact angle of hardened cement paste depending on relative humidity; Materials and Structures; Vol. 35; September-October 2002; pp. 477-486.

[6] ASTM C 1074-04: Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method; ASTM; Annual Book of Standards, 04-02; West Conshohocken.

[7] Babuskin, V.I.; Matveev, G.M.; Mcedlov-Petrosjan, O.P.: Thermodynamik der Silikate; VEB Verlag für Bauwesen; Berlin 1965.

[8] Balshin, M.Y.: Relation of Mechanical Properties of Powdered Metals and their Porosity and the Ultimate Properties of porous; Dokl. Akd. Nauk. SSSR, 67.

[9] Barnett, S.J.; Soutsos, M.N.; Millard, S.G.; Bungey, J.H.: Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies; Cement and Concrete Research, Vol. 36; 2006; pp. 434-440.

[10] Baroghel-Bouny, V.; Mainguy, M.; Lassabatere, T.; Coussy, O.: Characterisation and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials; Cement and Concrete Research, Vol. 29; 1999; pp. 1225-1238.

[11] Bazant, Z.P.; Najjar, L.J.: Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete; Materials and Structures; Vol. 5; 1972; pp. 3-20.

[12] Bentz, D.P.: Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spatial considerations; Cement and Concrete Research, Vol. 36; 2006; pp. 238-244.

[13] Breugel, van K.: Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials; Ph.D-Thesis Technische Universität Delft, 1991.

[14] Brouwers, H.J.H: Chemical Reactions in hydrated Ordinary Portland Cement based on the Work by Powers and Brownyard; Proceedings „15. Internationale Baustofftagung ibausil“; Weimar, September 2003; S. 1/0553-1/0566.

[15] Carino, N.J.; Knab, L.I.; Clifton, J.R.: Application of the Maturity Method to High-Performance Concrete; NISTIR 4819; National Institute for Standards and Technology; May 1992.

[16] Cervera, M.; Faria, R.; Oliver, J.; Prato, T.: Numerical modelling of concrete curing, regarding hydration and temperature phenomena; Computers and Structures; Vol. 80; 2002; pp. 1511-1521.

[17] Carino, N.J.; Lew, H.S.: The Maturity Method: From Theory to Application; Proceedings of the 2001 Structures Congress & Exposition, may 21-23 2001, Washington D.C., American Society of Civil Engineers, Reston; editor: Chang P.C.; pp. 19-.

[18] D'Aloia, L.; Chanvillard, G.: Determination the "Apparent" Activation Energy of Concrete E_A – Numerical Simulation of the Heat of Hydration of Cement; Cement and Concrete Research; No. 32; 2002; pp. 1277-1289.

[19] De Larrard, F.: Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach; Brunner-Routledge; Oxford 1999.

[20] De Schutter, G; Taerwe, L.: General Hydration Model for Portland Cement and Blast Furnace Slag Cement; Cement and Concrete Research, Vol. 25; No. 3; 1995; pp. 593-604.

[21] Geiker, M.: Measurement of Chemical Shrinkage and a systematic Evaluation of Hydration Curves by Means of the Dispersion Model; Dissertation Technische Universität Denmark; 1983.

[22] Grübl, P.; Weigler, H.; Karl, S.: Beton – Arten, Herstellung und Eigenschaften; Ernst & Sohn Verlag; Berlin 2001.

[23] Han, S.H.; Kim, J.K.; Park, J.D.: Prediction of compressive strength of fly ash concrete by new apparent activation energy function; Cement and Concrete Research, Vol. 33; 2003; S. 965-971.

[24] Hempel, R.; Schorn, H.: Einfluss der Nachbehandlungsdauer auf Feuchtehaushalt, Hydratation und Betonqualität. 13. Internationale Baustofftagung (Ibausil), Bauhaus-Universität Weimar, Sept. 1997, Bd. 1, S. 0137 – 0147.

[25] Hilsdorf, H.K.; Schönlin, K.; Tauscher, F.: Dauerhaftigkeit von Beton; Schlussbericht zum Forschungsauftrag 3114 der Forschungsgemeinschaft Transportbeton e.V.; Beton-Verlag; Düsseldorf 1997.

[26] Ho, D.W.S; Cui, Q.Y.: The Influence of Humidity and Curing Time on the Quality of Concrete; Cement and Concrete Research, Vol. 19; No. 3; 1989; S. 457-464.

[27] Huber, J.; Czerner, C.: Bestimmung des optimalen Auftragszeitpunktes von Nachbehandlungsmitteln (NBM); Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 2; Centrum Baustoffe und Materialprüfung; TU München; 2005.
http://www.cbm.bv.tum.de

[28] Jensen, O.M.: Clinker mineral hydration at reduced relative humidities; Danmarks Tekniske Universitet Lungby, 1998.

[29] Jensen, O.M.; Freisleben-Hansen, P.; Lachowski, E.E.; Glasser, F.P.: Clinker mineral hydration at reduced relative humidities; Cement and Concrete Research; No. 29; 1999; S. 1505-1512.

[30] Jonasson, J.-E.: Modelling of Temperature, Moisture and Stress in Young Concrete; Doctoral Thesis; Lulea University of Technology; 1994.

[31] Kada-Benameur, H.; Wirquin, E.; Duthoit, B.: Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry, Cement and Concrete Research, Vol. 30; 2000; pp. 301–305.

[32] Kern, R.: Der Einfluss der Austrocknung auf die Wasserbindung und Eigenschaften des Betone; Dissertation TU Darmstadt, 1998.

[33] Keusch, P.: Fachdidaktik Chemie; Universität Regensburg. http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/index.html

[34] Kim, J.K.; Han, S.H.; Lee, K.M.: Estimation of Compressive Strength by a new apparent activation energy function; Cement and Concrete Research, Vol. 31; 2001; pp. 217-225.

[35] Kjellsen, K.O.; Detwiler, R.J.: Reaction kinetics of Portland cement mortars hydrated at different temperatures; Cement and Concrete Research, Vol. 22; No.1; 1992; pp. 112–120.

[36] Kjellsen, K.O.; Detwiler, R.J.: Later ages strength prediction by a modified maturity method; ACI Material Journal, Vol. 90; No.3; 1993; pp. 220–227.

[37] Knudsen, T.: The Dispersion Model for Hydration of Portland Cement: I General Concepts; Cement and Concrete Research, Vol. 14; 1984; pp. 622-630.

[38] Krus, M.; Künzel, H.M.: Das Wasseraufnahmeverhalten von Betonbaustoffen; IPB-Mitteilung 22 „Neue Forschungsergebnisse kurz gefasst“; Stuttgart 2005.

[39] Künzel, H.M.: Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten; Dissertation Universität Stuttgart, 1994.

[40] Lea’s – Chemistry of Cement and Concrete; edited by Hewlett, P.C.; 4th edition; Elsevier Butterworth-Heinemann; Oxford 2004.

[41] Lehmann, H.; Roesky, W.: Festigkeitsentwicklung und Hydratation von Portland- und Hüttenzementen bei 20 °C, 5 °C und 1 °C; Tonindustrie-Zeitung und Keramische Rundschau 89; No. 15/16; 1965; S. 337-350.

[42] Lerch, W.; Ford, C.L.: Long-Term Study of Cement Performance in Concrete: Chapter 3. Chemical and Physical Tests of the Cements; ACI Journal, Vol.19; No. 8; 1948; pp. 745-795.

[43] Locher, F.W.: Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung; Verlag Bau+Technik; Düsseldorf 2000.

[44] Lura, P.: Autogenous Deformation and Internal Curing; PhD-Thesis Technische Universiteit Delft, 2003.

[45] Lutz, P.; Jenisch, R.; Klopfer, H.; Freymuth, H.; Richter, E.; Petzold, K.: Lehrbuch der Bauphysik; 4. Auflage; B.G. Teubner; Stuttgart 1997.

[46] Meeks, K.W.; Carino, N.J.: Curing of High Performance Concrete: Report of the State of the Art; NISTIR 6295; National Institute of Standards and Technology; Gaithersburgh 1999.

[47] Näser, K.-H; Lempe, D.; Regen, O.: Physikalische Chemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig 1987.

[48] Nietner, L.; Schmidt, D.: Modellierung der bauteilbezogenen Temperatur und Festigkeitsentwicklung als Grundlage für Nachbehandlungskonzepte zur Herstellung dauerhafter Betonbauteile; Proceedings „15. Internationale Baustofftagung ibausil“; Weimar, September 2003; S. 2/0039-2/0050.

[49] Odler, I.: Special Inorganic Cements; E&FN Spon; London 2000.

[50] Öztuerk, T.; Kroggel, O.; Grübl, P.: The influence of temperature on the hydration process of concrete elevated through ultrasound technique; Proceedings “Advances in Concrete through Science and Engineering” (RILEM); Chicago, March 2004.

[51] Parrott, L.J.: Modelling of Hydration Reactions and Concrete Properties; Materials Science of Concrete, Vol.6; American Ceramic Society; Westerville 1988; pp. 181-195.

[52] Parrott, L.J.; Killoh, D.C.; Patel, R.G.: Cement hydration under partially saturated curing conditions; 8th International Congress on the Chemistry of Cement; Rio de Janeiro; 1986; pp. 46-50.

[53] Parrott, L.J.; Killoh, D.C.: Prediction of Cement Hydration; Proceedings British Ceramic Industry; No. 35; 1984, pp. 41-53.

[54] Paulini, P.: Kinetische Reaktionsmessungen der Zementhydratation mit dem Tauchwägeverfahren; ZKG; No. 10; 1988; S. 525-531.

[55] Pang, Y.; Hansen, W.; Bugrake, C.; Pane, I.; Romaine, J.C.; Bareback, J.J.: Thermo-kinetics of Cement Hydration: Temperature Effect and Activation Energy; Proceedings “Advances in Concrete through Science and Engineering” (RILEM); Chicago, March 2004.

[56] Pinto, R.C.A.; Hover, K.C.: Application of Maturity Approach to Setting Times; ACI Materials Journal, Vol. 96; No. 6; 1999; pp. 686-691.

[57] Powers, T.C.: A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete; Proceedings Highway Research Board 27; 1947; pp. 178-188.

[58] Powers, T.C.: The non-evaporable water content of hardened Portland-cement paste – its significance for concrete research and its method of determination; ASTM Bulletin 158; 1949; pp. 68-76.

[59] Powers, T.C.; Brownyard, T.L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste; Bulletin 22; Portland Cement Association; Chicago 1948.

[60] Schindler, A.K.: Effect of Temperature on the Hydration of Cementitious Materials; ACI Materials Journal; Vol. 101; No. 1; 2004; pp. 72-81.

[61] Schindler, A.K.: Concrete hydration, temperature development and setting at early ages; Ph.D.-Thesis University of Texas at Austin, 2002.

[62] Snyder, K.A.; Bentz, D.P.: Suspended hydration and loss of friable water in cement pastes exposed to 90 % relative humidity, Cement and Concrete Research; No. 34; 2004; pp. 2045-2056.

[63] Spears, R.E.: The 80 Percent Solution to Inadequate Curing Problems; Concrete International; April 1983; pp. 15-18.

[64] Stark, J.; Wicht, B.: Zement und Kalk – Der Baustoff als Werkstoff; Birkhäuser Verlag; Basel 2000.

[65] Stark, J.; Möser, B.; Bellmann, F.: Ein neues Modell der Zementhydratation; Proceedings „15. Internationale Baustofftagung ibausil“; Weimar, September 2003; S. 1/0015-1/0031.

[66] Stegmaier, M.: Eigenschaften von wärmebehandeltem selbstverdichtendem Beton; Dissertation Universität Stuttgart; 2005.

[67] Taylor, H.F.W.: Cement Chemistry; 2nd edition; Thomas Telford; London 1997.

[68] Voigt, T.; Shah, S.P.: Properties of early-age cement mortar monitored with shear wave reflection method; ACI Materials Journal V. 101; No. 6; 2004; pp. 473-482.

[69] Völker, S.: Zum Einfluss räumlich begrenzter Diskontinuitäten auf die zeitabhängige Feuchteverteilung in Außenwänden; Dissertation Ruhr-Universität Bochum; 2003.

[70] Wang, K.; Gee, Z.: Evaluating Properties of Blended Cements for Concrete Pavements; Iowa State University; Final Report; Ames 2003.

[71] Wittmann, F.H.: Hydratation und Festigkeit einer frühzeitig ausgetrockneten Portlandzementprobe; ZKG; No. 9; 1966; S. 448-451.

[72] Wissensspeicher Chemie; Hrsg. K.-H. Wünsch; Volk und Wissen Verlag; Berlin 1998.

[73] Wick, G.S.: The Influence of the Atmosphere on the Curing Concrete Temperature and Maturity; Advances in Cement and Concrete, Proceedings; Engineering Conferences International; Copper Mountain, CO; August 10-14, 2003, pp. 491-500.

[74] Wärme- und Feuchtetransport instationär; Fraunhofer-Gesellschaft; München. http://www.wufi.de

[75] CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modelling Package (Version 2.0); National Institute of Standards and Technology; Gaithersburg; http:// ciks.cbt.nist.gov

[76] DIN 50008: Konstantklimate über wässrigen Lösungen; Ausgabe 02-1981
Teil 1: Gesättigte Salzlösungen – Glycerinlösungen
Teil 2: Schwefelsäurelösungen.

[77] DIN EN ISO 483: Kleine Kammern für die Konditionierung und Prüfung bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit über wässrigen Lösungen; Ausgabe 09-1999.

Lebenslauf

Name	Thomas Adam
geboren	1975 in Eisenhüttenstadt

1982 – 1992	Polytechnische Oberschule in Karl-Marx-Stadt (Chemnitz) Abschluss: Abschlussprüfung 10. Klasse
1992 – 1994	Gottfried-Wilhelm Leibniz Gymnasium in Chemnitz Abschluss: Abitur
1994 – 1995	Wehrdienst bei der Bundeswehr in Hemau, Opf.
1995 – 2001	Studium an der Bauhaus-Universität Weimar im Studiengang Bauingenieurwesen, Studienrichtung Baustoffe und Sanierung Abschluss: Diplom-Bauingenieur
2001 – 2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Massivbau, TU Darmstadt, Fachgebiet Baustoffe, Bauphysik, Bauchemie
seit 2006	Baustofftechnologe bei RAIL.ONE GmbH in Neumarkt, Opf.