

Untersuchungen zum frühen Hydratationsverhalten von Portland- und Portlandkompositzementen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der
Naturwissenschaftlichen Fakultät III
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von
Herrn Marc Jürgen Fylak
geb. am 22.09.1978 in Schwabach

Gutachter

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann
2. Prof. Dr. Horst-Michael Ludwig

Halle (Saale), 28. November 2011

*für Sylvia
und meine Eltern*

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis..... I

Abkürzungen und NomenklaturIV

Kurzzusammenfassung V

1 Einleitung..... 1

 1.1 Allgemeines 1

 1.2 Aufgabenstellung 3

2 Grundlagen und Kenntnisstand 5

 2.1 Normung und Nomenklatur 5

 2.2 Zementherstellung 5

 2.3 Zusammensetzung und Eigenschaften 7

 2.3.1 Zementklinkerphasen..... 8

 2.3.1.1 Tricalciumsilicat / Alit..... 8

 2.3.1.2 Dicalciumsilicat / Belit 9

 2.3.1.3 Tricalciumaluminat 10

 2.3.1.4 Tetracalciumaluminatferrit..... 10

 2.3.2 Calciumsulfat 11

 2.3.3 Zumahlstoffe 12

 2.4 Hydratation von Portlandzement 12

 2.4.1 Hauptreaktionen..... 13

 2.4.2 Hydratationsprodukte 15

 2.4.2.1 Calciumsilicathydrate / C-S-H-Phasen 15

 2.4.2.2 Portlandit..... 17

 2.4.2.3 AFm-Phasen / Monophasen 18

 2.4.2.4 AFt-Phasen / Ettringit..... 19

 2.4.3 Hydratationskinetik und Gefügeentwicklung 21

3 Experimentelle Methoden 24

 3.1 Zemente und Zumahlstoffe 24

 3.1.1 Probenauswahl 24

 3.1.2 Nomenklatur..... 24

 3.1.3 Probenvorbereitung und Lagerung 25

 3.2 Methoden zur Charakterisierung der Zemente und Zumahlstoffe 25

 3.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche..... 25

 3.2.2 Korngrößenanalyse..... 25

 3.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) 26

 3.2.4 Klinkerphasenberechnung 26

 3.2.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)..... 27

 3.2.6 Rietveld-Analyse 28

 3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 29

 3.2.8 Elektronenstrahlmikroanalyse (EDX-Analyse) 30

3.3	Methoden zur Untersuchung der Zementhydratation	31
3.3.1	Isotherme Wärmeflusskalorimetrie	31
3.3.1.1	Gerätschaften und Messtechnik	31
3.3.1.2	Präparationsvarianten	32
3.3.1.3	Referenzmessungen	33
3.3.1.4	Reproduzierbarkeit	34
3.3.2	In-situ Röntgendiffraktometrie	34
3.3.2.1	Gerätschaften und Messtechnik	35
3.3.2.2	Nachweisgrenzen für AFm-Phasen	38
3.3.2.3	Artefakte	39
3.3.2.4	Auswertung	40
3.3.3	Röntgen-Kleinwinkelstreuung	43
3.3.4	Kryo-Rasterelektronenmikroskopie	44
3.3.4.1	Eigenschaften von Wasser	45
3.3.4.2	Einfrieren von Wasser und Lösungen	46
3.3.4.3	Einfriertechniken	48
3.3.4.4	Probenvorbereitung und Lagerung	49
3.3.4.5	Gerätschaften und Präparationstechnik	49
3.3.4.6	Reproduzierbarkeit	51
3.3.4.7	Artefakte	53
4	Ergebnisse	56
4.1	Charakterisierung der Zemente und Zuschlagstoffe	56
4.1.1	Spezifische Oberfläche und Korngröße	56
4.1.2	Chemische Analyse und Klinkerphasenberechnung	57
4.1.3	Quantitative Phasenanalyse mittels Rietveld-Analyse	60
4.1.3.1	Fehlerbetrachtung	62
4.1.4	Zusammensetzung der Portlandkompositzemente	63
4.1.5	Vergleich von Klinkerphasenberechnung und Rietveld-Analyse	63
4.2	Untersuchungen zur Zementhydratation	65
4.2.1	CEM I 32,5 R	65
4.2.1.1	PZ3-A-1	66
4.2.1.2	PZ3-B-1	69
4.2.1.3	PZ3-C-1	72
4.2.1.4	PZ3-C-2	76
4.2.1.5	PZ3-E-1	79
4.2.2	CEM I 42,5 R	82
4.2.2.1	PZ4-A-2	83
4.2.2.2	PZ4-B-2	87
4.2.2.3	PZ4-C-3a	90
4.2.2.4	PZ4-C-3c	94
4.2.2.5	PZ4-E-2	98
4.2.2.6	PZ4-E-3	101
4.2.3	CEM I 52,5 R	104
4.2.3.1	PZ5-C-4a	105
4.2.3.2	PZ5-C-4b	108
4.2.3.3	PZ5-D-1	112
4.2.3.4	PZ5-E-4	115
4.2.3.5	PZ5-F-1	119

4.2.4	Portlandkomposit- und Hochofenzemente	122
4.2.4.1	PKZ3-C-5	123
4.2.4.2	PKZ3-C-6	127
4.2.4.3	PKZ3-C-7	131
4.2.4.4	HZ3-C-9	134
4.2.5	H-C (Hüttensandmehl)	139
5	Diskussion	140
5.1	Untersuchungsmethoden	140
5.1.1	Isotherme Wärmeflusskalorimetrie	140
5.1.2	Clusteranalyse von Röntgendaten	142
5.1.3	In-situ XRD	143
5.1.4	Kryo-REM	144
5.2	Hydratationsuntersuchungen	147
5.2.1	Gefügeentwicklung in CEM I 32,5 R und CEM I 52,5 R	147
5.2.2	Hydratationsprodukte der Startperiode	148
5.2.3	Morphologie und Kristallstruktur des Ettringits	151
5.2.4	Bildung von AFm-Phasen	155
5.2.5	C-S-H-Phasen	158
5.2.6	Korrelation der Hydratationsuntersuchungen	163
5.2.7	Alterung von Portlandzementen	168
5.3	Schlussfolgerungen für die PZ-Hydratation	169
6	Zusammenfassung	174
6.1	Untersuchungsmethoden	174
6.2	Hydratationsuntersuchungen	175
6.2.1	Aluminatische Reaktion	177
6.2.2	Silicatische Reaktion	178
6.3	Ausblick	178
7	Literaturverzeichnis	179
8	Anhang	190
8.1	Abbildungsverzeichnis	190
8.2	Tabellenverzeichnis	196
8.3	Formeln	197
8.4	Ausgangsstoffe	198
8.5	Experimentelle Methoden	199
8.6	In-situ XRD	201
8.7	Kryo-REM Aufnahmen	213
	Danksagung	214
	Erklärung	216
	Lebenslauf	217

Abkürzungen und Nomenklatur

dQ	Wärmefluss [mW/g]
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
GV	Glühverlust
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IL	InLens
IR	Infrarot
L/D-Verhältnis	Längen/Dicken-Verhältnis
M.-%	Massenprozent
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernresonanzspektroskopie)
PE	Primärelektronen
PZ	Portlandzement
Q	Wärmemenge [J/g]
Q _{3d}	über 3 Tage Reaktionszeit freigesetzte Wärmemenge [J/g]
r.F.	relative Feuchte
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop(e) / Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SAXS	small angle X-ray scattering (Kleinwinkelstreuung)
SE	Sekundärelektronen
VP	variable pressure
w/f oder w/f-Wert	Wasser-Feststoff-Verhältnis
w/z oder w/z-Wert	Wasser-Zement-Verhältnis
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung/Röntgendiffraktometrie)
XRF	X-ray fluorescence (Röntgenfluoreszenz)

<i>Zementchemische Kurzschreibweise</i>	Kap. 2.1 (Tab. 2)
<i>Zementbestandteile</i>	Kap. 2.3 (Tab. 3)
<i>Hydratationsprodukte</i>	Kap. 2.4.2 (Tab. 6)
<i>Probenbezeichnung</i>	Kap. 3.1.2 (Tab. 7)

Kurzzusammenfassung

Zur Klärung offener Fragestellungen bei der Zementhydratation ist es notwendig moderne Untersuchungsmethoden zweckmäßig einzusetzen und zu kombinieren sowie Präparationstechniken weiterzuentwickeln.

Um Informationen über die Gefügeentwicklung, die Morphologie der Hydratationsprodukte sowie die Entwicklung des kristallinen Phasenbestandes und der Hydrationswärme zu erhalten wurden im Rahmen dieser Arbeit die Kryo-Rasterelektronenmikroskopie, die in-situ Röntgendiffraktometrie und die isotherme Wärmeflusskalorimetrie zur Untersuchung der frühen Zementhydratation von 1 min bis 3 d Reaktionszeit eingesetzt. Die Kombination und Korrelation der Untersuchungsmethoden liefert neue Erkenntnisse und bietet eine sehr gute Datenbasis zur Beschreibung der Hydrationsvorgänge. Insgesamt wurden 16 Portlandzemente, 3 Portlandkompositzemente und 1 Hochofenzement untersucht.

Die Kryo-REM bietet großes Potential zur Untersuchung zementärer Systeme und stellt eine Alternative zu etablierten elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden dar. Es ist gelungen eine optimierte Vorgehensweise für die verwendete Einfriertechnik zu entwickeln, die hochauflösende Aufnahmen ermöglicht und ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit liefert. Die Grundlagen der Kryo-Technik sowie Vor- und Nachteile der Methode und mögliche Artefaktbildungen werden ausführlich behandelt.

Zur in-situ XRD und der isothermen Wärmeflusskalorimetrie wurden ebenso methodische Untersuchungen durchgeführt. Verschiedene Mess- bzw. Präparationstechniken kamen zum Einsatz. Bei den kalorimetrischen Experimenten sind signifikante Unterschiede zwischen den zwei eingesetzten Präparationsvarianten festzustellen.

Bei den Untersuchungen zu sehr frühen Reaktionszeiten (bis 5 min) werden die Hydratationsprodukte Ettringit, Gips und in besonderen Fällen auch Syngenit nachgewiesen. Signifikante Mengen an amorphen Sulfat- und/oder Al-haltigen Phasen sowie silicatische Produkte wie C-S-H-Phasen oder -Gele sind zu diesen Zeiten nicht detektierbar.

Alle untersuchten Zemente zeigen bis 3 d Hydrationszeit abgestufte Ettringit-Bildungsraten. Nach einer starken Ettringitbildung zu Reaktionsbeginn ist meist eine Stagnation während der Induktionsperiode, gefolgt von einer unterschiedlich stark ausgeprägten zweiten Stufe der Ettringitbildung in der Beschleunigungs- und Abklingperiode detektierbar. Ebenso sind deutliche Veränderungen der Morphologie und der a_0 Gitterkonstante der Ettringitkristalle zu beobachten. Direkt nach dem Anmischen ist in allen Fällen eine spontane Ettringitbildung auf aluminatischen Klinkerkornoberflächen nachweisbar.

Viele Zemente zeigen in Abhängigkeit von der Reaktivität (Feinheit) und Zusammensetzung eine erste AFm-Bildung zwischen 9 h und 40 h. Nachweisbar sind Monosulfat, Halbcarbonat und Monocarbonat. Das CO_2 -Angebot im Zement hat hierbei entscheidenden Einfluss auf die Art der gebildeten AFm-Phase.

Sowohl bei den AFm- als auch bei den AFt-Phasen ist von Mischkristallbildungen in den Systemen $\text{AFm}/\text{t-SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ auszugehen.

Die Bildung erster C-S-H-Phasen ist bei allen Zementen zum Ende der Induktionsperiode oder zum Beginn der Beschleunigungsperiode elektronenmikroskopisch zu beobachten. Die Keimbildung findet bevorzugt auf silicatischen Kornoberflächen (Alit, Belit) und in geringerem Maße auf aluminatischen Oberflächen sowie auf Hydratphasen (Gips, Ettringit) statt. Da morphologisch prinzipiell drei Arten von C-S-H-Phasen zu unterscheiden sind, wird zwischen früh gebildetem C-S-H_m, C-S-H_{op} ("outer product") und C-S-H_{ip} ("inner product") differenziert. Die Auflösung von Klinkerkomponenten, die Bildung von Reaktionszonen und Diffusionsbarrieren sowie das C-S-H-Wachstum und die Ausbildung unterschiedlicher Morphologien wird anhand zahlreicher Kryo-REM Aufnahmen dokumentiert und beschrieben.

Die Korrelation der Untersuchungsmethoden ergibt über weite Bereiche ein konsistentes Bild der Hydratationsvorgänge. Dem Hauptpeak der Wärmeflusskurven während der Beschleunigungsperiode können sowohl silicatische als auch aluminatische Reaktionsvorgänge zugeordnet werden. Weitere Nebenmaxima und Schultern im Kurvenverlauf sind teilweise mit einer Ettringit- oder Monophasen-Bildung erklärbar. In einzelnen Fällen sind nicht alle Wärmeflussmaxima mit dem Auf- oder Abbau von kristallinen Phasen korrelierbar; amorphe Phasenumwandlungen werden in Betracht gezogen.

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Zement ist, gemeinsam mit Stahl, der wichtigste Baustoff unserer Zeit. Er ist der bindende Bestandteil im Beton und in vielen weiteren Bauprodukten, wie z.B. in Putz, Estrich, Zementsteinen, Bodenbindern, Mörteln oder Fliesenklebern. In Deutschland werden rund 85 % des Zements in Betonfertigteilen und in Ortbeton eingesetzt (Abb. 2b).

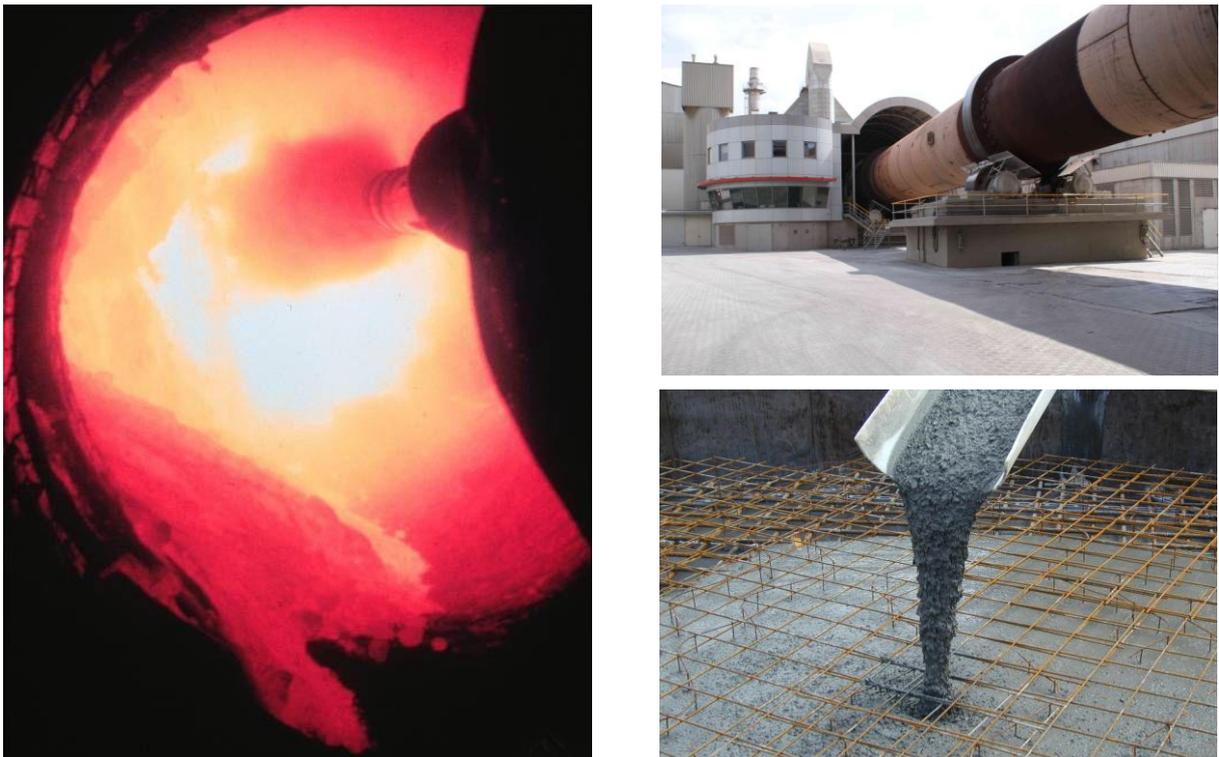


Abb. 1: Blick in einen Drehrohrofen, links (VDZ 2011); Drehrohrofen und Ofenleitstand im Zementwerk Karlstadt, rechts oben (Schwenk Zement KG, 2008); Einfüllen von Transportbeton, rechts unten (Schwenk Zement KG 2009).

„Zement“ leitet sich von dem Begriff „Opus Caementitium“ ab, mit dem bereits die Römer im 3. Jahrhundert v. Chr. ihren Baustoff aus Bruchstein, Puzzolanen, Ziegelmehl, Sand und gebranntem Kalk bezeichneten (VDZ 2008).

Der Name „Portlandzement“ geht auf ein gebranntes Produkt aus Kalkstein und Ton zurück, das sich der Engländer Joseph Aspdin im Jahr 1824 patentieren ließ. Die farbliche Ähnlichkeit und der Bekanntheitsgrad des auf der Halbinsel Portland abgebauten Kalksteins waren für die Namensgebung „Portland-Cement“ verantwortlich. Dem Sohn William Aspdin gelang es 1843 erstmals in einem neuen Zementwerk nahe London Portlandzement nach heutiger Definition herzustellen. Dieses Produkt wurde u.a. zum Bau des britischen Parlamentsgebäudes eingesetzt (VDZ 2008).

Im Laufe der Zeit wurde der Werkstoff Zement den Anforderungen als moderner Baustoff angepasst. Neben hohen Endfestigkeiten und einer schnellen Festigkeitsentwicklung sind unterschiedliche Erstarrungszeiten sowie eine erhöhte chemische Beständigkeit durch sehr dichte Gefügestrukturen Beispiele für Eigenschaften die unmittelbar mit dem Zement verbunden sind. Die Entwicklung von frühhochfesten Zementen für die Fertigteilproduktion, von Trocken- und Nassspritzementen für den

Tunnelbau oder Zemente für den Einsatz unter stark sauren Angriff bei niedrigen pH-Werten dokumentieren entsprechende Forschungserfolge.

Weltweit wurden im Jahr 2008 2,83 Mrd. Tonnen Zement produziert (CEMBUREAU 2010). Im Gegensatz zu den Industriestaaten, in denen ein stagnierender oder rückläufiger Zementverbrauch festzustellen ist, benötigen Schwellen- und Entwicklungsländer in den nächsten Jahren und Jahrzehnten stark steigende Zementmengen. Allein China hat seine Produktionskapazitäten von 1.080 Mio. Tonnen im Jahr 2005 auf 1.388 Mio. Tonnen im Jahr 2008 um knapp 30 % ausgebaut und produziert inzwischen ca. 49 % des weltweit hergestellten Zementes (Abb. 2a). Die Internationale Energieagentur (IEA) prognostiziert für 2050 einen Anstieg der weltweiten Zementproduktion auf 3,7 bis 4,4 Mrd. t/Jahr und damit eine Steigerung der CO₂-Emissionen aus der Zementherstellung von 2,0 Mrd. t/Jahr (2006) auf 2,3 bis 2,8 Mrd. t/Jahr (VDZ 2009).

Die Zahlen belegen, dass jüngst formulierte internationale Ziele bezüglich der Reduzierung der CO₂-Emissionen für die Zementindustrie nur unter größten Anstrengungen und mit intensiver Entwicklungsarbeit zu erreichen sind. Laut IEA müssen Forschungsschwerpunkte bei der Verbesserung der Energieeffizienz in Produktionsanlagen, dem verstärkten Einsatz biogener Brennstoffe im Brennprozess, einer weiteren Verringerung des Klinker/Zement-Faktors und der Auslotung von Möglichkeiten zur CO₂-Speicherung (CCS) gesetzt werden (VDZ 2009).

Neben der Optimierung von Zementen (LUDWIG 2009) wird derzeit intensiv an neuen Bindemittelsystemen, an Zusatzmitteln, die gezielt in die Zementhydratation eingreifen und an Alternativen zur klassischen Zementherstellung gearbeitet. Aktuelle Entwicklungen werden z.B. von den Firmen *Celitement* (STEMMERMANN et al. 2010), *Novacem* oder *Calera* (VDZ 2010) vorgestellt. SCHWESIG (2010) und THOMAS et al. (2009) berichten von neuen Additiven zur Beschleunigung der Zementhydratation.

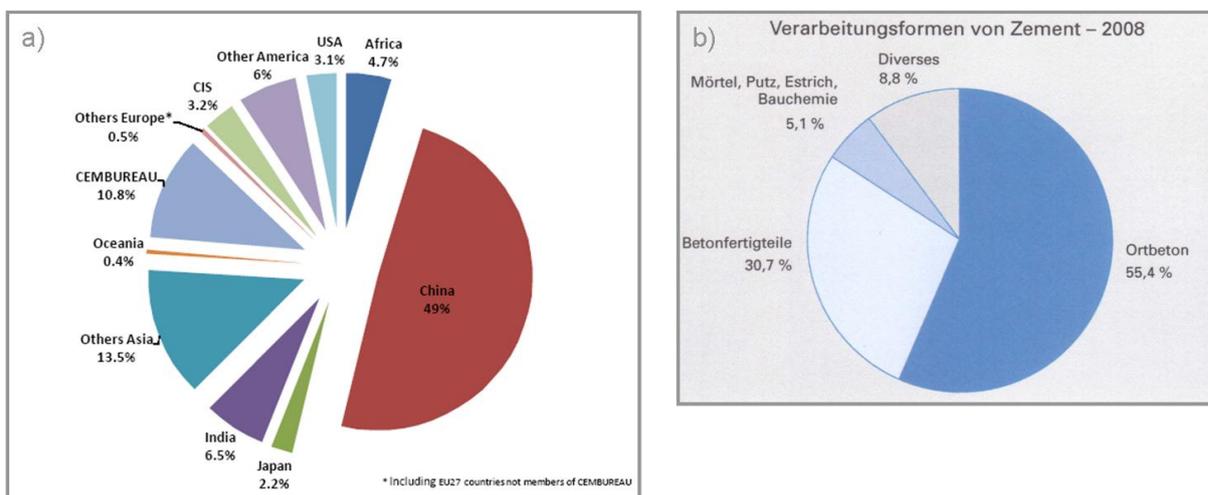


Abb. 2: a) Weltweite Zementproduktion 2008, 2,83 Mrd. t (CEMBUREAU 2010); b) Verbreitungsformen von Zement in Deutschland 2008 (BDZ 2009).

Um Energieeinsparungen und die Reduzierung des CO₂-Ausstoßes unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung von Qualitätsstandards und Verbesserung von Produkteigenschaften umzusetzen, ist weitere Grundlagenforschung zum tieferen Verständnis der Zementhydratation nötig. In vielen Punkten, wie z.B. der Ursache und Beeinflussung der Induktionsperiode, den Eigenschaften unterschiedlicher C-S-H-Modifikationen oder dem Zusammenwirken von Zumahlstoffen und Klinkern herrscht derzeit kein wissenschaftlicher Konsens.

Wichtige Bestandteile solcher Forschungsarbeit sind der zielgerichtete Einsatz moderner Untersuchungsmethoden, die Adaption neuer analytischer Verfahren sowie die Verbesserung von Präparationstechniken, um in-situ Untersuchungen an hydratisierenden Systemen zu ermöglichen. Eine Kombination verschiedener Analysetechniken ist für die Klärung komplexer Fragestellungen unabdingbar (PÖLLMANN 2006, PÖLLMANN et al. 2008). Hierbei spielt u.a. die Elektronenmikroskopie zur Abbildung und Analyse von Hydratationsprodukten sowie zur Charakterisierung des Mikrogefüges eine wichtige Rolle (HOLZER et al. 2003, MÖSER 2006 & 2009, MÖSER & STARK 2003, PÖLLMANN et al. 2000 & 2007, STARK et al. 2001a/b).

1.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, verschiedene Analysemethoden weiter zu entwickeln, parallel einzusetzen und damit auf Fragestellungen zum Hydratationsverhalten von Portland- und Portlandkompositzementen einzugehen. Um ein detailliertes Bild der Reaktionsabläufe zu erhalten, sollten primär die isotherme Wärmeflusskalorimetrie zur Beschreibung der Reaktionskinetik, die in-situ Röntgendiffraktometrie zur kristallographischen Betrachtung der Vorgänge und die Kryo-Rasterelektronenmikroskopie zur Charakterisierung der Gefügestruktur und zur gezielten chemischen Analyse der Reaktionspartner mittels EDX-Analyse eingesetzt werden. Da die Reaktionsabläufe der frühen Hydratationsphase entscheidend sind für das gesamte Hydratationsverhalten sollte das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf Reaktionszeiten zwischen 1 min und 3 Tagen gelegt werden.

Zur Untersuchung der Gefügeentwicklung und der Morphologie von Reaktionsprodukten in hydratisierenden zementären Systemen werden unterschiedlichste bildgebende Verfahren eingesetzt. Eine entscheidende Rolle nimmt hierbei die Rasterelektronenmikroskopie ein, auf die in zahlreichen Arbeiten zurückgegriffen wird. Prinzipiell sind mit der Untersuchung früher Hydratationsabläufe immer präparative Probleme verbunden, da flüssige oder wasserhaltige Proben nur mit Hilfe spezieller Präparationstechniken im REM analysiert werden können. Alternativ zu Untersuchungen an getrockneten Proben (HADLEY et al. 2000, MAKAR 2007, SCRIVENER 1984) und zur umfangreich beschriebenen ESEM-Technik (MÖSER 2006, 2009 & 2010a/b, MÖSER & STARK 2003, NEUBAUER & GÖTZ-NEUNHOEFFER 2005) wurden in der Vergangenheit auch vereinzelt Tieftemperatur-Präparationstechniken mit unterschiedlichem Erfolg eingesetzt (FYLAKE 2004, METHA et al. 1993, PÖLLMANN et al. 2000 & 2008, ZINGG 2008). Untersuchungen bezüglich der Anwendbarkeit von Kryotechniken auf die Hydratation von Portlandzementen erschienen daher nötig.

Ein wesentlicher Aspekt des experimentellen Teils der Arbeit ist die Erörterung der Einsatzmöglichkeiten von Tieftemperatur-Präparationstechniken zur rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung (Kryo-REM) von zementären Proben sowie die Entwicklung eines standardisierten Vorgehens zur Erlangung reproduzierbarer Ergebnisse.

Die in-situ Röntgendiffraktometrie und die isotherme Wärmeflusskalorimetrie bieten umfangreiche Möglichkeiten zur Verfolgung von Hydratationsvorgängen an Zementen. Unterschiedliche Mess-, Präparations- und Auswertetechniken haben jedoch entscheidenden Einfluss auf die Qualität, Reproduzierbarkeit und Aussagekraft der Ergebnisse. Diese Auswirkungen waren ebenfalls Gegenstand der experimentellen Arbeit.

Die Hydratationsuntersuchungen sollten durch die Kombination und Verknüpfung von Wärmeflussdaten, röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Analyse einen vertieften Einblick in die Reaktionskinetik, die Natur der Hydratationsprodukte und die Entwicklung des Mikrogefüges in Zementleim und Zementstein ermöglichen. Schwerpunkte liegen auf der Identifizierung kristalliner und amorpher Hydratationsprodukte, der Beschreibung der frühen Ettringit- und Monophasenbildung, der elektronenmikroskopischen Charakterisierung unterschiedlicher C-S-H-Phasen sowie der C-S-H-Keimbildung, der Zuordnung von Reaktionsvorgängen zu charakteristischen Kurvenverläufen in den Wärmeflusskalorigrammen und der Darstellung der Gefügeentwicklung.

Um einen breiten Einblick in das Reaktionsgeschehen technisch relevanter Produkte zu erhalten, wurden Zemente deutscher und europäischer Hersteller mit unterschiedlicher Zusammensetzung ausgewählt. Als Basis für die Interpretation der Hydratationsuntersuchungen war eine exakte Charakterisierung der Ausgangsstoffe notwendig.

2 Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Normung und Nomenklatur

Die Norm DIN EN 197-1 definiert Zement als ein hydraulisches Bindemittel, d.h., einen fein gemahlene anorganischen Stoff, der, mit Wasser gemischt, Zementleim ergibt, welcher durch Hydratation erstarrt und erhärtet und nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt.

Die Norm legt Zusammensetzungen, geforderte Festigkeitswerte und weitere wichtige Kriterien für die 27 europäischen Normalzemente fest. Sie werden in 5 Hauptzementarten unterteilt (Tab. 1). Zemente werden grundsätzlich nach ihrer Zusammensetzung aus Zementklinker und Zumahlstoffen und nach den Festigkeitsklassen 32,5 N/R, 42,5 N/R und 52,5 N/R unterschieden.

Als Zumahlstoffe sind Hüttensand (S), Silicastaub (D), natürliche und getemperte industrielle Puzzolane (P/Q), kieselsäurereiche und kalkreiche Flugasche (V/W), gebrannter Schiefer (T) sowie Kalkstein (L/LL) genormt.

Für alle Zemente ist die Zugabe von bis zu 5 % Nebenbestandteilen zulässig. Zusätzlich werden üblicherweise Sulfatträger (Gips, Anhydrit) zur Regelung des Erstarrungsverhaltens zugegeben. Prüfverfahren für Normalzemente sind in DIN EN 196/1-10 festgelegt.

Tab. 1: Zemente nach Norm DIN EN 197-1.

Bezeichnung	Zumahlstoff	Zementart	Klinkeranteil [%]
Portlandzement		CEM I	95 - 100
Portlandkompositzemente	S, D, P, Q, V, W, T, L, LL, M (Mischung)	CEM II/A	80 - 94*
		CEM II/B	65 - 79
		CEM III/A	35 - 64
Hochofenzement	S	CEM III/B	20 - 34
		CEM III/C	5 - 19
		CEM IV/A	65 - 89
Puzzolanzement	D, B, Q, V, W	CEM IV/B	45 - 64
		CEM V/A	40 - 64
Kompositzement	S, P, Q, V	CEM V/B	20 - 38

*) Ausnahme Silicastaubzement mit 90 - 94 % Klinkeranteil

In der Zementchemie ist es üblich, eine Kurzschreibweise für oxidische Verbindungen zu verwenden. Die Verbindungen werden mit dem ersten Buchstaben des Kations bezeichnet (Tab. 2).

Tab. 2: Zementchemische Kurzschreibweise für oxidische Verbindungen.

Oxid	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	SO ₃	CO ₂
Kurzbez.	C	S	A	F	M	K	N	H	s / \bar{S}	c / \bar{C}

2.2 Zementherstellung

Die Zementherstellung ist aufgrund der großen zu entsäuernden Kalksteinmenge und der hohen Sintertemperaturen ein sehr energieintensiver Prozess. Der Klinkerbrand erfolgt üblicherweise im Drehrohrofen bei einer Temperatur von ca. 1450°C in der Sinterzone. Die wichtigsten Komponenten einer Ofenlinie sind Zyklon-Wärmetauscher („Vorwärmer“), Vorcalcinator, Drehrohrofen und Schubrost- oder Planeten-

kühler. Moderne Anlagen mit mehrsträngigen Vorwärmern sind in der Lage, pro Tag bis zu 12.000 t Klinker zu produzieren. In seltenen Fällen kommen auch noch Schachtofen und Rostvorwärmer zum Einsatz.

Als Rohstoffe werden prinzipiell Kalkstein und Ton bzw. Kalkmergel verwendet. Sie werden üblicherweise in direkter Nähe zu den Produktionsanlagen in Steinbrüchen abgebaut, zerkleinert und homogenisiert. Wenn nötig, werden dem Gemisch Korrekturstoffe wie z.B. Sand, Bauxit oder Eisenerz zugegeben, um die gewünschte chemische Zusammensetzung und den angestrebten Kalkstandard (Formel A-3) zu erreichen.

Das gemahlene und trockene Rohmehl wird im Wärmetauscherturm aufgegeben und durchläuft mehrere Zyklonstufen bevor es in der Brennkammer des Vorcalcinators ankommt. Das fast vollständig entsäuerte Material gelangt anschließend mit 800°C bis 1000°C in den Drehrohfen und wird durch die Ofenrotation in Richtung Sinterzone befördert. Dort bilden sich die Hochtemperaturmodifikationen der silicatischen Klinkerphasen sowie die Schmelze, aus der beim Abkühlen die aluminatischen und ferritischen Klinkerphasen auskristallisieren. Nach der Sinterung fällt der Klinker aus dem Drehrohr auf den Kühler, verlässt diesen mit 80-180°C und wird in Klinkersilos oder Hallen eingelagert.

Der Klinker wird gemeinsam mit einem oder mehreren Sulfatträgern und evtl. Zuschlagstoffen in Rohr- und Gutbettmühlen auf die erforderliche Feinheit gebracht. Teilweise werden Sulfatträger und Zuschlagstoffe auch gesondert gemahlen und nachträglich zugemischt.

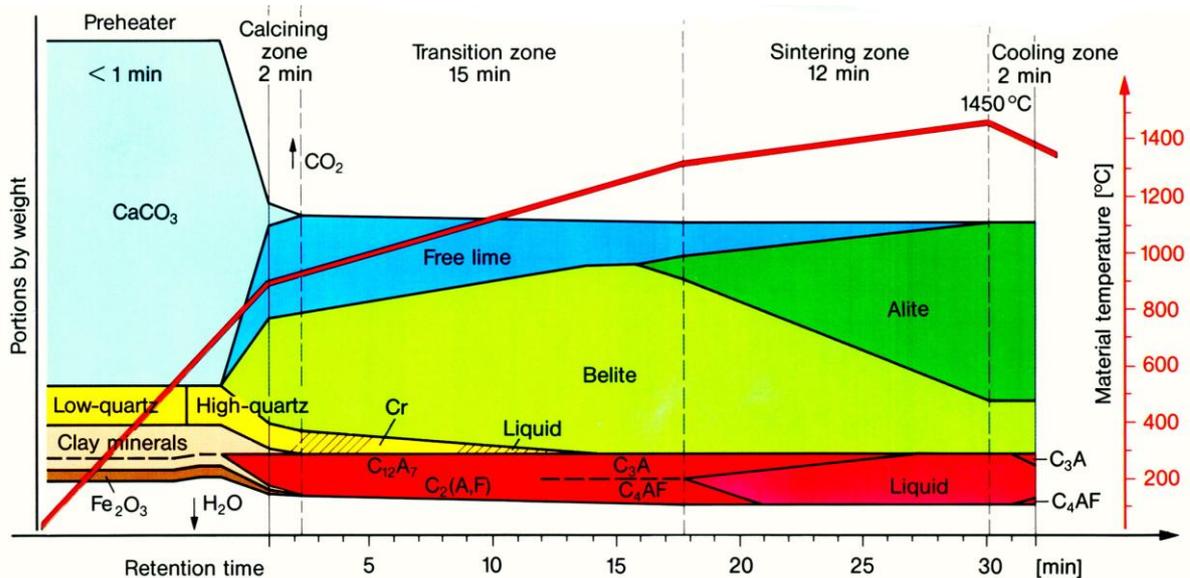


Abb. 3: Temperaturverlauf und Klinkerphasenbildung in einem Drehrohfen mit Vorcalciniierung (WOLTER 1985, entnommen aus KHD 1989).

Die Rohstoffe und die Ofencharakteristik haben entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Klinkerminerale und die damit verbundenen Zementeigenschaften. Bei den bauüblichen PZ wird ein Kalkstandard nahe 100 angestrebt, um einen möglichst hohen C₃S-Gehalt bei niedrigem Freikalk-Gehalt erzielen zu können. Des Weiteren sind ein möglichst scharfer Brand mit kurzer Sinterzone bei gleichmäßig hohen Temperaturen sowie eine schnelle Abkühlung erwünscht, um einen Zerfall des C₃S bzw. eine Phasenumwandlung des β-C₂S zu verhindern. Abb. 3 zeigt den Temperaturverlauf und die Entwicklung des Phasenbestandes in einem Drehrohfen mit Zyklon-Wärmetauscher und Vorcalcinator.

Neben dem Gehalt an C_3S hat die Mahlfeinheit entscheidenden Einfluss auf die Endfestigkeit und die Festigkeitsentwicklung des Zementes.

Umfangreiche Informationen zur Zementherstellung enthalten die Lehrbücher von LOCHER (2000) und STARK & WICHT (2000).

2.3 Zusammensetzung und Eigenschaften

Portlandzementklinker ist der Hauptbestandteil von Portland- und Portlandkompositzementen. Er besteht im Wesentlichen aus den 4 Hauptklinkerphasen Alit, Belit, Aluminat und Aluminatferrit. Je nach Rohstoffeinsatz und Ofensystem entstehen Nebenphasen, die im Regelfall jeweils unter 2 M.-% liegen.

Im Zement sind zur Steuerung des Erstarrungs- und Abbindeverhaltens zusätzlich Calciumsulfate enthalten. Diese verhindern die Bildung lamellarer Calciumaluminat-hydrate, welche ein sofortiges Erstarren des angemischten Zementleims zur Folge hätten.

Als Nebenbestandteile werden meist Bypass- oder Filterstäube sowie Rohmehl oder Kalksteinmehl zugegeben. In CEM II - bis CEM V - Zementen sind zusätzlich die in DIN EN 197-1 definierten Zumahlstoffe in entsprechenden Mengen enthalten (Tab. 1).

Tab. 3 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung von Portlandzement und Zementklinker.

Tab. 3: Bezeichnung der Klinkerminerale und Zementbestandteile; Anteile der Hauptklinkerphasen in Portlandzementklinker (LOCHER 2000, STARK & WICHT 2000, TAYLOR 1997).

Reines Mineral	Chemische Formel	Kurz-schreibweise	Klinkermineral	Anteil im Klinker [%]
Hauptklinkerphasen				
Tricalciumsilicat	Ca_3SiO_5	C_3S	Alit	40 - 80
Dicalciumsilicat	Ca_2SiO_4	C_2S	Belit	2 - 30
Tricalciumaluminat	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A	Aluminat (-Phase)	3 - 15
Calciumaluminatferrit, Brownmillerit	$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	C_4AF	Aluminatferrit (-Phase)	4 - 15
Nebenklinkerphasen				
Calciumoxid, gebrannter Kalk	CaO	C	Freikalk	i.d.R. < 2
β -Arcanit	K_2SO_4	Ks		i.d.R. < 2
Periclas	MgO	M		i.d.R. < 2
evtl. weitere Alkali-sulfate, Spurrit, amorphe Anteile				i.d.R. < 1
Sulfatträger				
Anhydrit	$CaSO_4$	Cs		nicht enthalten
Bassanit	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	$CsH_{0,5}$		nicht enthalten
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	CsH_2		nicht enthalten

2.3.1 Zementklinkerphasen

2.3.1.1 Tricalciumsilicat / Alit

Alit ist die Hauptkomponente in Portlandzementklinkern. Er bildet sich durch Sinterung im Drehrohrföfen ab ca. 1250°C und ist wesentlich für die frühe und mittelfristige Festigkeitsentwicklung im Zement verantwortlich.

Alit besteht aus einer oder mehreren C₃S-Modifikationen in deren Strukturen Ca²⁺ und Si⁴⁺ durch diverse Fremdionen ersetzt sind. Eingebaut werden hauptsächlich Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ sowie Na⁺ und K⁺.

C₃S durchläuft zwischen Raumtemperatur und 1100°C eine Reihe displaziver Phasenübergänge (Abb. 4). Die sehr geringen Reaktionsenthalpien und die große strukturelle Ähnlichkeit der Phasen erschweren eine genaue Bestimmung. Bei Raumtemperatur ist bei reinem C₃S die T₁-Struktur stabil. Die Hochtemperaturmodifikationen lassen sich jedoch durch schnelles Abkühlen metastabil erhalten. Ebenfalls stabilisierend wirkt der Einbau von Fremdionen.

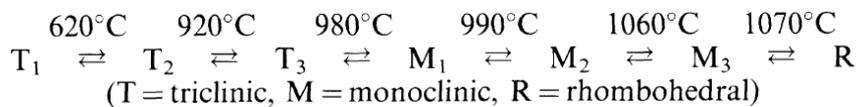


Abb. 4: Polymorphie des C₃S nach TAYLOR (1997); T) trikline Modifikationen, M) monokline Modifikationen, R) rhomboedrische Modifikation.

Bei Temperaturen unter 1250°C setzt der Zerfall von C₃S zu C₂S und C ein. Die maximale Zerfallsgeschwindigkeit liegt bei ca. 1175°C. Derartige Zerfallserscheinungen sind in Klinkern oftmals anhand von korrodierten Randzonen um Alitkristalle zu erkennen (Abb. 5). Unter 700°C wird die Umwandlung kinetisch stark gehemmt und das C₃S wird stabilisiert.

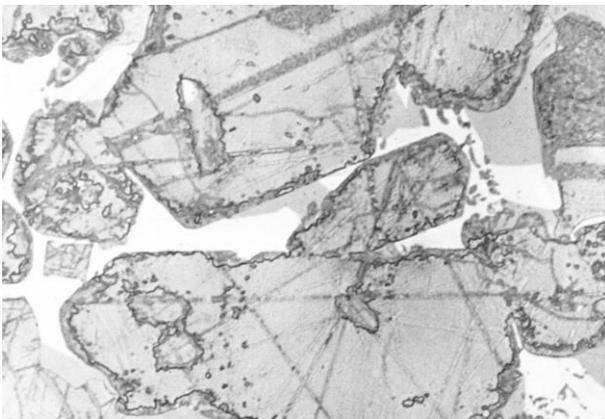


Abb. 5: Lichtmikroskopische Aufnahme von einem Klinkeranschliff; Alit Kristalle mit Belit und Freikalk an korrodierten Randzonen (WOERMANN 1965).

In herkömmlichen Klinkern sind durch den Einbau von Fremdionen und die rasche Abkühlung meist die M₁- und M₃-, in seltenen Fällen auch die R-Modifikation vorhanden. Nach STARK & WICHT (2000) zeigen die C₃S-Modifikationen keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich ihrer hydraulischen Aktivität. Grundsätzlich sind Alite mit höherem Fremdioneneinbau und dem damit verbundenen höheren Grad an Gitterstörungen reaktiver. STEPHAN & WISTUBA (2005) berichten von gesteigerter C₃S-Reaktivität durch den Einbau von MgO und Al₂O₃. Nach PAUL (2010) sind in Zementen mit hohem M₁ Gehalt im Vergleich zu Zementen mit hohem M₃-Gehalt gesteigerte Frühfestigkeiten zu beobachten.

Reines C_3S hydratisiert schnell und erreicht unter Bildung von C-S-H-Phasen und Portlandit hohe Frühfestigkeiten.

2.3.1.2 Dicalciumsilicat / Belit

Ähnlich dem Alit werden auch im Belit Fremdionen (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) eingebaut und stabilisieren während rascher Abkühlung die Hochtemperaturmodifikationen des Dicalciumsilicats bis zu Raumtemperatur. C_2S oder Belit bildet sich beim Klinkerbrand ab ca. $650^\circ C$ und wird ab ca. $1250^\circ C$ gemeinsam mit C zu C_3S umgesetzt. Im Bereich zwischen Raumtemperatur und $1500^\circ C$ existieren 5 Modifikationen. Die Umwandlungen von β - zu γ - C_2S während der Abkühlung und von γ - zu α'_L während des Aufheizens sind monotrop (Abb. 6).

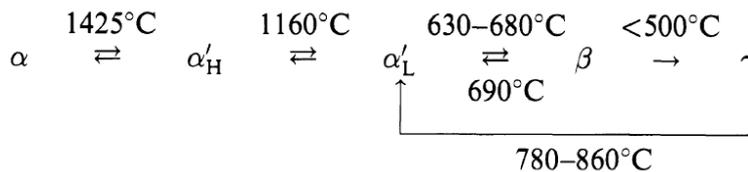


Abb. 6: Polymorphie des C_2S nach TAYLOR (1997); α) rhomboedrische α'_H) orthorhombische, α'_L) orthorhombische, β) monokline, γ) orthorhombische Modifikation; H = High / L = Low.

Im Klinkeranschliff zeigt Belit oftmals eine einfache oder gekreuzte Zwillings-Lamellenstruktur. Diese entsteht bei der Symmetrierniedrigung von der α - zur α'_H -Phase sowie von der α'_L - zur β -Phase. Die Transformation von der β - ($\rho = 3,28 \text{ g/cm}^3$) zur weniger dichten γ -Modifikation ($\rho = 2,97 \text{ g/cm}^3$) hat ein Zerrieseln des C_2S bzw. des Klinkers in ein voluminöses Pulver zur Folge.

In technischen Klinkern tritt in der Regel neben geringeren Mengen an α' - C_2S hauptsächlich β - C_2S auf.

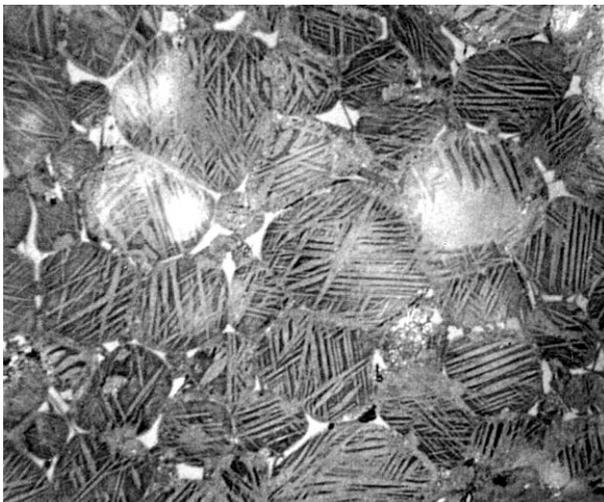


Abb. 7: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Klinkeranschliffs; Kreuzlamellen von Belitkristallen nach H_2O Ätzung. (WOERMANN 1965).

Belit hydratisiert unter Bildung von C-S-H-Phasen und Portlandit. Er zeigt insgesamt eine wesentlich geringere Reaktivität als der Alit. γ - C_2S besitzt im Gegensatz zu den anderen Modifikationen keine hydraulischen Eigenschaften.

Der Belit hat in Zementen sehr geringen Einfluss auf die Erstarrung und frühe Festigkeitsentwicklung, ist allerdings wesentlich an der späten Festigkeitsentwicklung, d.h. nach mehreren Wochen und Monaten Hydratationszeit, beteiligt.

2.3.1.3 Tricalciumaluminat

Das mit Fremdionen dotierte C_3A wird auch als Aluminat bezeichnet. Eingebaut werden hauptsächlich die Ionen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} und Si^{4+} .

Reines C_3A besitzt kubische Struktur und zeigt keine Polymorphie. Der Einbau von Na^+ auf Ca^{2+} - und Zwischengitterplätze beeinflusst das Kristallgitter jedoch entscheidend und in Abhängigkeit vom Na^+ -Gehalt treten eine zweite kubische, eine orthorhombische oder eine monokline Modifikationen auf (Tab. 4). Neben Na^+ kann in Abwesenheit anderer Fremdionen auch K^+ eine Polymorphie verursachen. Andere Ionen bewirken keine Strukturveränderung. Die Polymorphie ist von praktischer Bedeutung, da mit zunehmendem Na^+ -Gehalt und abnehmender Symmetrie im Kristallsystem die Reaktivität der Phase abnimmt (WISTUBA 2008).

Tab. 4: Modifikationen des C_3A in Abhängigkeit vom Na_2O -Gehalt (Wistuba 2008).

Na₂O-Gehalt [%]	Kristallstruktur
0 - 1,0	kubisch (c_I)
1,0 - 2,4	kubisch (c_{II})
2,4 - 3,7	kubisch + orthorhombisch ($c_{II} + o$)
3,7 - 4,6	orthorhombisch (o)
4,6 - 5,7	monoklin (m)

Das Aluminat kristallisiert beim Abkühlen aus der Schmelze und liegt im Klinker meist gemeinsam mit der Ferrit-Phase zwischen den Alit- und Belit-Kristallen als sogenannte Zwischenphase vor. Meist tritt es in kubischer oder orthorhombischer Struktur auf, sehr selten auch in monokliner.

Das Aluminat ist in Portlandzementen das Hauptklinkermineral mit der höchsten Löslichkeit und der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit. Es hat entscheidenden Einfluss auf den Wasseranspruch, die Verarbeitbarkeit und Konsistenz sowie die Erstarrung und die sehr frühe Festigkeitsentwicklung (vor allem bei Schnellzementen). Ein hoher C_3A -Gehalt im Klinker wirkt sich im Allgemeinen positiv auf die Frühfestigkeit und negativ auf die Endfestigkeit sowie auf die Sulfatbeständigkeit des Zementsteines aus (STARK & WICHT 2000). Deshalb ist in HS-Zementen (hoch sulfatbeständig) der Gehalt auf $\leq 3\%$, bzw. in Sonderfällen auf 0% begrenzt.

2.3.1.4 Tetracalciumaluminatferrit

Die Aluminatferrit-Phase weist keine feste chemische Zusammensetzung auf, sondern bildet Mischkristalle mit variablem Al^{3+}/Fe^{3+} -Verhältnis in der unvollständigen Mischkristallreihe zwischen C_2F und hypothetischem C_2A (nur bei sehr hohem Druck stabil) im Dreistoffsystem $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$. In Portlandzementklinkern kann das Aluminatferrit hinreichend mit dem Mineral Brownmillerit beschrieben werden: $Ca_4(Al_{0,48}Fe_{0,52})_4O_{10} \approx Ca_4(Al_2Fe_2)O_{10}$.

Brownmillerit kristallisiert orthorhombisch und besitzt keine polymorphen Formen. Fremdioneneinbau erfolgt hauptsächlich mit den Elementen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Si^{4+} . Der wichtigste Mechanismus ist hierbei der Einbau von Mg^{2+} -Ionen auf Ca^{2+} -Gitterplätze. Er sorgt für einen Farbumschlag des Brownmillerits von braun nach graugrün und ist entscheidend für die Farbgebung technischer Portlandzemente.

Wie das Aluminat kristallisiert das Aluminatferrit beim Abkühlen des Klinkers aus der Schmelze und ist Bestandteil der Zwischenphase. Lichtmikroskopisch sind beide Phasen anhand von Klinkeranschliffen nur schwer zu trennen. Im Elektronen-

mikroskop ist Aluminatferrit durch seine höhere Dichte und damit höhere mittlere Ordnungszahl dagegen deutlich von den anderen Klinkerphasen zu unterscheiden. C₄AF hydratisiert ähnlich wie C₃A und muss in Klinkern ebenfalls durch SO₄²⁻-Zugabe verzögert werden. Es zeigt allerdings eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit und langsamere Erstarrung und liefert geringere Hydratationswärmen. Mit steigendem Fe-Gehalt sinkt die Reaktivität (ODLER 1997). Verschiedene Hydratationsmodelle werden hierzu z.B. von ODLER (1997), STARK & WICHT (2000) und TAYLOR (2000) diskutiert. Im Vergleich zum C₃A bewirkt C₄AF in Klinkern eine höhere Sulfatbeständigkeit.

2.3.2 Calciumsulfat

Zur Erstarrungsregelung werden dem Klinker Calciumsulfate zugemahlen oder zugemischt. Die Zugabemengen sind über den Gesamt-SO₃-Gehalt des Zementes in DIN EN 197-1 beschränkt (≤ 3,5 % bis ≤ 4,5 %). Zum Einsatz kommen verschiedene Calciumsulfat-Rohstoffe wie z.B. Naturgips, REA-Gips, Naturanhydrit oder synthetischer Anhydrit.

Neben den in Tab. 5 dargestellten Phasen des Calciumsulfats existiert die Hochtemperaturmodifikation Anhydrit I. Sie ist oberhalb von 1180°C stabil und besitzt i.d.R. keine Bedeutung für Zementherstellung. Bei der gemeinsamen Vermahlung mit Klinker in Kugelmühlen entwässert der Gips ab Temperaturen von ca. 100°C vollständig oder teilweise zu β-Halbhydrat und evtl. weiter zum leicht löslichen Anhydrit-III. Die Entwässerung hängt stark von den Umgebungsbedingungen und der Verweilzeit in der Kugelmühle ab (STARK & WICHT 2000). Des Weiteren kann der schwer lösliche Anhydrit-II ebenfalls mit vermahlen oder dem Zement nach der Mahlung zugemischt werden. Im Zement treten folglich verschiedene Formen des Calciumsulfats auf. Sie unterscheiden sich signifikant bezüglich ihrer Reaktivität und Löslichkeit.

Für jeden Zement muss eine dem Klinkerphasenbestand (speziell C₃A-Gehalt) und den eingesetzten Sulfatträgern angepasste Optimierung durchgeführt werden.

Tab. 5: Phasen im System CaSO₄ - H₂O (Gips-Datenbuch 2003).

Bezeichnung	Calciumsulfat-Dihydrat	Calciumsulfat-Halbhydrat	Calciumsulfat (III)	Calciumsulfat (II)
Chem. Formel	CaSO ₄ · 2H ₂ O	CaSO ₄ · ½H ₂ O	CaSO ₄ (III)	CaSO ₄ (II)
Zementschreibw.	CsH ₂	CsH _{0,5}	Cs	Cs
Mineralname	Gips	Bassanit	Anhydrit III	Anhydrit II
Formen		α-Halbhydrat β-Halbhydrat	α-Anhydrit III β-Anhydrit III	schwerlöslich unlöslich Estrichgips
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Dichte [g/cm ³]	2,31	α: 2,76 β: 2,62	2,58	2,93 - 2,97
Kristallwasser [M.-%]	20,92	6,21	0	0
Löslichkeit in H ₂ O, 20°C [g CaSO ₄ /l]	2,05	α: 8,8 β: 6,7	α: 8,8 β: 6,7	2,7
Stabilität	< 40°C	metastabil	metastabil	40 - 1180°C

2.3.3 Zumahlstoffe

In CEM II- bis CEM V-Zementen werden Zumahlstoffe eingesetzt, die in drei grundsätzliche Gruppen eingeteilt werden (siehe auch Tab. 1):

- **Inerte Zumahlstoffe (Kalksteinmehl):**
 Inerte Zumahlstoffe nehmen nicht oder nur in geringem Maß an der Hydratation teil. Ihre Wirkung wird klassischer Weise hauptsächlich der Optimierung der Korngrößenverteilung zugeschrieben (LOCHER 2000, STARK & WICHT 2000). Beim Einsatz von feinen inerten Stoffen kommen jedoch auch "Füller-Effekte" zum Tragen, die die Hydratation der Zementkomponente beschleunigen (GUTTERIDGE & DALZIEL 1990, LAWRENCE et al. 2003).
 Zemente mit geringen Mengen an feinem Kalksteinmehl zeigen oft eine erhöhte Frühfestigkeit im Vergleich zu den entsprechenden Calcit-freien Varianten. Dies wird auf die zusätzlich zur Verfügung stehenden Oberflächen für Keimbildung und Wachstum von Hydratationsprodukten zurückgeführt (LOTENBACH et al 2008). Durch ein erhöhtes CO₂-Angebot wird außerdem die Bildung von Monosulfat nach 1 bis 2 Tagen Hydratation verhindert, die Entstehung von Halb- und Monocarbonat begünstigt und somit Sulfatettringit im System stabilisiert (KUZEL 1996, LOTENBACH et al 2008, MATSCHEI 2007, MATSCHEI et al. 2007a/b).
- **Latent hydraulische Zumahlstoffe (Hüttensand / granuliert Hochofenschlacke):**
 Latent hydraulische Stoffe benötigen eine sulfatische oder alkalische Anregung um hydraulische Eigenschaften zu entwickeln. Hüttensand gilt im Allgemeinen als latent hydraulisch. TIGGES (2010), WASSING (2003) und WASSING & TIGGES (2008a/b) zeigen dagegen, dass manche Hüttensande ohne zusätzliche Anregung in der Lage sind durch Hydratation festigkeitsbildende Phasen zu erzeugen. Demzufolge erscheint eine Bezeichnung als hydraulischer Stoff, im Sinne einer Festigkeitsentwicklung ohne Anregung, ebenfalls als möglich (siehe Kap. 4.2.5).
- **Puzzolanische Zumahlstoffe (Trass, Flugasche, Microsilica, gebrannter Schiefer):**
 Als puzzolanisch gelten Stoffe, die reaktionsfähiges SiO₂ enthalten und dadurch in wässriger Umgebung mit Ca(OH)₂ zu C-S-H-Phasen reagieren.

Zugabemenge und Charakteristika von Zumahlstoffen für Zemente sind in DIN EN 197-1 geregelt. Zumahlstoffe werden gemeinsam mit dem Klinker vermahlen oder separat gemahlen und dem Klinker zugemischt.

2.4 Hydratation von Portlandzement

Als Hydratation bezeichnet man die Anlagerung von Wasser an eine chemische Verbindung unter Bildung eines Hydrats (STARK & WICHT 2000). Beim Abbinden von Portlandzementen spielen allerdings neben der Hydratation auch andere chemische Prozesse wie Hydrolyse, Lösungs- und Kristallisationsvorgänge sowie Grenzflächen- und Diffusionsvorgänge eine wichtige Rolle. Zementhydratation ist der Überbegriff für alle Reaktionen die beim Abbinden, Erstarren und Verfestigen des Zements in Kontakt mit Wasser ablaufen. Die Hydratation ist eine Folge von sich überlagernden und gegenseitig beeinflussenden chemischen Reaktionen der Klinkerkomponenten, Calciumsulfat, Wasser sowie ggf. Nebenbestandteilen und Zumahlstoffen.

2.4.1 Hauptreaktionen

Die Reaktion der silicatischen Klinkerphasen ist entscheidend für das Erstarren und die Festigkeitsentwicklung von Portlandzementen. Bei der Hydratation von Alit und Belit entstehen Calciumsilicathydrate mit variabler, nichtstöchiometrischer Zusammensetzung (C-S-H-Phasen) und Calciumhydroxid. Die Morphologie und die Zusammensetzung der C-S-H-Phasen hängen stark von den Bildungsbedingungen und dem Bildungszeitpunkt ab (siehe auch Kap. 2.4.2). Als durchschnittliche C-S-H Zusammensetzung kann $1,7\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1,3 - 4$) angenommen werden. Der Wassergehalt variiert mit dem Wasserangebot in der Umgebung, bzw. mit den Trocknungsbedingungen bei der Probenvorbereitung (JENNINGS 2000, TAYLOR 1997). C_3S und C_2S unterscheiden sich in ihrer hydraulischen Aktivität. Der Alit reagiert deutlich schneller mit Wasser als der Belit und bildet hierbei größere Mengen CH (Formel 1). Die Reaktion und Menge des C_3S bestimmen die frühe (Stunden bis Tage) und mittlere Festigkeitsentwicklung (Wochen). Die vergleichsweise langsame Reaktion des C_2S wirkt sich dagegen hauptsächlich auf die Endfestigkeit (Monate bis Jahre) des Zementsteines aus.

Formel 1: Vereinfachte Darstellung der Hydratation von C_3S und C_2S (STARK & WICHT 2000).



Alit + Wasser \rightarrow *C-S-H-Phasen + Portlandit*

und



Belit + Wasser \rightarrow *C-S-H-Phasen + Portlandit*

Auch die aluminatischen Phasen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktionsgeschwindigkeit. C_3A ist die reaktivste Klinkerphase. Sie bildet in Anwesenheit von geringen Sulfatmengen und in Abwesenheit von CO_2 spontan Monosulfat. Ohne Sulfat und CO_2 entstehen laminare Calciumaluminathydrate (z.B. C_4AH_{19}), die im weiteren Verlauf zur stabilen Phase Hydrogranat umgesetzt werden. Diese Reaktion ist im Portlandzement unerwünscht, da sie ein sofortiges Ansteifen und Erstarren des Systems verursacht (STARK & WICHT 2000). Sie wird auch als "Schnelles Erstarren" bezeichnet. Die Verarbeitung des Bindemittels wird dadurch erschwert oder unmöglich. Für Spezialbindemittel, wie z.B. Trockenspritzzemente wird diese Eigenschaft allerdings gezielt eingesetzt (FYLAK 2004).

Durch Zusatz von Calciumsulfaten wird die spontane Bildung von Sulfatettringit begünstigt. Bei dieser primären Ettringitbildung entstehen kurzprismatische, hexagonale Kristalle auf den aluminatischen Oberflächen der Klinkerkörner, die in der Regel kein Erstarren oder starkes Ansteifen bewirken; das System bleibt verarbeitbar. Im weiteren Verlauf der Hydratation wird unter Carbonatausschluss ein Teil oder der gesamte Ettringit zu Monosulfat umgesetzt. Bei Anwesenheit von Carbonat (z.B. Kalkstein oder Luft- CO_2) wird der Ettringit stabilisiert und es erfolgt nur ein teilweiser Umsatz zu Halbcarbonat und Monocarbonat (LOTHENBACH 2008, MATSCHEI 2007, MATSCHEI et al. 2007a/b). Formel 2 zeigt die Reaktionsschritte der C_3A -Hydratation unter Anwesenheit von Calciumsulfaten.

Für die Hydratation des C_4AF existiert kein allgemein gültiges und anerkanntes Hydratationsmodell. Sie verläuft grundsätzlich ähnlich der des C_3A , geht jedoch wesentlich langsamer von statten. Je höher der Fe-Gehalt in Aluminat-Ferrit Phasen

ist, desto geringer ist deren Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion des C₄AF im Portlandzement muss aber ebenfalls durch einen Sulfatträger reguliert werden.

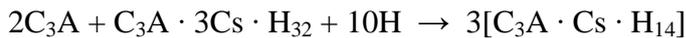
Formel 2: Hydratation von C₃A unter Anwesenheit von SO₄²⁻ und Ca(OH)₂ (KUZEL & PÖLLMANN 1991, MEYER 1992).

Schritt 1:



Aluminat + Gips + Wasser → Ettringit

Schritt 2 ohne Carbonateinwirkung:



Aluminat + Ettringit + Wasser → Monosulfat

Schritt 2 mit Carbonateinwirkung:



Aluminat + Gips + Portlandit + Calcit + Wasser → Ettringit + Halbcarbonat

und



Halbcarbonat + Calcit → Monocarbonat + Portlandit + Wasser

Die Hydratationsprodukte des C₄AF sind Calciumaluminatferrithydrate (AFt/AFm-Phasen). Ohne zusätzliches Sulfatangebot durch Sulfatträger bilden sich AFm-Phasen, in denen Al teilweise durch Fe substituiert ist. Bei ausreichendem SO₄²⁻-Angebot entsteht zunächst Ettringit, bei dem ebenfalls Al teilweise durch Fe ersetzt wird; zu späteren Zeiten bilden sich AFm-Phasen.

Formel 3 zeigt ein Hydratationsschema nach STARK & WICHT (2000) in dem neben AFt und AFm Phasen auch Aluminium- und Eisenhydroxid entstehen.

STARK & WICHT (2000) berichten außerdem über ein weiteres Modell zur Hydratation von C₄AF. Sie beschreiben eine langsame Al-Auslaugung der Ferrit-Phase, wobei das Al, wie bei der C₃A Reaktion, in Monosulfat und Ettringit eingebaut wird. Zusätzlich werden Fe(OH)₃ oder Fe-Gele gebildet. In der Zementsteinmatrix verbleiben Fe-angereicherte, bzw. Al-verarmte Reste von C₄AF-Körnern.

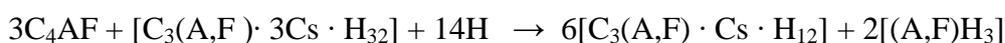
Formel 3: Hydratation von C₄AF unter Anwesenheit von SO₄²⁻ (STARK & WICHT 2000).

Schritt 1:



Aluminatferrit + Gips + Wasser → Ettringit (Fe-haltig) + Aluminium/Eisen-Hydroxid

Schritt 2:



Aluminatferrit + Ettringit (Fe-haltig) + Wasser → AFm (Fe-haltig) + Al/Fe -Hydroxid

2.4.2 Hydratationsprodukte

In Tab. 6 sind wichtige Produkte der Zementhydratation aufgelistet.

Tab. 6: Hydratationsprodukte von Portlandzement.

Mineralname	Chemische Formel	Zement-schreibweise	Abkürzung
Calciumsilicathydrat	$1,7\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,3\dots 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{1,7}\text{S}\text{H}_{1,3\dots 4}$	C-S-H-Phasen
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	CH
(Sulfat-) Ettringit	$[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{3SO}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Cs} \cdot \text{H}_{32}$	AFt-SO ₄
Carbonatettringit	$[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{3CO}_3^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Cc} \cdot \text{H}_{32}$	AFt-CO ₃
Thaumasit	$[\text{Ca}_6\text{Si}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{2CO}_2^{2-} \cdot \text{2SO}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	$\text{C}_2\text{S} \cdot 2\text{Cc} \cdot 2\text{Cs} \cdot \text{H}_{32}$	
Monosulfat	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] [\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} \cdot 3\dots 4\text{H}_2\text{O}]$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Cs} \cdot \text{H}_{12\dots 14}$	AFm-SO ₄
Monocarbonat	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] [\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Cc} \cdot \text{H}_{11}$	AFm-CO ₃
Halbcarbonat	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]$ $[\frac{1}{2}\text{OH}^- \cdot \frac{1}{4}\text{CO}_3^{2-} \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}]$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \frac{1}{2}\text{CH} \cdot \frac{1}{2}\text{Cs} \cdot \text{H}_{11,5}$	
Monohydroxid	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] [\text{OH}^- \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CH} \cdot \text{H}_{12\dots 18}$	TCAH, C ₄ AH _{13/19}
Monochlorid Friedelsches Salz	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] [\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_{10}$	
Syngenit	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Hydrogranat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$		C ₃ AH ₆

2.4.2.1 Calciumsilicathydrate / C-S-H-Phasen

Als C-S-H-Phasen bezeichnet man allgemein die Hydratationsprodukte von Calciumsilicaten. Es existiert eine Vielzahl von kristallinen, teilkristallinen und amorphen Calciumsilicathydraten. GARBEV (2004) berichtet ausführlich über das System CaO-SiO₂-H₂O. Abb. 8 stellt eine Auswahl von Calciumsilicathydraten im Phasendiagramm dar.

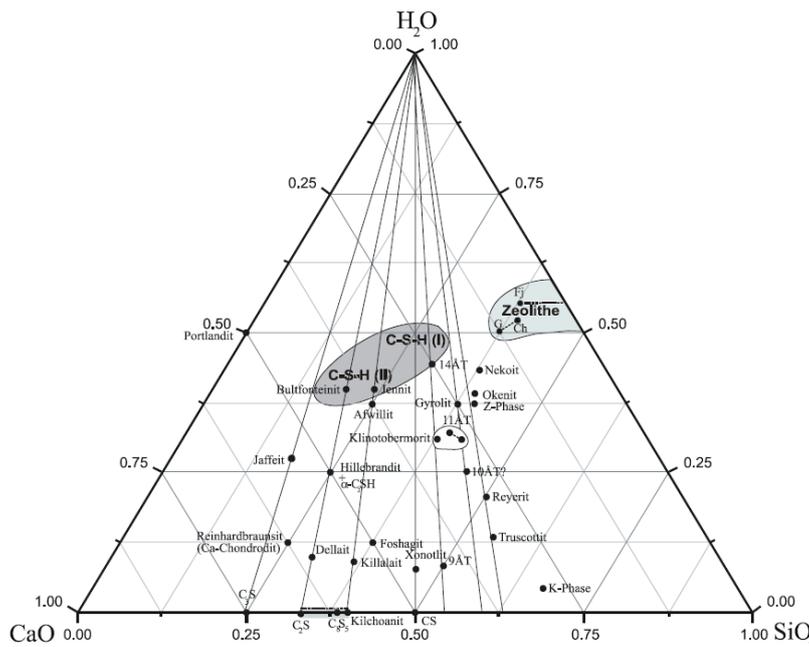


Abb. 8: Darstellung von C-S-H-Phasen im Dreistoffsystem nach GARBEV (2004).

C-S-H-Phasen sind das Hauptprodukt der Hydratation von Portlandzement. Sie bilden ein sehr dichtes Gefüge und sind verantwortlich für die wesentlichen Eigenschaften des Bindemittels, wie das Erstarren, die Festigkeitsentwicklung und die Dauerhaftigkeit des Zementsteines. Sie sind die stabilsten Verbindungen unter den Hydratationsprodukten (STARK & WICHT 2000).

In Abhängigkeit vom Zement, dem Wassergehalt, dem Reaktionszeitpunkt und den Umgebungsbedingungen entstehen unterschiedliche, schlecht kristalline und röntgenamorphe Produkte mit variabler nichtstöchiometrischer Zusammensetzung. Deshalb werden meist nur allgemeine Reaktionsgleichungen und eine durchschnittliche Zusammensetzung angegeben (Tab. 6). C-S-H-Phasen werden in der Regel nach ihrem molaren Ca/Si-Verhältnis klassifiziert (Formel 4).

Formel 4: Ca/Si-Verhältnis in C-S-H (TAYLOR 1997).

C-S-H (I): $\text{Ca/Si} = 0,8 - 1,5$ Tobermorit-Struktur

C-S-H (II): $\text{Ca/Si} = 1,5 - 2,0$ Jennit-Struktur

Die Bildung von Calciumsilicathydraten und der Reaktionsvorgang nach dem Kontakt von C_3S mit Wasser werden von STEMMERMANN et al. (2010) über Hydrolyse- und Kondensationszwischenschritte beschrieben (Formel 5).

Formel 5: Hydratation von C_3S nach STEMMERMANN et al. (2010).

(1) Hydrolyse: $4\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}_3[\text{HSiO}_4]_2 + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 \quad (\text{aq.})$

(2) Hydrolyse und Kondensation: $\text{Ca}_3[\text{HSiO}_4]_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_2[\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7] + \text{Ca}(\text{OH})_2 \quad (\text{aq.})$

(3) Hydraulische Reaktion: $\text{Ca}_3[\text{HSiO}_4]_2 + \text{Ca}_2[\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7] + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(4) Gesamt: $4\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 17\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 7\text{Ca}(\text{OH})_2$

Die Struktur der Calciumsilicathydrate in zementären Systemen ist nicht vollständig geklärt und Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten. In der Literatur werden verschiedene Modelle diskutiert und vorgeschlagen, die allerdings nur teilweise miteinander in Einklang zu bringen sind: JENNINGS (1986 & 2000), NONAT (2004), RICHARDSON (2004 & 2008), RICHARDSON et al. (2010), TAYLOR (1993). Weitgehende Einigkeit besteht darin, dass im Verlauf der Hydratation C-S-H mit variierendem Ca/Si-Verhältnis sowie unterschiedlicher Morphologie und Dichte entsteht, das eine strukturelle Ähnlichkeit zu den Mineralen 14Å-Tobermorit und Jennit aufweist.

Beide Minerale bilden Schichtstrukturen in denen Calciumlagen von linearen "Silicat-Dreierketten" in regelmäßiger Abfolge umgeben sind. Die Si-O/OH Tetraeder sind so verknüpft, dass sich die Kettenabfolge nach jedem dritten Tetraeder wiederholt. In den Zwischenschichten sorgen weitere Ca-Ionen für den Ladungsausgleich; zusätzlich kann OH^- eingelagert werden (NONAT 2004, RICHARDSON 2004).

Aus der Ähnlichkeit zu den beschriebenen Phasen ergibt sich die Unterteilung in C-S-H (I), das während der frühen Hydratationsphase entsteht und in C-S-H (II), das zu späteren Zeiten gebildet wird. C-S-H (I) zeigt strukturelle Ähnlichkeit zum 14Å-Tobermorit und besitzt ein Ca/Si von 0,8 - 1,5; C-S-H (II) hat Jennit-ähnliche Struktur und ein $\text{Ca/Si} > 1,5$.

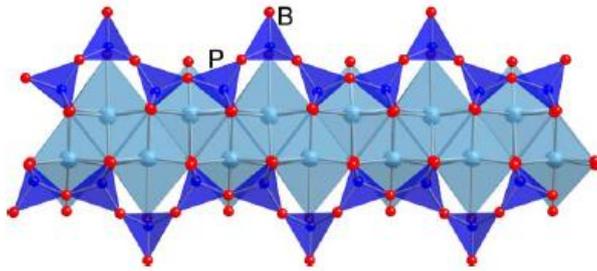


Abb. 9: Schematische Darstellung von Dreierketten in 14Å-Tobermorit nach RICHARDSON (2004). Projektion in (210) Ebene.

Weiterhin kann zwischen "inner (product)" und "outer (product)" C-S-H unterschieden werden. "Outer product" bildet sich mit Beginn der Beschleunigungsphase auf Kornoberflächen und zeigt sowohl laterales Wachstum, als auch gerichtetes faserartiges Wachstum in Richtung des freien Porenraums. "Inner product" entsteht bei der diffusionsgesteuerten Umsetzung der bereits von Reaktionsprodukten dicht umschlossenen silicatischen Klinkerkörner. Es zeigt kein gerichtetes Wachstum und zu frühen Hydratationszeiten ein weniger dichtes Gefüge. Die Morphologie und Unterschiede zwischen C-S-H-Phasen werden mit Hilfe der Elektronenmikroskopie von GALLUCCI et al. (2006 & 2010) und SCRIVENER (1984) beschrieben. Von MÖSER (2006) werden mittels Elektronenbeugungsexperimenten kristalline Strukturen an C-S-H-Phasen im Größenbereich unter 100 nm nachgewiesen.

In einigen Hydratationsmodellen wird des Weiteren zwischen metastabilen C-S-H, das zu Beginn der Hydratation auf silicatischen Kornoberflächen gebildet wird und stabilem C-S-H, das mit Beginn der Beschleunigungsperiode entsteht unterschieden (BELLMANN et al. 2010, JUILLAND et al. 2010).

2.4.2.2 Portlandit

Bei der Hydratation von C_3S und C_2S entsteht Calciumhydroxid (Formel 1). Das Produkt wird, wie der natürlich vorkommende Vertreter des CH, ebenfalls als Portlandit bezeichnet. Es entstehen sehr gut kristalline plattige, hexagonale Kristalle mit einer Basisflächengröße (a/b-Achse) von $< 100 \mu\text{m}$ und einer Ausdehnung von $< 0,5 \mu\text{m}$ in Richtung der c-Achse. Die Ca-Atome sind oktaedrisch koordiniert. Die Kristalle bestehen aus in c-Richtung gestapelten $\text{Ca}^{2+}/\text{OH}^-$ Schichten, zwischen denen lediglich schwache Wasserstoffbrückenbindungen existieren. Häufig findet man in erhärteten Zementsteinen in c-Richtung aneinandergelagerte Kristallverbunde von ca. $0,5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ Dicke (siehe z.B. Abb. 38e, Abb. 42f).

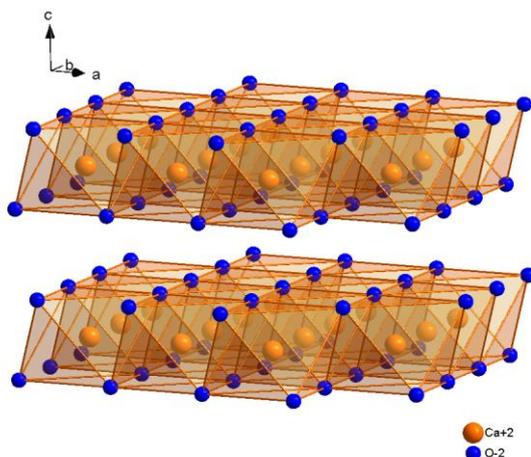
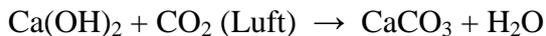


Abb. 10: Struktur von Portlandit (ICSD-Code 202228).

Der Portlandit leistet nur einen passiven Beitrag zur Festigkeitsbildung durch das Ausfüllen von Porenräumen und neigt stark zum Spalten bei Scherbelastung (STARK & WICHT 2000). Er ist hauptverantwortlich für den hohen pH-Wert von > 13 der sich im Zementstein einstellt und schützt damit die Bewehrung in Stahlbeton vor Korrosion.

Gleichzeitig zeigt CH eine vergleichsweise hohe Löslichkeit und ist instabil bei saurem Angriff. Bei Kontakt mit CO_2 (z.B. Luft) carbonatisiert der Portlandit zu Calcit (Formel 6). Dies führt zu einer Gefügeverdichtung und verhindert ein schnelles Eindringen von CO_2 in die Matrix. Mit der Carbonatisierung sinkt der pH-Wert deutlich (ca. pH 8) und die Passivierung des Bewehrungsstahls geht verloren (LOCHER 2000). Die Geschwindigkeit der Carbonatisierung ist ein diffusionsgesteuerter Prozess und hat entscheidenden Einfluss auf die Auslegung von bewehrten Betonbauteilen.

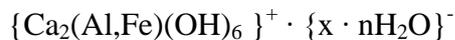
Formel 6: Carbonatisierung von Portlandit unter Anwesenheit von H_2O (LOCHER 2000).



2.4.2.3 AFm-Phasen / Monophasen

Monophasen werden bei der Hydratation von C_3A und C_4AF entsprechend Formel 2 und Formel 3 gebildet. Sie entstehen außerdem beim sogenannten *Schnellen Erstarren* von Portlandzement. Hierbei ist das Sulfatangebot im Vergleich zum Aluminiumangebot aus den aluminatischen Klinkerphasen zu gering um Ettringit zu bilden. Damit wird die Monophasenbildung begünstigt, was zum spontanen Wachstum der tafeligen, lamellaren Kristalle führt. Diese bewirken ein sofortiges Ansteifen und Erstarren des Gefüges.

Formel 7: Allgemeine Formel für AFm-Phasen (WENDA 1984).



$x = 1$ Formeleinheit eines einfach geladenen Anions (z.B. Cl^- , OH^-) oder
 $\frac{1}{2}$ Formeleinheit eines zweifach geladenen Anions (z.B. SO_4^{2-} , CO_3^{2-})

Formel 7 zeigt die allgemeine Zusammensetzung von AFm-Phasen. Neben der teilweisen Substitution von Al^{3+} durch Fe^{3+} ist der Einbau weiterer Kationen auf Al^{3+} - und auf Ca^{2+} -Positionen möglich. Auf der *X-Position* kann eine Vielzahl unterschiedlicher Anionen eingebaut werden. Zudem können AFm-Phasen mehr als eine Anionenart beinhalten. Sie bilden Mischkristalle und intermediäre Verbindungen. KUZEL (1969), PÖLLMANN (1984, 1989 & 2006b) und WENDA (1984) beschreiben mögliche Mischkristallbildungen und die Existenz verschiedener Hydratstufen.

Monophasen besitzen eine charakteristische Schichtstruktur (Abb. 11). In der positiv geladenen $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]^+$ -Hauptschicht sind die OH-Oktaeder geordnet mit den Zentralatomen Ca^{2+} und $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ besetzt. Die Zwischenschicht bilden die Anionen und Wassermoleküle. Bei einfach geladenen Anionen sind alle Anionengitterplätze der Zwischenschicht besetzt; bei zweifach geladenen statistisch jeder zweite. Der Ladungsausgleich erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Haupt- und Zwischenschicht. Die Wassermoleküle sind nicht strukturnotwendig und können reversibel ersetzt werden (ALLMANN 1977, WENDA 1984).

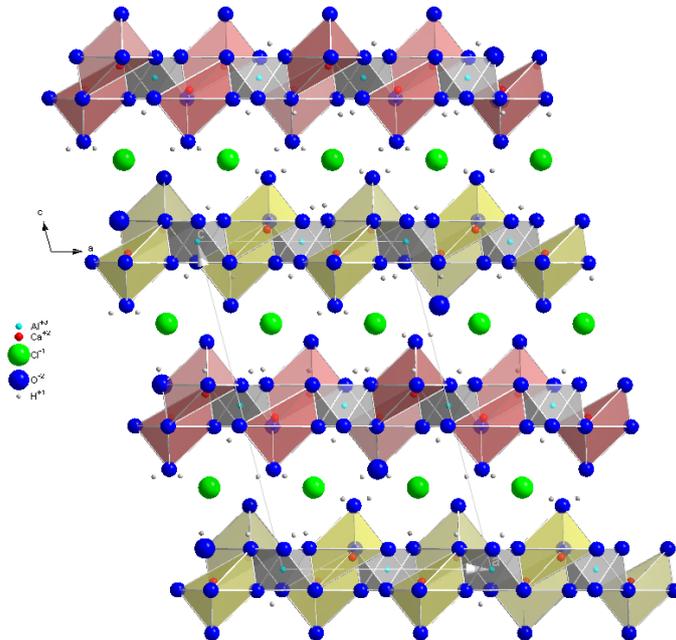


Abb. 11: AFm-Struktur am Beispiel des Monochlorids (ICSD-Code 62363; entnommen WENDA 2008).

MATSCHER et al. (2007a) berichten, dass unter den zementchemisch wichtigen Monophasen bei 25°C und 1 bar nur das Halbcarbonat, das Monocarbonat und das Friedelsche Salz thermodynamisch stabil sind. Das metastabile Monohydroxid sowie das Monosulfat zerfallen zu Hydrogranat und Portlandit, bzw. zu Ettringit, Hydrogranat und evtl. Gibbsit.

Von besonderer Bedeutung ist Umwandlung von Monosulfat zu Ettringit im erhärteten Zementstein. Sie wird als "Delayed Ettringite Formation" bezeichnet und kann durch die mit ihr verbundene Volumenzunahme für erhebliche Schäden an Bauwerken sorgen. Die Reaktion ist hauptsächlich in Proben zu beobachten, die bei Temperaturen von deutlich über 70°C abgebunden haben und somit in der frühen Phase der Hydratation Monosulfat statt Ettringit bilden. (ERLIN 1996, KUZEL 1996, STARK & WICHT 2000, TAYLOR et al. 2001).

2.4.2.4 AFt-Phasen / Ettringit

AFt-Phasen werden auch nach dem Mineral Ettringit benannt, das namensgebend für eine ganze Gruppe von natürlichen und synthetischen Verbindungen ist. Bei der Zementhydratation ist der Sulfatettringit der wichtigste Vertreter der Gruppe. Hierbei wird der Begriff Ettringit oftmals als Abkürzung für Sulfatettringit oder Mischkristalle aus Sulfat-, Carbonat- und Hydroxid-Ettringit verwendet.

AFt-Phasen bilden sich in der frühen Reaktionsphase während der Start-, Induktions- und Beschleunigungsperiode (Formel 2 und Formel 3). Sofort nach der Wasserzugabe entstehen kurzprismatische Kristalle mit pseudo-hexagonalen Grundflächen auf aluminatischen Klinkerkornoberflächen. Zu späteren Zeiten werden Kristalle mit größerem Längen/Grundflächen-Verhältnis gebildet.

Des Weiteren ist eine Ettringitbildung wie unter Kap. 2.4.2.3 beschrieben oder durch Sulfateinwirkung von außen ("sulfate attack") möglich.

Formel 8: Allgemeine Formel für AFt-Phasen (PÖLLMANN et al. 1989).



x = 1 Formeleinheit eines zweifach geladenen Anions

2 Formeleinheiten eines einfach geladenen Anions

Die Struktur ist aus Säulen der Zusammensetzung $\{\text{Ca}_6[(\text{Al,Fe})_2(\text{OH})_{12}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$ aufgebaut, die parallel der c-Achse (Längsachse) angeordnet sind. Die $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder sind durch die Koordinierungspolyeder des Ca^{2+} miteinander verbunden. Das Ca^{2+} ist mit 4OH^- und $4\text{H}_2\text{O}$ achtfach koordiniert. Zwischen den Säulen befinden sich Anionen-Gruppen und weitere H_2O -Moleküle (MOORE & TAYLOR 1970).

Formel 8 beschreibt die allgemeine Zusammensetzung von AFt-Phasen. Das Al^{3+} in den Säuleneinheiten kann durch Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} oder Si^{4+} teilweise substituiert werden. Die Anionenplätze können von SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ oder SO_3^{2-} besetzt werden (PÖLLMANN 1989, PÖLLMANN et al. 1989, WENDA 1984).

Für zementäre Systeme sind Sulfat-, Carbonat und Hydroxid-Ettringit sowie Thaumasit die wichtigen Vertreter aus der Gruppe der AFt-Phasen. Die drei Ettringit-Variationen bilden untereinander binäre Mischkristalle. Carbonat- und Hydroxid-Ettringit zeigen eine vollständige Mischkristallreihe (PÖLLMANN et al. 1990). Hydroxid-Ettringit bildet bereits bei sehr geringen SO_4^{2-} -Konzentrationen Mischkristalle mit Sulfatettringit. Der Austausch von Hydroxid- durch Sulfat-Ionen findet nicht linear statt und ist durch einen starken Anstieg der Gitterkonstanten zwischen 2,5 Mol-% und 10 Mol-% Sulfatettringit gekennzeichnet (WENDA 1984). AFt- SO_4 und AFt- CO_3 bilden ebenfalls über weite Bereiche des Systems Mischkristalle. Bei ca. 70 Mol-% Carbonat-Ettringit existiert eine Mischungslücke. Beim weiteren Austausch von SO_4^{2-} durch CO_3^{2-} entsteht ein Grenzmischkristall und Carbonat-Ettringit (PÖLLMANN 1984). Im System Al-/Fe-Ettringit wird eine Mischungslücke zwischen 30 Mol-% und 60 Mol-% Al-Ettringit vermutet (MÖSCHNER et al. 2009).

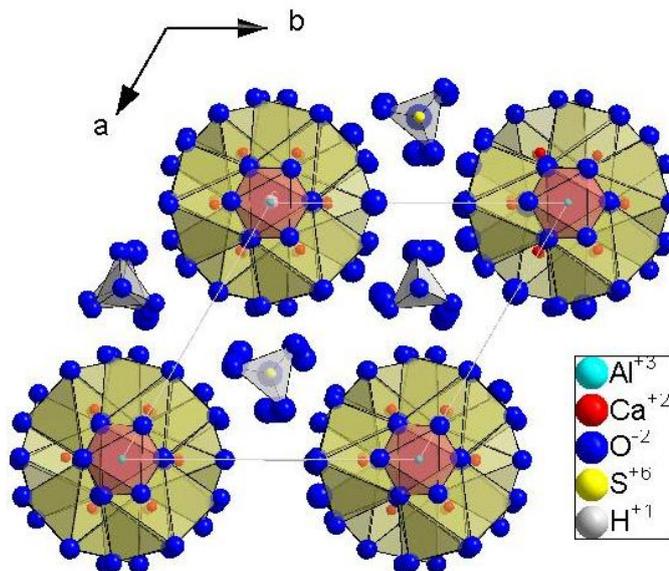


Abb. 12: AFt-Struktur am Beispiel des Sulfat-Ettringit (ICSD-Code 16045; entnommen WENDA 2008).

Von Sulfatettringit sind in Abhängigkeit von den Bildungs- und Umgebungsbedingungen verschiedene Hydratstufen bekannt. Pöllmann (1984) berichtet erstmals von einer Hydratstufe mit 36 H_2O , die mit Hilfe der Saccharatmethode synthetisiert wurde. Bei 100 % rel. Feuchte ist diese stabil; bei 35 % rel. Feuchte dagegen die wasserärmere Variante mit 32 H_2O (PÖLLMANN 2007b). Bei der Hydratation von Portlandzement können sowohl Mischkristalle als auch verschiedene Hydratstufen relevant sein.

Die Existenz von Mischkristallen zwischen Ettringit und Thaumasit war lange Zeit ungeklärt. LOCHER (2000) beschreibt eine lückenlose Mischkristallreihe des Systems. In neueren Arbeiten zeigen BARNETT et al. (2000 & 2002) und MACPHEE & BARNETT (2004) dagegen, dass eine unvollständige Mischbarkeit mit einer ausgedehnten

Mischungslücke vorliegt. Auf der Ettringit-Seite des Systems (Raumgruppe P31c) gibt es einen breiten Bereich, in dem Si^{4+} und CO_3^{2-} in die Struktur eingebaut werden. Auf der Thaumasit-Seite (Raumgruppe P6₃) ist kein oder nur ein geringer Einbau von zusätzlichem SO_4^{2-} möglich.

2.4.3 Hydratationskinetik und Gefügeentwicklung

Die Hydratation von Portlandzement wird mit Hilfe der isothermen Wärmeflusskalorimetrie in 4 bis 5 Reaktionsphasen unterteilt (BULLARD et al. 2010, LOCHER 2000, SCRIVENER 1984, STARK & WICHT 2000). Die Messungen eignen sich grundsätzlich um die Reaktionsvorgänge zu beschreiben und zeitlich zu untergliedern. Zu beachten ist jedoch, dass Wärmeflusskurven Summenkurven der Wärmetönungen der ablaufenden Reaktionen sind. Sie repräsentieren nicht exakt den realen Hydratationsablauf und sind nicht linear korrelierbar mit dem Grad der Hydratation sowie der Entwicklung der physikalischen Eigenschaften.

Wie bei der Struktur der Calciumsilicathydrate existiert auch bei der Reaktionskinetik von Portlandzement kein vollständiges Modell. Speziell die Frage nach dem Grund für die Induktionsperiode und deren Ende sind Gegenstand aktueller Arbeiten (BELLMANN et al. 2010, BULLARD et al. 2010, GALLUCCI et al. 2010, GARRAULT et al. 2006, JUILLAND et al. 2009 & 2010, THOMAS et al. 2009 & 2011).

Die Entwicklung der Gefügestruktur von hydratisierendem Portlandzement wird u.a. von GALLUCCI et al. (2006 & 2010), HOLZER et al. (2003), MÖSER (2006 & 2009), PÖLLMANN et al. (2008 & 2009), SCRIVENER (1984) und STARK et al. (2001a/b, 2003 & 2006) beschrieben.

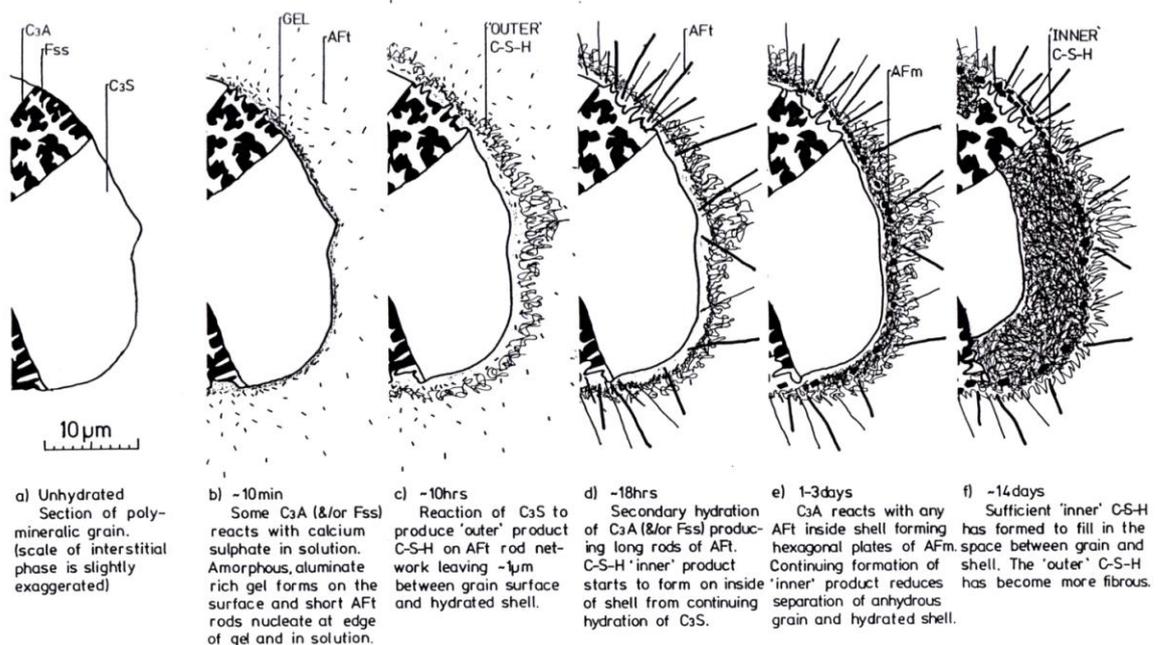


Abb. 13: Entwicklung der Gefügestruktur während der Hydratation von Portlandzement nach SCRIVENER (1984).

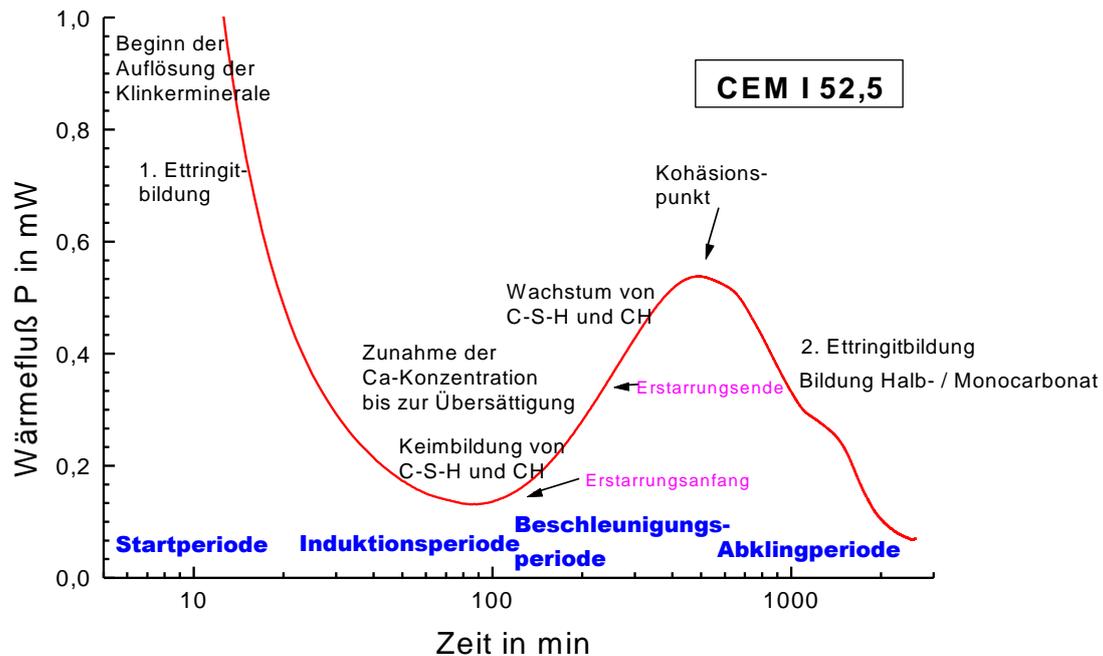


Abb. 14: Hydratation von Portlandzement, beschrieben anhand der Wärmeflusskalorimetrie nach WENDA (2008).

Einteilung der Reaktionsphasen anhand von Wärmeflussdiagrammen:

- **Startperiode (0 bis ca. 15 min Hydratationszeit):**
Die Zementkomponenten treten in Kontakt mit Wasser und Ionen aus den leicht löslichen Bestandteilen, hauptsächlich Gips, Halbhydrat, Arcanit und C_3A , gehen in Lösung. Es bildet sich eine kolloidale Schicht aus den freigesetzten Ionen, in der spontan die ersten Ettringitkeime gebildet werden. Dieser Vorgang findet bevorzugt auf oder an aluminatischen Klinkeroberflächen statt, die in kurzer Zeit von gedrungenen Ettringitkristallen (< 300 nm) bewachsen werden. Diese binden Wasser ein, bewirken jedoch keine Verzahnung des Gefüges. Gleichzeitig erfolgt die heterogene Keimbildung von C-S-H (GARRAULT et al. 2006, GARRAULT & NONAT 1999) oder die spontane Bildung eines metastabilen C-S-H-Precursors ("product B") auf C_3S und C_2S Oberflächen (BELLMANN et al. 2010). Im Wärmeflussdiagramm ergeben die Prozesse Auflösung, Keimbildung und Ettringitwachstum das erste und am stärksten ausgeprägte Maximum.
- **Induktionsperiode (bis 2...5 h):**
Auf aluminatischen Klinkeroberflächen Ausbildung eines dichten Ettringitrasens, der eine weitere Auflösung des C_3A und des C_4AF behindert. Ca^{2+} und SO_4^{2-} werden weiterhin in Ettringit oder in sekundär gebildetem Gips gebunden. Der C-S-H-Precursor bedeckt und blockiert die silicatischen Oberflächen. Die Auflösung aller Klinkerminerale verlangsamt sich und die Ca-Konzentration der Lösung steigt langsam bis zur 1,5- bis 2-fachen Übersättigung in Bezug auf $Ca(OH)_2$. Entsprechend der geringen Reaktionsumsätze ist nur eine niedrige Wärmetönung messbar und es treten durch die Bildung kleiner Gips-, Ettringit- und evtl. C-S-H-Mengen nur geringe Gefügeveränderungen auf.
- **Beschleunigungsperiode (bis 5...12 h):**
Mit dem einsetzenden Wachstum bereits vorhandener C-S-H-Keime, bzw. der heterogenen Keimbildung von "stabilem" C-S-H aus dem Precursor und der Bildung von Portlandit endet die Induktionsperiode. Die Ca-Konzentration in der

Porenlösung sinkt und die Auflösung der Klinkerminerale beschleunigt sich wieder. Portlanditkristalle wachsen in die Zwischenräume der Klinkerkörner und bilden plattige, pseudo-hexagonale Kristalle. C-S-H bildet sich bevorzugt um silicatische Klinkerkornoberflächen. Es umhüllt diese vollständig, bildet ein feinmaschiges bis faseriges Netz und wächst in die Porenlösung ("outer product"). Porenräume werden dadurch überbrückt und die Viskosität des Zementleimes steigt, bis durch die vollständige Überbrückung der Kornzwischenräume die Erstarrung erfolgt. Die Auflösung des C_3S sowie die Kristallisation von Portlandit und C-S-H-Phasen sind hauptverantwortlich für den Anstieg und das Maximum im Wärmefluss.

- Abklingperiode (bis ca. 72 h):

Die Bildung von Hydrathüllen behindert zunehmend die zur Auflösung der Klinkerkomponenten nötigen Transportvorgänge. Die Reaktionskinetik wird verlangsamt und der Wärmefluss erniedrigt sich. "Outer product" C-S-H wächst in verbleibende Porenräume und das Gefüge verdichtet sich. Zusätzlich findet eine Umsetzung der silicatischen Klinkeranteile statt, die von Hydratphasen vollkommen umschlossen sind. Es entsteht "inner product" C-S-H, das den Raum der Klinkerkörner einnimmt. Es unterscheidet sich morphologisch und in seinem C/S-Verhältnis vom "outer product".

In dieser Reaktionsphase treten teilweise weitere, sehr unterschiedlich ausgeprägte Nebenmaxima im Wärmefluss auf. Sie werden mit der weiteren Auflösung von Aluminat und Sulfatträgern und der damit einhergehenden erneuten Ettringitbildung sowie mit der Bildung von Monophasen nach dem vollständigen Verbrauch der Sulfatträger erklärt (HESSE 2009).

- Konstante / Stetige Periode (> ca. 72 h):

Das Ende der Abklingperiode wird keinem definierten Punkt im Wärmeflussdiagramm zugeordnet. Die Konstante Periode ist gekennzeichnet von einem asymptotischen Verlauf der Wärmeflusskurve gegen die Basislinie. Die diffusionsgesteuerte Hydratation der verbliebenen Klinkerbestandteile verläuft in dieser Phase zunehmend langsamer, kommt jedoch über Monate oder Jahre nicht zum Erliegen.

Sind puzzolanische Zuschlagstoffe im System enthalten, erfolgt in diesem Zeitraum die Umsetzung von reaktivem SiO_2 und $Ca(OH)_2$ zu C-S-H-Phasen.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Zemente und Zuschlagstoffe

3.1.1 Probenauswahl

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 20 Zemente 7 verschiedener mitteleuropäischer Hersteller bzw. Produktionsstandorte untersucht. Um einen möglichst hohen Praxisbezug der Untersuchungen sicherzustellen, wurden ausschließlich genormte Zemente ausgewählt; auf die Betrachtung von Modellsystemen wurde, mit Ausnahme des reinen Hüttensandmehls (Kap. 4.2.5) verzichtet. Die Probenauswahl enthält CEM I, CEM II und CEM III Zemente aller Festigkeitsklassen, die unterschiedliche chemische Zusammensetzung und Klinkermineralogie aufweisen.

3.1.2 Nomenklatur

Die Probenkennzeichnung setzt sich aus 3 Elementen zusammen, die eine Unterscheidung der Zemente nach Zementart, Festigkeitsklasse und Hersteller, bzw. Zementwerk erlaubt. In Tab. 7 sind die normativen Kennzeichnungen der Zemente aufgeführt.

Die Bezeichnungen sind wie folgt aufgebaut:

Nomenklaturschema:	[Zementsorte][Festigkeitsklasse]- [Hersteller/Produktionsstandort]- [fd. Nr. der Zemente des Herstellers]
Beispiel, PKZ3-C-6:	Portlandkompositzement 32,5 N/R- des Herstellers / Produktionsstandortes „C“- Zementsorte Nr. 6 des Herstellers / Produktionsstandortes
Abkürzungen:	PZ: Portlandzement (CEM I) PKZ: Portlandkompositzement (CEM II) HZ: Hochofenzement (CEM III)
	3: Festigkeitsklassen 32,5 N/R 4: Festigkeitsklassen 42,5 N/R 5: Festigkeitsklassen 52,5 N/R
	A, B, C, usw.: Herstellerkürzel

Die Hersteller bzw. Produktionsstandorte der einzelnen Zemente werden im Rahmen dieser Arbeit nicht veröffentlicht.

Tab. 7: Zuordnung der Proben zu Zementart und Festigkeitsklasse.

Abkürzung	Zementsorte	Abkürzung	Zementsorte (bzw. Zumahlstoff)
PZ3-A-1	CEM I 32,5 R	PZ5-C-4a	CEM I 52,5 R
PZ3-B-1	CEM I 32,5 R	PZ5-C-4b	CEM I 52,5 R
PZ3-C-1	CEM I 32,5 R	PZ5-D-1	CEM I 52,5 R
PZ3-C-2	CEM I 32,5 R	PZ5-E-4	CEM I 52,5 R
PZ3-E-1	CEM I 32,5 R	PZ5-F-1	CEM I 52,5 R
PZ4-A-2	CEM I 42,5 R	PKZ3-C-5	CEM II/B-P 32,5 N
PZ4-B-2	CEM I 42,5 R	PKZ3-C-6	CEM II/A-LL 32,5 R
PZ4-C-3a	CEM I 42,5 R	PKZ3-C-7	CEM II/A-S 32,5 R
PZ4-C-3c	CEM I 42,5 R	HZ-C-9	CEM III/B 32,5 N-LH/HS
PZ4-E-2	CEM I 42,5 R	T-C	Trassmehl
PZ4-E-3	CEM I 42,5 R	H-C	Hüttensandmehl

3.1.3 Probenvorbereitung und Lagerung

Alle Zemente wurden innerhalb des vom Hersteller empfohlenen Verarbeitungszeitraums untersucht. Die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien und die Hydratationsversuche erfolgten zeitnah.

Rückstellungen und Proben für Jahres- oder Zweijahres-Messungen wurden in Polyethylenfolie über Silicagel in luftdichten Behältnissen gelagert. Eine Hydratation und Carbonatisierung der Proben sollte somit verhindert werden.

Für die Hydratationsversuche wurden bei allen Untersuchungen vergleichbare Reaktionsbedingungen gewählt. Die Umgebungstemperatur während der Hydratation der Proben lag bei den Kryo-REM und kalorimetrischen Analysen zwischen 20°C und 22°C; bei den in-situ XRD Analysen zwischen 20°C und 24°C. Der w/z-Wert variierte zwischen 0,5 und 0,35 (Wärmeflusskalorimetrie *Einspritz-Methode* ausgenommen). Alle Zementleime wurden mit entionisiertem Wasser durch 1 min intensives händisches Verrühren mit einem Spatel angemischt. Die Probenmenge variierte zwischen 10 g und 20 g Feststoffeinwaage.

3.2 Methoden zur Charakterisierung der Zemente und Zumahlstoffe

3.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Ausgangsstoffe wurde mit dem Luftdurchlässigkeitsverfahren (Blaine-Methode) bestimmt. Die Methode ist gängige Praxis für Messungen von Zementen und Zumahlstoffen. Die DIN EN 196-6 regelt das Verfahren (Formel A-5).

Die Messungen wurden mit dem Gerät *ToniPERM* der Firma *Toni Technik* durchgeführt.

3.2.2 Korngrößenanalyse

Die Korngrößenanalyse ist neben der spezifischen Oberfläche ein wichtiger Bestandteil zur Charakterisierung der Feinheit und des Kornbandes der Ausgangsstoffe. Die Mahlfeinheit hat entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität, den Wasseranspruch und die Festigkeitsentwicklung der Zemente (LOCHER 2000).

Die Korngrößenverteilungen und die daraus hervorgehenden Kennwerte wurden mit dem Lasergranulometer *Cilas 1064* der Firma *Quantachrome* ermittelt. Alle Messun-

gen wurden im Nassdispergierungsverfahren durchgeführt und nach der Fraunhofer-Methode ausgewertet. Um ein Hydratisieren der Proben während der Messung zu vermeiden, wurde als Dispergiermedium Iso-Propanol p.a. (Merck) mit einem maximalen Wasseranteil von 0,1 % verwendet.

3.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Mittels XRF kann die chemische Zusammensetzung von Zementen und Zuschlagstoffen sehr genau ermittelt werden. Üblich ist eine Angabe der oxidischen Elementzusammensetzung (DENKER et al. 2008). Die Grundlagen des Analyseverfahrens werden von Brouwer (2003) beschrieben.

Für die Analysen wurden ausschließlich mit $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ erschmolzene Glastabletten (Probe/Flux = 1/8) verwendet. Der Glühverlust der Proben wurde bei 950°C ermittelt. Die Messungen wurden an einem sequenziellen Röntgenspektrometer *Philips X'Unique II* durchgeführt. Zur Herstellung der Glastabletten wurde ein Schmelzautomat der Firma *HD Electronics* eingesetzt.

Die Auswertung erfolgte mit der Software *PANalytical SuperQ 3* auf Basis zertifizierter Zementstandards.

3.2.4 Klinkerphasenberechnung

Aus der oxidischen Zusammensetzung von Zementen kann mit Hilfe der Klinkerphasenberechnung nach Bogue („Bogue-Rechnung“) bzw. der verbesserten Phasenberechnung nach Yamaguchi, Takagi und Harrison die mineralogische Klinkerzusammensetzung errechnet werden (TAYLOR 1990).

Die Berechnung der Phasengehalte erfolgte nach Formel 10. Der CaO-Gehalt muss vor der Berechnung hinsichtlich sonstiger Ca-haltiger Phasen korrigiert werden. Hierzu wurde der Anteil des in CaO_{frei} , CaSO_4 und CaCO_3 gebundenen Calciums vom XRF-Analysenwert abgezogen. Freikalk und Calcit wurden mittels Rietveld-Analyse bestimmt, CaSO_4 wurde stöchiometrisch aus dem SO_3 -Wert der XRF-Analyse errechnet. Die Berechnungen sind in dieser Form nur für Klinker und Zemente mit einem Tonerdemodul > 0,638 zulässig.

Aus den Massenverhältnissen der Oxide wurden außerdem der Silicatmodul (SM), der Tonerdemodul (TM) und der Kalkstandard III (KST III) berechnet (Formel A-1 bis Formel A-4).

Formel 9: Berechnung der Klinkerzusammensetzung nach Bogue (TAYLOR 1990).

$$C_3S = 4,0710 \cdot CaO - 7,6024 \cdot SiO_2 - 6,7187 \cdot Al_2O_3 - 1,429 \cdot Fe_2O_3$$

$$C_2S = -3,0710 \cdot CaO + 8,6024 \cdot SiO_2 + 5,0683 \cdot Al_2O_3 + 1,0785 \cdot Fe_2O_3$$

$$C_3A = 2,6504 \cdot Al_2O_3 - 1,6920 \cdot Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3,0432 \cdot Fe_2O_3$$

Formel 10: Modifizierte Bogue-Rechnung nach Yamaguchi, Takagi und Harrison (TAYLOR 1990).

$$C_3S = 4,5131 \cdot CaO - 8,5947 \cdot SiO_2 - 6,8987 \cdot Al_2O_3 - 1,5116 \cdot Fe_2O_3$$

$$C_2S = -3,6133 \cdot CaO + 10,0842 \cdot SiO_2 + 5,1743 \cdot Al_2O_3 + 1,0286 \cdot Fe_2O_3$$

$$C_3A = 0,1320 \cdot CaO - 0,3961 \cdot SiO_2 + 3,6483 \cdot Al_2O_3 - 3,9598 \cdot Fe_2O_3$$

$$C_4AF = -0,0482 \cdot CaO - 0,0084 \cdot SiO_2 - 0,8292 \cdot Al_2O_3 + 5,6298 \cdot Fe_2O_3$$

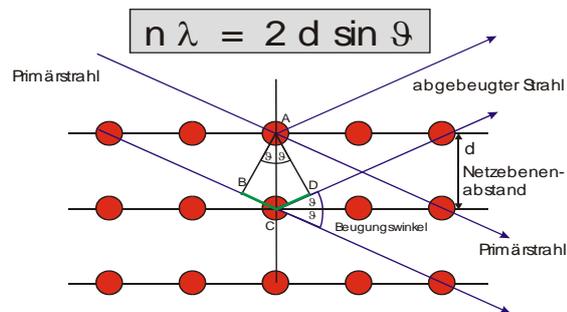
3.2.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenbeugung ist ein gängiges Verfahren zur Phasenanalyse von Klinkern, Zementen sowie erhärtetem Zementstein. Sie ermöglicht die Identifizierung des kristallinen Phasenbestandes. Die Diffraktometrie basiert auf der Beugungstheorie nach Bragg (Formel 11), die die Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Kristallen als Beugung an Netzebenen beschreibt.

Formel 11: Bragg'sche Gleichung mit Skizze zur Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen (entnommen WENDA 2008).

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

- n : Beugungsordnung
- λ : Wellenlänge (monochromatisch)
- d : Netzebenenabstand
- ϑ : Glanzwinkel



Als Strahlenquellen für Labordiffraktometer dienen in der Regel Röntgenröhren. Die Zusammensetzung des Anodenmaterials bestimmt die Wellenlänge(n) λ der erzeugten Strahlung. Für mineralogische Anwendungen ist Cu ein gängiges Anodenelement. Die Röntgenstrahlung kann mit unterschiedlichen primär- und sekundärseitigen Optiken (z.B. Divergenzblenden, Soller-Blenden, Monochromatoren, Filter) auf die Probe und zum Detektor geführt und fokussiert werden.

Der Primärstrahl durchdringt eine Vielzahl an Netzebenen der statistisch in der Probe verteilten und orientierten Kristalle. Sind die Beugungsbedingungen nach der Bragg'schen Gleichung erfüllt, entsteht ein abgebeugter Röntgenstrahl. Die Intensität der reflektierten Strahlung wird von einem Detektor registriert und in Abhängigkeit vom Beugungswinkel aufgezeichnet. Es entstehen Diffraktogramme, in denen die Signalintensität über dem Beugungswinkel 2ϑ bzw. dem Netzebenenabstand d aufgetragen wird. Die Auswertung erfolgt in der Regel durch einen Vergleich der Spektren mit einer Datenbank.

Details zur Röntgenpulverdiffraktometrie werden von ALLMANN (2003) und BRANDT & KINNEGING (2005) beschrieben.

Tab. 8: Messparameter für Pulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe.

Hersteller	PANalytical	Detektor	X'Cellerator
Gerät / Typ	X'Pert Pro MPD	Probe	Backloading / Probendreher
Geometrie	Reflexion / ϑ - ϑ (Bragg-Brent.)	Messbereich	$10^\circ - 70^\circ 2\vartheta$
Goniometerrad.	240 mm	Messzeit	10 / 20 s/Schritt
Strahlung	Cu ($K\alpha_1/K\alpha_2$, 1,54060/1,54443 Å)	Schrittweite	$0,017^\circ$
Röhrenleistung	45 kV / 40 mA	Blende	fest: $0,5^\circ$ (prim./sekund.)
Filter	Nickel	Soller	$0,04$ rad (prim./sekund.)

Alle diffraktometrischen Untersuchungen erfolgten an einem X'Pert Pro MPD der Firma PANalytical unter Verwendung von Cu $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Strahlung. Als Detektor diente ein moderner "Multiple Strip Detektor" (X'Cellerator), der hohe Zählraten und eine sehr gute Auflösung bei kurzen Messzeiten ermöglichte. Um Textureffekte zu vermeiden, wurden alle Präparate nach der "Backloading" Methode hergestellt. An den Pulverdiffraktogrammen wurden zunächst qualitative, dann quantitative Phasen-

analysen durchgeführt. Für die qualitativen Auswertungen wurde die Software *High Score Plus 2.2* der Firma *PANalytical* und die ICDD PDF-2 Datenbank (International Center for Diffraction Data; 2004) eingesetzt.

In Tab. 8 sind die wichtigen Parameter der pulverdiffraktometrischen Aufnahmen aufgelistet.

3.2.6 Rietveld-Analyse

Die Rietveld-Methode dient zur Auswertung und Interpretation von Neutronen- und Röntgenbeugungsdaten. Sie wurde von Rietveld ursprünglich als Verfahren zur Kristallstrukturanalyse und zur Strukturbestätigung durch die Verfeinerung kristallographischer Daten von Einzelphasen entwickelt. Erst durch die rasante Weiterentwicklung der Datenverarbeitungstechnik und neue Röntgendetektoren wird sie seit Mitte der 90-iger Jahre auch zur quantitativen Phasenanalyse komplizierter mehrphasiger Stoffgemische eingesetzt. Die Methode wurde in RIETVELD (1967 & 1969) veröffentlicht und im Jahr 1978 offiziell nach ihrem Erfinder benannt (RIETVELD 2009).

Tab. 9: Für die Rietveld-Analyse verwendete Strukturen aus der ICSD-Datenbank.

Zementphase	ICSD-Code	Mineralname	Autor	Kristall-system	Raumgruppe
Alit	64759	Hartrurite	Nishi et al.	monoklin	C 1 m 1
Belit	81096		Mumme et al.	monoklin	P 1 21/n 1
Aluminat _{cub}	1841		Mondal et al.	kubisch	P a -3
Aluminat _{ortho}	1880		Nishi et al.	orthorhomb.	P b c a
Aluminatferrit	9197	Brownmillerite	Colville et al.	orthorhomb.	I b m 2
Freikalk	75785	Lime	Huang et al.	kubisch	F m -3 m
Arcanit	2827	Arcanite	McGinnety	orthorhomb.	P n a m
Periclas	9863	Periclas	Sasaki et al.	kubisch	F m -3 m
Gips	27221	Gypsum	Pedersen et al.	monoklin	I 1 2/c 1
Halbhydrat	79528	Bassanite	Bezou et al.	monoklin	I 1 2 1
Anhydrit	16382	Anhydrite	Kirfel et al.	orthorhomb.	A m m a
Calcit	52151	Calcite	Pilati et al.	trig./rhombo.	R -3 c h
Portlandit	202228	Portlandite	Chaix-Puchery et al.	trig./rhombo.	P -3 m 1
Quarz	201354	Quartz low	Lager et al.	trig./rhombo.	P 31 2 1

Zahlreiche Autoren beschäftigen sich mit dem Einsatz und der Weiterentwicklung der Rietveld-Methode für Forschungs- und Produktionszwecke. U.a. beschreiben FÜLLMANN & WALENTA (2003), GÖTZ-NEUNHOEFFER & NEUBAUER (2006), HESSE et al. (2011), LE SAOUT et al. (2011), MEYER et al. (1998), MÖLLER (1998), NEUBAUER et al. (2006), NEUBAUER et al. (2010), SCHMEES et al. (2006), VAUPEL (2001) sowie WESTPHAL (2007) die Anwendung der Rietveld-Methode zur quantitativen Phasenanalyse von Zementen, Klinkern und Hydratphasen.

TAYLOR et al. (2000) berichten, dass die Auswahl der geeigneten Strukturen und die Berücksichtigung der Polymorphie von C_3S , C_2S und C_3A entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse haben.

Die Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und die Vergleichbarkeit mit anderen Untersuchungsmethoden wurde von ARJUNAN et al. (2003), DE LA TORRE & ARANDA (2003), FELDMAN et al. (2006), LE SAOUT et al. (2011), LEON-REINA et al. (2009) und PÖLLMANN & WINKLER et al. (2006) untersucht. Die Autoren kommen zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Eine eigenständige Fehlerbetrachtung der Rietveld-Analysen dieser Arbeit erscheint somit als notwendig (siehe Kap. 4.1.3.1).

Die quantitative Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode wurde an allen Portlandzementen durchgeführt. Die Zusammensetzung der Portlandkomposit- und Hochofenzemente ist den Rezepturen der Hersteller entsprechend angegeben.

Die Verfeinerungen erfolgten mit Hilfe der Software *High Score Plus 2.2* der Firma PANalytical an Pulverdiffraktogrammen (Kap. 3.2.5). Tab. 9 zeigt die für die Berechnungen verwendeten Strukturen aus der ICSD-Datenbank (Inorganic Cystal Structure Database).

Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde die entwickelte Verfeinerungsstrategie weitgehend unverändert auf alle Portlandzemente angewendet.

3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Aufgrund der herausragenden Bedeutung der REM-Technik für diese Arbeit werden im Folgenden wichtige Punkte bezüglich der Bildentstehung und Detektortechnologie zusammengefasst.

Einen detaillierten Einblick in die Technologie und Anwendungstechnik geben z.B. BLASCHKE (2000), SCHMIDT (1994) und SCHÜLLER (1968).

Beim REM werden die Wechselwirkungen, die beim Auftreffen von beschleunigten Elektronen auf Materie entstehen, genutzt und in ein visuelles Signal umgewandelt. Das REM-Bild ist ein Abbild der auf der Probenoberfläche stattfindenden Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und oberflächennaher Probenmaterie.

Zur Bilderzeugung wird der gebündelte Elektronenstrahl in einem Rasterschema über die Probe geführt. Von den Detektoren werden die dem jeweiligen Rasterpunkt zugeordneten Sekundärsignale aufgenommen und der Signalintensität entsprechend in verschiedene Graustufen über das Verstärkersystem auf dem Bildschirm ausgegeben (SCHMIDT 1994).

Die wesentlichen Sekundärsignale, die zur Bilderzeugung im REM genutzt werden, sind Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (RE).

Im Allgemeinen benötigt man für REM-Untersuchungen elektrisch leitfähige Proben. Elektrisch nicht leitende Proben müssen mit leitfähigen Beschichtungen versehen werden, um die Elektronen des Primärstrahls abzuführen und Aufladungen auf der Probenoberfläche zu vermeiden. Dies geschieht in der Regel durch Sputtern oder Bedampfen der Probenoberfläche mit C, Pt, Au, Au/Pd, Cr oder W.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop *Gemini 1530VP* der Firma LEO (heute Zeiss SMT) durchgeführt. Neben Kryo-REM wurde auch herkömmliche REM-Technik zur Untersuchung der Ausgangsstoffe und Hydratationsprodukte eingesetzt. Die Auflösungsgrenze des Gerätes liegt bei 2,5 nm. Zur Aufnahme der Sekundärsignale standen drei verschiedene Detektortypen zur Verfügung.

Sekundärelektronendetektor (SE-Detektor):

Der SE-Detektor registriert Sekundärelektronen erster, zweiter und höherer Ordnung (SE1, SE2, ...). SE1 entstehen durch unelastische Streuung von Primärelektronen (PE) wenn diese bei der Wechselwirkung mit Hüllenelektronen oder mit Atomkernen der Probenmaterie einen Teil ihrer Energie abgeben. In der Regel entstehen bei diesem Prozess „langsame“, d.h. niederenergetische Elektronen mit einem Energieinhalt von maximal 50 eV, die aus einer Schicht von 5-50 nm Tiefe aus der Proben-

oberfläche austreten können. SE höherer Ordnung entstehen durch Rückstreuungselektronen (RE), die unelastisch gestreut werden. Diese Elektronen können ebenfalls nur aus 5-50nm Tiefe austreten, allerdings kann der Austrittsort weit entfernt vom PE-Strahl liegen. Die niederenergetischen SE werden durch eine Saugspannung zum Detektor beschleunigt und dort registriert. Die Kontrastbildung des SE-Detektors erfolgt im Wesentlichen durch Topographie- und Materialkontrast.

(Kurzbezeichnung in Bildleiste der REM-Aufnahmen: Signal A = MPSE)

Rückstreuungselektronendetektor (RE-Detektor):

RE entstehen durch elastische Streuung von PE, die durch positiv geladene Atomkerne der Probenmaterie so abgelenkt werden, dass sie ihre Bewegungsrichtung ändern, dabei aber keine Energie verlieren. Durch Einfach- oder Mehrfachstreuung in großen Winkeln können RE die Probe auch weit entfernt vom Auftreffort des Primärstrahls wieder verlassen. Die Austrittstiefen liegen je nach Beschleunigungsspannung (Energieinhalt) der PE und Beschaffenheit der Probe zwischen 0,05 und 6µm. RE-Aufnahmen zeigen fast ausschließlich Materialkontrast und bilden damit Unterschiede in Ordnungszahl und Dichte der Probe ab.

(Kurzbezeichnung in Bildleiste der REM-Aufnahmen: Signal A = QBSD)

In-Lens Detektor:

Der In-Lens Detektor registriert nur SE1. Dadurch wird der effektive Wechselwirkungsbereich von Primärstrahl und Probenmaterie stark eingeschränkt, was Vergrößerungen bis in den Nanometerbereich ermöglicht. Die Aufnahmen zeigen fast ausschließlich Topographiekontrast.

(Kurzbezeichnung in Bildleiste der REM-Aufnahmen: Signal A = In-Lens)

Eine Besonderheit des Gerätes stellt der *VP-Modus* (*variable pressure*) dar. Mit dieser Einrichtung ist es möglich, elektrisch nicht leitende Proben ohne vorherige Beschichtung mit leitfähigen Materialien im REM zu untersuchen. Ein spezielles Vakuumpumpen-System erlaubt es, während der Untersuchung geringe N₂-Gasdrücke (0,01 bis 1,0 mbar) in der Probenkammer einzustellen, die ein Aufladen der Probenoberfläche verhindern. Der VP-Modus ist außerdem ein wichtiger Bestandteil der Kryo-Präparationstechnik (siehe Kap. 3.3.4).

3.2.8 Elektronenstrahlmikroanalyse (EDX-Analyse)

Beim Beschuss von Materie mit Elektronen wird neben Sekundär- und Rückstreuungselektronen auch charakteristische Röntgenstrahlung mit diskretem Energieinhalt emittiert. Jedes chemische Element emittiert ein spezifisches Spektrum an Energieniveaus, das durch den Schalenaufbau des Atoms bestimmt wird.

Die EDX-Analyse nutzt diesen Effekt zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse von Materialien durch Beschuss mit Elektronenstrahlen. EDX-Analysesysteme sind oft an Elektronenmikroskope gekoppelt, um visuelle und chemische Information zu kombinieren.

Man hat also mit der EDX-Analyse die Möglichkeit, REM-Bildern, Bildausschnitten oder Bildpunkten Elementverteilungen zuzuordnen. Speziell bei Analysen von sehr kleinen Bildausschnitten oder Bildpunkten muss jedoch der Wechselwirkungsbereich des Elektronenstrahls beachtet werden. Man erhält oftmals Umgebungs- und Hintergrundinformationen, die eine sorgfältige und vorsichtige Interpretation bedingen (FYLAK 2004). Um zuverlässige quantitative Auswertung mit kleinem Fehler zu erhalten muss stets auf die Einhaltung der optimalen Messparameter geachtet werden.

Grundlagen der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA, EDX-Analyse) werden von HANTSCH (1994), KREFTING (1994) und PAVICEVIC (2000) beschrieben.

Die EDX-Untersuchungen wurden mit einem an das REM *Gemini 1530VP* gekoppelten *EDAX Phoenix* System mit der Software *Genesis* durchgeführt.

3.3 Methoden zur Untersuchung der Zementhydratation

3.3.1 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie

Die Isotherme Wärmeflusskalorimetrie ist eine etablierte Methode zur Untersuchung der Hydratationskinetik von Zementen und Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten. GÖTZ-NEUNHOEFFER (2006), KUZEL (1984), MEYER (1992), PÖLLMANN & KUZEL (1993), PÖLLMANN et al. (1991), SCHMITT (2005), SCHMITT et al. (2003), WADSÖ (2003a/b) und WADSÖ & MARKOVA (2000) beschreiben Aufbau, Einsatzmöglichkeiten und Weiterentwicklung verschiedener Messsysteme.

Die Freisetzung der Hydratationswärme erfolgt unter isothermen Bedingungen. Die Wärme wird fortlaufend in definierter Weise abgeführt, der abfließende Wärmestrom wird gemessen und registriert.

Der Wärmefluss (dQ) wird in mW/g (bezogen auf die Feststoffeinwage) über die Reaktionszeit dargestellt. Die Wärmemenge (Q) wird durch die Fläche unter der Wärmeflusskurve abgebildet und in J/g angegeben.

Die Probenmengen sind auf wenige Gramm begrenzt um die isothermen Bedingungen einzuhalten. Die Messungen werden daher im Allgemeinen an Zementleimen durchgeführt.

Die Wärmeflusskalorimetrie erlaubt die Bestimmung der Hydratationswärme (Formel 12) zu beliebigen Reaktionszeiten und ermöglicht die Untersuchung des Hydratationsverlaufs von Zementen und dessen Beeinflussung durch verschiedene Parameter oder Zusätze (LOCHER 2000).

Formel 12: Berechnung der Wärmemenge (KUZEL 1984).

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} K(T) \Delta T(t) \cdot dt$$

mit

Q :	Wärmemenge [J]	K :	Kalibrierfaktor [mW/mV]
t :	Zeit [s]	T :	Temperatur [K]

3.3.1.1 Gerätschaften und Messtechnik

Im Rahmen der Arbeit kam ein durch PÖLLMANN (1991) weiterentwickeltes Wärmeflusskalorimeter nach KUZEL (1984) mit drei Messzellen und einer Referenzzelle zum Einsatz („Kuzel-Kalorimeter“). Die Datenerfassung erfolgte mit einem Digitalmultimeter der Firma *Keithley* (Modell 2000) mit IEEE-Bus Anschluss. Zur Steuerung des Messgerätes und zur Auswertung der Daten wurden die Softwaremodule *OMI* und *sep* der Firma *Mesicon* verwendet.

Das Messsystem (Cu-Tiegel mit Probe) ist über definierte Wärmeleitstrecken mit der Umgebung verbunden. Erfolgt in der Probe eine Reaktion, bei der Wärme freigesetzt oder verbraucht wird, ergibt sich zwischen Messtiegel und Umgebung eine Temperaturdifferenz. Die Wärmedifferenz wird über die Wärmeleitstrecke ausgeglichen und

es entsteht ein Wärmefluss über einen Bi-Te Wärmeleitwiderstand unterhalb des Tiegels, bis sich wieder isotherme Verhältnisse eingestellt haben. Der Wärmeleitwiderstand dient gleichzeitig als Thermoelement. Die Temperaturdifferenz zwischen Mess- und Referenzsystem wird als Thermospannung an das Messgerät weitergeleitet. Die Messzellen sind zur Umgebung sehr gut isoliert.



Abb. 15: Messzellen des Wärmeflusskalorimeters, bestückt mit Cu-Tiegeln für die *Einspritz-Methode*.

Drei Proben können gleichzeitig gemessen werden; der vierte Tiegel fungiert als Referenz. Die Thermospannungen werden vom Messinstrument alle 30 s abgegriffen und über das Mess-Interface in einem PC gespeichert.

Direkt gemessen werden Spannungen im Bereich von mV oder μV . Um aus diesen Werten den Wärmefluss (mW/g) errechnen zu können, benötigt man Kalibrierfaktoren (Formel 13). Die 3 Messkanäle müssen jeweils separat kalibriert werden. Der Referenzkanal bleibt von diesem Vorgang unberührt. Zur Bestimmung der Kalibrierfaktoren wird ein $10\text{ k}\Omega$ Präzisionswiderstand eingesetzt, der exakt auf der jeweiligen Messzelle platziert wird und dessen Leistung unter Berücksichtigung des Stromflusses sehr genau berechnet werden kann.

Formel 13: Berechnung des Kalibrierfaktors.

$$K = \frac{R \cdot I^2}{U_{\max} - U_0}$$

mit

K :	Kalibrierfaktor [mW/mV]	U_0 :	Basislinie Thermoelement [mV]
R :	Widerstand [$\text{k}\Omega$]	U_{\max} :	max. Spannungswert Thermoelement [mV]
I :	Strom durch Widerstand [mA]		

Alle im Ergebnis- und Diskussionsteil aufgeführten Resultate sind Mittelwerte bzw. Mittelwertkurven aus Dreifach-Bestimmungen. Die Messungen wurden in Kupfer-Tiegeln durchgeführt. Die Messzeit betrug bei allen Zementen 3 Tage.

3.3.1.2 Präparationsvarianten

Die Probenpräparation hat entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse von kalorimetrischen Untersuchungen an Zementen. Von GÖTZ-NEUNHOEFFER (2006), MEYER (1992) und SCHMITT (2005) werden zwei Präparationsvarianten grundsätzlich unterschieden und diskutiert.

- Einspritzen des Anmachwassers in den Tiegel (*Einspritz-Methode*):
Der Feststoff wird in die Reaktionstiegel eingewogen und diese in das Kalorimeter eingesetzt. Nach einer Ruhephase (ca. 6-12 h, je nach Kalorimeter Typ) befindet sich das Gerät im thermischen Gleichgewicht. Zum Start der Messung wird eine

dem w/z-Wert entsprechende Wassermenge in die Tiegel eingespritzt. Der Wärmefluss kann ab der Wasserzugabe aufgezeichnet werden. Bei modernen Systemen ist zusätzlich eine Homogenisierung der Probe möglich.

- Externes Anmischen der Probe (*Externes Anmischen*): Zement und Wasser werden außerhalb der Tiegel vermischt, der Zementleim anschließend in die Tiegel eingewogen und diese in das Kalorimeter eingebaut. Die Messung kann erst nach einer systemabhängigen Präparationszeit (ca. 2 min bis 8 min) beginnen. Der eingebrachte Fehler durch Umgebungseinflüsse ist offensichtlich größer als bei der *Einspritz-Methode*. Es kann allerdings ein niedrigerer und damit realistischerer w/z-Wert eingestellt werden.

Messungen nach der *Einspritz-Methode* wurden bei allen Versuchen mit w/z = 1,0 durchgeführt, das *Externe Anmischen* erfolgte immer mit w/z = 0,5.

3.3.1.3 Referenzmessungen

Der Präparationseinfluss wird durch Referenzmessungen mit einem inerten Material untersucht. Zum Einsatz kam das Quarzmehl *Sikron SF500* (*Quarzwerke GmbH*).

Wie in Abb. 16 zu erkennen ist, klingt der Präparationseinfluss bei den Referenzmessungen rasch ab. Bei der *Einspritz-Methode* erreichen alle Referenzmessungen im Bereich zwischen 8 min und 15 min einen Messwert, der unter 1 ‰ des Maximalwertes der Messung - und damit nahe Null - liegt. Beim Externen Anmischen wird die 1 ‰ Grenze zwischen 7 min und 29 min Messzeit unterschritten.

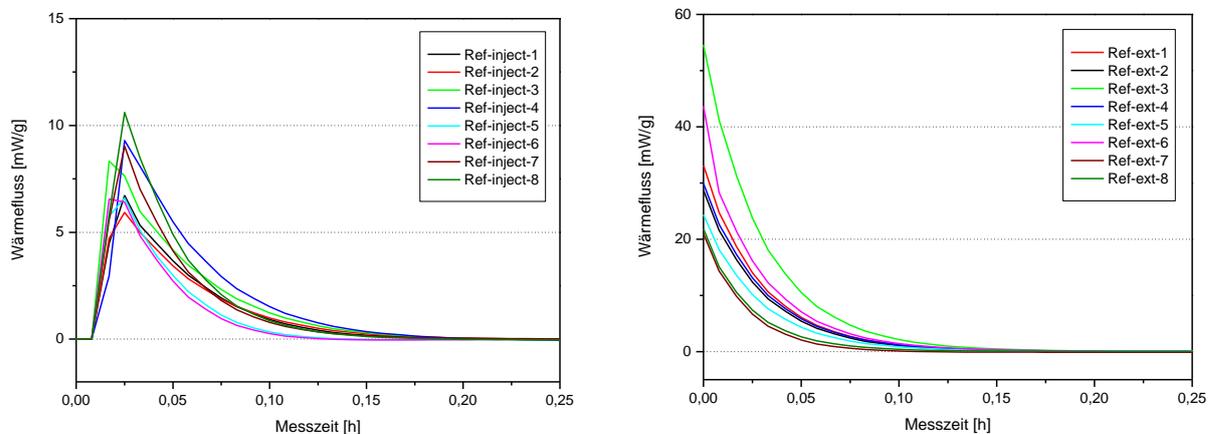


Abb. 16: Kalorigramme von Referenzmessungen mit inertem Quarzmehl mit der *Einspritz-Methode* (links; Wasser/Quarz = 1) dem *Externen Anmischen* (rechts; Wasser/Quarz = 0,5).

Die Präparationseffekte sind auch beim *Externen Anmischen* beherrschbar und klingen in akzeptablen Zeitabständen ab. Der Einfluss auf Hydratationswärmestimmungen bei Zementen nach 3 Tagen beträgt 1 bis 2 %.

Die *Einspritz-Methode* liefert im Mittel einen Einfluss von 1,2 J/g, das *Externe Anmischen* von 3,3 J/g (Tab. 10). Ein Teil dieser Wärmemengen ist nicht der Präparation sondern der ebenfalls frei werdenden Benetzungswärme zuzuschreiben, die beim Benetzen der Proben- und Tiegeloberfläche mit Wasser entsteht.

Aufgrund der präparationstechnischen Einflüsse und Schwankungen ist es nicht sinnvoll, die berechneten Wärmemengen auf Nachkommastellen genau anzugeben. Die Wärmemengen werden auf ganze Zahlen gerundet.

Tab. 10: Wärmemengen der Referenzmessungen von 0 h bis 0,5 h ($Q_{0,5h}$).

Messung (<i>Einspritz-Methode</i>)	$Q_{0,5h}$ [J/g]	Messung (<i>Externes Anmischen</i>)	$Q_{0,5h}$ [J/g]
Ref-inject-1	1,16	Ref-ext-1	3,59
Ref-inject-2	1,11	Ref-ext-2	3,02
Ref-inject-3	1,41	Ref-ext-3	6,03
Ref-inject-4	1,57	Ref-ext-4	3,19
Ref-inject-5	0,93	Ref-ext-5	2,65
Ref-inject-6	0,89	Ref-ext-6	4,20
Ref-inject-7	1,33	Ref-ext-7	1,47
Ref-inject-8	1,46	Ref-ext-8	1,89
Mittelwert	1,23	Mittelwert	3,26
Standardabw.	0,25	Standardabw.	1,42

3.3.1.4 Reproduzierbarkeit

Die *Einspritz-Methode* liefert weniger stabile Wiederholungsmessungen als das *Externe Anmischen*. Eine bessere Reproduzierbarkeit wird mit dem *Externen Anmischen* erzielt (Abb. 17).

Die maximale Abweichung der Wärmemenge (Q_{3d}) der 3 Einzelmessungen beträgt bei der *Einspritz-Methode* 5,2 % für PZ5-C-4b und 4,8 % für PZ5-F-1 (bezogen auf den höchsten Q_{3d} -Wert). Beim *Externen Anmischen* beträgt die Abweichung dagegen nur 1,8 % und 1,1 %.

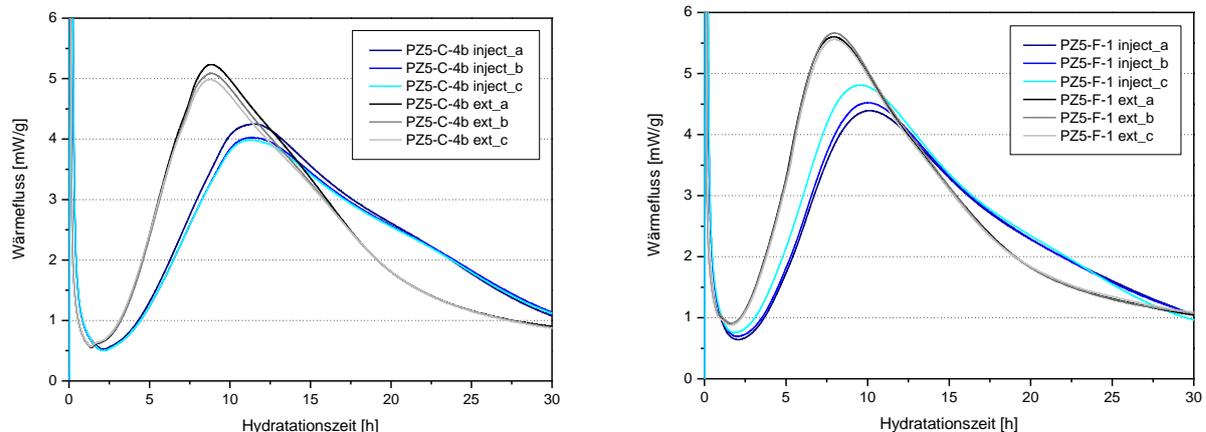


Abb. 17: Kalorigramme der Einzelmessungen von PZ5-C-4b (links) und PZ5-F-1 (rechts) aus denen sich die Mittelwertkurven zusammensetzen. Jeweils 3 Messungen mit *Einspritz-Methode* (*inject*) und *Externem Anmischen* (*ext*).

Aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit und des niedrigeren und somit praxisnäheren w/z -Wertes wurde das *Externe Anmischen* als Standardmethode ausgewählt.

3.3.2 In-situ Röntgendiffraktometrie

Die Untersuchung der Phasenentwicklung während der Zementhydratation mit Beugungsmethoden ist Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Sowohl Röntgen- als auch Synchrotron- und Neutronenstrahlung werden in Kombination mit verschiedenen Mess- und Präparationstechniken und mit unterschiedlichem apparativem Aufwand eingesetzt.

Mit *in-situ* (lat.: am Ursprungsort, an Ort und Stelle) werden in den Naturwissenschaften Untersuchungen von Prozessen oder Reaktionen in ihrer natürlichen Umgebung bezeichnet. Bezogen auf die Zementhydratation bedeutet *in-situ* die Untersuchung von hydratisierendem Zement bei realitätsnahen Umgebungsbedingungen (z.B. Temperatur, w/z-Wert) ohne Abstoppen oder Beeinflussen der Reaktion.

MEYER et al. (1993) berichten ausführlich über Beugungsexperimente mit Bragg-Brentano-Diffraktometern und Guinier-Kameras. Das frühe Hydratationsverhalten von Portlandzementen wird von KUZEL (1996) mit der Guinier-Methode und einer Folien-Präparation untersucht und beschrieben.

Versuche mit Synchrotron-Strahlung wurden von BARNES (1991) und MUHAMAD et al. (1993) durchgeführt. CLARK & BARNES (1995) geben einen direkten Vergleich von Labor- (Röntgen), Synchrotron- und Neutronenexperimenten, wobei Röntgen- und Synchrotron-Untersuchungen vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Hydratationskinetik erbrachten. CASTELLOTE (2002) et al. arbeiteten mit Neutronen, um ein möglichst großes Probenvolumen zu durchstrahlen.

In-situ Untersuchungen zur quantitativen Auswertung mittels Rietveld-Methode werden ebenfalls mit unterschiedlichen Messsystemen und Präparationstechniken vorgenommen. SCRIVENER et al. (2004) setzen für die Analysen schnelle Röntgendetektoren und eine Temperatur/Feuchte-Kammer ein. HESSE (2009), NEUBAUER et al. (2004a/b & 2006) und SCHMITT (2005) arbeiten mit Probenträgern, die ein Abdecken der Probe mit speziellen Folien erlauben. Dagegen bevorzugen STARK et al. (2006) ein Abstoppen der Reaktion mit anschließender Pulverpräparation. MERLINI et al. (2007) setzten Transmissionstechnik mit Synchrotronstrahlung und Glaskapillar-Probenträger ein.

Zu beachten ist, dass in-situ XRD Messungen im komplexen System der Zementhydratation mit grundlegenden Problemen wie Reflexüberlagerungen, Mischkristallbildungen, bevorzugten Kristallorientierungen und über die Reaktionszeit variierenden amorphen Bestandteilen verbunden sind, die zu artefaktbehafteten oder mehrdeutigen Ergebnissen führen können. Eine Kombination der Methode mit anderen Analyseverfahren hilft solche Fehlerquellen zu erkennen und falsche Interpretationen zu vermeiden (PÖLLMANN 2006).

3.3.2.1 Gerätschaften und Messtechnik

Die in-situ XRD Untersuchungen wurden wie die Pulvermessungen an einem *X'Pert Pro MPD* der Firma *PANalytical* durchgeführt. Der Aufbau und die Messparameter sind in Abb. 18 und Tab. 11 (Reflexion), sowie in Abb. 19 und Tab. 12 (Transmission) dargestellt.

Aufbauend auf Ergebnissen aus FYLAK (2004 & 2007) und FYLAK et al. (2005 & 2007) wurden der Messaufbau und die Präparationstechnik in Vorversuchen optimiert. Alle im Ergebnisteil dargestellten Resultate wurden mit Reflexions-Geometrie erzeugt. Ergänzend wurden erstmalig Versuche mit einer neuen Transmissions-Geometrie für Labor-Diffraktometer durchgeführt; Vor- und Nachteile werden diskutiert (Kap.5.1.3).

Reflexions-Geometrie (Bragg-Brentano):

Die Präparation erfolgte mit Probenträgern für flüssige und pastöse Proben. Der Zementleim wurde direkt nach dem Anrühren in den Probenträger eingebracht, mit einer Klinge ebenflächig abgezogen, mit Folie abgedeckt und luftdicht verschlossen. Die Analysen konnten somit 5 min nach der Wasserzugabe gestartet werden. Alle Proben wurden von 5 min bis mindestens 3 d Hydratationszeit in einer Taktung von

30 min gemessen. Mit Hilfe eines automatischen Probenwechslers konnten 4 Zemente parallel analysiert und die Proben zwischen den Messungen aus dem Röntgenstrahl gefahren werden. Ein mehrstündiges oder sogar mehrtägiges Verweilen der Probe im Strahl hätte eine Erhöhung der Probentemperatur zur Folge. Dies wirkt sich negativ auf die Realitätsnähe der Untersuchung aus und sollte in jedem Fall vermieden werden.

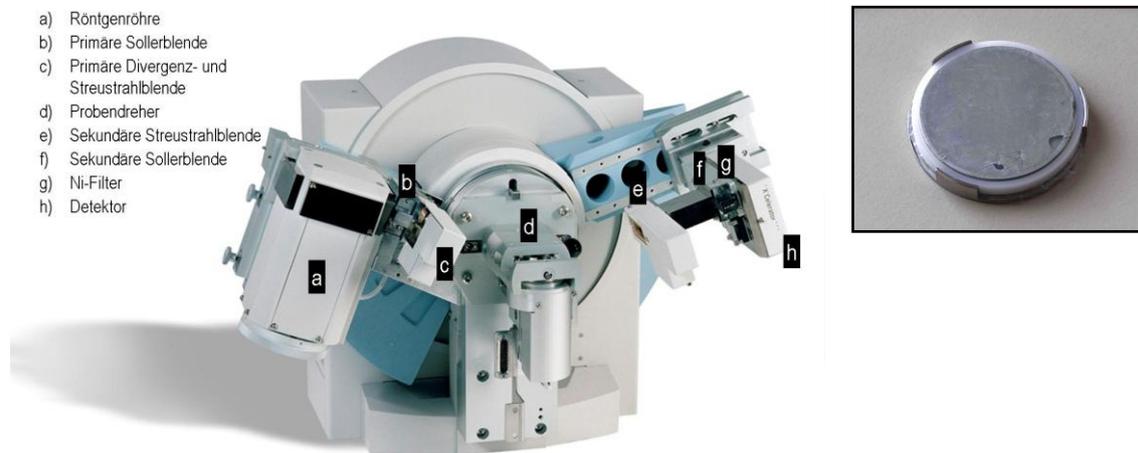


Abb. 18: Aufbau der Reflexions-Geometrie für in-situ XRD Untersuchungen mit Probenträger (PANalytical B.V., modifiziert).

Die Folienauswahl ist ein wichtiger Faktor bei der Präparationstechnik von in-situ XRD-Proben. Die Folie muss zum Einen reißfest und diffusionsdicht gegen H_2O und CO_2 , zum Anderen aber auch möglichst dünn und röntgenamorph sein. In Vorversuchen erwiesen sich Polyimid (*Kapton*, $7,5 \mu m$) und Polyethylenterephthalat (*Mylar*, $7 \mu m$) als geeignete Materialien. Kapton-Folie wird auch von HESSE (2009) als geeignetes Material mit gutem CO_2 -Diffusionswiderstand beschrieben. Des Weiteren wurden verschiedene Polyethylen-, Polypropylen- und Polystyrol-Folien untersucht, die sich als weniger geeignet erwiesen (Abb. 133). Alle Hydratationsmessungen wurden sowohl mit Kapton-, als auch mit Mylar-Folie durchgeführt.

Die Konsistenz des Zementleimes hat entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse. Es sollte ein möglichst porenfreies Einfließen in den Probenträger gewährleistet sein. Gleichzeitig muss aber ein nachträgliches Sedimentieren verhindert werden, da sich sonst ein Wasserfilm zwischen Zementleim und Folie ausbilden kann. Deshalb wurden die Zemente entsprechend ihrem Wasserbedarf mit zwei unterschiedlichen w/z-Werten angemischt: CEM I 52,5 mit w/z 0,40; CEM I/II/III 42,5/32,5 mit w/z 0,35.

Tab. 11: Messparameter für in-situ XRD Untersuchungen in Reflexions-Geometrie.

Hersteller	PANalytical	Detektor	X'Ceerator
Gerät / Typ	X'Pert Pro MPD	Probe	Folienprp. / Probendreher / Anti-Streustrahlmesser
Geometrie	Reflexion / θ - θ (Bragg-Brent.)	Messbereich	$5^\circ - 45^\circ 2\theta$
Goniometerrad.	240 mm	Messzeit	10 und 20 s/Schritt
Strahlung	Cu ($K\alpha_1/K\alpha_2$, 1,54060/1,54443 Å)	Schrittweite	$0,017^\circ$
Röhrenleistung	45 kV / 40 mA	Blende	fest: $0,5^\circ$ (prim./sekund.)
Filter	Nickel	Soller	$0,04$ rad (prim./sekund.)

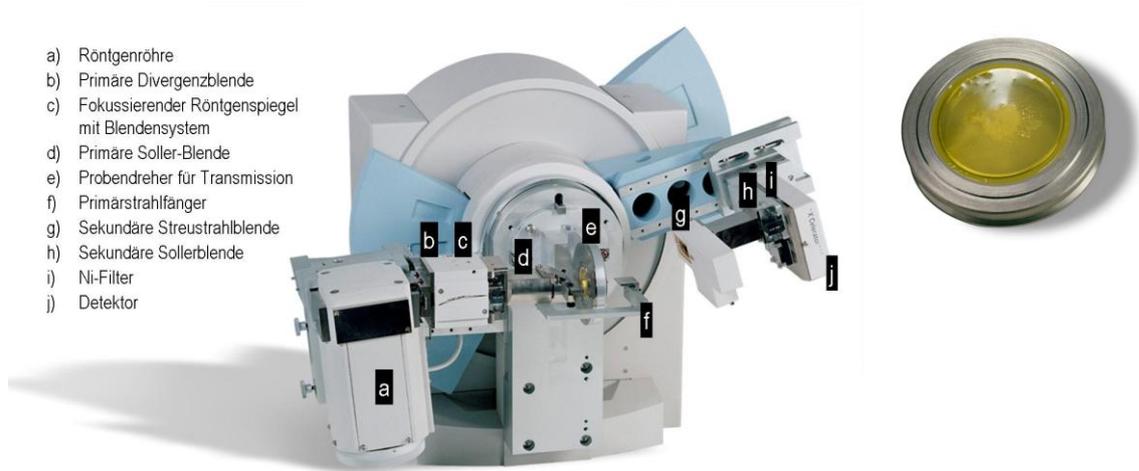
Transmissions-Geometrie:

Abb. 19: Aufbau der Transmissions-Geometrie für in-situ XRD Untersuchungen mit Probenträger (PANalytical B.V., modifiziert).

Komplementär zu den Experimenten in Reflexion wurden Hydratations-Messungen mit Durchstrahltechnik durchgeführt. Herkömmliche Transmissions-Aufbauten an Labordiffraktometern arbeiten mit Parallelstrahlung und Proportional- bzw. Szintillationszählern. Sie benötigen damit im Vergleich zur Bragg-Brentano-Technik mit Multistreifendetektoren lange Messzeiten von einer bis zu mehreren Stunden für ein Diffraktogramm über den relevanten Winkelbereich. Kurz getaktete in-situ Messungen sind damit nicht möglich.

Deshalb wurde eine neuartige Transmissions-Geometrie mit fokussierendem Röntgenspiegel und Multistreifendetektor eingesetzt, die ähnlich kurze Messzeiten wie die Bragg-Brentano-Geometrie ermöglicht. Der divergente Röntgenstrahl wird durch einen elliptischen Röntgenspiegel gebündelt und auf den Detektorkreis fokussiert. Die Probe wird vom Röntgenstrahl durchdrungen; somit werden Effekte der Probenoberfläche und der Vorzugsorientierung von Hydratphasen minimiert. Um direkt vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, muss das durchstrahlte Probenvolumen bei allen Proben konstant gehalten werden (FYLAk et al. 2007).

Der Zementleim wird gleichmäßig zwischen zwei Folien verteilt, die mit Hilfe eines speziellen Probenträgers gespannt und luftdicht verschlossen werden. Der Träger wird in den Probendreher, der senkrecht zum Strahlengang rotiert, eingespannt. Die Präparation von Pulverproben erfolgt auf die gleiche Weise.

Tab. 12: Messparameter für in-situ XRD Untersuchungen in Transmissions-Geometrie.

Hersteller	PANalytical	Detektor	X'Cellerator
Gerät / Typ	X'Pert Pro MPD	Probe	Folienpräp. / Probendreher
Geometrie	Transmission / 2 θ Betrieb	Messbereich	3° - 50° und 7° - 13° 2 θ
Goniometerrad.	240 mm	Messzeit	43 s/Schritt
Strahlung	Cu ($K\alpha_1/K\alpha_2$, 1,54060/1,54443 Å)	Schrittweite	0,017°
Röhrenleistung	45 kV / 40 mA	Optik	fokussierender Röntgensp., 2° Anti-Streustrahlblende
Filter	Nickel	Soller	0,04 rad (prim./sekund.)

Alternativ kann ein Goniometerkopf mit Kapillar-Probenträger, der um seine Längsachse (θ -Achse) rotiert, für die Transmissions-Technik verwendet werden. Um kurze Messzeiten und eine gute Auflösung zu erzielen, darf die Kapillare allerdings einen Durchmesser von 0,3 mm bis 0,5 mm nicht überschreiten. Das Einbringen von

Zementleimen in solche Kapillaren ist meist mit mechanischen Problemen verbunden. Beim Befüllen kann es zur Separation zwischen Wasser mit Feinstbestandteilen und größeren Zementpartikeln kommen (FYLAK 2007).

3.3.2.2 Nachweisgrenzen für AFm-Phasen

Nachdem in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung eine Bildung von CO₂-haltigen AFm-Phasen erwartet werden kann (KUZEL 1996, LOTHENBACH et al. 2008, MATSCHEI 2007, MATSCHEI et al. 2007, PÖLLMANN 2006) wurden Messungen zur Abschätzung der Nachweisgrenze für AFm durchgeführt. Abb. 20 zeigt in-situ XRD Messungen von Zementleimen, die mit unterschiedlichen Mengen an reinem Halbcarbonat (Abb. A-3) versetzt wurden.

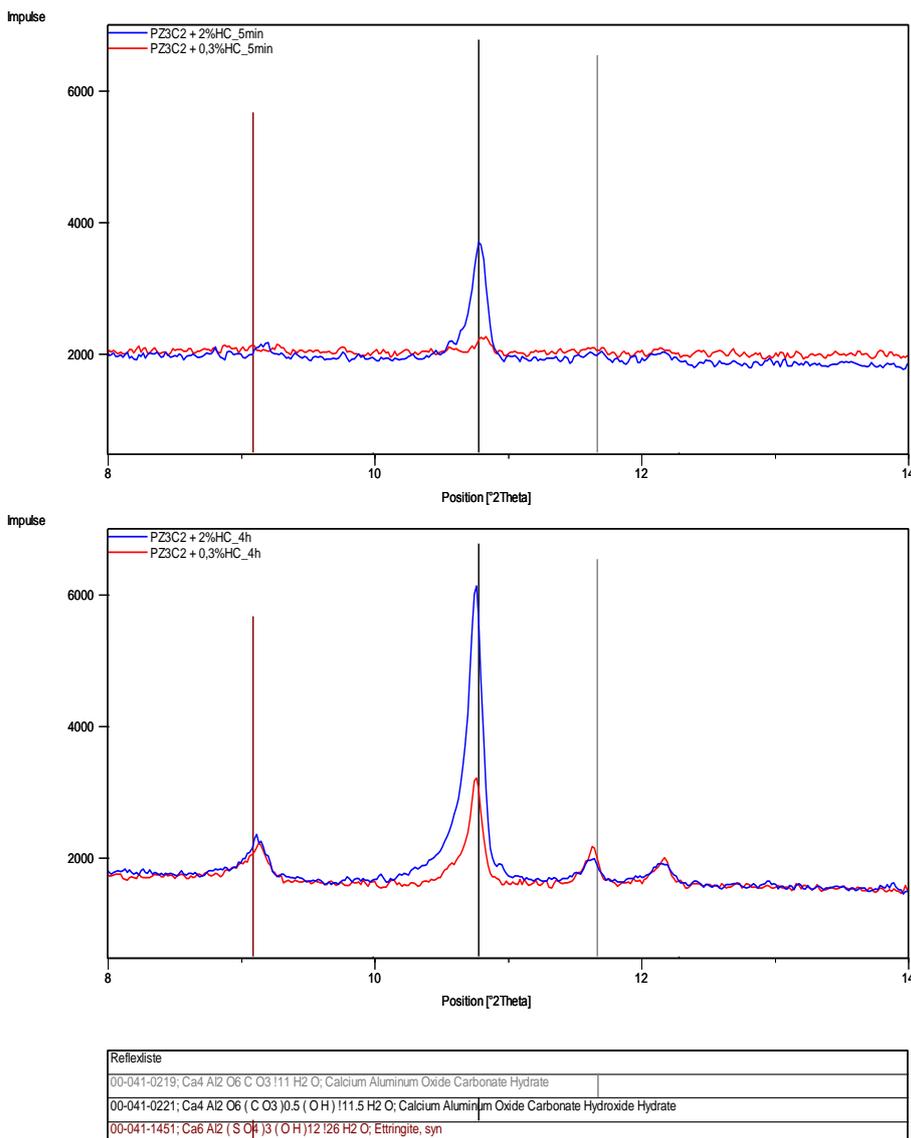


Abb. 20: Diffraktogramme (Reflexion) der Zementleime PZ3-C-2 + 2 % Halbcarbonat und PZ3-C-2 + 0,3 % Halbcarbonat, 5 min und 4 h nach dem Anmischen; Referenzkarten der ICDD-Datenbank.

Bereits ab einer Konzentration von 0,3 % Halbcarbonat im Zementleim (bez. auf Feststoffgehalt) ist eine Detektion der Phase mit der Reflexions-Geometrie möglich. Bei geringeren Mengen sind die Reflexe nicht nachweisbar.

Außerdem ist zwischen 5 min und 4 h Hydratationszeit eine deutliche Zunahme der Halbcarbonatmenge zu beobachten, was auf eine „Impfwirkung“ des zugegebenen Halbcarbonats hindeutet.

3.3.2.3 Artefakte

Als *Artefakte* (artefakt, lat.: künstlich hervorgerufen) bezeichnet man in der Analytik alle Messsignale und Ergebnisse, die durch die Präparation, das Messgerät oder die Messsystematik entstehen und nicht den natürlichen Zustand der Probe widerspiegeln. In vielen analytischen Fragestellungen lassen sich Artefakte nicht vermeiden; wichtig ist es, sie zu erkennen und in die Diskussion der Ergebnisse einzubeziehen.

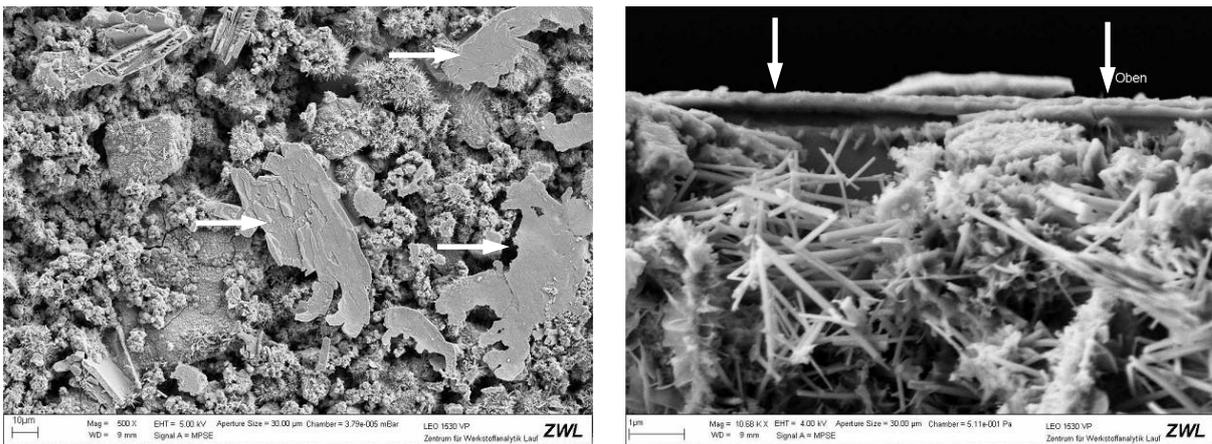


Abb. 21: REM-Aufnahmen von vorzugsorientierte Portlanditkristallen (001) an Oberflächen von in-situ XRD Präparaten (links Oberfläche; rechts Bruchfläche).

- **Vorzugsorientierung von Portlanditkristallen:**
Das schwerwiegendste und kaum zu behebende Artefakt ist die bevorzugte Anlagerung von Portlanditkristallen an die Folienfläche. Die Anlagerung erfolgt überwiegend in Richtung der c-Achse, was überproportionale (001) Reflexe in den Diffraktogrammen zur Folge hat. In Abb. 21 ist dieser Effekt an REM-Aufnahmen von 5 d alten in-situ XRD Präparaten gezeigt. Besonders bei quantitativen Auswertungen ist dieser Effekt zu beachten. REM-Aufnahmen belegen jedoch auch, dass andere Phasen keine signifikante Anlagerung an die Präparationsfolie zeigen.
- **Ablösen der Folie vom Präparat:**
Bei hoher Folienspannung und starkem Schwinden der Zementprobe kann ein Ablösen der Folie von der Probenoberfläche erfolgen. Dies führt zu selektiven Peakverschiebungen und zum Auftreten von Doppelpeaks. Die Messungen sind für eine Auswertung unbrauchbar.
- **Austrocknung und Carbonatisierung:**
Durch Beschädigung der Folien kann ein Austrocknen der Probe begünstigt werden, was die Reaktion nach entsprechender Zeit zum Erliegen bringt. Carbonatisierungseffekte treten nur bei groben Beschädigungen der Folie auf. Bei sachgerechter Handhabung bieten Kapton- und Mylar-Folien für mehrere Tage eine ausreichende Diffusionsbarriere für H₂O und CO₂.
- **Peakverschiebung durch Volumenänderung:**
Bei Reflexionsmessungen tritt bei Messungen über mehrere Tage in vielen Fällen eine Peakverschiebung durch Änderung der Probenhöhe auf (Volumenänderung der Probe). Speziell für kristallographische Auswertungen ist eine Korrektur der Peaklagen nötig.

3.3.2.4 Auswertung

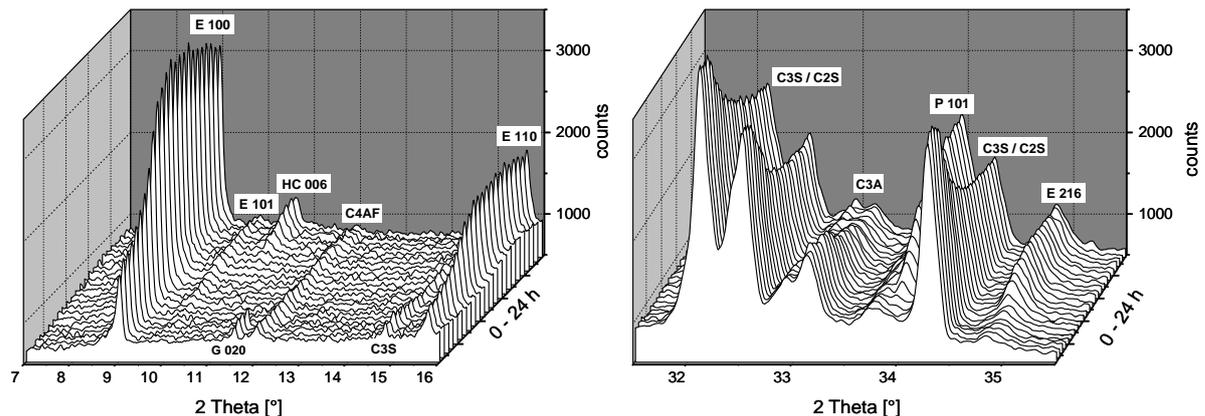


Abb. 22: Beobachtung der Phasenentwicklung von 5 min bis 24 h Reaktionszeit anhand von Diffraktogrammen (PZ-5-E4): E = Ettringit, HC = Halbcarbonat, P = Portlandit.

Die zeitliche Entwicklung des Phasenbestandes während der Hydratation wurde anhand der in-situ XRD Messungen ausgewertet. Für die semiquantitative Darstellung wurden die Peakflächen intensitätsstarker Reflexe der relevanten Phasen herangezogen. Abb. 22 zeigt, dass sich die Phasenentwicklung sehr gut anhand der Diffraktogramme verfolgen lässt. In Tab. 13 sind die der Auswertung zugrundeliegenden ICDD-Karten der Zementbestandteile und Hydratationsprodukte aufgelistet. Die Auswertung erfolgte mit der Software *HighScore Plus 2.2* der Firma *PANalytical*. Alle benötigten Peaklagen und Peakflächen wurden durch eine Profilanpassung mit einer Pseudo-Voigt Funktion exakt ermittelt.

Formel 14: Korrektur des Höhenfehlers (Allmann 2003).

$$\Delta 2\Theta = -2s \cdot \frac{\cos \Theta}{R} \cdot \frac{180}{\pi}; \quad \Delta 2\Theta_R = -2s \cdot \frac{\cos \Theta_R}{R} \cdot \frac{180}{\pi}$$

$$\Delta 2\Theta_{E100} = -2s \cdot \frac{\cos \Theta_{E100}}{R} \cdot \frac{180}{\pi}; \quad \Delta 2\Theta_{E100} = \Delta 2\Theta_R \cdot \frac{\cos \Theta_{E100}}{\cos \Theta_R}$$

mit

s = Höhenfehler in mm

R = Goniometerradius in mm

$\Delta 2\Theta_{E100}$ = Verschiebung des Ettringit (100) Reflexes

$\Delta 2\Theta_R$ = Verschiebung des Referenzreflexes

Formel 15: Netzebenenungleichung für das hexagonale Kristallsystem und die abgeleitete Berechnung der Gitterkonstante a_0 des Ettringit.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

mit $hkl = 100$

$$a = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot d^2}$$

Um Schwankungen in der Röntgenröhrenleistung und unterschiedliche Messzeiten zwischen den Analysen auszugleichen, war eine Normierung der Intensitäten auf

einen Standard nötig. Für alle XRD-Kinetik Messungen wurden mit Hilfe von Standardmessungen (Al_2O_3 , NIST SRM1976) Intensitätskorrekturfaktoren errechnet (Tab. A-4).

Bei einem Teil der Proben wurden zu ausgewählten Reaktionszeitpunkten anhand der Peaklagen des Ettringit (100) Reflexes zusätzlich die Ettringit-Gitterkonstante a_0 bestimmt (Formel 15). Um diese mit kleinem Fehler zu berechnen, war zunächst eine Korrektur des Probenhöhenfehlers notwendig (Formel 14). Hierzu wurden der C_3S (22-1), der C_3S (221) und/oder der C_2S (130) Reflex als interner Standard verwendet. Als Referenzmessung diente ein Pulverdiffraktogramm des jeweiligen Zementes mit gleichen Messparametern.

Um eine Fehlerabschätzung für die Berechnung der Gitterkonstanten vornehmen zu können, wurden an PZ5-E-4 und PZ-5-F1 Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Die maximale Abweichung vom Mittelwert beträgt 0,009 Å und 0,011 Å.

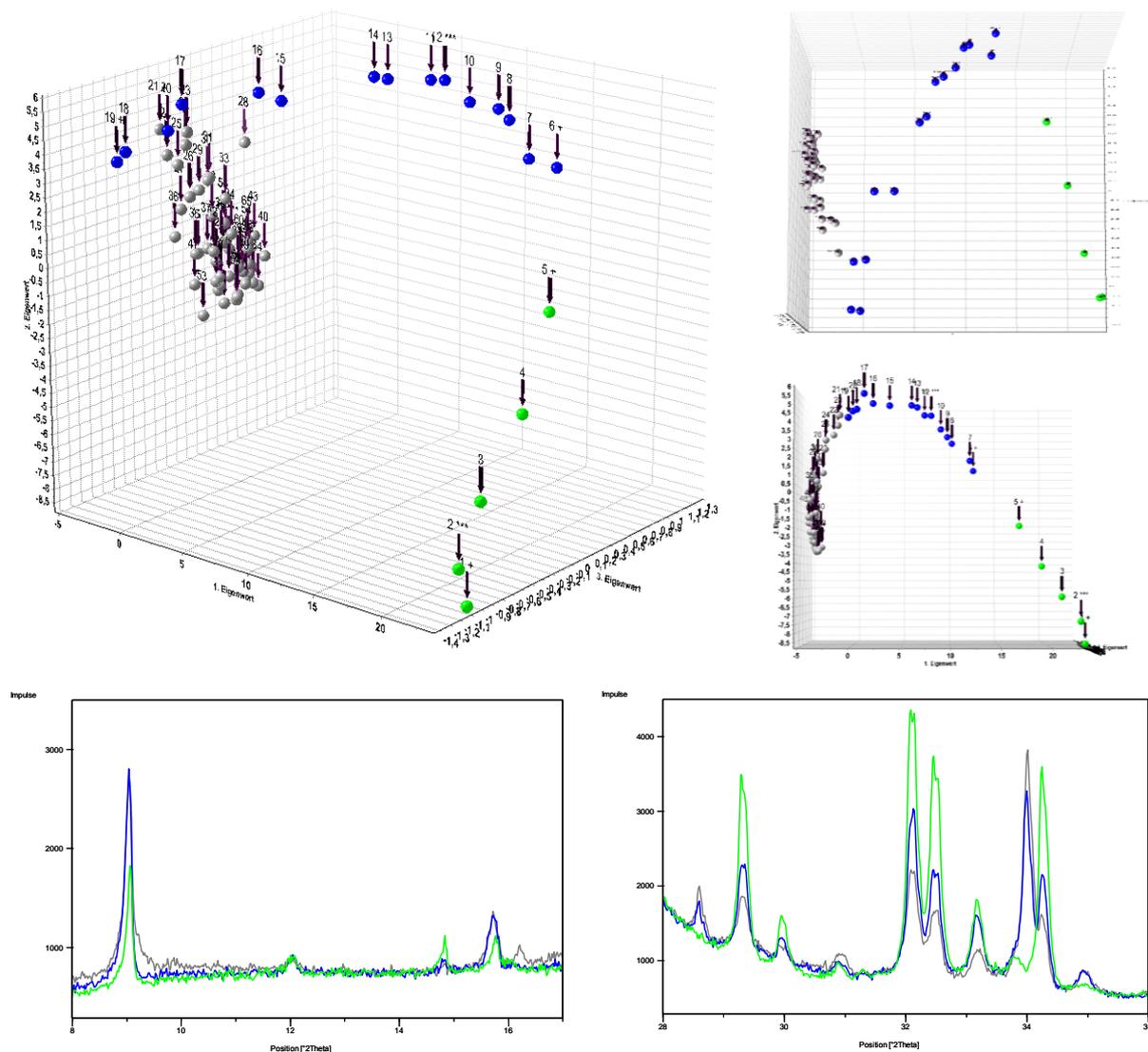


Abb. 23: PCA-Grafik einer Clusteranalyse an in-situ XRD Diffraktogrammen der Probe PZ5-F-1 von 5 min bis 3 d Reaktionszeit (oben); repräsentative Diffraktogramme der ermittelten Cluster (unten): Grün Start- und Induktionsperiode, Blau Beschleunigungs- und Abklingperiode, Grau Konstante Periode.

Zur groben Einteilung der Reaktionsabschnitte und um einen Überblick über die Hydratationskinetik zu erhalten, wurde die Clusteranalyse der Software *HighScore Plus 2.2* eingesetzt. Die Diffraktogramme werden hierbei numerisch in einer Korrelationsmatrix verglichen. Die Analyse ermöglicht eine schnelle Unter-

scheidung und Gruppierung von Spektren ohne vorherige Auswertung und visuelle Betrachtung.

Die in Abb. 23 gezeigte PCA-Grafik (Principle Component Analysis) stellt Unterschiede zwischen Spektren durch veränderte Positionen der Punkte im dreidimensionalen Raum dar. Jeder Punkt entspricht einem Spektrum. Je größer die Ähnlichkeit der Spektren, desto geringer ist der Abstand der Punkte und umgekehrt. Die Clusteranalyse liefert eine stetige Reihung der nacheinander aufgenommenen Diffraktogramme und ist grundsätzlich in der Lage, den Hydratationsverlauf durch Anordnung der Punkte im Raum zu visualisieren.

Tab. 13: Relevante Zementphasen und Hydratationsprodukte für die qualitative Phasenanalyse und in-situ XRD aus der ICDD-Datenbank.

ICDD PDF-Nr.	Mineralname	Trivialname	Chem. Formel (PDF)	Abkürzung
00-005-0613	Arcanite		K_2SO_4	
00-005-0686	Calcite, syn.		$CaCO_3$	
00-030-0226	Brownmillerite, syn.	Aluminatferrit	$Ca_2(Al, Fe)_2O_5$	C_4AF
00-032-0150	Calcium Aluminum Oxide	Aluminat	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A_{ortho}
00-033-0302	Larnite, syn., Calcium Silicate	Belit	Ca_2SiO_4	C_2S
00-033-0311	Gypsum, syn.	Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	G
00-037-1496	Anhydrite, syn.	Anhydrit	$CaSO_4$	AH
00-037-1497	Lime, syn.	Freikalk	CaO	
00-038-1429	Tricalcium Aluminate	Aluminat	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A_{cub}
00-041-0215	Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate	Carbonat-Ettringit	$Ca_6Al_2O_6(CO_3)_3 \cdot 32H_2O$	CE
00-041-0219	Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate	Monocarbonat	$Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11H_2O$	MC
00-041-0221	Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydroxide Hydrate	Halbcarbonat	$Ca_4Al_2O_6(CO_3)_{0,5}(OH) \cdot 11,5H_2O$	HC
00-041-0224	Bassanite, syn.	Bassanit	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	B
00-041-1451	Ettringite, syn.	Ettringit	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	E
00-042-0062	Calcium Aluminum Sulfate Hydrate	Monosulfat	$Ca_4Al_2O_6(SO_4) \cdot 14H_2O$	MS oder MS ¹⁴
00-042-0065	Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate	Halbsulfat	$Ca_4Al_2O_6(SO_4)_{0,5}(OH) \cdot 12H_2O$	HS
00-044-0602	Calcium Aluminum Oxide Sulfate Hydrate	Monosulfat	$Ca_4Al_2O_6(SO_4) \cdot 16H_2O$	MS ¹⁶
00-044-1481	Portlandite, syn.	Portlandit	$Ca(OH)_2$	P
00-045-0158	Calcium Aluminum Sulfate Hydrate	Monosulfat	$Ca_4Al_2O_6(SO_4) \cdot 12H_2O$	MS ¹²
00-045-0946	Periclase		MgO	
00-049-0442	Calcium Silicate	Alit	Ca_3SiO_5	C_3S
00-050-1607	Kuzelite		$Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12} \cdot 6H_2O$	K

3.3.3 Röntgen-Kleinwinkelstreuung

Die Röntgen-Kleinwinkelstreuung (engl. SAXS = Small Angle X-ray Scattering) ist eine Analysetechnik zur Untersuchung struktureller Parameter im kolloidalen Größenbereich. Mit Hilfe von verschiedenen Auswerteverfahren lassen sich aus den Streusignalen, die im Bereich zwischen $0,1^\circ$ und 4° 2θ mit einer Transmissionsoptik aufgenommen werden, Probeneigenschaften wie z.B. Partikelgrößen, -verteilungen und Formfaktoren ableiten.

KRATKY (1982) beschreibt physikalische Grundlagen, apparative Voraussetzungen sowie Auswertungsverfahren für die Kleinwinkelstreuung.

Die Experimente wurden an einem SAXSess System der Firma *Anton Paar* durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit einer *PW3830* Cu-Röntgenröhre (40kV/50mA) der Firma *PANalytical*, einem *TCS 120* Linienkollimator und einem *Cyclon* Detektor von *Perkin Elmer*. Die Aufnahmezeit für die Spektren betrug 15 min.

Ergänzend zu den in-situ XRD Experimenten wurde die Röntgen-Kleinwinkelstreuung zur Untersuchung von hydratisierenden Zementleimen bzw. Porenlösungen aus Hydratationsexperimenten eingesetzt. Ziel war es, Keimbildungsprozesse und die frühe Hydratphasenbildung zu beobachten und zu charakterisieren. Zur Abschätzung der Einsatzmöglichkeiten wurden 2 Vorversuche durchgeführt.

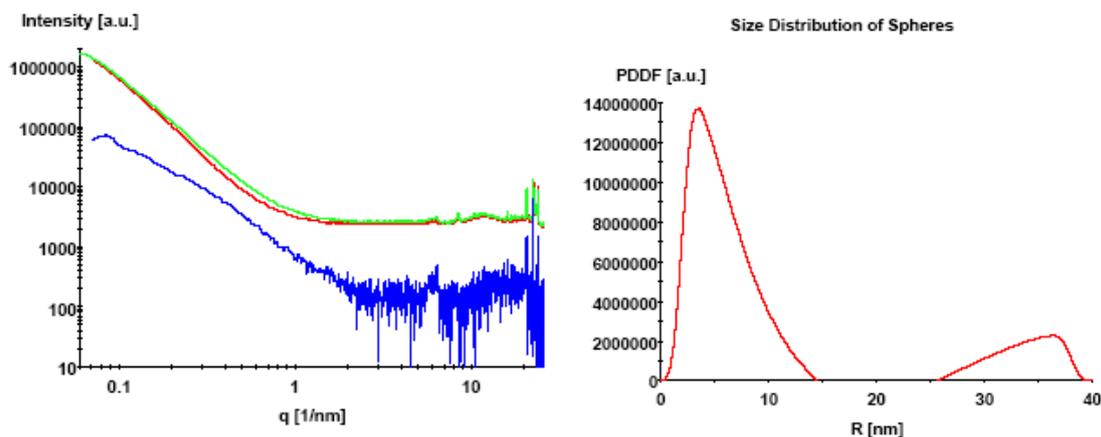


Abb. 24: Kleinwinkelstreusignale von PZ5-E-4 Zementleim (links); 5 min nach dem Anmischen (rot), 1 h nach dem Anmischen (grün), Differenz (blau). Errechnete Partikelgrößenverteilung neu gebildeter Partikel (rechts).

In Experiment 1 wurde PZ5-E-4 mit einem w/z-Wert von 0,5 angemischt und in einen luftdicht verschließbaren Probenträger für pastöse Proben eingebracht. Streuspektren wurden nach 5 min und 60 min Hydratationszeit aufgenommen (Abb. 25, links). Die Partikelgrößenverteilung (Abb. 27, rechts) leitet sich aus der Differenz der Spektren unter der Annahme kugelförmiger Partikel ab und zeigt die Veränderungen während der ersten Reaktionsstunde.

In der wässrigen Phase bilden sich während des Beobachtungszeitraumes Partikel mit Durchmessern von < 30 nm. Eine Formation von Agglomeraten oder größeren Partikeln zeichnet sich ebenfalls ab, ist jedoch am Zementleim nicht eindeutig detektierbar.

In Experiment 2 wurde nach 5 min Hydratationszeit über Druckfiltration Porenlösung von PZ5-E-4 gewonnen. Diese wurde im Vergleich zum reinen Anmachwasser betrachtet (Abb. 25, links).

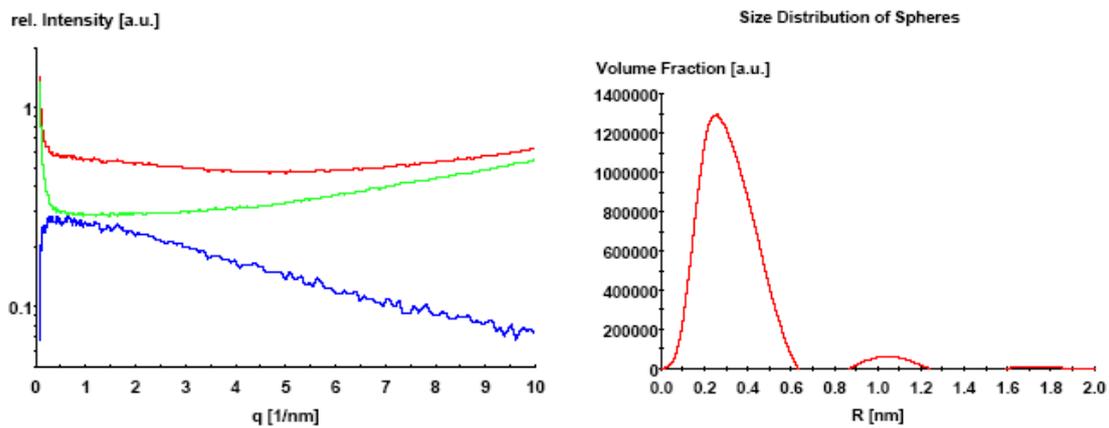


Abb. 25: Kleinwinkelstreusignale von PZ5-E-4 Porenlösung (links); 5 min nach dem Anmischen (rot), Wasser (grün), Differenz (blau). Errechnete Partikelgrößenverteilung der in der Porenlösung vorhandenen Partikel (rechts).

Unter der Annahme sphärischer Ausprägung kann die kolloidale Partikelgrößenverteilung des Porenlösungsfiltrats errechnet werden (Abb. 25, rechts). Der Großteil der Streuzentren besitzt Durchmesser $< 0,6$ nm. Weitere Maxima sind zu erkennen.

Aufgrund der Komplexität der untersuchten Multiphasen-Systeme gestaltet sich die Wahl der Auswerteparameter schwierig; Aussagen bezüglich der ablaufenden Hydratations- und Keimbildungsprozesse sind nur eingeschränkt möglich. Deshalb wurde auf umfangreichere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Trotzdem bietet die Kleinwinkelstreuung vielversprechende Möglichkeiten zur Analyse von Hydratationsreaktionen. Eine Betrachtung reinphasiger Systeme erscheint für weiterführende Untersuchungen sinnvoll.

3.3.4 Kryo-Rasterelektronenmikroskopie

Die Kryo-Technik ist eine Präparationsmethodik, die in der Raster- und Transmissions-Elektronenmikroskopie eingesetzt wird, um vakuum- und elektronenstrahl-empfindliche Materialien unter Hochvakuumbedingungen zu untersuchen. Die Tieftemperaturpräparation verhindert das Abdampfen von Gasen und Flüssigkeiten im Hochvakuum und die Probenbeschädigung mittels lokaler Erwärmung durch den Elektronenstrahl.

Ein großes Anwendungsfeld der Kryo-Technik stellen die wässrigen Proben dar. Biologischen und wasserhaltigen Präparaten werden im Hochvakuum (ca. 10^{-5} - 10^{-7} mbar) bei Raumtemperatur probenspezifische Mengen des chemisch gebundenen Wassers sowie das gesamte physikalisch gebundene und freie Wasser entzogen. Dies führt zu starken Probenveränderungen, Artefaktbildungen und in der Regel zur Zerstörung der Probe.

Als gängige Synonyme für die Bezeichnung Kryo-REM (engl. Cryo-SEM) sind Kryo-Transfer-REM (engl. Cryo-Transfer-SEM) oder Tieftemperatur-REM (engl. Low-Temperature-SEM) in der Literatur zu finden.

Grundlagen der Kryo-Präparationstechnik werden von ECHLIN (1992), MÜLLER (1994), ROOS & MORGAN (1990) und ZEILE (2000) ausführlich beschrieben. Über den Einsatz der Technik zur Charakterisierung von Suspensionen und Emulsionen sowie die Artefaktbildung während des Präparationsvorganges berichten DUBOCHET et al. (1982), LEPAULT & DUBOCHET (1980), MIKULA & MUNOZ (2000) und MILLER et al. (1983). SERGANT (1987) fasst Anwendungsmöglichkeiten für biologische Proben und Vorteile der Methodik zusammen.

Die Kryo-Technik ermöglicht hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen an hydratisierenden Bindemitteln. Von METHA et al. (1993) werden erstmals Untersuchungen von Zementleimen zu frühen Hydratationszeiten mit dieser Technik durchgeführt. Die Anwendungsmöglichkeiten sowie Vor- und Nachteile der Kryo-REM zur Analyse von hydratisierenden zementären Systemen werden von PÖLLMANN et al. (2000) beschrieben. Darauf aufbauend setzen FYLAK et al. (2004 & 2006b), GÖSKE et al. (2001, 2003 & 2004) und Pöllmann (2006) erstmals hochauflösende Feldemissions-REM in Kombination mit einer Kryo-Präparationseinheit (Schockgefrieren mit unterkühltem N_2) zur Untersuchung von Zementleimen ein. ZINGG (2008) und ZINGG et al. (2005, 2006 & 2008a/b) berichten vom erfolgreichen Einsatz von Hochdruckgefrieren und Cryo-FIB (Focussed Ion Beam) zur Untersuchung von Zementleimen.

3.3.4.1 Eigenschaften von Wasser

Die Eigenschaften von Wasser werden von den ausgeprägten Dipoleigenschaften des H_2O -Moleküls bestimmt.

In flüssigem Wasser, $H_2O_{(l)}$ nehmen die H-Atome einen Raumwinkel von 105° zueinander ein. Dies führt zu einem negativen Dipolmoment am O-Atom und zu positiven Dipolmomenten an den H-Atomen. Der Molekülradius beträgt 0,28 nm. Durch die Dipoleigenschaften bilden sich zwischen den Molekülen fluktuierende Wasserstoffbrückenbindungen aus und die Sauerstoffatome umgeben sich tetraedrisch mit wechselnden Wasserstoffatomen als Dipolpartner. Die „Struktur der Flüssigkeit“ besteht aus ständig zerfallenden und rekombinierenden Clustern aus H_2O -Tetraedern mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 10^{-10} s. Im Vergleich zu van-der-Waals-Kräften in unpolaren Flüssigkeiten (1-5 kJ/mol) zeigen die Wasserstoffbrückenbindungen im Wasser (20-35 kJ/mol) wesentlich höhere Bindungsenergien. Mit diesen Erkenntnissen lassen sich zum Beispiel physikalische Eigenschaften wie die relativ niedrige Dichte (starke Fluktuation in der Struktur) und die hohe Wärmekapazität (hohes Energiespeichervermögen durch Wasserstoffbrückenbindungen) erklären (ECHLIN 1992).

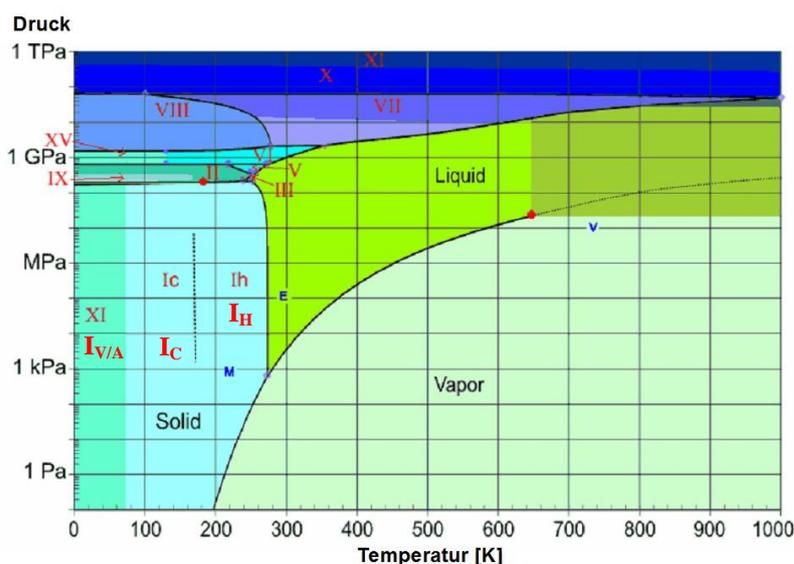


Abb. 26: Zustandsdiagramm von Wasser (CHAPLIN 2008, modifiziert).

In fester Form (Eis) zeigt Wasser eine ausgeprägte Polymorphie. Es tritt in neun stabilen kristallinen, einer metastabilen kristallinen und 2 metastabilen amorphen

Modifikationen auf. Den Großteil bilden Hochdruckmodifikationen die erst ab Drücken über 2 kbar auftreten. Mit Ausnahme des Hochdruckgefrierens sind für gängige Kryopräparationstechniken nur die Modifikationen I_H (Eis I, hexagonal), I_C (Eis I, kubisch) und I_A (Eis I, amorph), bzw. I_V (Eis I, „vitreous“) von Bedeutung (Abb. 26). Sie zeigen alle eine geringere Dichte als Wasser.

I_H ist die auf der Erde am weitesten verbreitete Modifikation von Eis. Sie stellt die energetisch günstigste Struktur für Wassermoleküle dar und bildet sich bei Normaldruck und bei langsamen wie auch bei schnellen Gefriereschwindigkeiten aus. I_H ist bei Normaldruck in einem Temperaturbereich von -273°C bis 0°C stabil; ab 0°C schmilzt die Modifikation.

Die kubische Form I_C bildet sich beim Kondensieren von Wasserdampf auf Substraten unter -130°C , beim Erwärmen von I_A über -150°C und bei der Umwandlung von Hochdruckmodifikationen. Die Transformation von I_C zu I_H erfolgt ab -90°C und ist strukturell nur mit geringen Änderungen verbunden; die O-Atome bleiben vierfach mit H-Atomen koordiniert. Die Modifikation hat geringe Bedeutung für die Kryotechnik und ist ein Indikator für falsche Temperaturführung oder Rekristallisation bei der Präparation.

Amorphes Eis besitzt keine molekulare Fernordnung und wird grundsätzlich in I_A und I_V unterteilt. I_A entsteht beim Kondensieren von Wasser auf Oberflächen mit Temperaturen unter -160°C . I_V , der Idealfall für Kryopräparate, wird durch extrem schnelle Unterkühlung von sehr kleinen Probenvolumina erzeugt. Die Glasbildungstemperatur T_g (-135°C) wird dabei ohne vorherige Segregation oder Kristallkeimbildung unterschritten. Die Struktur der flüssigen Phase wird eingefroren. Unter Berücksichtigung der beim Hochdruckgefrieren relevanten Bedingungen muss amorphes Eis weiter untergliedert werden. $I_A(L)$ entsteht bei Normaldruck und besitzt eine Dichte von $0,91 \text{ g/cm}^3$. Die Hochdruckmodifikation $I_A(H)$ besitzt dagegen eine Dichte von $1,31 \text{ g/cm}^3$ (ECHLIN 1992).

3.3.4.2 Einfrieren von Wasser und Lösungen

In reinem $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ schließen sich die Moleküle ständig zu Clustern variierender Größe zusammen und lösen diese wiederum auf. Für eine Homogene Nukleation von Kristallkeimen sind die gebildete Clustergröße und die Temperatur entscheidend. Je tiefer die Temperatur, desto länger wird die Lebensdauer der einzelnen Cluster; gleichzeitig sinkt die für die Keimbildung nötige Clustergröße. Dies bedeutet, dass mit Unterschreiten von 0°C erstmals die Wahrscheinlichkeit besteht, dass sich ein Cluster kritischer Größe bilden kann, der einen Kristallkeim erzeugt. Reines Wasser kann theoretisch bis $-39,5^\circ\text{C}$ unterkühlt werden; erst bei dieser Temperatur treten in jedem Fall Clustergrößen auf, die zwingend zur Keimbildung führen. Die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung kann über eine statistische Betrachtung der Clustergrößenverteilung bei einer definierten Temperatur und einer definierten Probenmenge beschrieben werden (ECHLIN 1992).

Die Homogene Nukleation ist für baustofflich relevante Proben jedoch ohne Bedeutung. Es kommt praktisch immer zur Heterogenen Nukleation durch enthaltene Festkörper, Verunreinigungen oder Lösungsbestandteile, die eine „Impfwirkung“ auf das Wasser ausüben.

Die Wachstumsrate von Eiskristallen ist ebenfalls temperaturabhängig; bei -13°C erreicht sie ihr Maximum, unter -130°C findet kein Wachstum statt. In Abhängigkeit von den Abkühlgeschwindigkeiten können somit unterschiedlich große Eiskristalle in Kryoproben entstehen. Bei langsamer Abkühlung (z.B. 1 K/min oder darunter)

entstehen große Eiskristalle mit über 10 mm Durchmesser, bei sehr schneller Abkühlung (z.B. $10^4 - 10^5$ K/s) entsteht amorphes Eis I_V (ECHLIN 1992).

Grundsätzlich wird bei jeder Art der Kryo-Präparation ein schnelles, homogenes und möglichst amorphes Einfrieren des Wassers in den Proben angestrebt, um den realen Zustand der Präparate weitestgehend zu erhalten und eine Artefaktbildung zu vermeiden. Die thermische Energie muss während des Einfriervorgangs über das Gefriermedium möglichst schnell von der Probe abgeleitet werden. Beim Einsatz flüssiger Gefriermedien wirken sich hierauf eine große Temperaturdifferenz zwischen Probe und Gefriermedium, eine hohe Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit des Mediums sowie die Unterdrückung des *Leidenfrost'schen Phänomens* durch Unterkühlung des Mediums positiv aus. Ab dem Zeitpunkt der Kristallkeimbildung muss zusätzlich die freiwerdende Kristallisationswärme, die der Abkühlung des Systems entgegen wirkt, abgeführt werden. In Tab. 14 sind die physikalischen Eigenschaften gängiger Gefriermedien aufgeführt.

Tab. 14: Physik. Eigenschaften gängiger Gefriermedien modifiziert nach ROOS & MORGAN (1990).

Gefriermedium	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Wärmekapazität nahe am Schmelzp. [J/g K]	Wärmeleitfähigkeit nahe am Schmelzp. [mJ/m s K]
Ethanol	-117	79	1,9	206
n-Pentan	-130	36	1,9	177
Isopentan	-160	28	1,7	182
Ethan	-183	-89	2,3	240
Propan	-189	-42	1,9	219
Stickstoff	-210	-196	2,0	153
Helium	-271,3	-268,8	4,5	18

Zum Einen ist Eis ein guter Wärmeisolator; zum Anderen nimmt die Einfriergeschwindigkeit exponentiell mit der Probendicke ab. Somit sind bei zunehmender Probengröße durch Erhöhung der Einfriergeschwindigkeit an der Probenoberfläche im Probeninneren immer geringer werdende Effekte erzielbar. Die Probengröße sollte so klein als möglich gewählt werden. Nach ZEILE (2000) sind maximal Schichten von 200 µm Dicke homogen amorph (I_V) einzufrieren.

Kryo-Proben von Baustoffen besitzen dagegen üblicherweise Größenabmessungen von mehreren 100 µm bis hin zu mehreren mm. Ein homogenes, amorphes Einfrieren von Präparaten dieser Größenordnung ist nicht möglich. Vielmehr kommt es zu einer heterogenen Keimbildung und der Bildung von I_H . Die Kristallitgröße wird bestimmt von der Einfriergeschwindigkeit.

Tab. 15 vergleicht die Abkühlgeschwindigkeiten und die Tiefe der amorph eingefrorenen Bereiche verschiedener Einfriertechniken.

Tab. 15: Vergleich unterschiedlicher Einfriertechniken modifiziert nach ECHLIN (1992).

Methode	Durchschn. Abkühlgeschw. [10^3 K s $^{-1}$]	Messbereichs- breite [10^3 K s $^{-1}$]	I_V - Zone [µm]	Geeignetes Gefriermedium [°C]
Plunge-freezing	10 - 12	2 - 500	5 - 10	Ethan (-180)
Spray-freezing	50	8 - 100	20 - 30	Propan (-190)
Jet-freezing	30 - 35	7 - 90	10 - 15	Ethan (-180)
Impact-freezing	25	6 - 55	15 - 25	Kupfer (-253)
Pressure-freezing	0,5	-	500	Stickstoff (-196)

In realen, zementären Proben wird allerdings nicht reines Wasser schockgefroren, sondern wässrige Lösungen mit unterschiedlichen Lösungsbestandteilen. Das Kristallisationsverhalten muss im Phasendiagramm des jeweiligen Systems betrachtet werden.

Abb. 27 zeigt beispielhaft ein schematisches Phasendiagramm für den einfachen Fall eines Zweiphasen-Systems (NaCl-Lösung). Bei langsamer Abkühlung einer Lösung der Zusammensetzung „C“ tritt bis zu Punkt „D“ keine Kristallisation auf. Bei weiterer Kühlung kristallisiert Wasser aus und die Lösung folgt der Phasengrenze „A-E“ bis zur eutektischen Zusammensetzung (E). Ab dieser Temperatur kristallisieren Wasser und NaCl. Das Salz wird als Segregat aus der Lösung „ausgeschieden“.

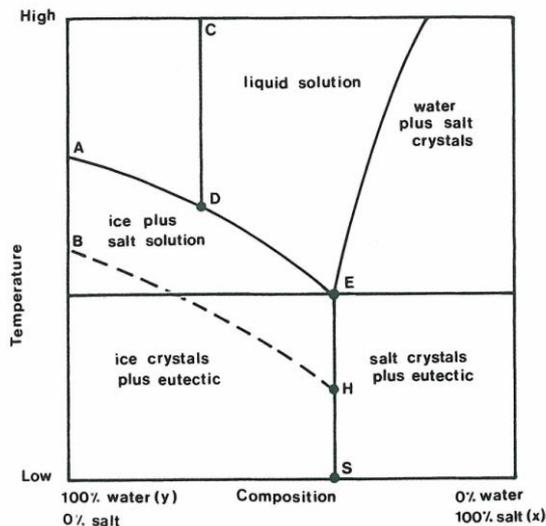


Abb. 27: Schematisches Phasendiagramm für Wasser und NaCl (ECHLIN 1992).

Bei der Kryo-Präparation ist es Ziel, das Auskristallisieren oder die Segregation gelöster Bestandteile zu verhindern. Auch ohne genaue Kenntnis der Multi-Phasen-Systeme kann durch sehr hohe Abkühlgeschwindigkeiten die Lösung metastabil eingefroren werden und das thermodynamische Gleichgewicht des Phasendiagramms wird nicht erreicht. In vielen Fällen werden so Segregationen vermieden. Trotzdem können Kryo-Präparationen auftreten, bei denen die Abkühlgeschwindigkeit nicht ausreicht, um alle Komponenten vollständig in Lösung zu halten. Lösungsbestandteile werden kristallin, teilkristallin oder amorph aus der Lösung oder auf Partikeloberflächen ausgeschieden. Daraus resultierende Artefaktstrukturen können zu massiven Fehlinterpretationen führen und z.B. als amorphe Phase oder Netzwerkstruktur des realen System betrachtet werden.

Die Abb. 32d-f zeigen Beispiele für Ausfällungen aus K_2SO_4 -Lösung, Na_2SO_4 -Lösung und Zementleim.

3.3.4.3 Einfriertechniken

Zum Schockgefrieren von Kryo-Präparaten können verschiedene Einfriertechniken eingesetzt werden. Sie unterscheiden sich grundsätzlich in der Komplexität der Handhabung, im apparativen Aufwand, in Kosten- und Zeitaufwand, der Präparatgröße, in den nötigen Sicherheitsvorkehrungen und in den erreichbaren Einfriergeschwindigkeiten. ROOS & MORGAN (1990) und ZEILE (2000) geben Zusammenfassungen und Gegenüberstellungen der Techniken.

Nach ROOS & MORGAN (1990) können folgende Methoden (rapid freezing methods) unterschieden werden (siehe auch Tab. 15):

- Plunge-freezing: Manuelles oder mechanisches Eintauchen von Proben in flüssige oder schmelzende Gefriermedien.
- Spray-freezing: Einsprühen von Flüssigkeits- oder Suspensions-tröpfchen in Gefriermedien.
- Jet-freezing: Hochdruckbedüsung von Proben, die stationär zwischen dünnen Metallplatten gelagert sind, mit Gefriermedien.
- Cold-block freezing: Aufbringen von Proben auf tiefgekühlte Metallblöcke (auch Einbringen zwischen Metallblöcke, Impact-freezing).
- High-pressure freezing: Einfrieren unter Aufbringung von hohen Drücken (ca. 2000 bar) mittels starker Unterkühlung des Wassers und somit Unterdrückung der Kristallisation.
- Excision freezing: Gleichzeitiges Einfrieren und Sektionieren von Proben mittels tiefgekühlten Schneidwerkzeugen

Im Rahmen dieser Arbeit kam das *Plunge-freezing* (Schockgefrieren mit unterkühltem N₂) zum Einsatz. Es bietet die Möglichkeit zur Herstellung weitgehend artefaktfreier Präparate bei gleichzeitig angemessenem apparativen Aufwand und vergleichsweise hohem Probendurchsatz. Aus sicherheitstechnischen Aspekten musste auf Versuche unter Einsatz von Propan oder Ethan als Gefriermedium verzichtet werden.

3.3.4.4 Probenvorbereitung und Lagerung

Zur Herstellung der Zementleimproben wurden jeweils 20 g Zement mit der dem w/z-Wert entsprechenden Wassermenge in einem Kunststoffgefäß mit einem Spatel 1 min intensiv vermischt.

Direkt im Anschluss wurden geringe Mengen der Leime in spezielle Kryo-Ösen ($\varnothing \approx 1$ mm) eingefüllt und diese in einer Feuchteammer, bei 20°C \pm 2 und einer relativen Luftfeuchte > 98 % eingelagert.

Nach Erreichen der vorgesehenen Hydratationszeit wurden die Präparate schockgefroren. Von jeder Probe wurden mindestens 2 Präparate hergestellt und analysiert.

Analog zu den in-situ XRD Untersuchungen wurden CEM I 52,5 mit w/z 0,40 präpariert, CEM I/II/III 42,5/32,5 mit w/z 0,35.

3.3.4.5 Gerätschaften und Präparationstechnik

Die Tieftemperaturpräparationen und Untersuchungen wurden an einer Kryo-Präparationseinheit *Alto 2500* der Firma *Gatan Ltd.* in Verbindung mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (Kap. 0) und einer EDX-Analyse (Kap. 3.2.8) durchgeführt.

In Vorversuchen gelang es, ein optimiertes Kryo-Präparationsschema für hydraulische Bindemittel zu entwickeln. Die in Tab. 16 beschriebene Vorgehensweise erlaubt in Verbindung mit den entsprechenden Gerätschaften hochauflösende und weitgehend artefaktfreie REM- und EDX-Untersuchungen an wasserhaltigen hydraulischen Systemen zu allen Hydratationsstadien.

Neben dem Einfriervorgang sind der Gefrierbruch sowie die Sublimation entscheidende Schritte während der Präparation. Nur unter korrekter Druck- und Temperaturführung sind geeignete Präparate für die folgenden Untersuchungen reproduzierbar herzustellen.

Tab. 16: Optimiertes Kryo-REM Präparationsschema für hydraulische Bindemittel.

Präparationsschritt	Gerätschaft	Parameter	Beschreibung
1) Probenherstellung	Feuchtekkammer	20°C ± 2°C; > 98 % rel. LF	Herstellung der Probe und Lagerung unter definierten Bedingungen
2) Schockgefrieren	Einfrierstation	N ₂ unterkühlt; -210°C	Schnelles Eintauchen der Probe in das Gefriermedium
3) Gefrierbruch	Kryo Präparationskammer	Hochvakuum*; -180 bis -160°C	Freilegen des Probenquerschnittes durch Spröbruch
4) Sublimation	REM	0,1 bis 0,4 mbar; -90 bis -80°C	Abdampfen geringer Eismengen (Gefrierätzen)
5) Beschichtung	Kryo Präparationskammer	Hochvakuum*; -180 bis -160°C	Sputtercoating mit Au/Pd Legierung
6) Analyse	REM	Hochvakuum; -180 bis -160°C	Untersuchung der Probe

* Hochvakuum: 5·10⁻⁵ mbar bis 8·10⁻⁷ mbar

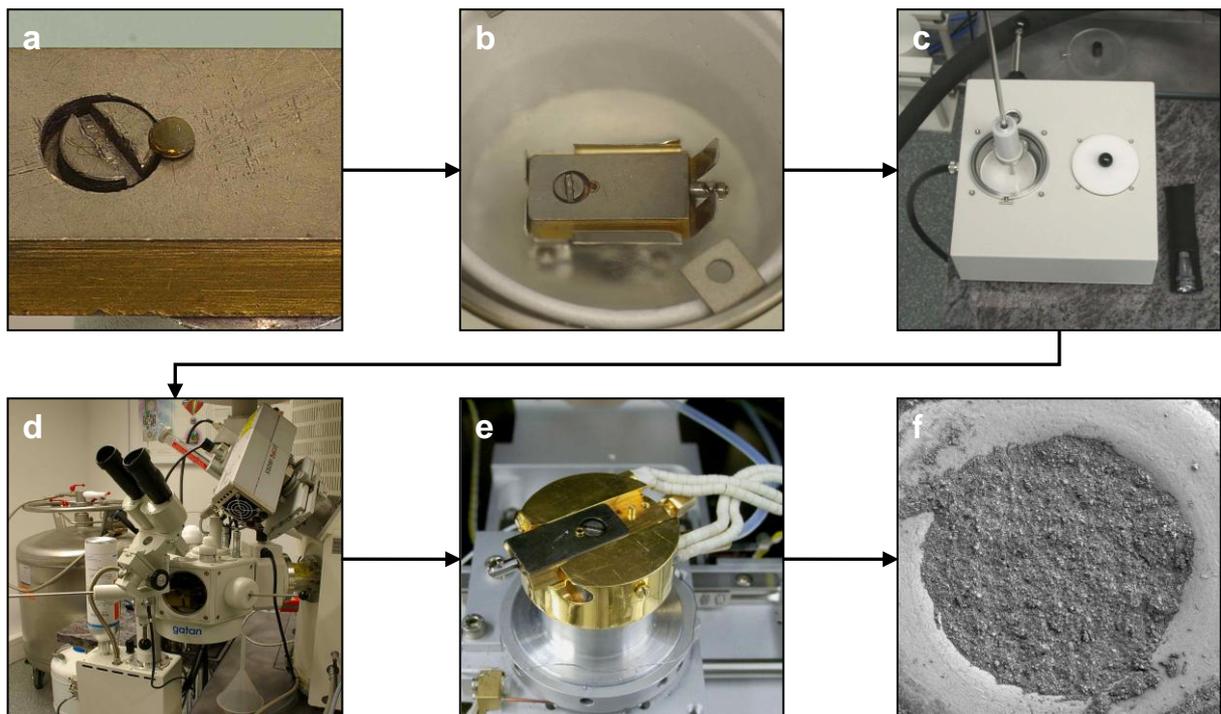


Abb. 28: Schritte der Kryo-REM Präparation. a) Ösen-Präparat auf Probenträger; b) Probenträger in Einfrierstation; c) Einfrierstation mit Transfer-Modul; d) Kryo-Präparationskammer; e) Tieftemperatur-Probenbühne in REM-Kammer; f) fertiges Kryo-REM Präparat (Übersicht).

Beim Schockgefrieren werden die Proben samt Kryo-Ösen (Abb. 28a) mit Hilfe einer Pinzette in unterkühltem N₂ (-210°C) getaucht. Die Präparate werden unter N₂-Atmosphäre und stetiger Kühlung auf den Probenträger montiert (Abb. 28b) und mit einem Transfermodul (Abb. 28c) in die Kryo-Präparationskammer (Abb. 28d) eingeschleust. Die Kühlkette darf ab diesem Zeitpunkt keinesfalls mehr unterbrochen werden.

Um den Probenquerschnitt freizulegen, wird mit Hilfe eines Probenmanipulators in der Präparationskammer ein Gefrierbruch durchgeführt.

Die Sublimation dient dazu, geringe Eismengen zu entfernen, wodurch das Gefüge aus Zementbestandteilen und Hydratationsprodukten freigelegt wird (Gefrierätzen). Der *VP-Modus* des REM ermöglicht eine gezielte Steuerung des N_2 -Druckes in der Probenkammer (Abb. 28e) zwischen 0,01 mbar und 1,0 mbar und somit eine kontrollierte Sublimation von Eisbestandteilen der Probe unter in-situ Beobachtung.

Für hochauflösende Untersuchungen ist eine leitfähige Beschichtung der Proben nötig. Sie werden in die Präparationskammer zurücktransferiert und durch einen Sputterprozess mit einer Au/Pd Legierung beschichtet (2 nm bis 10 nm).

Das fertige Präparat (Abb. 28f) befindet sich in einen stationären Zustand und kann unter stetiger Kühlung beliebige Zeit im REM unter Hochvakuumbedingungen untersucht werden.

Abb. 29 zeigt die REM Aufnahme eines Portlandzementes nach einer gelungenen Kryo-Präparation. Das schockgefrorene Wasser wurde durch Sublimation oberflächlich entfernt und tritt in den Hintergrund. Somit sind Hydratationsprodukte als auch Zementbestandteile freigelegt und gut identifizierbar. Die Mikrostruktur bleibt weitgehend erhalten und das Gefüge kann charakterisiert werden.

Die Vergrößerungsangaben aller REM-Aufnahmen (Bildleiste "Mag" oder Bildbeschriftung) sind vereinheitlicht und beziehen sich auf Polaroid 545 Format.

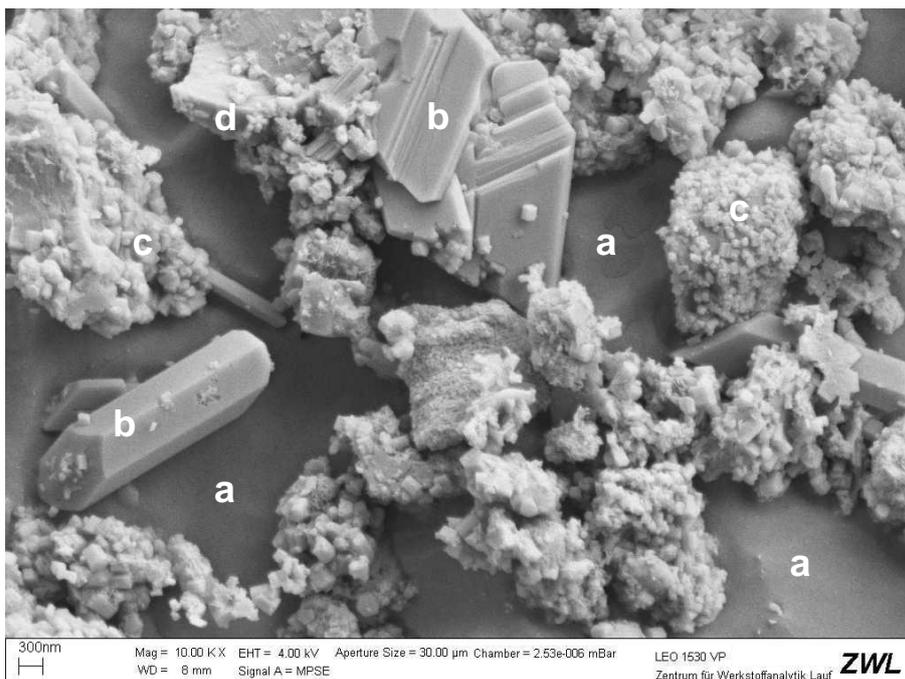


Abb. 29: Kryo-REM Bild eines Portlandzementes nach 2 h Hydratationszeit und bei 10.000x (-facher) Vergrößerung. a) schockgefrorenes Wasser; b) Hydratationsprodukt (Gips); c) Hydratationsprodukte (Ettringit/C-S-H) auf Klinkerkörnern; d) Klinkerkornoberfläche.

3.3.4.6 Reproduzierbarkeit

Um gegebenenfalls vorhandene systematische Präparationsfehler und Artefaktstrukturen zu identifizieren, wurde der Zement PZ5-E-4 mehrfach mit alternativen Verfahren zu vergleichbaren Hydratationszeiten untersucht.

Abb. 30a/b zeigen Kryo-REM Aufnahmen, die ohne Beschichtung der Proben mit einem *JEOL JSM-7500F/FA (Cold FEG-SEM)* Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop in Verbindung mit einer *Alto 2500* Kryo-Einheit aufgenommen wurden.

Die Bilder belegen, dass durch die Beschichtung mittels Sputter-Coating keine wesentliche Beeinflussung der Probe vorliegt. Die Präparation nach Kap. 3.3.4.5 (Abb. 30d) zeigt keine Unterschiede bezüglich Gefüge sowie Mikrostruktur und Morphologie der Hydratphasen. Ab Vergrößerungen von ca. 25.000 sind jedoch teilweise nanoskalige Sputterstrukturen auf den Eisoberflächen erkennbar (Abb. 30d).

Als weiteres Vergleichsverfahren wurden in-situ REM-Untersuchungen mit hochvakuumstabilen und elektronenstrahltransparenten Probenträgern der Firma *Quantomix* nach KATZ et al. (2007) durchgeführt. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse ist nur in begrenztem Umfang möglich, da die Technik keine hochauflösende Abbildung (über 10.000x Vergrößerung) der Hydratationsprodukte ermöglicht. Beide Untersuchungsmethoden ergeben jedoch ein konsistentes Bild hinsichtlich Gefügeentwicklung und der Menge an Hydratationsprodukten bei der Zementhydratation (FYLAk et al. 2006a). RAAB et al. (2006) berichten von weiteren Einsatzmöglichkeiten dieser Technik zur Untersuchung von hydraulischen Bindemitteln.

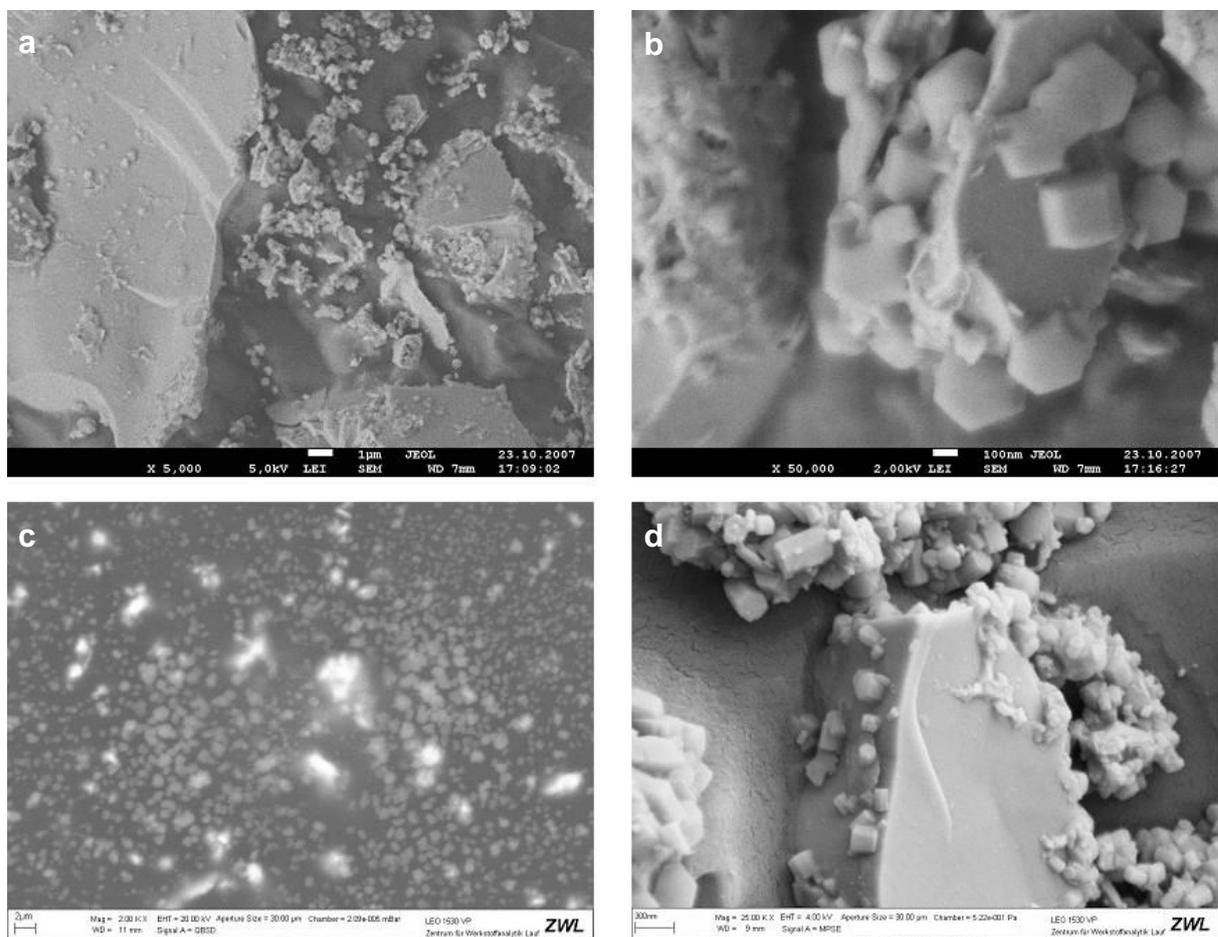


Abb. 30: Aufnahmen von PZ5-E-4 mit verschiedenen Mess- und Präparationstechniken. a) Kryo-REM ohne Beschichtung, 1 min, 5.000x; b) Kryo-REM ohne Beschichtung, 1 min, 50.000x; c) Quantomix-Präparation 5 min, 2.000x; d) Kryo-REM mit Au/Pd-Beschichtung, 1 min, 25.000x.

Mehrfachbestimmungen von verschiedenen Zementen im Rahmen der Kryo-REM Untersuchungen ergaben gleichbleibende Ergebnisse bezüglich Präparationsqualität, Auflösungsgrenzen, Mikrostruktur des Gefüges sowie Morphologie und Menge der Hydratationsprodukte (siehe Kap. 8.7). Bei Einhaltung aller Präparationsparameter ist ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit erzielbar.

3.3.4.7 Artefakte

Nach derzeitigem Stand der Technik ist eine artefaktfreie Abbildung von Zementleimproben im Elektronenmikroskop mit keiner Präparationstechnik möglich. Ziel kann es nur sein, eine Probenmanipulation und Verfälschung weitgehend zu vermeiden bzw. Artefakte zielsicher zu erkennen und zu minimieren.

Besonders vorsichtig muss bei der Interpretation von diffusen, unsauber zur Umgebung abgegrenzten Strukturen bei hohen Vergrößerungen vorgegangen werden. Oftmals werden Wasserfilme, ausgefällte oder kondensierte Lösungsbestandteile und Partikel unterhalb der Auflösungsgrenzen pauschal als Gel-Phasen oder amorphe Bestandteile gedeutet. Hierzu ist eine differenzierte Betrachtung der möglichen Artefaktbildungen notwendig.

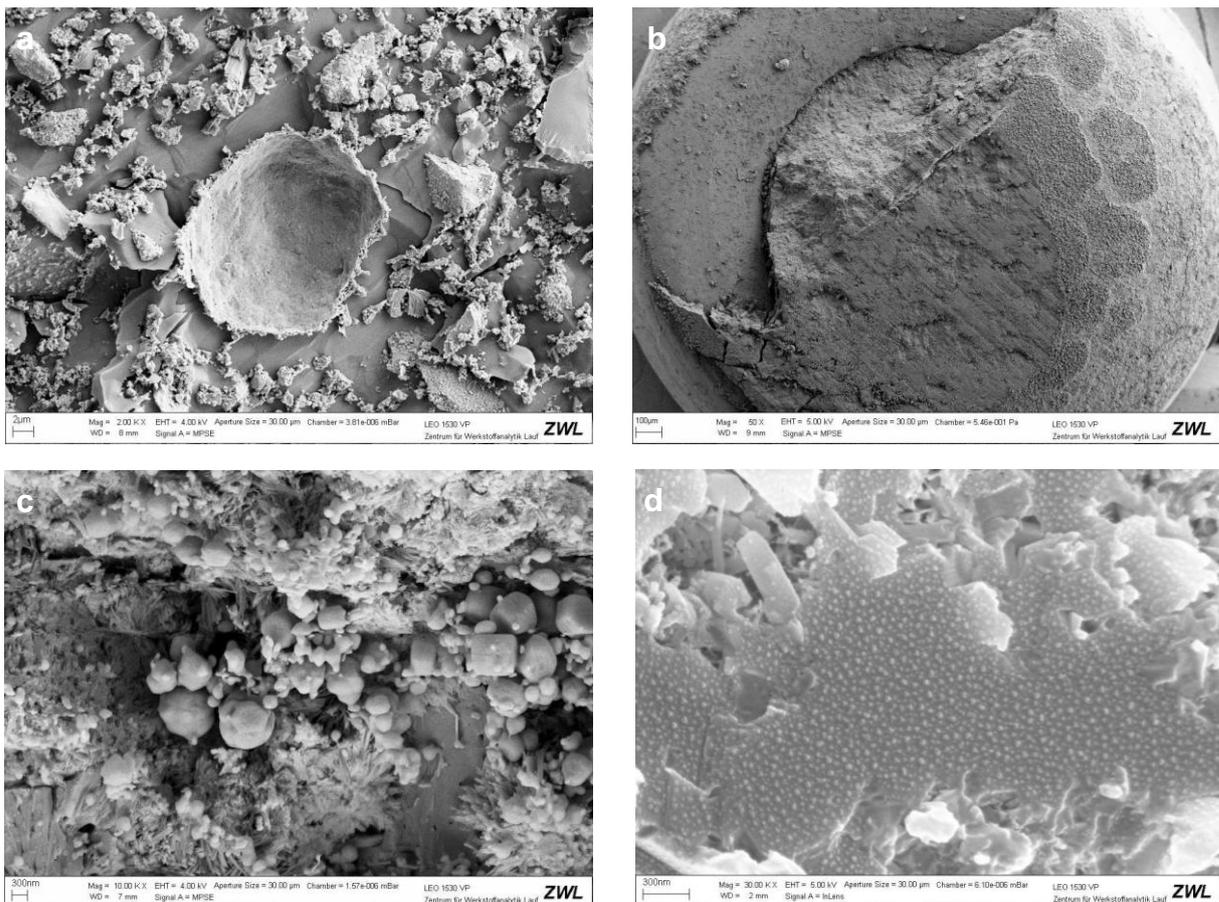


Abb. 31: Artefaktbehaftete Kryo-REM Aufnahmen diverser Zemente. a) Luftpore, 2.000x; b) plastische Verformung bei Gefrierbruch, 50x; c) Rekristallisiertes Wasser, 10.000x; d) Sputter-Artefakte, 30.000x.

Wichtige Artefaktbildungen bei Kryo-REM Präparationen nach Kap. 3.3.4.5 und anderen Tieftemperaturpräparationstechniken:

- Luftblasen im Probeninneren (Abb. 31a):
Luftblasen stellen während des Einfriervorgangs stark isolierende Bereiche dar. Die Einfriergeschwindigkeiten sind daher in der Kontaktzone von Luft und Porenlösung niedriger als in der restlichen Probe. Feine Partikel und Lösungsbestandteile neigen zur Agglomeration bzw. Segregation an Luftporenrändern.
- Mechanische Deformation durch Probenmanipulation (Abb. 31b):
Durch die mechanische Einwirkung auf die Probe während des Gefrierbruchs können Teile der Probe Deformationen aufweisen. Diese Bereiche sind grundsätzlich für Analysen ungeeignet.

- Rekrystallisation von Eis (Abb. 31c):
Unsachgerechte Temperaturführung während der Sublimation und des Sputtervorgangs kann zur Rekrystallisation von sublimiertem Eis führen.
- Sputterartefakte (Abb. 31d):
Verwendung von ungeeignetem Target-Material, unsachgerechte Steuerung der Sputteranlage und starke Temperaturschwankungen während des Sputtervorgangs führen zur Agglomeration von Target-Material auf der Probenoberfläche.

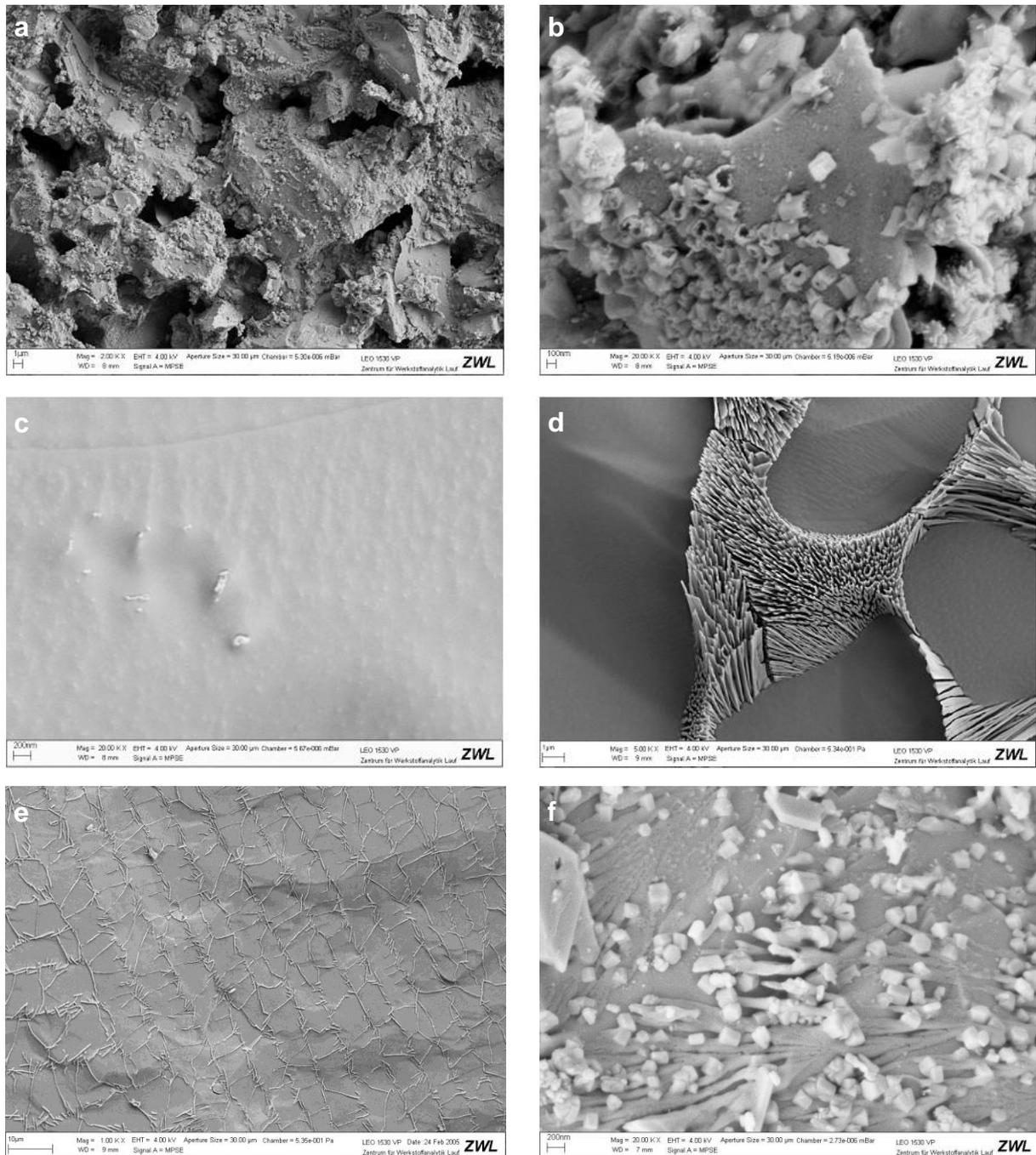


Abb. 32: Kryo-REM Aufnahmen von Einfrierversuchen. a) PZ5-E-4 mit niedriger Einfriergeschwindigkeit, 2.000x; b) PZ5-E-4 mit niedriger Einfriergeschwindigkeit, 20.000x; c) H₂O mit Sublimationsrückständen, 20.000x; d) gesättigte K₂SO₄-Lösung mit Segregation, 5.000x; e) gesättigte Na₂SO₄-Lösung mit Segregation, 1.000x; f) PZ5-E-4 mit Segregation an Kornoberfläche, 20.000x.

- Zu niedrige Einfriergeschwindigkeiten (Abb. 32a/b):
Langsame Wärmeabführung oder zu niedrige Gefrieremperaturen erlauben ein ausgeprägtes Eiskristallwachstum und führen zu einer starken Veränderung des makroskopischen Probengefüges. Wasserhaltige Phasen und Kristalle wie z.B. Ettringit können zerstört werden.
- Sublimationsrückstände (Abb. 32c):
Bei der Sublimation werden geringe Volumina des Wassers der Porenlösung von der Probenoberfläche entfernt. Gelöste und feste Bestandteile dieser Bereiche bleiben als Rückstände auf der Probe zurück.
- Segregation von Lösungsbestandteilen (Abb. 32d/e/f):
In Abhängigkeit von der Einfriergeschwindigkeit können in Wasser gelöst vorliegende Bestandteile während des Schockgefrierens aus der Lösung ausgefällt werden (Kap. 3.3.4.2). Die Produkte zeigen meist eine heterogene netzförmige Verteilung und bilden oftmals dendritische Strukturen. Je niedriger die Gefrier-raten, desto wahrscheinlicher und gröber strukturiert sind die Segregate.
Enthalten Proben Feststoffpartikel, sind deren Oberflächen in der Regel der bevorzugte Ort für diese Vorgänge.
- Oberflächen, die mit dem Gefriermedium in Kontakt standen:
Probenbereiche, die während des Einfriervorgangs mit dem Gefriermedium (unterkühlter N₂) in Kontakt standen, können Veränderungen aufweisen oder durch kondensierte Luftfeuchte mit Eis überdeckt sein.

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der Zemente und Zusatzstoffe

Alle Proben wurden auf ihre Mahlfineinheit sowie die chemische und mineralogische Zusammensetzung untersucht. Die Bestimmung der Spezifischen Oberfläche nach Blaine, die Korngrößenanalyse und die XRF-Analyse wurden an allen Proben durchgeführt; die Klinkerphasenberechnung und die Rietveld-Analyse nur an den CEM I Zementen.

4.1.1 Spezifische Oberfläche und Korngröße

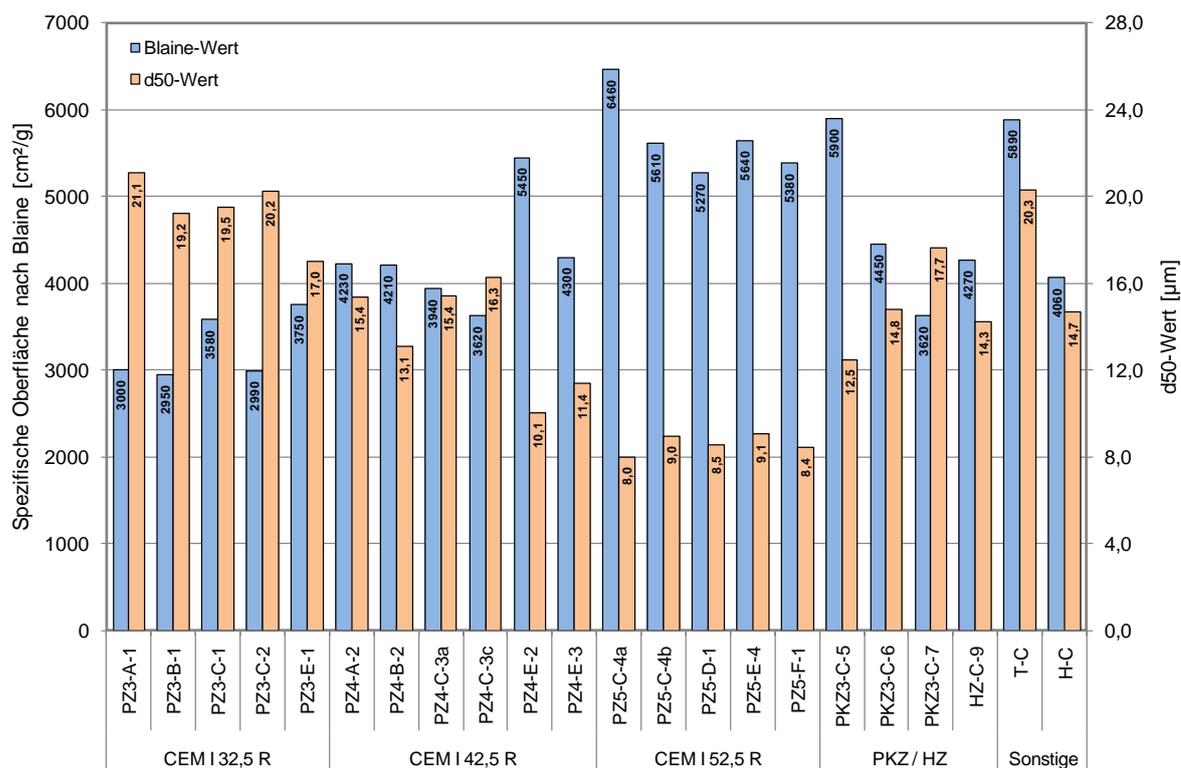


Abb. 33: Spezifische Oberfläche nach Blaine und d_{50} -Werte der Korngrößenanalyse (Tab. A-1, Tab. A-2).

Abb. 33 zeigt eine Gegenüberstellung der Spezifischen Oberflächen und der d_{50} -Werte. Mit wenigen Ausnahmen besitzen die CEM I 32,5 R Zemente Blaine-Werte von ca. 3000 cm^2/g und d_{50} -Werte von ca. 20 μm , die CEM I 42,5 R Zemente Werte von ca. 4000 cm^2/g und ca. 15 μm und die CEM I 52,5 R Zemente Werte von 5000 bis 6000 cm^2/g und 8 bis 9 μm . Die Unterschiede bezüglich der Mahlfineinheit zwischen den Festigkeitsklassen sind klar ersichtlich. Bei den Portlandkomposit- und Hochfenzementen ist die Schwankungsbreite größer als bei den Portlandzementen. CEM I 32,5 R und CEM I 42,5 R Zemente des Herstellers "E" sind feiner aufgemahlen als die entsprechenden Proben der anderen Standorte. Das Trassmehl (T-C) zeigt bei hohem d_{50} -Wert eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche von ca. 6000 cm^2/g . Der Effekt kann durch den vielschichtigen Partikelbau aus agglomerierten oder verwachsenen Plättchen und die daraus resultierende sehr poröse Struktur erklärt werden (Abb. A-1).

Die Ergebnisse der Analysen korrelieren sehr gut und erlauben eine gegenseitige Plausibilitätsprüfung.

4.1.2 Chemische Analyse und Klinkerphasenberechnung

Auf Basis der XRF-Analysen wurden der Klinkerphasenbestand, der Silicatmodul (SM), der Tonerdemodul (TM) und der Kalkstandard (KST) errechnet.

Die Berechnung des Klinkerphasenbestandes wurde mit der modifizierten *Bogue-Rechnung* nach Yamaguchi, Takagi und Harrisson durchgeführt (TAYLOR 1990). Hierfür wurden die Ca-Gehalte aus den XRF-Analysen hinsichtlich der in Freikalk, Calcit und Calciumsulfat gebundenen Mengen korrigiert.

Der Kalkstandard wurde nach den Formeln des Kalkstandard III (KST III) berechnet, bei dem der MgO-Gehalt des Zementes berücksichtigt wird und anteilig dem CaO-Gehalt hinzugerechnet wird. Die in CaSO_4 und CaCO_3 gebundenen CaO-Mengen wurden für die Berechnungen vom XRF-Analysewert abgezogen (Formel A-3, Formel A-4).

Tab. 17: XRF, GV und Klinkerphasenberechnung in Massenprozent sowie Kennwerte für PZ3-Proben (CEM I 32,5 R).

Oxid / Phase	PZ3-A-1	PZ3-B-1	PZ3-C-1	PZ3-C-2	PZ3-E-1
XRF					
SiO ₂	20,54	20,53	20,36	21,15	19,14
Al ₂ O ₃	5,38	4,98	5,21	5,22	5,61
TiO ₂	0,27	0,26	0,30	0,32	0,25
CaO	64,13	64,31	63,76	64,74	60,37
MgO	1,45	1,60	0,92	0,90	4,70
K ₂ O	0,69	1,08	0,68	0,67	1,12
Na ₂ O	0,11	0,09	0,00	0,04	0,20
P ₂ O ₅	0,17	0,06	0,29	0,16	0,10
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
SrO	0,25	0,17	0,03	0,02	0,07
SO ₃	3,01	3,39	3,07	3,09	3,26
Fe ₂ O ₃	2,45	2,36	3,14	3,19	2,66
Mn ₃ O ₄	0,07	0,05	0,07	0,07	0,04
ZnO	0,05	0,00	0,08	0,07	0,04
GV	2,12	1,78	2,09	0,64	3,03
<i>Summe</i>	<i>100,67</i>	<i>100,66</i>	<i>100,01</i>	<i>100,29</i>	<i>100,62</i>
Klinkerphasenberechnung					
C ₃ S	51,7	56,2	48,6	56,9	52,3
C ₂ S	22,1	18,6	23,9	19,8	17,0
C ₃ A	9,7	8,6	6,2	6,2	9,9
C ₄ AF	6,3	6,1	10,4	10,5	7,4
Cs	5,1	5,8	5,2	5,3	5,5
Kennwerte					
SM	2,6	2,8	2,4	2,5	2,3
TM	2,2	2,1	1,7	1,6	2,1
KST III _{CEM}	92,7	94,2	91,9	93,5	95,3

Die PZ3-Zemente zeigen charakteristische chemische Zusammensetzungen und übliche Kennwerte für die Festigkeitsklasse CEM I 32,5 R.

Auffällig sind der vergleichsweise hohe MgO- und niedrige CaO-Gehalt von PZ3-E-1. Nachdem maximal 2,0 % MgO in die Klinkerphasen eingebaut werden können

(STARK & WICHT 2000), ist freies MgO in Form von Periclas im Klinker zu erwarten. Gleiches gilt für die PZ4- und PZ5-Proben des Herstellers "E". Die relativen hohen MgO-Werte aller Zemente dieses Produktionsstandortes sind durch die geologischen Gegebenheiten am Ort der Rohstofflagerstätte bedingt (Tab. 17, Tab. 18). Der niedrige GV von PZ3-C-2 deutet auf sehr geringe Mengen an Nebenbestandteilen hin (Tab. 17).

Tab. 18: XRF, GV und Klinkerphasenberechnung in Massenprozent sowie Kennwerte für PZ4-Proben (CEM I 42,5 R).

Oxid / Phase	PZ4-A-2	PZ4-B-2	PZ4-C-3a	PZ4-C-3c	PZ4-E-2	PZ4-E-3
XRF						
SiO ₂	21,46	19,36	20,20	20,30	19,38	20,16
Al ₂ O ₃	4,41	4,84	4,88	5,08	5,53	3,78
TiO ₂	0,10	0,24	0,27	0,30	0,27	0,35
CaO	66,96	64,67	64,72	65,20	59,96	59,69
MgO	0,74	1,44	1,09	1,00	4,81	3,16
K ₂ O	0,90	0,97	0,67	0,63	1,08	0,75
Na ₂ O	0,00	0,12	0,04	0,08	0,22	0,20
P ₂ O ₅	0,05	0,16	0,19	0,15	0,12	0,07
Cr ₂ O ₃	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
SrO	0,06	0,17	0,03	0,02	0,07	0,09
SO ₃	2,68	3,71	2,83	3,15	3,40	3,26
Fe ₂ O ₃	0,22	2,38	2,76	2,89	2,75	5,32
Mn ₃ O ₄	0,03	0,04	0,07	0,06	0,05	0,10
ZnO	0,00	0,00	0,05	0,07	0,04	0,03
GV	2,88	2,51	2,48	0,90	2,83	2,61
<i>Summe</i>	<i>100,49</i>	<i>100,62</i>	<i>100,30</i>	<i>99,84</i>	<i>100,53</i>	<i>99,60</i>
Klinkerphasenberechnung						
C ₃ S	68,4	66,4	62,8	65,5	49,1	51,6
C ₂ S	12,8	6,7	12,2	10,3	20,3	21,0
C ₃ A	15,0	8,4	6,9	7,2	9,2	0,0 (-7,7)**
C ₄ AF	0,0 (-5,7)*	6,3	8,4	8,9	8,0	23,9
Cs	4,5	6,3	4,8	5,4	5,8	5,5
Kennwerte						
SM	4,6	2,7	2,6	2,5	2,3	2,2
TM	20,5	2,0	1,8	1,8	2,0	0,7
KST III _{CEM}	98,2	99,0	96,5	98,4	94,4	91,5

*) Klinkerphasenberechnung liefert negativen Wert für C₄AF.

**) Klinkerphasenberechnung liefert negativen Wert für C₃A.

In der Gruppe der PZ4-Zemente sind neben vier herkömmlichen Portlandzementen ein Weißzement (PZ4-A-2) und ein HS-Zement (PZ4-E-3, hochsulfatbeständig) enthalten. PZ4-A-2 zeigt neben einen erwartungsgemäß sehr niedrigen Fe₂O₃-Gehalt auch einen geringen Al₂O₃-Gehalt und den höchsten CaO-Gehalt aller Zemente. PZ4-E-3 besitzt mit 5,32 % den höchsten Fe₂O₃-Wert und mit 3,78 % den niedrigsten Al₂O₃-Wert aller Zemente. Die Besonderheiten der Zemente drücken sich ebenfalls im SM und im TM aus. Die Klinkerphasenberechnung ergibt für diese beiden Zemente negative Werte für C₄AF, bzw. für C₃A und eignet sich nicht zur Abschätzung des Phasenbestands (Tab. 18).

Die Proben des Herstellers "C" sind sortengleiche CEM I 42,5 R Zemente, wobei PZ4-C-3a ca. 3% und PZ4-C-3c kein Kalksteinmehl enthält (Herstellerangabe). Die unterschiedlichen GV und die in Kap. 4.1.3 folgenden Rietveld-Analysen bestätigen dies.

Tab. 19: XRF, GV und Klinkerphasenberechnung in Massenprozent sowie Kennwerte für PZ5-Proben (CEM I 52,5 R).

Oxid / Phase	PZ5-C-4a	PZ5-C-4b	PZ5-D-1	PZ5-E-4	PZ5-F-1
XRF					
SiO ₂	19,63	19,78	22,69	18,84	20,15
Al ₂ O ₃	4,89	5,02	3,71	5,52	5,54
TiO ₂	0,27	0,29	0,19	0,27	0,29
CaO	64,17	64,52	65,93	59,30	64,42
MgO	1,07	0,96	0,67	4,24	1,29
K ₂ O	0,61	0,67	0,65	1,14	0,71
Na ₂ O	0,09	0,00	0,16	0,25	0,12
P ₂ O ₅	0,20	0,14	0,14	0,10	0,15
Cr ₂ O ₃	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
SrO	0,04	0,03	0,17	0,05	0,06
SO ₃	3,12	3,23	3,12	3,94	3,66
Fe ₂ O ₃	2,92	3,12	1,32	2,64	2,67
Mn ₃ O ₄	0,07	0,06	0,04	0,04	0,05
ZnO	0,05	0,06	0,03	0,03	0,02
GV	1,68	1,90	1,18	2,74	0,91
<i>Summe</i>	<i>98,81</i>	<i>99,79</i>	<i>100,00</i>	<i>99,12</i>	<i>100,05</i>
Klinkerphasenberechnung					
C ₃ S	69,8	67,0	61,0	40,2	62,3
C ₂ S	4,8	7,4	22,3	25,7	12,2
C ₃ A	6,6	6,2	7,6	9,4	9,8
C ₄ AF	9,3	10,3	1,1	7,5	7,3
Cs	5,3	5,5	5,3	6,7	6,2
Kennwerte					
SM	2,5	2,4	4,5	2,3	2,5
TM	1,7	1,6	2,8	2,1	2,1
KST III _{CEM}	100,1	97,8	92,1	93,2	96,6

Die Proben PZ5-C-4a/b sind sortengleiche Zemente des Herstellers "C". Die XRF-Analysen zeigen weitgehende Übereinstimmung bei allen Elementen. Beide Zemente wurden zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Hydratationsuntersuchungen gleichermaßen allen Analysen unterzogen.

PZ5-D-1 und PZ5-E-4 weisen dagegen große Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung auf. PZ5-D-1 besitzt mit Ausnahme des Weißzementes den höchsten SiO₂- sowie den höchsten CaO- und den niedrigsten Fe₂O₃-Gehalt aller PZ. Im Gegensatz dazu zeigt PZ5-E-4 die niedrigsten SiO₂- und CaO-Werte sowie einen vergleichsweise hohen MgO-Wert (Tab. 19).

Die höchsten Alkali-Gehalte aller Festigkeitsklassen sind in den Zementen der Hersteller "B" und "E" detektierbar.

Tab. 20: XRF und GV in Massenprozent für PKZ (CEM II), HZ (CEM III) und Zumahlstoffe.

Oxid	PKZ3-C-5	PKZ3-C-6	PKZ3-C-7	HZ3-C-9	T-C	H-C
SiO ₂	28,71	17,82	22,13	28,39	50,69	33,57
Al ₂ O ₃	6,82	4,43	5,48	8,69	12,15	11,02
TiO ₂	0,37	0,26	0,38	0,74	0,59	1,23
CaO	51,78	62,43	61,04	51,49	12,99	42,49
MgO	0,98	0,89	1,55	3,98	0,81	6,16
K ₂ O	1,09	0,57	0,56	0,49	2,23	0,37
Na ₂ O	0,44	0,01	0,10	0,17	1,74	0,29
P ₂ O ₅	0,19	0,18	0,13	0,07	0,21	0,01
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
SrO	0,03	0,03	0,03	0,06	0,03	0,09
SO ₃	3,00	3,00	3,52	3,99	0,17	3,77
Fe ₂ O ₃	3,31	2,73	2,53	1,40	3,87	0,41
Mn ₃ O ₄	0,07	0,06	0,09	0,18	0,07	0,27
ZnO	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02	0,00
GV	3,25	7,67	2,05	0,13	13,48	0
Summe	100,10	100,13	99,64	99,80	99,06	99,68

Die Portlandkompositzemente und der Hochofenzement enthalten neben Portlandzementklinker mit Trassmehl (in PKZ3-C-5), Kalksteinmehl (in PKZ3-C-6) und Hüttensandmehl (in PKZ3-C-7 und HZ3-C-9) jeweils einen weiteren Hauptbestandteil. Die Zumahlstoffe T-C und H-C wurden separat analysiert. Sie zeigen im Vergleich zu PZ-Klinkern hohe SiO₂- und Al₂O₃- sowie niedrige CaO-Gehalte. Entsprechend dem Gehalt an Zumahlstoff weichen die XRF-Analysen deutlich von denen der Portlandzemente ab (Tab. 20).

Eine Klinkerphasenberechnung ist aufgrund der enthaltenen Zumahlstoffe nicht zweckmäßig.

Alle Zemente der Gruppen PKZ und HZ sind Produkte des Herstellers "C".

4.1.3 Quantitative Phasenanalyse mittels Rietveld-Analyse

In Tab. 21 bis Tab. 23 sind die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalysen mittels Rietveld-Analyse aufgelistet. Die Werte ergeben sich aus Doppelbestimmungen. Für die Berechnungen wurden jeweils die Diffraktogramme von zwei separaten Präparaten der Zemente herangezogen. Die Proben wurden nach der "Backloading-Methode" präpariert und mit den unter Kap. 3.2.5 und Kap. 3.2.6 beschriebenen Bedingungen untersucht. Die Analysen wurden für alle CEM I Zemente durchgeführt. Bei der Rietveld-Berechnung werden die Phasengehalte der einbezogenen Strukturdaten auf 100 % normiert. Die Summe der Phasengehalte ergibt folglich immer 100 % und ist kein Kriterium für die Qualität der Berechnung. Abweichungen in Tab. 21 bis Tab. 23 ergeben sich durch Rundungsfehler.

Als Qualitätsmerkmal für die Rietveld-Berechnungen ist der Profil-R-Wert (R_P, Formel A-6) angegeben. Alle Verfeinerungen ergeben gute R-Werte zwischen 4,8 und 5,7.

Die Proben der Gruppe PZ3 zeigen für CEM I Zemente übliche Zusammensetzungen. Die C₃S-Gehalte bewegen sich zwischen 54 % und 67 %, die C₃A-Gehalte zwischen 8 % und 11 %. PZ3-C-1 und PZ3-C-2 zeigen bis auf die stark unterschiedlichen Calcit-Gehalte weitgehende Übereinstimmung im Phasenbestand.

Tab. 21: Quantitative Phasenanalyse in Massenprozent für PZ3-Proben (CEM I 32,5 R).

Phase	PZ3-A-1	PZ3-B-1	PZ3-C-1	PZ3-C-2	PZ3-E-1
C ₃ S	60,7	66,7	54,9	56,2	54,2
C ₂ S	11,2	9,3	19,0	20,8	14,2
C ₄ AF	5,4	5,3	8,6	8,8	6,4
C ₃ A	10,6	7,9	8,1	8,0	11,1
C ₃ A _{cub}	8,7	6,6	6,7	7,0	5,6
C ₃ A _{orth}	1,9	1,3	1,4	1,0	5,5
Freikalk	0,0	0,0	0,6	0,5	0,0
β-Arcanit	1,6	2,0	1,4	1,3	3,9
Periclas	0,5	0,0	0,0	0,2	3,4
Calcit	4,3	3,5	4,3	0,3	1,0
Anhydrit	3,2	1,3	1,3	1,2	0,0
Bassanit	1,8	1,2	1,8	1,8	2,8
Gips	0,0	2,5	0,0	0,6	1,9
Portlandit	0,0	0,2	0,0	0,5	1,0
Summe	99,3*	99,9	100,0	100,2	99,9
R _p	5,51	5,44	4,85	5,24	5,60

**) Differenz zu 100 % bedingt durch Quarzgehalt.

Wie bei den XRF-Analysen zeigen die Zemente des Herstellers "E" auch bei der Phasenanalyse charakteristische Unterschiede zu den Zementen anderer Hersteller. Vergleichsweise hohe C₃A_{orth}-, Periclas- und β-Arcanit- sowie niedrige C₃S-Gehalte sind auffällig.

Tab. 22: Quantitative Phasenanalyse in Massenprozent für PZ4-Proben (CEM I 42,5 R).

Phase	PZ4-A-2	PZ4-B-2	PZ4-C-3a	PZ4-C-3c	PZ4-E-2	PZ4-E-3
C ₃ S	70,7	69,0	59,0	66,2	52,8	57,2
C ₂ S	13,5	6,0	14,6	11,7	16,3	14,9
C ₄ AF	1,2	5,9	8,5	8,2	6,8	12,1
C ₃ A	4,5	8,0	7,9	8,4	11,3	4,5
C ₃ A _{cub}	2,1	5,6	5,4	6,8	5,9	2,2
C ₃ A _{orth}	2,4	2,4	2,5	1,6	5,4	2,3
Freikalk	0,5	0,0	0,3	1,0	0,4	0,0
β-Arcanit	1,9	2,1	1,7	1,5	4,0	3,4
Periclas	0,0	0,2	0,0	0,2	3,2	1,1
Calcit	3,1	4,1	3,3	0,2	0,0	0,0
Anhydrit	2,4	2,9	1,5	1,3	0,2	0,0
Bassanit	1,3	1,2	1,6	1,4	2,6	0,5
Gips	0,0	0,0	1,3	0,0	1,3	6,3
Portlandit	1,0	0,6	0,4	0,0	1,2	0,0
Summe	100,1	100,0	100,1	100,1	100,1	100,0
R _p	5,20	5,53	4,84	5,59	5,70	5,13

Der HS-Zement PZ4-E-3 besitzt mit 12,1 % den insgesamt höchsten C₄AF-Anteil und gemeinsam mit PZ4-A-2 den niedrigsten C₃A-Gehalt. Trotzdem liegt der ermittelte Wert mit 4,5 % C₃A für einen HS-Zement nach der deutschen Ergänzungsnorm

DIN 1164-10 außerhalb der zulässigen Höchstgrenze (≤ 3 M.-%). Der Weißzement PZ4-A-2 weist den höchsten C_3S -Gehalt aller Proben auf.

Die Quantifizierung der Proben PZ4-C-3a und PZ4-C-3c ergibt Calcit-Gehalte von 3,3 % und 0,2 % und bestätigt damit die Herstellerangaben über die Zugabe von Kalksteinmehl.

Die Zemente der Gruppe PZ5 zeigen mit Ausnahme von PZ5-E-4 hohe C_3S -Gehalte von 64 % bis 69 %. PZ5-D-1 besitzt mit 2,0 % den niedrigsten C_4AF -Gehalt der untersuchten grauen Portlandzemente.

Die sortengleichen CEM I 52,5 R Zemente des Herstellers "C" zeigen weitgehende Übereinstimmung in ihrem Phasengehalt. Der Gehalt an Calcit ist mit 0,2 % und 1,8 % jedoch signifikant unterschiedlich.

Tab. 23: Quantitative Phasenanalyse in Massenprozent für PZ5-Proben (CEM I 52,5 R).

Phase	PZ5-C-4a	PZ5-C-4b	PZ5-D-1	PZ5-E-4	PZ5-F-1
C_3S	66,2	64,2	68,5	51,6	65,1
C_2S	10,4	11,5	14,0	16,2	11,1
C_4AF	8,9	9,3	2,0	6,5	6,3
C_3A	7,6	7,8	9,5	11,0	10,5
C_3A_{cub}	4,4	6,2	6,6	6,3	8,5
C_3A_{orth}	3,2	1,6	2,9	4,7	2,0
Freikalk	0,6	0,0	0,0	1,2	0,0
β -Arcanit	1,9	1,5	1,6	3,0	2,1
Periclas	0,2	0,0	0,0	3,2	0,0
Calcit	0,2	1,8	1,6	2,2	0,6
Anhydrit	1,0	0,8	2,7	3,0	3,0
Bassanit	1,7	0,8	0,0	1,2	1,1
Gips	0,9	1,7	0,0	0,8	0,2
Portlandit	0,5	0,6	0,0	0,0	0,0
Summe	100,1	100,0	99,9	99,9	100,0
R_p	4,92	5,07	5,44	5,21	5,22

4.1.3.1 Fehlerbetrachtung

Zur Fehlerbetrachtung der quantitativen Phasenanalysen wurde die Wiederholbarkeit und die Reproduzierbarkeit anhand von 10-fach Bestimmungen der Probe PZ4-C-3c untersucht. Zur Ermittlung der Wiederholbarkeit wurde ein XRD-Präparat 10 mal mit identischen Parametern analysiert und unter Verwendung der gleichen Verfeinerungsstrategie ausgewertet. Für die Reproduzierbarkeit wurden 10 unterschiedliche XRD-Präparate des Zementes mit den identischen Parametern analysiert und berechnet.

Es ergeben sich geringe Schwankungen der Werte für beide Betrachtungen. Für die Hauptklinkerphase C_3S kann die Reproduzierbarkeit mit einer Standardabweichung von 0,6 Massenprozent bestimmt werden (Tab. 24). Dies entspricht einer relativen Abweichung von ca. 1 %. Die Verfeinerungsstrategie kann aufgrund der Ergebnisse als stabil und gut reproduzierbar bezeichnet werden.

Bei der Abschätzung des Fehlers muss zusätzlich in Betracht gezogen werden, dass durch die Mehrfachbestimmungen systematische Fehler in der Verfeinerungsstrategie nicht erfasst werden. Der reale Fehler der Rietveld-Analysen kann daher höher liegen als die mit den Standardabweichungen ermittelten Schwankungen darstellen (Tab. 24).

Tab. 24: Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Rietveld-Analysen, durchgeführt an Probe PZ4-C-3c (siehe Tab. A-3).

Phase	Wiederholbarkeit				Reproduzierbarkeit			
	Mittelwert	Min.-Wert	Max.-Wert	Stand.-Abw.	Mittelwert	Min.-Wert	Max.-Wert	Stand.-Abw.
C ₃ S	66,31	65,98	66,69	0,23	66,51	65,11	67,47	0,59
C ₂ S	11,44	11,02	11,78	0,21	11,31	10,67	11,83	0,35
C ₄ AF	8,15	8,05	8,24	0,06	8,22	8,08	8,45	0,12
C ₃ A kub.	7,43	7,29	7,55	0,08	6,98	6,41	7,32	0,30
C ₃ A otho.	1,24	1,05	1,34	0,10	1,31	1,06	1,69	0,20
Freikalk	0,70	0,64	0,73	0,03	0,72	0,58	0,83	0,07
β-Arcanit	1,58	1,42	1,69	0,07	1,49	1,37	1,61	0,06
Periclas	0,33	0,00	0,41	0,11	0,21	0	0,61	0,22
Anhydrit	1,36	1,32	1,41	0,03	1,39	1,33	1,46	0,04
Bassanit	1,39	1,18	1,58	0,10	1,44	1,14	1,68	0,15
Gips	0	0	0	-	0,08	0	0,44	0,16
Portlandit	0,07	0	0,39	0,15	0,28	0	0,55	0,24
R-Wert	5,58	5,53	5,71		5,79	5,25	6,46	

4.1.4 Zusammensetzung der Portlandkompositzemente

Aufgrund der hohen Gehalte an röntgenamorphen Bestandteilen der Zumahlstoffe Trassmehl und Hüttensandmehl wurden zur genaueren Beschreibung der Portlandkompositzemente und des Hochofenzementes auf die Rezepturen und Analysen des Herstellers zurückgegriffen. Tab. 25 zeigt die Zusammensetzung der Zemente, unterteilt nach Klinker-Anteil (incl. Sulfatträger), Zumahlstoff und dem Nebenbestandteil Ofenstaub (Rückstand aus Filter der Ofenanlage). Die Proben PKZ3-C-7 und HZ3-C-9 besitzen stark unterschiedliche Mengen an Hüttensandmehl.

Zum Vergleich der Hydratationseigenschaften der PKZ und des HZ mit CEM I Portlandzement kann PZ4-C-3c herangezogen werden. Die Zemente besitzen vergleichbare Klinkerzusammensetzung und Klinkerfeinheit. Einzige Ausnahme stellt PKZ3-C-7 dar; dieser muss mit PZ3-C-2 verglichen werden.

Tab. 25: Bestandteile der PKZ und HZ in Massenprozent (Werte aus Rezepturen/Analysen des Herstellers).

Bestandteil	PKZ3-C-5	PKZ3-C-6	PKZ3-C-7	HZ3-C-9
Klinker + Sulfatträger	74,7	81,5	80,5	30,5
Kalksteinmehl	-	18,5	-	-
Trassmehl (T-C)	21,3	-	-	-
Hüttensandmehl (H-C)	-	-	15,0	69,5
Ofenstaub	4,0	-	4,5	-

4.1.5 Vergleich von Klinkerphasenberechnung und Rietveld-Analyse

Erwartungsgemäß weichen die Klinkerphasenberechnungen und die Rietveld-Analysen bei einigen Proben signifikant voneinander ab. In Abb. 34 sind die mit beiden Methoden ermittelten Phasengehalte der Hauptklinkerphasen gegeneinander aufgetragen.

Für das C₄AF lässt sich eine weitgehende Übereinstimmung beider Methoden feststellen. Mit Ausnahme des Weißzementes PZ4-A-2 und des HS-Zementes PZ4-E-3, bei denen die Klinkerphasenberechnung keine realistischen Werte liefert, besteht auch für das C₃A eine sehr gute Korrelation.

Die Analysen der silicatischen Klinkerphasen zeigen insgesamt eine größere Abweichung der Ergebnisse voneinander. Die CEM I 42,5 R Zemente weisen die beste Übereinstimmung auf. Sehr große Differenzen existieren z.B. bei den Proben PZ3-B-1 und PZ5-E-4. Tendenziell werden mittels Rietveld-Analyse höhere C_3S - und niedrigere C_2S -Werte ermittelt als mit der Klinkerphasenberechnung. Eine Ausnahme stellen die Zemente des Herstellers "C" dar. Hier ist bei grundlegend guter Korrelation ein gegenläufiger Trend erkennbar.

Gut ersichtlich ist in Abb. 34 ebenfalls, dass die Zemente des Herstellers "E" im Durchschnitt die niedrigsten C_3S - und die höchste C_3A -Gehalte besitzen. Um die notwendige Reaktivität und Festigkeitsklasse zu erreichen ist daher eine feinere Aufmahlung der Zemente notwendig, was sich in den Blaine- und d_{50} -Werten der Proben PZ3-E-1 und PZ4-E-2/3 widerspiegelt (Abb. 33).

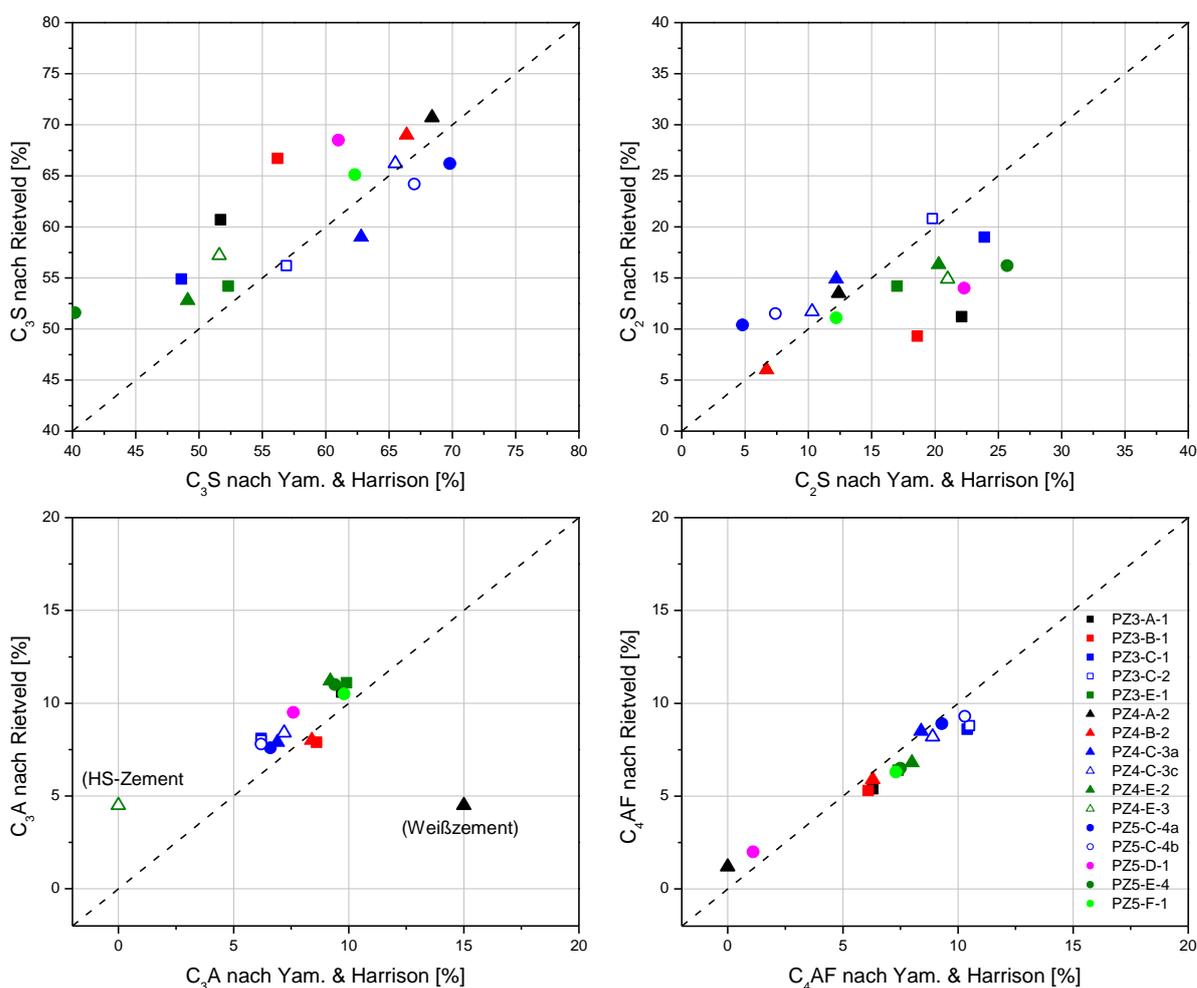


Abb. 34: Korrelation zwischen Klinkerphasenberechnungen nach Yam. & Harrison und Rietveld-Analysen mit farblicher Zuordnung nach Hersteller.

4.2 Untersuchungen zur Zementhydratation

Das Hydratationsverhalten wurde an 20 Normalzementen mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie, in-situ XRD und Kryo-REM untersucht. Die jeweiligen Analysen wurden stets unter gleichen Randbedingungen durchgeführt.

Die Ergebnisse sind nach den Zementarten gegliedert. Zum Überblick steht am Anfang jedes Kapitels ein Vergleich der Kalorigramme aller Proben der jeweiligen Zementart.

Kalorigramme ohne Zusatzkennzeichnung wurden zeitnah nach dem Probeneingang mit der Präparation *Externes Anmischen* (Standardmethode) aufgenommen. Die Endung "_E" kennzeichnet Messungen, die mit der *Einspritz-Methode* präpariert wurden; "_2J" steht für Messungen mittels *Externem Anmischen* nach 2 Jahren Lagerungszeit; Doppelbestimmungen sind mit "_Wh" gekennzeichnet.

In den Diagrammen der XRD-Kinetik sind die mittels "B-Spline Funktion" geglätteten Kurven der Messdaten dargestellt. Jeder zweite Messpunkt ist abgebildet.

Bei den Kryo-REM Aufnahmen wurde auf eine möglichst einheitliche Wahl der Vergrößerung und auf vergleichbare Geräteparameter geachtet.

4.2.1 CEM I 32,5 R

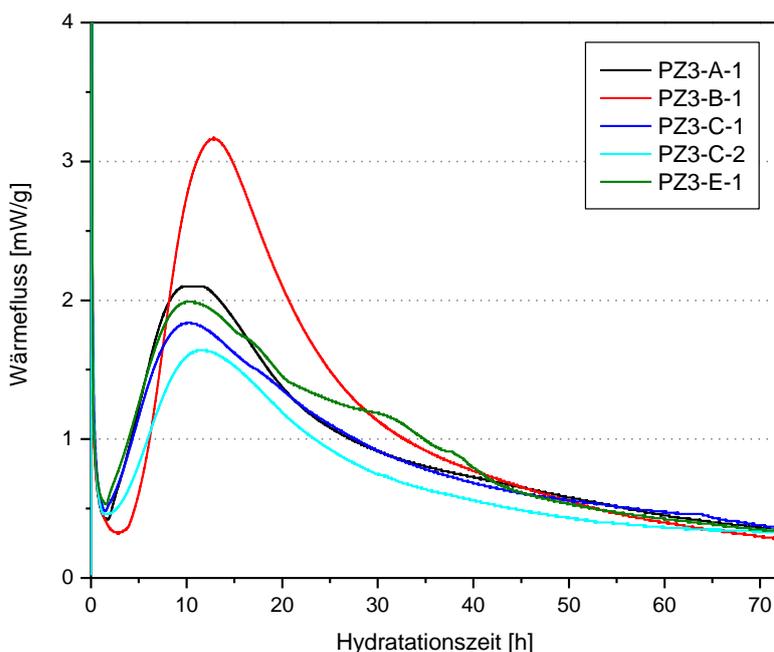


Abb. 35: Kalorigramme der CEM I 32,5 R Zemente (PZ3).

Die CEM I 32,5 R Zemente zeigen mit Ausnahme von PZ3-B-1 durchwegs eine geringe Wärmeentwicklung über 3 Tage Hydratationszeit (199 J/g bis 257 J/g) und niedrige Maxima im Wärmefluss. Die Kurvenverläufe sind weitgehend vergleichbar (Abb. 35).

Auffällig sind die Schultern, die bei PZ4-E-1 zu verschiedenen Zeitpunkten während der Abklingperiode auftreten (ca. 17h und 30h bis 40h). PZ3-C-2 weist eine etwas längere Induktionsperiode und einen geringeren Wärmefluss auf als die kalksteinmehlhaltige CEM I 32,5 R Variante des Herstellers (PZ3-C-1). PZ3-B-1 zeigt dagegen eine längere Induktionsperiode, eine höhere freigesetzte Wärmemenge (289 J/g) und ein deutlich höheres Maximum im Wärmefluss als die restlichen PZ3 Zemente.

4.2.1.1 PZ3-A-1

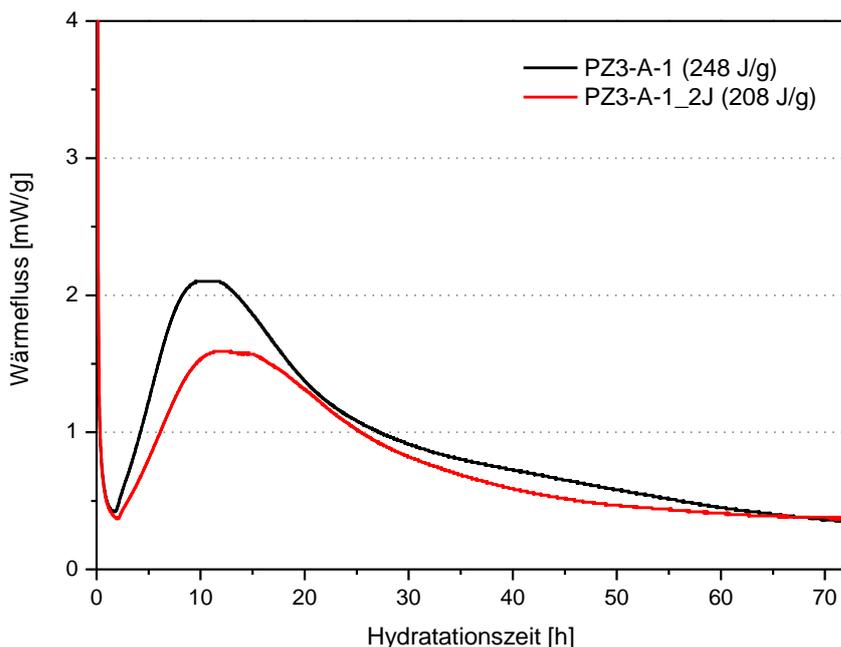


Abb. 36: Kalorigramme von PZ3-A-1 (schwarz: Standardmessung, rot: nach 2 Jahren Lagerung).

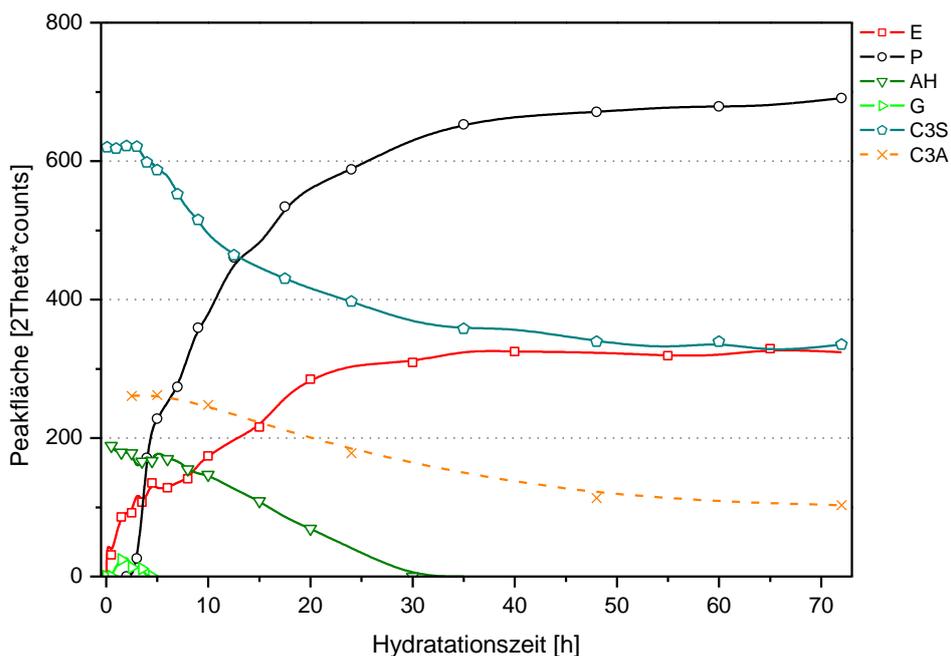


Abb. 37: XRD-Kinetik von PZ3-A-1; Ettringit, Portlandit, Anhydrit, Gips, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-5).

Die Wärmeflussmessungen der frischen und 2 Jahre gelagerten PZ3-A-1 Proben zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf, allerdings starke Unterschiede in den Q_{3d} -Werten und den Wärmeflussmaxima. Die 2 Jahre ältere Probe zeigt eine geringere Wärmetönung (Abb. 36).

In der XRD-Kinetik ist eine spontane Ettringitbildung zu beobachten, die sich bis ca. 30 h abschwächt und dann stagniert. Sofort nach dem Anmischen ist ebenfalls eine Gipsbildung detektierbar; nach ca. 5 h ist der Gips wieder aufgelöst/umgesetzt. Das Anhydrit-Signal zeigt bis ca. 6 h kaum Veränderungen. Die Lösung des Anhydrits

erfolgt zwischen 6 h und 30 h Hydratationszeit. Mit dem kalorimetrisch zu beobachtenden Beginn der Beschleunigungsphase sind diffraktometrisch der Abbau von C_3S und die einsetzende Portlanditbildung korrelierbar (Abb. 37). Die Portlanditbildung dient als Indikator für die C-S-H-Bildung.

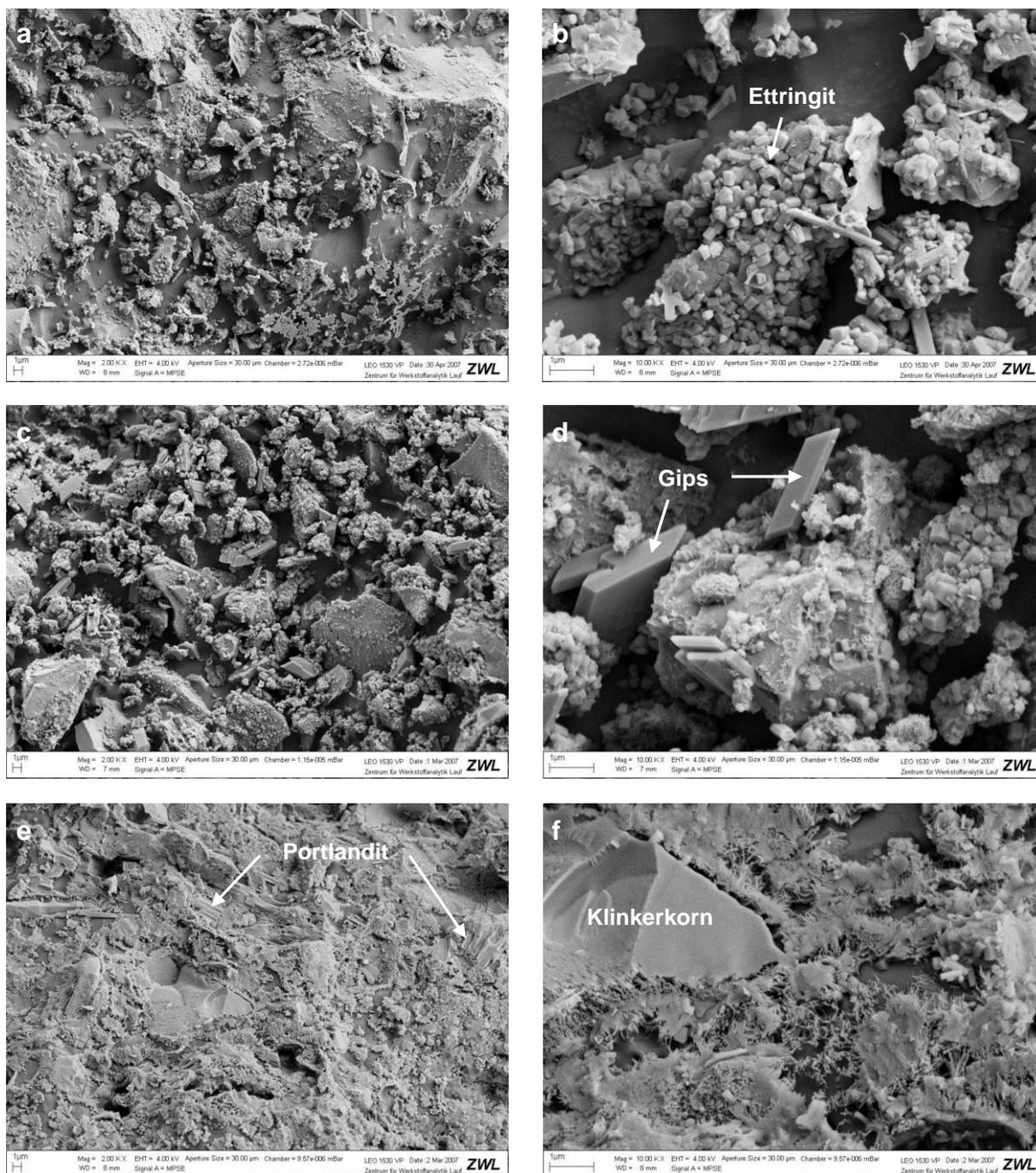


Abb. 38: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-A-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x (Hydratationszeit, Vergrößerung).

Die Kryo-REM Aufnahmen nach 1 min zeigen das Zementleimgefüge in dem die Feststoffkomponenten frei beweglich und unvernetzt in der Wassermatrix vorliegen (Abb. 38a). Bereits nach dieser kurzen Hydratationszeit sind die ersten kristallinen Hydratphasen detektierbar. Kurzprismatische Ettringitkristalle mit kleinem L/D-Verhältnis (Längen/Dicken-Verhältnis = Aspekt) von 1-3 sind auf Klinkerkornoberflächen und vereinzelt auch in der Porenlösung nachweisbar. Nachdem im Ausgangsstoff

kein Gips enthalten ist, kann auch dieser als Hydratationsprodukt identifiziert werden (Abb. 38b).

Nach 2 h Reaktionszeit reduziert sich der Abstand der Feststoffpartikel in der Wassermatrix (Abb. 38c). Diese Veränderung kann mit dem Wasserverbrauch durch Hydratphasenbildung erklärt werden. Eine festigkeitsbildende Vernetzung zwischen den Partikeln kann nicht festgestellt werden. Ettringit und Gips sind als Produkte detektierbar. Den diffraktometrischen Messungen entsprechend sind größere Mengen an gebildetem Gips erkennbar. Um die Interpretation von Tracht und Habitus der als Gips identifizierten Kristalle zu untermauern wurden EDX-Analysen durchgeführt (Abb. 39). Es handelt sich eindeutig um eine CaSO_4 -Verbindung. Des Weiteren sind nach 2 h sehr feinfaserige Aufwachsungen auf Klinkermineralen und Ettringitkristallen zu erkennen. Die Struktur deutet auf erste C-S-H-Phasen hin.

Nach 24 h Hydratation ergibt sich mikroskopisch ein vollkommen verändertes Bild. Der Zementleim ist erstarrt und das Zementsteingefüge bildet sich aus. C-S-H-Phasen wachsen um die Klinkerkörner, überbrücken die Porenräume und sorgen für die Erstarrung des Systems. Die Porenräume sind gefüllt mit Wasser (Porenlösung). Neben C-S-H ist auch Portlandit als Hydratationsprodukt nachweisbar (Abb. 38e). Abb. 38f zeigt ein Klinkerkorn mit aufwachsenden C-S-H-Phasen im Querschnitt.

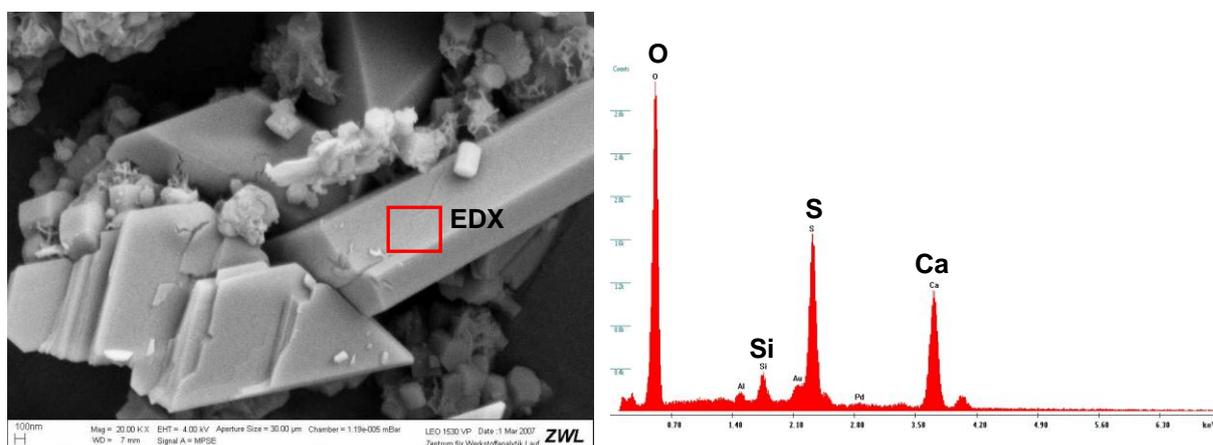


Abb. 39: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-A-1; 2 h, 20.000x (links). EDX-Spektrum der markierten Stelle des Kristalls (rechts).

4.2.1.2 PZ3-B-1

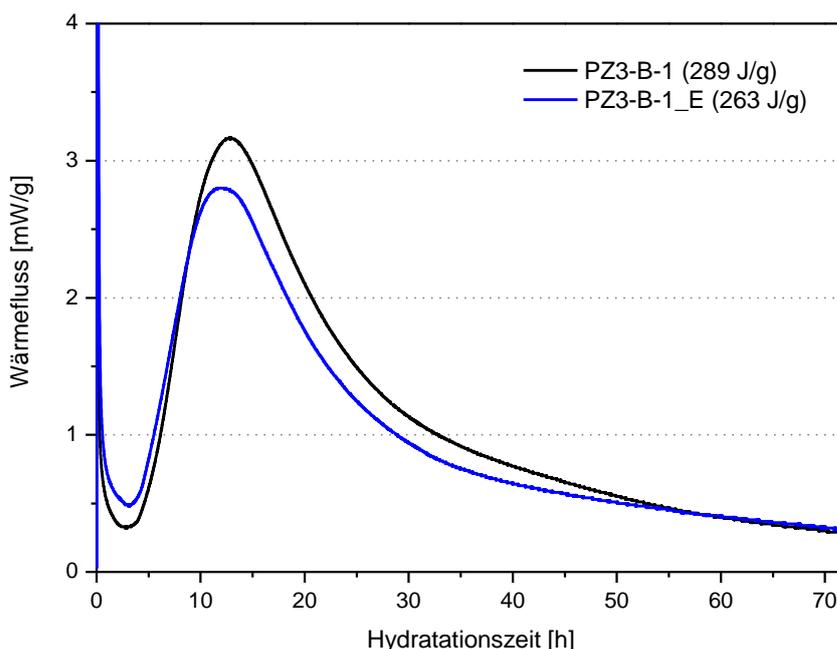


Abb. 40: Kalorigramme von PZ3-B-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).

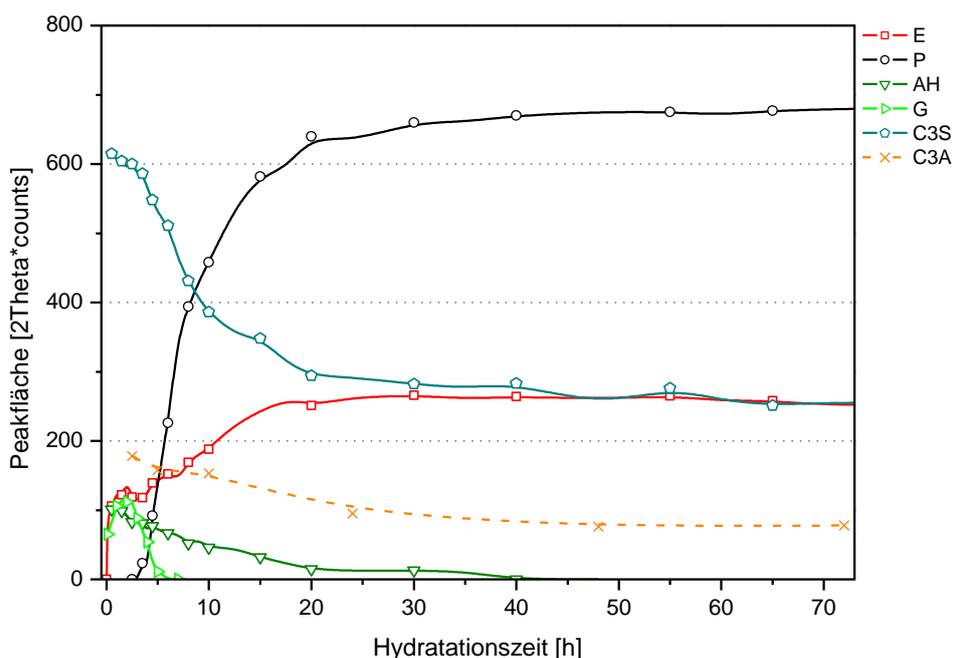


Abb. 41: XRD-Kinetik von PZ3-B-1; Etringit, Portlandit, Anhydrit, Gips, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-6).

PZ3-B-1 zeigt den höchsten Q_{3d} -Wert und das höchste Wärmeflussmaximum, allerdings auch die längste Induktionsperiode aller CEM I 32,5 R Zemente. Die beiden Präparationstechniken *Externes Anmischen* ($w/z = 0,5$) und *Einspritzen* ($w/z = 1,0$) führen zu leicht unterschiedlichen Kurvenverläufen. Die *Einspritz-Methode* liefert einen niedrigeren Q_{3d} -Wert und ein niedrigeres Wärmeflussmaximum. Nach ca. 60 h schneiden sich die Kurven und mit der *Einspritz-Methode* ist ein stärkerer Wärmefluss zu späteren Reaktionszeiten zu beobachten (Abb. 40).

Der Zement zeigt eine spontane Etringitbildung, die nach der Startperiode zum Erliegen kommt und erst mit der einsetzenden Hauptreaktion wieder fortschreitet.

Neben dem im Ausgangsstoff enthaltenen Gips wird während der frühen Hydratation sekundärer Gips gebildet. Die Auflösung des Anhydrits verstärkt sich mit der Beschleunigungsperiode, schwächt sich jedoch nach 20 h wieder ab und ist erst nach 40 h bis 45 h beendet. Mit dem Ende der Induktionsperiode wird die Auflösung des C_3S beschleunigt und eine starke Portlanditbildung setzt ein. In den ersten 3 h ist nur eine geringfügige Abnahme des C_3S -Signals detektierbar (Abb. 41).

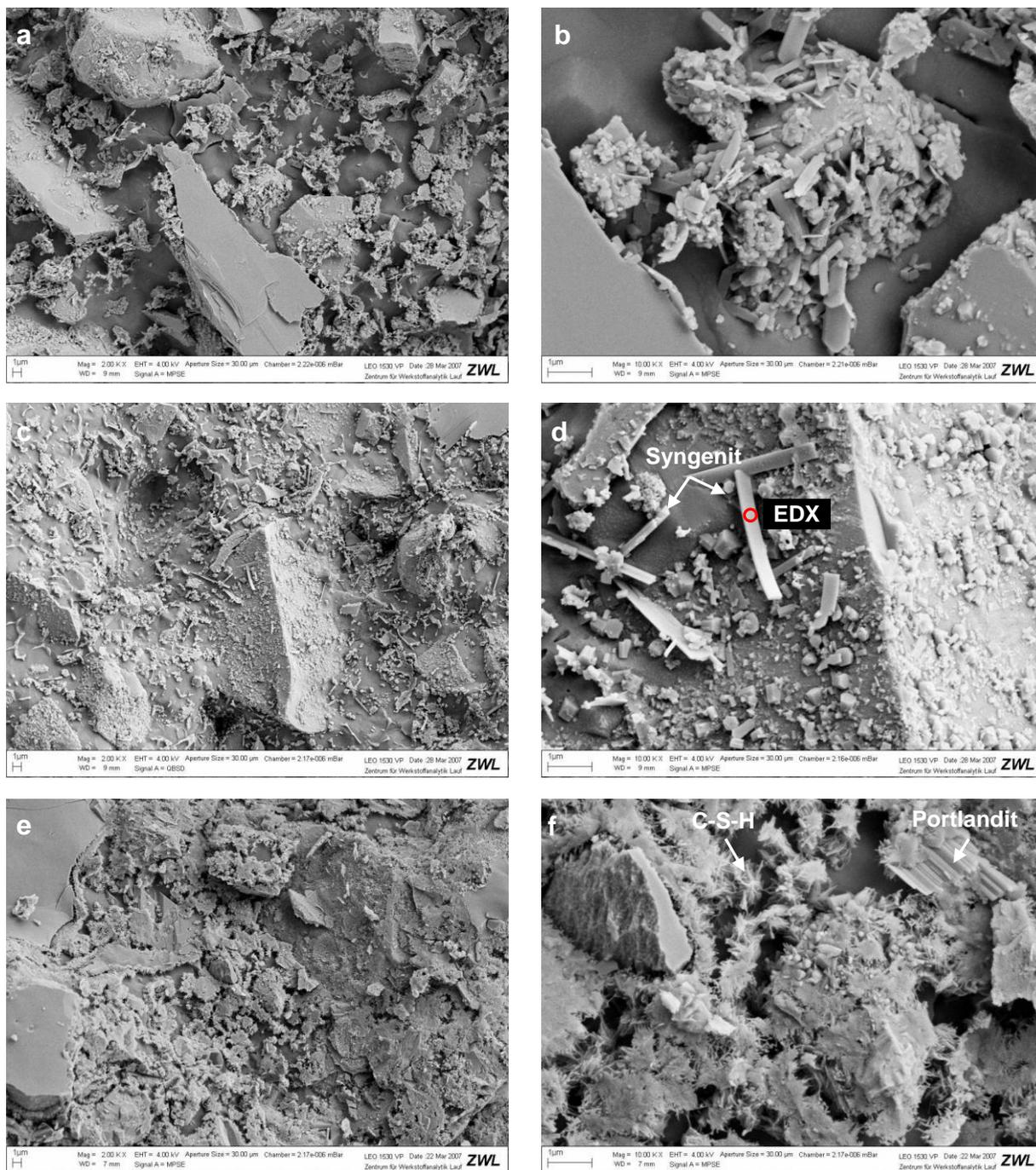


Abb. 42: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-B-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.

Bei geringer Vergrößerung ergibt sich elektronenmikroskopisch ein sehr ähnliches Bild wie bei PZ3-A-1 (Abb. 42a).

Bei Detailaufnahmen sind jedoch neben kurzprismatischem Ettringit mit variierenden Kristallitgrößen und Gips auch geringe Mengen an Syngenitkristallen erkennbar. Bis zu 2 h Hydratationszeit zeigen diese ein Kristallwachstum und können dann optisch

charakterisiert und mittels EDX analysiert werden (Abb. 42b/d). Die chemische Zusammensetzung belegt, dass es sich um Syngenit handelt (Abb. 43). Für die in-situ XRD liegen die Mengen scheinbar unter der Nachweisgrenze. Neben einem geringfügigen Wachstum der Ettringitkristalle sind nach 2 h keine weiteren wesentlichen Veränderungen erkennbar.

Nach 24 h ist ein vernetztes Gefüge aus Klinkermineralen C-S-H-Phasen und Portlandit zu erkennen (Abb. 42e). Vereinzelt sind Ettringitkristalle noch nicht von C-S-H umwachsen (Abb. 42f). Ein charakteristischer Unterschied im Hydratationsgrad im Vergleich zu PZ3-A-1, wie aufgrund der Kalorigramme zu erwarten, ist nicht feststellbar.

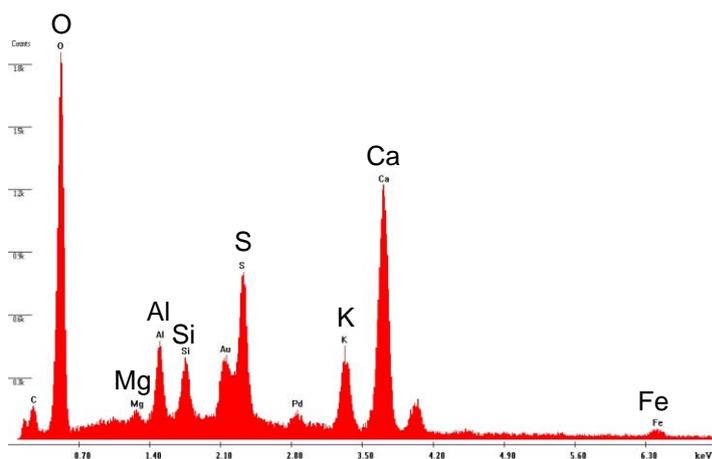


Abb. 43: EDX-Spektrum der markierten Stelle in Abb. 42d (roter Kreis).

In Abb. 44 ist ein großflächig mit Ettringit bewachsenes Klinkerkorn zu sehen. Die Kristalle zeigen größten Teils ein gerichtetes Aufwachsen der a/b-Fläche auf das Klinkerkorn; die c-Achse steht senkrecht zur Kornoberfläche. Große Teile des Klinkerkorns sind durch eine kristalline Ettringitschicht bedeckt. Das Bild belegt, dass ein dichtes Aufwachsen von Ettringit auf Klinkermineralen stattfindet. Gelartige Ettringitschichten sind nicht identifizierbar.

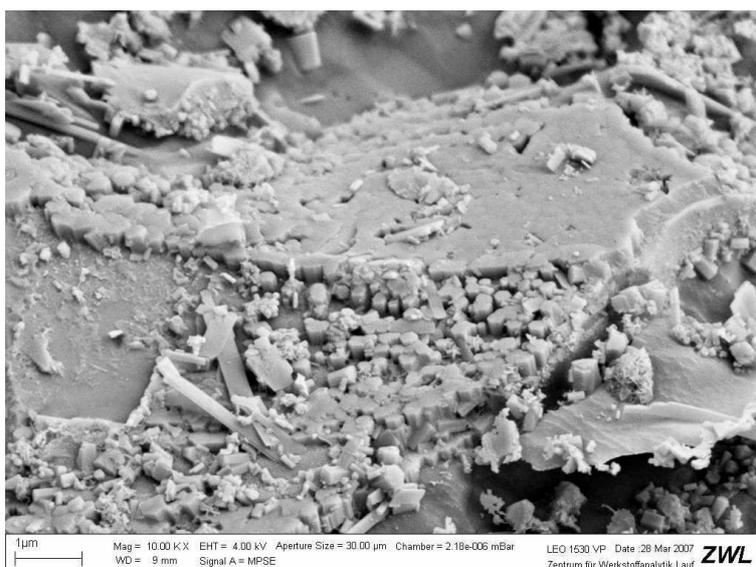


Abb. 44: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-B-1. Ettringitwachstum auf Klinkerkörnern; 2 h, 10.000x.

4.2.1.3 PZ3-C-1

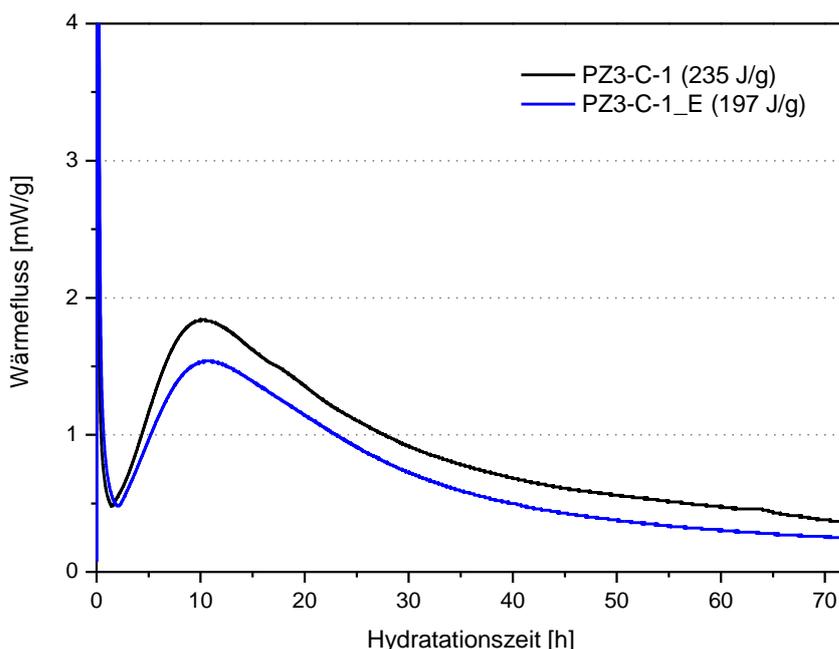


Abb. 45: Kalorigramme von PZ3-C-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).

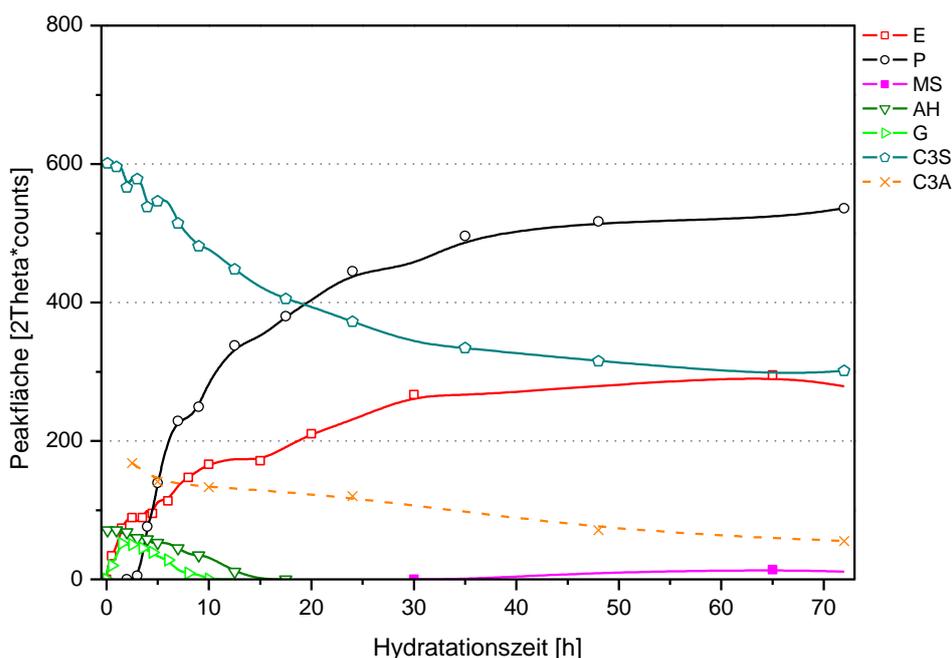


Abb. 46: XRD-Kinetik von PZ3-C-1; Ettringit, Portlandit, Monosulfat, Anhydrit, Gips, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-7).

PZ3-C-1 weist einen vergleichsweise niedrigen Wärmefluss auf. Die Standardmessung zeigt bei ca. 17 h eine leichte Schulter im abfallenden Kurventeil der Abklingperiode sowie zwischen 60 h und 65 h ein sehr schwach ausgeprägtes Nebenmaximum. Mit der *Einspritz-Methode* ist während des gesamten Messzeitraums ein noch niedrigerer Wärmefluss und eine geringfügige Verzögerung der Hauptreaktion festzustellen (Abb. 45).

Diffraktometrisch ist zu Beginn der Reaktion eine Ettringit- und Gipsbildung zu beobachten. Im Ausgangsmaterial sind als Sulfatträger nur Anhydrit und Bassanit enthalten. Während der Induktionsperiode kommt die Ettringitbildung zeitweise zum

Erliegen um mit Beginn der Beschleunigungsperiode fortzuschreiten. Das Gips-Signal zeigt bei ca. 2 h ein Maximum. Ab diesem Zeitpunkt beginnt der Gipsabbau, der nach ca. 10 h abgeschlossen ist. Der Anhydritabbau verläuft ab 2 h konstant und ist nach 17 h beendet. Mit dem Ansteigen des Wärmeflusses nach der Induktionsperiode ist erstmals Portlandit nachweisbar und die C_3S -Auflösung beschleunigt sich. Ab ca. 30 h sind sehr geringe Mengen der AFm-Phase Monosulfat detektierbar.

Abb. 47 zeigt die zeitliche Entwicklung der Ettringit a_0 ($a = b$) Gitterkonstante von PZ3-C-1, die anhand der exakten Peaklage des Ettringit 100-Reflexes berechnet wurde (siehe Kap. 3.3.2.4). Die rote Strichlinie kennzeichnet den theoretischen Wert der Gitterkonstante (11,2240 Å, ICDD PDF-Nr. 00-041-1451).

Zu Beginn der Hydratation liegt der Wert mit 11,125 Å ca. 0,1 Å unter dem des reinen Sulfatettringits. Mit dem Einsetzen der Beschleunigungsphase ist dann eine Verschiebung zu höheren Werten feststellbar. Erst nach 3 d Hydratation erreichen die Messwerte annähernd die Marke von 11,2240 Å.

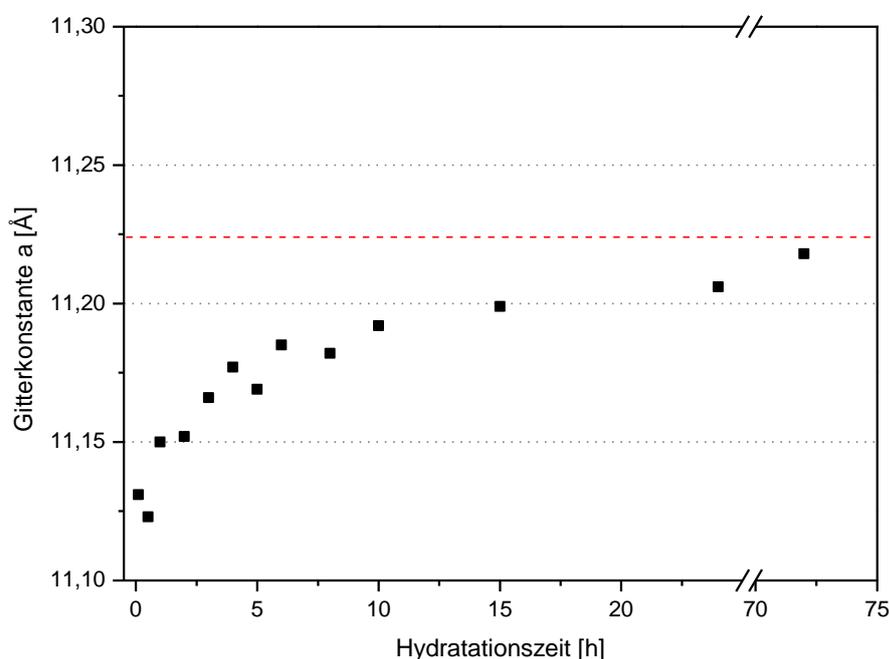


Abb. 47: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ3-C-1 über die Reaktionszeit (siehe Tab. A-7). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).

Die Kryo-REM Aufnahmen zeigen bereits nach 1 min Reaktion die kristallinen Hydratationsprodukte Ettringit und Gips. Die Ettringitkristalle sind nicht größer als 200 nm und besitzen sehr geringe L/D-Verhältnisse von ca. 0,5 bis 2. Gipskristalle sind vereinzelt erkennbar; sie zeigen dünne, tafelige Morphologie (Abb. 48b).

Nach 2 h ist an den Gipskristallen ein deutliches Wachstum zu erkennen. Die Kristalle können über 10 μm groß werden. Beim Ettringit sind morphologisch nur geringe Veränderungen zu beobachten. Das L/D-Verhältnis erhöht sich tendenziell leicht auf 1 bis 3. Vereinzelt sind C-S-H artige Strukturen erkennbar (Abb. 48d).

Die Aufnahmen nach 5 h zeigen C-S-H-Phasen, die ausgehend von den Oberflächen der Klinkerkörner und Hydratphasen ein gerichtetes Wachstum in die Porenlösung aufweisen. Unverändert große Gipskristalle, die erste Auflösungserscheinungen zeigen, sind ebenfalls noch eindeutig nachzuweisen (Abb. 48f).

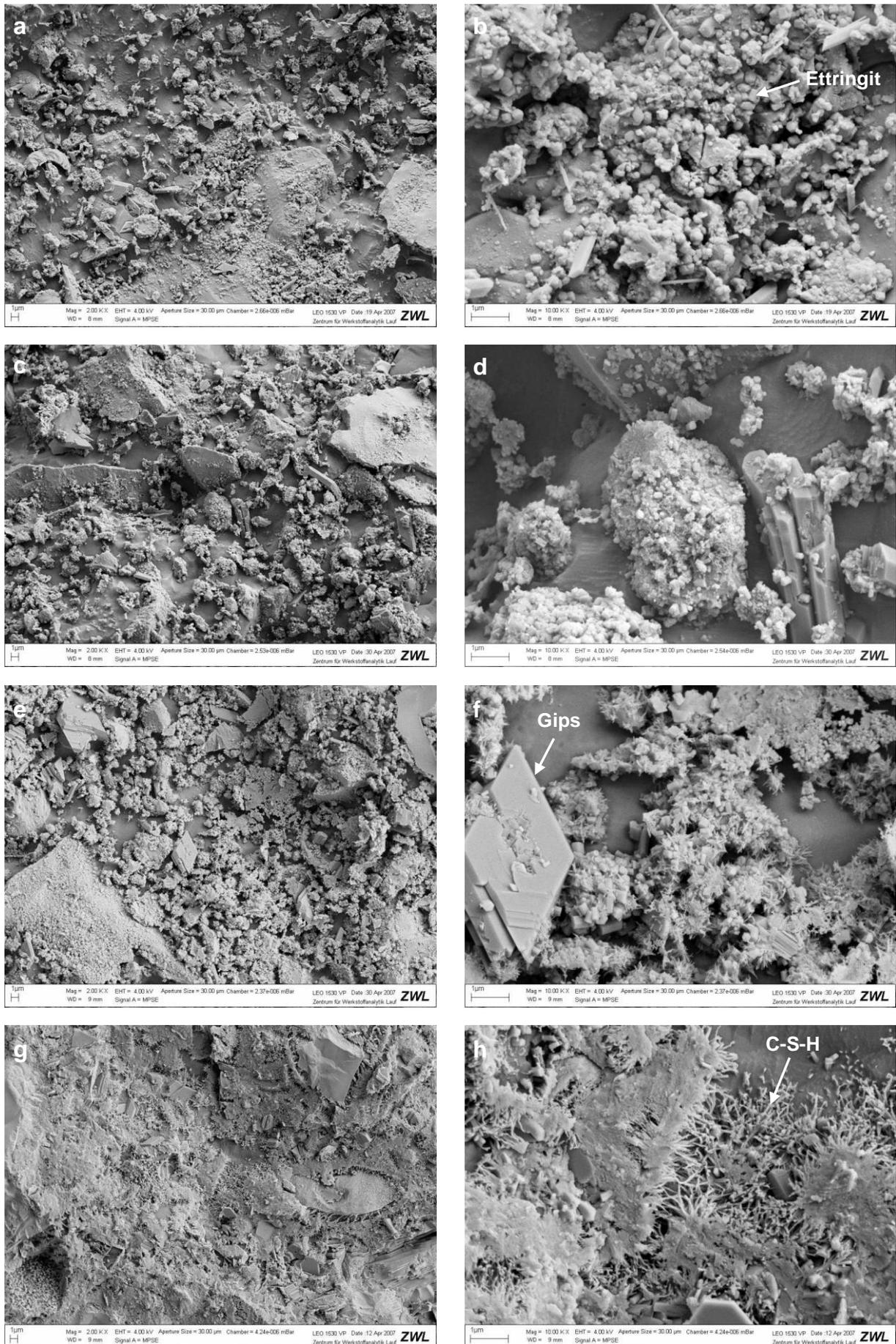


Abb. 48: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-C-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

In Abb. 48g/h ist das deutlich dichter werdende Zementsteingefüge nach 24 h Reaktionszeit zu erkennen. Neben im Querschnitt gebrochenen Klinkerkörnern, C-S-H-Phasen, Portlandit und Ettringit, sind auch noch große, mit "Wasser" gefüllte Porenräume erkennbar.

Bei entsprechender Vergrößerung sind an aufgebrochenen Klinkerkörnern deutlich die Reaktionsränder der fortschreitenden Hydratation zu erkennen. In Abb. 49 ist der Randbereich eines solchen C_3S -Kornes (siehe EDX) abgebildet. An der ursprünglichen Korngrenze ist eine dichte Hydrathülle mit eingewachsenen Ettringitkristallen erkennbar. Langfaseriges C-S-H wächst von dort aus in den Porenwasserraum (outer product). In Richtung des Korninneren wird das C_3S zu feinmaschigem, optisch weniger dicht wirkendem C-S-H (inner product) umgesetzt.

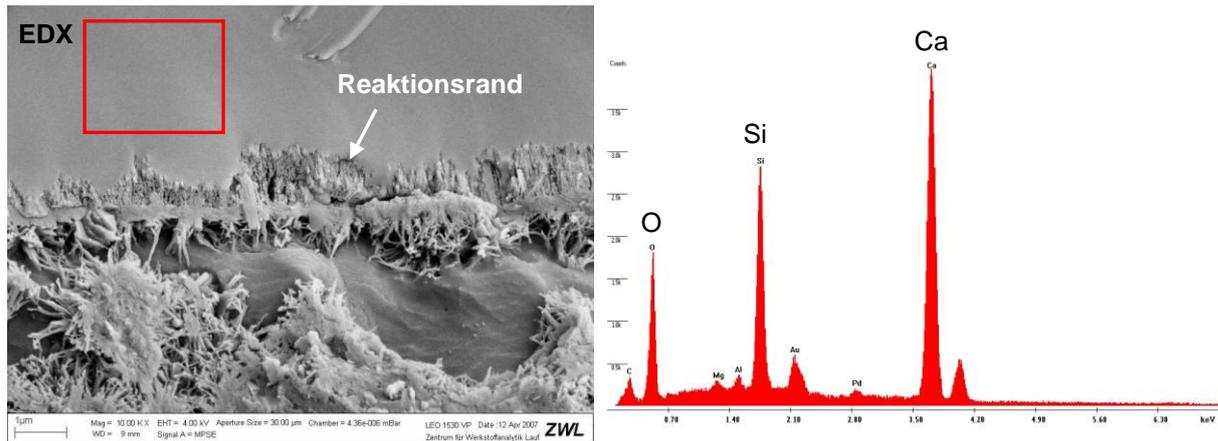


Abb. 49: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-C-1. Reaktionsrand eines C_3S Kornes; 24 h, 10.000x (links). EDX-Spektrum des gekennzeichneten Bereichs; quantitativ in Atom-%: O = 51,0; Si = 11,0; Ca = 30,8 (rechts).

4.2.1.4 PZ3-C-2

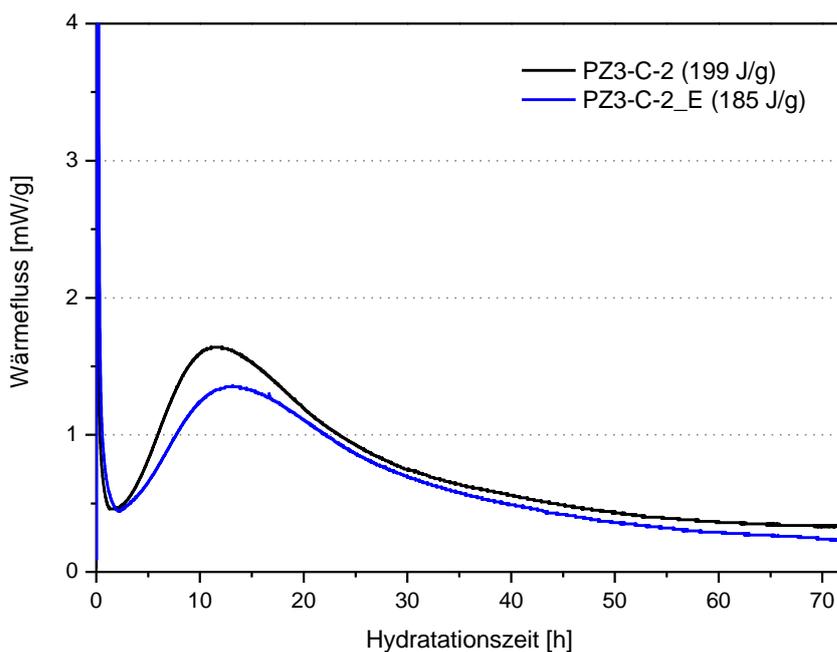


Abb. 50: Kalorigramme von PZ3-C-2 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).

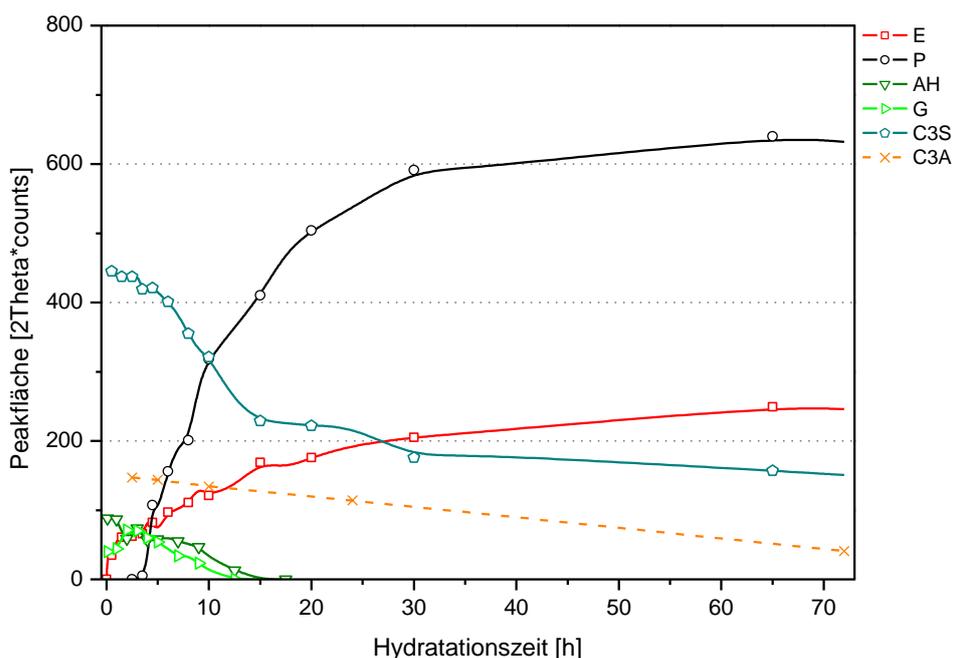


Abb. 51: XRD-Kinetik von PZ3-C-2; Ettringit, Portlandit, Anhydrit, Gips, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-8).

Wie aufgrund der Zusammensetzung und der Herstellerangaben zu erwarten, weist PZ3-C-2 bei allen Untersuchungsmethoden nur geringe Unterschiede zu PZ3-C-1 auf. Der Zement setzt mit Ausnahme des Hochofenzementes bis 3 d Reaktionszeit die geringste Wärmemenge aller Proben frei. Der Wärmefluss und Q_{3d} der *Einspritz-Methode* liegen wiederum unter denen der Standardmessung (Abb. 50).

Gips- und Ettringitbildung sowie Gips- und Anhydritauflösung sind vergleichbar mit PZ3-C-1. Die Portlanditentwicklung und die C₃S-Auflösung ergeben ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede und korrelieren mit der Wärmeentwicklung. Eine Bildung von AFm-Phasen kann nicht beobachtet werden.

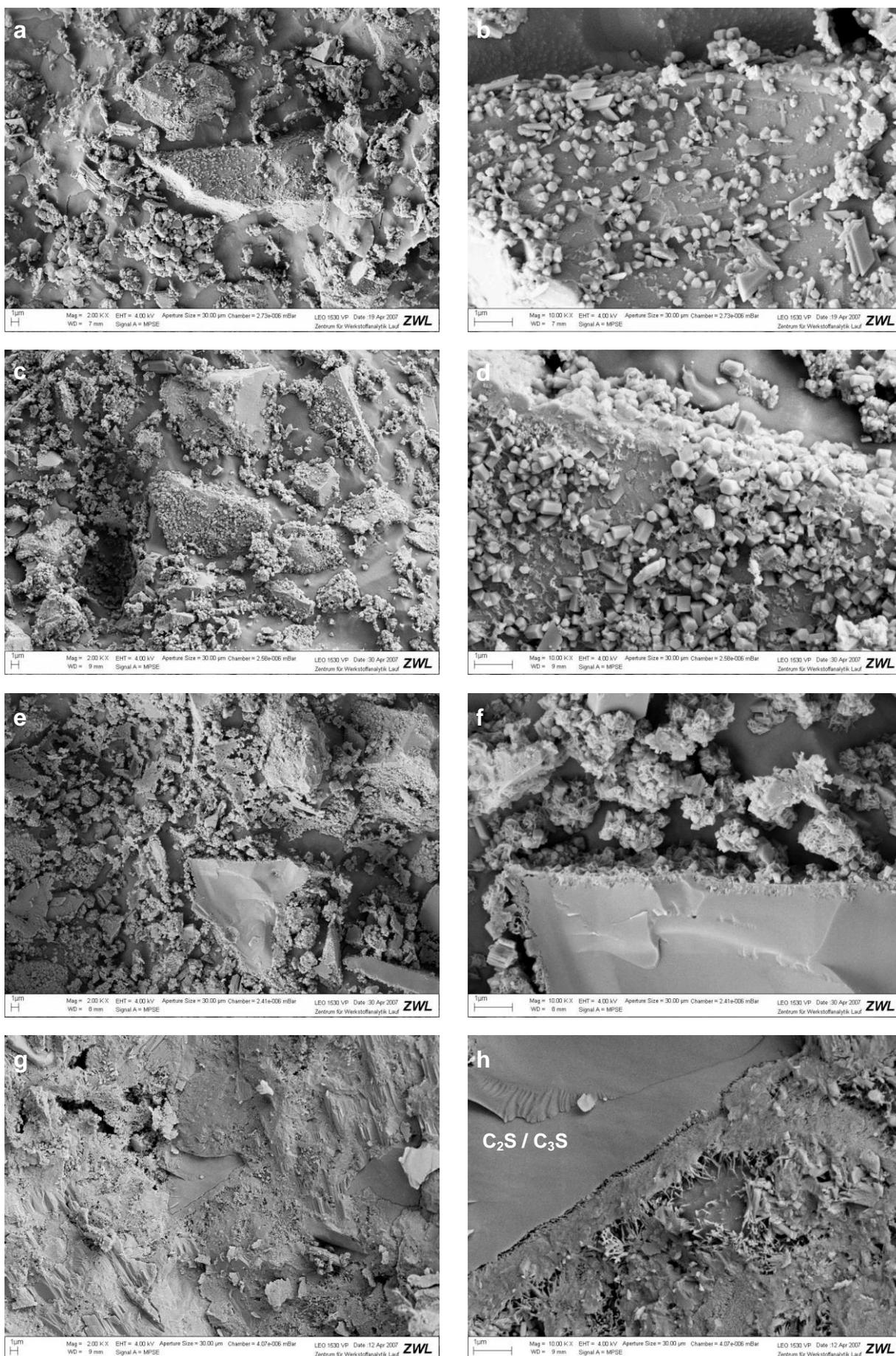


Abb. 52: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-C-2. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

Elektronenmikroskopisch sind nach 1 min wiederum sehr kurzprismatische Ettringitkristalle und typisch tafelige Gipskristalle zu erkennen (Abb. 52a/b). Nach 2 h ist quantitativ mehr Ettringit mit geringfügig längerem Habitus vorhanden. Die gesamte Probe zeigt sich weitgehend unverändert (Abb. 52c/d).

Wie nach den kalorimetrischen und diffraktometrischen Analysen zu erwarten, ist bei 5 h Reaktionszeit eine deutliche C-S-H-Bildung zu erkennen. C-S-H sorgt für die Vernetzung der Partikel und die damit verbundene Erstarrung des Systems. An Klinkerkörnern sind Reaktions- und Korrosionsränder vorhanden (Abb. 52e/f).

Die 24 h Aufnahmen zeigen die Verdichtung der C-S-H-Struktur, die Reduzierung des Porenraumes und das Fortschreiten der Korrosionsränder an Klinkerkörnern (Abb. 52g/h).

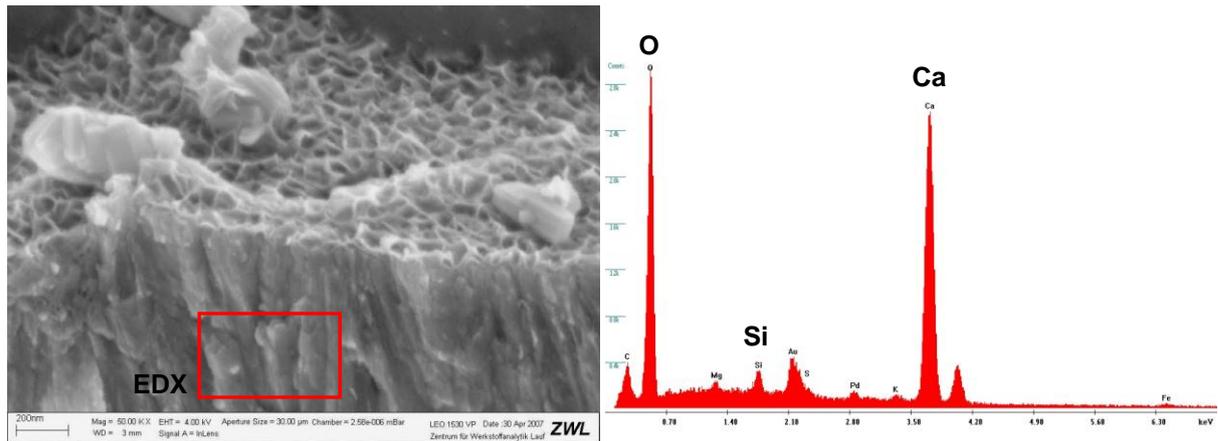


Abb. 53: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-C-2. CaO oder Ca(OH)₂ Korn mit aufwachsenden Hydratationsprodukten; 2 h, 50.000x (links). EDX-Spektrum des markierten Bereichs (rechts).

Exemplarisch für mehrere Zemente ist in Abb. 53 eine nach 2 h bis 5 h vereinzelt auftretende Struktur eines sehr Ca-reichen Partikels abgebildet. Die EDX-Analyse des gekennzeichneten Bereiches liefert als Hauptbestandteile O und Ca. Die Ergebnisse können keiner Hauptklinkerphase und keinem Sulfatträger zugeordnet werden. An der Oberfläche des im Querschnitt gebrochenen Kornes bilden sich C-S-H artige Strukturen aus.

Morphologie und Zusammensetzung dieser Phase deuten darauf hin, dass es sich um hydratisierten Freikalk handelt, an dessen Oberfläche eine C-S-H-Bildung stattfindet.

4.2.1.5 PZ3-E-1

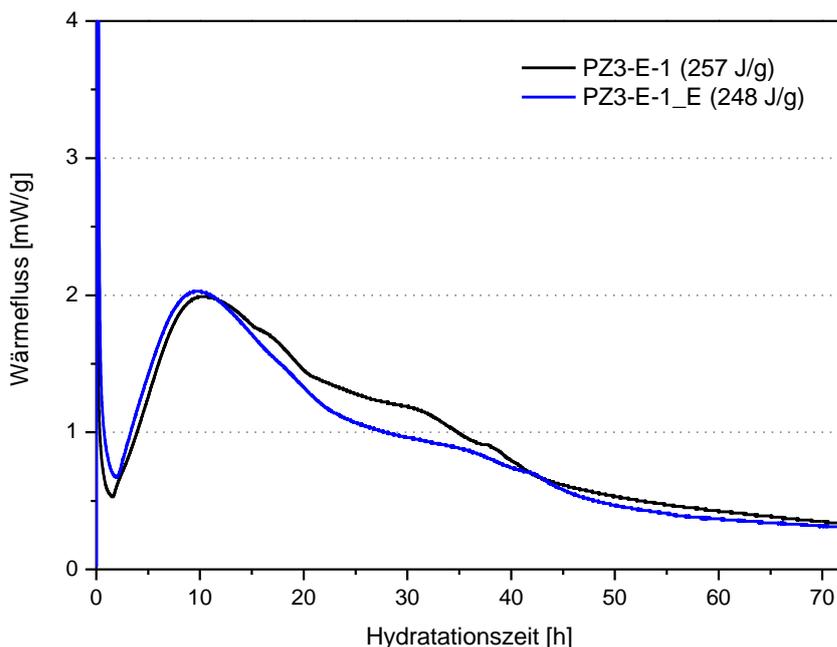


Abb. 54: Kalorigramme von PZ3-E-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).

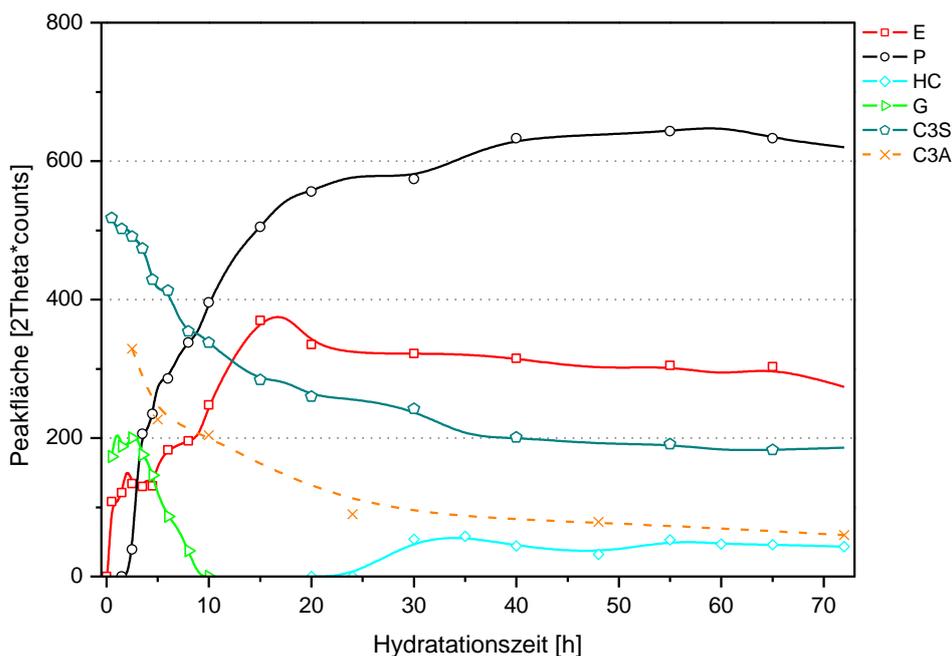


Abb. 55: XRD-Kinetik von PZ3-E-1; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Gips, C₃S, C₃A (s. Tab. A-9).

Die beiden unterschiedlichen Präparationsvarianten ergeben für PZ3-E-1 geringe Unterschiede im Q_{3d} -Wert und vergleichbare Wärmeflusskurven. In beiden Fällen ist eine ausgeprägte Schulter im Bereich der Abklingperiode zwischen 20 h und 40 h vorhanden (Abb. 54). Der wellige Kurvenverlauf der Standardmessung erklärt sich nur im Bereich zwischen 35 h und 40 h durch Schwankungen zwischen den Einzelmessungen. Im restlichen Verlauf sind die Einzelmessungen sehr gut reproduzierbar. Dies deutet auf eine Überlagerung mehrerer Reaktionen mit zeitlich versetzten Maxima hin.

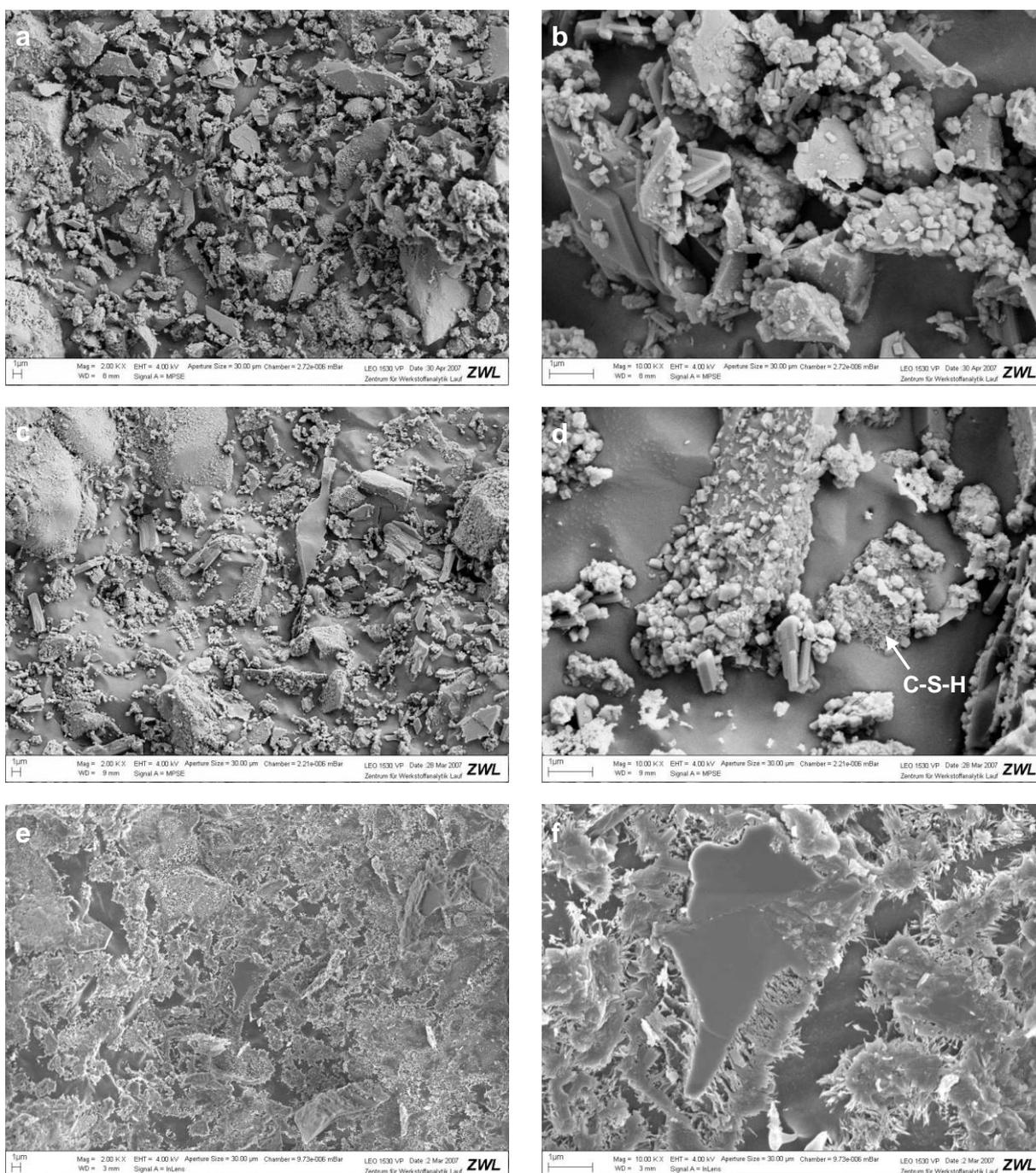


Abb. 56: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-E-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.

PZ3-E-1 ist einer der C_3A -reichsten Zemente des Versuchsprogramms. Entsprechend sind diffraktometrisch in den ersten Stunden ein deutlicher C_3A -Abbau und eine vergleichsweise starke Ettringitbildung zu beobachten. Die Ettringitbildung verläuft ausgeprägt zweistufig. Nach der spontanen Kristallisation sofort nach Wasserkontakt sind während der Induktionsperiode nur geringe Veränderungen detektierbar. Ab 5 h setzt die zweite Stufe der Ettringitbildung ein (Abb. 55).

Der Zement enthält kein Anhydrit. Gips ist im Ausgangsmaterial vorhanden und wird zusätzlich sekundär gebildet (Abb. 56b). Zwischen 4 h und 10 h erfolgt die Auflösung oder Umsetzung. Bassanit ist ebenfalls im Ausgangsmaterial enthalten, kann jedoch – wie bei allen PZ3-Proben - bereits zum ersten Messzeitpunkt (5 min) nicht mehr detektiert werden (Abb. 55).

Nach 20 h ist die AFm-Phase Halbcarbonat erstmals nachweisbar. Bis zu 30 h ist eine zunehmende, in der Folge eine konstante Signalintensität detektierbar.

In den Kryo-REM Aufnahmen nach sehr kurzer Reaktionszeit sind bereits erhebliche Mengen an Ettringit und sekundär gebildetem Gips erkennbar (Abb. 56a/b).

Nach 2 h sind in Menge und Morphologie der beiden Hydratationsprodukte keine wesentlichen Veränderungen feststellbar. Der Ettringit-Habitus bleibt kurzprismatisch mit einem L/D-Verhältnis von ca. 2 (Abb. 56c/d). Auf einzelnen Klinkerkörner ist allerdings bereits nach 2 h eindeutig eine C-S-H-Bildung zu beobachten. Die Keimbildung ist ausschließlich auf Oberflächen der Zementkörner festzustellen (Abb. 56d).

Wie bei den übrigen CEM I 32,5 R Zementen ist nach 24 h eine Vernetzung und Verdichtung des Gefüges durch das Wachstum der C-S-H-Phasen erkennbar. Ein großer Teil des abgebildeten Querschnittes der Probe wird allerdings immer noch von Poren(wasser)raum eingenommen (Abb. 56e/f). Durch die ausgeprägte C-S-H-Bildung mit fortschreitender Reaktion sind quantitativ weniger stark vertretene Hydratationsprodukte mikroskopisch teilweise schwerer identifizierbar. Die diffraktometrisch beobachtete Bildung von Halbcarbonat kann folglich nur an vereinzelt Probenbereichen nachvollzogen werden. Abb. 57 zeigt ein von lamellaren Strukturen umgebenes Klinkerkorn. Eine Identifizierung der Struktur als AFm-Phase ist nahelegend, jedoch nicht zweifelsfrei möglich.

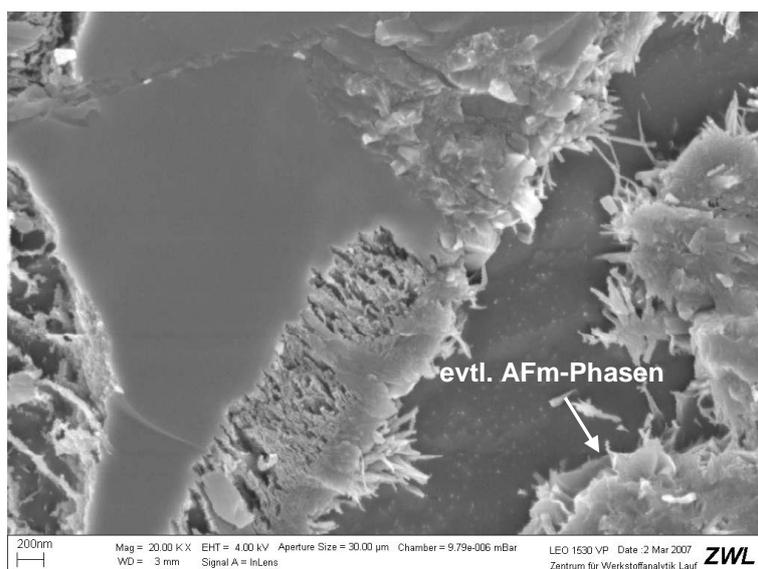


Abb. 57: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-E-1. Reaktionszone eines Klinkerkorns; vereinzelt plattige Hydratphasen; 24 h, 20.000x.

4.2.2 CEM I 42,5 R

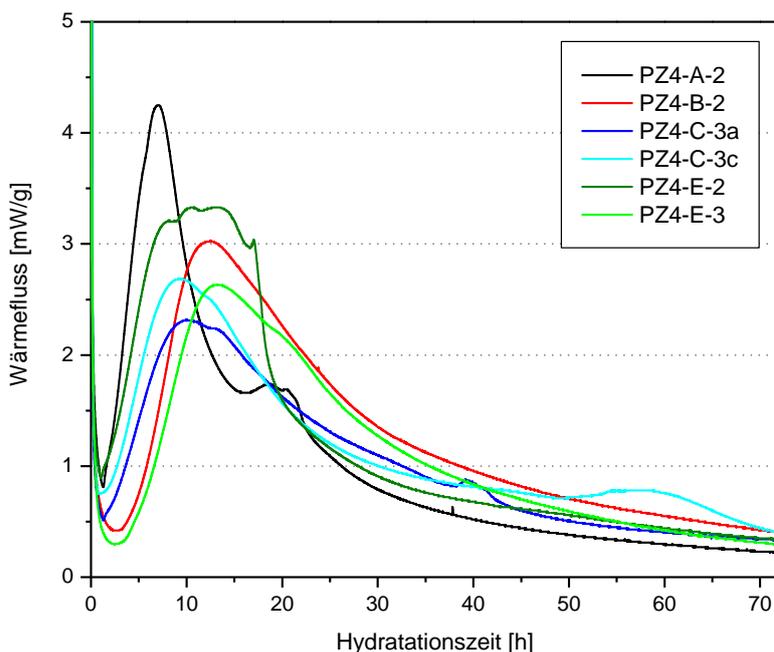


Abb. 58: Kalorigramme der CEM I 42,5 R (PZ4).

Wie aufgrund der stark variierenden Zusammensetzungen zu erwarten, weisen die CEM I 42,5 R Zemente deutliche Unterschiede im Verlauf der Wärmeflusskurven auf. Das Ende der Induktionsperiode liegt für PZ4-A-2 und PZ4-E-2 unter 1,5 h Reaktionszeit, bei PZ4-C-3a/c zwischen 1,5 h und 2 h und bei PZ4-B-2 und PZ4-E-3 über 3 h. Der Weißzement PZ4-A-2 zeigt das höchste Maximum nach der kürzesten Reaktionszeit (ca. 7 h). Der HS-Zement PZ4-E-3 erreicht als letzter Zement bei ca. 13 h sein Wärmeflussmaximum. Beim Großteil der Proben sind Nebenmaxima bei verschiedenen Hydratationszeiten zu beobachten (Abb. 58).

Die über 3 Tage freigesetzten Wärmemengen variieren von 276 J/g (PZ4-A-2) bis 322 J/g (PZ4-B-2).

4.2.2.1 PZ4-A-2

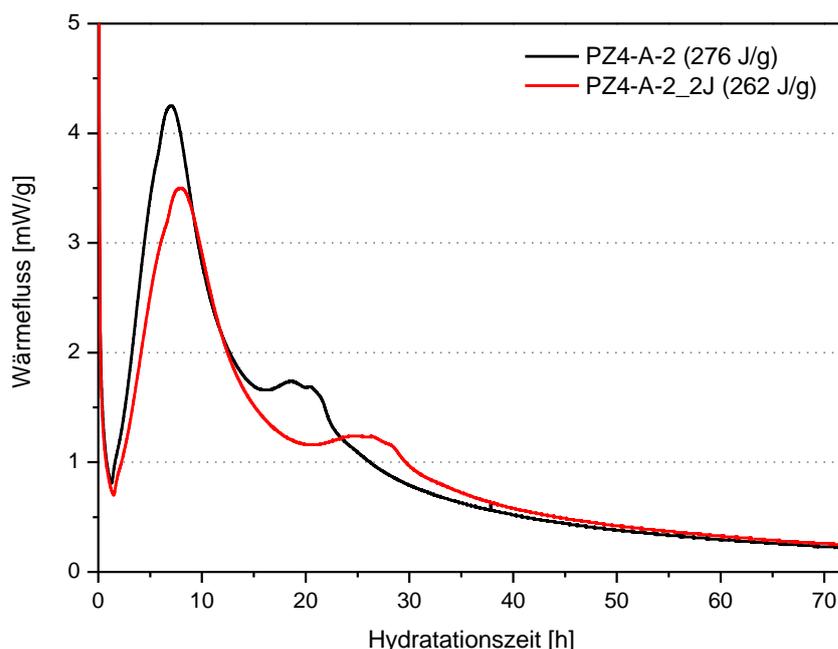


Abb. 59: Kalorigramme von PZ4-A-2 (schwarz: Standardmessung, rot: nach 2 Jahren Lagerung).

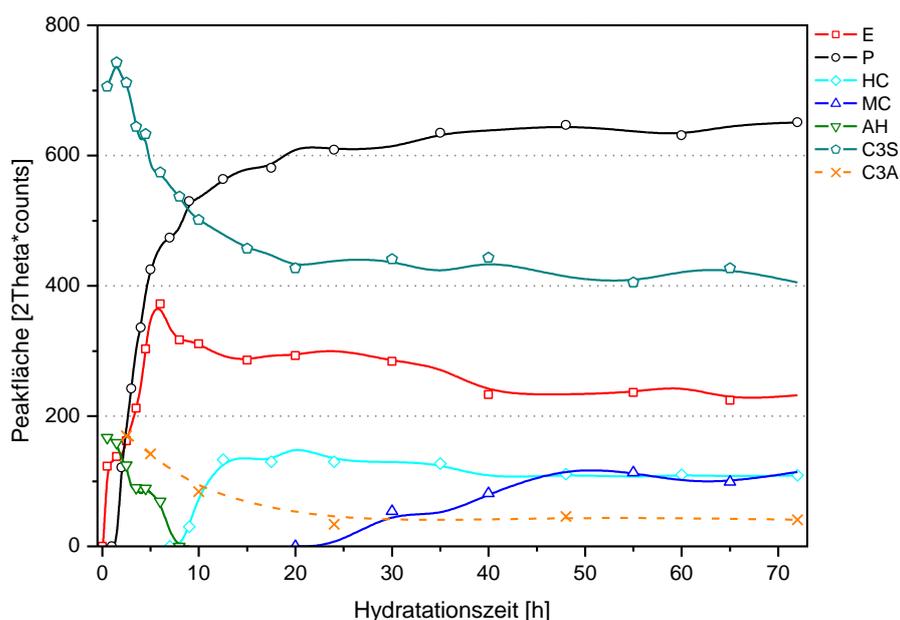


Abb. 60: XRD-Kinetik von PZ4-A-2; Etringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monocarbonat, Anhydrit, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-10).

PZ4-A-2 zeigt eine sehr kurze Induktionsperiode. Im Anschluss ist ein scharfer Peak mit starkem Anstieg während der Beschleunigungsperiode und vergleichsweise steilem Abfall während der Abklingperiode zu beobachten. Bei 20 h existiert ein ausgeprägtes und gut von der Hauptreaktion abzugrenzendes Nebenmaximum.

Nach 2 Jahren Lagerung ist eine geringfügige Verlängerung der Induktionsperiode und ein weniger stark ausgeprägtes Hauptmaximum detektierbar. Das Nebenmaximum ist ebenfalls weniger ausgeprägt und tritt ca. 5 h verzögert auf (Abb. 59).

Bei den in-situ XRD Messungen ist bereits nach 5 min Reaktionszeit eine sehr starke Ettringitbildung erkennbar. Während der Beschleunigungsperiode ist neben einer starken Portlanditbildung eine sehr ausgeprägte zweite Stufe der Ettringitbildung zu

beobachten, die mit einem Maximum des Ettringit-Signals nach 6 h endet. Praktisch zeitgleich ist die Auflösung des Anhydrits abgeschlossen und die Bildung von Halbcarbonat ist klar nachweisbar. Ab diesem Zeitpunkt ist ein abnehmendes Ettringit-signal detektierbar. Nach 20 h setzt die Bildung von Monocarbonat ein. Gips ist im Ausgangsstoff nicht enthalten und kann zu keinem Zeitpunkt detektiert werden (Abb. 60).

Nach dem Verbrauch der Sulfatträger und dem Einbau des verfügbaren SO_4^{2-} in Ettringit reagiert das verbleibende C_3A in der Folge zu AFm-Phasen. Das für die Bildung von Halb- und Monocarbonat notwendige CO_3^{2-} ist in Form von Calcit vorhanden.

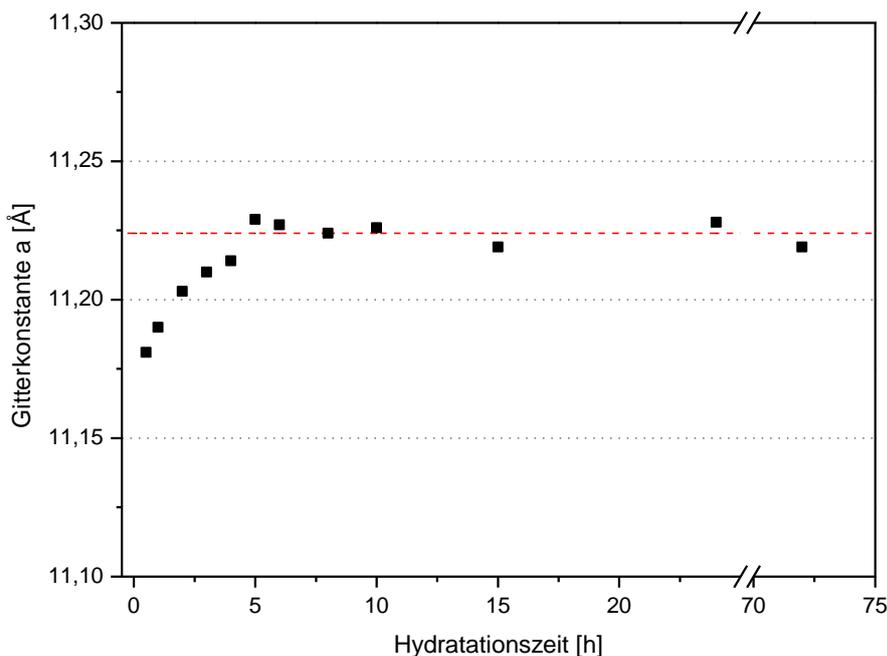


Abb. 61: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ4-A-2 über die Reaktionszeit (siehe Tab. A-10). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).

Wie bei PZ3-C-1 liegt auch bei PZ4-A-2 zu Reaktionsbeginn die a_0 Gitterkonstante von Ettringit deutlich unter 11,2240 Å. Bis zu 5 h ist ein stetiger Anstieg des Wertes zu beobachten, der dann mit geringer Schwankungsbreite für die verbleibende Messzeit konstant im Bereich des theoretischen Wertes für Sulfatettringit liegt (Abb. 61).

Während der frühen Hydratationsphase ist somit eine deutliche Veränderung in der Kristallstruktur des Ettringit detektierbar.

Die Kryo-REM Aufnahmen zeigen direkt nach dem Anmischen des Zementleimes eine sehr starke Ettringitbildung, vor allem auf Klinkerkornoberflächen (Abb. 62a/b). In Abb. 63a ist die Keimbildung von Ettringitkristallen auf einem Klinkerkorn abgebildet. Es sind Keime in der Größe von unter 10 nm bis 50 nm erkennbar. Selbst in diesem frühen Reaktionsstadium und bei den sehr kleinen Dimensionen, die nur bei extrem hoher Vergrößerung erkennbar sind, ist deutlich die im Aufbau befindliche hexagonale Struktur erkennbar.

Nach 2 h ist eine deutlich größere Menge an Ettringitkristallen mit etwas größerem L/D-Verhältnis als zu Reaktionsbeginn detektierbar. C-S-H-Phasen sind auf zahlreichen Kornoberflächen zu erkennen (Abb. 62c/d).

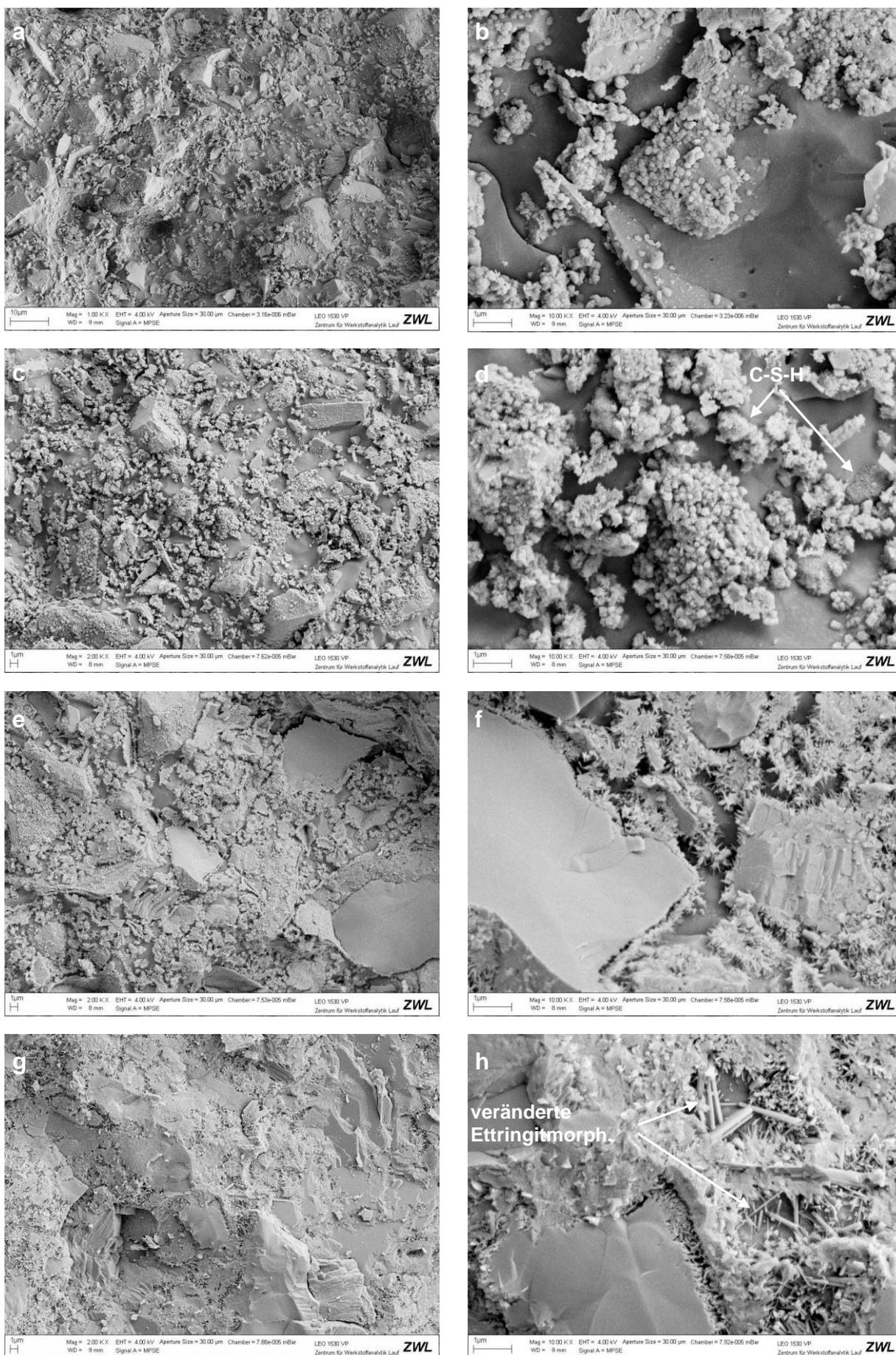


Abb. 62: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-A-2. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

In Abb. 62e/f wird der Unterschied im Reaktionsfortschritt zu den PZ3-Zementen deutlich. Es ist ein starkes, gerichtetes Wachstum der C-S-H-Phasen von den Kornoberflächen in die Kornzwischenräume zu erkennen. Das Gefüge verdichtet sich und die Körner sind nicht mehr gegeneinander beweglich; das System ist erstarrt.

Abb. 63b zeigt eine weitere Verdichtung des Gefüges. Neben C-S-H-Phasen und Ettringit sind tafelige Kristalle mit unterschiedlicher Morphologie erkennbar. Die stapelweise aneinandergelagerten Kristalle im unteren Bildbereich sind eindeutig als Portlandit identifizierbar. Im oberen Bildbereich sind vereinzelte, lamellare Strukturen erkennbar deren Kristallform weniger gut ausgebildet ist. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich um AFm-Phasen. Eine Bestätigung durch EDX-Analysen ist aufgrund des geringen zur Verfügung stehenden Untersuchungsvolumens nicht möglich.

Nach 24 h ist eine dichte Zementsteinmatrix erkennbar. Im Vergleich zu den PZ3-Zementen ist nur noch ein geringes Porenvolumen vorhanden. Bemerkenswert ist die drastische Veränderung der Ettringitmorphologie. Bei 2 h und 5 h sind im Mittel L/D-Verhältnisse von 1 bis 3 zu beobachten. Nach 24 h verschiebt sich das Verhältnis deutlich zu höheren Werten von 20 bis 100 (Abb. 62g/h).

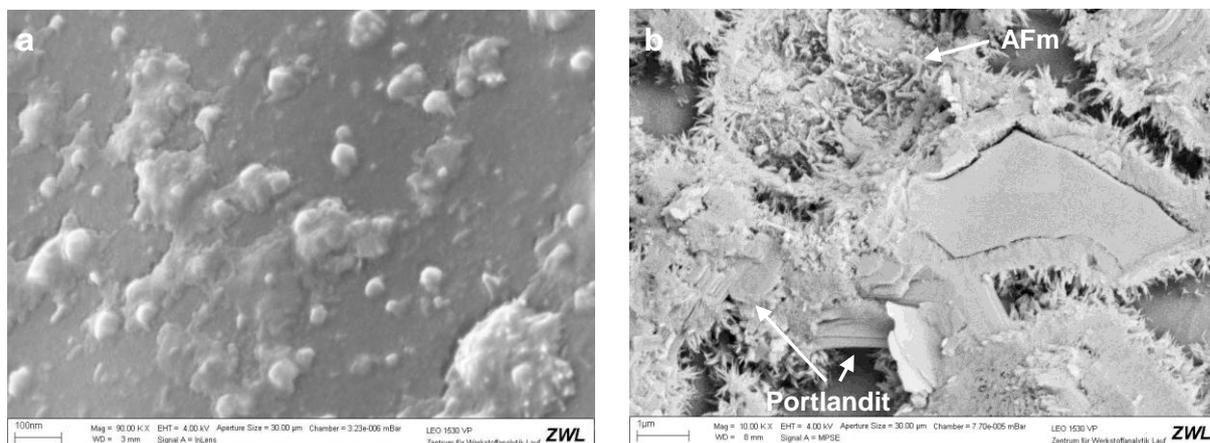


Abb. 63: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-A-2. a) Ettringit Keimbildung auf Klinkerkornoberfläche bei sehr hoher Vergrößerung; 1 min, 90.000x. b) C-S-H-Reaktionssäume um Klinkerkörner; tafelige Kristalle (Portlandit, AFm); 10 h, 10.000x.

4.2.2.2 PZ4-B-2

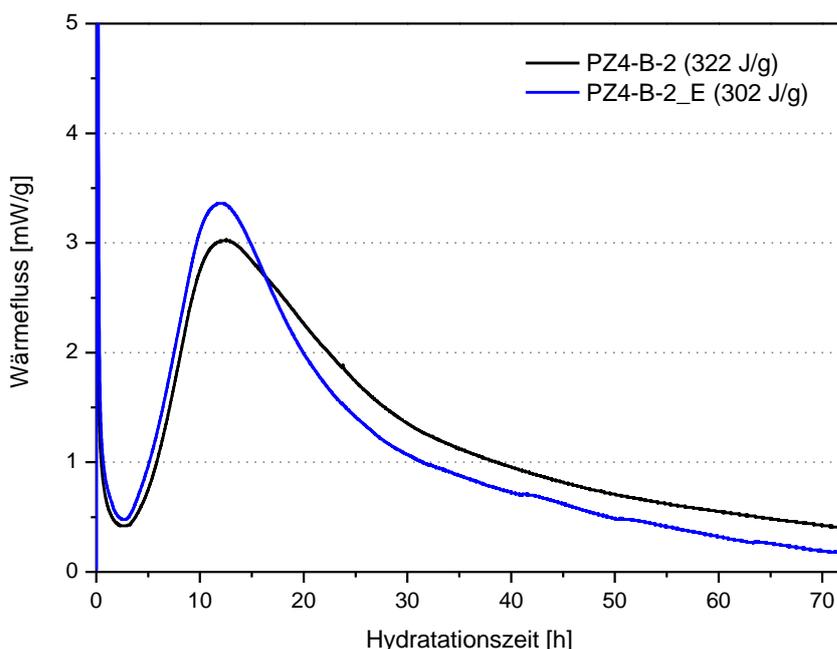


Abb. 64: Kalorigramme von PZ4-B-2 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).

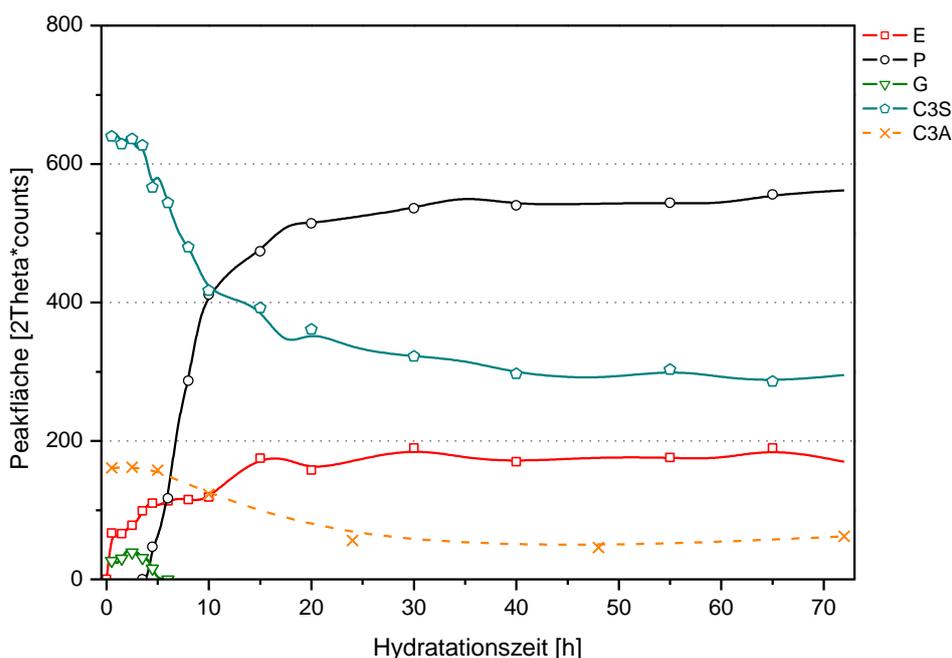


Abb. 65: XRD-Kinetik von PZ4-B-2; Etringit, Portlandit, Gips, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-11).

PZ-4B-2 weist nach 3 Tagen Hydratationszeit die höchste Wärmeentwicklung der CEM I 42,5 R Zemente auf. Nach einer ausgeprägten Induktionsperiode beginnt bei 3,5 h mit dem Anstieg im Wärmefluss die Beschleunigungsperiode. Das Maximum liegt bei ca. 12 h. Abweichend von anderen Proben zeigt die Messung mit der *Einspritz-Methode* eine geringfügig kürzere Induktionsperiode und ein höheres Maximum im Wärmefluss (Abb. 64).

Die in-situ-XRD Messungen bestätigen die Kalorigramme. Übereinstimmend mit der vergleichsweise langen Induktionsperiode ist eine spät einsetzende Portlanditbildung detektierbar (4 h).

Zu Reaktionsbeginn ist auch bei PZ4-B-2 eine ausgeprägte Ettringitbildung zu beobachten die im weiteren Verlauf allerdings deutlich weniger abgestuft verläuft als bei PZ4-A-2. Trotzdem sind mit Beginn der Beschleunigungsperiode eine verstärkte Bildung von Ettringit und ein C_3A -Abbau messbar.

Neben sekundär gebildetem Gips sind keine weiteren Hydratationsprodukte nachweisbar (Abb. 65). Die Anhydrit-Reflexe zeigten geringe Intensitäten und konnten nicht zweckmäßig ausgewertet werden.

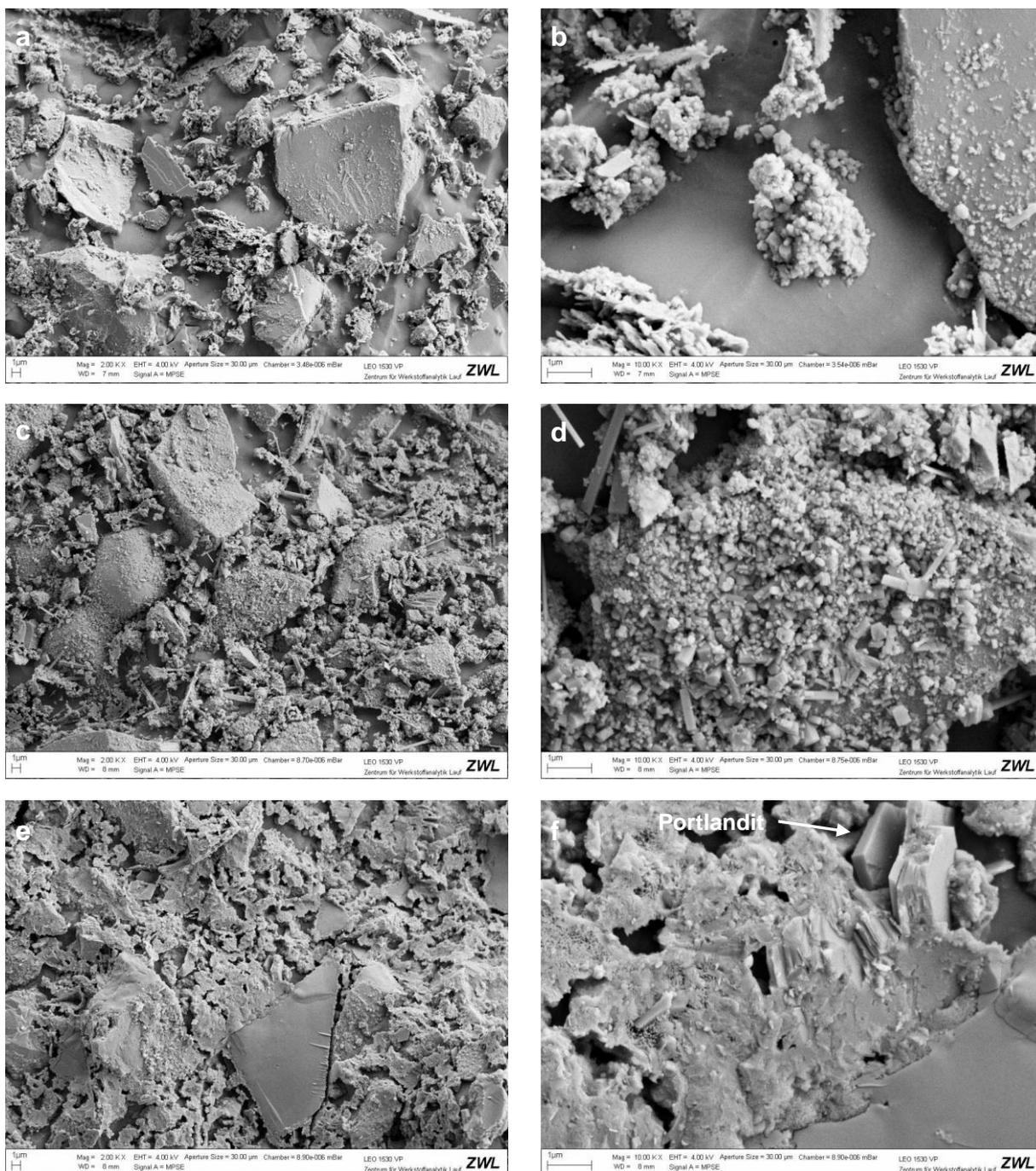


Abb. 66: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-B-2. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen belegen die spontane Ettringitbildung direkt nach dem Anmischen des Leimes (Abb. 66a/b).

Nach 2 h ist quantitativ mehr Ettringit mit tendenziell höherem L/D-Verhältnis (bis zu 5) vorhanden. Die Klinkerkörner weisen einen stark unterschiedlichen Bewuchs mit

Hydratphasen auf. Es sind sowohl glatte und augenscheinlich unreaktierte als auch stark mit Ettringit bewachsene Oberflächen zu erkennen. C-S-H ist zu diesem Zeitpunkt nicht nachweisbar (Abb. 66c/d).

In vereinzelt Probenbereichen ist wie bei dem CEM I 32,5 R Zement des Herstellers "B" Syngenit identifizierbar. Tracht und Habitus der Kristalle sowie das EDX-Spektrum in Abb. 67 belegen dies. Ein diffraktometrischer Nachweis ist aufgrund der äußerst geringen Mengen erneut nicht möglich.

Abb. 66e/f zeigt das Gefüge nach 24 h Reaktionszeit. Auffällig sind großplattige Portlanditkristalle, eine sehr feinmaschige, dichte C-S-H-Morphologie und ein relativ großes Poren(wasser)volumen.

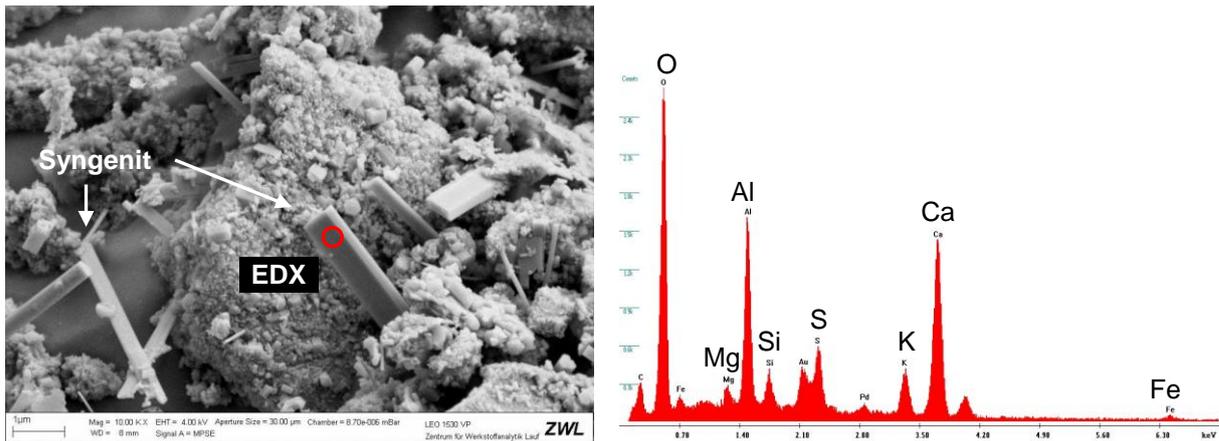


Abb. 67: Kryo-REM Aufnahme von PZ4-B-2 mit vereinzelt Syngenit Kristallen; 2 h, 10.000x (links). EDX-Spektrum des gekennzeichneten Bereichs (rechts).

4.2.2.3 PZ4-C-3a

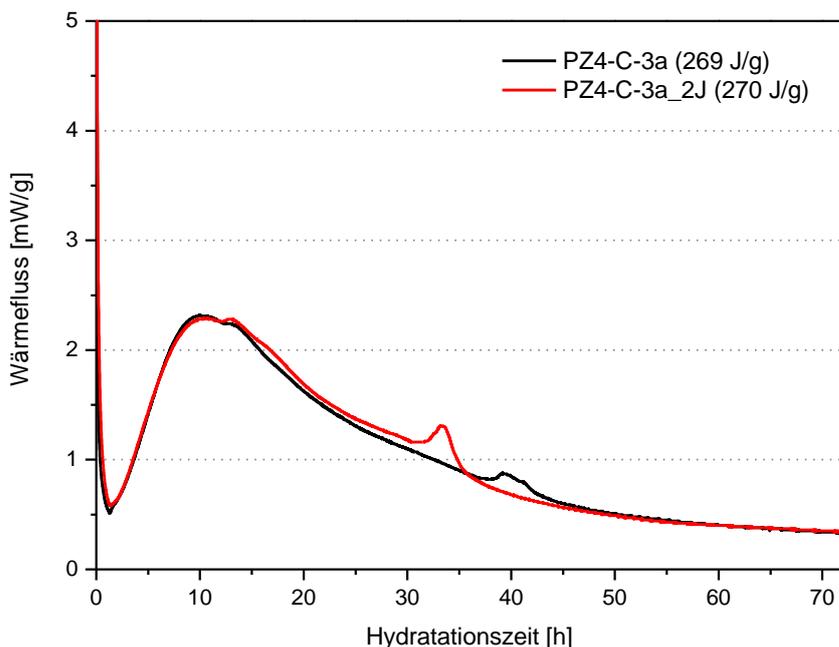


Abb. 68: Kalorigramme von PZ4-C-3a (schwarz: Standardmessung, rot: nach 2 Jahren Lagerung).

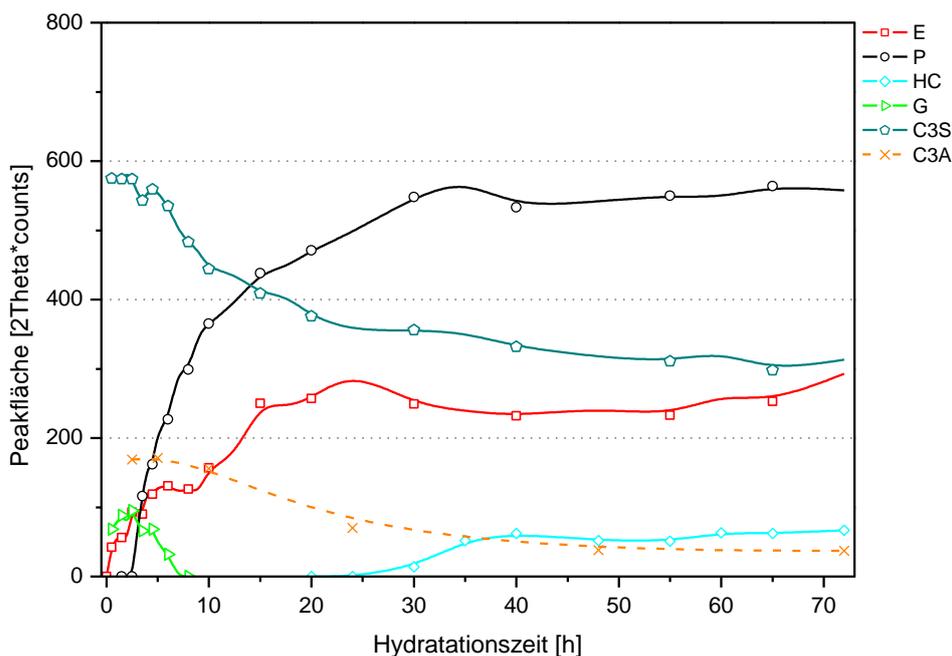


Abb. 69: XRD-Kinetik von PZ4-C-3a; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Gips, C_3S , C_3A (s. Tab. A-12).

PZ3-C-3a setzt unter den CEM I 42,5 R Zementen die geringste Wärmemenge über 3 Tage Hydratationszeit frei. Der Kurvenverlauf zeigt zwei Auffälligkeiten: Nach dem Wärmeflussmaximum ist bei 13 h eine Schulter im abfallenden Ast der Kurve vorhanden. Zusätzlich existiert zwischen 38 h und 42 h ein Nebenmaximum.

Die eingelagerte Probe verhält sich nach 2 Jahren weitgehend analog. Das Nebenmaximum ist allerdings bereits zwischen 32 h und 35 h detektierbar (Abb. 68).

Diffraktometrisch ist eine abgestufte Ettringitbildung messbar. Neben dem im Ausgangsstoff enthaltenen Gips wird dieser zusätzlich sofort nach dem Anmischen

sekundär gebildet. Der Gips-Abbau ist nach 9 h abgeschlossen. Die Auflösung des Anhydrits konnte aufgrund geringer Signalintensität nicht verfolgt werden.

Nach 20 h stagniert die Ettringitbildung. Zeitgleich ist erstmalig die AFm-Phase Halbcarbonat nachweisbar, die bis 40 h quantitativ zunimmt. Von 5 h bis ca. 40 h ist ein gleichmäßiger C_3A -Abbau zu beobachten.

Die Portlanditbildung beginnt nach 2 h und korreliert mit dem kalorimetrisch bestimmten Beginn der Beschleunigungsphase (Abb. 69).

Die a_0 Gitterkonstante des Ettringit liegt zunächst bei 11,150 Å und zeigt über stark schwankende Werte bis zu 15 h einen Anstieg auf 11,224 Å. Im weiteren Reaktionsverlauf bleibt der Wert konstant (Abb. 70).

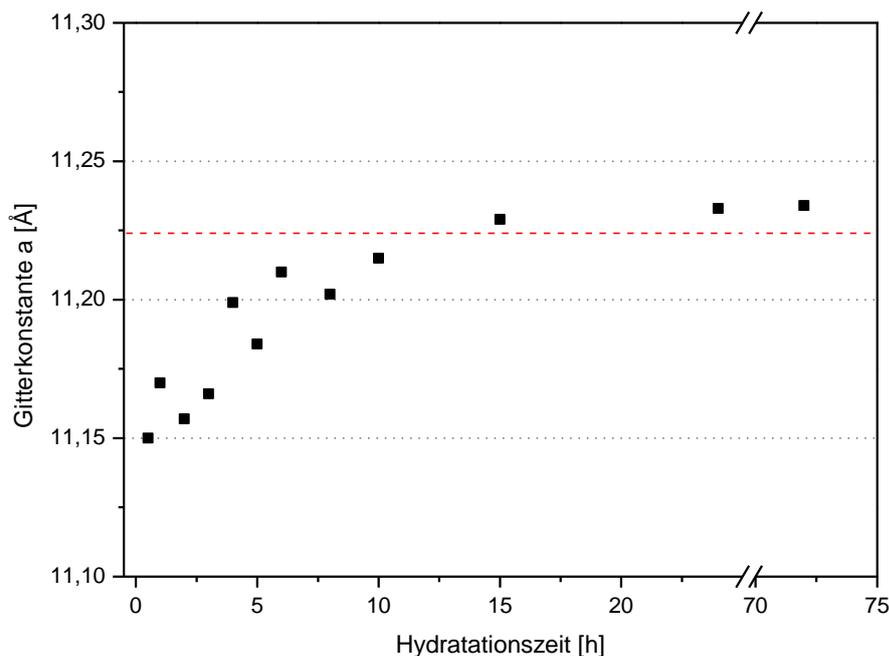


Abb. 70: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ4-C-3a über die Reaktionszeit (siehe Tab. A-12). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).

Die Kryo-REM Aufnahmen nach 1 min zeigen eine geringe Feststoffdichte und einen großen Volumenanteil an Porenwasser. Kurzprismatische Ettringitkristalle bilden sich auf Klinkerkornoberflächen oder in Sammelkristallisationen in der Porenlösung. Wie bei den vorangegangenen Proben sind kaum einzelnen Kristalle in der Porenlösung detektierbar (Abb. 71a/b).

Nach 2 h können eine höhere Feststoffdichte, quantitativ mehr Ettringit und erste C-S-H-Strukturen detektiert werden. Der Wasserverbrauch durch die Hydratphasenbildung macht sich in den Aufnahmen bemerkbar (Abb. 71c/d).

Deutliche Gefügeveränderungen sind nach 5 h zu beobachten. Das gerichtete C-S-H-Wachstum von Korn- und Hydratphasenoberflächen in die Porenlösung sorgt für eine Vernetzung der Zementpartikel; Kornzwischenräume werden überbrückt (Abb. 71e/f).

Nach 24 h ist durch die C-S-H-Bildung ein starker Vernetzungsgrad erreicht und das Gefüge verdichtet sich zunehmend. Porenräume sind jedoch noch deutlich erkennbar. Portlandit ist in Sammelkristallisationen in allen Probenbereichen nachweisbar (Abb. 71g/h).

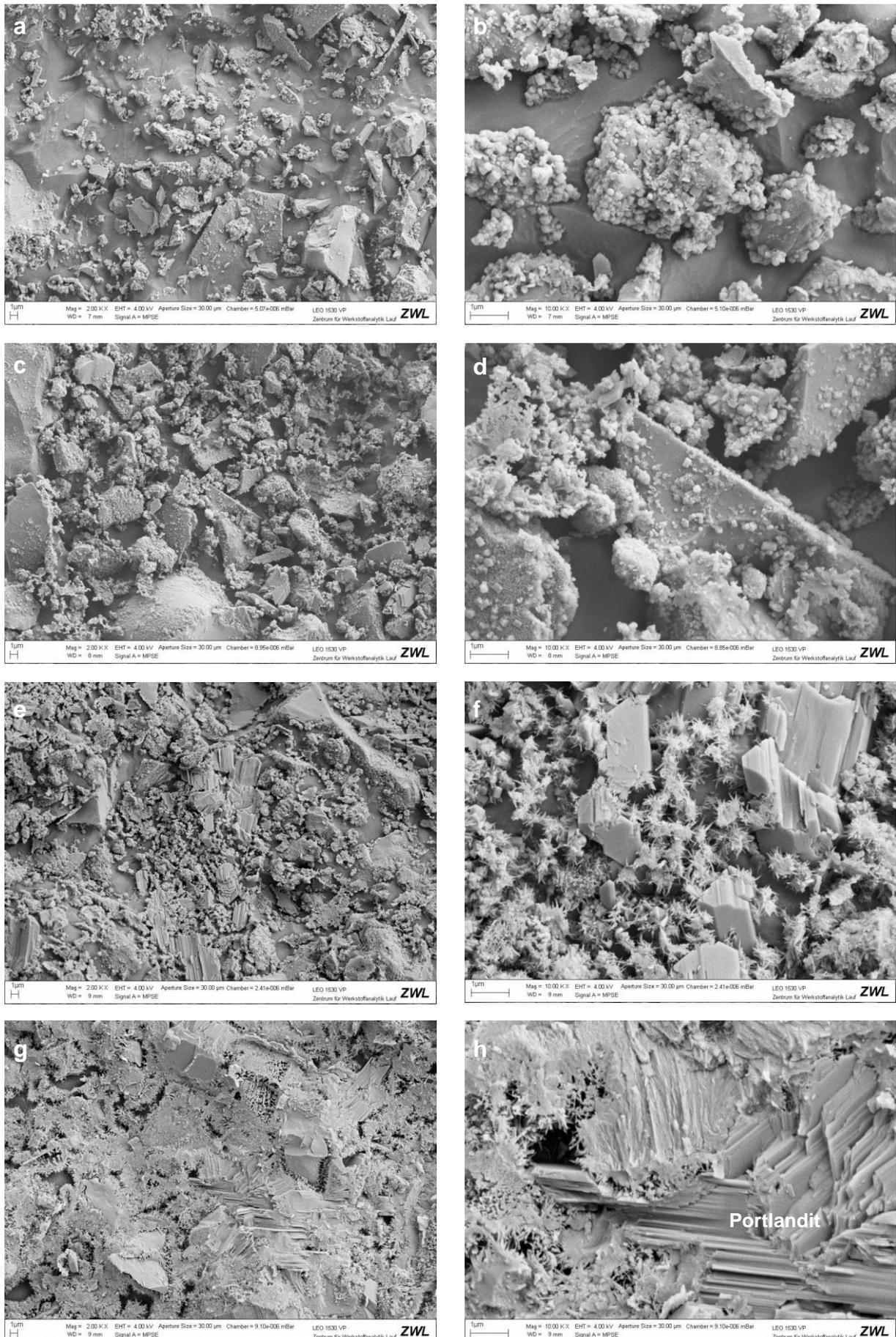


Abb. 71: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-C-3a. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

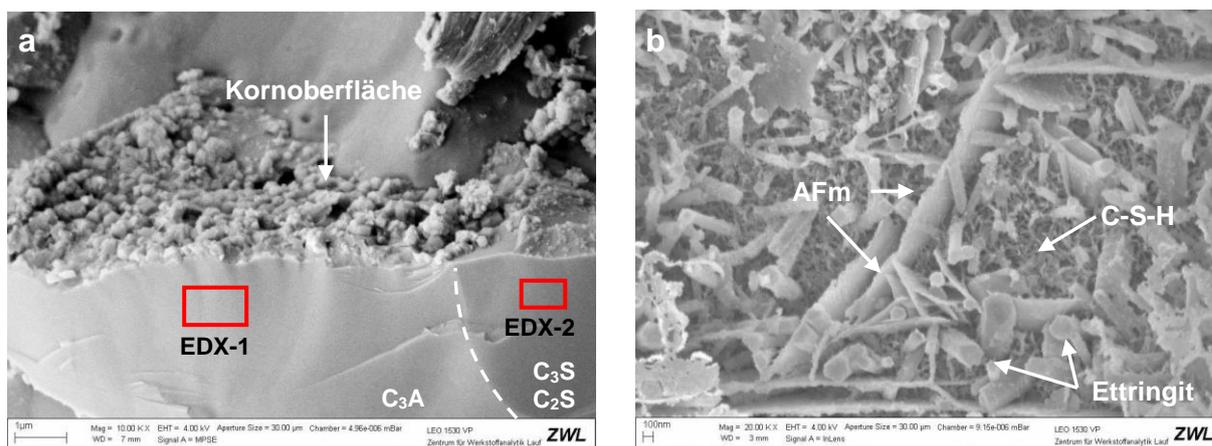


Abb. 72: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-C-3a. a) Stellenweise mit Ettringit bewachsenes Klinkerkorn im Querschnitt; 1 min, 10.000x. b) Ettringit, AFm-Phasen und C-S-H-Phasen im Porenraum; 24 h, 20.000x.

Abb. 72a zeigt ein Klinkerkorn an dem die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen an aluminatischen und silicatischen Kornoberflächen bereits nach 1 min Hydratation deutlich zu erkennen sind. Über die zugehörigen EDX-Analysen (Abb. 73) können der linke (C_3A) und der rechte Bereich (C_2S oder C_3S) des gebrochenen Kornes eindeutig unterschieden werden.

Die C_3A -Oberfläche zeigt einen kompakten und flächendeckenden Bewuchs mit Ettringitkristallen. Die silicatische Oberfläche wirkt dagegen unbewachsen und zeigt nur stellenweise einen nicht genauer identifizierbaren Oberflächenbelag. Hierbei kann es sich um Kristallkeime oder gelartige Produkte handeln.

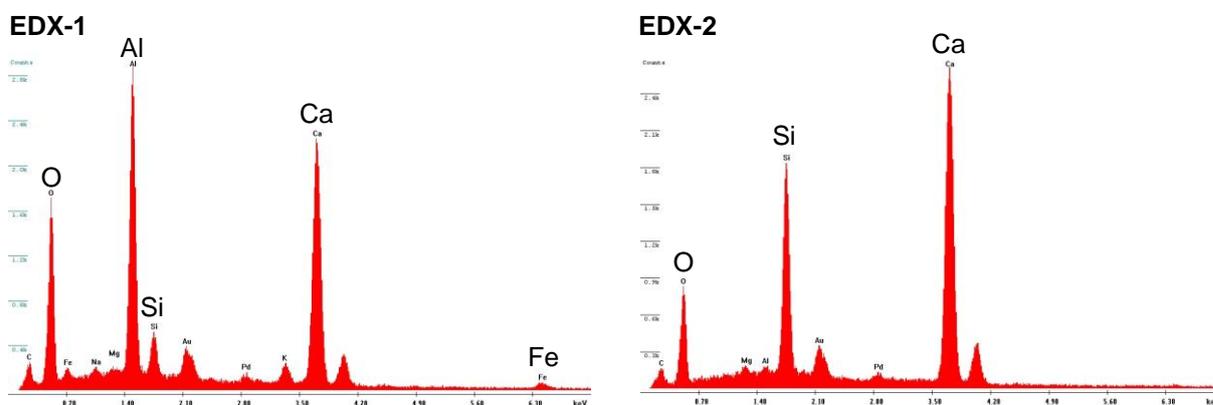


Abb. 73: EDX-Spektren der gekennzeichneten Bereiche aus Abb. 72a.

Abb. 72b zeigt einen nicht vollständig zugewachsenen Porenraum nach 24 h Hydratationszeit. Die lamellaren Kristalle werden aufgrund ihrer typischen Morphologie als AFm-Phasen identifiziert. Die Ettringitkristalle zeigen durchwegs größere L/D-Verhältnisse (ca. 5 bis 20) als zu Reaktionsbeginn. Feinfaseriges C-S-H ist zwischen den AFm- und AFt-Phasen erkennbar.

Die Aufnahme belegt die diffraktometrisch detektierte AFm-Phasenbildung nach ca. 20 h und die bereits mehrfach beobachtete strukturelle und morphologische Änderung der AFt-Phase zu späteren Hydratationszeiten.

4.2.2.4 PZ4-C-3c

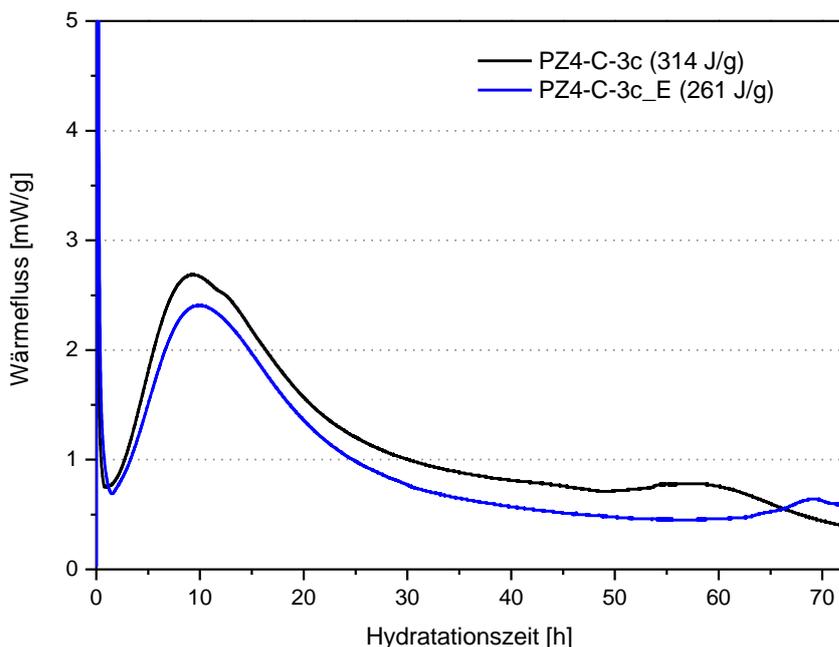


Abb. 74: Kalorigramme von PZ4-C-3c (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).

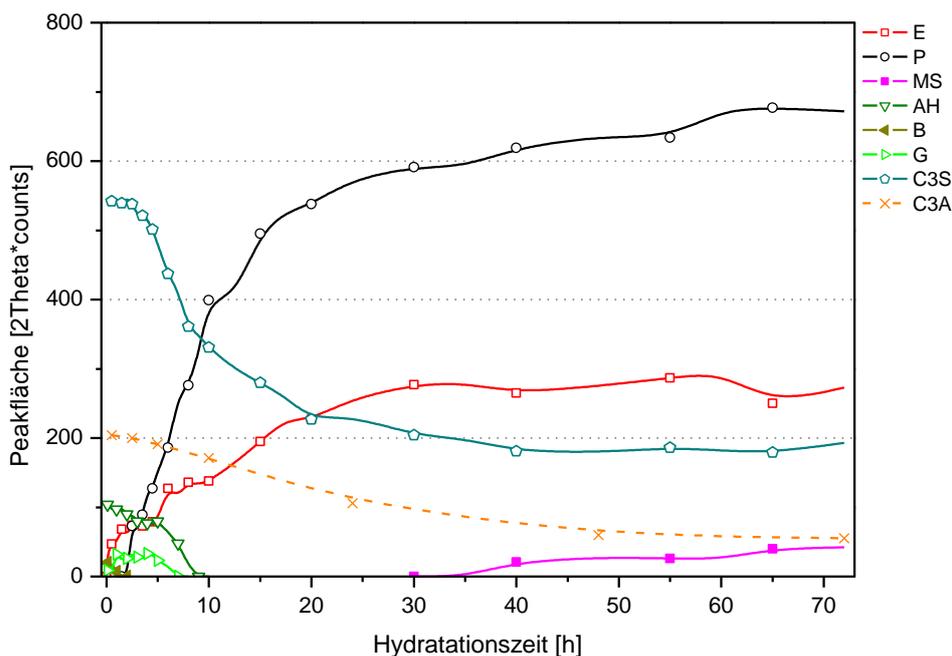


Abb. 75: XRD-Kinetik von PZ4-C-3c; Etringit, Portlandit, Monosulfat, Anhydrit, Bassanit, Gips, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-13).

PZ3-C-3c ist ein CEM I 42,5 R Zement des Herstellers "C" ohne Zumahlstoffe und Nebenbestandteile. Im Vergleich zu PZ3-C-3a weist er außerdem einen höheren C_3S -Gehalt auf. Dementsprechend zeigt er einem höheren Q_{3d} -Wert, ein höheres Wärmeflussmaximum und eine etwas kürzere Induktionsperiode. Charakteristisch sind wiederum die Schulter im Bereich der Abklingperiode und ein Nebenmaximum zu späterer Hydratationszeit.

Die Messung mit der *Einspritz-Methode* weicht deutlich von der Standardmessung ab (Abb. 74).

Bei den in-situ XRD Untersuchungen sind zu Reaktionsbeginn Reste von Bassanit detektierbar, dessen Auflösung nach 2 h abgeschlossen ist. Gips ist im Ausgangsmaterial nicht detektierbar, wird jedoch zunächst sekundär gebildet und zwischen 4 h und 7 h Reaktionszeit abgebaut. Der Abbau des Anhydrits verläuft bis 6 h langsam, beschleunigt sich dann und ist nach 9 h abgeschlossen.

Die Ettringitbildung verläuft wiederum mehrstufig. Ab 30 h ist keine weitere Zunahme zu beobachten. Ab diesem Zeitpunkt bildet sich die AFm-Phase Monosulfat, deren Signalintensität bis zu 3 d Hydratationszeit stetig leicht zunimmt. C_3A wird verstärkt zwischen 2 h und 40 h abgebaut.

Die Bildung von Portlandit und der Abbau von C_3S sind verstärkt zwischen 3 h und 20 h zu beobachten und korrelieren damit sehr gut mit den kalorimetrischen Messungen (Abb. 75).

Auch bei PZ4-C-3c ist eine deutliche Verschiebung der Ettringit a_0 Gitterkonstante während der frühen Hydratation festzustellen. Die Werte nähern sich bis zu 10 h dem theoretischen Wert für Sulfatettringit an und bleiben für den restlichen Untersuchungszeitraum weitgehend konstant (Abb. 76).

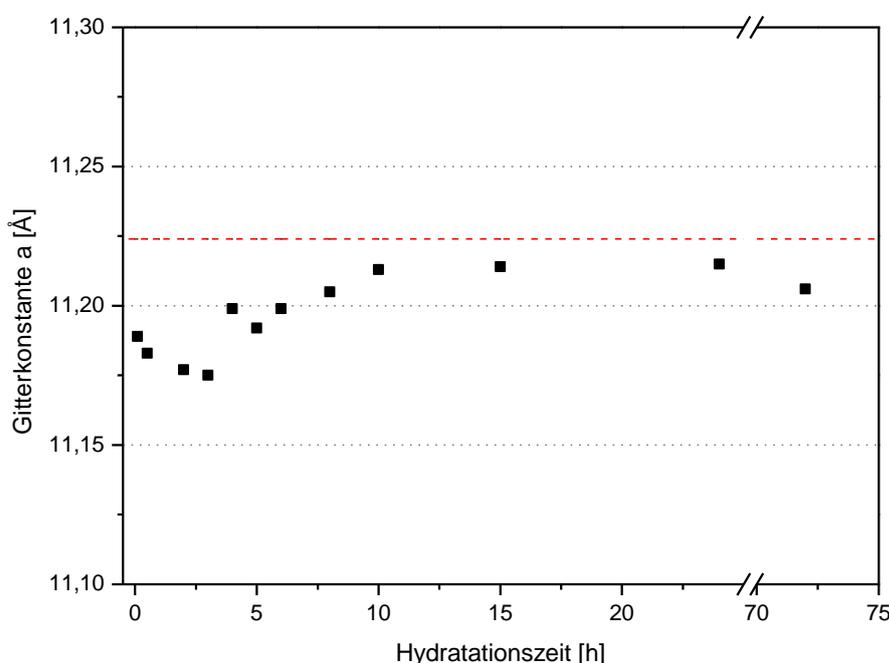


Abb. 76: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ4-C-3c über die Reaktionszeit (siehe Tab. A-13). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).

Die Kryo-REM Aufnahmen zeigen weitgehende Übereinstimmung mit PZ3-C-3a. In Übereinstimmung mit der größeren freigesetzten Wärmemenge wirkt das Gefüge nach 24 h allerdings dichter.

In Abb. 77a/b ist die spontane Ettringit- und Gipsbildung nach dem Anmischen zu erkennen. Nach 2 h sind größere Mengen der beiden Hydratationsprodukte und ein geringeres Porenwasservolumen vorhanden (Abb. 77c/d). In Abb. 77e/f sind noch in Auflösung befindliche Gipskristalle erkennbar. Eine beschleunigte C-S-H-Bildung ist ebenfalls festzustellen.

In Abb. 77h (24 h) ist die im Vergleich zu früheren Messzeiten deutlich veränderte, langstängelige Ettringitmorphologie klar zu erkennen. Das L/D-Verhältnis liegt zwischen 5 und 20.

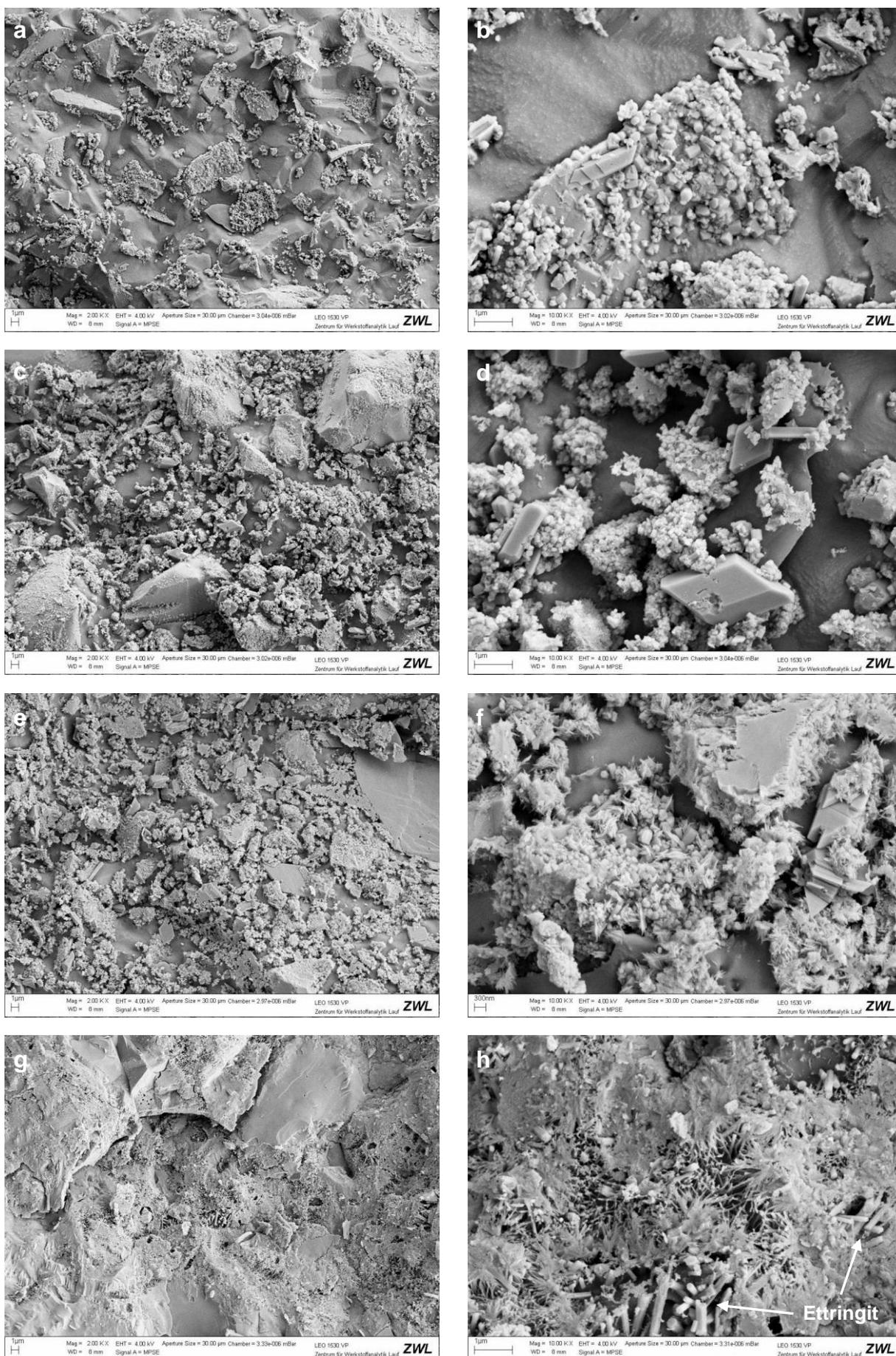


Abb. 77: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-C-3c. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

In Abb. 78 ist ein nahezu ideal ausgebildeter, sekundär entstandener Gipskristall abgebildet. Den diffraktometrischen Untersuchungen entsprechend sind nach 5 h Auflösungserscheinungen klar erkennbar. Bemerkenswert ist das Aufwachsen von C-S-H-Phasen auf den Gipskristall. Die C-S-H-Fasern entstehen augenscheinlich an "Korrosionspunkten" des Gipskristalls (oder verursachen diese) und wachsen gerichtet in die Porenlösung. Lateral erscheint deren Ausdehnung lokal begrenzt. Zusätzlich sind Ettringitkristalle mit L/D-Verhältnis von ca. 2 bis 5 nachweisbar.

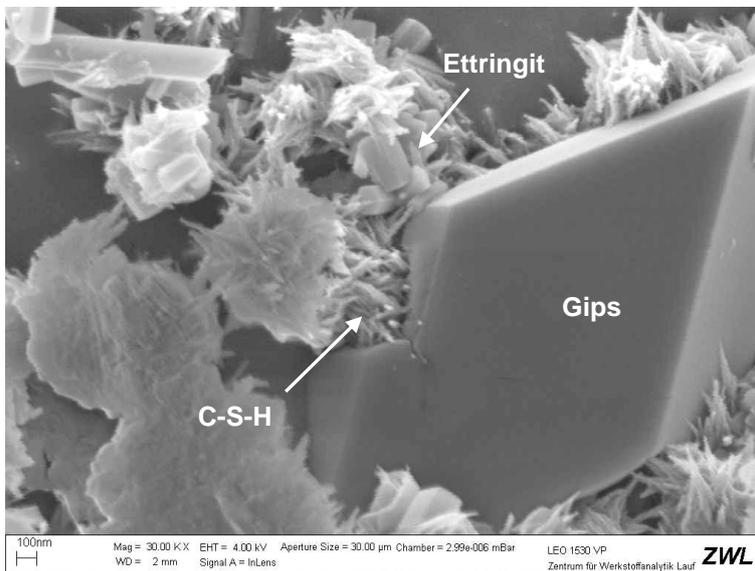


Abb. 78: Kryo-REM Aufnahme von PZ4-C-3c. Ettringit und C-S-H-Phasen, die auf sekundär gebildeten Gips aufwachsen; 5 h, 30.000x.

4.2.2.5 PZ4-E-2

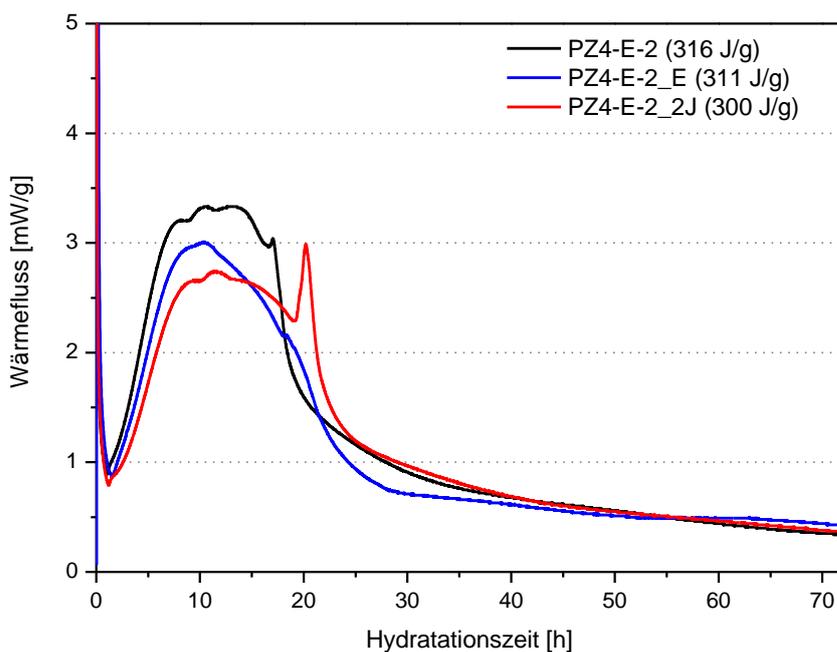


Abb. 79: Kalorigramme von PZ4-E-2 (schwarz: Standardmessung, blau: Einzpritz-Methode, rot: nach 2 Jahren Lagerungszeit).

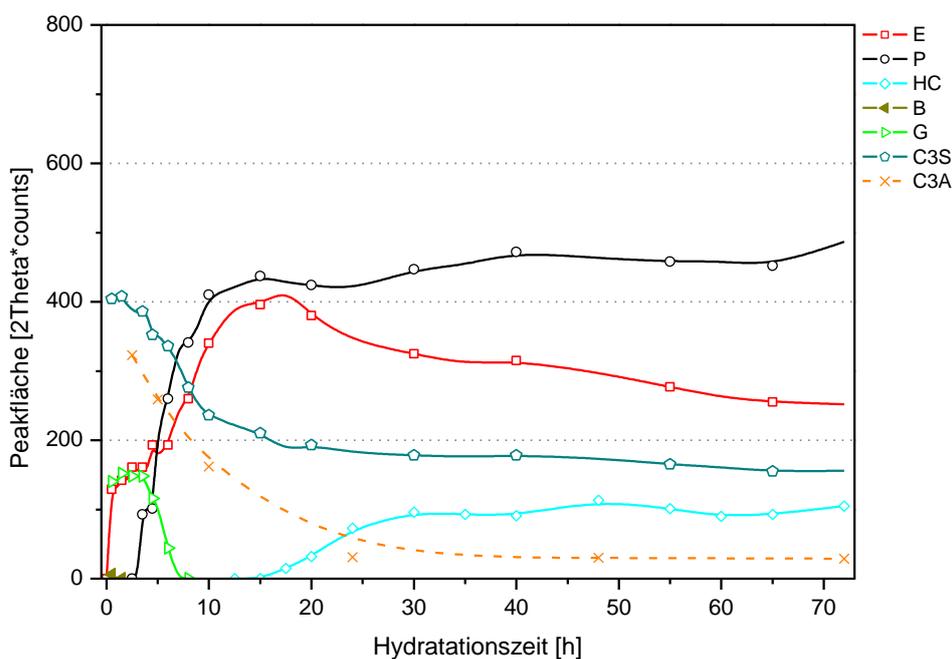


Abb. 80: XRD-Kinetik von PZ4-E-2; Ettringit, Portlandit, Halbconcarbonat, Bassanit, Gips, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-14).

Die Kalorigramme von PZ4-E-2 zeigen mehrere Besonderheiten: Bei der Standardmessung ist nach kurzer Induktionsperiode ein breiter Peak mit mehreren Maxima im Wärmefluss detektierbar. Diese ergeben sich nicht durch zeitliche Verschiebung von Maxima in der zugrundeliegenden Dreifachbestimmung sondern sind in den Einzelmessungen gut reproduzierbar. Besonders auffällig ist das scharf abgegrenzte Maximum im abfallenden Ast der Kurve nach 17 h.

Die Messung nach 2 Jahren Lagerung zeigt mit leichter Verzögerung einen ähnlichen Kurvenverlauf. Der scharfe Peak während der Abklingperiode ist zu 20 h verschoben

und wesentlich stärker ausgeprägt. Mit der Einspritz-Methode ist er dagegen nur als leichte Schulter bei 18 h detektierbar (Abb. 79).

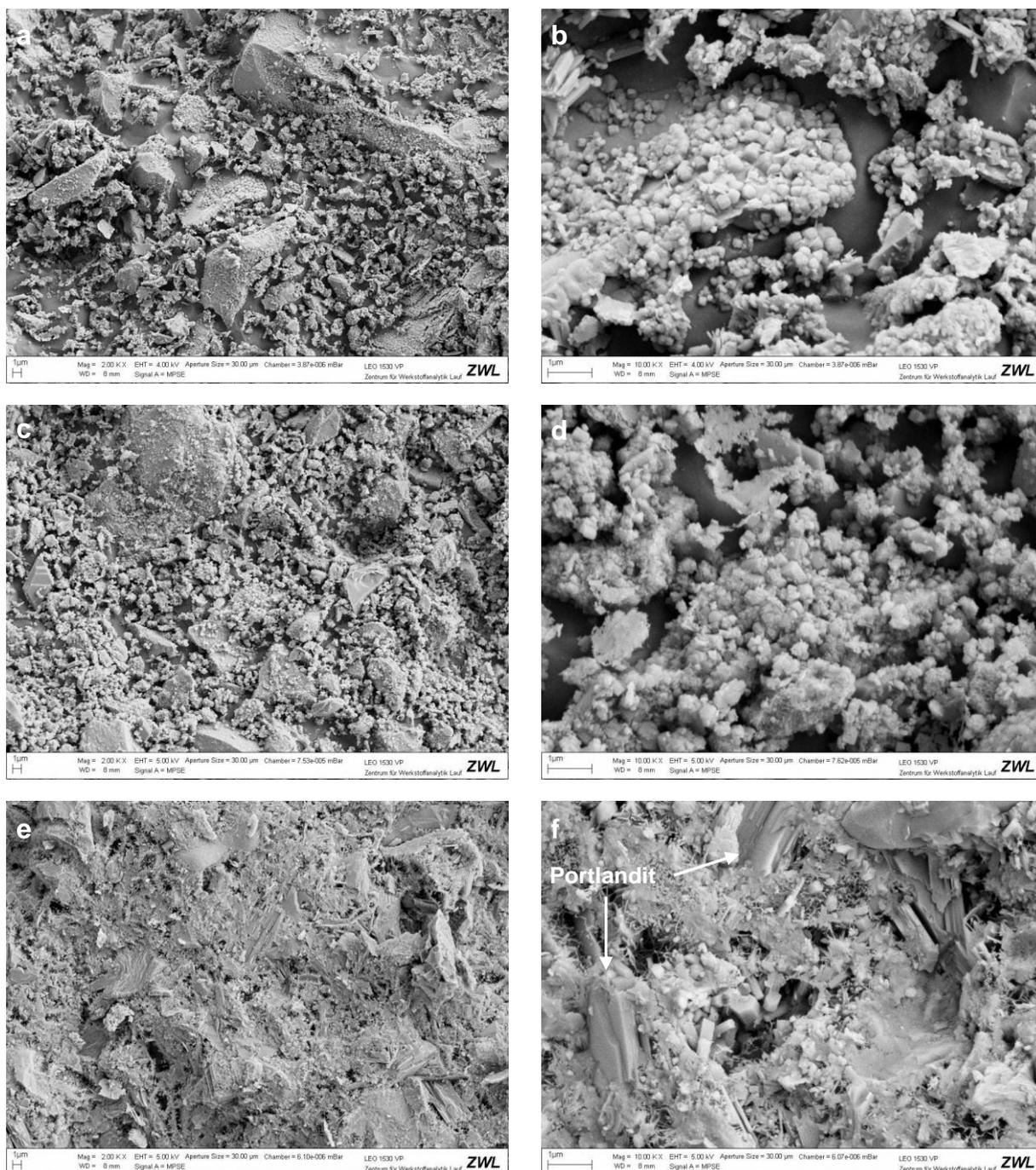


Abb. 81: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-E-2. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.

Dem hohen C_3A -Gehalt des Zements entsprechend, zeigen die in-situ XRD Untersuchungen eine starke Ettringitbildung. Die Reaktion verläuft ausgeprägt zweistufig. Nach der ersten sprunghaften Entwicklung der Peakintensität bis 10 min Reaktionszeit ist bis 6 h ein schwächerer Signalzuwachs zu verzeichnen, der sich bis zu ca. 13 h wiederum intensiviert.

Anhydrit ist nur in sehr geringen Mengen im Ausgangsstoff enthalten und nicht detektierbar. Bassanit kann zu Reaktionsbeginn nachgewiesen werden. Seine schnelle Auflösung ist nach 1,5 h beendet. Gips ist ebenfalls im Ausgangsstoff vorhanden und wird zusätzlich sekundär gebildet. Die Auflösung des Gipses korreliert

zeitlich mit der zweiten Stufe der Ettringitbildung. Nach dem vollständigen Verbrauch der Sulfatträger ist ab 15 h die Bildung von Halbcarbonat zu beobachten. Ab ca. 17 h ist ein rückläufiges Ettringitsignal zu verzeichnen. Die Möglichkeit einer Ettringitauflösung wird in Kap. 5.2.4 diskutiert. Bis zu 30 h ist ein starker C_3A -Abbau zu beobachten (Abb. 80).

In Übereinstimmung mit den diffraktometrischen Ergebnissen sind bei den Kryo-REM Untersuchungen direkt nach dem Anmischen große Mengen an Ettringit zu finden. Die Kristalle zeigen sehr kurzprismatischen Habitus mit L/D-Verhältnissen von 0,5 bis 1. Die freie Wassermenge erscheint deutlich geringer als bei den anderen PZ4 Proben. Sekundär gebildeter Gips ist ebenfalls nachweisbar (Abb. 81a/b).

Nach 2 h ist ein fortschreitender Wasserverbrauch zu erkennen; der Abstand der Feststoffpartikel zueinander verringert sich. In allen Probenbereichen sind erhebliche Mengen Ettringit mit ähnlichen L/D-Verhältnissen (1 bis max. 3) aber in variierenden Größen (c-Achse ca. 20 nm bis 300 nm) vorhanden. C-S-H-Bildung ist auf Klinkerkörnern und auf Hydratationsprodukten zu beobachten (Abb. 81c/d).

In den Aufnahmen nach 24 h ist nur noch wenig Porenwasser zu erkennen. Das Gefüge wirkt heterogen und ist geprägt von großflächigen Portlandit Sammelkristallisationen und Ettringitkristallen mit zunehmender Größe (c-Achse bis ca. 1 μm) und zunehmenden L/D-Verhältnis (bis ca. 5). Die C-S-H-Morphologie wirkt grob- und langfaserig, mit insgesamt weniger dichtem Gefüge. Klinkerkörner zeigen vergleichsweise kleine Korrosionsränder. AFm-Phasen sind vereinzelt erkennbar (Abb. 81e/f).

4.2.2.6 PZ4-E-3

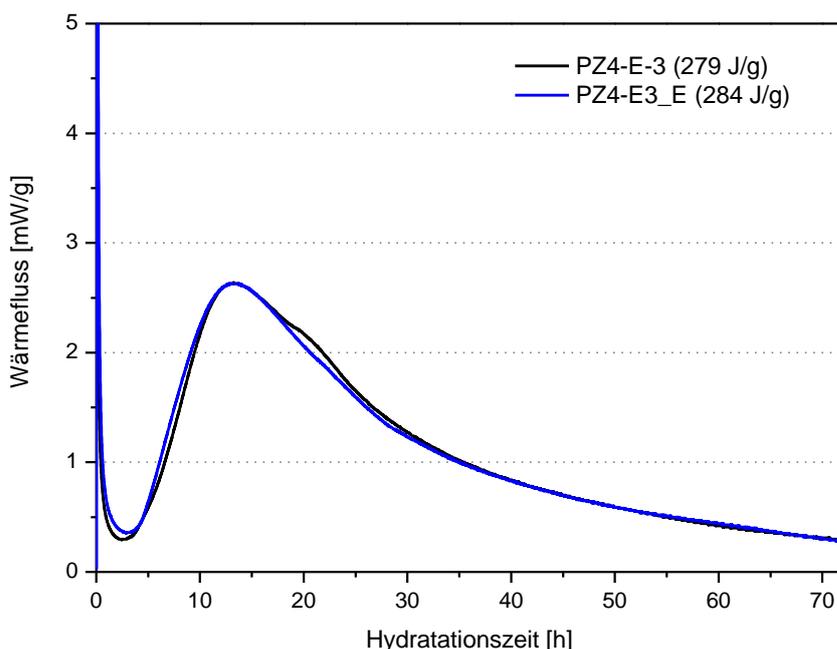


Abb. 82: Kalorigramme von PZ4-E-2 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).

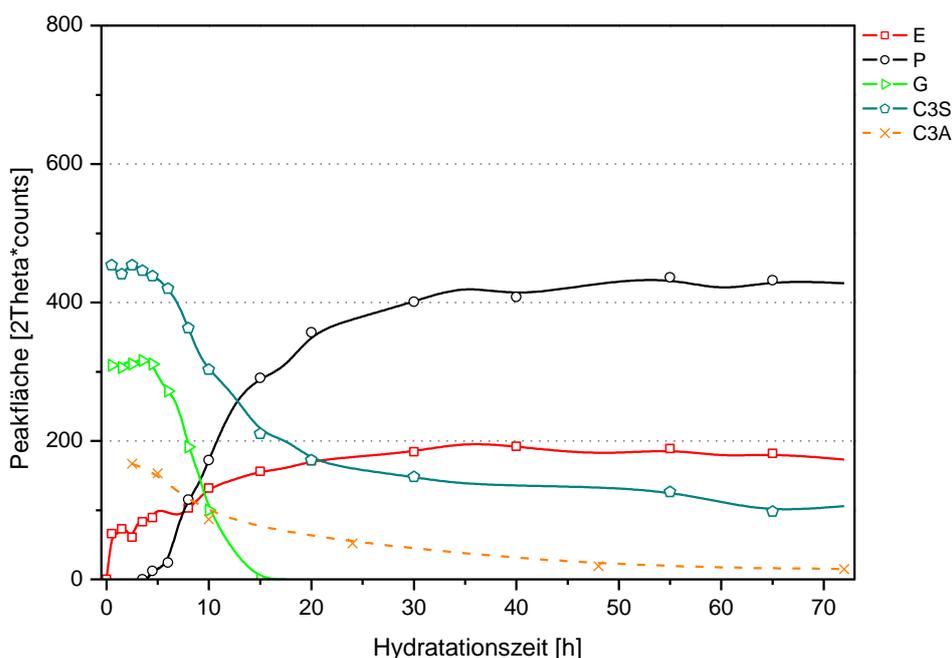


Abb. 83: XRD-Kinetik von PZ4-E-3; Etringit, Portlandit, Gips, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-15).

Der HS-Zement PZ4-E-3 zeigt die längste Induktionsperiode der CEM I 42,5 R Zemente und erreicht sein Wärmeflussmaximum erst nach ca. 13 h. Im Kurvenverlauf sowie im Q_{3d} -Wert sind zwischen der Standardmessung und der Messung nach der *Einspritz-Methode* keine signifikanten Unterschiede vorhanden (Abb. 82).

Im Ausgangsmaterial sind kein Anhydrit und wenig Bassanit, aber große Mengen Gips enthalten. Nach der schnellen Auflösung des Bassanits sofort nach dem Anmischen ist dieser bei den in-situ XRD Experimenten nicht mehr nachweisbar. Anhydrit kann ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Gips ist mit vergleichsweise hohen Signalintensitäten detektierbar. Eine sekundäre Gipsbildung kann nicht

beobachtet werden. Nach einer starken Reaktion in der Startperiode verläuft die weitere Ettringitbildung bis zu 3 d schwach.

Dem niedrigen C_3A -Gehalt des Ausgangsmaterials entsprechend, liegen dessen Signalintensitäten von Beginn an auf niedrigem Niveau.

Die Portlanditbildung beginnt nach ca. 4 h und zeigt während der Beschleunigungsperiode einen vergleichsweise langsamen Anstieg (Abb. 83).

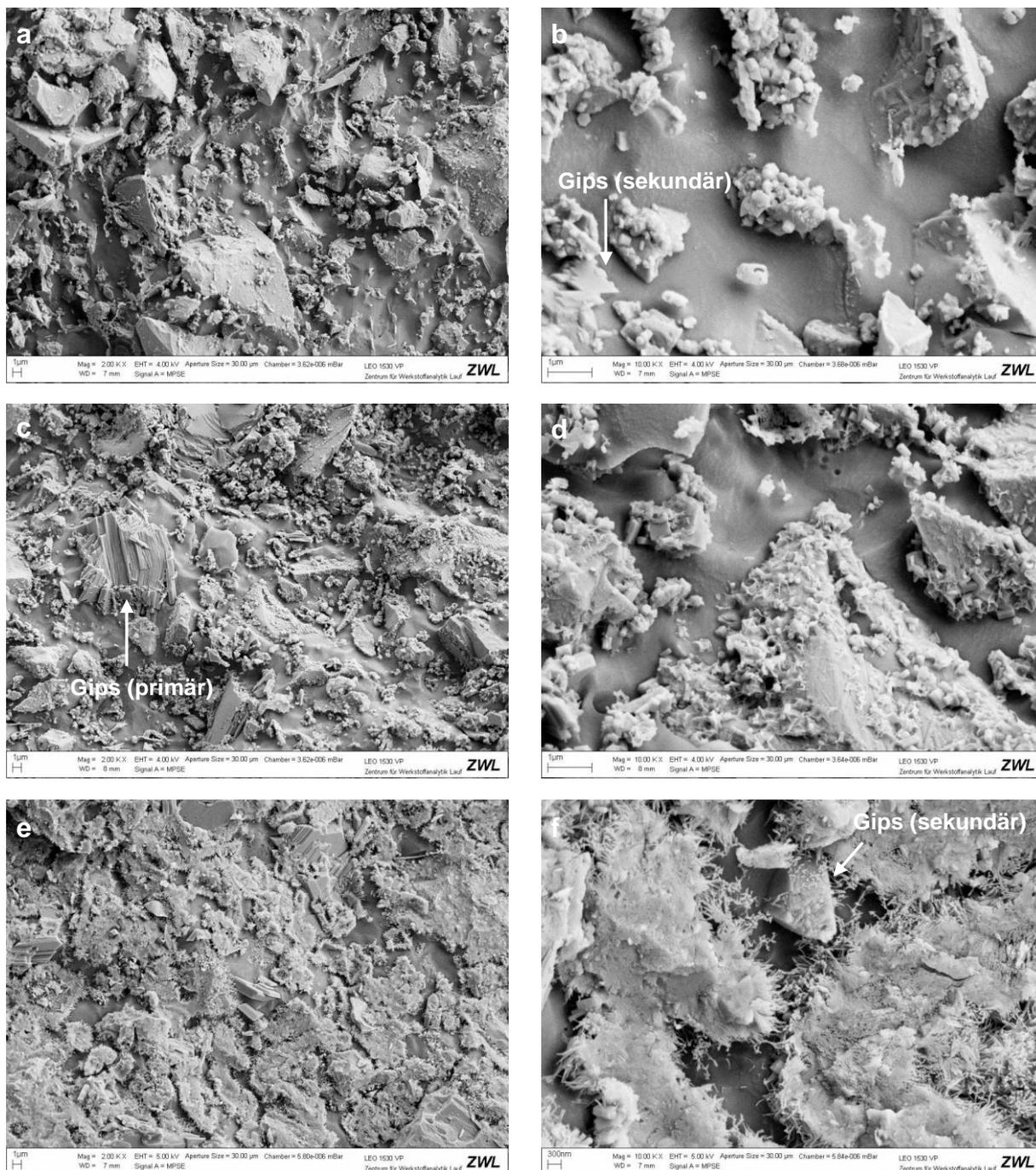


Abb. 84: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-E-3. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.

Elektronenmikroskopisch ist nach dem Anmischen eine geringe Hydratphasenbildung zu verzeichnen. Abb. 84a/b zeigen eine geringe Partikeldichte in der Porenlösung und lassen auf einen geringen Wasserverbrauch zum Reaktionsbeginn schließen. Ettringit und vereinzelt auch sekundär gebildeter Gips sind als Reaktionsprodukte erkennbar.

Nach 2 h ist in Abb. 84c/d keine wesentliche Gefügeverdichtung und zusätzliche Ettringitbildung zu beobachten. Es sind große primäre Gipskörner nachweisbar. Auf Klinkerkornoberflächen ist eine erste Bildung von C-S-H-Phasen zu erkennen. Abb. 84e/f zeigen das C-S-H-Wachstum bis 24 h Reaktionszeit. Bei vergleichsweise viel Porenwasservolumen und geringer Gefügedichte ist trotzdem eine klare Vernetzung der Zementpartikel erkennbar. Vereinzelt sind noch in Auflösung befindliche sekundär gebildete Gipskristalle nachweisbar. Die C-S-H-Morphologie erscheint sehr fein strukturiert und engmaschig. Ein gerichtetes Wachstum in Porenräume ist nicht zu verzeichnen.

Größe, Morphologie, Verwachsung und Keimbildung von Ettringitkristallen sind in hochauflösenden Kryo-REM Aufnahmen sehr gut erkennbar. In Abb. 85 wird deutlich, dass sehr unterschiedliche Größen von Ettringitkristallen existieren. Auf Klinkerkörnern sind sowohl Keime unter 10 nm als auch gut ausgebildete kurzprismatische Kristalle mit Kantenlängen (a/b-Achse) von 160 nm detektierbar. Das L/D-Verhältnis bewegt sich zwischen 1 und 5. Die Kristalle sind stark vergesellschaftet.

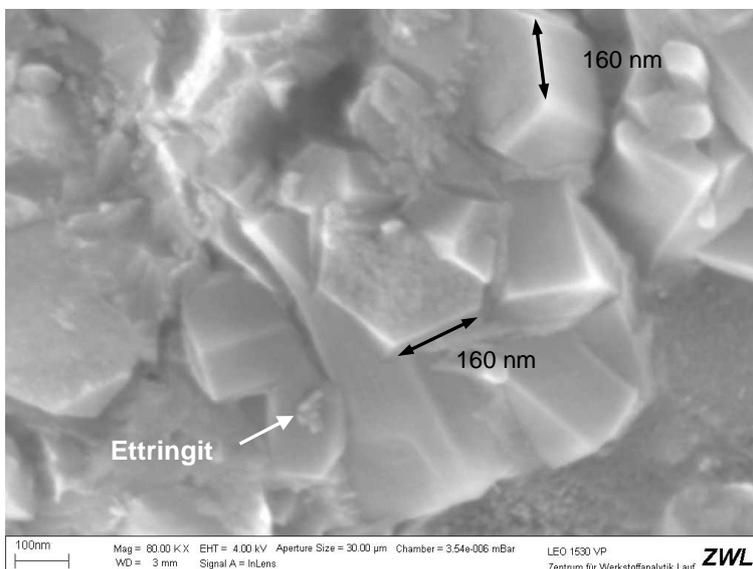


Abb. 85: Kryo-REM Aufnahme von PZ4-E-3. Hochauflösende Darstellung von Ettringitverwachsungen auf einer Klinkerkornoberfläche; 2 h, 80.000x.

4.2.3 CEM I 52,5 R

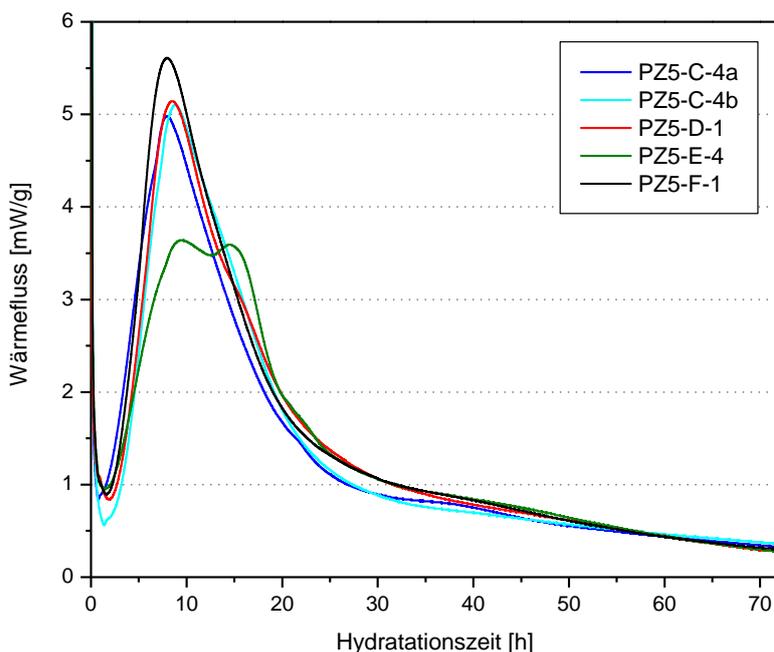


Abb. 86: Kalorigramme der CEM I 52,5 R (PZ5).

Die CEM I 52,5 R Zemente zeigen bis 3 d Hydratationszeit durchwegs eine hohe Wärmeentwicklung von 340 J/g bis 390 J/g. Die Induktionsperiode endet nach 1 h bis 2 h. Die Wärmeflussmaxima liegen bei 8 h bis 9 h und zwischen 5 mW/g und 6 mW/g.

Eine Ausnahme stellt PZ5-E-4 dar. Der Zement zeigt mit 3,6 mW/g ein deutlich niedrigeres Maximum und einen stark ausgeprägten zweiten Peak nach 14 h.

Zum gleichen Zeitpunkt ist bei PZ5-D-1 eine schwache Schulter im abfallenden Ast des Kalorigramms zu erkennen. Bei den übrigen Proben sind diese Schultern nicht vorhanden oder werden vom Hauptpeak überlagert und sind somit kaum erkennbar (Abb. 86).

4.2.3.1 PZ5-C-4a

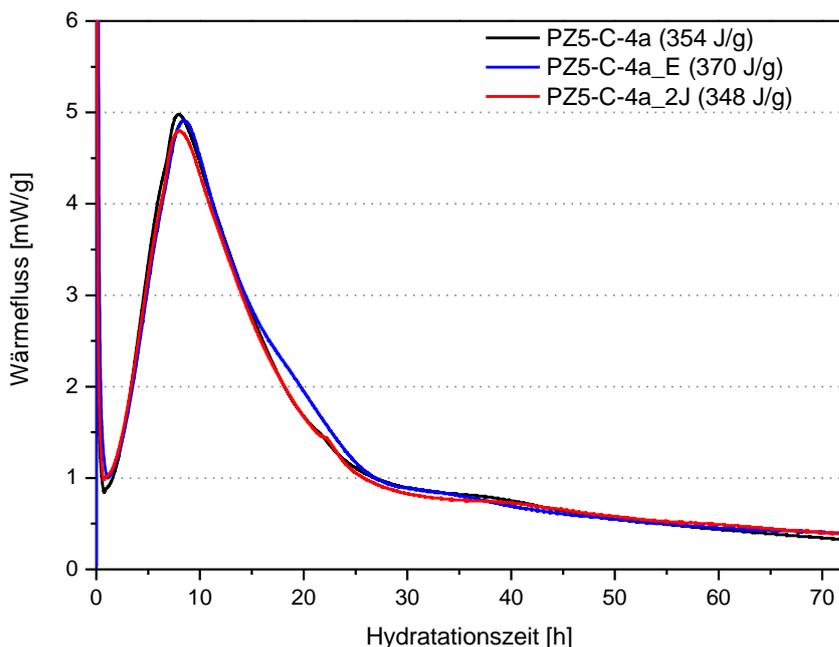


Abb. 87: Kalorigramme von PZ5-C-4a (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode, rot: nach 2 Jahren Lagerungszeit).

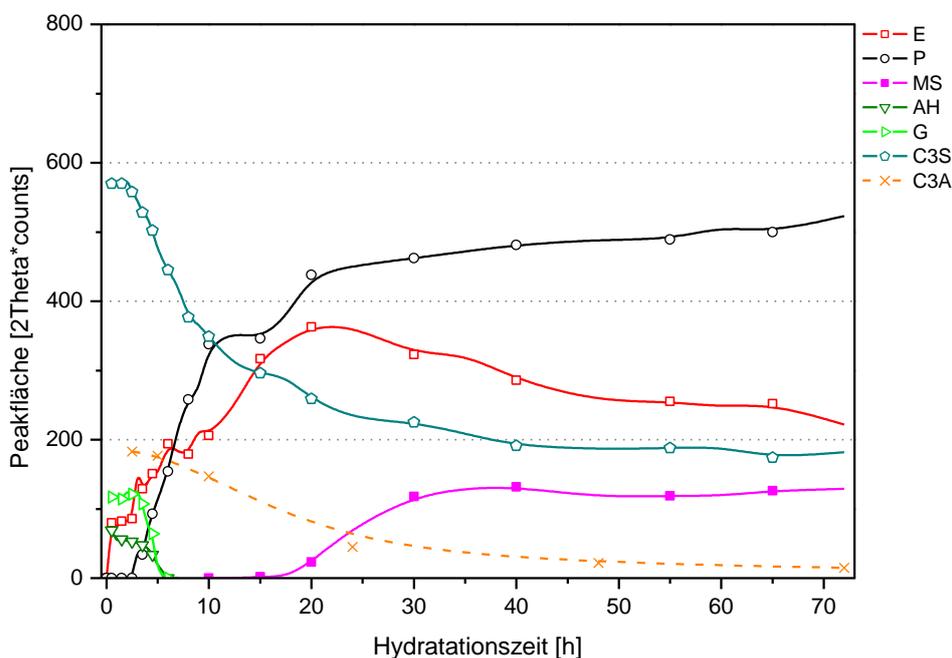


Abb. 88: XRD-Kinetik von PZ5-C-4a; Ettringit, Portlandit, Monosulfat, Anhydrit, Gips, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-16).

PZ5-C-4a zeigt die kürzeste Induktionsperiode der PZ5-Proben. Die Beschleunigungsphase beginnt bereits nach 1 h Reaktionszeit.

Zwischen den verschiedenen Präparationsvarianten existieren kaum Unterschiede. Auch die Messung nach 2 Jahren Lagerung zeigt sich praktisch unverändert (Abb. 87).

Bei den in-situ XRD-Untersuchungen ist eine spontane Ettringitbildung zu beobachten. Zwischen 0,5 h und 2,5 h stagniert diese, setzt sich dann fort und erreicht bei ca.

20 h die höchste Signalintensität. Ab diesem Zeitpunkt sind kontinuierlich fallende Ettringit-Intensitäten unter gleichzeitiger Bildung von Monosulfat zu detektieren. Im Ausgangsmaterial sind die Sulfatträger Anhydrit, Bassanit und Gips enthalten. Bassanit löst sich sofort nach dem Anmischen und ist nicht detektierbar. Anhydrit zeigt zwischen 0,5 h und 3,5 h einen langsamen, dann einen beschleunigten Abbau. Das Gipssignal bleibt zwischen 0,5 h und 3 h konstant; danach erfolgt ein starker Abbau. Gips und Anhydrit sind etwa zeitgleich nach 6 h aufgelöst oder umgesetzt. Kurz nach der einsetzenden C_3S -Auflösung ist erstmalig Portlandit detektierbar. Die starke Portlanditbildung schwächt sich nach ca. 20 h ab und verläuft im weiteren Untersuchungszeitraum weniger intensiv (Abb. 88).

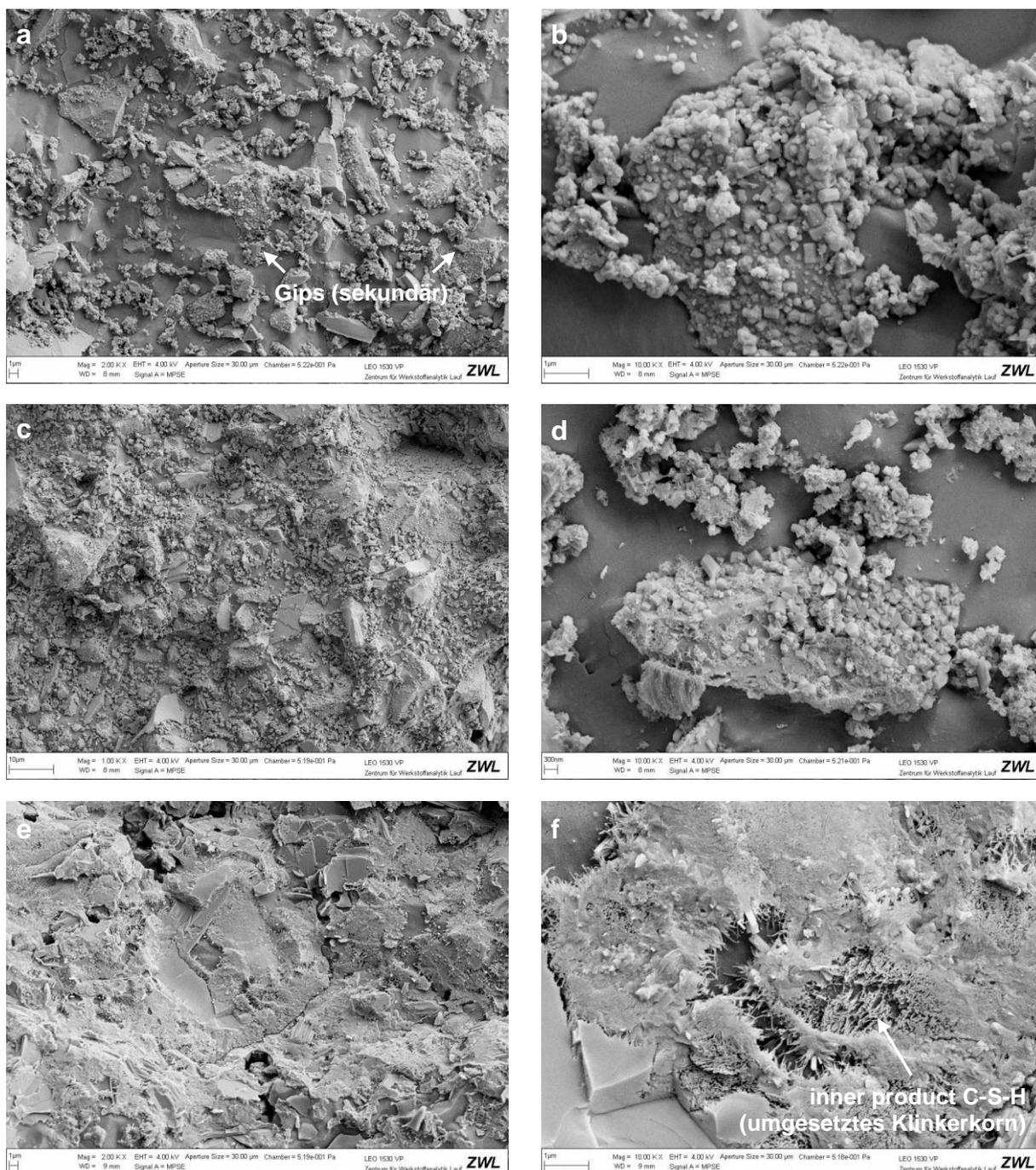


Abb. 89: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-C-4a. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 1.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.

Mittels der Kryo-REM Untersuchungen kann eine Bildung von Sekundärgips beobachtet werden. Aufgrund von nicht zweckmäßig auswertbaren in-situ XRD Messungen nach 5 min Reaktionszeit können diese sehr frühen Hydratationsereignisse röntgenographisch nicht nachvollzogen werden. Die Abb. 89a/b zeigen außerdem eine starke Ettringitbildung zu Reaktionsbeginn.

Nach 2 h ist ein geringeres Porenwasservolumen vorhanden. Gips und in vermehrtem Maß Ettringit sind detektierbar. In der Probe ist flächendeckend eine C-S-H-Bildung auf Zementpartikeln oder Hydratationsprodukten zu beobachten (Abb. 89c/d).

In Abb. 89e/f (24h) ist ein dichtes Gefüge zu sehen. "Inner product" sowie "outer product" C-S-H sind erkennbar und klar unterscheidbar. In Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und Größe zeigen Klinkerkörner starke Korrosionszonen oder sind bereits vollständig umgesetzt. Nur vereinzelt sind noch größere Porenräume zu erkennen. Portlandit und Ettringit sind ebenfalls nachweisbar.

4.2.3.2 PZ5-C-4b

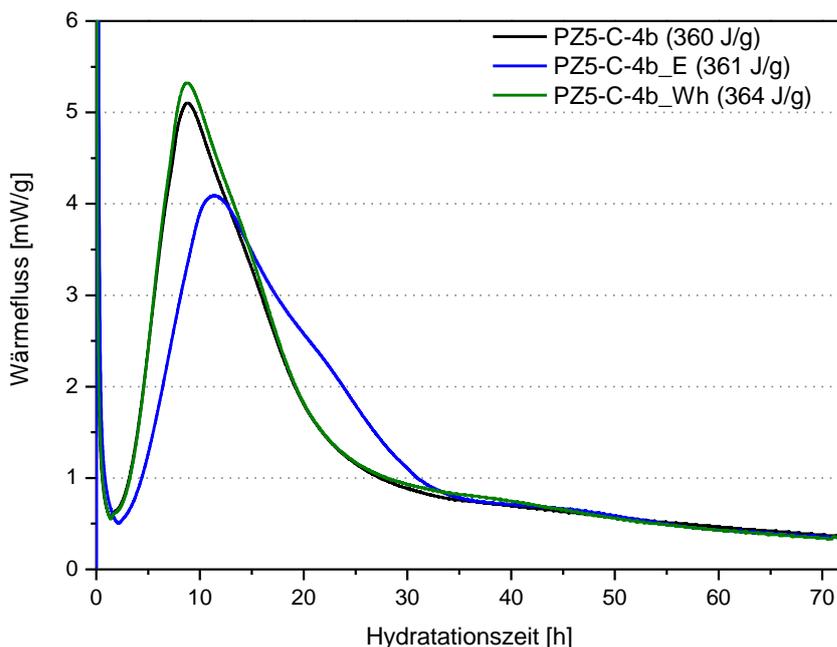


Abb. 90: Kalorigramme von PZ5-C-4b (schwarz: Standardmessung, blau: Einzugs-Methode, grün: Wiederholungsmessung).

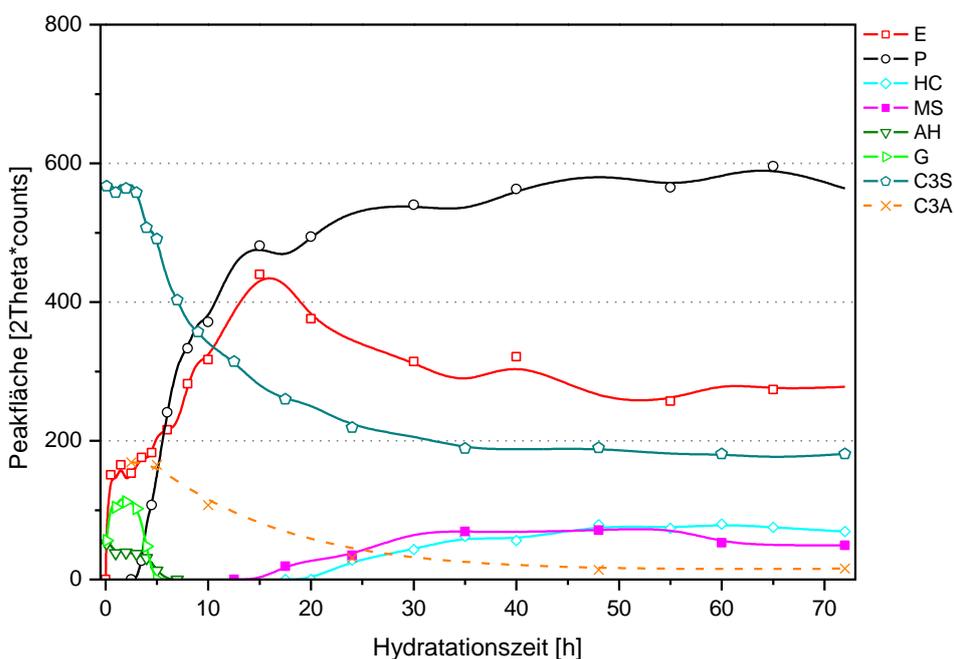


Abb. 91: XRD-Kinetik von PZ5-C-4b; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monosulfat, Anhydrit, Gips, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-17).

Die Proben PZ5-C-4a/b sind sortengleiche Zemente ohne Rezepturunterschiede (Herstellerangabe) und wurden ursprünglich zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit parallel untersucht. Es sind jedoch signifikante Unterschiede im Calcit-Gehalt, in der Sulfatträgerzusammensetzung (Tab. 23) und in der Mahlfineinheit (Abb. 33) vorhanden, die sich auf die Hydratationseigenschaften auswirken.

Die kalorimetrischen Standardmessungen von PZ5-C-4b zeigen weitgehende Übereinstimmung in den freigesetzten Wärmemengen und im Verlauf der Wärmefluss-

kurven. Bei gleichem Q_{3d} weicht der Kurvenverlauf der *Einspritz-Methode* deutlich von den extern angemischten Proben ab. Nach einer längeren Induktionsperiode ist mit ca. 4 mW/g ein niedrigeres Wärmeflussmaximum zu verzeichnen. In der Abklingperiode bildet sich eine schwache Schulter im abfallenden Ast des Peaks bei ca. 20 h aus (Abb. 90).

Im Vergleich zu PZ5-C-4a setzt die Beschleunigungsperiode bei den Standardmessungen leicht verzögert ein und auch das Wärmeflussmaximum tritt ca. 1 h verzögert auf. Die Q_{3d} sind vergleichbar (Abb. 86).

Die in-situ XRD Messungen zeigen einige signifikante Unterschiede zu PZ5-C-4a. Zu Reaktionsbeginn ist eine stärkere Ettringitbildung zu beobachten, die ebenfalls zwischen 0,5 h und 3 h stagniert, aber bereits nach ca. 15 h das Maximum des Ettringitsignals erreicht. Zu diesem Reaktionszeitpunkt ist erstmals Monosulfat detektierbar; nach 20 h auch Halbcarbonat. Beide AFm-Phasen sind bis zu 3 d nachweisbar.

Im Ausgangsmaterial sind ebenfalls Anhydrit, Bassanit und Gips, allerdings in anderen Mengenverhältnissen als in PZ5-C-4a, enthalten. Bassanit löst sich sofort nach dem Anmischen und ist nach 5 min nicht mehr detektierbar. Die Auflösung des Anhydrits beschleunigt sich nach 4 h und ist nach 6 h abgeschlossen. Zwischen 5 min und 0,5 h ist ein deutlicher Anstieg im Gipsgehalt zu verzeichnen. Von 0,5 h bis 3 h ist keine bedeutsame Veränderung messbar; dann beginnt die rasche Gips-Auflösung / -Umsetzung bis 5 h.

Der C_3S -Abbau und die Portlanditbildung sind mit PZ5-C4a vergleichbar.

In Übereinstimmung mit den diffraktometrischen Untersuchungen sind elektronenmikroskopisch zu Reaktionsbeginn große Mengen an Ettringit detektierbar. Bemerkenswert ist, dass neben kurzprismatischen auch kleine nadelförmige Ettringitkristalle mit hohem L/D-Verhältnis auftreten (Abb. 92a/b). Neben Ettringit sind nach 1 min auch lamellare Strukturen erkennbar, die auf AFm-Phasen hindeuten (Abb. 93a).

Nach 2 h Hydratationszeit kann eine Zunahme der Ettringitmenge und sekundär gebildeter Gips beobachtet werden. An der Oberfläche von Klinkerkörnern sind deutlich erste Auflösungserscheinungen erkennbar (Abb. 92c/d, Abb. 95a).

Nach 5 h ist ein starkes C-S-H-Wachstum festzustellen. Auf Korn- und Hydratphasenoberflächen bildet sich eine langfaserige Morphologie aus, die gerichtet in den Porenraum wächst (outer product). Gleichzeitig sind unterschiedlich stark ausgeprägte Korrosionsränder um silicatische Klinkerkörner vorhanden, in denen ein feinmaschiges C-S-H-Netz (inner product) ausgebildet wird (Abb. 92e/f, Abb. 95b).

Die Aufnahmen nach 24 h lassen ein sehr dichtes Zementsteingefüge erkennen. Die Zementbestandteile sind entweder aufgelöst / umgesetzt oder dicht von Hydratationsprodukten umschlossen. Es ist nur noch ein sehr geringes Porenraumvolumen vorhanden. Bemerkenswert ist die deutliche Veränderung in der Ettringitmorphologie. Es sind relativ große Ettringitkristalle (2 μm bis 4 μm Länge) mit hohem L/D-Verhältnis ($>> 10$) nachweisbar (Abb. 92g/h).

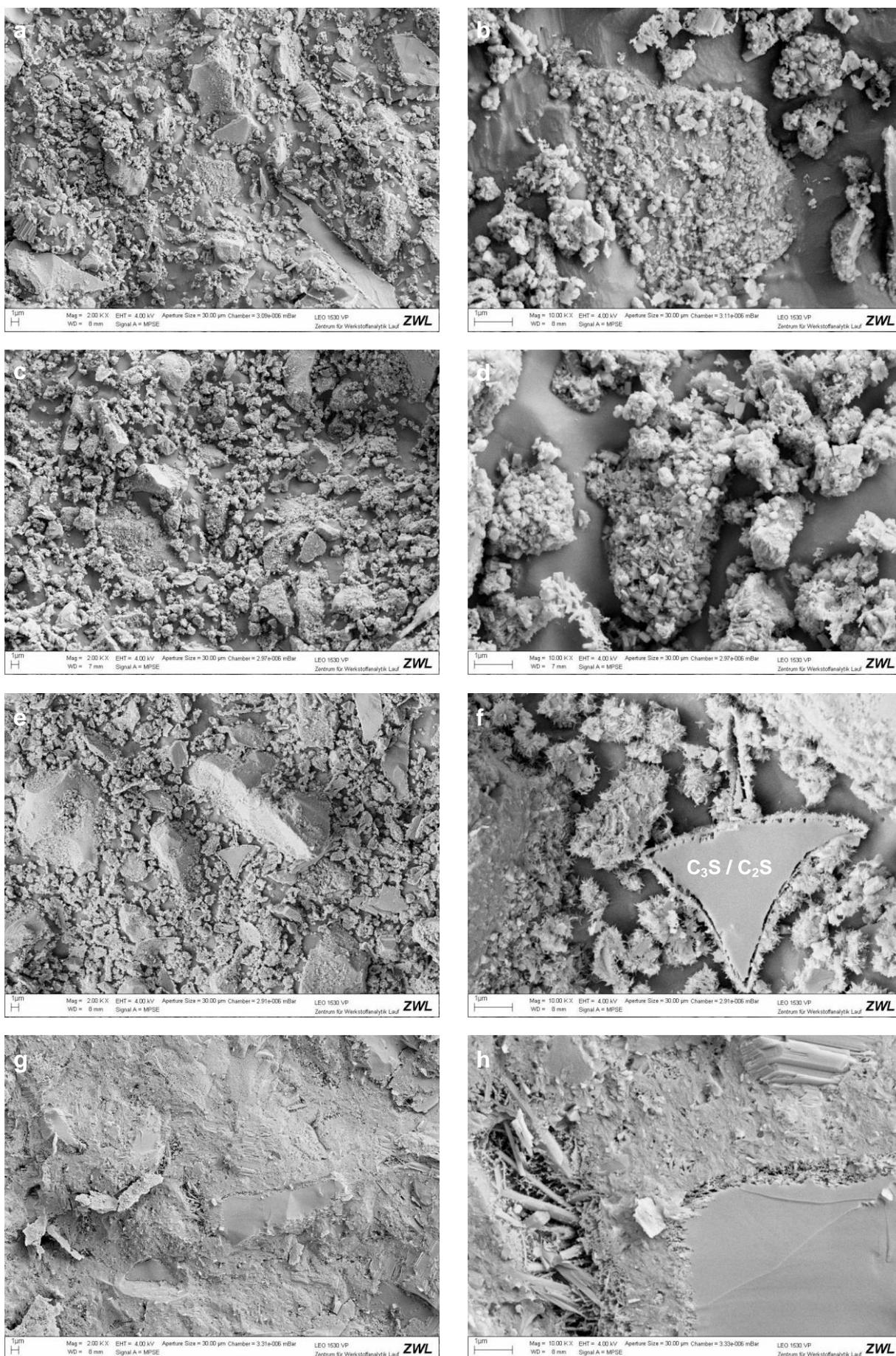


Abb. 92: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-C-4b. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

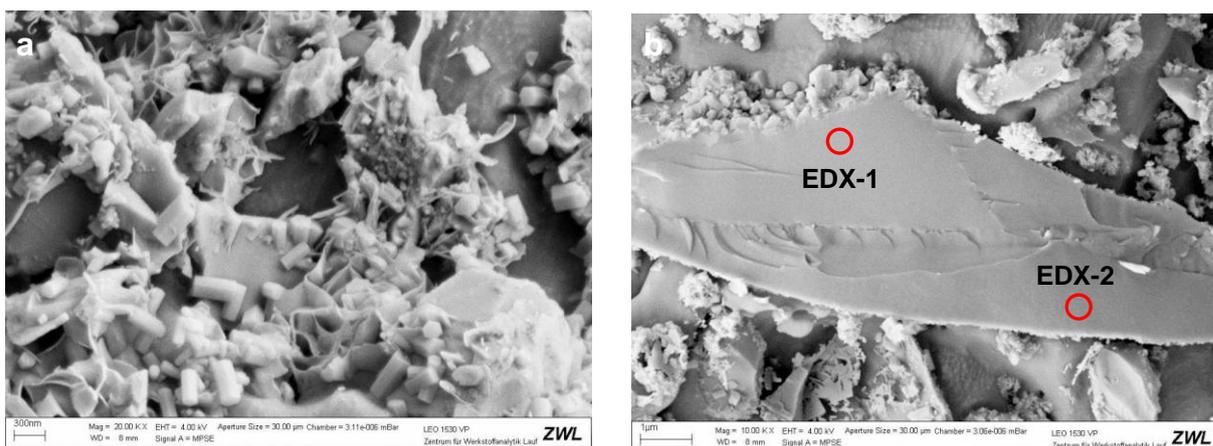


Abb. 93: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-C-4b. a) Spontane Ettringit und Monophasenbildung nach der Wasserzugabe; 1 min, 20.000x. b) Teilweise von Ettringit bewachsenes Klinkerkorn im Querschnitt; 1 min, 10.000x.

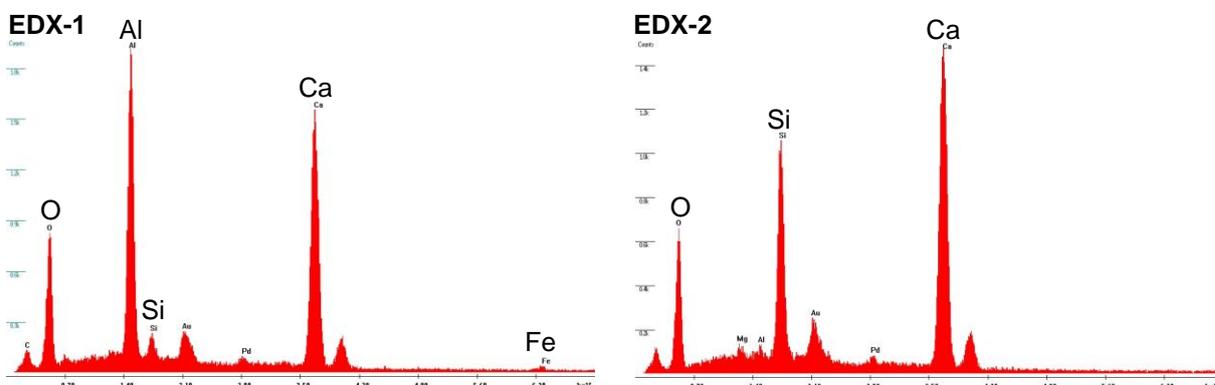


Abb. 94: EDX-Spektren der in Abb. 93b gekennzeichneten Bereiche.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von silicatischen und aluminatischen Oberflächen zu Reaktionsbeginn wird in Abb. 93b belegt. Die aluminatische Oberfläche ist weitgehend dicht von kurzprismatischen Ettringitkristallen bewachsen. Die silicatischen Bereiche zeigen dagegen keinen dichten Oberflächenbelag. Die EDX-Analysen in Abb. 94 lassen eine klare Unterscheidung des aluminatischen und des silicatischen Bereichs des Klinkerkorns zu.

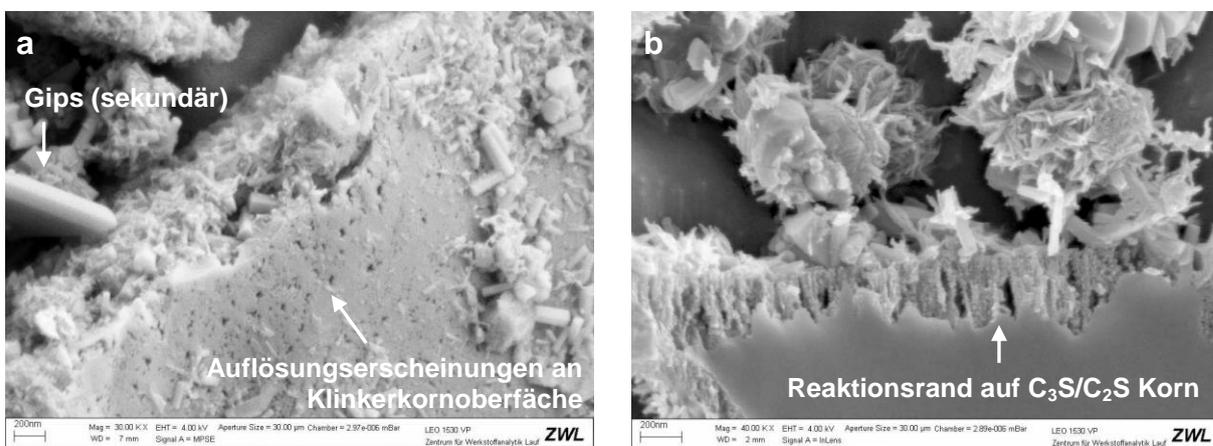


Abb. 95: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-C-4b. a) Korrosionserscheinungen auf Klinkerkornoberfläche; 2 h, 30.000x. b) C-S-H-Bildung auf einem Klinkerkorn im Querschnitt; 5 h, 40.000x.

4.2.3.3 PZ5-D-1

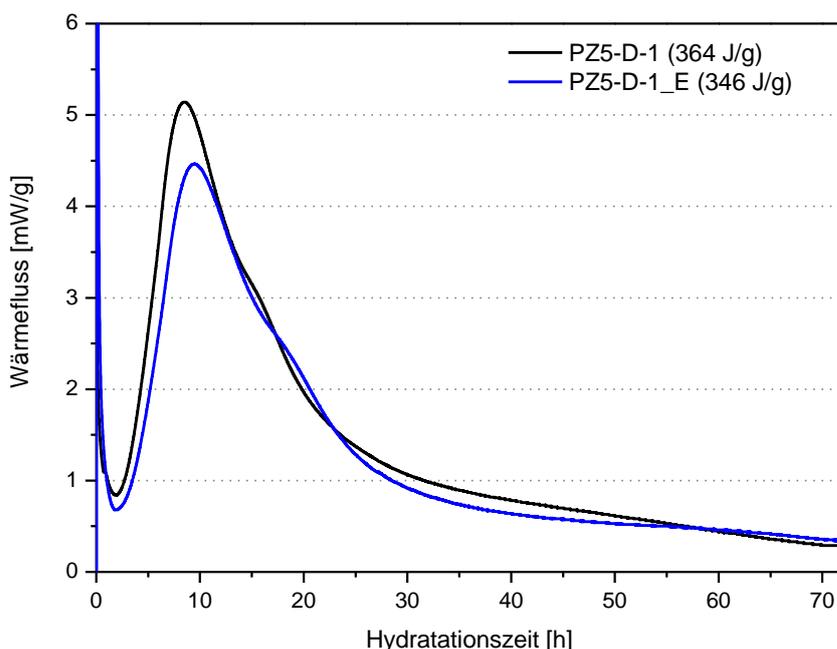


Abb. 96: Kalorigramme von PZ5-D-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).

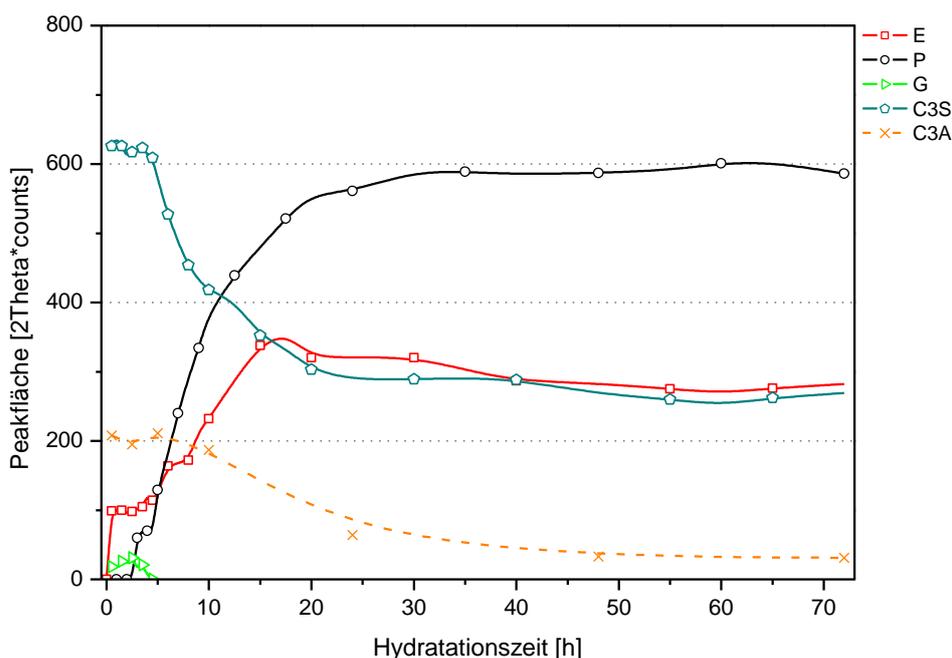


Abb. 97: XRD-Kinetik von PZ5-D-1; Ettringit, Portlandit, Gips, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-18).

Die Wärmeflusskurven von PZ5-D-1 zeigen große Ähnlichkeit zu den Kurven von PZ5-C-4b. Die Länge der Induktionsperiode sowie Zeitpunkt und Intensität des Wärmeflussmaximums sind mit 2 h, bzw. 8,5 h und ca. 5 mW/g vergleichbar. Bei 14 h ist eine schwach ausgeprägte Schulter im Kurvenverlauf erkennbar.

Mit der Einspritz-Methode ist eine leicht verzögerte Reaktion mit niedrigerem Hauptmaximum messbar (Abb. 96).

Auch bei diesem Zement ist mittels in-situ XRD die stufenweise Ettringitbildung nachweisbar. Zwischen 0,5 h und 4,5 h Hydratationszeit ist nur eine sehr schwache Zunahme der Signalintensität zu verzeichnen. Gleichzeitig ist keine Veränderung im

C₃A-Gehalt zu beobachten. Das Maximum der detektierten Ettringitmenge liegt bei ca. 17 h; danach ist ein leichter Rückgang zu verzeichnen.

Als Sulfatträger ist im Ausgangsmaterial nur Anhydrit in signifikanten Mengen enthalten. Gips wird nach dem Anmischen in geringen Mengen sekundär gebildet. Mit der Beschleunigungsperiode beginnt die Bildung von Portlandit und die verstärkte Auflösung von C₃S (Abb. 97).

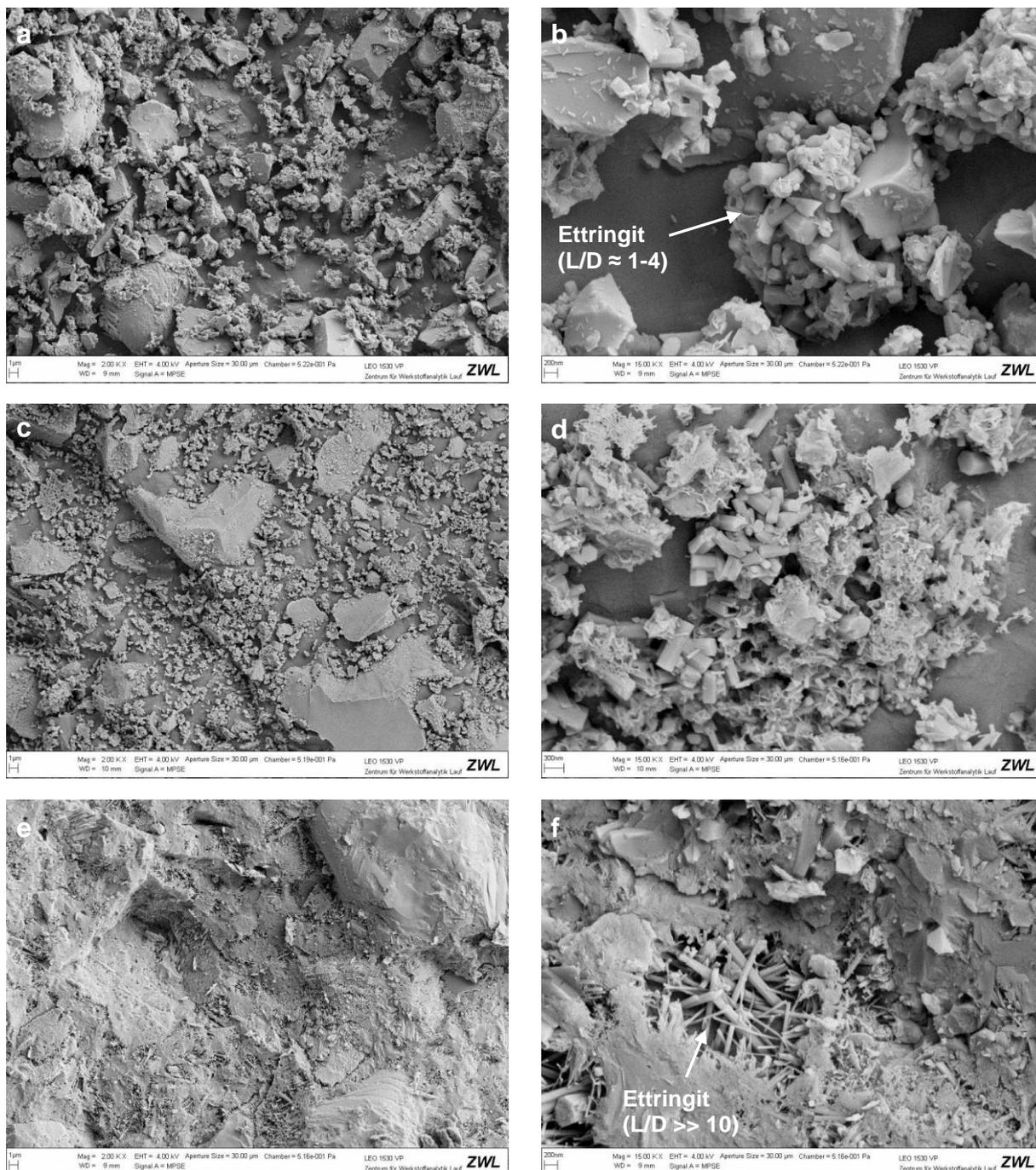


Abb. 98: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-D-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 15.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 15.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 15.000x.

Eine spontane Ettringitbildung direkt nach dem Anmischen ist anhand der Kryo-REM Aufnahmen klar nachweisbar. Die Ettringitkristalle zeigen bereits zu diesem Zeitpunkt vergleichsweise hohe L/D-Verhältnisse und treten in sehr unterschiedlichen Größen auf (Abb. 98a/b, Abb. 99).

Nach 2 h sind keine signifikanten Veränderungen bezüglich der Gefügedichte sowie der Morphologie und Quantität der AFt-Phasen feststellbar (Abb. 98c/d).

Die Aufnahmen nach 24 h (Abb. 98e/f) zeigen eine dichte Zementsteinmatrix. C-S-H-Phasen und AFt-Phasen unterschiedlicher Größe sind im gesamten Gefüge erkennbar. Die Morphologie des Ettringits ist stark verändert. Kurzprismatische Kristalle sind kaum mehr nachzuweisen; langstängelige bis faserförmige Kristalle mit hohem bis sehr hohem L/D-Verhältnis ($\gg 10$) dominieren.

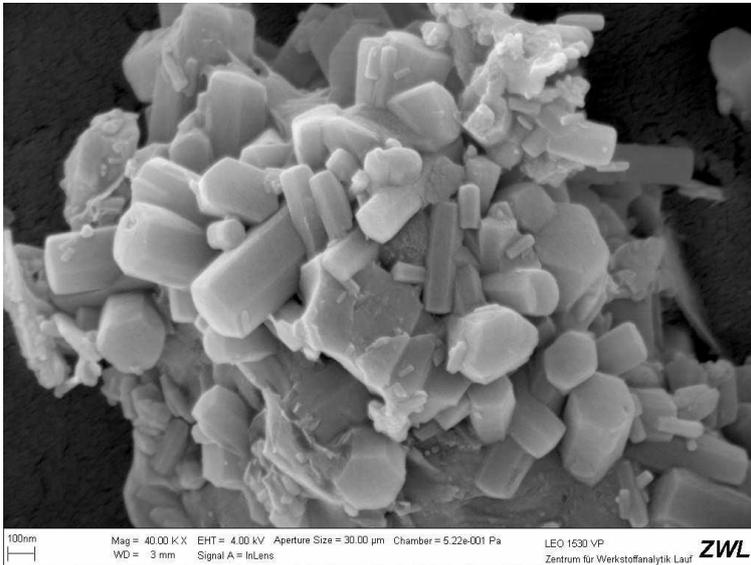


Abb. 99: Kryo-REM Aufnahme von PZ5-D-1. Hochauflösende Darstellung des spontanen Ettringitwachstums; Ettringitkristalle in unterschiedlichen Größen; 1 min, 40.000x.

4.2.3.4 PZ5-E-4

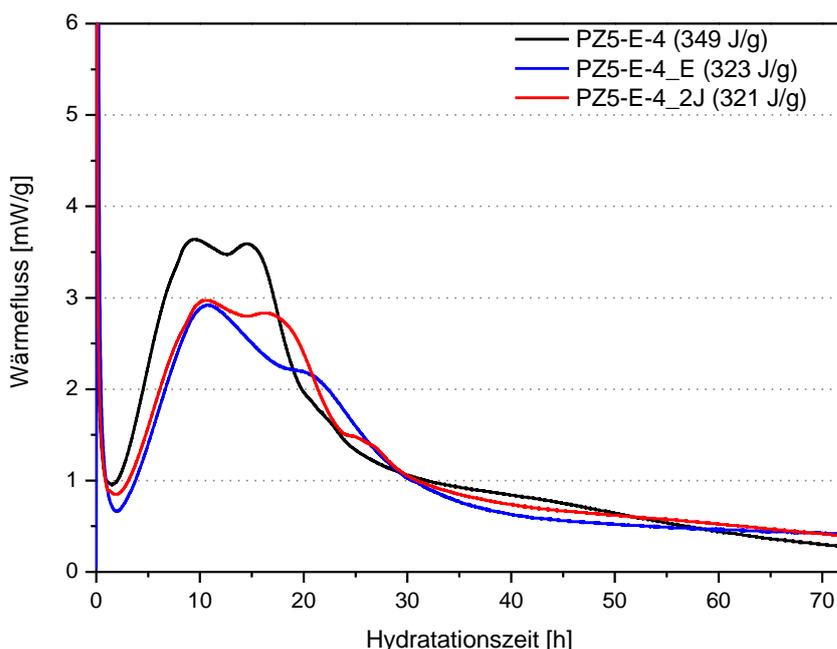


Abb. 100: Kalorigramme von PZ5-C-4a (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode, rot: nach 2 Jahren Lagerungszeit).

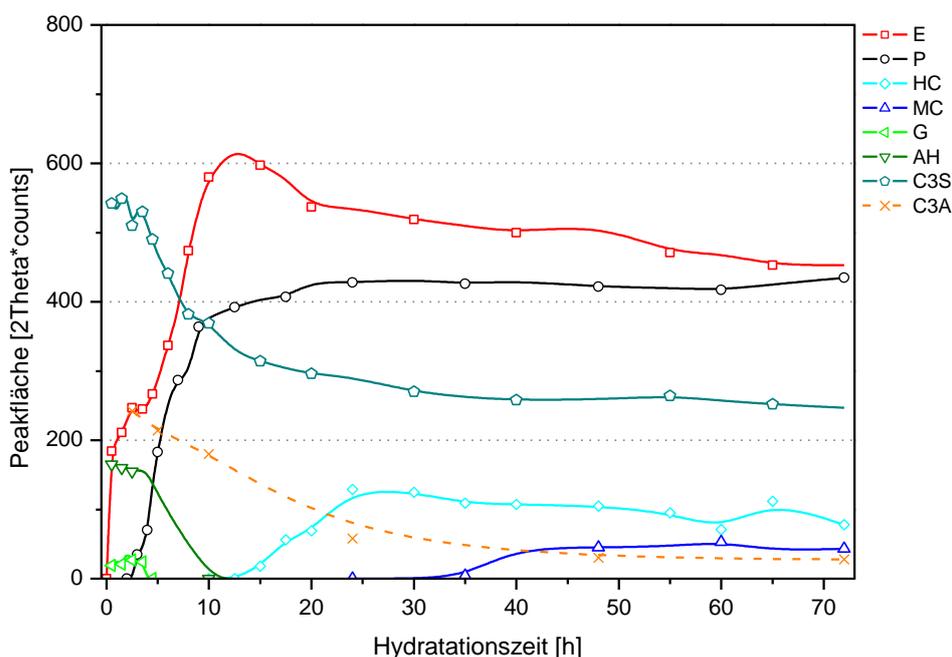


Abb. 101: XRD-Kinetik von PZ5-E-4; Etringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monocarbonat, Gips, Anhydrit, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-19).

In den kalorimetrischen Untersuchungen unterscheidet sich PZ5-E-4 deutlich von den anderen CEM I 52 R Zementen. Bei der Standardmessung ist der Wärmefluss während der Hauptreaktion in einen Doppelpack aufgespalten. Die Maxima liegen bei 9 h, bzw. 14 h und zeigen mit ca. 3,6 mW/g eine vergleichbare Intensität. Nach 20 h, während der Abklingperiode, ist eine schwache Schulter zu erkennen.

Die *Einspritz-Methode* liefert einen deutlich abweichenden Kurvenverlauf. Die Beschleunigungsperiode tritt zeitlich verzögert ein, das erste Maximum ist merklich schwächer ausgeprägt und das zweite Maximum ist nur noch als Schulter im

abfallenden Teil der Kurve erkennbar. Die gealterte Probe zeigt im Vergleich zur Standardmessung auch eine leichte Verzögerung. Die Maxima liegen niedriger, die Kurvenform bleibt jedoch annähernd erhalten.

Die Q_{3d} -Werte liegen sowohl für die gealterte Probe als auch für die alternative Präparationsvariante unter dem der Standardmessung (Abb. 100).

Diffraktometrisch ist, wie aufgrund des hohen C_3A -Gehaltes zu erwarten, eine sehr starke Ettringitbildung zu beobachten, die zwischen 0,5 h und 3,5 h abgeschwächt verläuft und nach einer ausgeprägten zweiten Stufe bei 12 h im Maximum des Ettringitsignals endet. Im Folgenden sind die Intensitäten rückläufig.

Ab 12 h setzt die Bildung von Halbcarbonat ein, die wiederum mit Erreichen der maximalen HC-Konzentration nach 26 h endet. Ab ca. 35 h ist Monocarbonat nachweisbar.

Bassanit ist nach 0,5 h nicht mehr detektierbar. Das Gipssignal ist von 0,5 h bis 3,5 h unverändert; bis 4,5 h ist die Auflösung / Umsetzung abgeschlossen. Anhydrit wird bis 3,5 h nur geringfügig abgebaut, danach erfolgt der vollständige Abbau bis ca. 11h. Diese Auflösung verläuft parallel zur zweiten Stufe der Ettringitbildung.

Die Portlanditbildung korreliert mit dem C_3S -Abbau (Abb. 101).

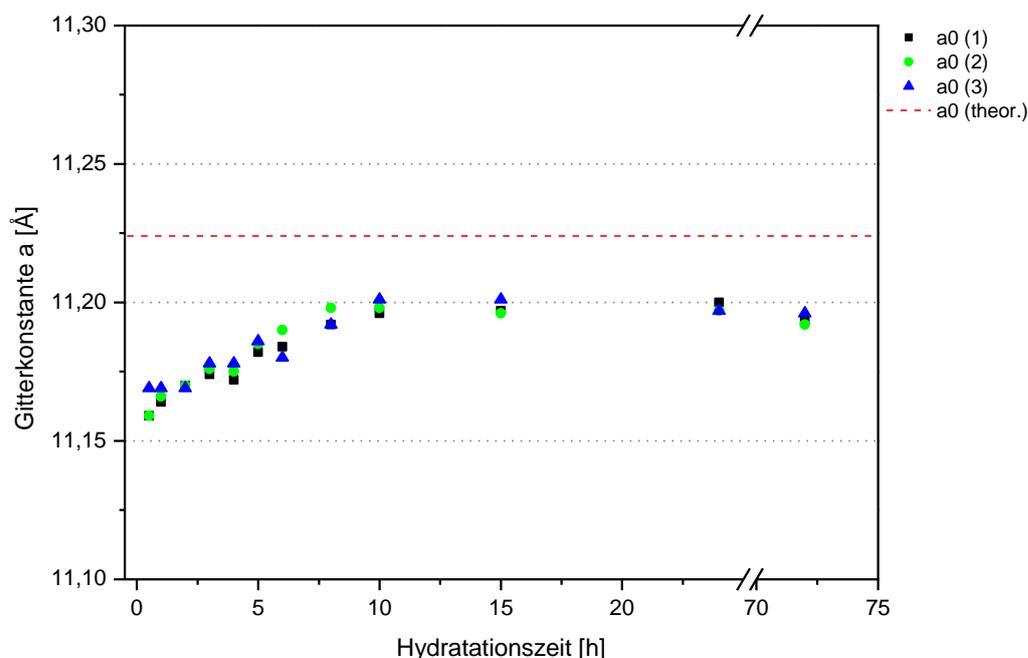


Abb. 102: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ5-E-4 über die Reaktionszeit; Mehrfachbestimmung (siehe Tab. A-20). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).

Abb. 102 zeigt die Entwicklung der a_0 Gitterkonstanten des Ettringits. Zur Kontrolle der Peaklagenkorrektur wurden bei dieser Probe die Berechnungen mit unterschiedlichen Referenzpeaks durchgeführt. Die Werte zeigen eine geringe Streuung (siehe Kap. 3.3.2.4; Tab. A-20).

Von 0,5 h bis 10 h ist ein kontinuierlicher Anstieg von a_0 zu beobachten. Im weiteren Verlauf bleiben die Werte mit geringer Schwankung konstant. Der theoretische a_0 -Wert für Sulfatettringit wird während des Messzeitraums nicht erreicht.

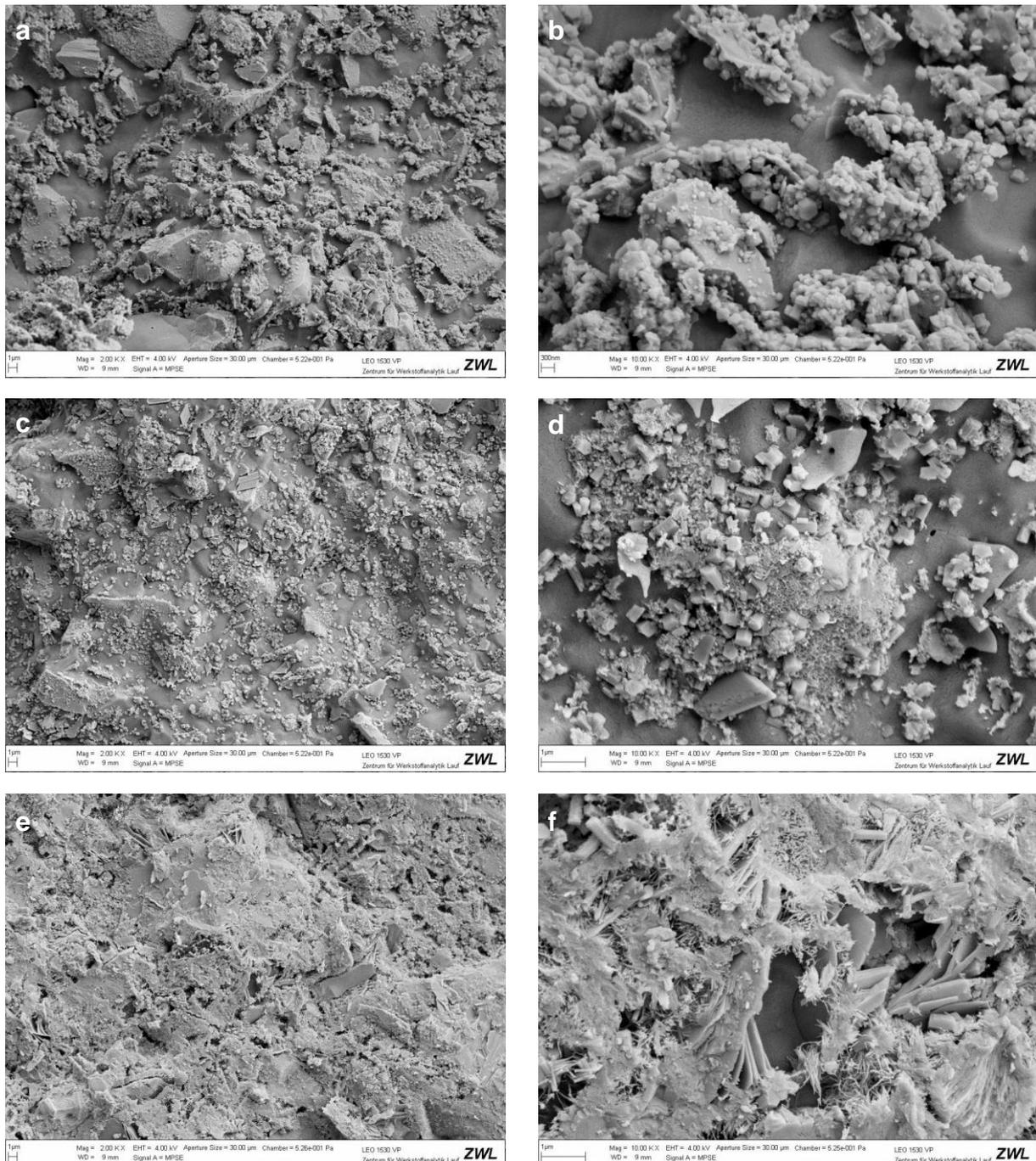


Abb. 103: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-E-4. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.

Mittels Kryo-REM kann die starke Ettringitbildung zum Reaktionsbeginn bestätigt werden. In den Abb. 103a/b sind bereits nach 1 min große Mengen an kurzprismatischem Ettringit (L/D ca. 1) zu beobachten.

Abb. 104 zeigt eine Klinkerkornoberfläche bei hoher Vergrößerung, auf der sich Ettringitkristalle in sehr unterschiedlichen Größen ausbilden und die Keimbildung beobachtet werden kann.

Bis zu 2 h ist eine Zunahme an Ettringit zu verzeichnen. Im Mittel zeigen die Kristalle ein höheres L/D-Verhältnis. Vereinzelt ist sekundär gebildeter Gips detektierbar. In der gesamten Probe ist die einsetzende C-S-H-Bildung zu beobachten (Abb. 103c/d). Nach 24 h ist die übliche Verdichtung des Gefüges zu beobachten, das im Vergleich zu den anderen CEM I 52,5 R Zementen heterogen wirkt. Neben C-S-H sind große

Mengen an lamellaren Kristallen sowie Ettringit in unterschiedlichen Größen und mit variierenden L/D-Verhältnissen erkennbar. Das C-S-H-Netzwerk erscheint weniger dicht und zeigt hauptsächlich langfaserige Morphologie. Es ist ein vergleichsweise großes Porenvolumen detektierbar. Die große Anzahl an plättchenförmigen Kristallen wird sowohl der Portlanditbildung als auch der AFm-Bildung zugeschrieben. Eine klare Differenzierung zwischen Portlandit und AFm-Phasen ist elektronenmikroskopisch nur bedingt möglich (Abb. 103e/f).

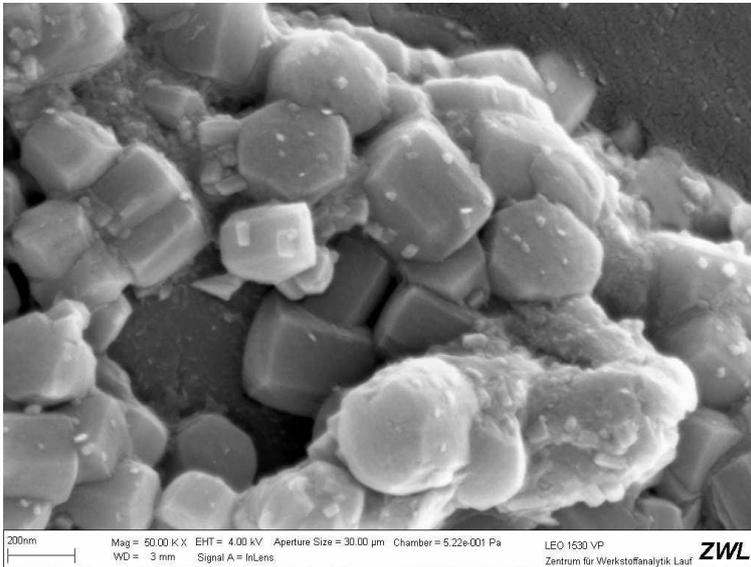


Abb. 104: Kryo-REM Aufnahme von PZ5-E-4. Spontane Bildung von Ettringitkristallen in verschiedenen Größen; 1 min, 50.000x.

4.2.3.5 PZ5-F-1

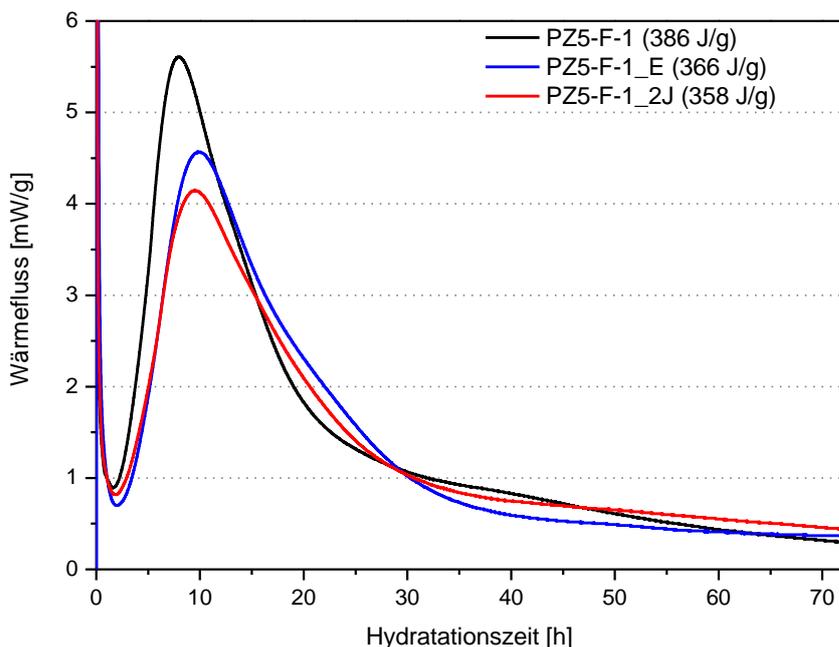


Abb. 105: Kalorigramme von PZ5-F-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode, rot: nach 2 Jahren Lagerungszeit).

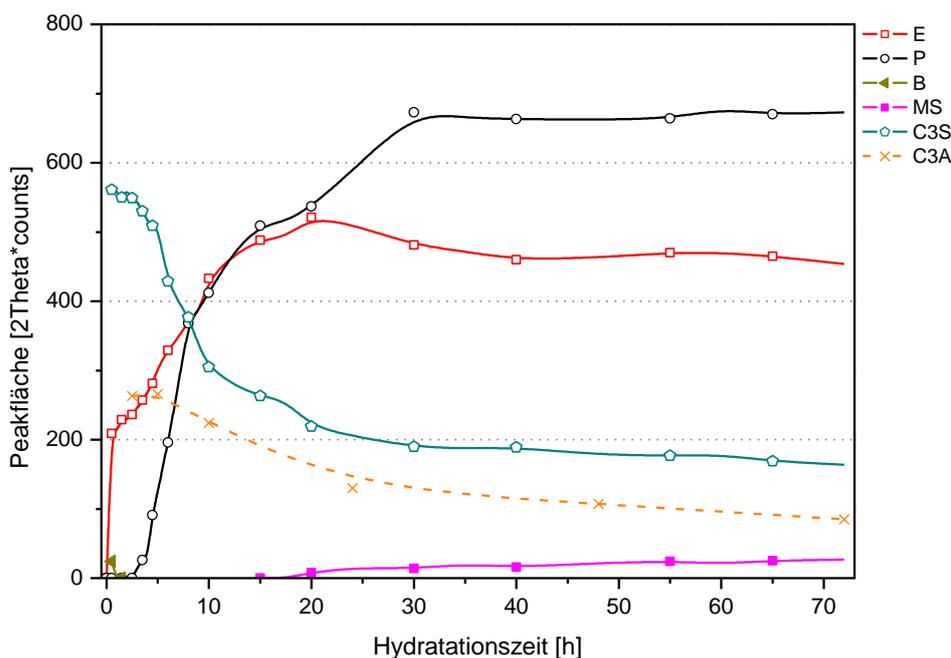


Abb. 106: XRD-Kinetik von PZ5-F-1; Etringit, Portlandit, Bassanit, Monosulfat, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-21).

PZ5-F-1 weist den höchsten Q_{3d} und das höchste Wärmeflussmaximum aller untersuchten Zemente auf.

Wie bereits mehrfach beobachtet, ist mit der *Einspritz-Methode* eine leicht verzögerte Wärmefreisetzung, ein niedrigeres Maximum und ein niedrigerer Q_{3d} messbar.

Auffällig ist der große Unterschied zwischen Standardmessung und der Messung nach 2 Jahren Lagerung. Das Wärmeflussmaximum liegt bei der gelagerten Probe ca. 25 % niedriger (Abb. 105).

Röntgenographisch ist zum Reaktionsbeginn eine sehr starke Ettringitbildung detektierbar, die sich zwischen 0,5 h und 2,5 h abschwächt, danach wieder beschleunigt und bei ca. 20 h im Maximum des Ettringitsignals endet. Im weiteren Untersuchungszeitraum ist das Signal leicht rückläufig.

Nach dem Erreichen des Ettringitmaximums ist ab 20 h eine schwache Bildung von Monosulfat zu beobachten.

Zwischen 5 h und 25 h ist der stärkste C_3A -Abbau detektierbar.

Als Sulfatträger sind im Ausgangsmaterial Anhydrit, Bassanit und sehr geringe Mengen Gips enthalten. Gips ist im Zementleim zu keinem Zeitpunkt nachweisbar; eine Bildung von sekundärem Gips findet nicht statt. Bassanit ist zum Reaktionsbeginn noch detektierbar, nach 1 h bis 1,5 h jedoch vollständig aufgelöst / umgesetzt. Anhydrit kann detektiert werden, die Signalintensität erlaubt jedoch keine zweckmäßige Auswertung.

Dem hohen Wärmefluss während der Beschleunigungsperiode entsprechend ist in diesem Zeitraum eine sehr starke Portlanditbildung festzustellen, die sich nach 30 h deutlich abschwächt.

Die Ettringit a_0 Gitterkonstante entwickelt sich ähnlich wie bei PZ5-E-4. Zwischen 0,5 h und 8 h ist eine konstante Zunahme zu beobachten. Danach ist tendenziell eine Annäherung an den theoretisch zu erwartenden Wert (11,2240 Å) zu beobachten. Die Mehrfachbestimmungen mit unterschiedlichen Referenzpeaks zeigen eine gute Übereinstimmung (Abb. 107).

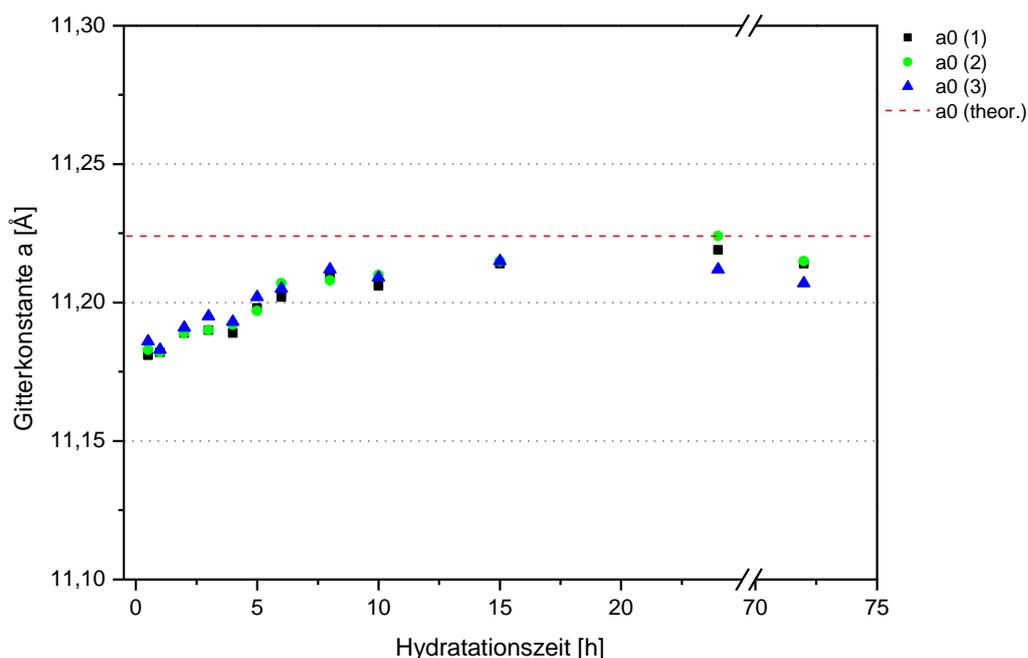


Abb. 107: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ5-F-1 über die Reaktionszeit; Mehrfachbestimmung (siehe Tab. A-22). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).

Bei den Kryo-REM Untersuchungen ist nach 1 min eine vergleichsweise hohe Dichte an Feststoffpartikeln und ein geringes Porenwasservolumen zu erkennen. Die diffraktometrisch beobachtete starke, spontane Ettringitbildung wird bestätigt. Es sind große Mengen an unterschiedlich großen Ettringitkristallen mit einem L/D-Verhältnis von 1 bis 3 detektierbar (Abb. 108a/b).

Nach 2 h ist neben Ettringit bereits eine erhebliche Menge an C-S-H-Phasen gebildet. Die C-S-H-Keimbildung kann bevorzugt auf silicatischen Klinkerkörnern

beobachtet werden. Deren Oberflächen zeigen deutlich erste Auflösungserscheinungen (Abb. 108c/d).

PZ5-F-1 zeigt nach 24 h ein sehr dichtes Zementsteingefüge. In dem engmaschigen C-S-H-Netzwerk ist nur noch ein geringes Porenvolumen vorhanden. Die unterschiedliche Morphologie von "inner product" und "outer product" C-S-H ist klar erkennbar. Das "inner product" zeigt stellenweise einen sehr porösen Aufbau. Die Ettringitkristalle besitzen deutlich höhere L/D-Verhältnisse ($\gg 10$) als zu den früheren Messzeitpunkten (Abb. 108e/f).

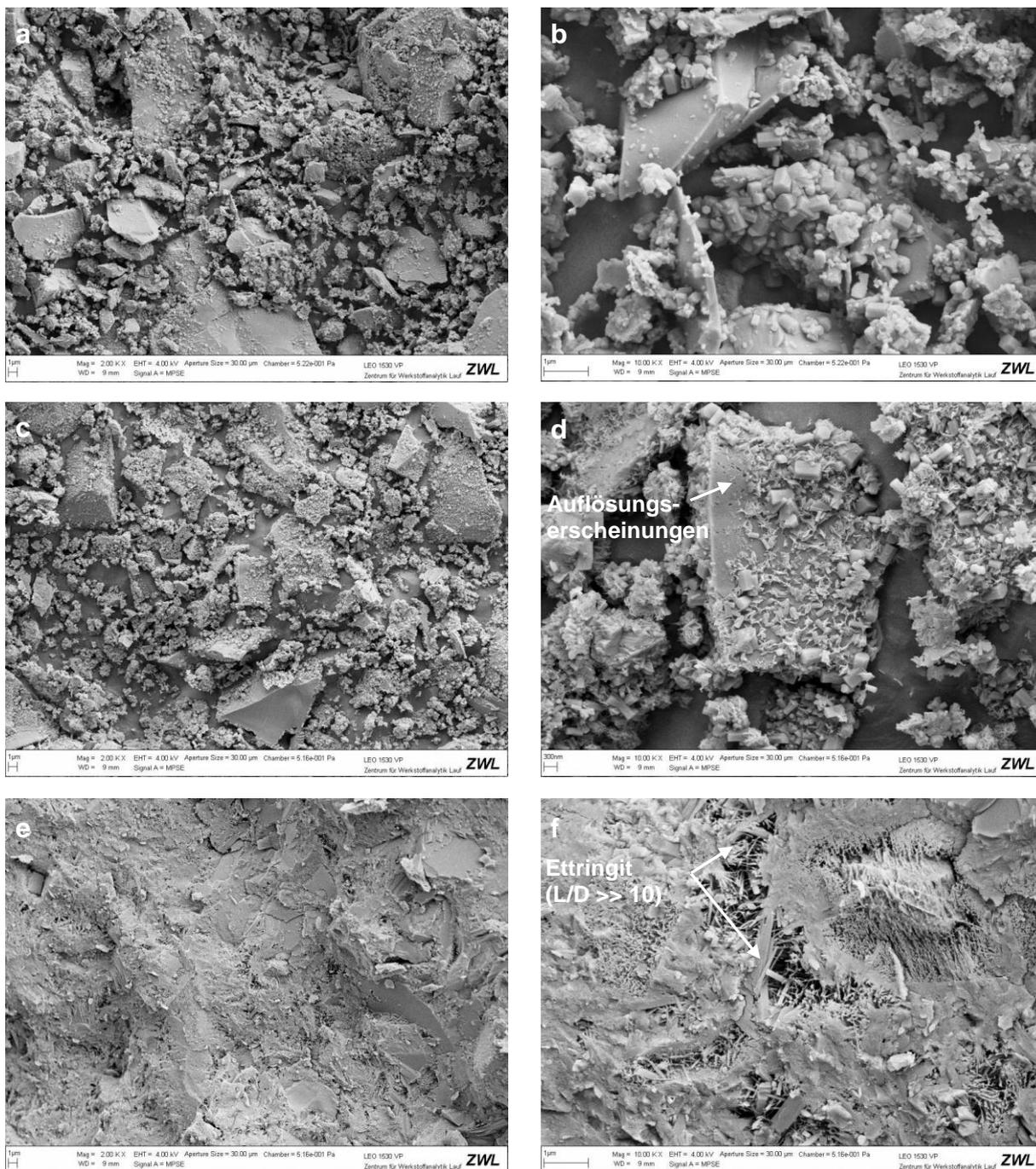


Abb. 108: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-F-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.

4.2.4 Portlandkomposit- und Hochofenzemente

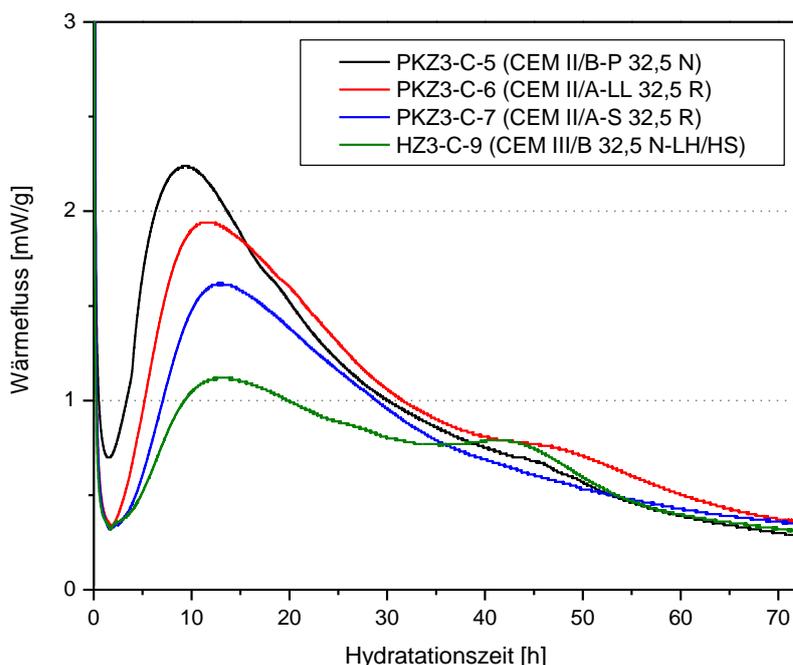


Abb. 109: Kalorigramme der Portlandkompositzemente und des Hochofenzementes (PKZ / HZ).

Neben den Portlandzementen wurden 3 Portlandkompositzemente mit verschiedenen Zumahlstoffen (Trassmehl, Kalksteinmehl und Hüttensandmehl) und ein Hochofenzement untersucht. Diese weisen deutliche Unterschiede in ihren Kalorigrammen auf.

Der Trasszement (PKZ3-C-5) zeigt die kürzeste Induktionsperiode mit dem geringsten Abfall des Wärmeflusses nach der Startperiode sowie den höchsten Q_{3d} -Wert und das höchste Wärmeflussmaximum.

An den Proben PKZ3-C-6, PKZ3-C-7 und HZ3-C-9 sind, bei etwa gleich langer Induktionsperiode, in dieser Reihenfolge fallende Q_{3d} -Werte und niedrigere Wärmeflussmaxima zu beobachten. Der Hochofenzement besitzt den größten Anteil an Zumahlstoff und zeigt folgerichtig mit Abstand die niedrigste Wärmetönung. Außerdem zeigt er zwei klar ausgeprägte und zeitlich deutlich getrennte Maxima (Abb. 109).

Bezieht man den Q_{3d} -Wert auf den Zementgehalt ergibt sich ein stark verändertes Bild. Der Hochofenzement weist mit dieser Berechnungsgrundlage die größte freigesetzte Wärmemenge auf (Tab. 26).

Tab. 26: Zementgehalte und freigesetzte Wärmemengen der Portlandkompositzemente und des Hochofenzementes.

Probe	Anteil Zement (Klinker + Sulfatträger) [%]	Q_{3d} bezogen auf Feststoff gesamt [J/g]	Q_{3d} bezogen auf Zement [J/g _{Zement}]
PKZ3-C-5	74,7	263	352
PKZ3-C-6	81,5	252	309
PKZ3-C-7	80,5	220	273
HZ3-C-9	30,5	182	597

4.2.4.1 PKZ3-C-5

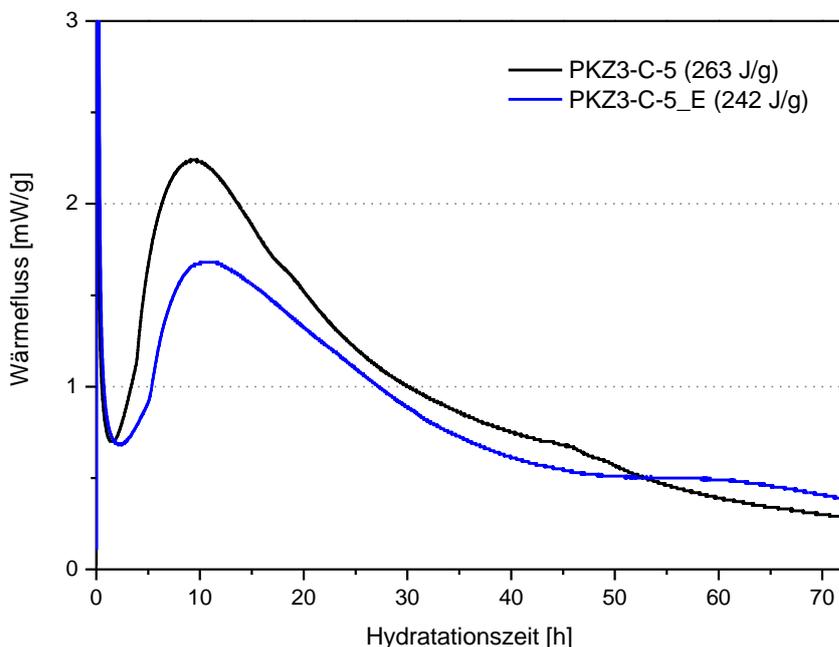


Abb. 110: Kalorigramme von PKZ3-C-5 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).

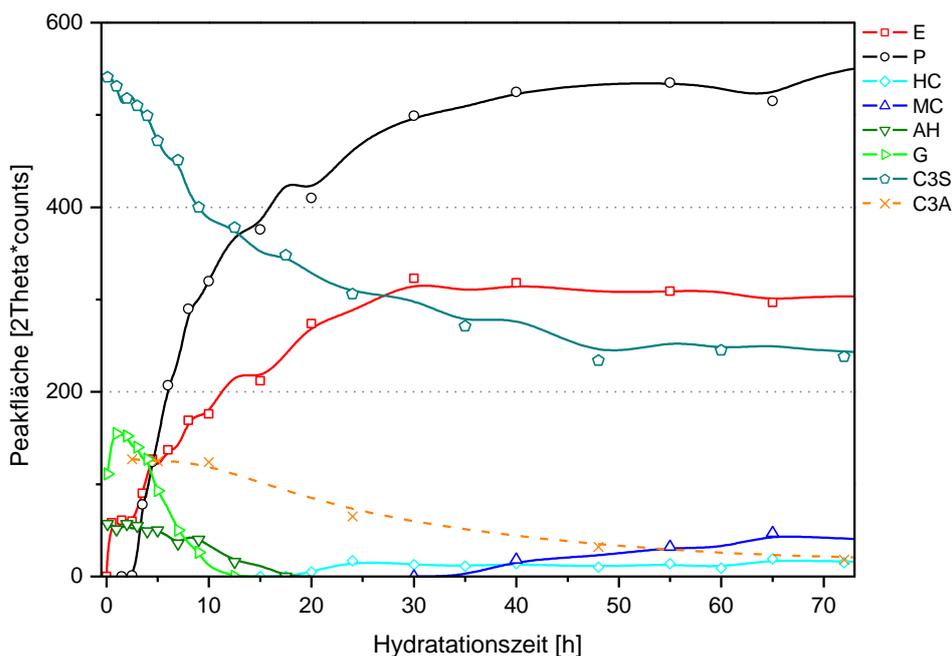


Abb. 111: XRD-Kinetik von PKZ3-C-5; Etringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monocarbonat, Anhydrit, Gips, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-23).

Die Kalorigramme des Portlandpuzzolanzementes (Trass) zeichnen sich durch eine kurze Induktionsperiode mit einem vergleichsweise schwach ausgeprägten Minimum aus. Bereits nach 1,5 h ist ein erneuter Anstieg im Wärmefluss detektierbar. Während der Beschleunigungsphase ist eine Änderung der Steigung der Kurve zu beobachten. In der Abklingperiode sind zwei Schultern erkennbar.

Mit der *Einspritz-Methode* wird eine verzögerte Wärmefreisetzung mit geringerem Q_{3d} -Wert und niedrigerem Wärmeflussmaximum gemessen. Die Kurvenform zeigt jedoch ähnliche Merkmale.

Diffraktometrisch ist zu Reaktionsbeginn eine weniger stark ausgeprägte Ettringitbildung zu beobachten, die zwischen 0,5 h und 2,5 h stagniert, um anschließend bis ca. 30 h fortzuschreiten.

Zwischen erstem und zweitem Messwert (5 min und 0,5 h) ist ebenfalls eine Bildung von sekundärem Gips zu beobachten. Dessen Auflösung / Umsetzung beginnt nach ca. 2 h und ist nach 12 h abgeschlossen. Parallel ist der kontinuierliche Abbau des Anhydrits zu beobachten, der nach 20 h abgeschlossen ist. Mit dem Ende der Sulfatträger-Auflösung ist eine Monophasenbildung zu beobachten. Zunächst sind geringe Mengen Halbcarbonat, zu späteren Zeiten auch Monocarbonat detektierbar. Aufgrund des signifikanten Calcit-Gehaltes des Trassmehls (T-C) ist für diese Reaktion ein ausreichendes CO_3^{2-} -Angebot in der Probe vorhanden (Abb. A-2).

Die Portlanditbildung verläuft während der Beschleunigungsperiode weniger sprunghaft als bei den CEM I Zementen.

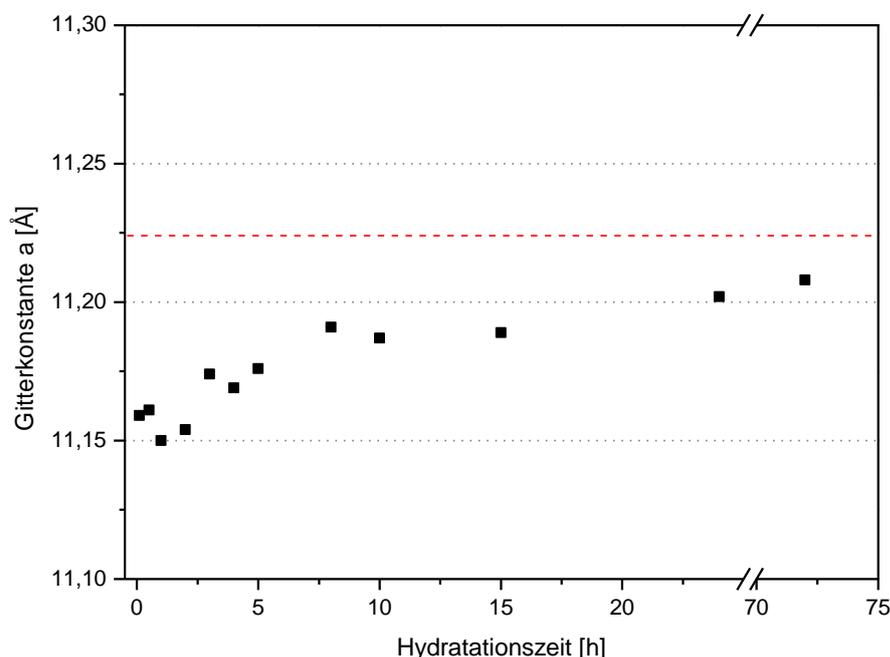


Abb. 112: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PKZ3-C-5 über die Reaktionszeit (siehe Tab. A-23). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).

Die Ettringit a_0 Gitterkonstante liegt zu Reaktionsbeginn wiederum deutlich unter dem theoretischen Wert für Sulfatettringit. Während der ersten 10 h ist eine Steigerung von ca. 11,15 Å auf 11,20 Å zu beobachten. In diesem Zeitraum ergeben sich aufgrund von geringen Signalintensitäten teilweise schwankende Werte. Im weiteren Verlauf, bis zu 3 d Hydratationszeit, ist ein schwacher Anstieg messbar. Der Wert von 11,224 Å wird jedoch nicht erreicht.

Bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen ist das Trassmehl zu allen Untersuchungszeiten klar identifizierbar. In Abb. 115 wird die visuelle Bewertung mittels einer EDX-Analyse belegt.

Zu Reaktionsbeginn bildet sich auf Klinker- aber auch auf puzzolanischen Oberflächen Ettringit. Das Trassmehl zeigt im Querschnitt weitgehend den gleichen Aufbau aus lamellaren Schichten wie im Ausgangsmaterial (Abb. 113a/b, Abb. A-2). Nach 2 h sind etwas mehr Ettringit mit vergrößertem L/D-Verhältnis und sekundär gebildeter Gips erkennbar. Es sind eindeutig erste C-S-H Strukturen auf Oberflächen von Klinkerkörnern, Hydratationsprodukten und Trasspartikeln detektierbar (Abb. 113c/d, Abb. 114).

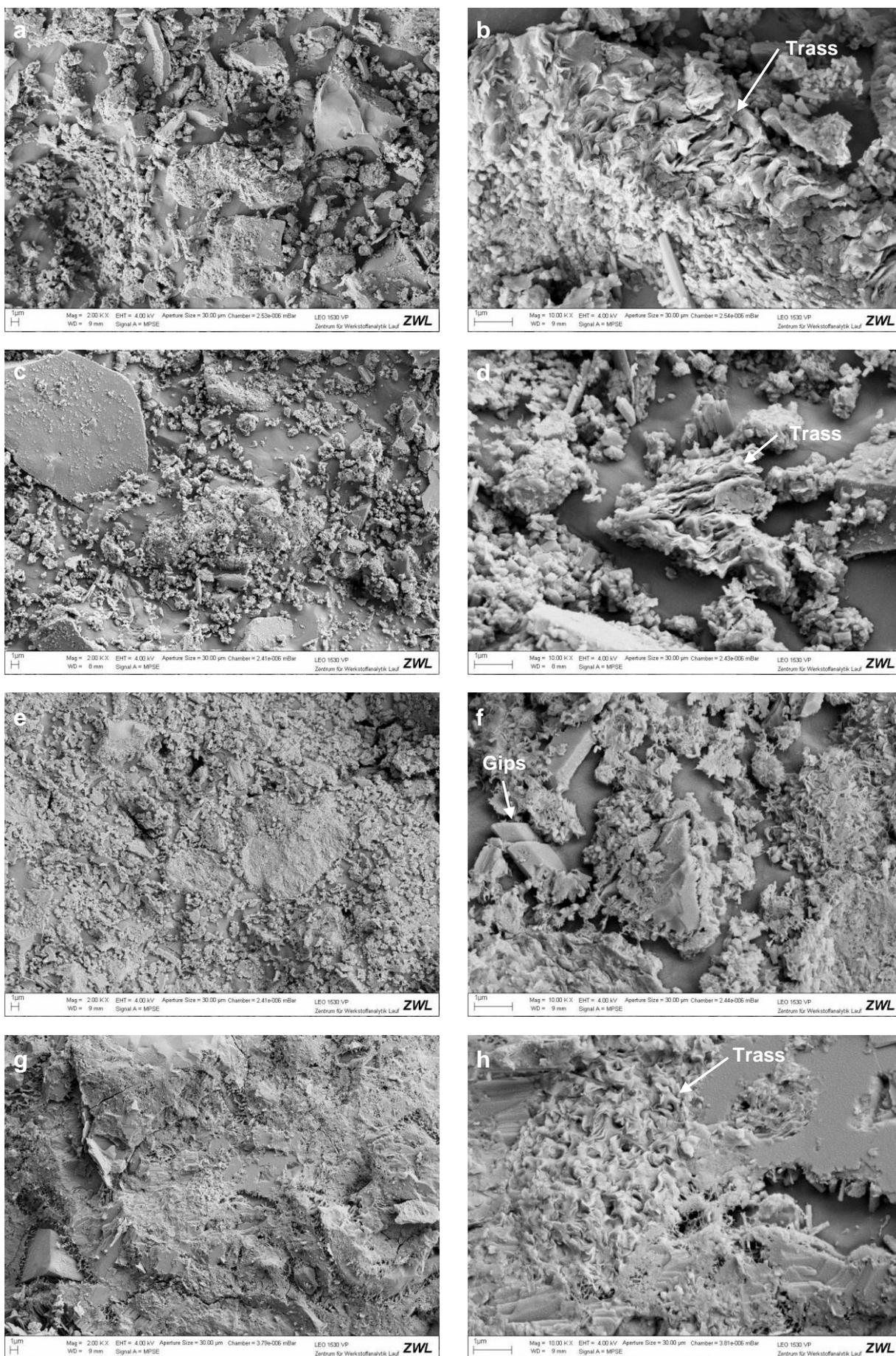


Abb. 113: Kryo-REM Aufnahmen von PKZ3-C-5. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

In Abb. 113e/f (5 h) ist eine Reduzierung des (Poren-)Wassergehaltes und eine Gefügeverdichtung erkennbar; Kornzwischenräume werden überbrückt. Sekundär gebildete Gipskristalle werden aufgezehrt und zu Gunsten von Ettringit umgesetzt. Teilweise ist ein Bewuchs von Gipskristallen mit C-S-H-Phasen zu erkennen. Silicatische Klinkerkörner zeigen typische Reaktionssäume.

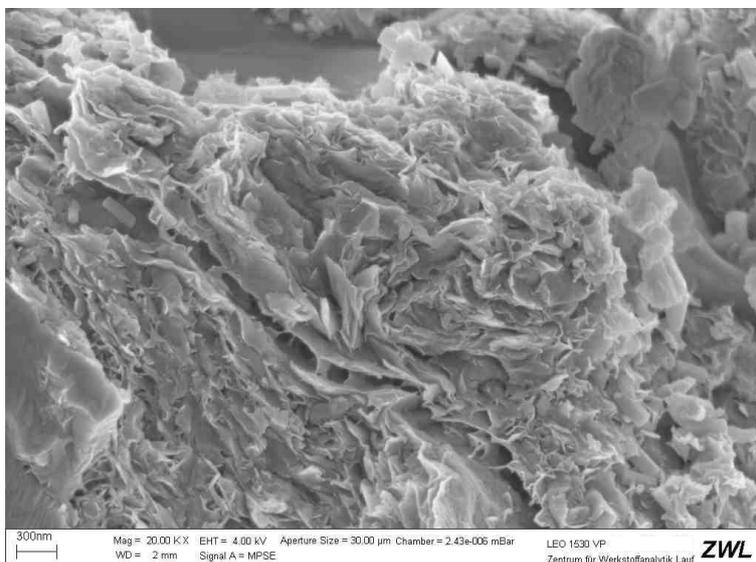


Abb. 114: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-5. Oberfläche eines Trassmehlpartikels mit ersten C-S-H-Strukturen; 2 h, 20.000x.

Nach 1d Hydratation ist im Vergleich zu den anderen PKZ ein dichtes Gefüge mit geringem und feinmaschigem Porenvolumen vorhanden. Das Trassmehl bzw. die Hydratationsprodukte des Trassmehls sind in vielen Probenbereichen noch deutlich von unreaktierten Klinkerkomponenten, Ettringit und C-S-H-Strukturen unterscheidbar. Aufgrund des starken O-Signals ist von einer Hydratation, einem Wasser einbau oder zumindest von einer Wasseranlagerung auszugehen. Die Trassmehl-Bereiche sind stark von C-S-H umwachsen und kompakt in die Matrix eingebunden. Die Grenzflächen zwischen Trass / hydratisiertem Trass und der C-S-H-Matrix scheinen keine Schwachstellen im Gefüge darzustellen (Abb. 113g/h, Abb. 115).

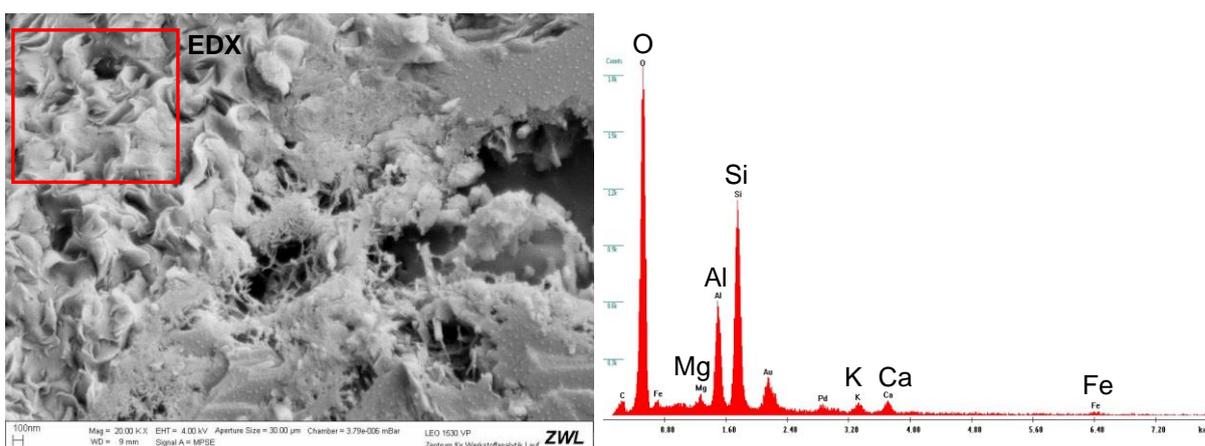


Abb. 115: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-5. Verwachsung von C-S-H-Phasen und Trassmehl, bzw. Hydratationsprodukten des Trassmehls; 24 h, 20.000x (links). EDX-Spektrum des gekennzeichneten Bereichs (rechts).

4.2.4.2 PKZ3-C-6

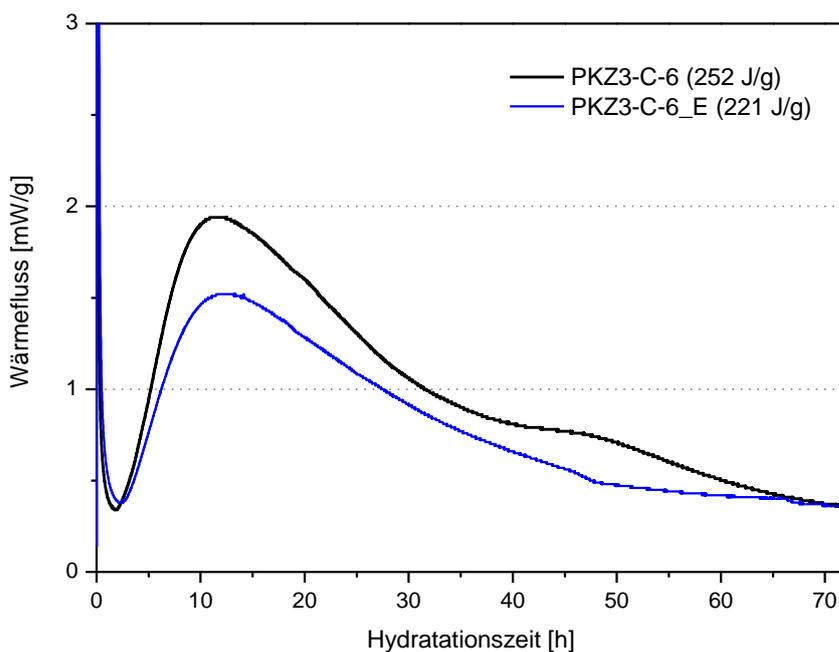


Abb. 116: Kalorigramme von PKZ3-C-6 (schwarz: Standardmessung; blau: Einspritz-Methode).

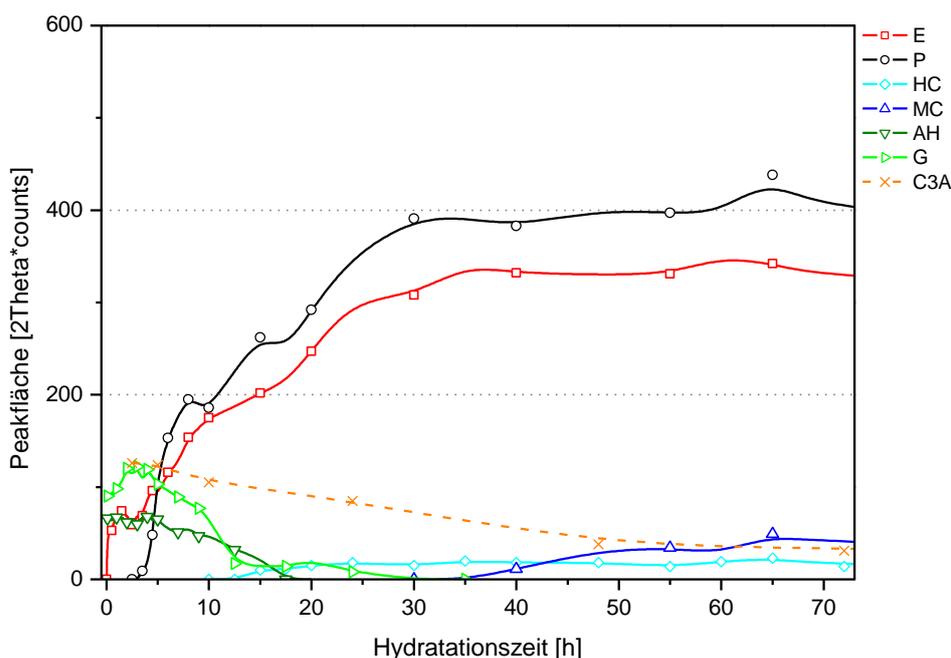


Abb. 117: XRD-Kinetik von PKZ3-C-6; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monocarbonat, Anhydrit, Gips, C₃A (siehe Tab. A-24).

Das Wärmeflussmaximum des Portlandkalksteinzements PKZ3-C-6 liegt zwischen 11 h und 12 h Reaktionszeit. Im fallenden Ast des Hauptpeaks bei ca. 20 h ist eine leichte Schulter erkennbar. Zwischen 45 h und 50 h ist eine ausgeprägte Schulter vorhanden.

Bei der *Einspritz-Methode* endet die Induktionsperiode leicht zeitverzögert. Das Hauptmaximum ist deutlich schwächer ausgeprägt und die Schulter nach 45 h ist nicht vorhanden. Der Q_{3d} -Wert liegt signifikant niedriger als bei der Standardmessung (Abb. 116).

Die XRD-Kinetik weist Ähnlichkeit zu PKZ3-C-5 auf. Zu Reaktionsbeginn ist die Bildung von Ettringit und sekundärem Gips detektierbar. Das Gipssignal intensiviert sich bis zu 2 h; nach 4 h beginnt der Gips-Abbau, der erst nach ca. 35 h abgeschlossen ist. Das Anhydrit-Signal ist bis 5 h weitgehend konstant und fällt dann kontinuierlich bis 20 h.

Mit dem Ende der Induktionsperiode beginnt eine ausgeprägte zweite Stufe der Ettringitbildung, die sich nach 35 h abschwächt und stagniert. Nach 10 h ist eine AFm-Bildung zu beobachten. Zunächst ist Halbcarbonat, ab ca. 35 h auch Monocarbonat nachweisbar. Auffällig ist, dass bereits vor dem vollständigen Abbau der Sulfatträger und während der gleichzeitigen Ettringitbildung Halbcarbonat auftritt.

Portlandit ist erstmals nach 3,5 h nachweisbar. Nach einem starken Zuwachs während der Beschleunigungsphase schwächt sich die Bildungsrate ab (Abb. 117).

Die Ettringit a_0 -Gitterkonstante entwickelt sich über den Untersuchungszeitraum von 11,16 Å zu 11,22 Å. Aufgrund geringer Signalintensitäten streuen die Werte zu Reaktionsbeginn relativ stark (Abb. 118).

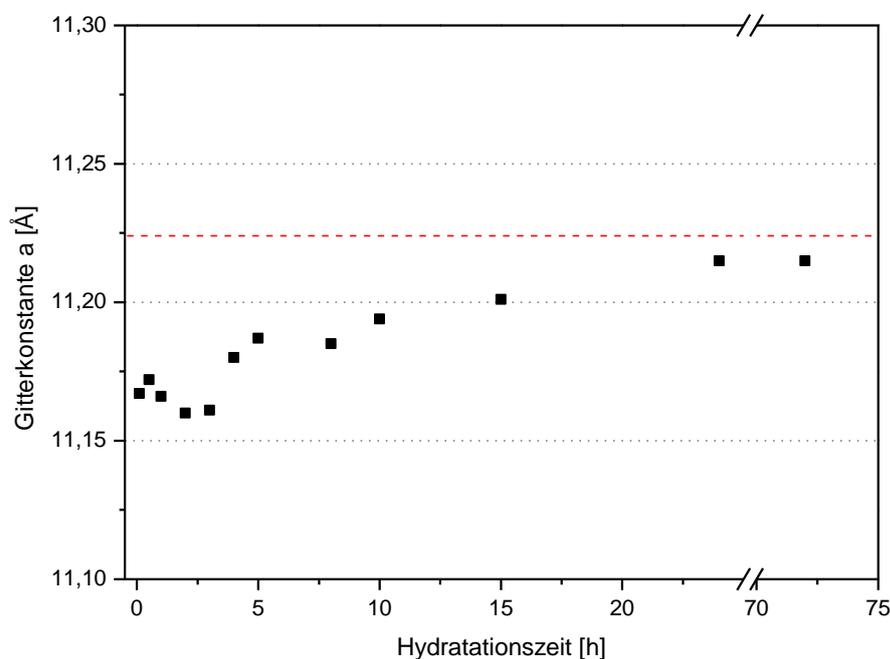


Abb. 118: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PKZ3-C-6 über die Reaktionszeit (siehe Tab. A-24). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).

Elektronenmikroskopisch ist nach 1 min auch bei PKZ3-C-6 eine Ausbildung von kristallinen Ettringitschichten auf Klinkerkörnern zu beobachten (Abb. 119a/b).

Nach 2 h ist geringfügig mehr Ettringit mit leicht gesteigertem L/D-Verhältnis (1-3) vorhanden. In allen Probenbereichen sind sekundär gebildete Gipskristalle detektierbar. Auf einzelnen Kornoberflächen sind erste C-S-H-Strukturen erkennbar (Abb. 119c/d).

Bis zu 5 h Reaktionszeit ist eine vergleichsweise geringe Verdichtung des Gefüges zu beobachten. Das Porenwasser nimmt noch einen großen Teil des Probenvolumens ein. C-S-H-Phasen sind auf nahezu allen Kornoberflächen vorhanden. Es kann jedoch keine starke Vernetzung der Feststoffpartikel festgestellt werden (Abb. 119e/f).

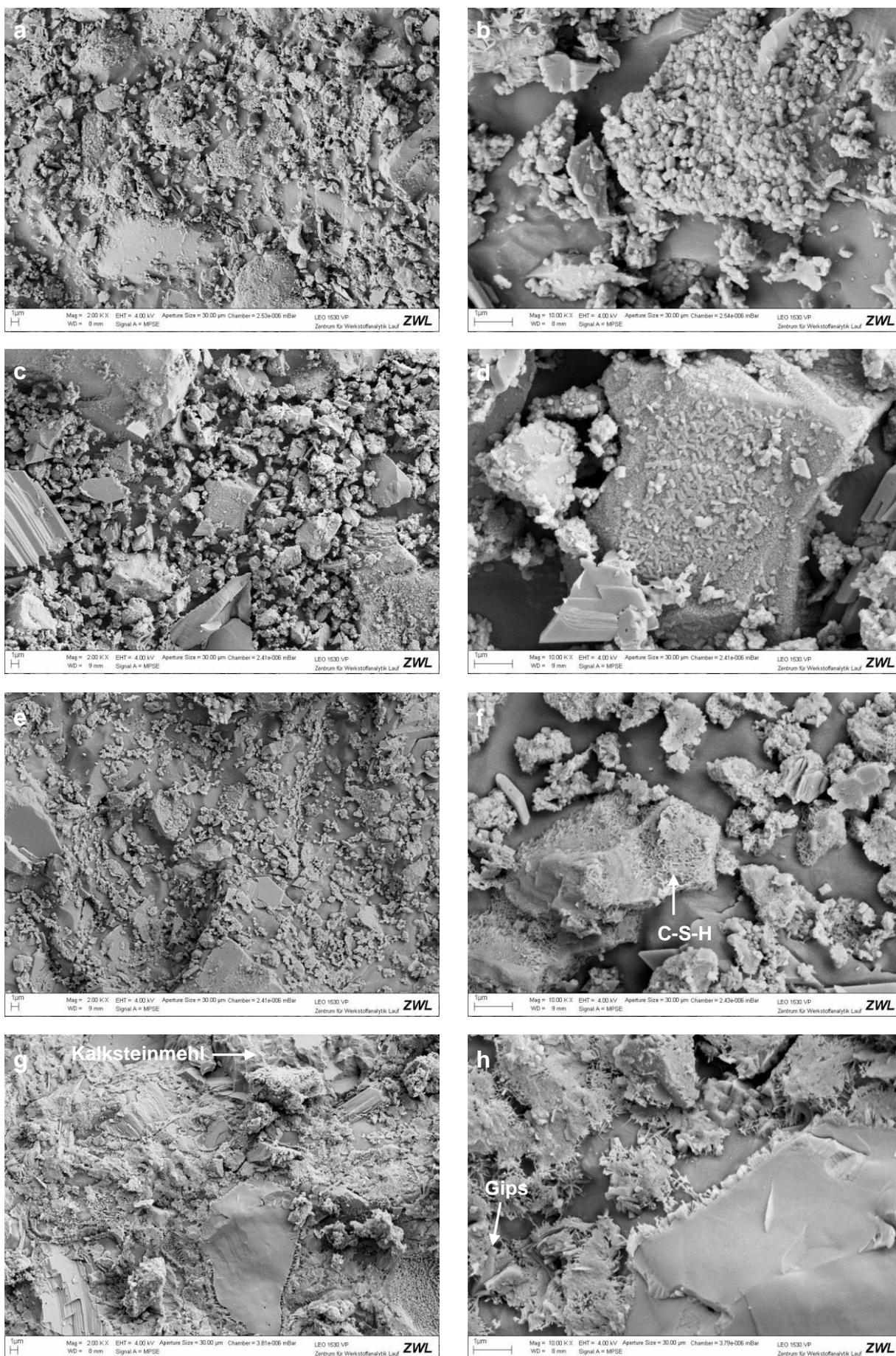


Abb. 119: Kryo-REM Aufnahmen von PKZ3-C-6. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

Auch nach 1 d Hydratationszeit sind noch große Porenwasserbereiche vorhanden und das Zementsteingefüge wirkt weniger dicht als bei anderen Proben. In Übereinstimmung mit den diffraktometrischen Untersuchungen ist vereinzelt noch Gips nachweisbar (Abb. 119g/h).

Abb. 120 zeigt die Transformation von Anhydrit zu Gips in einem mehrere μm großen Anhydrit-Korn. Wasser dringt zwischen die Anhydrit-Kristallite in das Korn ein und die Gips-Kristalle entstehen in direkter Nähe zum Anhydrit oder auf Anhydrit-Oberflächen. Die REM-Aufnahmen deuten auf eine topochemische Reaktion hin. Die EDX-Analyse belegt, dass es sich bei dem Bildausschnitt um reines CaSO_4 handelt.

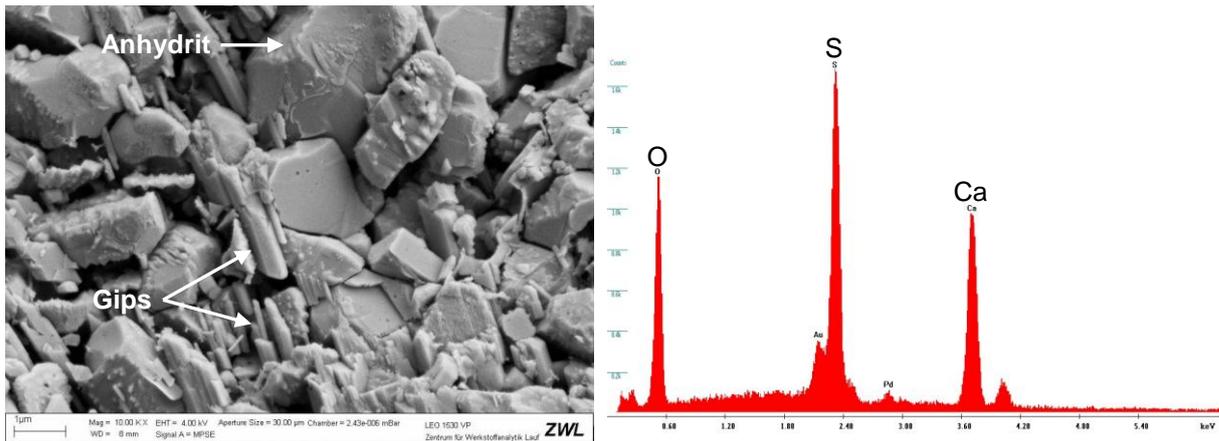


Abb. 120: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-6. Transformation von Anhydrit zu Gips; 2 h, 10.000x (links). EDX-Spektrum des gesamten Bildbereiches (rechts).

4.2.4.3 PKZ3-C-7

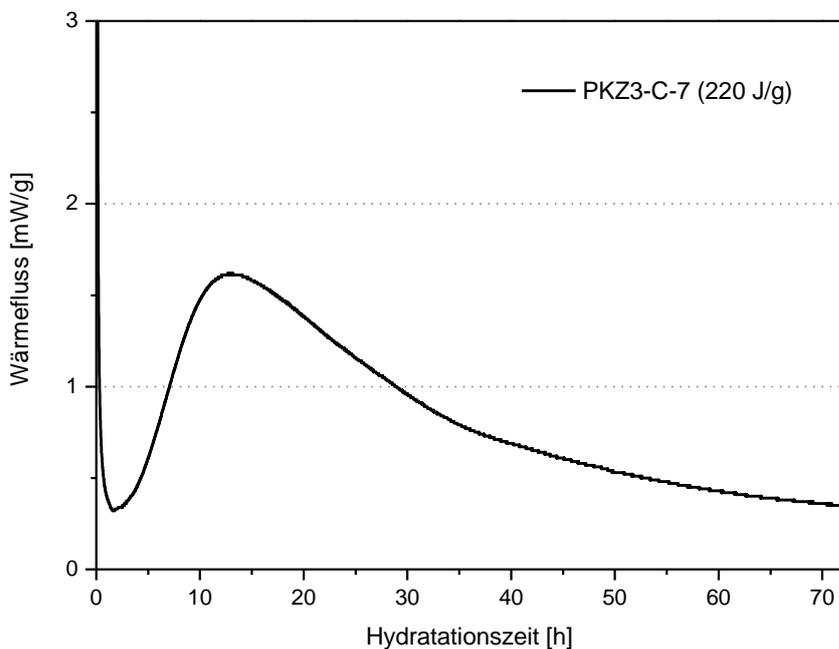


Abb. 121: Kalorigramm von PKZ3-C-7 (Standardmessung).

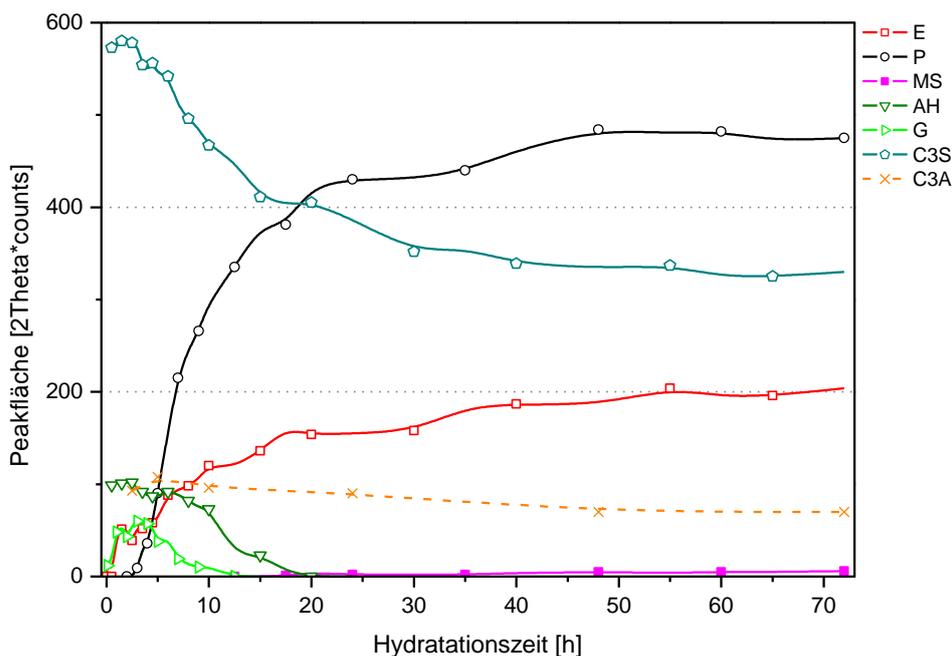


Abb. 122: XRD-Kinetik von PKZ3-C-7. Etringit, Portlandit, Monosulfat, Anhydrit, Gips, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-25).

Das Kalorigramm des Portlandhüttenzementes PKZ3-C-7 weist keine ausgeprägten Schultern, Nebenmaxima oder Steigungsänderungen im Kurvenverlauf auf. Mit ca. 1,6 mW/g und 220 J/g liegen das Wärmeflussmaximum und Q_{3d} niedriger als bei dem Portlandpuzzolan- und dem Portlandkalksteinzement (Abb. 121).

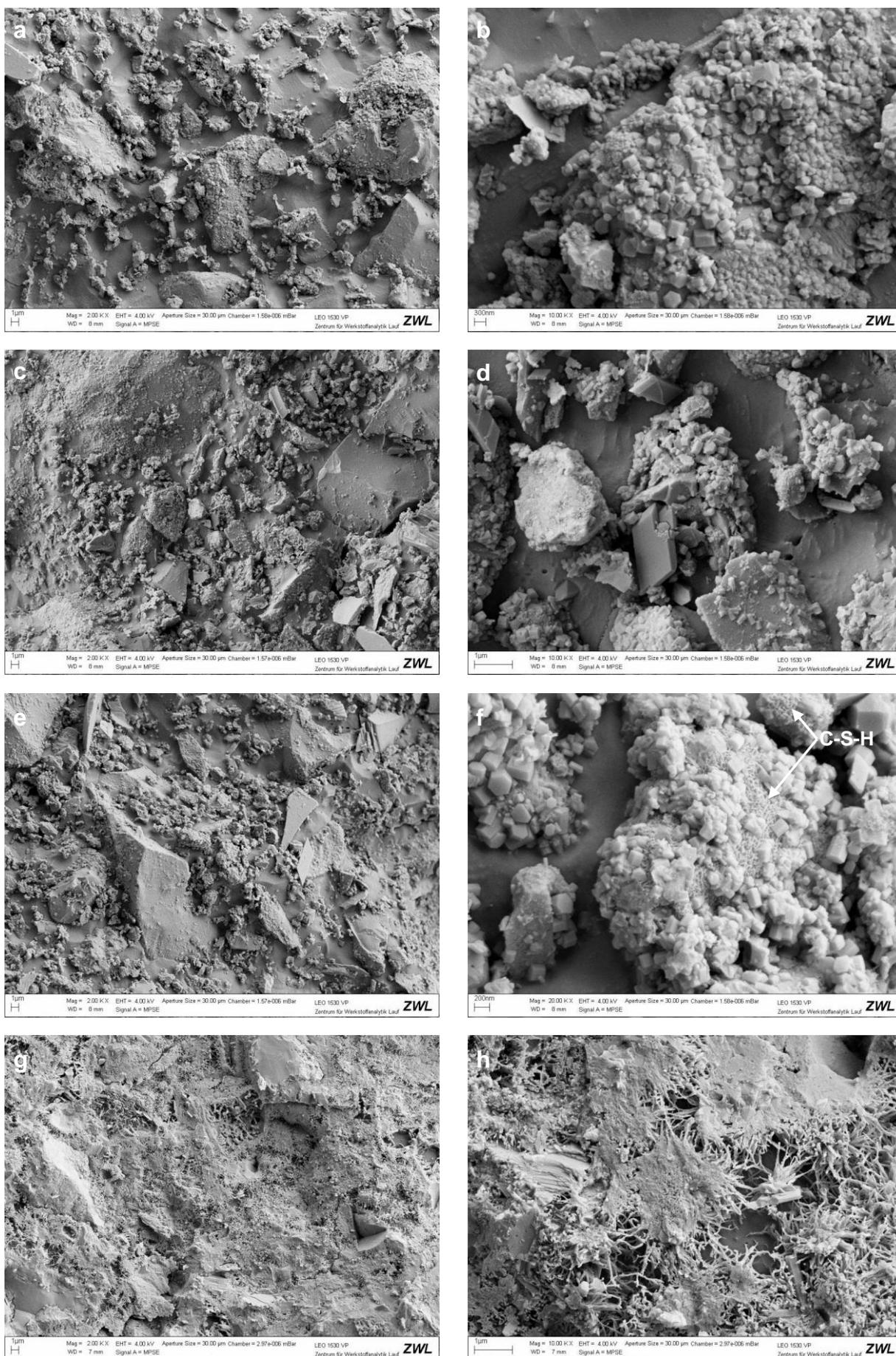


Abb. 123: Kryo-REM Aufnahmen von PKZ3-C-7. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 20.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

Die XRD-Kinetik lässt zu Beginn wiederum eine sprunghafte Ettringitbildung mit einer Stagnation während der Induktionsperiode erkennen. Das anfänglich schwache Gips-Signal zeigt zwischen 5 min und 30 min Reaktionszeit ebenso eine sprunghafte Entwicklung und lässt auf eine ausgeprägte Bildung von Gips in diesem Zeitraum schließen.

Die zweite Stufe der Ettringitbildung ist deutlich schwächer ausgeprägt als bei PKZ3-C-5/6. Dementsprechend lässt sich über 3 d Hydratation ein schwächerer C_3A -Abbau detektieren.

Ungefähr zeitgleich mit dem vollständigen Verbrauch von Anhydrit ist ein schwaches AFm-Signal detektierbar. Im Unterschied zu den Calcit-haltigen Portlandkompositzementen bildet sich im Calcit-freien Portlandhüttenzement Monosulfat. Die Portlanditbildung unterscheidet sich nicht wesentlich (Abb. 122).

Elektronenmikroskopisch ist zu Reaktionsbeginn ein geringer Wasserverbrauch zu beobachten. Der mittlere Abstand der Feststoffpartikel erscheint größer als in anderen Zementen. Auf Klinkerkornoberflächen bilden sich teilweise sehr dichte Schichten aus Ettringitkristallen mit einem L/D-Verhältnis von ca. 0,5 bis 2 (Abb. 123a/b).

Nach 2 h sind nur geringfügige Veränderungen feststellbar. Sekundär gebildeter Gips kann in allen Probenbereichen nachgewiesen werden. Vereinzelt sind Ettringitkristalle mit gesteigertem L/D-Verhältnis vorhanden. C-S-H-Phasen sind nicht eindeutig detektierbar und das Gefüge weist noch vergleichsweise viel Wasservolumen auf (Abb. 123c/d). Die Oberflächen von Hüttenandkörnern zeigen neben vereinzelt Ettringitkristallen keine kristallinen Aufwachsungen. Teilweise sind amorphe Beläge und Korrosionspunkte erkennbar (Abb. 124).

Auch die Aufnahmen nach 5 h lassen noch ein großes (Poren-)Wasservolumen und keine starke Vernetzung der Feststoffpartikel erkennen. C-S-H ist auf Klinkerkornoberflächen nachweisbar (Abb. 123e/f).

Auf den Aufnahmen nach 24 h ist eine stark vernetzte Zementsteinmatrix zu erkennen. Die gebildeten C-S-H-Phasen besitzen eine vergleichsweise grobmaschige und langfaserige Morphologie, die sich teilweise deutlich von der feinmaschigen, dichten Struktur anderer Proben unterscheidet. Das Gefüge zeigt eine relativ hohe Mikroporosität; die Kornzwischenräume sind in vielen Bereichen der Probe noch vorhanden und frei von Hydratationsprodukten (Abb. 123g/h).

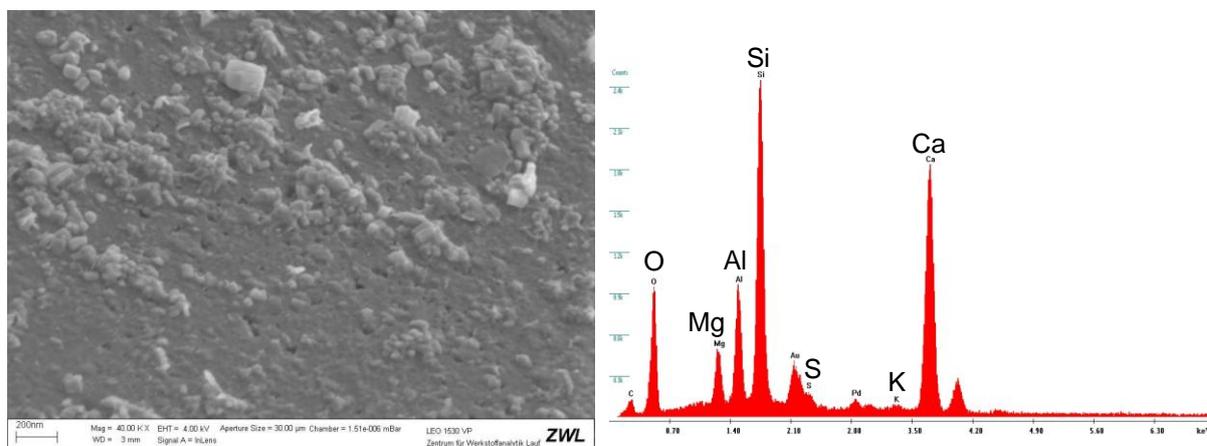


Abb. 124: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-7. Oberfläche eines Hüttenandkornes; 2 h, 40.000x (links). EDX-Spektrum des gesamten Bildbereiches (rechts).

4.2.4.4 HZ3-C-9

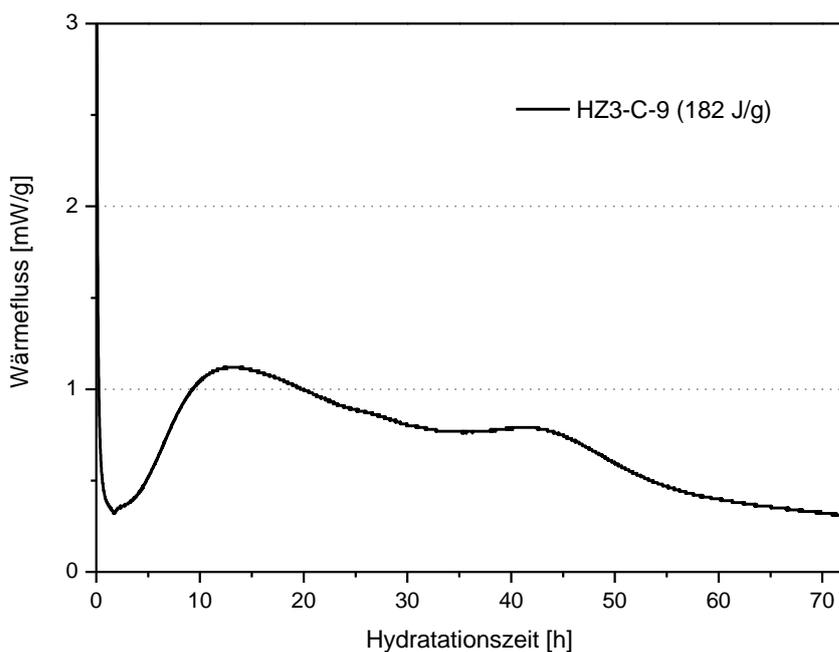


Abb. 125: Kalorigramm von HZ3-C-9 (Standardmessung).

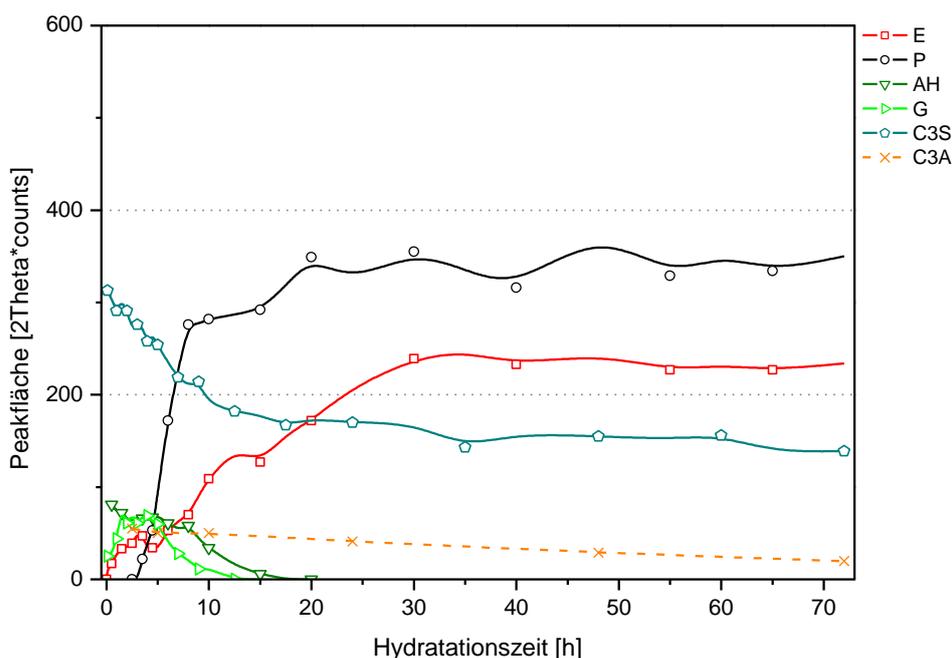


Abb. 126: XRD-Kinetik von HZ3-C-9. Ettringit, Portlandit, Anhydrit, Gips, C₃S, C₃A (siehe Tab. A-26).

Der Hochofenzement HZ3-C-9 besitzt mit 182 J/g von allen untersuchten Zementen die niedrigste Wärmeentwicklung über 3 d. Das Wärmeflussmaximum liegt bei 12,5 h und ist mit ca. 1,1 mW/g ebenfalls das niedrigste aller Proben. Neben dem schwachen Hauptpeak zeigt der Kurvenverlauf ein ausgeprägtes zweites Maximum zwischen 40 h und 45 h; daneben ist bei ca. 25 h eine leichte Schulter erkennbar. Der Endpunkt der Induktionsperiode ist mit PKZ3-C-6/7 vergleichbar, die Steigung der Kurve zum Hauptmaximum ist jedoch wesentlich flacher (Abb. 125).

In der XRD-Kinetik sind zu Reaktionsbeginn eine vergleichsweise schwache erste Stufe der Ettringitbildung und eine Gipsbildung detektierbar. Entsprechend des

niedrigen Klinkeranteils (30,5 %) sind das C_3S - und C_3A -Signal von Beginn an auf niedrigem Niveau.

Ein verstärkter Gips-Abbau ist zwischen 5 h und 12 h zu beobachten, der Anhydrit-Abbau zwischen 8 h und 20 h.

Das Ettringit-Signal entwickelt sich zu Beginn weniger sprunghaft. Im Unterschied zu anderen Proben ist auch während der Induktionsperiode eine Zunahme detektierbar, die dann zwischen 3 h und 6 h zum Erliegen kommt. Anschließend setzt ein gleichmäßiges Ettringitwachstum ein, das nach ca. 30 h beendet ist.

Das Portlandit-Signal entwickelt sich mit Beginn der Beschleunigungsphase sprunghaft, stagniert jedoch nach 20 h auf niedrigem Niveau und zeigt nur noch eine leicht steigende Tendenz.

Zum Zeitpunkt des Wärmefluss-Peaks zwischen 40 h und 45 h sind diffraktometrisch keine signifikanten Veränderungen im Phasenbestand detektierbar. Dieser zweite Peak kann somit nicht direkt einer Auflösung von Zementbestandteilen oder einer Hydratphasenbildung zugeordnet werden (Abb. 126).

Die Ettringit a_0 Gitterkonstante zeigt am Reaktionsanfang mit 11,12 Å den niedrigsten Messwert aller Proben. Bis zu 10 h ist eine kontinuierliche Steigerung der Werte auf ca. 11,20 Å zu beobachten, die sich dann deutlich abschwächt und bis 72 h dem theoretischen Wert für Sulfatettringit annähert (Abb. 127).

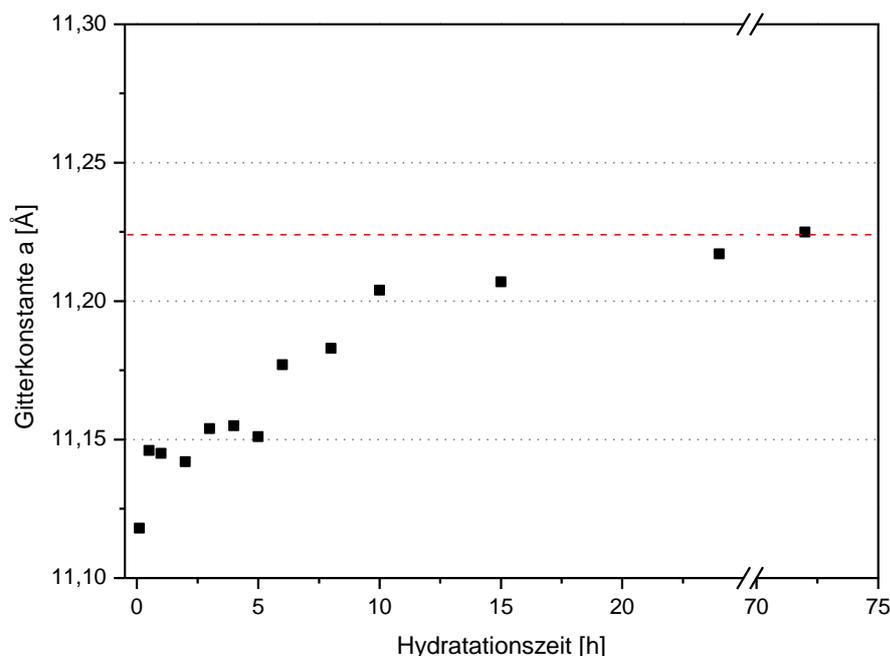


Abb. 127: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von HZ3-C-9 über die Reaktionszeit (siehe Tab. A-26). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).

Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen nach 1 min ist eine spontane Ettringitbildung auf Klinkerkornoberflächen zu erkennen. Die Oberflächen der Hüttensandkörner sind weitgehend frei von kristallinen Hydratationsprodukten. Eindeutige Hinweise auf amorphe Produkte sind nicht vorhanden (Abb. 128a/b). Klinkerbestandteile, Sulfatträger und Hüttensandmehl sind mit Hilfe von EDX-Analysen zu allen untersuchten Reaktionszeiten deutlich unterscheidbar (Abb. 129). Nach 2 h Reaktionszeit ist noch ein großes Wasservolumen vorhanden. Gleichzeitig ist die Bildung von kleinem, feinstängligem Ettringit und Gips zu beobachten. Daneben sind vereinzelt erste C-S-H-artige Strukturen detektierbar.

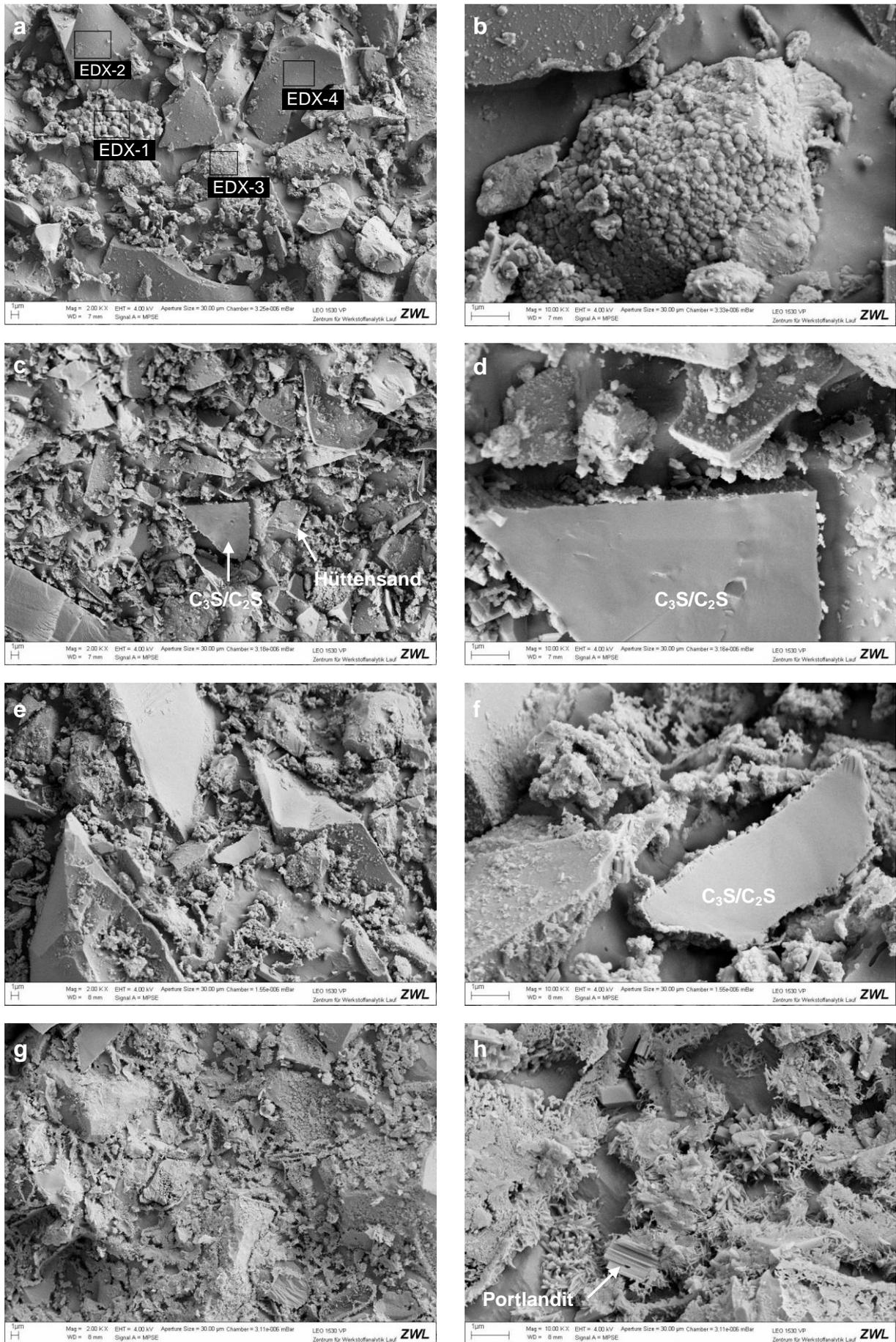


Abb. 128: Kryo-REM Aufnahmen von HZ3-C-9. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.

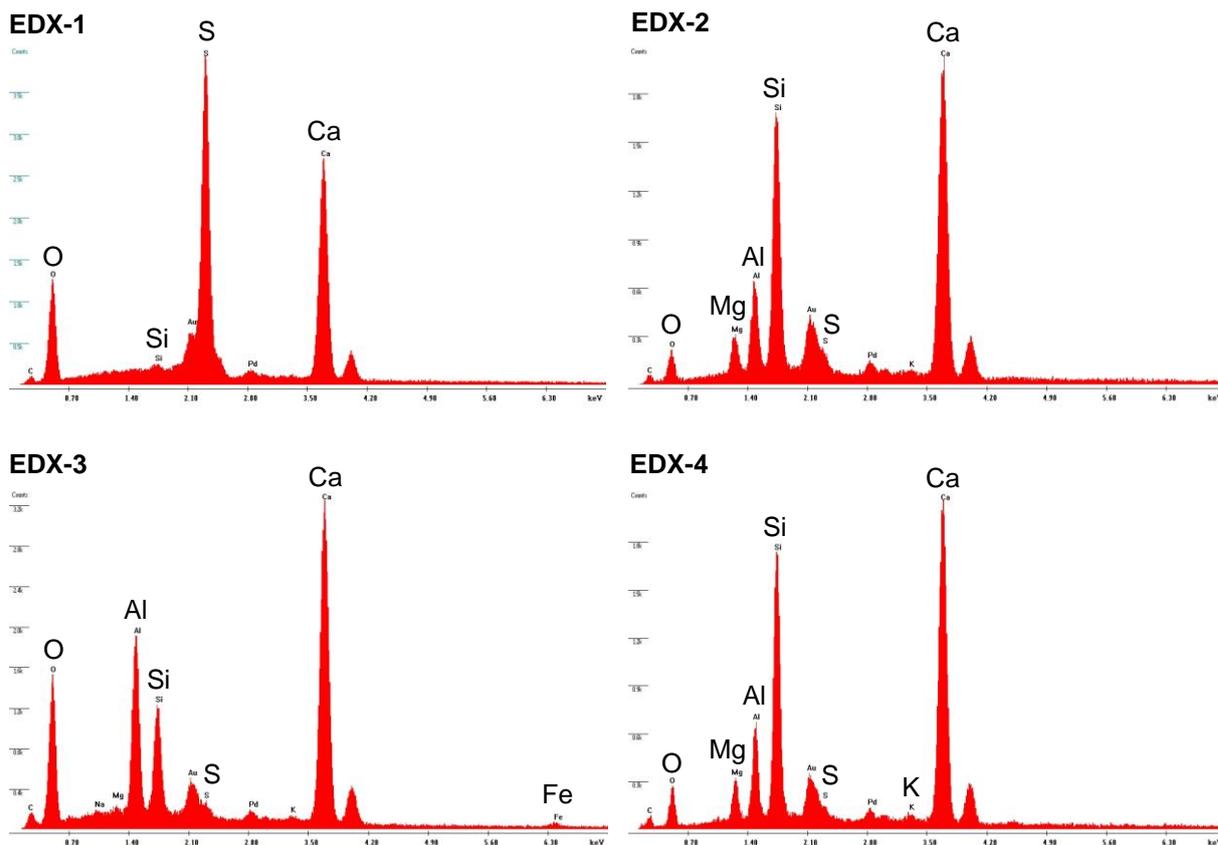


Abb. 129: EDX-Spektren unterschiedlicher Zementbestandteile der in Abb. 128a gekennzeichneten Bereiche von HZ3-C-9. EDX-1: CaSO_4 (Anhydrit); EDX-2: Hüttensand; EDX-3: C_3A mit Ettringit; EDX-4: Hüttensand.

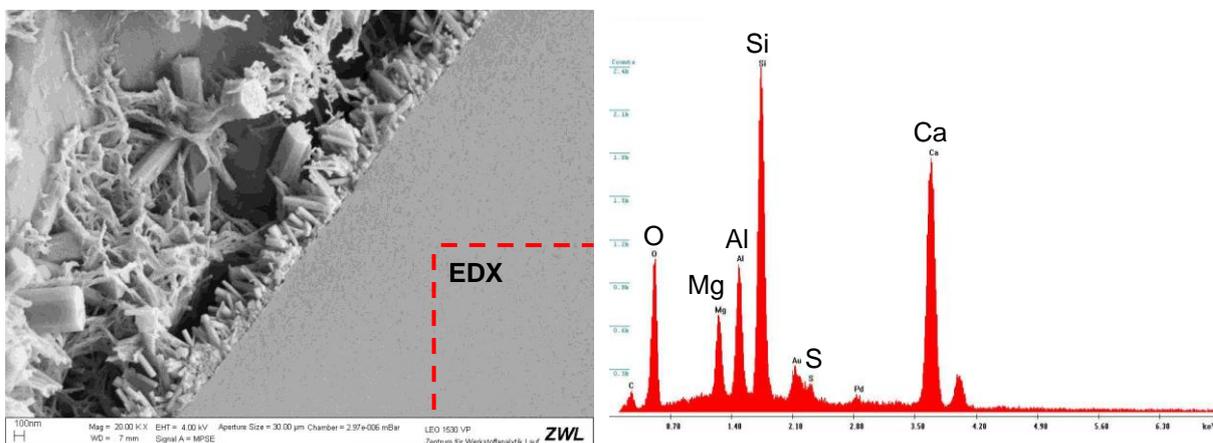


Abb. 130: Kryo-REM Aufnahme von HZ3-C-9. Querschnitt eines bewachsenen Hüttensandkornes; 24 h, 40.000x (links). EDX-Spektrum des Hüttensandkornes (rechts).

Bis zu 5 h Reaktionszeit treten nur geringfügige Veränderungen bezüglich der Ettringitmenge und -morphologie auf. Sekundär gebildeter Gips ist in allen Probenbereichen detektierbar. Oberflächen silicatischer Klinkerkörner zeigen erste Korrosionserscheinungen und die Bildung eines feinmaschigen C-S-H-Netzes auf Kornoberflächen ist erkennbar (Abb. 128e/f).

Die diffraktometrisch beobachtete verstärkte Ettringitbildung zwischen 5 h und 30 h kann elektronenmikroskopisch bestätigt werden. Nach 24 h sind größere Mengen an Ettringitkristallen vorhanden. Morphologisch sind klare Unterschiede zu den

Ettringitkristallen früherer Hydratationszeiten vorhanden. Das L/D-Verhältnis erhöht sich auf ca. 3 bis 10. In einigen Probenbereichen sind auch nadelige Kristalle mit $L/D \gg 10$ erkennbar. Abb. 130 zeigt exemplarisch den vereinzelt auftretenden, dichten Bewuchs von Hüttensandkörnern mit langstängligen Ettringitkristallen.

Das Gefüge zeigt sehr große Porenwasserbereiche. Stellenweise ist noch keine Vernetzung der Zementpartikel durch Hydratationsprodukte vorhanden. Die C-S-H-Phasen besitzen eine grobmaschige und langfaserige Morphologie, ähnlich der in PKZ3-C-7. Vereinzelt sind noch sekundär gebildete Gipskristalle detektierbar (Abb. 128g/h).

4.2.5 H-C (Hüttensandmehl)

Zur Ergänzung der Hydratationsuntersuchungen an den Zementen wurden Kryo-REM Aufnahmen des reinen Hüttensandmehls (H-C) nach 24 h Reaktionszeit angefertigt. Die Proben wurden mit destilliertem Wasser ohne weitere Zusätze angemischt (w/f 0,35).

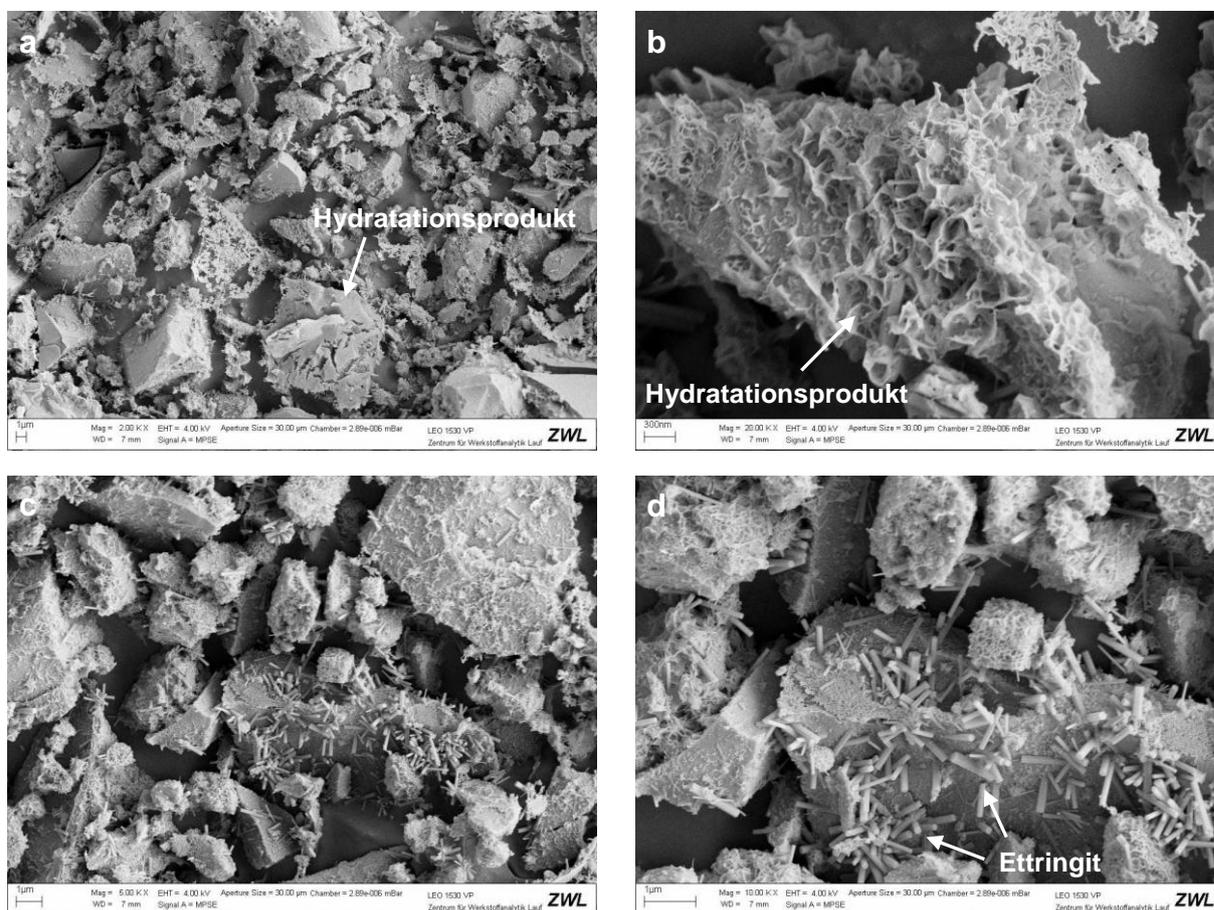


Abb. 131: Kryo-REM Aufnahmen von H-C (Hüttensandmehl) nach einem Tag Hydratation in dest. Wasser. a) 24 h, 2.000x; b) 24 h, 20.000x; c) 24 h, 5.000x; d) 24 h, 10.000x.

Die Aufnahmen in Abb. 131 zeigen im Wesentlichen drei unterschiedliche Hydratationsprodukte des Hüttensandmehls.

Vereinzelt sind Hüttensandkörner mit dichten und sehr fein strukturierten Reaktionsräumen vorhanden. Kristalline Strukturen sind in diesen Schichten elektronenmikroskopisch nicht erkennbar (Abb. 131a). Der Großteil der Kornoberflächen zeigt einen Bewuchs mit einem grobmaschigen Netz aus Hydratphasen, optisch ähnlich der frühen C-S-H-Bildung in Portlandzementen. Die Dichte und Dicke der Schichten variieren stark (Abb. 131b). Anhand von Habitus und Tracht kann Ettringit als kristallines Reaktionsprodukt identifiziert werden. Er tritt lokal konzentriert um einzelne Hüttensandkörner auf.

Die Aufnahmen belegen, dass auch ohne alkalische oder sulfatische Anregung eine Hydratation des "latent hydraulischen" Hüttensandes zu frühen Reaktionszeiten stattfindet.

5 Diskussion

5.1 Untersuchungsmethoden

5.1.1 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie

Die kalorimetrische Untersuchung von Zementen ist Thema einer Reihe aktueller Forschungsarbeiten (GÖTZ-NEUNHOEFFER 2006, HESSE 2009, NEUBAUER et al. 2006, SCHMITT 2005, STEINERT 2008). Bekannt ist, dass sich die Präparationstechnik entscheidend auf die Messergebnisse auswirkt. Von GÖTZ-NEUNHOEFFER (2006), MEYER (1992), SCHMITT (2005) und STEINERT (2008) werden grundsätzlich zwei Präparationsverfahren unterschieden.

Zur genaueren Untersuchung des Präparationseinflusses wurden 15 Zemente des Versuchsprogramms mit den beiden unterschiedlichen Techniken *Einspritz-Methode* und *Externes Anmischen* gemessen (Kap. 3.3.1).

Tab. 27: Vergleich der mit *Einspritz-Methode* und *Externem Anmischen* ermittelten Wärmemengen.

Probe	<i>Einspritz-Methode</i> Q_{3d} [J/g]	<i>Ext. Anmischen</i> Q_{3d} [J/g]	Differenz [J/g] (Ext. Anm. – Einspritz)	Abweichung [%] (bez. auf Ext. Anm.)
PZ3-B-1	263	289	26	9,0
PZ3-C-1	197	235	38	16,2
PZ3-C-2	185	199	14	7,0
PZ3-E-1	248	257	9	3,5
PZ4-B-2	302	322	20	6,2
PZ4-C-3c	261	314	53	16,9
PZ4-E-2	311	316	5	1,6
PZ4-E-3	284	279	-5	-1,8
PZ5-C-4a	370	354	-16	-4,5
PZ5-C-4b	361	360	-1	-0,3
PZ5-D-1	346	364	18	4,9
PZ5-E-4	323	349	26	7,4
PZ5-F-1	366	386	20	5,2
PKZ3-C-5	242	263	21	8,0
PKZ3-C-6	221	252	31	12,3

Die verschiedenen Präparationsvarianten führen zu signifikant unterschiedlichen Ergebnissen im Kurvenverlauf und bei den Q_{3d} -Werten (Kap. 4.2). Je nach Zement ergeben sich sehr stark variierende Effekte. In Tab. 27 sind die Q_{3d} -Werte der Messungen mit den entsprechenden Abweichungen zusammengefasst.

Eine alleinige Betrachtung der freigesetzten Wärmemenge genügt nicht, um die Präparationseffekte zu erfassen. So zeigen z.B. PZ4-E-2 und PZ5-C-4b annähernd gleiche Q_{3d} -Werte, gleichzeitig allerdings stark voneinander abweichende Wärmeflusskurven (Abb. 79 und Abb. 90). Im Gegensatz dazu sind bei PZ5-C-4a signifikante Unterschiede in der Wärmetönung vorhanden, die Kalorigramme verlaufen jedoch zwischen 0,5 h und 3 d Reaktionszeit weitgehend analog (Abb. 87).

Im Mittel zeigt die *Einspritz-Methode* ein um ca. 1 h verzögertes Einsetzen der Beschleunigungsperiode, ein niedrigeres Wärmefluss-Maximum während der Hauptreaktion und einen niedrigeren Q_{3d} -Wert (z.B. Abb. 45 und Abb. 100). Die Zemente des Herstellers "B" weisen bei der *Einspritz-Methode* keine verzögerte Hauptreaktion

auf. Systematische Zusammenhänge zwischen Art und Grad der Abweichung und Zementzusammensetzung, Hersteller oder Zementfeinheit sind nicht erkennbar.

Tab. 28: Zusammenfassender Vergleich der Präparationstechniken für Portlandzemente.

Kriterium	<i>Einspritz-Methode*</i>	<i>Externes Anmischen</i>
Start der Messung	sofort mit Wasserzugabe	einige min nach Wasserzugabe
Wärmeeintrag durch Präparation	niedrig	hoch
w/z-Wert	rel. hoch (i.d.R. ≈ 1)	frei wählbar (i.d.R. $\leq 0,5$)
Durchmischung der Probe	schlecht	sehr gut
Reproduzierbarkeit	weniger gut	sehr gut
Q _{3d} Werte	niedriger (bis zu 17%)	höher

*) für Systeme ohne Homogenisierungsmöglichkeit

Die unterschiedlichen Ergebnisse der Präparationsvarianten werden durch folgende Faktoren maßgeblich beeinflusst und erklärt:

- **w/z-Wert**

Bei der *Einspritz-Methode* wird in der Regel mit höheren w/z-Werten gearbeitet um eine vollständige Benetzung des Zementes mit Wasser und eine vollständige Hydratation zu gewährleisten (hier w/z = 1,0).

Die Veränderung des w/z-Wertes stellt jedoch einen starken Eingriff in die Reaktionsvorgänge dar. Die Verzögerung der Beschleunigungsperiode, das niedrigere Wärmeflussmaximum und der niedrigere Q_{3d}-Wert werden im Wesentlichen dem höheren w/z-Wert zugeschrieben.

⇒ Q_{3d} (*Einspritz-Methode*) ↓ ; Q_{3d} (*Ext. Anmischen*) ↑

- **Homogenisierung**

Das Anmischen gewährleistet eine homogene Verteilung und somit die sofortige Verfügbarkeit der Reaktionspartner im gesamten Probenvolumen. Evtl. vorhandene Agglomerate im Zement werden aufgeschlossen. Die bessere Reproduzierbarkeit des *Externen Anmischens* (Kap. 3.3.1.4) wird auf die Homogenisierung zurückgeführt.

⇒ Q_{3d} (*Einspritz-Methode*) ↓ ; Q_{3d} (*Ext. Anmischen*) ↑

- **Startzeitpunkt der Messung**

Mit der *Einspritz-Methode* werden im Gegensatz zum *Externen Anmischen* auch die sehr frühen Hydratationsereignisse erfasst (0 min bis 10 min). Die schnelle Auflösung von Sulfatträgern und der erste starke Wärmefluss aus der aluminatischen Reaktion (C₃A-Auflösung, Ettringitbildung) werden somit beim *Externen Anmischen* nicht detektiert.

⇒ Q_{gesamt} (*Einspritz-Methode*) ↑ ; Q_{gesamt} (*Ext. Anmischen*) ↓

- **Wärmeeintrag durch Präparation**

Beim *Externen Anmischen* wird durch den Mischvorgang und den kurzen händischen Kontakt zum Tiegel zusätzlich Wärme in das Messsystem eingebracht (Kap. 3.3.1.3).

⇒ Q_{gesamt} (*Einspritz-Methode*) ↓ ; Q_{gesamt} (*Ext. Anmischen*) ↑

Tab. 28 fasst die Erkenntnisse aus der Literatur und den Versuchen zur Präparationstechnik dieser Arbeit zusammen.

5.1.2 Clusteranalyse von Röntgendaten

Zum Vergleich und zur Gruppierung der röntgenografischen Daten wurde eine Clusteranalyse an ausgewählten in-situ XRD Messungen sowie an den Pulverdiffraktogrammen aller Zemente durchgeführt. Hierzu wurde die Software *High Score Plus 2.2* eingesetzt (siehe Kap. 3.3.2.4).

Abb. 132 zeigt die PCA-Grafik einer Clusteranalyse der Pulverdiffraktogramme aller untersuchten Zemente. Die Cluster sind durch verschiedene Farben gekennzeichnet (blau, grün und grau jeweils 2 Cluster). Von jedem Zement wurden 2 Messungen in die Auswertung einbezogen.

Gleiche oder ähnliche Zemente lassen sich mit Hilfe der Methode zielsicher einander zuordnen; unterschiedliche Zemente können klar voneinander abgegrenzt werden. Die PCA-Grafik erlaubt eine Visualisierung der Ergebnisse.

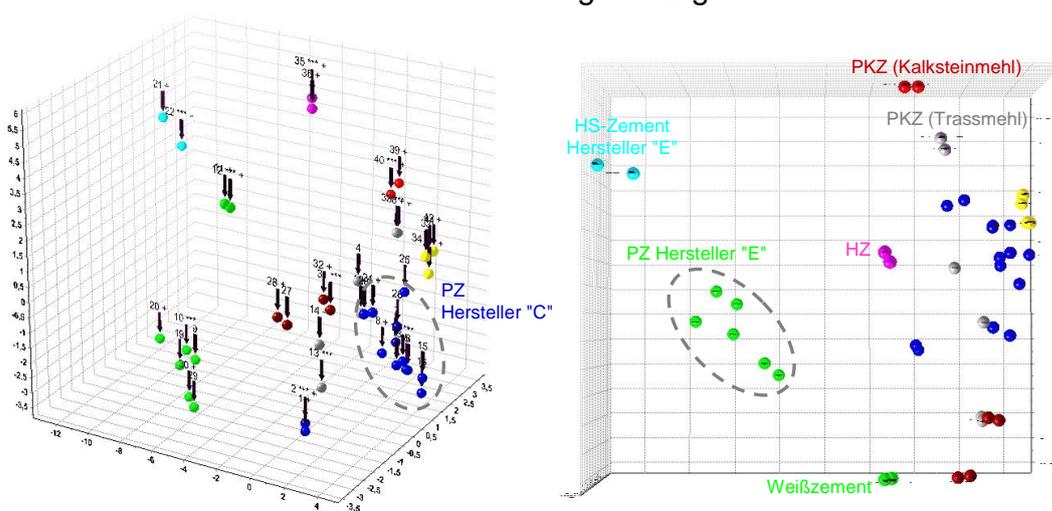


Abb. 132: Clusteranalyse der Pulverdiffraktogramme aller Zemente (Doppelbestimmungen); PCA-Grafik in 2 Ansichten; Cluster in unterschiedlichen Farben mit Zuordnungsbeispielen.

Die Menge an Pulverdiffraktogrammen dieser Arbeit erforderte keinen Einsatz der Clusteranalyse zur Sichtung und Sortierung der Daten. Es kann jedoch gezeigt werden, dass sich mit diesem numerischen Vergleichsverfahren die in den Diffraktogrammen enthaltenen zementspezifischen und charakteristischen Unterschiede sehr gut erkennen und abbilden lassen. Eine Gruppierung nach Hersteller bzw. Produktionsstandort, Zementart, Zumahlstoff und teilweise auch nach Festigkeitsklasse ist möglich. Doppelbestimmungen von gleichen Zementen konnten in allen Fällen einander zugeordnet werden.

Speziell beim Anfall von großen Datenmengen (z.B. in Zementwerken mit Online-Produktionskontrolle) kann die Clusteranalyse zur Reduzierung der Datenmenge oder zur Reduzierung des Auswertungsaufwands eingesetzt werden. Denkbar sind z.B. ein Einsatz zur Produktionskontrolle ohne Quantifizierung ("pass/fail-Aussage") oder eine Vorschaltung vor Rietveld-Analysen um die korrekten Steuerungsdateien automatisch anzuwählen.

Die Clusteranalyse der in-situ XRD Messungen erwies sich ebenfalls als praktikabel und ergab stimmige Ergebnisse (siehe Kap. 3.3.2.4). Eine wesentliche Vereinfachung der Auswertung ließ sich dadurch allerdings nicht erzielen. Auf den umfangreichen Einsatz der Methode wurde daher bei den Hydratationsmessungen verzichtet.

5.1.3 In-situ XRD

Zahlreiche Autoren beschäftigen sich mit der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der Hydratationskinetik zementärer Systeme: z.B. CLARK & BARNES (1995), HESSE (2009), HESSE et al. (2011), KUZEL (1996), MERLINI et al. (2007), MEYER et al. (1993), NEUBAUER et al. (2004a/b & 2006), Raab (2010), SCHMITT (2005), SCRIVENER et al. (2004), STARK et al. (2006) und STEINERT (2008). Hierbei kommen sehr unterschiedliche Messsysteme und Präparationsvarianten zur Anwendung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die frühen Hydratationsvorgänge bis 3 d Reaktionszeit untersucht. Wichtige Kriterien für die Auswahl des Messverfahrens waren u.a. eine kurze Präparationszeit und ein schnelles Detektorsystem, um schnell ablaufende Vorgänge in kurzen Zeitabständen erfassen zu können.

Es kam die in Kap. 3.3.2 beschriebene Messtechnik mit Folienpräparaten zum Einsatz. Im Vergleich zu anderen Verfahren ergeben sich folgende Vor- und Nachteile:

- + Keine Beeinflussung der Probe durch Probenvorbereitung (z.B. Trocknen, Mörsern, Mahlen)
- + Verfolgung der Hydratationsverlaufs an einem Probekörper
- + Realitätsnahe Reaktionsbedingungen (Temp., Atmosphäre, w/z-Wert)
- + Schnelle und einfache Präparation
- + Keine Carbonatisierung der Probenoberfläche
- Störende Signale der Abdeckfolie
- Intensitätsverlust durch Abdeckfolie
- Gefahr der Sedimentation oder Wasserfilmbildung bei hohem w/z-Wert
- Vorzugsorientierung von Portlanditkristallen an der Kontaktzone Folie - Zementleim

In Vorversuchen wurden zwei verschiedene Röntgenoptiken für das Diffraktometer *X'Pert Pro MPD* getestet (Kap. 3.3.2). Die Vor- und Nachteile von Reflexions- und Transmissions-Geometrie sind in Tab. 29 zusammengefasst.

Tab. 29: Zusammenfassung der Vor- und Nachteile von Transmissions- und Reflexions-Geometrie.

Kriterium	Transmission	Reflexion
Zeitaufwand für Präparation	ca. 0,5 - 3 min	ca. 0,5 - 3 min
Probenmenge	sehr gering (< 0,5 g)	rel. groß (ca. 5 g)
Gefahr der Austrocknung	hoch	gering
Höhenfehler der Probe	nie vorhanden	meistens vorhanden
Störende Folienreflexe	kaum vorhanden	vorhanden
Gefahr von Oberflächenartefakten	gering	groß
Beginn des Messbereichs	2° 2 θ	ca. 5° - 7° 2 θ
Messdauer pro Spektrum	ca. 10 - 20 min	ca. 3 - 10 min
Reproduzierbarkeit	weniger gut	sehr gut

Ebenfalls Gegenstand von Vorversuchen war die Auswahl geeigneter Abdeckfolien für die in-situ XRD Präparate. Zielstellung war es, eine mechanisch widerstandsfähige, diffusionsdichte (H₂O, CO₂) und möglichst röntgentransparente Folie zu verwenden.

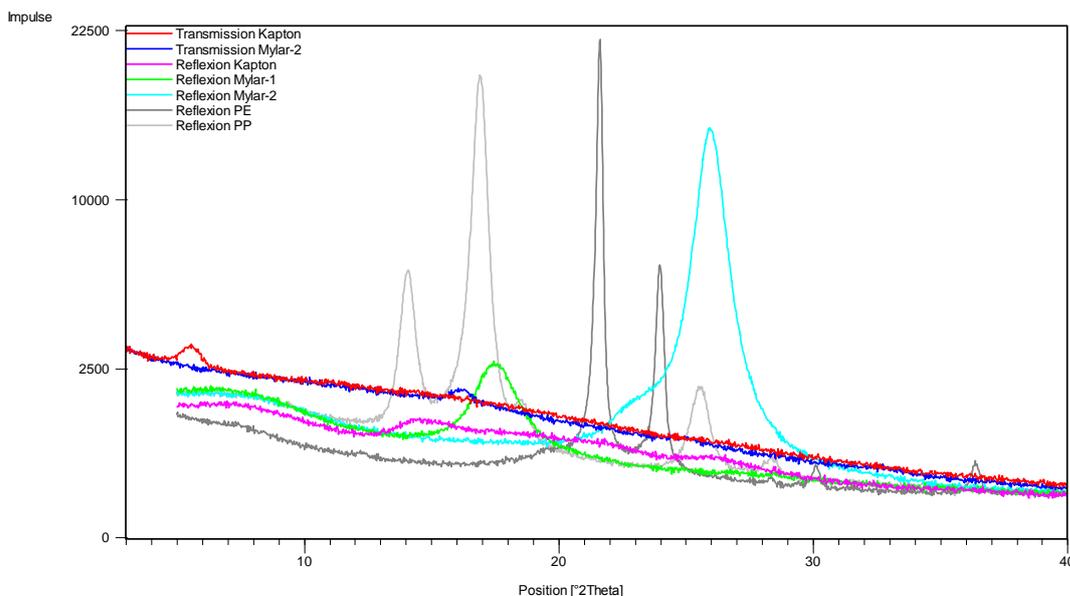


Abb. 133: Diffraktogramme von Folien für die in-situ Präparation; Reflexions- und Transmissionsmessungen.

Abb. 133 zeigt eine Auswahl an untersuchten Folien für die in-situ Präparation. Im Reflexions-Modus zeigen alle Folien Beugungssignale oder Bereiche mit stark erhöhtem Untergrund. Als geeignet erwiesen sich Kapton- (Abb. 133 rot/magenta) und Mylar-Folie (Abb. 133 dunkel-/hellblau).

Bei Transmissionsmessungen werden die Folien dagegen senkrecht vom Röntgenstrahl durchdrungen. Es sind kaum störende Reflexe in den Diffraktogrammen enthalten. Mit der Durchstrahltechnik lassen sich außerdem die Effekte von vorzugsorientierten Kristallen deutlich reduzieren. Messungen können ab einem Beugungswinkel von 2° 2θ durchgeführt werden. Auch bei reaktionsbedingten Volumenänderungen tritt keine Reflexverschiebung in den Diffraktogrammen auf.

Bei der Reflexion wird eine größere Probenmenge eingesetzt, was die Gefahr des Austrocknens bei undichter Folie deutlich reduziert. Das Probenträger-System erlaubt eine gleich bleibende Präparationsqualität mit besserer Reproduzierbarkeit. Die für gleichwertige Ergebnisse benötigten Messzeiten sind im Regelfall kürzer als bei der Transmission.

Beide Röntgenoptiken sind für die kinetische Betrachtung der Zementhydratation einsetzbar. Aufgrund der geringeren Austrocknungsgefahr und der besseren Reproduzierbarkeit erwies sich die Verwendung der Reflexions-Geometrie als zweckmäßiger.

5.1.4 Kryo-REM

Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der Zementhydratation werden unterschiedliche Analysemethoden und Präparationstechniken eingesetzt. Verfahren mit einer vorgeschalteten Probentrocknung werden z.B. von FAMY et al. (2002), GALLUCCI et al. (2006 & 2010), HADLEY et al. (2000), MAKAR (2007) und SCRIVENER (1984) beschrieben. FYLAK et al. (2006a), KATZ et al. (2007), RAAB et al. (2006) und SCRIVENER (1984) berichten von speziellen, hochvakuumstabilen Probenträgern für Hydratationsuntersuchungen im REM. Umfangreichen Einsatz findet vor allem die ESEM-Technik, die von MÖSER (2006, 2009 & 2010a/b), MÖSER & STARK (2003),

NEUBAUER & GÖTZ-NEUNHOEFFER (2005) und STARK et al. (2001a/b, 2003 & 2006) ausführlich erläutert wird.

Die Kryo-REM Technik wird in steigendem Maß zur Untersuchung zementärer Systeme eingesetzt. Nach dem ersten Bericht von METHA et al. (1993) beschäftigen sich FYLAK (2004), GÖSKE et al. (2001, 2003 & 2004), HÜBSCH et al. (2005), Pöllmann (2006) und PÖLLMANN et al. (2000, 2007, 2008 & 2009) mit dem Einsatz und der Weiterentwicklung der "Slush" oder "Plunge-freezing" Methode. ZINGG (2008) und ZINGG et al. (2005, 2006 & 2008a/b) arbeiten dagegen erfolgreich mit der Hochdruckgefrieretechnik (high-pressure freezing).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine optimierte Vorgehensweise für die Präparation zementärer Systeme mit der unter Kap. 3.3.4 beschriebenen Kryo-Technik erarbeitet werden. Die wichtigsten Faktoren für eine gleichbleibend hohe Qualität der Präparation sind:

- Hohe Gefriereraten und geringe Probengrößen um das gesamte Material schnell und homogen einzufrieren.
- Kontrollierte Temperatur- und Druckführung während der Sublimation und des Sputter-Vorgangs.
- Verwendung von geeignetem Sputter-Material.

Wichtige Grundlagen für den erfolgreichen Einsatz der Technik sind die Tieftemperatur-Eigenschaften von Wasser und das Einfrierverhalten von salzhaltigen Lösungen. Diese Grundlagen werden in Kap. 3.3.4.1 und 3.3.4.2 ausführlich beschrieben.

Wie auch bei anderen elektronenmikroskopischen Verfahren ist eine Artefaktbildung durch die Präparation nicht in allen Fällen zu vermeiden. Deshalb wurde eine umfangreiche Sammlung und Beschreibung von möglichen Artefaktstrukturen für die Kryo-REM erstellt (Kap. 3.3.4.7).

Zur Kontrolle des Einflusses der Sputter-Beschichtung wurden vergleichende Untersuchungen an anderen Messsystemen mit unbeschichteten Proben durchgeführt (Kap. 3.3.4.6). Es ist keine negative Beeinflussung der Probenoberfläche erkennbar. Ein Verlust von Detailinformationen durch die Beschichtung, wie von MAKAR (2007) beschrieben, kann nicht festgestellt werden. Als optimales Beschichtungsmaterial erwies sich eine Au/Pd-Legierung.

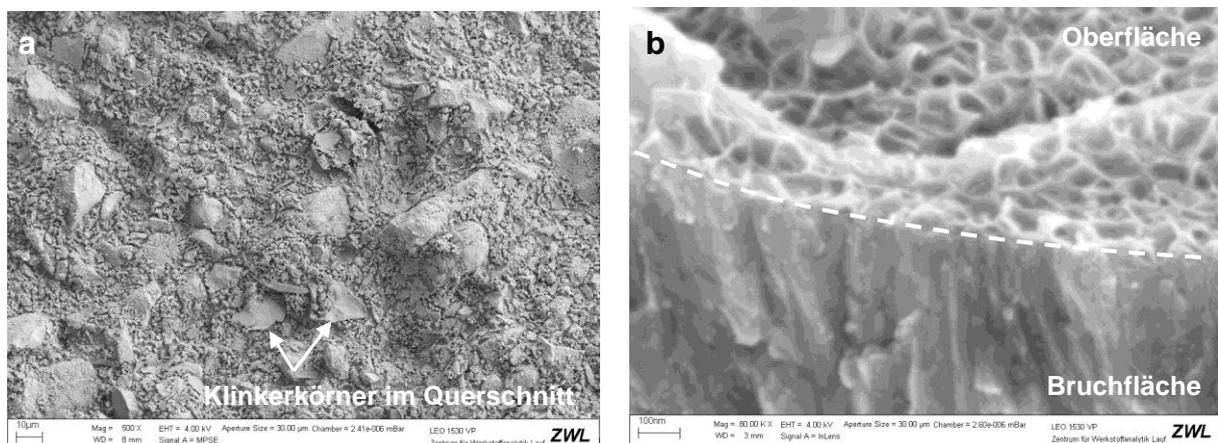


Abb. 134: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-C-2. a) Übersichtsaufnahme in geringer Vergrößerung zur Betrachtung des Gefüges, gesamte Bildbreite ca. 230 µm; 5 h, 500x. b) Sehr hohe Vergrößerung eines hydratisierten CaO-Korns zur Betrachtung der Partikeloberfläche, gesamte Bildbreite ca. 1 µm; 2 h, 80.000x.

Alle durchgeführten Analysen zeichnen sich durch ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit aus. Neben den in Kap. 3.3.4.6 beschriebenen Versuchen wurden mehrere Proben einer Wiederholungsmessung unterzogen (siehe Anhang Kap. 8.7). In allen Fällen waren vergleichbare Hydratationseigenschaften feststellbar.

Die weiterentwickelte Kryo-REM Technik ermöglicht sowohl die Abbildung makroskopischer Strukturen ($> 100 \mu\text{m}$) bei relativ niedrigen Vergrößerungen als auch hochauflösende Detailaufnahmen. Abb. 134a zeigt die Übersichtsaufnahme eines Zementes (500x). Das makroskopische Gefüge, die Verteilung von groben und feinen Zementbestandteilen sowie die Hydratphasenentwicklung im Porenraum sind erkennbar. Abb. 134b zeigt dagegen die Möglichkeiten zur hochauflösenden Abbildung. Es sind Strukturen von deutlich unter 50 nm erkennbar. Es können sowohl die Kornoberflächen als auch die im Querschnitt gebrochenen Bereiche analysiert werden. Dies erlaubt die genaue Betrachtung von Grenzflächenreaktionen, speziell auf Klinkerkornoberflächen.

Hinweise auf die Deformation oder Dehydratation von wasserhaltigen Phasen existieren nicht. Das Gefüge sowie die Struktur kristalliner und amorpher Bestandteile können realitätsnah abgebildet werden.

Durch die Standardisierung der Präparationstechnik wurden erhebliche Fortschritte bei der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erzielt. Ein Präparationsvorgang nimmt, je nach Sublimationsbedarf, ca. 5 min bis 20 min in Anspruch. Abhängig vom Untersuchungsaufwand können in einer Stunde bis zu 3 Proben bearbeitet werden.

Die Vor- und Nachteile der unter Kap. 3.3.4 beschriebenen Kryo-REM Technik können wie folgt zusammengefasst werden:

- + Frei wählbare Hydratationsbedingungen vor dem Einfrieren
- + Möglichkeit der "externen" Präparation durch mobile Einfrierstation
- + Langzeitlagerung von Proben in flüssigem N_2
- + Möglichkeit zur Untersuchung makroskopischer ($> 100 \mu\text{m}$) und mikroskopischer ($< 50 \text{ nm}$) Strukturen
- + Betrachtung von Kornoberflächen und Querschnitten möglich
- + Keine Dehydratation von wasserhaltigen Phasen
- + Hohes Auflösungsvermögen
- + EDX-Analysen von Porenlösung und wässrigen Phasen
- + Hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse
- + Wirtschaftlichkeit

- Keine Untersuchung einer Probe zu verschiedenen Reaktionszeiten
- Keine online-Verfolgung der Hydratation möglich
- Gefahr der Artefaktbildung bei unsachgerechter Prozessführung
- Ablagerung von Lösungsbestandteilen auf Korn- und Hydratphasenoberflächen durch die Sublimation
- Erhöhter apparativer Aufwand im Vergleich zu normalen REM-Untersuchungen

Zusammenfassend kann die Kryo-REM Technik als hervorragend geeignete Methodik für elektronenmikroskopische Untersuchungen an Zementleim und Zementstein bezeichnet werden. Sie stellt eine Alternative und Ergänzung zu etablierten Präparations- und Untersuchungsmethoden wie der Probentrocknung und der ESEM-Technik dar.

5.2 Hydratationsuntersuchungen

5.2.1 Gefügeentwicklung in CEM I 32,5 R und CEM I 52,5 R

Zum direkten Vergleich der Gefügeentwicklung sind in Abb. 135 repräsentative Aufnahmen eines CEM I 32,5 R und eines CEM I 52,5 R bei gleichen Reaktionszeiten und Vergrößerungen gegenübergestellt. Die Unterschiede im Aufbau von Hydratphasen, dem Wasserverbrauch und dem Umsetzungsgrad der Klinkerkörner sind daran ersichtlich.

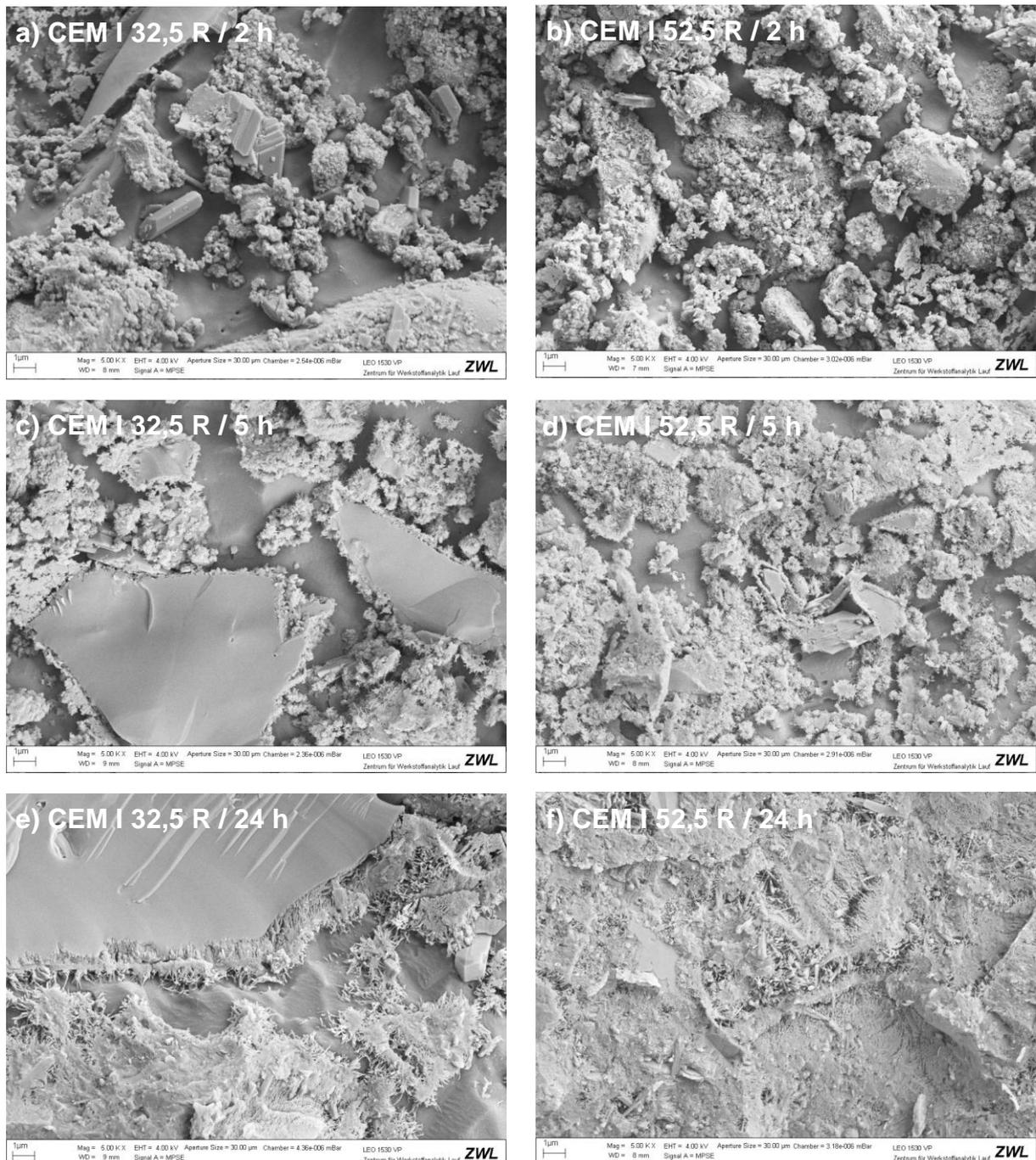


Abb. 135: Vergleich der Gefügeentwicklung eines CEM I 32,5 R (PZ3-C-1) und eines CEM I 52,5 R (PZ5-C-4b) nach 2 h, 5 h und 24 h Hydratationszeit; 5.000x.

Nach 2 h sind bei PZ5-C-4b ein geringeres Porenwasservolumen und eine stärkere Ettringitbildung zu beobachten. Die Partikelabstände wirken geringer als bei PZ3-C-1, der dagegen vermehrt Gipskristalle bildet.

In Abb. 135c/d (5 h) sind die unterschiedlichen Korngrößen der Zemente deutlich erkennbar. An den querschnittenen Körnern sind die Reaktionszonen zu erkennen; bei PZ5-C-4b sind diese ausgeprägter. Die Körner zeigen stärkere Korrosionserscheinungen und es wird mehr C-S-H gebildet.

Nach 24 h wird der Unterschied im Reaktionsfortschritt der beiden Zemente besonders deutlich. Der CEM I 32,5 R weist noch sehr große Poren(wasser)bereiche auf. Abb. 135e zeigt ein großes silicatisches Klinkerkorn, an dem die Reaktionsfront, die in das Korninnere vordringt, sehr gut erkennbar ist. Ettringit mit langstänglicher Morphologie ist in der Probe kaum erkennbar. Bei dem CEM I 52,5 R liegt dagegen bereits ein sehr dichtes Zementsteingefüge mit geringem Porenraum vor. Neben stärker hydratisierten, feineren Klinkerkörnern sind Ettringitkristalle mit hohem L/D-Verhältnis erkennbar. Die fortgeschrittene C-S-H-Bildung sorgt für eine starke Vernetzung des Gefüges und für den Aufbau von Festigkeit.

Die unterschiedlichen makroskopischen Eigenschaften der beiden Festigkeitsklassen können anhand der Aufnahmen nachvollzogen werden.

5.2.2 Hydratationsprodukte der Startperiode

Anhand der Kryo-REM Aufnahmen und EDX-Analysen nach 1 min sowie der in-situ XRD Messungen nach 5 min sind **Ettringit** und meist auch **Gips** als kristalline Hydratationsprodukte der Startperiode identifizierbar. **Syngenit** ist in einzelnen Fällen elektronenmikroskopisch nachweisbar.

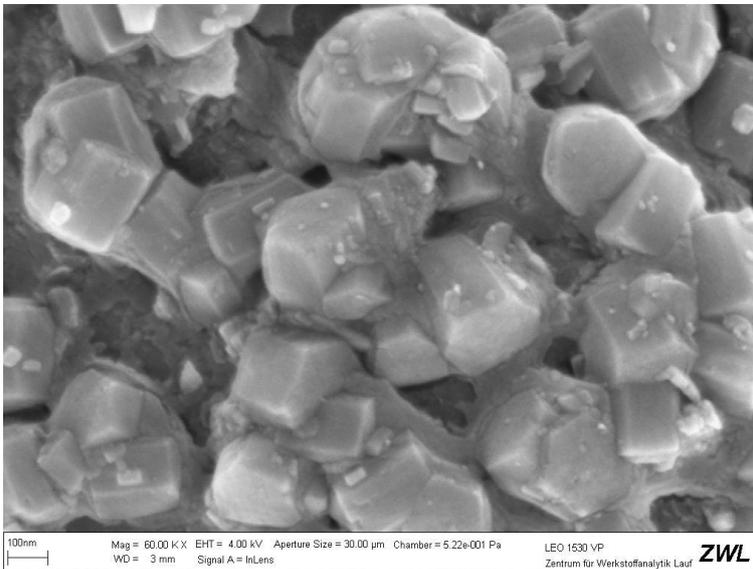


Abb. 136: Kryo-REM Aufnahme von PZ5-E-4 nach 1 min. Sehr frühe Ettringitbildung, evtl. aus einem amorphem Vorprodukt.

Bei allen untersuchten Zementen ist eine spontane Ettringitkristallisation zu beobachten. Zahlreiche Aufnahmen und Analysen belegen, dass ein erheblicher Teil der Ettringitkristalle auf den Oberflächen aluminatischer Klinkerkörner entsteht (z.B. Abb. 44, Abb. 72a, Abb. 93b, Abb. 137a). Es wird eine optisch dicht wirkende Passivierungsschicht aus Ettringit auf den aluminatischen Kornoberflächen ausgebildet, die während der Induktionsphase weitgehend unverändert bleibt. Gleichzeitig sind Ettringitkristalle in der Porenlösung detektierbar.

Vereinzelt sind Hinweise auf gelartige Vor- oder Zwischenprodukte erkennbar. Abb. 137b zeigt die Nukleation von Ettringitkristallen auf einer Kornoberfläche von PKZ3-C-6. In der hochauflösenden Aufnahme von PZ5-E-4 (Abb. 136) sind Ettringitkristalle oder Keime sehr unterschiedlicher Größe abgebildet ($> 100 \text{ nm}$ bis $< 10 \text{ nm}$). Zwischen den Kristallen sind "amorphe" Strukturen erkennbar, die als gelartiger Ettringit-Vorstufe interpretiert werden können. Es kann sich in diesem Fall jedoch auch um Artefaktstrukturen des Einfriervorgangs handeln, wobei Lösungsbestandteile auf Korn- und Kristalloberflächen ausgefällt werden. Weitere Beispiele sind in Abb. 63a und Abb. 104 dargestellt. Zu späteren Hydratationszeiten ($\geq 2 \text{ h}$) sind keine Hinweise auf gelartige Ettringit-Precursor vorhanden.

Das Auftreten von größeren Mengen eines Calcium-Sulphoaluminat-Hydrat-Gels wie von LOPRESTI (2006) beschrieben oder anderer Gel-Phasen zu frühen Reaktionszeiten kann somit nicht bestätigt werden.

Aufgrund der diskutierten Ergebnisse kann die sehr frühe Ettringitbildung als spontane, **topochemische Reaktion** auf aluminatischen Klinkeroberflächen bezeichnet werden. Evtl. existiert hierbei kurzzeitig eine gelartige Zwischenphase. Porenlösungsabhängige **Lösungs-Fällungs-Reaktionen** treten wahrscheinlich parallel auf.

Die Größe (Länge in Richtung der c-Achse) und Morphologie der sofort nach Wasserkontakt gebildeten Ettringitkristalle variiert probenabhängig sehr stark (z.B. Abb. 99, Abb. 123b) und kann grob eingegrenzt werden:

- $10 \text{ nm} < \text{Größe}_{\text{Ett.}} < 500 \text{ nm}$
- $0,5 < \text{L/D-Verhältnis}_{\text{Ett.}} < 5$

Neben der Ettringitbildung ist sofort nach der Wasserzugabe eine Gipsbildung zu beobachten. Sekundär gebildeter Gips kann elektronenmikroskopisch in nahezu allen Zementen nach 1 min und in vielen Fällen auch diffraktometrisch nach 5 min Reaktionszeit nachgewiesen werden. Im Vergleich zu im Ausgangsmaterial enthaltenen Gips ist dieser "Sekundärgips" anhand von Tracht und Habitus bei gut ausgebildeten Kristallformen meist eindeutig identifizierbar. EDX-Analysen bestätigen diese Interpretation (z.B. Abb. 39, Abb. 120).

Abb. 137c zeigt den Randbereich eines großen Anhydritkorns von PKZ3-C-7 nach 1 min Hydratation. Verwachsungen von Anhydrit und Gips sowie von Anhydrit und Ettringit sind deutlich erkennbar. Anhydritkörner werden in Gips und Ettringit transformiert. Auch hier ist also eine topochemische Reaktion zu beobachten (siehe auch Abb. 120). Die Mehrzahl der sekundär gebildeten Gipskristalle liegt jedoch bei allen Zementen in der Porenlösung vor.

Diffraktometrisch sind sehr unterschiedliche Signalintensitäten des Gipses detektierbar; probenabhängig werden sehr unterschiedliche Mengen gebildet. Auch der Abbau erfolgt in stark variierenden Zeiträumen.

Syngenit konnte nur in den beiden alkalireichen Zementen des Herstellers "B" detektiert werden. Der Nachweis gelang nur mittels Kryo-REM und EDX-Analyse (siehe Abb. 42, Abb. 43, Abb. 67). Diffraktometrisch war Syngenit über 3 d Messzeit bei keinem Zement messbar.

Die Syngenitkristalle sind nicht im gesamten Gefüge der Proben PZ3-B-1 und PZ4-B-2 nachweisbar, sondern treten lokal konzentriert auf. Eine quantitative Einschätzung anhand der Kryo-REM Aufnahmen ist daher schwierig. Das Fehlen von

XRD Signalen wird auf den geringen Phasengehalt zurückgeführt. Die Syngenit-Konzentration liegt offensichtlich unter der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktion. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit Untersuchungen von MÖSER (2006, 2009 & 2010b) und STARK et al. (2003 & 2006) die von der Syngenitbildung in alkalireichen Portlandzementen berichten.

Abgesehen von den Zementen des Herstellers "E", weisen die Zemente des Herstellers "B" die höchsten K_2O - und Arcanit-Gehalte der CEM I - Zemente auf (Tab. 17 bis Tab. 19).

Da in PZ3-E-1, PZ4-E-2 und PZ5-E-4 (hohe K_2O -Gehalte) kein Syngenit detektiert werden kann, ist der K_2O -Gehalt jedoch offensichtlich nicht das alleinige Kriterium für die Bildung des Minerals. Auffällig sind die großen Unterschiede im C_3S -, C_2S - und C_3A -Gehalt der "B" und "E" Zemente. Mit Ausnahme von PZ4-E-3 zeigen die "E" Proben mit ca. 11 % hohe C_3A -Gehalte.

Von STARK et al. (2006) wird eine starke Syngenitbildung in einem alkalireichen (1,50 % K_2O) und gleichzeitig C_3A -armen (5,9 %) Zement beobachtet.

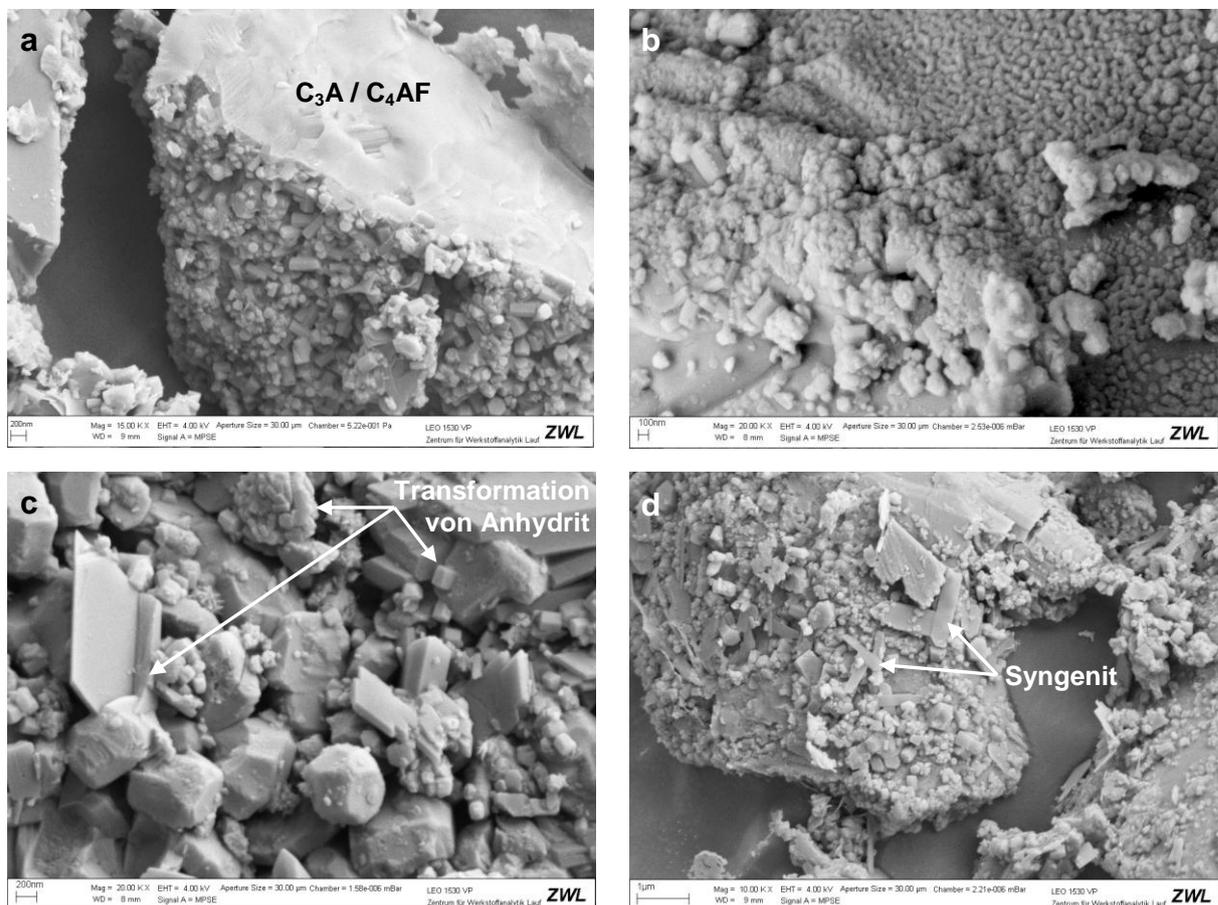


Abb. 137: Kryo-REM Aufnahmen verschiedener Zemente nach 1 min Hydratationszeit.

- PZ5-F-1: Gebrochenes, aluminatisches Klinkerkorn mit dichtem Ettringitbewuchs, 15.000x;
- PKZ3-C-6: Ettringitnukleation auf einer Klinkerkornoberfläche, 20.000x;
- PKZ3-C-7: Gips- und Ettringitbildung in direkter Nähe zu Anhydrit, 20.000x;
- PZ3-B-1: Syngenit- und Ettringitbildung, 10.000x;

Eine mögliche Erklärung für die ausbleibende Syngenitbildung in den "E" Zementen könnte ein verstärkter Verbrauch der SO_4^{2-} und Ca^{2+} Ionen durch die stärkere Ettringitbildung aufgrund des hohen C_3A -Gehalts sein.

Zur Klärung der Fragestellungen wären Porenlösungsexperimente mit thermodynamischen Betrachtungen entsprechender Proben sinnvoll.

Silicatische Kornoberflächen sind nach 1 min Reaktionszeiten weitgehend frei von kristallinen Hydratationsprodukten, ein Bewuchs ist nicht erkennbar. Auch amorphe oder gelartige Reaktionsschichten sind nicht eindeutig nachzuweisen.

Nach dem Kontakt mit Wasser muss jedoch von spontanen Reaktionen auf den silicatischen Oberflächen ausgegangen werden (BELLMANN et al. 2010, BLACK et al. 2003, JUILLAND et al. 2010, STEMMERMANN et al. 2010, THOMAS et al. 2009). Diese Vorgänge bewegen sich vermutlich unter der Auflösungsgrenze der REM (z.B. Hydrolyse des Calciumsilicats; STEMMERMANN et al. 2010) oder werden von Präparationseffekten überdeckt.

5.2.3 Morphologie und Kristallstruktur des Ettringits

Nach der spontanen Ettringitbildung direkt nach dem Anmischen der Zementleime sind in Abhängigkeit von der Zementsorte unterschiedliche Entwicklungen hinsichtlich der Menge, Morphologie und Kristallstruktur über 3 d Reaktionszeit zu beobachten.

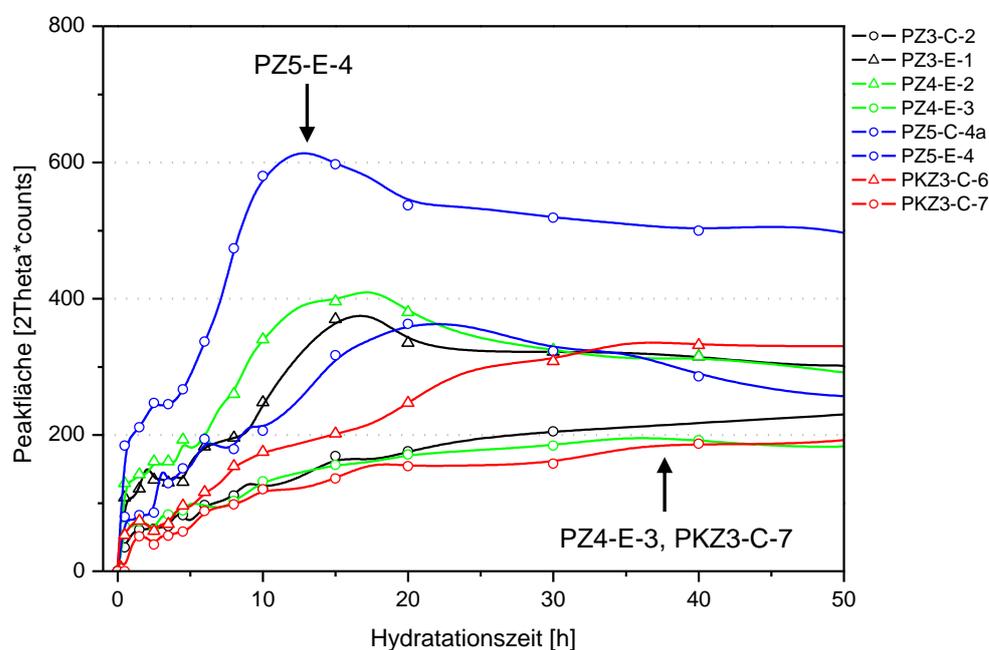


Abb. 138: Min. und max. Ettringitentwicklung der verschiedenen Zementsorten (PZ3 schwarz; PZ4 grün; PZ5 blau; PKZ3 rot).

Die Auswertung der Peakflächen des intensivitätsstärksten Ettringit-Reflexes (100) ermöglicht eine qualitative Betrachtung der Ettringitbildung. Durch die Korrektur der Signalintensitäten hinsichtlich der Röhrenleistung ist ein relativer Vergleich der Messungen zulässig (Kap. 3.3.2.4).

Abb. 138 zeigt die großen Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Erwartungsgemäß ergibt sich ein Zusammenhang zwischen C_3A -Gehalt sowie Feinheit des Zements und der gebildeten Ettringitmenge. So ist bei dem C_3A -reichen Zement PZ5-E-4 die stärkste und bei dem HS-Zement PZ4-E-3, bzw. dem hütten-sandhaltigen Zement PKZ3-C-7 die schwächste Bildung festzustellen. Zusätzlich spielt die Reaktivität des C_3A eine wichtige Rolle (LOCHER et al. 1982).

In nahezu allen Fällen liegt eine abgestufte Entwicklung vor. Direkt nach dem Anmischen ist eine **erste Stufe der Ettringitbildung** detektierbar, die sich nach der Startperiode stark abschwächt oder zum Erliegen kommt. Mit dem Beginn oder während der Beschleunigungsperiode ist eine **zweite Stufe der Ettringitbildung** zu

beobachten. Die zweite Stufe verläuft bei allen CEM I 52,5R Zementen sehr sprunghaft und schwächt sich nach 10 h bis 20 h stark ab oder stagniert. Bei weniger reaktiven Zementen ist die zweite Stufe deutlich schwächer ausgeprägt und ist als kontinuierliche, sich langsam abschwächende Ettringitbildung bis zu 3 d Reaktionszeit zu beobachten (z.B. PZ3-C-2, Abb. 51).

Übereinstimmend beobachten WEYER et al. (2005) bei Röntgen- und Synchrotron-Experimenten eine zweistufige Ettringitbildung und unterscheiden zwischen "1st-" und "2nd-generation ettringite". MERLINI et al. (2007) berichten ebenfalls von zeitlich getrennten Ettringitbildungen ("early / late ettringite").

Bei einigen Proben (bevorzugt "E") sind nach Erreichen eines Maximums zeitweise sinkende Intensitäten der Ettringitsignale detektierbar, was auf einen Ettringit-Abbau schließen lässt. Gleichzeitig ist immer die Bildung von AFm-Phasen nachweisbar (siehe Kap. 5.2.4). Auch von HESSE (2009) werden bei diffraktometrischen Hydratationsuntersuchungen nach Erreichen eines Maximums abnehmende Ettringitmengen beobachtet.

Anhand der in-situ XRD Daten wurde an ausgewählten Proben zusätzlich die zeitliche Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 verfolgt (Kap. 3.3.2.4).

Bei allen Zementen sind zu Reaktionsbeginn Werte festzustellen, die deutlich unter dem des reinen Sulfatettringits (11,2240 Å, ICDD PDF-Nr. 00-041-1451) liegen. Im Untersuchungszeitraum sind dann steigende a_0 Gitterkonstanten zu beobachten. Teilweise wird der theoretische Wert nach kurzer Reaktionszeit erreicht (z.B. PZ4-C-3c, Abb. 76). Andere Zemente zeigen eine langsame Annäherung an den Wert über 3 d (z.B. PZ3-C-1, Abb. 47) oder erreichen ihn nicht (z.B. PKZ3-C-5, Abb. 112).

Die Ergebnisse sind konsistent mit Untersuchungen von MERLINI et al. (2007), MUHAMAD et al. (1993), NEUBAUER et al. (2004a), PÖLLMANN (2006) und SCHMITT (2005), die übereinstimmend von steigenden Ettringit a_0 Gitterkonstanten zu frühen Hydratationszeiten berichten, allerdings mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten.

Wie die Ergebnisse zeigen, scheint die a_0 -Entwicklung stark zementspezifisch zu verlaufen. Festzuhalten bleibt, dass die Steigerung der Werte bei den PZ3- und PKZ-Proben tendenziell langsamer verläuft. Ein klarer Zusammenhang zum CO_2 -Gehalt der Proben ist nicht erkennbar.

Die Beobachtungen belegen die Bildung von AFt-Mischkristallen zum Beginn der Hydratation.

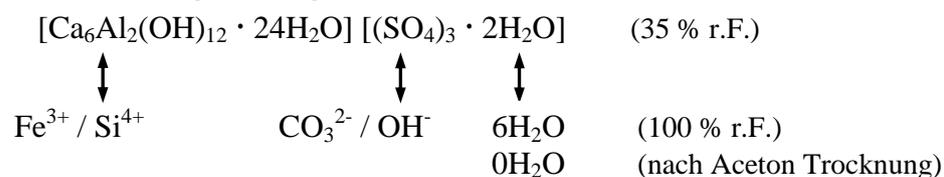
Nach PÖLLMANN (1984 & 2006) und PÖLLMANN et al. (1990) bilden die Systeme Sulfatettringit – Carbonatettringit und Sulfatettringit – Hydroxidettringit unvollständige Mischkristallreihen, das System Carbonatettringit – Hydroxidettringit dagegen eine vollständige Mischkristallreihe. Ternäre Mischkristalle im System Sulfat – Carbonat – Hydroxidettringit werden ebenfalls gebildet. Der Ersatz von SO_4^{2-} in der Ettringitstruktur durch CO_3^{2-} oder OH^- führt in jedem Fall zu geringeren a_0 Gitterkonstanten.

Zusätzlich müssen auch Mischkristalle der Systeme Ettringit – Thaumazit (BARNETT et al. 2000, MACPHEE & BARNETT 2004) und Al-Ettringit – Fe-Ettringit (MÖSCHNER et al. 2009) in Betracht gezogen werden. Der Einbau von Si^{4+} oder Fe^{3+} auf Al^{3+} -Positionen bewirkt ebenfalls eine Erniedrigung der a_0 Gitterkonstante.

Des Weiteren existieren nach PÖLLMANN (2006) und PÖLLMANN et al. (1989) verschiedene Hydratstufen von Ettringit mit unterschiedlichen Wassergehalten in den

Kanälen der Struktur (Formel 16). Der Ein- / Ausbau von Wasser kann die Gitterkonstanten ebenso beeinflussen.

Formel 16: Formel für Sulfatettringit mit möglichen Substitutionen.



Die Entwicklungen der a_0 Gitterkonstanten lassen folgende Interpretation der Ergebnisse zu:

Zu Reaktionsbeginn entstehen Mischkristalle des Systems Sulfat – Carbonat – Hydroxidettringit, in denen Teile des SO_4^{2-} durch CO_3^{2-} und / oder OH^- substituiert sind. Im Verlauf der frühen Hydratation kommt es zum Austausch der $\text{CO}_3^{2-} / \text{OH}^-$ Ionen durch SO_4^{2-} und zur "Reifung" in Richtung des reinen Sulfatettringit. In Abhängigkeit vom C_3A -, SO_4^{2-} - und CO_3^{2-} -Gehalt sowie der Reaktivität des Zementes und evtl. auch des zur Verfügung stehenden (Poren-)Wassers treten die Veränderungen in unterschiedlichem Umfang und zu variierenden Reaktionszeiten auf. Eine Beeinflussung der Ettringitstruktur durch Si^{4+} - und Fe^{3+} -Einbau ist ebenso in Betracht zu ziehen. Die Erniedrigung von a_0 fällt jedoch stärker aus, als nach Literaturdaten beim Einbau von Si^{4+} oder Fe^{3+} zu erwarten wäre (BARNETT et al. 2000, MÖSCHNER et al. 2009). Zusätzlich berichten MÖSCHNER et al. (2009) von einer deutlich langsameren Bildung von Fe-Ettringit im Vergleich zu Al-Ettringit.

Exakte chemische Analysen der Ettringitkristalle können weitere Erkenntnisse zur Mischkristallbildung während der Portlandzementhydratation liefern. Die kleinen Kristallgrößen lassen jedoch eine genaue Bestimmung anhand der eingesetzten EDX-Analytik nicht zu. Da der Wechselwirkungsquerschnitt des Elektronenstrahls meist größer ist als die Ettringitkristalle und Sublimationsreste auf den Oberflächen zurückbleiben können, kann nicht sichergestellt werden, dass die Spektren ausschließlich Information aus den Kristallen enthalten. Analytische und präparative Weiterentwicklungen sind in diesem Zusammenhang notwendig.

Hierbei sei angemerkt, dass auch Schliifpräparationen von Zementstein- und Betonproben hinsichtlich einer Verschleppung von Elementen kritisch betrachtet werden müssen.

Neben den quantitativen und strukturellen können auch starke morphologische Veränderungen über die Reaktionszeit beobachtet werden.

Nach der beschriebenen spontanen Bildung von kurzprismatischen Ettringit zu Beginn der Reaktion (Kap. 5.2.2) kann zwischen 2 h bzw. 5 h und 24 h bei vielen Zementen eine Entwicklung hin zu einer langprismatischen oder nadelförmigen Morphologie ($L/D \gg 10$) beobachtet werden.

Die Aufnahmen in Abb. 139 belegen dies. Bei PZ5-C-4b kann die Veränderung der Ettringitmorphologie zwischen 5 h und 24 h festgestellt werden (Abb. 139c/d). PZ4-A-2 lässt sogar eine noch schärfere Eingrenzung zwischen 10 h und 24 h zu (Abb. 139a/b). Weitere Beispiele geben die Zemente PZ4-C-3a (Abb. 72b), PZ4-C-3c (Abb. 77f/h) und speziell PZ5-D-1 (Abb. 98d/f) sowie PZ5-F-1 (Abb. 108d/f).

Übereinstimmend mit Ergebnissen von LOCHER et al. (1983) sind während der Induktionsperiode und zu Beginn der Beschleunigungsperiode nur geringe Veränderungen in der Morphologie feststellbar. Meist ist ein geringes Wachstum der

Kristalle und eine leichte Tendenz zu größeren L/D-Verhältnissen ($1 < L/D < 5$) erkennbar.

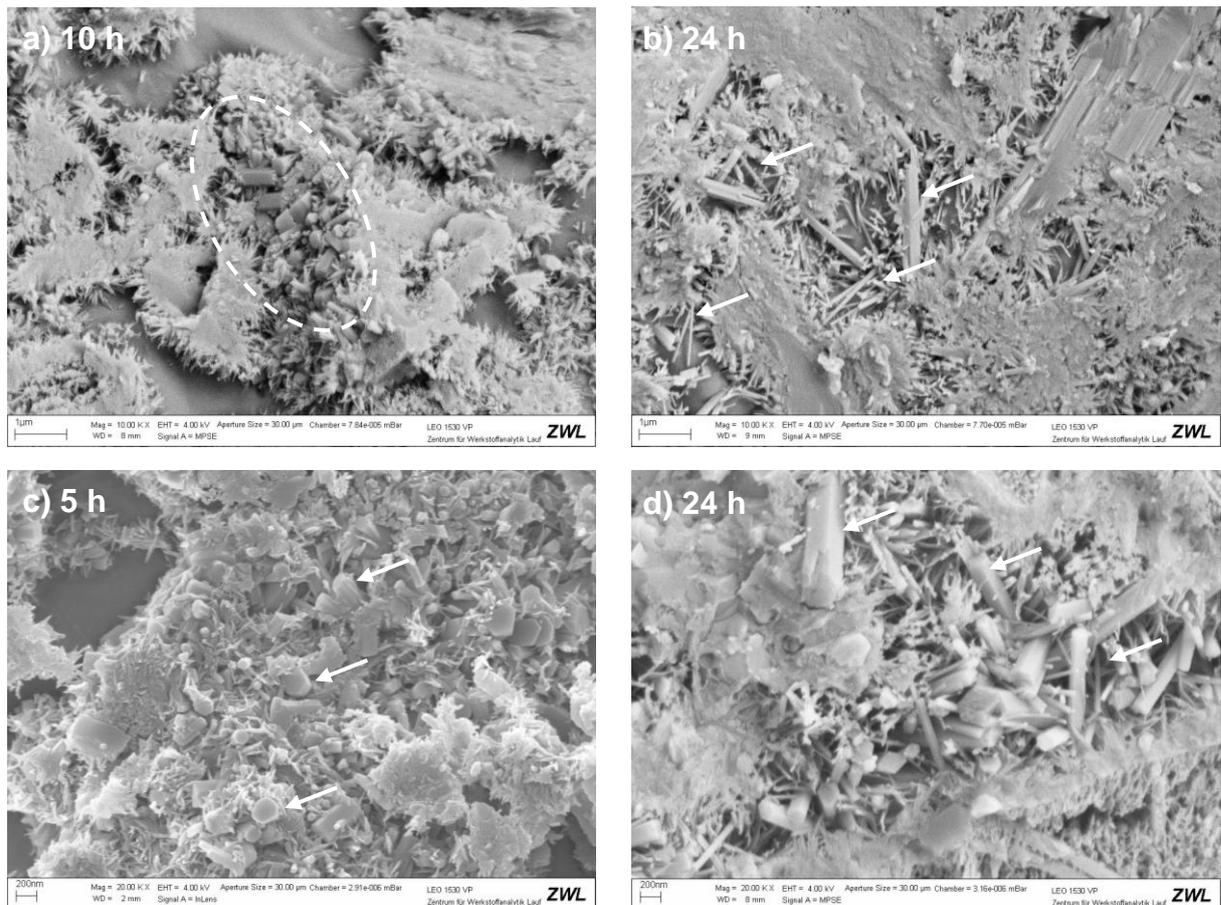


Abb. 139: Kryo-REM Aufnahmen mit unterschiedlicher Ettringitmorphologie. a/b) PZ4-A-2 nach 10 h und 24 h, 10.000x. c/d) PZ5-C-4b nach 5 h und 24 h, 20.000x.

Die Ursachen für die veränderte Morphologie sind schwer auszumachen, da sich zahlreiche Faktoren darauf auswirken. Neben der Bildung von Mischkristallen können der pH-Wert, die Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Konzentration in der Porenlösung sowie die Herstellungsmethode (bei Synthesen) Einfluss haben (GOETZ-NEUNHOEFFER et al. 2006, LoPresti 2006, WENDA 1984).

Festhalten lässt sich, dass bis zu 5 h bzw. 2 h Reaktionszeit nur kurzprismatischer Ettringit ($L/D \approx 1-5$) zu beobachten ist. An Proben, die nach 24 h langstängligem Ettringit ($L/D \gg 10$) gebildet haben, ist vorher meist eine starke Annäherung der Gitterkonstante a_0 an den Wert für Sulfatettringit feststellbar. Auffällig ist ebenso, dass hohe L/D-Verhältnisse bevorzugt in Proben mit ausgeprägter zweiter Stufe der Ettringitbildung nachweisbar sind.

Aufgrund der Ergebnisse wird die veränderte Morphologie der zweiten Stufe der Ettringitbildung (2nd-generation ettringite) und den veränderten Bildungsbedingungen zu späteren Reaktionszeiten zugeschrieben.

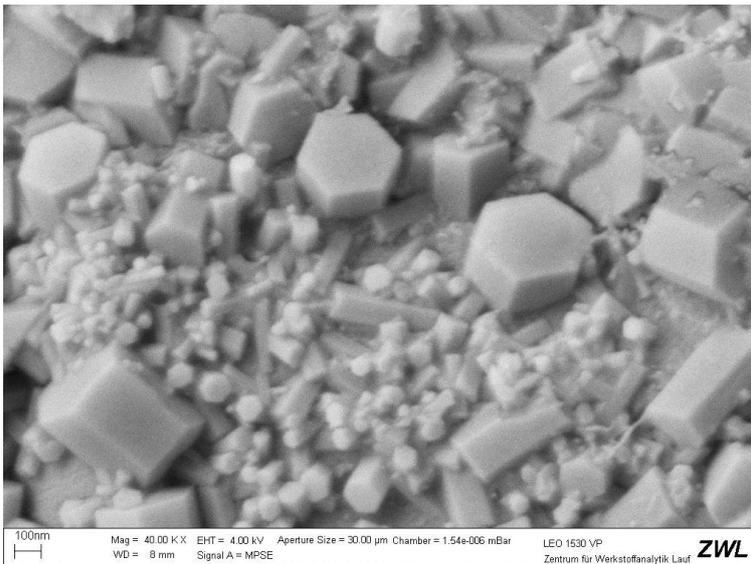


Abb. 140: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-7 nach 2 h, 40.000x. Auf einem Klinkerkorn aufwachsende Ettringitkristalle mit unterschiedlicher Größe und unterschiedlichem Habitus.

5.2.4 Bildung von AFm-Phasen

Bei der Mehrheit der untersuchten Zemente ist diffraktometrisch eine Bildung von AFm-Phasen zu beobachten. Diese fällt je nach Reaktivität und Zusammensetzung des Zementes unterschiedlich stark aus und beginnt bereits zwischen 9 h und 40 h Hydratationszeit. Prinzipiell ist bei den reaktiveren (CEM I 42,5 R / 52,5 R) und C_3A -reichen Zementen (speziell Hersteller "E") eine stärkere AFm-Bildung zu frühen Zeiten zu erkennen.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen unterstützen die in-situ XRD Messungen (z.B. Abb. 72b, Abb. 93a). Aufgrund der teilweise sehr geringen Mengen ist nicht in allen Fällen ein optischer Nachweis möglich. Des Weiteren muss beachtet werden, dass AFm-Phasen in Zementleim und Zementstein schlecht kristallin vorliegen können und auch der röntgenographische Nachweis u. U. nicht immer gelingt (LOTHENBACH et al., 2008). In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Nachweisgrenze des verwendeten Messsystems für Halbcarbonat mit guter Kristallinität in Zementleim bei ca. 0,3 M.-% liegt (Kap. 3.3.2.2).

Tab. 30: Übersicht zur Bildung von AFm-Phasen (in-situ XRD Daten).

Zement	Calcit-Gehalt [%]	AFm-Bildung [Phase, erster Nachweis]
PZ3-C-1	4,3	MS, ca. 48h (sehr wenig)
PZ3-E-1	1,0	HC, 30h
PZ4-A-2	3,1	HC, 9 h / MC, 30 h
PZ4-C-3a	3,3	HC, 30 h
PZ4-C-3c	0,2	MS, 40 h
PZ4-E-2	0,0	HC, 16 h
PZ5-C-4a	0,2	MS, 15 h
PZ5-C-4b	1,8	MS, 17 h / HC, 24 h
PZ5-E-4	2,2	HC, 15 h / MC, 35 h
PZ5-F-1	0,6	MS, 20 h
PKZ3-C-5	Trassmehl mit Calcit	HC, 20 h / MC, 40 h
PKZ3-C-6	Kalksteinmehl	HC, 10 h / MC, 40 h
PKZ3-C-7	-	MS, ca. 20 h (sehr wenig)

zuständen ausgegangen werden darf, wird unter Berücksichtigung der in-situ XRD Daten (Abb. 101, Abb. 106) deutlich, dass bereits nach kurzer Reaktionszeit eine AFm-Bildung zu beobachten ist, die sich tendenziell in Richtung der berechneten Endzusammensetzung bewegt. Grundsätzlich sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit konsistent mit thermodynamisch berechneten und experimentell ermittelten Phasenentwicklungen von LOTHENBACH et al. (2008).

Die Ergebnisse zeigen, dass sich auch zu frühen Hydratationszeiten in Abhängigkeit von der Zementchemie (speziell Al_2O_3 , SO_3 , CO_2) starke Unterschiede in der Zusammensetzung und der Menge an AFm-Phasen ergeben. **Der Calcit-Gehalt des Zementes hat entscheidenden Einfluss auf die Bildung von Monophasen während der ersten 3 d Hydratationszeit.** Bei Zementen mit niedrigem Al_2O_3 -Gehalt (PZ4-E-3, Tab. 18 und PZ5-D-1, Tab. 19) ist dagegen keine AFm-Bildung zu beobachten.

Tab. 31: AFm-Phasen in zementären Systemen nach PÖLLMANN (2006b).

$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Monosulfat
$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Monocarbonat
$\text{C}_3\text{A} \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Halbcarbonat
$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Monohydroxid
$\text{C}_3\text{A} \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Halbsulfat
$\text{C}_3\text{A} \cdot 1/6\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2/6\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2/6-Carbonat
$\text{C}_3\text{A} \cdot 1/6\text{CaSO}_4 \cdot 1/6\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 4/6\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4/6-Carbonat
$\text{C}_3\text{A} \cdot (1-x)\text{CaSO}_4 \cdot x\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $0 < x < 0,5$	AFm- $\text{SO}_4^{2-}/\text{OH}^-$
$\text{C}_3\text{A} \cdot x\text{CaSO}_4 \cdot y\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot z\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $0 < x < 0,17$ $0,17 < y < 0,5$ $0,5 < z < 0,66$; $x + y + z = 1$	AFm- $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$

Die Zemente PZ3-E-1, PZ4-E-2 und PZ5-E-4 des Herstellers "E" sowie PZ4-A-2 zeigen bei den in-situ XRD Messungen nach Erreichen eines Maximums zeitweise fallende Ettringit-Signale, was auf einen Ettringitabbau schließen lässt. Gleichzeitig ist jedoch nicht, wie anzunehmen wäre, die Bildung von Monosulfat (Formel 2) sondern offensichtlich von Halbcarbonat bzw. Monocarbonat zu beobachten.

Nachdem elektronenmikroskopisch keine Hinweise auf amorphe SO_4^{2-} -reiche Phasen existieren wird diese Phasenentwicklung mit der von PÖLLMANN (2006b) beschriebenen Bildung von Mischkristallen des Systems Monosulfat - Monocarbonat - Monohydroxid erklärt. Die Grenzmischkristalle werden hier als 2/6-Carbonat und 4/6-Carbonat bezeichneten (Tab. 31). Die Mischkristalle können bis $1/6\text{CaSO}_4$ pro Formeleinheit einbauen und damit das aus dem Ettringit frei werdende SO_4^{2-} aufnehmen.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit können die Mischkristalle röntgenographisch nur in hochaufgelösten Spektren von Halbcarbonat unterschieden werden (PÖLLMANN 2006b). Eine Differenzierung anhand der in-situ XRD Daten ist nicht möglich. **Folglich ist beim Nachweis von Halbcarbonat in Zementleimen immer eine Mischkristallbildung (AFm- $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$) in Betracht zu ziehen.**

Des Weiteren kann der Einbau von SO_4^{2-} in C-S-H-Phasen (GALLUCCI 2010, TAYLOR 1993 & 1997) für eine Kompensation während eines Ettringitabbaus sorgen.

Zusätzlich deutet die Entwicklung der Gitterkonstante bei PZ5-E-4 (Abb. 102) darauf hin, dass es sich zum Zeitpunkt des Abbaus nicht um reinen Sulfatettringit, sondern um einen CO_3^{2-} -haltigen AFt-Mischkristall handelt, was die frei werdende SO_4^{2-} -Menge reduziert.

5.2.5 C-S-H-Phasen

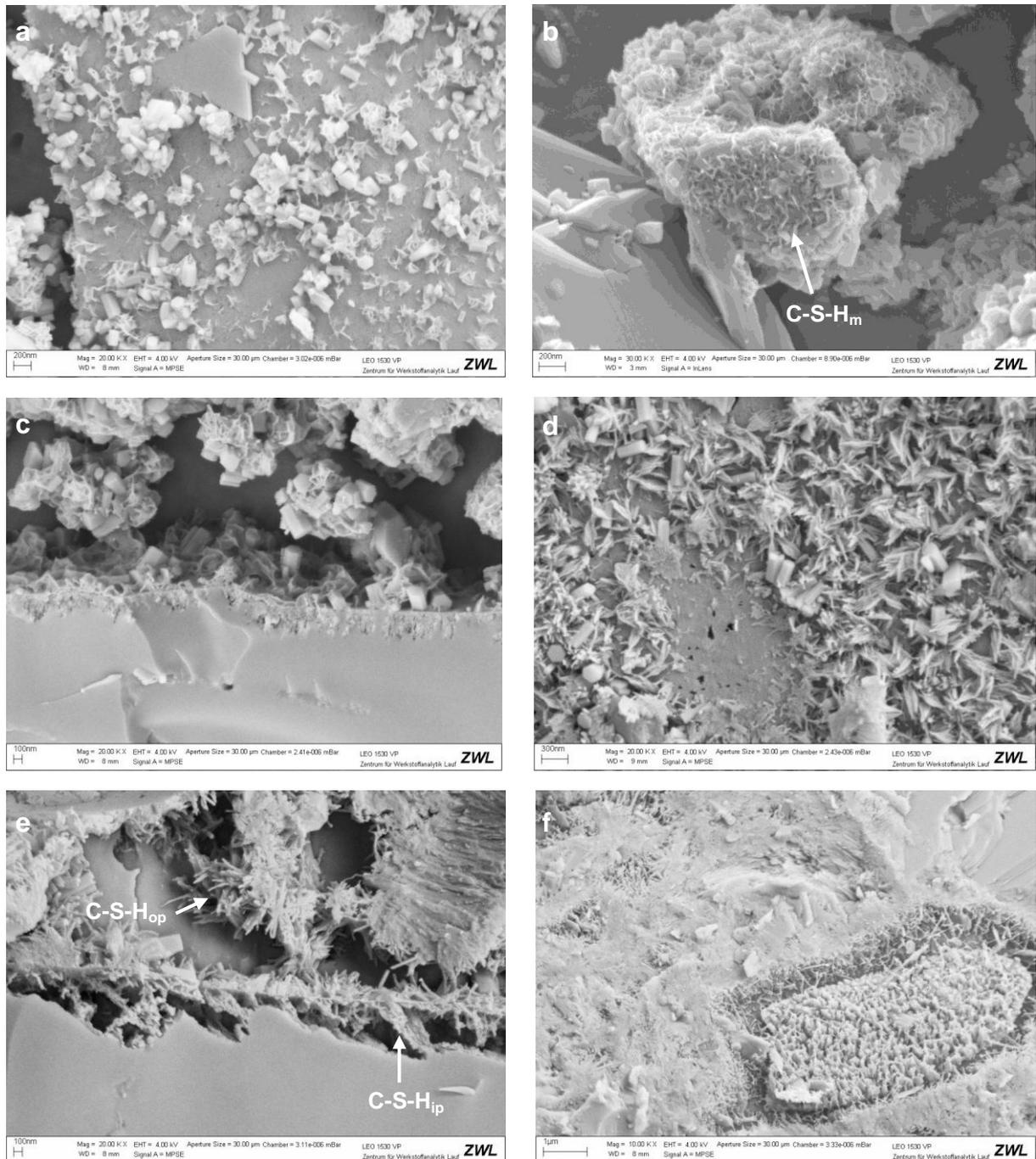


Abb. 142: Kryo-REM Aufnahmen von C-S-H-Phasen zu unterschiedlichen Reaktionszeiten.

- PZ4-C-3c: C-S-H-Keimbildung und Korrosionserscheinungen auf Klinkerkorn; 2 h, 20.000x;
- PZ4-C-3a: Laterale Ausbreitung von C-S-H auf einem Klinkerkorn; 2 h, 30.000x;
- PZ3-C-2: Querschnitt eines silicatischen Klinkerkorns mit Reaktionszone; 5 h, 20.000x;
- PZ4-C-3a: Faserartiges C-S-H; Korrosionserscheinungen an Klinkerkornoberfl.; 5 h, 20.000x;
- HZ3-C-9: Querschnitt eines silicatischen Klinkerkorns mit Reaktionszone; 24 h, 20.000x;
- PZ5-C-4b: Dichte C-S-H-Matrix mit weitgehend aufgelöstem Korn; 24 h, 10.000x.

Die Bildung von Calciumsilicathydraten bestimmt im Wesentlichen die Eigenschaften von hydratisierenden Zementen. Sowohl die Erstarrung als auch die Festigkeitsentwicklung hängt vom Zeitpunkt der C-S-H-Bildung sowie der Menge und Morphologie der gebildeten C-S-H-Phasen ab.

In der Literatur werden verschiedene Modelle zur Hydratation von reinem C_3S und zur Hydratation von C_3S in Portlandzementen kontrovers diskutiert (z.B. BELLMANN et al. 2010, BISHNOI & SCRIVENER 2009, DAMIDOT et al. 2009, GARRAULT et al. 2006, JENNINGS 2000, JUILLAND et al. 2009 & 2010, NONAT 2004, RICHARDSON 2004, THOMAS et al. 2011). BULLARD et al. (2010) geben einen umfangreichen Überblick über den aktuellen Kenntnis- und Diskussionsstand. Konsens besteht in der Ansicht, dass der Grund für das Auftreten der Induktionsperiode und der anschließenden Beschleunigung der Reaktion in der frühen C_3S -Hydratation zu suchen ist.

Die für die Reaktionskinetik entscheidenden Vorgänge an der Kontaktzone zwischen Klinkerkörnern und Porenwasser werden mit verschiedenen elektronenmikroskopischen Techniken zeitaufgelöst untersucht: GALLUCCI et al. (2006), GALLUCCI et al. (2010), HADLEY et al. (2000), HOLZER et al. (2003), JUILLAND et al. (2010), Kjellsen & Lagerblad (2007), MAKAR (2007), MÖSER (2006, 2009 & 2010a/b), MÖSER & STARK (2003), PÖLLMANN et al. (2007, 2008 & 2009), SCRIVENER (1984), STARK et al. (2003 & 2006) und ZINGG et al. (2005, 2006 & 2008a).

Da bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit prinzipiell drei silicatische Hydratationsprodukte morphologisch unterscheidbar sind, wird folgende Nomenklatur gewählt:

- C-S-H_m: "metastabil" (Übergangsphase oder frühes C-S-H)
- C-S-H_{ip}: "inner product"
- C-S-H_{op}: "outer product"

Abb. 142 zeigt die Entwicklung der C-S-H-Morphologie und die Reaktion von silicatischen Klinkerkörnern zu unterschiedlichen Reaktionsstadien.

Nach 1 min Reaktionszeit sind keine silicatischen Hydratationsprodukte nachweisbar. Auf silicatischen Klinkerkörnern, hydratisierten Freikalkpartikeln und teilweise auch auf Ettringitkristallen ist nach 2 h Reaktionszeit (ca. Beginn der Beschleunigungsperiode) die Bildung nanoskaliger, folienartiger Strukturen zu erkennen (z.B. Abb. 134b, Abb. 142a/b). Dieses Stadium ist gekennzeichnet von einer stark lateralen Ausbreitung der Phase über die Kornoberflächen. Ein Wachstum dieser als C-S-H_m bezeichneten Phase in die Porenlösung oder eine Keimbildung in der Porenlösung wird nicht beobachtet. An Klinkerkörnern sind erste Korrosionserscheinungen zu erkennen (Abb. 142a). Bei weniger reaktiven Zementen (z.B. PKZ3-C-7) sind diese Vorgänge erst nach 5 h zu detektieren.

Während der Beschleunigungsphase tritt eine deutliche Veränderung der C-S-H-Morphologie ein. Es sind zunehmend faserartige Strukturen (C-S-H_{op}) zu erkennen, die in die Porenlösung vordringen. C-S-H_{op} ist zusätzlich an und auf Gips- und Ettringitkristallen zu finden (Abb. 78). An Klinkerkörnern sind jetzt deutliche Korrosionszonen erkennbar (Abb. 142c). Portlandit ist elektronenmikroskopisch nach 5 h nur vereinzelt nachweisbar.

Nach 24 h sind in Abhängigkeit von der Zementart und Festigkeitsklasse große Unterschiede im Reaktionsfortschritt vorhanden. C-S-H_{op} wächst weiter in die Porenwasserräume, überbrückt die Kornzwischenräume und bildet ein zunehmend dichtes C-S-H-Geflecht. Die Auflösung bzw. Umsetzung der silicatischen

Klinkerkörner schreitet voran. Poröses C-S-H_{ip} wird gebildet; Reaktionszonen von mehreren 100 nm sind deutlich erkennbar (Abb. 142e/f, Abb. 143, Abb. 144). Diese Vorgänge bewirken zunächst die Erstarrung des Systems, dann die Entwicklung von mechanischer Stabilität und Festigkeit.

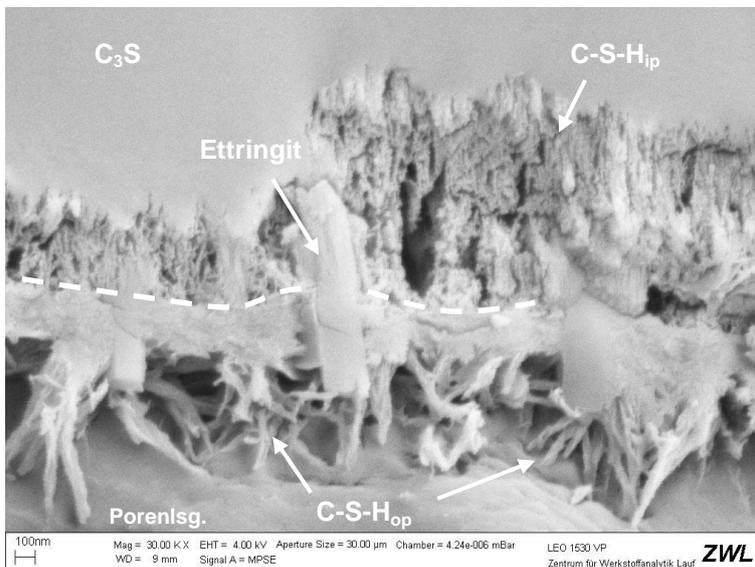


Abb. 143: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-C-1; 24 h, 30.000x. Reaktionszone eines silicatischen Klinkerkornes im Querschnitt. EDX-Analyse des Klinkerkorns [At-%]: C = 6,2; O = 51,0; Mg = 0,5; Al = 0,6; Si = 11,0; Ca = 30,8 (Anhang Kap. 8.6).

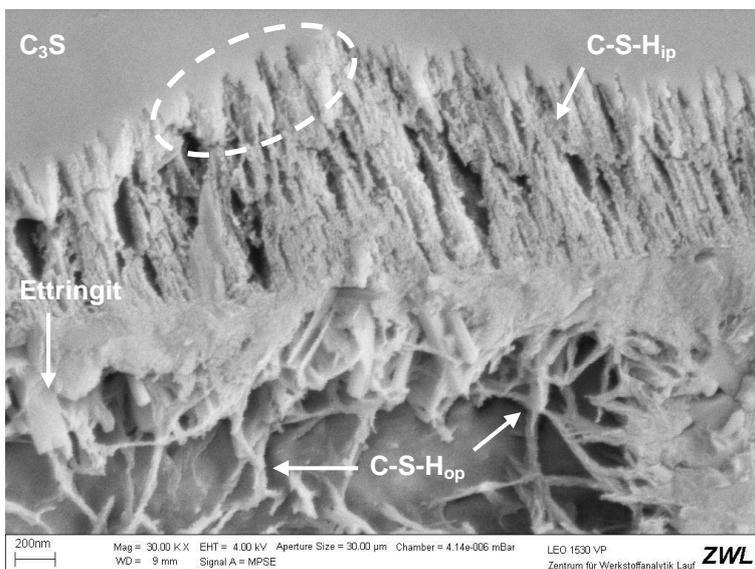


Abb. 144: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-C-1; 24 h, 30.000x. Reaktionszone eines silicatischen Klinkerkornes im Querschnitt. EDX-Analyse des Klinkerkorns [At-%]: C = 6,3; O = 49,1; Mg = 0,5; Al = 0,6; Si = 11,3; Ca = 32,2 (Anhang Kap. 8.6).

Die Detailaufnahmen von Korrosionszonen nach 24 h in Abb. 143 und Abb. 144 visualisieren die Vorgänge an C₃S-Oberflächen. Im Bereich der ehemaligen Kornoberfläche (Strichlinie in Abb. 143) bildet sich eine optisch dicht wirkende Schicht aus Hydratationsprodukten, die ca. 100 nm bis 300 nm dick ist und stellenweise auch Ettringitkristalle enthält. Ausgehend von dieser Schicht wächst faserartiges C-S-H_{op} in die Porenlösung. In das Korninnere dringt die Reaktionszone ungleichmäßig vor. Es entsteht eine poröse Struktur, die durch die inkongruente Auflösung des C₃S und die Umwandlung in C-S-H_{ip} erklärt werden kann. Die Auflösung des C₃S verläuft

nicht gleichmäßig, sondern scheint JUILLAND et al. (2010) entsprechend, bevorzugt an Versetzungsebenen und Kristalldefekten voranzuschreiten (siehe markierter Bereich Abb. 144).

Nach 1 min Hydratationszeit sind keine Reaktionsprodukte auf silicatischen Klinkerkörnern nachweisbar. Dies schließt jedoch die Existenz von sehr dünnen (wenige nm), amorphen oder gelartigen Reaktionsprodukten bzw. hydrolysierten Calciumsilicatschichten nicht aus. Die Elektronenmikroskopie und die zugehörigen Präparationstechniken stoßen hier u. U. an ihre Grenzen.

C-S-H_m ist nach 2 h nachweisbar. Es zeigt ein laterales Wachstum auf Kornoberflächen und bildet stellenweise vollständige Hüllen um Klinkerkörner. Ähnliche Beobachtungen werden von GALLUCCI et al. (2010) nach 4 h bis 6 h Reaktionszeit gemacht.

Andere Körner zeigen nach 2 h bzw. 5 h dagegen nur einen schwachen Bewuchs und lassen erste Korrosionserscheinungen an der Oberfläche erkennen. JUILLAND et al. (2010) beschreiben die Auflösung von C₃S mit Hilfe von Kristalldefekten und Lösungsübersättigung. Sie beobachten ebenfalls Auflösungserscheinungen auf silicatischen Oberflächen zu frühen Hydratationszeiten und bezeichnen diese als "**etch pits**". Ihre Schlussfolgerung lautet, dass der Nachweis solcher Korrosionspunkte die Existenz einer gelartigen Hydrathülle zu frühen Hydratationszeiten ausschließt. Von MAKAR (2007) werden REM-Aufnahmen mit vergleichbaren Korrosionserscheinungen gezeigt.

BELLMANN et al. (2010) postulieren dagegen eine Zwischenphase aus hydratisierten Silicat-Monomeren ("**intermediate phase**") auf C₃S-Oberflächen, welche die C₃S-Reaktion kontrolliert und für die Induktionsphase bei der PZ-Hydratation verantwortlich ist. Die heterogene Keimbildung von C-S-H-Phasen findet bei diesem Modell auf der Zwischenphase statt.

Die vorliegenden Kryo-REM Aufnahmen lassen keine eindeutige Aussage hinsichtlich der C-S-H-Keimbildung zu. Es sind Indizien sowohl für eine direkte Keimbildung auf silicatischen Klinkerkornoberflächen als auch für die Existenz einer Zwischenphase vorhanden. Die beobachteten Korrosionserscheinungen können sowohl direkt auf Klinkeroberflächen als auch auf einer evtl. vorhandenen Zwischenphase entstehen und schließen die Existenz einer solchen nicht aus.

Zusätzlich wird eine C-S-H-Bildung auf Hydratationsprodukten (Gips, Ettringit, hydratisierter Freikalk) detektiert (Abb. 78, Abb. 134b). Die Zusammensetzung der C-S-H_m-Phase ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig zu beschreiben. Es kann sich z.B. um gelartige C-S-H-Precursor, C-S-H + CH, C-A-S-H oder um Agglomerate/Ansammlungen von C-S-H-Keimen handeln.

Zwischen 5 h und 24 h entstehen Korrosionszonen, die in das Korninnere vordringen (Abb. 142c/e). Je nach Kornart und -feinheit liegen bereits vollständig hydratisierte Körner vor. "**Hadley grains**" (Hydrathüllen ohne Hydratationsprodukte und Klinkerreste im Inneren), die durch die Auflösung von Klinkerkörner unter einer dichten Hydratschicht entstehen (HADLEY et al. 2000, Kjellsen & Lagerblad 2007) können nicht detektiert werden. Alle bis zu einer Reaktionszeit von 24 h beobachteten Hydrathüllen um potentielle ehemalige Klinkerkörner zeigen eine Füllung mit unterschiedlich porösen Strukturen, die als C-S-H_{ip} interpretiert werden (z.B. Abb. 89f, Abb. 142f).

Hohlräume zwischen den Hydrathüllen bzw. C-S-H_{op} und den Reaktionsfronten an Klinkerkörnern werden als "**hollow shells**" bezeichnet (GALLUCCI et al. 2006, HADLEY

et al. 2000, Kjellsen & Lagerblad 2007, SCRIVENER 1984). Tatsächliche Hohlräume sind bei den Kryo-REM Untersuchungen nur vereinzelt zu erkennen. In der Regel ist der Raum zwischen dichter Hydrathülle und Reaktionsfront mit unterschiedlich fein strukturiertem, porösem C-S-H_{ip} gefüllt (z.B. Abb. 92h, Abb. 108f, Abb. 143, Abb. 144). Vergleichbare Beobachtungen bezüglich "Hadley grains" und "hollow shells" werden von GALLUCCI et al. (2010) beschrieben.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass C-S-H-Phasen sehr empfindlich gegenüber Hochvakuum sind. Bei Untersuchungen unter "normalen" REM-Bedingungen (Raumtemperatur, 10^{-5} mbar bis 10^{-8} mbar) ist mit einer starken Deformation der C-S-H-Phasen zu rechnen (FYLAKE 2004, FYLAKE et al. 2006a/b). Speziell sehr feine und poröse Strukturen, wie sie zu frühen Hydratationszeiten auftreten, können hierbei zerstört werden. Abhilfe schaffen spezielle Mikroskopie- und Präparations-techniken wie z.B. Fixierung durch Imprägnieren, ESEM oder Kryo-Präparation. Zusätzlich sind bei der REM niedrige Beschleunigungsspannungen (< 10 kV) nötig um sehr feine Strukturen mit geringer mittlerer Ordnungszahl erkennen zu können. Bezogen auf die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Techniken entziehen sich die C-S-H-Phasen durch ihre geringe Größe und die direkte Umgebung mit anderen Hydratationsprodukten oder Klinkerphasen einer aussagekräftigen EDX-Analyse. Der Wechselwirkungsquerschnitt des Elektronenstrahls bei zweckmäßiger Anregungsspannung (ca. 10 kV) ist stets größer als der zu analysierende Probenbereich.

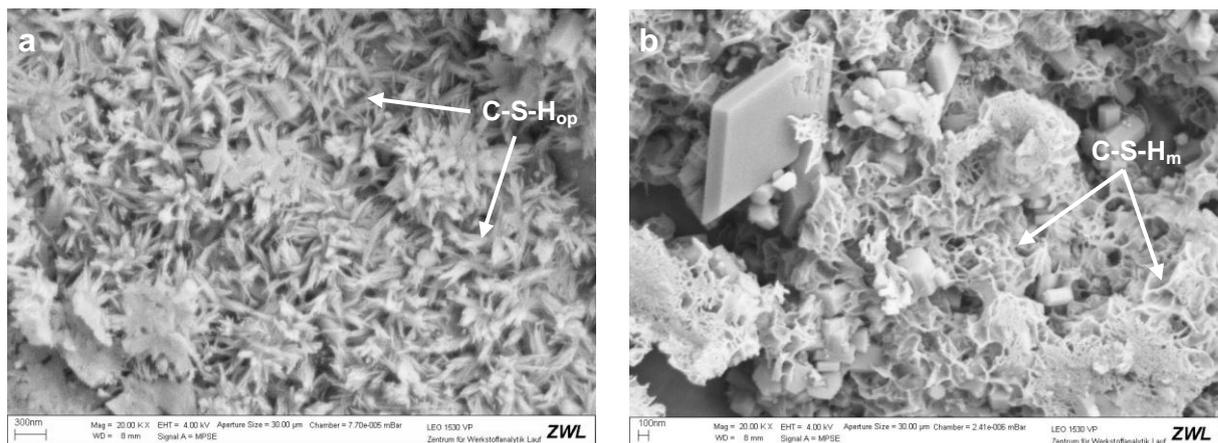


Abb. 145: Unterschiedliche C-S-H-Morphologie von a) PZ4-A-2 (CEM I 42,5 R, Weißzement) mit kurzer Induktionsperiode und b) PZ3-C-2 (CEM I 32,5 R) mit langer Induktionsperiode nach 5 h; 20.000x.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass drei unterschiedliche C-S-H-Morphologien zu erkennen sind. Etwa mit Beginn der Beschleunigungsperiode entsteht C-S-H_m auf Klinkerkörnern und auf Hydratationsprodukten. Im Verlauf der Beschleunigungsperiode bildet C-S-H_m (oder auch C-S-H_{op}) dichte Hydrathüllen um Klinkerkörner. Diese C-S-H-Hüllen, die stellenweise Ettringitkristalle einschließen, bilden eine Diffusionsbarriere, die wahrscheinlich für die Verlangsamung der Reaktion und den Übergang in die Abklingperiode verantwortlich ist. Ausgehend von den Hydrathüllen wächst C-S-H_{op} in den Poren(wasser)raum und eine Reaktionszone dringt unter Bildung von porösem, feinmaschigem C-S-H_{ip} ins Korninnere vor. Bemerkenswert ist, dass Zemente mit kurzer Induktionsperiode und starkem Wärmefluss zu Beginn der Beschleunigungsperiode scheinbar geringe Mengen an C-S-H_m bilden und deren Diffusionsbarriere hauptsächlich durch die Bildung von C-S-H_{op} aufgebaut wird. Durch das faserartige, stärker in die Porenlösung gerichtete Wachstum bleiben die Klinkerkornoberflächen länger frei und die C₃S-Reaktion verläuft ver-

gleichsweise schnell. Mehr C-S-H_{op} zu früheren Reaktionszeiten sollte auch zur früheren Ausbildung von makroskopischer Festigkeit führen.

Im Gegenzug ist bei Zementen mit langer Induktionsperiode vermehrt C-S-H_m mit lateraler Ausbreitung zu beobachten (Abb. 145).

5.2.6 Korrelation der Hydratationsuntersuchungen

Um die Korrelation zwischen Wärmeflusskalorimetrie, in-situ XRD und Kryo-REM darzustellen, werden die Ergebnisse von drei Zementen mit sehr unterschiedlichem Hydratationsverhalten gegenübergestellt: PZ5-E-4 (CEM I 52,5 R), PZ4-C-3c (CEM I 42,5 R) und HZ3-C-9 (CEM III/B 32,5 N-LH/HS).

Die sprunghafte Ettringitentwicklung sofort nach dem Anmischen der Zementleime mit einer starken Abschwächung oder Stagnation im Anschluss wurde bereits ausführlich beschrieben (Kap. 5.2.2, Kap. 5.2.3). Für die starke Wärmeentwicklung zum Reaktionsbeginn ist neben der freiwerdenden Benetzungswärme und präparativen Einflüssen zum größten Teil die schnelle C₃A-Reaktion verantwortlich (erste Stufe der Ettringitbildung). Die spontane Ettringitbildung wird durch Kryo-REM Aufnahmen belegt. Bis zum Ende der Induktionsperiode ist diffraktometrisch und elektronenmikroskopisch meist nur eine schwache weitere Ettringitbildung zu verzeichnen.

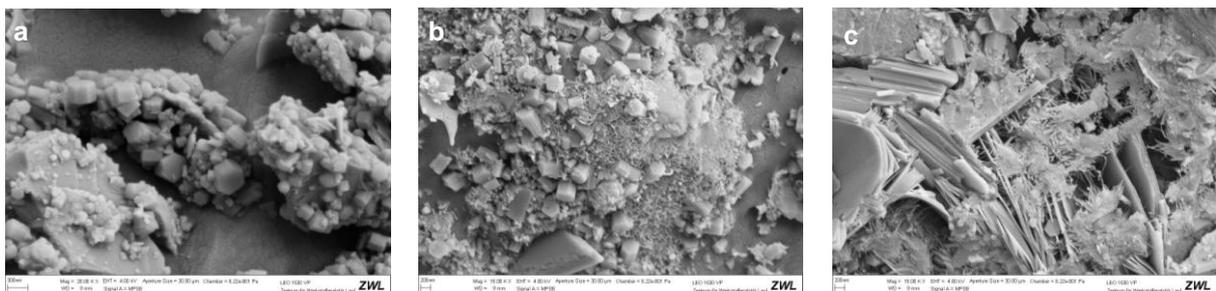
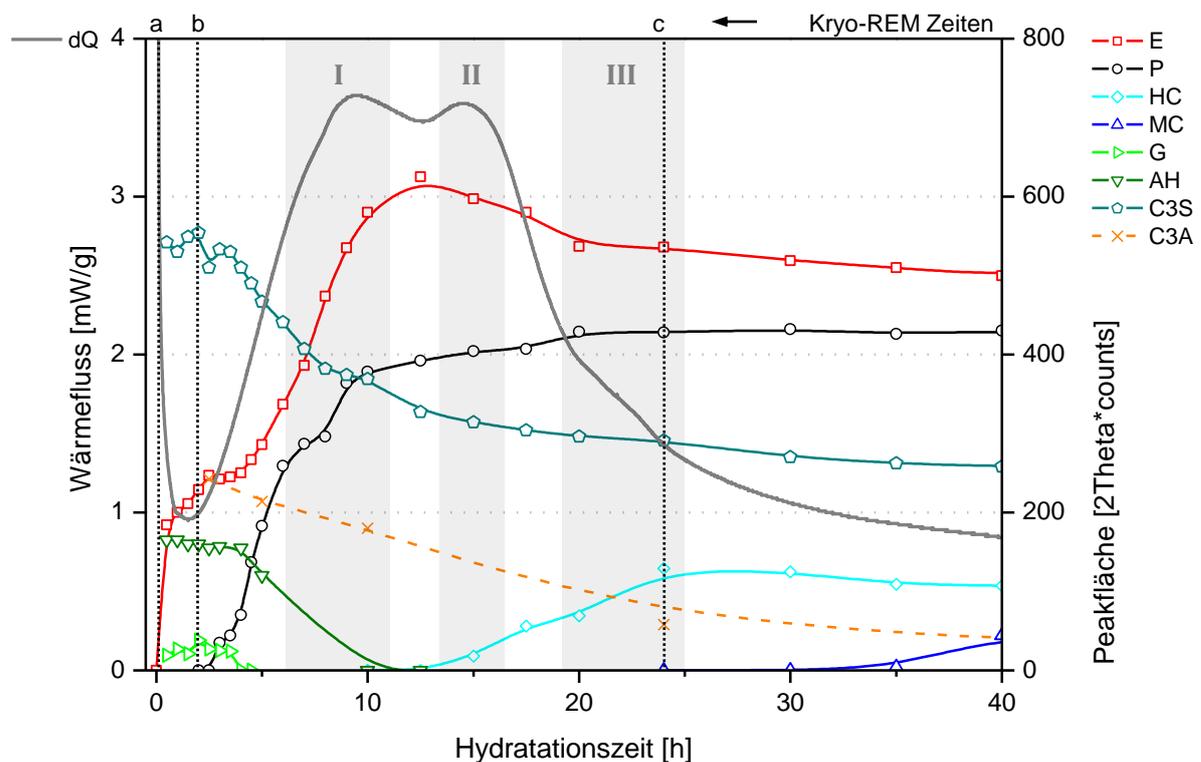


Abb. 146: Oben: Hydratationskinetik von PZ5-E-4; Überlagerung von in-situ XRD und Wärmefluss. Unten: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-E-4 zu den gekennzeichneten Reaktionszeiten. a) 1 min, 20.000x; b) 2 h, 15.000x; c) 24 h, 15.000x.

Das erste Maximum (Bereich I) des Kalorigramms von **PZ5-E-4** (Abb. 146) korreliert sowohl mit dem Aufbau von Portlandit als auch mit der zweiten Stufe der Ettringitbildung. Bei ca. 7 h ist eine leichte Schulter zu erkennen, die ebenfalls eine Überlagerung von zwei Reaktionen andeutet. Der Anhydritabbau korreliert ebenso sehr gut mit der Ettringitbildung wie die C_3S -Auflösung mit der Portlanditbildung. Letztere dient als direkter Indikator für die C-S-H-Bildung nach Formel 1 bzw. Formel 5.

Zum Zeitpunkt von Maximum II kann diffraktometrisch das Einsetzen einer Monophasenbildung beobachtet werden. Zuvor ist die Auflösung des Anhydrits abgeschlossen. Die Portlanditbildung wie auch die C_3S -Auflösung bleiben in diesem Zeitraum weitgehend konstant. Die einsetzende Monophasenbildung zeigt jedoch sehr schwache Signalintensitäten und es wird angenommen, dass diese nicht allein für das ausgeprägte zweite Wärmeflussmaximum verantwortlich sein kann.

Die Schulter in Bereich III wird der in diesem Zeitraum stärkeren Monophasenbildung zugeschrieben. Der Ettringitabbau kann mit der Bildung von AFm- $CO_3^{2-}/OH/SO_4^{2-}$ Mischkristallen erklärt werden (siehe Kap. 5.2.4). Elektronenmikroskopisch sind nach 24 h große Mengen lamellarer Phasen (Portlandit / AFm) nachweisbar.

Die Maxima I und II im Wärmefluss können nicht eindeutig in silicatische und aluminatische Reaktionen unterteilt werden. Speziell die Ursache für Maximum II ist aufgrund der Daten nicht eindeutig klar.

Von HESSE (2009), HESSE et al. (2011) und JANSEN et al. (2010 & 2011) wird der zweite Peak während der Hauptreaktion als "sulphate depletion peak" bezeichnet. Begründet wird dieser durch die beschleunigte Auflösung des C_3A , die nach dem Aufbrauch von Anhydrit unter Bildung von Ettringit oder amorphen Al^{3+} - und SO_4^{2-} -haltigen Phasen beschleunigt wird.

Die Auflösung der diffraktometrisch detektierbaren Sulfatträger stimmt bei PZ5-E-4 mit diesem Modell überein. Eine Ettringitbildung oder Hinweise auf signifikante Mengen amorpher, Al^{3+} - und SO_4^{2-} -haltiger Phasen werden jedoch nicht beobachtet.

STEINERT (2008) stellt eine Kombination aus silicatischer und aluminatischer Reaktion als mögliche Ursache für das zweite Maximum (oder Schulter) der Hauptreaktion zur Diskussion, findet allerdings keine eindeutigen Belege dafür.

Die diffraktometrischen Daten von PZ5-E-4 geben über das zweite Maximum keinen eindeutigen Aufschluss. Neben einer verstärkten C_3A -Auflösung sollte auch die Reaktion (röntgen)amorpher Phasen in Betracht gezogen werden. Denkbar wäre z.B. ein "Weiterreagieren" eines C-S-H-Vorproduktes (evtl. C-S- H_m) zu C-S-H-Phasen. Eindeutige Belege hierfür bietet die Datenbasis jedoch nicht.

Das Kalorigramm von **PZ4-C-3c** (Abb. 147) zeigt einen für CEM I Zemente charakteristischen Kurvenverlauf. Die diffraktometrisch detektierte Ettringitbildung zum Reaktionsbeginn fällt hier schwächer aus. Trotzdem sind erhebliche Mengen an kurzprismatischem Ettringit in den Kryo-REM Aufnahmen zu erkennen.

Die Hauptreaktion kann sehr gut mit der Portlanditbildung und dem C_3S -Abbau korreliert werden. Ca. 1,5 h nach dem Ende der Induktionsperiode ist erstmalig Portlandit detektierbar. Elektronenmikroskopisch sind nach 2 h sekundär gebildeter Gips und erste C-S-H-Phasen (C-S- H_m) detektierbar. Nach 5 h, im Bereich des starken Anstiegs des Wärmeflusses, ist faserartiges C-S- H_{op} zu erkennen.

Zwischen 5 h und 30 h Reaktionszeit ist eine ausgedehnte zweite Stufe der Ettringitbildung zu beobachten, die sich mit der silicatischen Reaktion überlagert. Das Kalorigramm zeigt in Bereich I eine klar erkennbare Schulter, die der C_3A -Auflösung und der damit verbundenen Ettringitbildung zugeschrieben wird.

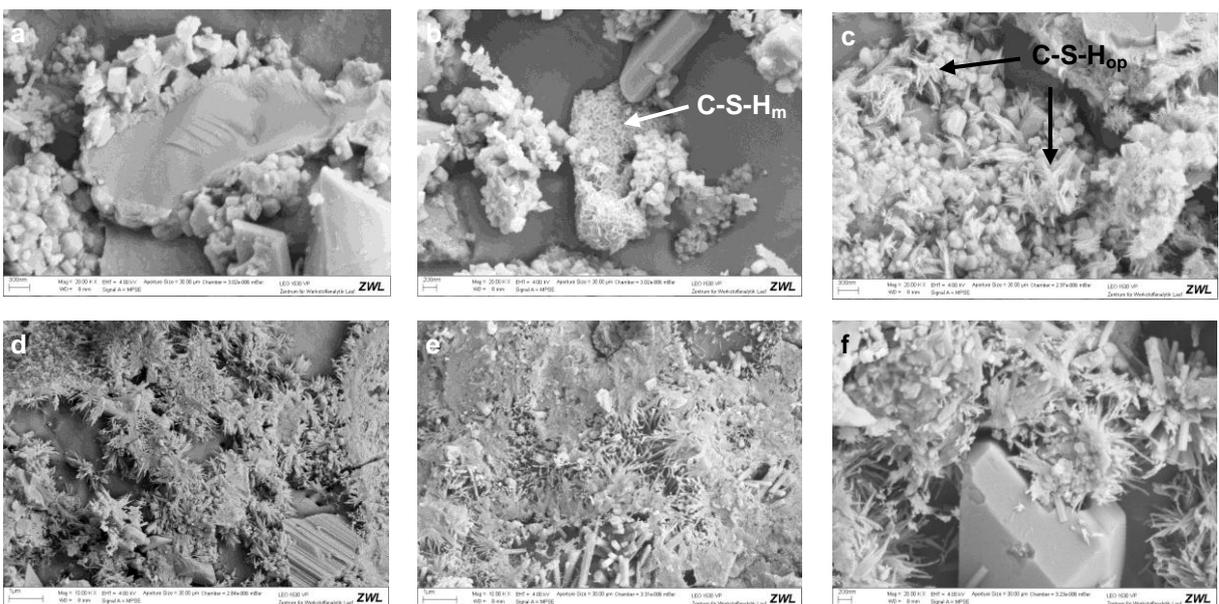
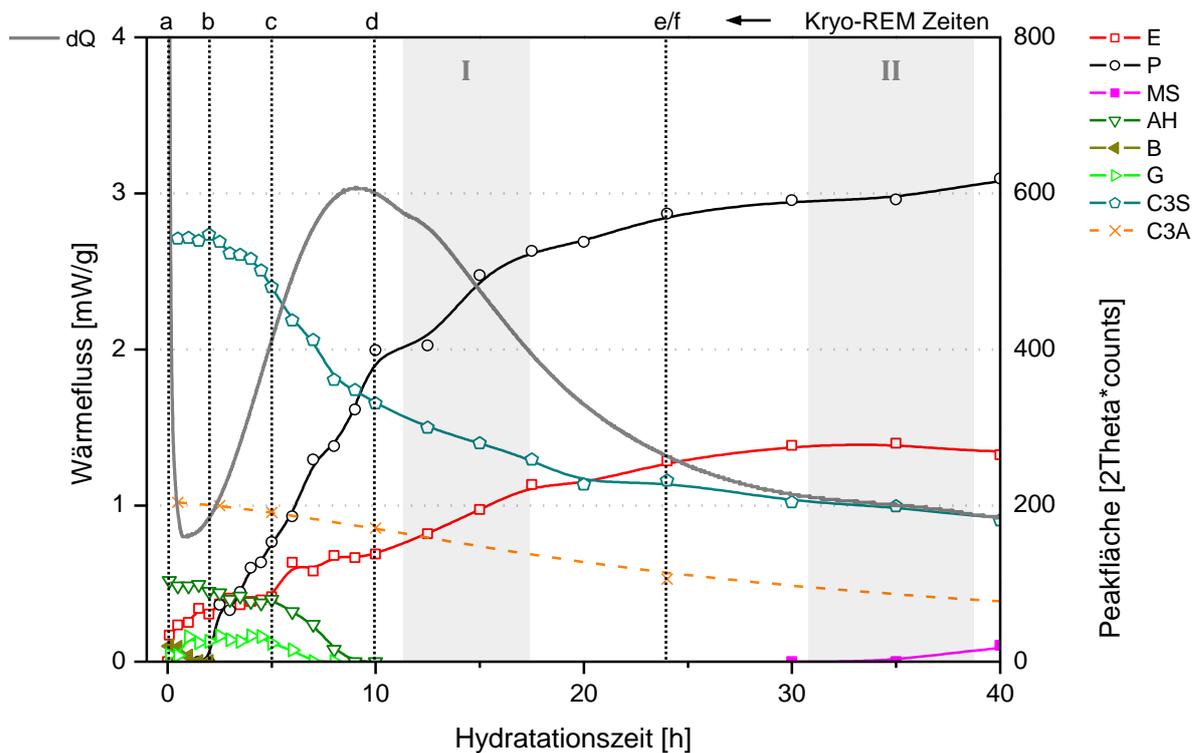


Abb. 147: Oben: Hydratationskinetik von PZ4-C-3c; Überlagerung von in-situ XRD und Wärmefluss. Unten: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-C-3c zu den gekennzeichneten Reaktionszeiten. a) 1 min, 20.000x; b) 2 h, 20.000x; c) 5 h, 20.000x; d) 10 h, 10.000x; e) 24 h, 10.000x; f) 24 h, 20.000x

Bemerkenswert ist, dass zu diesem Zeitpunkt laut in-situ XRD die Auflösung der Sulfatträger bereits abgeschlossen ist. Zwangsläufig stellt sich die Frage nach der SO_4^{2-} -Quelle für die beobachtete Ettringitbildung. Aufschluss geben die Kryo-REM Untersuchungen. Nach 10 h und auch nach 24 h sind morphologisch eindeutig "Gipskristalle" nachzuweisen (Abb. 147f). Kryo-REM und in-situ XRD liefern hier widersprüchliche Ergebnisse. Erklärungsmöglichkeiten sind:

- a) Die Gipsmenge reduziert sich und sinkt unter die Nachweisgrenze der in-situ XRD. Die Auflösung ist erst deutlich später abgeschlossen als die Diffraktogramme anzeigen.
- b) Der Gips wird durch den Auflösungsprozess röntgenamorph. Die "Kristalle" liefern kein Beugungssignal mehr, trotzdem steht weiterhin CaSO_4 zur Verfügung.

Diese Besonderheit ist auch an anderen Zementen zu beobachten (z.B. PZ5-C-4a/b, HZ3-C-9) und kann als signifikant und reproduzierbar angesehen werden. Es muss in Betracht gezogen werden, dass dem hydratisierenden System wesentlich länger CaSO_4 -Quellen zur Verfügung stehen als anhand diffraktometrischer Daten ersichtlich ist.

Die sehr schwache Schulter in Bereich II kann der einsetzenden Bildung von Monosulfat zugeordnet werden. Zwischen 50 h und 65 h existiert ein weiteres schwach ausgeprägtes Maximum (Abb. 74), das durch eine stärkere AFm-Bildung in diesem Zeitraum erklärt werden kann.

Nach 24 h sind erstmals Ettringitkristalle mit hohem L/D-Verhältnis nachweisbar (Abb. 147e/f). Wie unter Kap. 5.2.3 beschrieben, entsteht die langstänglige Morphologie erst während der zweiten Stufe der Ettringitbildung. Dagegen findet die signifikante Erhöhung der a_0 Gitterkonstante bei PZ4-C-3c (Abb. 76) im Bereich stagnierender Signalintensitäten statt (bis 5 h). Die nur sehr geringe Neubildung zwischen 1 h und 5 h deutet darauf hin, dass im Wesentlichen eine "Reifung" zum Sulfatettringit für die Veränderung der a_0 Gitterkonstante verantwortlich ist. In anfänglich gebildeten AFt-Mischkristallen wird OH^- und CO_3^{2-} durch SO_4^{2-} ersetzt.

Das Kalorigramm des Hochofenzement **HZ3-C-9** (Abb. 148) zeigt zwei Maxima. Der Kurvenverlauf lässt eine Überlagerung von mindestens drei Einzelreaktionen während der Haupthydratation zwischen 2 h und 60 h vermuten.

Der hohe Wärmefluss während der Startperiode geht auch hier mit einer deutlichen Ettringit- und Gipsbildung einher. Wie aufgrund der geringen C_3A -Menge des Zementes (hoher Hüttensandanteil) zu erwarten, fällt die spontane Ettringitbildung vergleichsweise schwach aus. In-situ XRD und Kryo-REM belegen dies übereinstimmend.

Der Anstieg des Wärmeflusses am Ende der Induktionsperiode korreliert mit der Portlanditbildung und dem C_3S -Abbau.

An mehreren Proben ist auch während der Induktionsperiode eine schwache Abnahme des C_3S -Signals detektierbar (z.B. HZ3-C-9, PZ3-C-2, PZ5-F-1), was auf eine sehr frühe silicatische Reaktion und die schnelle Bildung von silicatischen Hydratationsprodukten, wie von BELLMANN et al. (2010) beschrieben, hindeutet. Die Effekte sind jedoch teilweise sehr gering und nicht bei allen Zementen zu beobachten. Deshalb ist eine allgemeine Schlussfolgerung anhand der vorliegenden Daten nicht möglich.

Nach 5 h liefern in-situ XRD und Kryo-REM ein einheitliches Bild der Reaktionsvorgänge. Es sind vergleichsweise große Mengen an sekundär gebildetem Gips, geringe Mengen Ettringit und die voranschreitende C-S-H- bzw. Portlandit-Bildung erkennbar.

Auch bei HZ3-C-9 ist eine Überlagerung der silicatischen Reaktion mit einer zweiten Stufe der Ettringitbildung ab ca. 8 h zu beobachten. Speziell im Bereich I wird dieser

Effekt sichtbar. Die Portlanditbildung verläuft auf gleichmäßigem Niveau, die Ettringitbildung verstärkt sich dagegen. Die Schulter im Kalorigramm wird der aluminatischen Reaktion zugeschrieben. Ähnlich den Beobachtungen bei PZ4-C-3c (Abb. 147) ist diffraktometrisch bereits deutlich vor dem Ende der Ettringitbildung ein Aufbrauchen der Sulfatträger zu detektieren. Im Gegensatz dazu sind elektronenmikroskopisch nach 24 h noch Kristallformen zu erkennen, deren Tracht und Habitus klar auf Gips hindeuten (Abb. 148c).

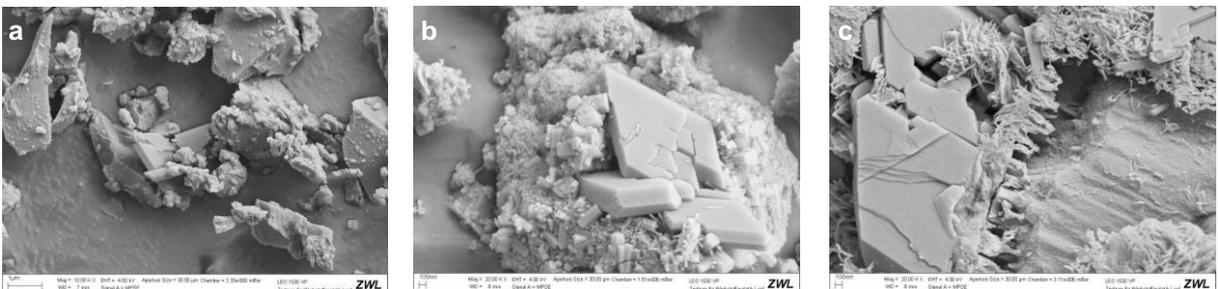
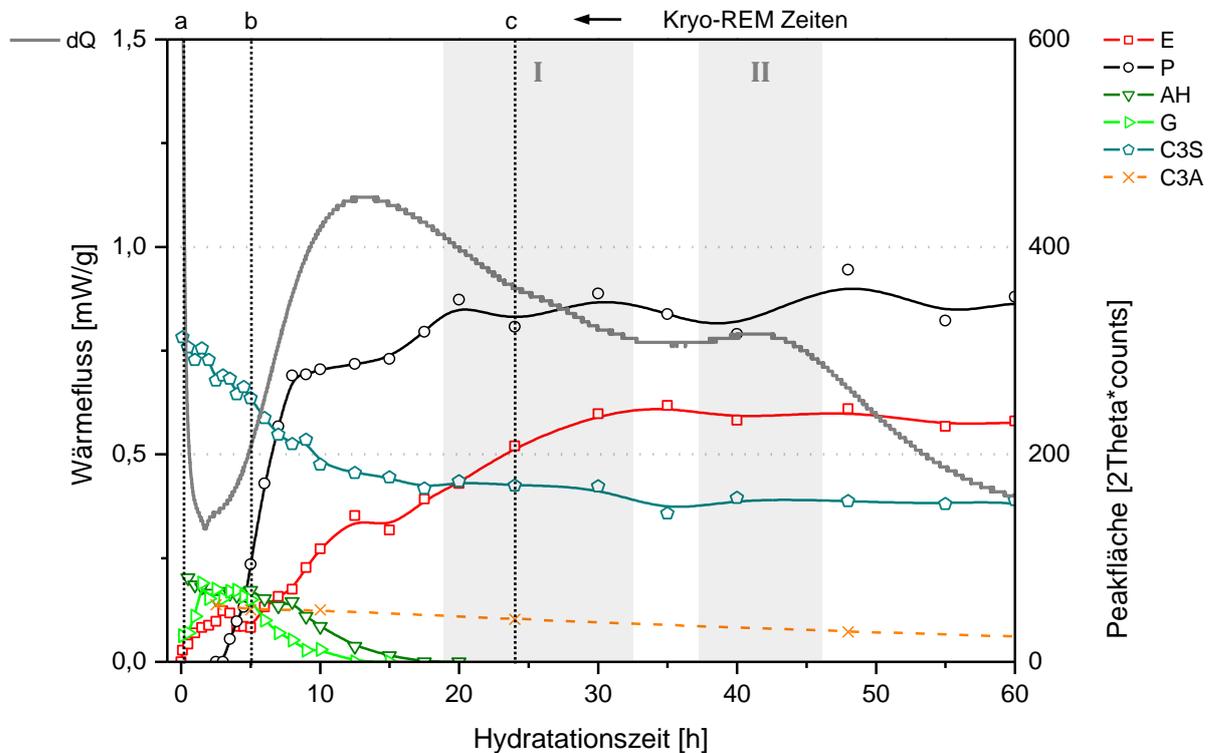


Abb. 148: Oben: Hydrationskinetik von HZ3-C-9; Überlagerung von in-situ XRD und Wärmefluss. Unten: Kryo-REM Aufnahmen von HZ3-C-9 zu den gekennzeichneten Reaktionszeiten. a) 1 min, 10.000x; b) 5 h, 20.000x; c) 24 h, 20.000x.

Das zweite Maximum im Bereich II kann mit keiner röntgenographischen Phasenentwicklung erklärt werden. Eine Bildung von AFm-Phasen wird nicht beobachtet. Der erhöhte Wärmefluss wird folglich einer Reaktion röntgenamorpher Phasen zugeschrieben. Eine Erklärungsmöglichkeit ist die verstärkte Umsetzung des Hüttensandes. Wie bei PZ5-E-4 kann aber auch ein Weiterreagieren oder eine Wandlung vorher gebildeter Hydrationsprodukte dafür verantwortlich sein. Hierfür kommen C-S-H_m oder C-S-H-Gele sowie von TIGGES (2010) und WASSING (2008a) beschriebene Silcathydrogele aus der Hüttensandreaktion in Frage.

Die Klärung dieser Vorgänge und die Zuordnung von Wärmeflussmaxima und Hydrationsvorgängen, speziell in Hüttensand haltigen Zementen, bedarf weiterer Forschungsarbeit und kann Thema nachfolgender Arbeiten sein.

Anzumerken bleibt, dass die C_3A -Signale der in-situ XRD Messungen aufgrund von Peaküberlagerungen und teilweise niedrigen Intensitäten weniger gut auswertbar waren als die Signale der anderen Phasen. Zur Auswertung der Phasenentwicklung wurden daher weniger Datenpunkte verwendet; die C_3A -Kurven (Strichlinie) besitzen daher geringere Auflösung (siehe Kap. 8.6).

5.2.7 Alterung von Portlandzementen

Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden an mehreren Proben nach ca. 2 Jahren Lagerungszeit erneut die Wärmeentwicklung und der Glühverlust bestimmt. In Tab. 32 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst. Die Kurvenverläufe der Kalorigramme sind im Ergebnisteil (Kap. 4.2) dargestellt.

Die Proben wurden, wie unter Kap. 3.1.3 beschrieben, gelagert. Gelegentlich mussten die Rückstellproben jedoch zur Materialentnahme geöffnet werden. Aufgrund dessen konnte in variierenden Zeitabständen Umgebungsluft und somit auch Luftfeuchte zutreten.

Tab. 32: Wärmemengen und Glühverluste von Zementen nach 1 Monat und nach 2 Jahren Lagerung.

Probe	Q_{3d} [J/g] 1 Monat	Q_{3d} [J/g] 2 Jahre	ΔQ_{3d} [%]	GV [%] 1 Monat	GV [%] 2 Jahre	Δ GV [%]
PZ3-A-1	248	208	-16,1	2,12	2,37	11,8
PZ4-A-2	276	262	-5,1	2,88	3,50	21,5
PZ4-C-3a	269	270	0,4	2,48	2,88	16,1
PZ4-E-2	316	300	-5,1	2,83	3,00	6,0
PZ5-C-4a	354	348	-1,7	1,68	1,82	8,3
PZ5-E-4	349	321	-8,0	2,74	2,96	8,0
PZ5-F-1	386	358	-7,3	0,91	1,02	12,1

Die Lagerung hat einen sehr unterschiedlichen Einfluss auf die Q_{3d} -Werte der verschiedenen Zemente. PZ4-C-3a zeigt unter Berücksichtigung der Messstreuung keine Veränderung nach 2 Jahren Lagerung. PZ3-A-1 setzt dagegen eine um ca. 16 % niedrigere Wärmemenge über 3 d frei. Bei den Kurvenverläufen ist ebenfalls ein stark unterschiedliches Verhalten zu beobachten. PZ5-C-4a weist nach der Lagerung einen fast identischen Kurvenverlauf auf (Abb. 87); PZ4-E-2 zeigt hingegen starke Abweichungen, speziell zwischen 15 h und 25 h Reaktionszeit (Abb. 79).

Die Zunahme der Glühverluste bei allen Proben deutet trotz der weitgehend trockenen und luftdichten Lagerung auf eine Aufnahme von H_2O und evtl. auch CO_2 durch den Luftzutritt bei der Probenentnahme hin.

Ein klarer Zusammenhang zwischen Erhöhung der Glühverluste und Abnahme der Q_{3d} -Werte scheint nicht zu existieren. Auch zwischen der Zusammensetzung der Sulfatträger, dem Freikalk-Gehalt sowie der Festigkeitsklasse der Zemente und den Veränderungen im Wärmefluss sind keine systematischen Zusammenhänge zu erkennen.

Auffällig ist dagegen, dass die Zemente mit den ausgeprägten Verlusten im Q_{3d} (Tab. 32, hervorgehoben) vergleichsweise hohe C_3A -Gehalte ($> 10\%$) aufweisen. Auf die kalorimetrischen Untersuchungen der Zemente des Herstellers "C" hat die Lagerung praktisch keinen Einfluss. PZ4-C-3a und PZ5-C-4a besitzen C_3A -Gehalte $< 8\%$.

Die Untersuchungen lassen keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Mechanismen hinter den Veränderungen der Wärmeflussdaten zu.

Da steigende Glühverluste zu verzeichnen sind, wird der abfallende Wärmefluss nach 2 Jahren mit dem Zutritt von Luftfeuchte erklärt. Scheinbar genügen geringe

Mengen in großen Zeitabständen, um die Entwicklung der Hydrationswärme signifikant zu beeinflussen. Der C_3A -Gehalt kann hierbei eine Rolle spielen.

Weiterführende Versuche mit sicherem Ausschluss von Luftzutritt bis zum Termin der Wiederholungsmessung und mit gleichzeitigen diffraktometrischen Analysen könnten hierzu weiterführende Informationen liefern.

5.3 Schlussfolgerungen für die PZ-Hydratation

Erste Hydratationsprodukte (Ettringit, Gips, Syngenit):

Die Bildung von Ettringit erfolgt direkt nach dem ersten Kontakt zwischen Klinkerphasen und Anmachwasser. Ein großer Teil der Kristalle bildet sich in einer topochemischen Reaktion direkt auf aluminatischen Kornoberflächen.

- ⇒ Der Bewuchs der aluminatischen Kornoberflächen mit Ettringit hat die Ausbildung einer Passivierungsschicht zur Folge und sorgt für die starke Verlangsamung der C_3A -Auflösung und damit für eine sehr geringe Al^{3+} -Verfügbarkeit in der Porenlösung. Die Passivierung muss nicht notwendigerweise durch eine "dichte" Schicht erfolgen. Die drastische Reduzierung der aluminatischen Klinkerkornoberflächen führt auch bei nicht vollständigem Bewuchs der Oberflächen zu einer starken Verlangsamung der aluminatischen Reaktion.
- ⇒ Dementsprechend wird bereits nach sehr kurzen Reaktionszeiten sekundär Gips gebildet, da in der Porenlösung aufgrund der niedrigen Al^{3+} -Konzentration nur eine eingeschränkte Ettringitbildung möglich ist.
- ⇒ Bei Zementen mit ausreichend hohen Mengen leicht löslichem K^+ (hoher Arcanit-Gehalt), ist in Übereinstimmung mit Berichten von MÖSER (2006, 2009 & 2010b) und STARK et al. (2003 & 2006) elektronenmikroskopisch eine Syngenitbildung zu beobachten.
- ⇒ Hinweise auf die Existenz eines über die Startperiode hinaus stabilen Calcium-Sulphoaluminat-Hydrat-Gels (LOPRESTI 2006) oder anderer amorpher Alhaltiger Hydratationsprodukte (HESSE et al. 2011, JANSEN et al. 2011) aus der aluminatischen Reaktion sind nicht vorhanden.

Stufenweise Ettringitbildung (Kinetik und Morphologie):

In Abhängigkeit von der Mahlfineinheit und dem C_3A -Gehalt der Zemente ist eine unterschiedlich stark ausgeprägte, aber in jedem Fall stufenweise voranschreitende Ettringitbildung zu beobachten. Es entstehen Ettringitkristalle mit sehr unterschiedlicher Morphologie und Größe.

- ⇒ Zunächst erfolgt die oben beschriebene spontane Ettringitbildung auf aluminatischen Oberflächen sowie in der Porenlösung. Hierbei werden ausschließlich kurzprismatische Ettringitkristalle mit einem $L/D \approx 0,5$ bis max. 5 gebildet. Die Größe variiert über einen weiten Bereich von ca. 10 nm bis 500 nm. Nach der Startperiode stagniert oder verlangsamt sich die Ettringitbildung. Während der Beschleunigungsperiode setzt eine weitere Ettringitbildung ein. Hierbei wird erstmalig langstänglicher Ettringit mit wesentlich größerem L/D -Verhältnis gebildet (> 10 bis > 100).
- ⇒ Demzufolge erscheint eine Unterteilung in eine erste und zweite Stufe der Ettringitbildung als sinnvoll. Vergleichbare Unterscheidungen werden von WEYER et al. (2005) ("1st/2nd-generation ettringite") und MERLINI et al. (2007) ("early/late ettringite") vorgenommen. Eine abgestufte Ettringitbildung wird ebenso bereits von LOCHER et al. (1976) beschrieben.

- ⇒ Die vermehrt langstänglige Morphologie der Ettringitkristalle nach 24 h Hydratationszeit wird den veränderten Bildungsbedingungen (z.B. pH-Wert, Ca^{2+} -, SO_4^{2-} -Konzentration) während der zweiten Stufe der Ettringitbildung zugeschrieben.

Anstieg der Ettringit a_0 -Gitterkonstante:

Zu Beginn der Hydratation liegt die a_0 -Gitterkonstante des Ettringits stets unter dem theoretischen Wert für reinen Sulfatettringit. In Übereinstimmung mit MERLINI et al. (2007), MUHAMAD et al. (1993), NEUBAUER et al. (2004a), PÖLLMANN (2006) und SCHMITT (2005) ist eine Annäherung der Werte an den Sulfatettringit über die Hydratationszeit zu beobachten.

- ⇒ Die niedrigen a_0 -Werte zu Reaktionsbeginn werden der Bildung von Mischkristallen des Systems Sulfat – Carbonat – Hydroxidettringit ($\text{AFt-SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$) zugeschrieben.
- ⇒ Der Anstieg der Gitterkonstante mit dem Reaktionsfortschritt kann durch den Ersatz von CO_3^{2-} und OH^- durch SO_4^{2-} in der Ettringitstruktur und somit einer "Reifung" zum Sulfatettringit erklärt werden.
- ⇒ Zusätzlich müssen verschiedene Hydratstufen des Ettringit in Betracht gezogen werden (PÖLLMANN 2006, PÖLLMANN et al. 1989).
- ⇒ Die Veränderungen der a_0 -Gitterkonstanten lassen sich nicht eindeutig mit anderen Reaktionsgeschehnissen, wie z.B. dem Ende der Induktionsperiode oder der zweiten Stufe der Ettringitbildung korrelieren. Denkbar ist jedoch, dass die strukturelle Veränderung der Ettringitkristalle Einfluss auf die Kinetik der aluminatischen Reaktion hat.

Bildung von Monosulfat, Mono- / Halbcarbonat und AFm- $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$:

In Abhängigkeit von der Zementchemie (Al_2O_3 -, SO_3 -, CO_2 -Gehalt) ergeben sich starke Unterschiede bezüglich des Zeitpunktes, der Menge und der Zusammensetzung an gebildeten AFm-Phasen während der frühen Hydratation.

- ⇒ Al_2O_3 - bzw. C_3A -arme Zemente zeigen keine Monophasenbildung bis 3 d Hydratationszeit.
- ⇒ In Übereinstimmung mit Untersuchungen von Kuzel (1996) und Meyer (1992) wird Monosulfat nur in Zementen mit geringem CO_2 -Gehalt gebildet (hier Calcit $\leq 0,6\%$).
- ⇒ Wie von LOTHENBACH et al. (2008), MATSCHEI (2007) & MATSCHEI et al. (2007a/b) beschrieben, kann ein starker Einfluss des Calcit-Gehaltes auf die Phasenentwicklung im hydratisierenden PZ-System festgestellt werden.
- ⇒ Mischkristalle des ternären Systems $\text{AFm-CO}_3^{2-}/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ sind aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit diffraktometrisch nur sehr schwer von Halbcarbonat zu unterscheiden (PÖLLMANN 2006b). Bei der Detektion von Halbcarbonat ist somit eine Bildung von Mischkristallen des ternären Systems $\text{AFm-CO}_3^{2-}/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ zu berücksichtigen.
- ⇒ Vor der Bildung von Monocarbonat ist stets die Bildung von Halbcarbonat bzw. $\text{AFm-CO}_3^{2-}/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ zu beobachten.

C-S-H-Keimbildung:

Direkt nach Anmachen sind weder Auflösungserscheinungen auf silicatischen Oberflächen noch die Bildung von C-S-H-Keimen oder einer Zwischenphase nachweisbar. Strukturen, die als erste C-S-H-Phasen oder -Keime interpretiert werden können, sowie erste Korrosionspunkte sind kurz vor oder mit Beginn der Beschleunigungsperiode nachweisbar (Kryo-REM Aufnahmen nach 2 h bzw. 5 h).

- ⇒ Die ersten Reaktionen auf den silicatischen Oberflächen ereignen sich im Größenordnungsbereich unter 5 nm und können mit der eingesetzten Kryo-REM Technik nicht aufgelöst werden bzw. werden von Präparationseffekten überlagert. Die Beobachtungen sind konsistent mit Erkenntnissen von STEMMERMANN et al. (2010), der eine wenige Nanometer tiefe Hydrolyse des Calciumsilicats als ersten Reaktionsschritt beschreibt.
- ⇒ Die Ergebnisse sind prinzipiell mit unterschiedlichen C-S-H-Keimbildungs- und Wachstumsmodellen in Einklang zu bringen: "Nucleation and growth" (BISHNOI & SCRIVENER 2009, GARRAULT et al. 2006, THOMAS et al. 2009 & 2011), "dissolution theory" (JUILLAND et al. 2009 & 2010) und "intermediate phase" (BELLMANN et al. 2009, DAMIDOT et al. 2009). Im Gegensatz zu JUILLAND et al. (2010) wird die Existenz von Korrosionspunkten ("etch pits") auf silicatischen Kornoberflächen jedoch nicht als Beweis für die Abwesenheit einer Zwischenphase angesehen.
- ⇒ Eine spontane Bildung von stabilen C-S-H-Keimen direkt nach Wasserkontakt, die ein Wachstum der Keime während der Induktionsphase zur Folge hätte, wird als unwahrscheinlich angesehen, da erst nach ca. 2 h C-S-H-Strukturen erkennbar sind.
- ⇒ Auf hydratisierten Freikalkpartikeln sowie stellenweise auf Ettringit und sekundär gebildetem Gips ist nach 2 h bzw. 5 h eine C-S-H-Bildung zu erkennen. MAKAR (2007) beobachtet ebenfalls eine C-S-H-Bildung auf Ettringit.

C-S-H-Morphologie:

Grundsätzlich sind C-S-H-Phasen mit drei unterschiedlichen Morphologien identifizierbar. Dementsprechend wurde zwischen "frühem/metastabilem C-S-H" (C-S-H_m), "outer product" (C-S-H_{op}) und "inner product" (C-S-H_{ip}) unterschieden.

- ⇒ C-S-H_m besitzt netzartige bis gelartige Struktur, zeigt stark laterales Wachstum auf Klinkerkörnern und teilweise auch auf Hydratationsprodukten. Klinkerkörner werden von C-S-H_m bewachsen und umschlossen (z.B. Abb. 142b).
- ⇒ C-S-H_{op} ist faserartig und wächst von Partikeloberflächen in Porenwasser-räume. Es überbrückt die Kornzwischenräume und sorgt für die Erstarrung des Systems. Wie von BISHNOI & SCRIVENER (2009) beschrieben, entsteht zunächst C-S-H_{op} mit geringer Dichte. Es bildet sich ein grobmaschiges Netzwerk mit relativ großen Porenräumen, das sich zu späteren Hydratationszeiten verdichtet (z.B. Abb. 77h, Abb. 123h).
- ⇒ C-S-H_{ip} entsteht zwischen den Reaktionszonen an den ursprünglichen Korn-rändern und den verbleibenden Klinkerkörnern. Mit Reaktionsfortschritt wird das Klinkerkorn zu feinmaschig vernetztem und nanoporösem C-S-H_{ip} umgesetzt (z.B. Abb. 143).

Kinetik und Reaktionszonen um silikatische Klinkerkörner:

Am Ende der Induktionsperiode ist zunächst die Bildung von C-S-H_m zu beobachten, Faserartiges C-S-H_{op} bildet sich bevorzugt auf C-S-H_m und erst zu späteren Hydratationszeiten (während der Beschleunigungsperiode). Nach 1 d liegen C-S-H-Phasen mit sehr unterschiedlicher Dichte vor. Um korrodierte oder bereits aufgelöste Klinkerpartikel existieren dichte C-S-H-Reaktionsränder (teilweise mit eingeschlossenem Ettringit, Abb. 143).

- ⇒ Die Reaktionsränder um die ursprünglichen Klinkerkörner bilden meist die dichtesten Bereiche in der C-S-H-Matrix. Eine Wirkung dieser Schichten als Diffusionsbarriere ist daher plausibel.
- ⇒ Die Kryo-REM Untersuchungen korrelieren sehr gut mit Betrachtungen zur C₃S-Hydratation von GARRAULT et al. (2006), die eine zeitlich versetzte Bildung von unterschiedlich dichten C-S-H-Phasen beschreiben. Hierbei bilden sich zunächst C-S-H-Schichten (höhere Dichte) um C₃S-Partikel und erst nach der vollständigen Belegung der Oberflächen setzt die diffusionskontrollierte Bildung von C-S-H mit geringerer Dichte ein. Auch die beobachteten Dicken der C-S-H-Schichten um silicatische Klinkerkörner entsprechen mit ca. 100 nm bis 500 nm (z.B. Abb. 143) den Berechnungen von GARRAULT et al. (2006).
- ⇒ Zemente mit schwacher C-S-H_m- und frühzeitig ausgeprägter C-S-H_{op}-Bildung zeigen eine kurze Induktionsperiode.
- ⇒ Die Bildung von "Hadley grains" und "hollow Shells" um Klinkerkörner, wie z.B. von HADLEY et al. (2000) und KJELSEN & LAGERBLAD (2007) beschrieben, kann nicht oder nur sehr vereinzelt beobachtet werden. Die Bereiche unter der äußersten Reaktionsschicht sind mit sehr offenporigem C-S-H_{ip} gefüllt, das sich erst zu späteren Hydratationszeiten verdichtet. Die Ergebnisse bestätigen Beobachtungen von GALLUCCI et al. (2010).

Interpretation der Wärmeflusskurven und Korrelation der Ergebnisse:

Über weite Bereiche sind die Wärmeflusskurven von Portlandzementen mit Hilfe der in-situ XRD beschreibbar. Eine allgemein gültige Zuordnung von Reaktionsvorgängen und Phasenneubildungen zu Wärmeflussmaxima ist nach Betrachtung zahlreicher Systeme jedoch nicht möglich.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die zweite Stufe der Ettringitbildung im PZ-System mit Beginn oder während der Beschleunigungsperiode einsetzt und sich stark mit der silicatischen Reaktion überlagert.

- ⇒ Das zweite Wärmeflussmaximum bzw. die Schulter nach der Hauptreaktion kann, wie von BULLARD et al. (2010), HESSE (2009) & HESSE et al. (2011) beschrieben, oftmals einer zweiten Ettringitbildung bzw. C₃A-Auflösung zugeordnet werden.
Im Gegensatz dazu konnte allerdings auch gezeigt werden, dass es sich, speziell bei sehr reaktiven Zementen, um eine AFm-Bildung einhergehend mit einer C₃A-Auflösung handeln kann (z.B. PZ4-A-2, PZ5-C-4a).
- ⇒ Auf Basis der in-situ XRD Daten korreliert der Abbau der Sulfatträger teilweise sehr schlecht mit der weiteren AFt-Bildung. Nach der Gips- und Anhydrit-Auflösung ist weiterhin eine Ettringitbildung zu verzeichnen. Anhand der Kryo-REM Aufnahmen ist jedoch meist nach 24 h Hydratation noch Gips im Gefüge nachweisbar. Es muss davon ausgegangen werden, dass deutlich nach der diffraktometrisch beobachteten "Auflösung" noch Sulfatträger für die weitere Ettringitbildung zur Verfügung stehen.

-
- ⇒ Übereinstimmend mit BULLARD et al. (2010), HESSE (2009), HESSE et al. (2011) & JANSEN et al. (2011) wird der schwache Peak (Schulter) in der Abklingperiode einer AFm-Bildung zugeschrieben.
 - ⇒ Die durch den mehrfach zu beobachtenden Ettringitabbau frei werdenden SO_4^{2-} -Ionen werden durch den Einbau in Monosulfat, AFm- $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ und evtl. C-S-H gebunden.
 - ⇒ Portlandkompositzemente und Hochofenzemente aber auch Portlandzemente zeigen teilweise Wärmeflussereignisse, die nicht mit kristallinen Phasenveränderungen korrelierbar sind. Folglich müssen Reaktionen röntgenamorpher Zementbestandteile (z.B. Hüttensand) oder ein Weiterreagieren von amorphen Zwischenprodukten (z.B. C-S-H_m, Silicathydrogele) berücksichtigt werden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Kryo-Rasterelektronenmikroskopie, die in-situ Röntgendiffraktometrie und die isotherme Wärmeflusskalorimetrie zur Untersuchung der frühen Zementhydratation von 1 min bis 3 d Reaktionszeit erfolgreich eingesetzt. Gerade die Kombination und Korrelation der Untersuchungsmethoden liefert neue Erkenntnisse und bietet eine sehr gute Datenbasis zur Beschreibung der Hydratationsvorgänge in Portland-, Portlandkomposit- und Hochofenzementen. Um allgemein gültige und repräsentative Aussagen treffen zu können wurden 20 Normzemente verschiedener Hersteller, Zementsorten und Festigkeitsklassen mit unterschiedlicher Feinheit und chemisch-mineralogischer Zusammensetzung untersucht.

6.1 Untersuchungsmethoden

Es wurden umfangreiche und grundlegende Kenntnisse zur Kryo-Präparationstechnik und deren Anwendung zur Untersuchung hydraulischer Bindemittel zusammengetragen. Unter Einsatz des "Plunge freezing" ist es gelungen, eine optimierte Kryo-Präparationstechnik zu entwickeln, die eine hochauflösende, in hohem Maße reproduzierbare und effektive elektronenmikroskopische Analyse von zementären Systemen ermöglicht. Die Technik ist geeignet um die Vorgänge bei der Hydratation von Portlandzementen über einen weiten Vergrößerungsbereich von ca. 200 μm bis < 50 nm abzubilden. Erstmals wurde die Kryo-REM in diesem Umfang zur Untersuchung der Zementhydratation eingesetzt.

Kap. 3.3.4 gibt eine Zusammenfassung von wichtigen Grundlagen sowie eine detaillierte Darstellung der technischen Parameter und der Vorgehensweise. Die Vor- und Nachteile der Kryo-REM im Vergleich zu anderen Techniken werden in Kap. 5.1.4 diskutiert.

Da die Interpretation von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, sofern keine automatisierte Bildauswertung erfolgt, immer dem subjektiven Eindruck des Betrachters oder Bedieners unterworfen ist, wurde großer Wert auf die Auswahl möglichst repräsentativer Probenbereiche und auf eine große Anzahl an Aufnahmen gelegt. Insgesamt wurden über 1.600 Kryo-REM-Bilder aufgenommen und in die Interpretation einbezogen (siehe Anhang 8.7).

Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zur Kryo-Präparationstechnik wurden teilweise bereits an anderer Stelle eingesetzt und veröffentlicht: FYLAK et al (2006a/b), HÜBSCH et al. (2005) und PÖLLMANN et al. (2007, 2008 & 2009).

Für die röntgenographischen in-situ Untersuchungen der Hydratationsvorgänge kam eine dafür geeignete Präparationstechnik mit speziellen Probenträgern für pastöse und luftempfindliche Proben zum Einsatz (Kap. 3.3.2.1). Ein entscheidender Vorteil der Technik ist, dass der gesamte Hydratationsvorgang von 5 min bis 3 d an einem Präparat verfolgt werden kann, da kein Abstoppen der Reaktion sowie kein Trocknen oder Mörsern der Probe notwendig ist. Eine weitgehend röntgentransparente Folie deckt hierbei die Probe ab und schützt den Zementleim vor Austrocknung und Carbonatisierung.

In Vorversuchen wurde neben der herkömmlichen Reflexions-Geometrie (Bragg-Brentano) erstmals eine neue Transmissions-Geometrie für Labordiffraktometer für diese Zwecke getestet. Die Vor- und Nachteile der Messaufbauten werden in Kap. 5.1.3 diskutiert. Aufgrund des größeren untersuchten Probenvolumens und der besseren Reproduzierbarkeit der Reflexions-Geometrie wurde diese für die Haupt-

versuche eingesetzt. Die Auswertung der Phasenentwicklung anhand der Peakflächen der intensivsten Reflexe der kristallinen Phasen erwies sich als zweckmäßig. Die Auswertung erlaubt keine Quantifizierung des Phasenbestandes; relative vergleichende Aussagen sind jedoch möglich.

Anhand der vorliegenden Messdaten wurden die Einsatzmöglichkeiten einer Cluster-Analyse zur Auswertung und Gruppierung von Pulverdiffraktogrammen und in-situ Hydratationsmessungen untersucht (Kap. 3.3.2.4, Kap. 5.1.2).

Zusätzlich wurde in Vorversuchen die Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS) zur Untersuchung von frühen Hydratationsvorgängen eingesetzt (Kap. 3.3.3).

Die Freisetzung der Hydratationswärme wurde mittels isothermer Messung an einem Wärmeflusskalorimeter nach KUZEL (1984) und PÖLLMANN (1991) bestimmt. Anhand der Kalorigramme erfolgt die Einteilung der Reaktionsvorgänge in Start-, Induktions-, Beschleunigungs- und Abklingperiode (Kap. 2.4.3).

Es konnte gezeigt werden, dass die Präparationsmethode signifikante Auswirkungen auf den Kurvenverlauf und die freigesetzte Wärmemenge haben kann. Die Einflussgrößen sowie Vor- und Nachteile der *Einspritz-Methode* und dem *Externen Anmischen* werden in Kap. 5.1.1 diskutiert. Entscheidende Faktoren sind hierbei der w/z-Wert, die Homogenisierung, der Startzeitpunkt der Messung und der Wärmeeintrag durch die Präparation. In der Regel zeigt die *Einspritz-Methode* ein späteres Einsetzen der Beschleunigungsperiode und einen niedrigeren Q_{3d} -Wert. Der Wärmeeintrag durch die Präparation und die Reproduzierbarkeit wurden ebenfalls untersucht (Kap. 3.3.1).

In Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und Feinheit zeigen die untersuchten Zemente sehr große Unterschiede bezüglich des Kurvenverlaufs und der über 3 d Reaktionszeit freigesetzten Wärmemenge (Q_{3d}).

Durch die Kombination mit den diffraktometrischen und elektronenmikroskopischen Ergebnissen konnten die Wärmeflussmaxima mit der Phasen- und Gefügeentwicklung korreliert werden. Die Daten zeigen auch, dass nicht in jedem Fall eine klare Zuordnung der Maxima zu diffraktometrisch bestimmten Phasenentwicklungen möglich ist. Eine differenzierte Betrachtung der verschiedenen Zemente ist notwendig.

6.2 Hydratationsuntersuchungen

Die Ergebnisse aus den Hydratationsuntersuchungen wurden in Kap. 5.2 / 5.3 diskutiert. In Anlehnung an Grafiken von Locher et al. (1976, 1980), und SCRIVENER (1984) werden die Erkenntnisse über die Phasen- und Gefügeentwicklung während der ersten 24 h Hydratationszeit in Abb. 149 schematisch skizziert und beschrieben.

- 1) $t = 0$ Unhydratisierte Probe vor Wasserkontakt; C_3S , C_3A und Sulfatträger (Gips, Bassanit, Anhydrit) liegen nebeneinander vor.
- 2) $t < 10$ s Sofort nach Wasserkontakt bildet sich eine Reaktionsschicht mit kurzprismatischen Ettringitkristallen auf aluminatischen Kornoberflächen; SO_4^{2-} geht in Lösung.
- 3) $t = 1$ min Die weitere C_3A -Auflösung wird durch die Ettringitschicht blockiert; in der Porenlösung bilden sich Gipskristalle.
- 4) $t = 2-3$ h Auf silicatischen Oberflächen sind erste C-S-H-Phasen oder -Gele ($C-S-H_m$) detektierbar; die Auflösung von Anhydrit und Gips setzt ein; die Menge an Ettringit verändert sich bis zu diesem Zeitpunkt unwesentlich; diffraktometrisch ist eine Veränderung der Gitterkonstante zu beobachten.

- 5) $t = 10\text{ h}$ C-S-H_{op} wächst von Kornoberflächen in die Porenlösung; C-S-H_{ip} und Portlandit sind nachweisbar; die Auflösung der Sulfatträger und des C₃A beschleunigt sich; die zweite Stufe der Ettringitbildung setzt ein; erstmals sind Ettringitkristalle mit L/D-Verhältnis $\gg 10$ zu detektieren.
- 6) $t = 1\text{ d}$ Das Gefüge verdichtet sich stark und wird dominiert von der C-S-H-Bildung; silicatische Körner zeigen starke Korrosionsränder; zunehmende Mengen C-S-H_{op}, C-S-H_{ip} und Portlandit sind erkennbar; die C₃A-Auflösung schreitet voran und zunehmende Mengen an langstäbligem Ettringit sind detektierbar; in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung und Feinheit wird eine AFm-Bildung beobachtet.

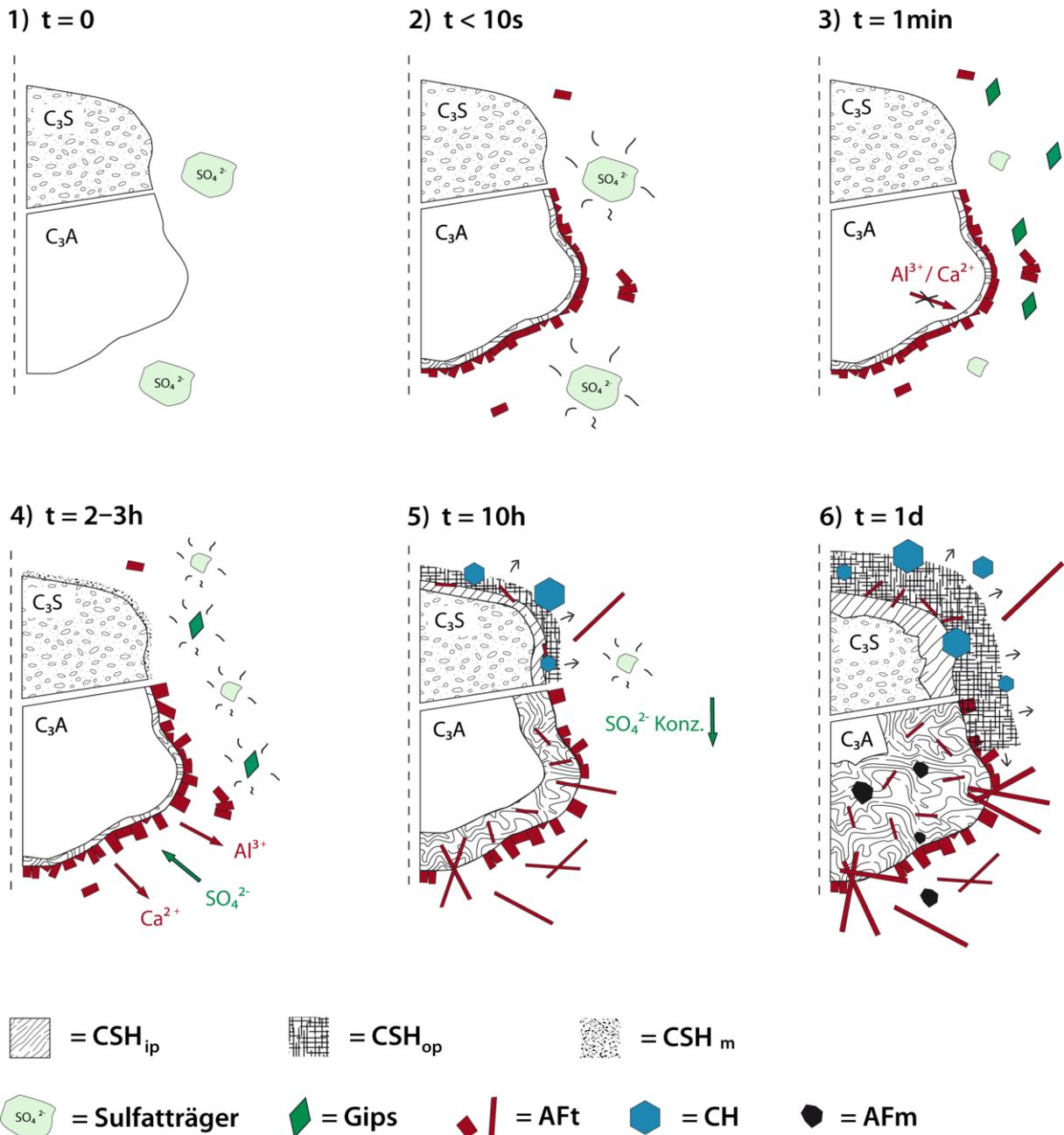


Abb. 149: Schematische Darstellung der frühen Hydratation von Portlandzement.

6.2.1 Aluminatische Reaktion

Unmittelbar nach Wasserkontakt sind Ettringitkristalle im Gefüge aller untersuchten Zemente nachweisbar. Die Ergebnisse der in-situ XRD bestätigen dies. Diese **erste Stufe der Ettringitbildung** erfolgt zum Teil auf aluminatischen Klinkerkornoberflächen. Es bilden sich dichte Beläge aus kurzprismatischen Ettringitkristallen auf den aluminatischen Oberflächen, die eine Diffusionsbarriere bilden und für die Verlangsamung der aluminatischen Reaktion nach der Startperiode verantwortlich sein können. Auch auf silicatischen Oberflächen ist stellenweise eine Ettringitkristallisation zu beobachten.

Die spontan gebildeten Ettringitkristalle zeigen eine a_0 Gitterkonstante, die deutlich unter der von reinem Sulfatettringit liegt. Es wird eine Bildung von $\text{AFt-SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ Mischkristallen angenommen. Während der Induktions- und Beschleunigungsperiode tritt der kristallographischen Auswertung zufolge eine "Reifung" zum Sulfatettringit ein.

Mit Beginn oder während der Beschleunigungsperiode setzt die **zweite Stufe der Ettringitbildung** ein. In Abhängigkeit vom Zement ist eine unterschiedlich starke Zunahme der Ettringitmenge mit variierenden Bildungsraten zu beobachten. Elektronenmikroskopisch sind erst nach dieser zweiten Ettringitbildung Kristalle mit langstänglicher Morphologie (L/D-Verhältnis $\gg 10$) zu beobachten. Die Ergebnisse weisen klar darauf hin, dass die langstänglige bis nadelförmige Morphologie ein Produkt der zweiten Stufe der Ettringitbildung ist.

Die Ursache für die wieder eintretende Beschleunigung der aluminatischen Reaktion kann nicht eindeutig geklärt werden. Denkbar ist ein rein diffusionskontrollierter Prozess ebenso wie ein Aufbrechen der Diffusionsbarriere durch die "Reifung" der Ettringitkristalle. Auch eine Beeinflussung durch die silicatische Reaktion ist vorstellbar.

Da die Bezeichnungen "secondary ettringite formation" und "delayed ettringite formation" bereits mit Vorgängen zu späteren Hydratationszeiten belegt sind (ERLIN 1996), wird der Nomenklaturvorschlag von WEYER et al (2005), "1st- und 2nd-generation ettringite" aufgegriffen.

In alkalireichen Zementen wurde zu Reaktionsbeginn elektronenmikroskopisch eine **Syngenitbildung** beobachtet und durch EDX-Analysen bestätigt. In Alkali- und gleichzeitig C_3A -reichen Zementen konnte diese nicht nachgewiesen werden. Diffraktometrisch war das Mineral zu keinem Zeitpunkt in einem Zement detektierbar, was auf die geringen Mengen zurückgeführt wird.

In vielen Zementen wurde zwischen 9 h und 40 h eine Bildung von **AFm-Phasen** diffraktometrisch beobachtet. Der elektronenmikroskopische Nachweis ist aufgrund der teilweise sehr geringen Mengen sowie der Gefügeverdichtung schwierig und gelingt nicht in allen Fällen. In Abhängigkeit vom C_3A - bzw. C_4AF -Gehalt und der Reaktivität der Zemente ist die AFm-Bildung unterschiedlich stark ausgeprägt.

Bei den in-situ XRD Untersuchungen wurden Monosulfat, Halbcarbonat und Monocarbonat detektiert. Der CO_3^{2-} -Gehalt der Zemente hat hierbei entscheidenden Einfluss auf die frühe AFm-Bildung. Eine Bildung von $\text{AFm-CO}_3^{2-}/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ Mischkristallen in Systemen mit CO_3^{2-} wird als wahrscheinlich betrachtet.

6.2.2 Silicatische Reaktion

Die Kryo-REM Untersuchungen ermöglichen eine klare Unterscheidung der gebildeten Calciumsilicathydrate hinsichtlich ihrer Morphologie, der Bildungsorte und der Bildungszeitpunkte. Aufgrund dessen wurde eine Unterteilung in C-S-H_m, C-S-H_{op} und C-S-H_{ip} vorgenommen.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen zu Beginn der Reaktion (1 min) nur vereinzelt Hinweise auf silicatische Hydratationsprodukte. Der diffraktometrisch in den meisten Fällen detektierte, geringe C₃S-Abbau während der Start- und Ruheperiode deutet dagegen auf eine frühe silicatische Reaktion hin. Eine Ausbildung von Hydrathüllen (Hydrolyseschicht) mit wenigen nm Dicke auf C₃S und C₂S Oberflächen ist hierbei denkbar.

Mit Beginn der Beschleunigungsphase sind silicatische Hydratationsprodukte nachweisbar. Eine Keimbildung von netzartigem C-S-H_m ist auf Klinkerkornoberflächen sowie auf hydratisierten Freikalk-Partikeln, Gips und auch Ettringitkristallen zu beobachten. Dieses Stadium ist geprägt von einer lateralen Ausbreitung des C-S-H_m auf Klinkerkornoberflächen und bereits gebildeten Hydratationsprodukten. An silicatischen Klinkerkörnern sind erste Korrosionserscheinungen zu erkennen.

Während der Beschleunigungsphase setzt die Bildung von C-S-H_{op} ein. Es zeigt eine deutlich veränderte faserartige Morphologie und wächst von Klinkerkornoberflächen in den Porenwasserraum. Gleichzeitig setzt sich die Korrosion von C₃S und C₂S Partikeln unter Bildung von offenporigem C-S-H_{ip} in das Korninnere fort.

In Abhängigkeit vom Zement werden mit Reaktionsfortschritt unterschiedlich dichte Hydrathüllen um die Klinkerkörner ausgebildet. Diese bilden Diffusionsbarrieren und sorgen für die Verlangsamung der Reaktion.

In der Abklingperiode verdichtet sich das Gefüge zunehmend durch die weitere Bildung von C-S-H_{op} und C-S-H_{ip}.

6.3 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass die Kryo-REM Technik eine geeignete Methode zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der Zementhydratation ist. Das optimierte Präparationsschema bietet die Basis für zukünftige Analysen.

Zur Weiterentwicklung der Kryo-Präparations-Technik erscheinen Versuche mit alternativen Gefriermedien als sinnvoll. Mit flüssigem Ethan oder Methan sind noch höhere Einfriergeschwindigkeiten und somit evtl. verbesserte Präparationsbedingungen erreichbar. Aufgrund der Explosionsgefahr durch die Gasentwicklung ist jedoch ein wesentlich größerer apparativer Aufwand zu erwarten.

Die Kombination von Kryo-REM, in-situ XRD und isothermer Wärmeflusskalorimetrie liefert neue Erkenntnisse zur Phasen- und Gefügeentwicklung während der Hydratation von Portlandzementen. Es konnten Fragestellungen zu Bildung, Struktur und Morphologie von AFm-, AFt- und C-S-H-Phasen geklärt werden.

Weiterführende Untersuchungen erscheinen speziell in Bezug auf die Existenz von silicatischen Hydratationsprodukten zu sehr frühen Hydratationszeiten und dem Grund für die sehr unterschiedliche Ausprägung von C-S-H_m- und C-S-H_{op}-Bildung bei verschiedenen Zementen sinnvoll.

Des Weiteren könnte die Einbeziehung von Porenlösungsanalytik und spektroskopischen Methoden (z.B. Raman, IR, NMR) Aufschluss über die nicht korrelierbaren Maxima der Wärmeflusskalorimetrie und über amorphe Produkte liefern.

7 Literaturverzeichnis

- ALLMANN, R. (1977): Refinement of the hybrid layer structure $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \cdot [\frac{1}{2}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$.- N. Jb. Miner. Mh. (7): 136-144.
- ALLMANN, R. (2003): Röntgenpulverdiffraktometrie.- 275 S.; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- ARJUNAN, P., ROY, D.M., SCHEETZ, B.E., TIKALSKY, P.J., BADGER, S. (2003): Quantitative phase analysis of Portland cement.- Proc. 11th Int. Cong. Chem. Cem.:115-124.
- BARNES, P. (1991): The use of synchrotron energy-dispersive diffraction for studying chemical reactions.- J. Phys. Chem. Solids, 52 (10): 1299-1306.
- BARNETT, S.J., ADAM, C.D. & JACKSON, A.R.W. (2000): Solid solutions between ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{OH}_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, and thaumasite, $\text{Ca}_3\text{SiSO}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.- J. Mat. Sci., 35: 4109-4114.
- BARNETT, S.J., MACPHEE, D.E., LACHOWSKI, E.E. & CRAMMOND, N.Y. (2002): XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite.- Cem. Concr. Res., 32: 719-730.
- BDZ (2009): Aktuelle Trends im Zementabsatz: Anhaltender Bedeutungsverlust des Wohnungsbaus.- Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e.V., Zement-Nachrichten, 2009/3: 4.
- BELLMANN, F., DAMIDOT, D., MÖSER, B. & SKIBSTED, J. (2010): Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate.- Cem. Concr. Res., 40: 875-884.
- BIRKENSTOCK, J. & FISCHER R.X. (2004): Röntgendiffraktometrie und Rietveldanalytik.- Skriptum, Universität Bremen.
- BISHNOI, S. & SCRIVENER, K.L. (2009): Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μc .- Cem. Concr. Res., 39: 849-860.
- BLACK, L., STUMM, A. GARBEV, K., STEMMERMANN, P., HALLAM, K.R. & ALLEN, G.C. (2003): X-ray photoelectron spectroscopy of the cement clinker phases tricalcium silicate and [beta]-dicalcium silicate.- Cem. Concr. Res., 33: 1561-1565.
- BLASCHKE, R. (2000): Rasterelektronenmikroskopie (REM).- In: PAVICEVIC, M.K., AMTHAUER G.: Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften.- S. 52-61; Schweizbart'sche Verlagsbuchhandl., Stuttgart.
- BRANDT, C.G. & KINNEGING, A.J. (2005): X-ray powder diffraction.- 111 S.; PANalytical B.V., Almelo.
- BROUWER, P. (2003): Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) – Eine Einführung.- 66 S.; PANalytical B.V., Almelo.
- BULLARD, J.W., JENNINGS, H.M., LIVINGSTON, R.A., NONAT, A., SCHERER, G.W., SCHWEITZER, J.S., SCRIVENER, K.L. & THOMAS, J.J. (2010): Mechanisms of cement hydration.- Cem. Concr. Res., doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.011..
- CASTELLOTE, M., ALONSO, C., ANDRADE, C., CAMPO, J. & TURILLAS, X. (2002): In situ hydration of Portland cement monitored by neutron diffraction.- Appl. Phys., A 74:1224-1226.
- CEMBUREAU (2010): www.cembureau.eu (abgefragt am 16.07.2010)
- CHAPLIN, M. (2008): www.lsbu.ac.uk/water/phase.html (abgefragt am 20.12.2008)

- CLARK, S.M. & BARNES, P. (1995): A comparison of laboratory, synchrotron and neutron diffraction for the real time study of cement hydration.- *Cem. Concr. Res.*, 25: 639-646.
- DAMIDOT, D., BELLMANN, F., MÖSER, B., SOWOIDNICH, T. & STARK, J. (2009): Measurement and simulation of the dissolution rate of minerals in conditions close to cement paste: from gypsum to ticalcium silicate.- *Int. Baustofftagung ibausil 2009*.
- DE LA TORRE, A.G. & ARANDA, M.A.G. (2003): Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements.- *J. Appl. Cryst.*, 36: 1169-1176.
- DENKER, R., OOSTEN-NIENHUIS, N. & MEIER, R. (2008): Sample preparation for X-ray analysis.- *Global cement magazine*, May 2008.
- DUBOCHET, J., CHANG, J.-J., FREEMAN, R., LEPAULT, J. & MCDOWALL, A.W. (1982): Frozen aqueous suspensions.- *Ultramicroscopy*, 10: 55-62.
- ECHLIN, P. (1992): *Low-Temperature Microscopy and Analysis*.- 539 S.; Plenum Press, New York.
- ERLIN, B. (1996): Ettringite - whatever you may think it is.- *Proc. 18th Int. Conf. Cem. Micr.*: 380-381.
- FAMY, C., SCRIVENER, K.L. & CRUMBIE, A.K. (2002): What causes differences of C-S-H gel grey levels in backscattered electron images? - *Cem. Concr. Res.*, 32: 1465-1471.
- FELDMAN, S.B., CRUTCHFIELD, D., YOUNG, L. & SUMMIT, D. (2006): The Rietveld method applied: A one-year case study on the accuracy of the XRD vs. Bogue for clinker Phase analysis at the plant.- *Proc. 28th Int. Conf. on Cem. Micr.*; 118-127.
- FÜLLMANN, T. & WALENTA, G. (2003): Die quantitative Rietveld-Phasenanalyse in industrieller Anwendung.- *ZKG Int.*, 56 (5): 45-53.
- FYLAK, M. (2004): Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Schnellzementen mittels Kryo-Transfer-REM und Röntgenbeugung.- *Diplomarbeit*, 86 S., Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg.
- FYLAK, M. (2007): Transmission geometry for cement hydration kinetics.- *Application Note*, PANalytical B.V., Almelo.
- FYLAK, M., GÖSKE, J., KACHLER, W., RAAB, B., WENDA, R., PÖLLMANN, H. & CZURRATIS, P. (2006a): Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Hydratationsreaktionen an Portlandzementen mittels Quantomix-Probenträger und Kryotransfer Präparation.- *GDCh Bau.*, Monographie, Bd. 36: 315-320.
- FYLAK, M., GÖSKE, J., KACHLER, W., WENDA, R., PÖLLMANN H., MEIER, R. (2005): Untersuchung von Hydratationsreaktionen an Schnellzementen mittels in-situ Röntgenphasenanalyse und Kryotransfer - Rasterelektronenmikroskopie.- *GDCh Bau.*, Monographie, Bd. 35: 257-262.
- FYLAK, M., GÖSKE, J., KACHLER, W. & WENDA, R. (2004): Beobachtung des Abbindeverhaltens von Schnellzementen mittels eines Kryotransfersystems an einem FE-Rasterelektronenmikroskop.- *GDCh Bau.*, Monographie, Bd. 31: 202-205.
- FYLAK, M., GÖSKE, J., KACHLER, W., WENDA, R. & PÖLLMANN H. (2006b): Cryotransfer scanning electron microscopy for the study of cementitious systems.- *Microscopy and Analysis*, 20 (4): 9-12.
- FYLAK, M., MEIER, R., WENDA, R. (2007): Neue analytische Methoden zur Untersuchung von Hydratationsreaktionen in Portlandzementen.- *Erlanger Beitr. Petr. Min.*, 17: 36-42.
- GALLUCI, E., MATHUR, P. & SCRIVENER, K. (2006): Electron microscopy investigation of early age hydration of cementitious systems: microstructural development and reactive mechanisms.- *Int. Baustofftagung ibausil*: 1/0383-1/0387.

- GALLUCI, E., MATHUR, P. & SCRIVENER, K. (2010): Microstructural development of early age hydration shells around cement particles.- *Cem. Concr. Res.*, 40: 4-13.
- GARBEV, K. (2004): Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen).- Dissertation, 241 S., Karlsruhe.
- GARRAULT, S., BEHR, T. & NONAT, A. (2006): Formation of the C-S-H Layer during Early Hydration of Tricalcium Silicate Grains with Different Sizes.- *J. Phys. Chem. B*, 110: 270-275.
- GARRAULT-Gauffinet, S. & NONAT, A. (1999): Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation.- *J. Cryst. Growth* 200: 565-574.
- GIPS-DATENBUCH (2003).- Bundesverband der Gipsindustrie e.V., Darmstadt.
- GÖSKE, J., PÖLLMANN, H. & PANKAU, H.-G. (2001): Hydration of High Alumina Cement – Investigations with low temperature sem – (Cryo-technique).- *Proc. Int. Conf. on Calcium Aluminate Cements*: 189-196.
- GÖSKE, J., FYLAK M., KACHLER, W. & WENDA, R. (2004): Optische Abbildung von CSH-Phasen im nm-Bereich mittels Cryotransfer-FE-Rasterelektronenmikroskopie.- *GDCh Bau.*, Monographie, Bd. 31: 210-212.
- GÖSKE, J., KACHLER, W., WENDA, R., WINKLER, N., PÖLLMANN, H., PANKAU, H.-J. & RIES R. (2003): Die Kombination von Kathodolumineszenz und Kryotransfersystem im Feldemissions-REM - Neue Erkenntnisse in der Analytik von Baustoffen und Zementen.- *GDCh Bau.*, Monographie, Bd. 27: 160-163.
- GÖTZ-NEUNHOEFFER, F. (2006): Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminatzement mit Calciumsulfat aus kristallchemischer und mineralogischer Sicht.- Habilitationsschrift, 232 S., Erlangen.
- GÖTZ-NEUNHOEFFER, F. & NEUBAUER, J. (2006): Refined ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis.- *Powder Diffr.*, 21 (1): 4-11.
- GÖTZ-NEUNHOEFFER, F., NEUBAUER, J. & SCHWESIG, P. (2006): Mineralogical characteristics of Ettringite synthesized from solutions and suspensions.- *Cem. Concr. Res.*, 36: 65-70.
- GUTTERIDGE, W.A. & DALZIEL, J.A. (1990): Filler cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement.- *Cem. Concr. Res.*, 20: 778-782.
- HADLEY, D.W., DOLCH, W.L., DIAMOND, S. (2000): On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste.- *Cem. Concr. Res.*, 30: 1-6.
- HANTSCHE H. (1994): Röntgenmikroanalyse mit dem Rasterelektronenmikroskop.- In: SCHMIDT, P.F.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*.- S. 371-449; Expert Verlag, Renningen-Malmsheim.
- HESSE, C. (2009): Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur.- Dissertation, 123 S., Erlangen.
- HESSE, C., DEGENKOLB, M., GÄBERLEIN, P., GÖTZ-NEUNHOEFFER, F., KUTSCHERA, M., NEUBAUER, J. & SCHWARZ, V. (2007): In-situ XRD-Untersuchungen zur Hydratation von Zementpasten bei verschiedenen Temperaturen und Wasser-Zement-Werten.- *GDCh Bau.*, Monographie, Bd. 37: 213-220.
- HESSE, C., GOETZ-NEUNHOEFFER, F. & NEUBAUER, J. (2011): A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions.- *Cem. Concr. Res.*, 41: 123-128.

- HOLZER, L., WINNEFELD, F., LOTHENBACH, B. & ZAMPINI, D. (2003): The early cement hydration: A multi-method approach.- Proc. 11th Int. Congr. Chem. Cem.; 236-248.
- HÜBSCH, CH., MORARU, B., SCHMITT, D., GÖSKE, J., FYLAK, M., KACHLER, W. (2005): Microstructural investigations on early hydration products of cementitious systems in combination with modern PCE-type superplasticizers by advanced Cryo-transfer SEM.- Proc. 27th Int. Conf. on Cem. Micr.
- JANSEN, D., GÖTZ-NEUNHOEFFER, F., NEUBAUER, J., HERGETH, W.-D. & HÄRZSCHEL, R. (2010): Influence of polyvinyl alcohol on phase development during the hydration of Portland cement.- ZKG Int., 7/8-2010: 100-107.
- JANSEN, D., GÖTZ-NEUNHOEFFER, F., STABLER, C. & NEUBAUER, J. (2011): A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration.- Cem. Concr. Res., doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.004..
- JENNINGS, H.M. (1986): Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate.- J. Am. Ceram. Soc., 69: 614-618.
- JENNINGS, H.M. (2000): A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste.- Cem. Concr. Res., 30: 101-116.
- JUILLAND, P., GALLUCI, E., FLATT, R.J. & SCRIVENER, K.L. (2009): Mechanisms of hydration cementitious materials at early age.- Int. Baustofftagung ibausil 2009.
- JUILLAND, P., GALLUCI, E., FLATT, R. & SCRIVENER, K. (2010): Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration.- Cem. Concr. Res., 40: 831-844.
- KATZ, A., BENTUR, A. & KOVLER, K. (2007): A novel system for in-situ observations of early hydration reactions in wet conditions in conventional SEM.- Cem. Concr. Res., 37: 32-37.
- KHD (1989): Development of the PYRORAPID short rotary kiln.- KHD Humboldt Wedag AG, 11.0/1e.
- KJELLEN, K.O. & LAGERBLAD, B. (2007): Microstructure of tricalcium silicate and Portland cement systems at middle periods of hydration – development of Hadley grains.- Cem. Concr. Res., 37: 13-20.
- KRATKY, O. (1982): Part I Introduction - A survey.- In: GLATTER, O. & KRATKY, O.: Small angle X-ray scattering.- S. 1-13; Academic Press, London.
- KREFTING E.R. (1994): Quantitative Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse.- In: SCHMIDT, P.F.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse.- S. 450-471; Expert Verlag, Renningen-Malmsheim.
- KUZEL, H.-J. (1969): Beitrag zur Kristallchemie der Calciumaluminathydrate.- Habilitationsschrift, 145 S., Frankfurt a. Main.
- KUZEL, H.-J. (1984): Ein leistungsfähiges Wärmeleitungs-kalorimeter.- TIZ-Fachberichte, 108 (1): 46-52.
- KUZEL, H.-J. (1996): Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cements.- Cem. Concr. Comp., 18: 195-203.
- KUZEL, H.-J & PÖLLMANN, H. (1991): Hydration of C₃A in the presence of Ca(OH)₂, CaSO₄ • 2H₂O and CaCO₃.- Cem. Concr. Res., 21: 885-895.
- LAWRENCE, P., CYR, M. & RINGOT, E. (2003): Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration.- Cem. Concr. Res., 33: 1939-1947.
- LE SAOUT, G., KOCABA, V. & SCRIVENER, K. (2011): Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement.- Cem. Concr. Res., 41: 133-148.

- LEPAULT, J. & DUBOCHET, J. (1980): Freezing, Fracturing, and Etching Artifacts in Particulate Suspensions.- *Journal of Ultrastructure Research*, 72: 223-233.
- LEON-REINA, L., DE LA TORRE, A.G., PORRAS-VAZQUEZ, J.M., CRUZ, M., ORDONEZ, L.M., ALCOBE, X., GISPERT-GUIRADO, F., LARRANAGA-VARGA, A., PAUL, M., FÜLLMANN, T., SCHMIDT, R., ARANDA, M.A.G. (2009): Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements.- *J. Appl. Cryst.*, 42: 906-916.
- LO PRESTI, A. (2006): Ettringite in cements: The control of chemistry.- Dissertation, 156 S., Mailand.
- LOCHER, F.W. (2000): Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung.- 522 S.; Verlag Bau und Technik, Düsseldorf.
- LOCHER, F.W., RICHARTZ, W. & SPRUNG, S. (1976): Erstarren von Zement - Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung.- *ZKG Int.*, 29 (10): 435-442.
- LOCHER, F.W., RICHARTZ, W. & SPRUNG, S. (1980): Erstarren von Zement - Teil 2: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes.- *ZKG Int.*, 33 (6): 271-277.
- LOCHER, F.W., RICHARTZ, W., SPRUNG, S. & SYLLA, H.-M. (1982): Erstarren von Zement - Teil 3: Einfluß der Klinkerherstellung.- *ZKG Int.*, 35 (12): 669-676.
- LOCHER, F.W., RICHARTZ, W., SPRUNG, S. & RECHENBERG, W. (1983): Erstarren von Zement - Teil 4: Einfluß der Lösungszusammensetzung.- *ZKG Int.*, 36 (4): 224-231.
- LOTHENBACH B., LE SAOUT, G., GALLUCCI, E. & SCRIVENER, K. (2008): Influence of limestone on the hydration of Portland cements.- *Cem. Concr. Res.*, 38: 848-860.
- LOTHENBACH, B., WINNEFELD, F., ALDER, C., WIELAND, E. & LUNK, P. (2007): Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes.- *Cem. Concr. Res.*, 37: 483-491.
- LUDWIG, H.-M. (2009): Moderne Spezialbindemittel für schnell erhärtenden Beton.- *BWI*, 6-2009: 26-30.
- MAKAR, J. (2007): High resolution cold field emission scanning electron microscopy of cements.- *Proc. 29th Int. Conf. on Cem. Micr.*; 472-489.
- MATSCHAI, T. (2007): Thermodynamics of Cement Hydration.- Dissertation, 195 S., Aberdeen.
- MATSCHAI, T., LOTHENBACH, B. & GLASSER, F.P. (2007a): The AFm phase in Portland cement.- *Cem. Concr. Res.*, 37: 118-130.
- MATSCHAI, T., LOTHENBACH, B., GLASSER, F.P. (2007b): The role of carbonate in cement hydration.- *Cem. Concr. Res.*, 37: 551-558.
- MACPHEE, D.E. & BARNETT, S.J. (2004): Solution properties of solids in the ettringite-thaumasite solid solution series.- *Cem. Concr. Res.*, 34: 1591-1598.
- MEHTA, S., JONES, R., CAVENY, B., CHATTERJI, J. & MCPHERSON, G. (1993): Cement hydration during the first 24 hours examined by Cryo-Scanning Electron Microscopy.- *Proc. 15th Int. Conf. on Cem. Micr.*; 323-338.
- MERLINI, M., ARTIOLI, G., MENEGHINI, C., CERULLI, T., BRAVO, A. & CELLA, F. (2007): The early hydration and the set of Portland cements: In situ X-ray powder diffraction studies.- *Powder Diffr.*, 22 (3): 201-208.
- MEYER, H.W. (1992): Die Hydratation der Calciumaluminat im Portlandzement in Gegenwart von CO_3^{2-} .- Dissertation, 175 S., Erlangen.
- MEYER, H.W., PÖLLMANN, H. & KUZEL, H.-J. (1993): X-ray measurements of cement hydration products.- *Material Science Forum*, Vol. 133-136: 645-650.

- MEYER, H.W., NEUBAUER, J. & MALOVRH, S. (1998): X-ray measurements of cement hydration products.- ZKG Int., 51 (3): 152-162.
- MILLER, K.R., PRESCOTT, C.S., JACOBS, T.L. & LASSIGNAL, N.L. (1983): Artifacts associated with quick-freezing and freeze-drying.- Journal of Ultrastructure Research, 82: 123-133.
- MIKULA, R.J. & MUNOZ, V.A. (2000): Characterization of emulsions and suspensions in the petroleum industry using cryo-SEM CLSM.- Colloids and Surfaces, A 174: 23-36.
- MOORE, A.E., TAYLOR, H.F.W. (1970): Crystal structure of ettringite.- Acta Cryst., B26: 386-393.
- MÖLLER, H. (1998): Automatische Profilentfaltung nach Rietveld zur standardlosen quantitativen Phasenanalyse.- ZKG Int., 51 (1): 40-50.
- MÖSCHNER, G., LOTHENBACH, B., WINNEFELD, F., ULRICH, A., FIGI, R., KRETZSCHMAR, R. (2009): Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite.- Cem. Concr. Res., 39: 482-489.
- MÖSER, B. (2006): Nano-Charakterisierung von Hydratationsvorgängen mittels hochauflösenden REM-Abbildungstechniken.- Int. Baustofftagung ibausil: 1/0347-1/0366.
- MÖSER, B. (2009): Ultra High Resolution Scanning Electron Microscopy on Building Materials – Insulators and Contaminating Samples.- Int. Baustofftagung ibausil 2009.
- MÖSER, B. (2010a): Progress in building material analysis (Part 1).- ZKG Int., 1-2010: 54-63.
- MÖSER, B. (2010b): Progress in building material analysis (Part 2).- ZKG Int., 2-2010: 63-72.
- MÖSER, B. & STARK, J. (2003): High resolution imaging of wet building material samples in their natural state using environmental scanning electron microscope.- Proc. 11th Int. Congr. Chem. Cem.; 289-302.
- MUHAMAD, M.N., BARNES, P., FENTIMAN, C.H., HAUSERMANN, D., PÖLLMANN, H. & RASHID S. (1993): A time-resolved synchrotron energy dispersive diffraction study of the dynamic aspects of the synthesis of ettringite during minepacking.- Cem. Concr. Res., 23: 267-272.
- MÜLLER, T. (1994): Kryo-Rasterelektronenmikroskopie.- In: SCHMIDT, P.F.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse.- S. 694-705; Expert Verlag, Renningen-Malmsheim.
- NEUBAUER, J., DITTRICH, S., GOETZ-NEUNHOEFFER, F., & JANSEN, D. (2010): Quantitative Analysis of OPC, Fly ash and Mixtures.- GDCh Bau., Monographie, Bd. 42: 85-92.
- NEUBAUER, J. & GÖTZ-NEUNHOEFFER, F. (2005): Electron Microscopy During Early Cement Hydration.- Proc. 27th Int. Conf. on Cem. Micr.
- NEUBAUER, J., GÖTZ-NEUNHOEFFER, F., HOLLAND, U. & SCHMITT, D. (2004a): In-situ XRD investigation of OPC hydration.- Proc. 26th Int. Conf. on Cem. Micr.
- NEUBAUER, J., GÖTZ-NEUNHOEFFER, F., SCHMITT, D., DEGENKOLB, M. & HOLLAND, U. (2004b): In situ Untersuchungen phasenspezifischer und mikrostruktureller Eigenschaften von Portlandzementen während der Hydratation.- GDCh Bau., Monographie, Bd. 31: 40-49.
- NEUBAUER, J., GÖTZ-NEUNHOEFFER, F., SCHMITT, D., DEGENKOLB, M. & HOLLAND, U. (2006): In-situ Untersuchung der frühen PZ-Hydratation.- Int. Baustofftagung ibausil: 1/0375-1/0382.
- NONAT, A. (2004): The structure and stoichiometry of C-S-H.- Cem. Concr. Res., 34: 1521-1528.

- ODLER, I. (1997): Hydration, setting and hardening of Portland cement.- In: HEWLETT, P.C.: Lea's chemistry of cement and concrete.- S. 241-297; Elsevier science and technology books.
- PAUL, M. (2010): Modern Cement Analysis.- Bruker AXS CEM 2010, Karlsruhe.
- PAVICEVIC, M.K. (2000): Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA).- In: PAVICEVIC, M.K., AMTHAUER G.: Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften.- S. 132-141; Schweizbart'sche Verlagsbuchhandl., Stuttgart.
- PÖLLMANN, H. (1984): Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel.- Dissertation, 331 S., Erlangen.
- PÖLLMANN, H. (1989): Mineralogisch-kristallographische Untersuchungen an Hydratationsprodukten der Aluminatphase hydraulischer Bindemittel.- Habilitationsschrift, 285 S., Erlangen.
- PÖLLMANN, H. (2006): Methoden und Charakterisierung von Phasen bei der Hydratation zementärer Systeme.- Int. Baustofftagung ibausil: 1/0331-1/0346.
- PÖLLMANN, H. (2006b): Synthesis, properties and solid solution of ternary lamellar calcium aluminate hydroxi salts (AF_m-phases) containing SO₄²⁻, CO₃²⁻ and OH⁻.- N. Jb. Miner. Abh., 182 (2): 173-181.
- PÖLLMANN, H. (2007): Characterization of different water contents of ettringite and kuzelite.- Proc. 12th Int. Congr. Chem. Cem.
- PÖLLMANN, H., FYLAK, M., WENDA, R. (2009): Investigations on hydration reactions and hydration behavior of cements and cement phases.- Int. Baustofftagung ibausil 2009.
- PÖLLMANN, H., GÖSKE, J. & PANKAU, H.-G. (2000): Application of Cryo-transfer scanning electron microscopy for investigation of cement hydration and cementitious systems.- Proc. 22nd Int. Conf. on Cem. Micr.; 310-331.
- PÖLLMANN, H. & KUZEL, H.-J. (1993): Heat-flow calorimetric measurements with a new semiconductor based calorimeter.- Proc. Int. Congr. on Appl. Min.; 235-237.
- PÖLLMANN, H., KUZEL, H.-J. & MEYER, H.W. (1991): Heat-flow calorimetry in cement chemistry. Construction and application of a low cost high-sensitive calorimeter.- Proc. 13th Int. Conf. on Cem. Micr.; 254-272.
- PÖLLMANN, H., KUZEL, H.-J. & WENDA, R. (1989): Compounds with ettringite structure.- N. Jb. Miner. Abh., 160 (2): 133-158.
- PÖLLMANN, H., KUZEL H.-J. & WENDA R. (1990): Solid solutions of ettringites - part I: Incorporation of OH⁻ and CO₃²⁻ in 3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 32H₂O.- Cem. Concr. Res., 20: 941-947.
- PÖLLMANN, H., WENDA, R., FYLAK, M., GÖSKE, J. & KACHLER, W. (2007): Cryotransfer scanning electron microscopy on cementitious systems: Applications and examples.- Proc. 12th Int. Congr. Chem. Cem.
- PÖLLMANN, H., WENDA, R., FYLAK, M. (2008): Combination of Cryo-SEM, In-situ XRD and Heat Flow Calorimetry for Early Time Hydration Studies of Portland Cement.- Proc. 30th Int. Conf. on Cem. Micr.
- PÖLLMANN, H., WINKLER, N., OBERSTE-PADTBERG, R., MEYER, R., GÖSKE, J., RAAB, B. (2006): Quantitative mineralogical, chemical and application investigations on some High Aluminum Cements from different sources.- Proc. 28th Int. Conf. on Cem. Micr.; 150-187.
- RAAB, B. (2010): Synthese und Charakterisierung nanoskaliger hydraulisch hochreaktiver Phasen des Portland- und Tonerdezements.- Dissertation, 284 S., Halle.

- RAAB, B., GÖSKE, J., FYLAK, M., KACHLER, W., WENDA, R., PÖLLMANN, H. & CZURRATIS, P. (2006): Untersuchungen von Hydratationsreaktionen an Calciumsulfat- α -Halbhydrat mittels eines neuen Probensträgers der Firma Quantomix.- GDCh Bau., Monographie, Bd. 36: 337-342.
- RICHARDSON, I.G. (2004): Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin or silica fume.- *Cem. Concr. Res.*, 34: 1733-1777.
- RICHARDSON, I.G. (2008): The calcium silicate hydrates.- *Cem. Concr. Res.*, 38: 137-158.
- RICHARDSON, I.G., SKIBSTED, J., BLACK, L. & KIRKPATRICK, R.J. (2010): Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy.- *Adv. Cem. Res.*, 22, No.4: 233-248.
- RIETVELD, H.M. (1967): Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.- *Acta Cryst.* 22: 151-152.
- RIETVELD, H.M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.- *Appl. Cryst.* 2: 65-71.
- RIETVELD, H.M. (2009): Persönliche Mitteilung.
- ROOS, N. & MORGAN, A.J. (1990): Cryopreparation of thin biological specimens for electron microscopy: Methods and applications.- 109 S.; Oxford University Press, New York.
- SARGENT, J.A. (1988): Low temperature scanning electron microscopy: Advantages and applications.- *Scanning Microscopy*, 2 (2): 835-849.
- SCHMEES, R., PAUL, M. & MEIER, R. (2006): Cement Strength Analysis.- *World Cement*, Nov. 2006.
- SCHMIDT, P.F. (1994): Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie.- In: SCHMIDT, P.F.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse.- S. 1-26; Expert Verlag, Renningen-Malmsheim.
- SCHMITT, D. (2005): Hydration kinetics of different Portland cements and the influence of the accelerating admixtures calcium formate and triethanolamine at early hydration stages.- Dissertation, 153 S., Erlangen.
- SCHMITT, D., GOETZ-NEUNHOEFFER, F. & NEUBAUER, J. (2003): Investigations on the hydration behaviour of synthetic OPC-phases alite and belite by heat-flow calorimetry.- *Proc. 11th Int. Congr. Chem. Cem.*; 279-288.
- SCHÜLLER, K.H. (1968): Möglichkeiten und Grenzen der Elektronenmikroskopie bei der Untersuchung keramischer Roh- und Werkstoffe.- *Fortschr. Miner.*, 45 (2): 281-312.
- SCHWESIG, P. (2010): A unique admixture technology for accelerated concrete hardening.- *Bruker AXS CEM 2010*, Karlsruhe.
- SCRIVENER, K.L. (1984): The development of microstructure during the hydration of Portland cement.- Dissertation, 204 S., London.
- SCRIVENER, K.L., FÜLLMANN, T., GALLUCCI, E., WALENTA, G. & BERMEJO, E. (2004): Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods.- *Cem. Concr. Res.*, 34: 1541-1547.
- STARK, J., MÖSER, B. & BELLMANN, F. (2003): New approaches to cement hydration in the early hardening stage.- *Proc. 11th Int. Congr. Chem. Cem.*; 261-278.
- STARK, J., MÖSER, B., BELLMANN, F. & RÖBLER, C. (2006): Quantitative Charakterisierung der Zementhydratation.- *Int. Baustofftagung ibausil: 1/0047-1/0066*.

- STARK, J., MÖSER, B. & ECKART, A. (2001a): Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 1.- ZKG Int., 54 (1): 52-60.
- STARK, J., MÖSER, B. & ECKART, A. (2001b): Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 2.- ZKG Int., 54 (2): 114-119.
- STARK, J. & WICHT, B. (2000): Zement und Kalk – der Baustoff als Werkstoff.- 376 S.; Birkhäuser Verlag, Basel.
- STEINERT, S. (2008): Qualitative Untersuchungen zur frühen Hydratation von technischem Portlandzement und synthetisch hergestellten Modellzementen.- Dissertation, 141 S., Erlangen.
- STEMMERMANN, P., SCHWEIKE, U., GARBEV, K., BEUCHLE, G. & MÖLLER, H. (2010): Celitement® - a sustainable prospect for the cement industry.- Cement International, 5/2010 (Vol. 5): 52-67.
- STEPHAN, D. & WISTUBA, S. (2005): Influence of the inclusion of foreign ions on the structure, reactivity and hydration products of tricalcium silicate and tricalcium aluminate.- Cement International, 4/2005 (Vol. 3): 106-117.
- TAYLOR, H.F.W. (1990): Cement Chemistry.- 475 S.; Academic Press, London.
- TAYLOR H.F.W. (1993): Nanostructure of C-S-H: current status.- Adv. Cem. Based Mater., 1: 38-46.
- TAYLOR, H.F.W. (1997): Cement Chemistry 2nd edition.- 459 S.; Thomas Telford Publishing, London.
- TAYLOR H.F.W., FAMY, C., SCRIVENER, K.L. (2001): Delayed ettringite formation (Review).- Cem. Concr. Res., 31: 683-693.
- TAYLOR, J.C., HINCZAK, I., MATULIS, C.E. (2000): Rietveld full-profile quantification of Portland cement clinker: The importance of including a full crystallography of the major phase polymorphs.- Powder Diffr., 15 (1):7-18.
- THOMAS, J.J., BIERNACKI, J.J., BULLARD, J.W., BISHNOI, S., DOLADO, J.S., SCHERER, G.W. & LUTTGE, A. (2011): Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development.- Cem. Concr. Res., doi:10.1016/j.cemconres.2010.10.004.
- THOMAS, J.J., JENNINGS, H.M., CHEN, J.J. (2009): Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of tricalcium Silicate and Cement.- J. Phys. Chem C, Vol. 113, No. 11: 4327-4334.
- TIGGES, V.E. (2010): Die Hydratation von Hüttensanden und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung zur Optimierung von Hochofenzementeigenschaften.- VDZ, Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 76.
- VAUPEL H. (2001): Quantitative röntgendiffraktometrische Phasenanalyse an Zementen aus mehreren Hauptbestandteilen.- ZKG Int., 54 (9): 514-521.
- VDZ (2008): Zement-Taschenbuch.- 912 S.; Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie; Verlag Bau+Technik, Düsseldorf.
- VDZ (2009): Große Herausforderung durch langfristige CO₂-Minderung.- Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie, VDZ-Mitteilungen, Nr. 141/1.
- VDZ (2010): Grüner Zement für einen blauen Planeten: Was ist dran? - Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie, VDZ-Mitteilungen, Nr. 142/3.
- VDZ (2011): Persönliche Übermittlung von Bildmaterial.- Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf.

- WADSÖ, L. & MARKOVA, N. (2000): A double twin isothermal microcalorimeter.- *Thermochim. Acta*, 360: 101-107.
- WADSÖ, L. (2003a): Work towards a standard for isothermal (conduction) calorimetry for cement hydration.- *Proc. 11th Int. Congr. Chem. Cem.*; 228-235.
- WADSÖ, L. (2003b): A multi-channel isothermal heat conduction calorimeter for cement hydration studies.- *Proc. 11th Int. Congr. Chem. Cem.*; 347-354.
- WASSING, W. (2003): Relationship between the chemical reactivity of granulated blastfurnace slags and the mortar standard compressive strength of the blastfurnace cements produced from them.- *Cement International*, 5/2003: 94-109.
- WASSING, W., TIGGES V.E. (2008a): The significance of the silicate in granulated blastfurnace slags for the early strength of blastfurnace cement mortars and concretes.- *Cement International*, 2/2008: 6-12.
- WASSING, W., TIGGES V.E. (2008b): Improving the early strength of blastfurnace cement mortars and concretes by fixation of silicate hydrogels with reactive aluminates.- *Cement International*, 5/2008: 62-79.
- WENDA, R. (1984): Untersuchungen zur Kristallchemie der Hydratationsprodukte borathaltiger Zemente.- Dissertation, 292 S., Erlangen.
- WENDA, R. (2008): Technologie der Bindemittel - I.- Skriptum, Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg.
- WESTPHAL, T. (2007): Quantitative Rietveld-Analyse von amorphen Materialien.- Dissertation, 106 S., Halle.
- WEYER, H.J., MÜLLER, I., SCHMITT, B., BOSBACH, D. & PUTNIS, A. (2005): Time-resolved monitoring of the cement hydration: Influence of cellulose ethers on hydration kinetics.- *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B* 238: 102-106.
- WISTUBA, S.P. (2008): Einfluss der Na₂O-Dotierung von Tricalciumaluminat und Portlandzementklinker auf die Wechselwirkung mit Polycarboxylat-basierten Fließmitteln.- Dissertation, 211 S., München.
- WOERMANN E. (1965): Mikroskopie des Zementklinkers - Bilderatlas.- Verein Deutscher Zementwerke e.V., Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- WOLTER, A. (1985): Einfluß des Ofensystems auf die Klinkereigenschaften.- *ZKG Int.*, 38 (10): 612-614.
- ZEILE, U. (2000): Fundamentals of cryo preparation and replica technique.- 7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference.
- ZINGG, A. (2008): Cement – Superplasticizer interaction: Link between macroscopic phenomena and microstructural data of the early cement hydration.- Dissertation, 150 S., Zürich.
- ZINGG, A., HOLZER, L., KAECH, A., WINNEFELD, F., PAKUSCH, J., BECKER, S. & GAUCKLER, L. (2008a): The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes – New insight by cryo-microscopy.- *Cem. Concr. Res.*, 38: 522-529.
- ZINGG, A., HOLZER, L., WINNEFELD, F., GASSER, PH., PAKUSCH, J., BECKER, S. & GAUCKLER, L. (2005): Gefüge-Charakterisierung der frühen Zementhydratation mit Hilfe der Cryo-Rasterelektronenmikroskopie.- *GDCh Bau.*, Monographie, Bd. 35: 164-172.
- ZINGG, A., HOLZER, L., WINNEFELD, F., GASSER, PH., PAKUSCH, J., BECKER, S. & GAUCKLER, L. (2006): Anwendung der Kryo-Rasterelektronenmikroskopie zur Untersuchung der Gefügeentwicklung während der Hydratation von frischen Zementpasten.- *GDCh Bau.*, Monographie, Bd. 36: 33-40.

ZINGG, A., WINNEFELD, F., HOLZER, L., PAKUSCH, J., BECKER, S. & GAUCKLER, L. (2008b): Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases.- J. of Colloid and Interface Science, 323: 301-312.

8 Anhang

8.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Blick in einen Drehrohrofen, links (VDZ 2011); Drehrohrofen und Ofenleitstand im Zementwerk Karlstadt, rechts oben (Schwenk Zement KG, 2008); Einfüllen von Transportbeton, rechts unten (Schwenk Zement KG 2009).....	1
Abb. 2: a) Weltweite Zementproduktion 2008, 2,83 Mrd. t (CEMBUREAU 2010); b) Verbreitungsformen von Zement in Deutschland 2008 (BDZ 2009).....	2
Abb. 3: Temperaturverlauf und Klinkerphasenbildung in einem Drehrohrofen mit Vorcalciniierung (WOLTER 1985, entnommen aus KHD 1989).....	6
Abb. 4: Polymorphie des C_3S nach TAYLOR (1997); T) triklin Modifikationen, M) monokline Modifikationen, R) rhomboedrische Modifikation.....	8
Abb. 5: Lichtmikroskopische Aufnahme von einem Klinkeranschiff; Alit Kristalle mit Belit und Freikalk an korrodierten Randzonen (WOERMANN 1965).....	8
Abb. 6: Polymorphie des C_2S nach TAYLOR (1997); α) rhomboedrische α_H') orthorhombische, α_L') orthorhombische, β) monokline, γ) orthorhombische Modifikation; H = High / L = Low.....	9
Abb. 7: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Klinkeranschiffs; Kreuzlamellen von Belitkristallen nach H_2O Ätzung. (WOERMANN 1965).....	9
Abb. 8: Darstellung von C-S-H-Phasen im Dreistoffsystem nach GARBEV (2004).....	15
Abb. 9: Schematische Darstellung von Dreierketten in 14\AA -Tobermorit nach RICHARDSON (2004). Projektion in (210) Ebene.....	17
Abb. 10: Struktur von Portlandit (ICSD-Code 202228).....	17
Abb. 11: AFm-Struktur am Beispiel des Monochlorids (ICSD-Code 62363; entnommen WENDA 2008).	19
Abb. 12: AFt-Struktur am Beispiel des Sulfat-Ettringit (ICSD-Code 16045; entnommen WENDA 2008).	20
Abb. 13: Entwicklung der Gefügestruktur während der Hydratation von Portlandzement nach SCRIVENER (1984).....	21
Abb. 14: Hydratation von Portlandzement, beschrieben anhand der Wärmeflusskalorimetrie nach WENDA (2008).....	22
Abb. 15: Messzellen des Wärmeflusskalorimeters, bestückt mit Cu-Tiegeln für die <i>Einspritz-Methode</i>	32
Abb. 16: Kalorigramme von Referenzmessungen mit inertem Quarzmehl mit der <i>Einspritz-Methode</i> (links; Wasser/Quarz = 1) dem <i>Externen Anmischen</i> (rechts; Wasser/Quarz = 0,5).	33
Abb. 17: Kalorigramme der Einzelmessungen von PZ5-C-4b (links) und PZ5-F-1 (rechts) aus denen sich die Mittelwertkurven zusammensetzen. Jeweils 3 Messungen mit <i>Einspritz-Methode (inject)</i> und <i>Externem Anmischen (ext)</i>	34
Abb. 18: Aufbau der Reflexions-Geometrie für in-situ XRD Untersuchungen mit Probenträger (PANalytical B.V., modifiziert).....	36
Abb. 19: Aufbau der Transmissions-Geometrie für in-situ XRD Untersuchungen mit Probenträger (PANalytical B.V., modifiziert).....	37
Abb. 20: Diffraktogramme (Reflexion) der Zementleime PZ3-C-2 + 2 % Halbcarbonat und PZ3-C-2 + 0,3 % Halbcarbonat, 5 min und 4 h nach dem Anmischen; Referenzkarten der ICDD-Datenbank.	38
Abb. 21: REM-Aufnahmen von vorzugsorientierte Portlanditkristallen (00l) an Oberflächen von in-situ XRD Präparaten (links Oberfläche; rechts Bruchfläche).	39
Abb. 22: Beobachtung der Phasenentwicklung von 5 min bis 24 h Reaktionszeit anhand von Diffraktogrammen (PZ-5-E4): E = Ettringit, HC = Halbcarbonat, P = Portlandit.	40
Abb. 23: PCA-Grafik einer Clusteranalyse an in-situ XRD Diffraktogrammen der Probe PZ5-F-1 von 5 min bis 3 d Reaktionszeit (oben); repräsentative Diffraktogramme der ermittelten Cluster (unten):	

Grün Start- und Induktionsperiode, Blau Beschleunigungs- und Abklingperiode, Grau Konstante Periode	41
Abb. 24: Kleinwinkelstreusignale von PZ5-E-4 Zementleim (links); 5 min nach dem Anmischen (rot), 1 h nach dem Anmischen (grün), Differenz (blau). Errechnete Partikelgrößenverteilung neu gebildeter Partikel (rechts)	43
Abb. 25: Kleinwinkelstreusignale von PZ5-E-4 Porenlösung (links); 5 min nach dem Anmischen (rot), Wasser (grün), Differenz (blau). Errechnete Partikelgrößenverteilung der in der Porenlösung vorhandenen Partikel (rechts)	44
Abb. 26: Zustandsdiagramm von Wasser (CHAPLIN 2008, modifiziert)	45
Abb. 27: Schematisches Phasendiagramm für Wasser und NaCl (ECHLIN 1992)	48
Abb. 28: Schritte der Kryo-REM Präparation. a) Ösen-Präparat auf Probenträger; b) Probenträger in Einfrierstation; c) Einfrierstation mit Transfer-Modul; d) Kryo-Präparationskammer; e) Tieftemperatur-Probenbühne in REM-Kammer; f) fertiges Kryo-REM Präparat (Übersicht).....	50
Abb. 29: Kryo-REM Bild eines Portlandzementes nach 2 h Hydratationszeit und bei 10.000x (-facher Vergrößerung. a) schockgefrorenes Wasser; b) Hydratationsprodukt (Gips); c) Hydratationsprodukte (Ettringit/C-S-H) auf Klinkerkörnern; d) Klinkerkornoberfläche.....	51
Abb. 30: Aufnahmen von PZ5-E-4 mit verschiedenen Mess- und Präparationstechniken. a) Kryo-REM ohne Beschichtung, 1 min, 5.000x; b) Kryo-REM ohne Beschichtung, 1 min, 50.000x; c) Quantomix-Präparation 5 min, 2.000x; d) Kryo-REM mit Au/Pd-Beschichtung, 1 min, 25.000x. .	52
Abb. 31: Artefaktbehaftete Kryo-REM Aufnahmen diverser Zemente. a) Luftpore, 2.000x; b) plastische Verformung bei Gefrierbruch, 50x; c) Rekristallisiertes Wasser, 10.000x; d) Sputter-Artefakte, 30.000x.....	53
Abb. 32: Kryo-REM Aufnahmen von Einfrierversuchen. a) PZ5-E-4 mit niedriger Einfriergeschwindigkeit, 2.000x; b) PZ5-E-4 mit niedriger Einfriergeschwindigkeit, 20.000x; c) H ₂ O mit Sublimationsrückständen, 20.000x; d) gesättigte K ₂ SO ₄ -Lösung mit Segregation, 5.000x; e) gesättigte Na ₂ SO ₄ -Lösung mit Segregation, 1.000x; f) PZ5-E-4 mit Segregation an Kornoberfläche, 20.000x	54
Abb. 33: Spezifische Oberfläche nach Blaine und d ₅₀ -Werte der Korngrößenanalyse (Tab. A-1, Tab. A-2)	56
Abb. 34: Korrelation zwischen Klinkerphasenberechnungen nach Yam. & Harisson und Rietveld-Analysen mit farblicher Zuordnung nach Hersteller	64
Abb. 35: Kalorigramme der CEM I 32,5 R Zemente (PZ3)	65
Abb. 36: Kalorigramme von PZ3-A-1 (schwarz: Standardmessung, rot: nach 2 Jahren Lagerung)....	66
Abb. 37: XRD-Kinetik von PZ3-A-1; Ettringit, Portlandit, Anhydrit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-5) .	66
Abb. 38: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-A-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x (Hydratationszeit, Vergrößerung)	67
Abb. 39: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-A-1; 2 h, 20.000x (links). EDX-Spektrum der markierten Stelle des Kristalls (rechts).....	68
Abb. 40: Kalorigramme von PZ3-B-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode)	69
Abb. 41: XRD-Kinetik von PZ3-B-1; Ettringit, Portlandit, Anhydrit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-6) .	69
Abb. 42: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-B-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x	70
Abb. 43: EDX-Spektrum der markierten Stelle in Abb. 42d (roter Kreis)	71
Abb. 44: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-B-1. Ettringitwachstum auf Klinkerkörnern; 2 h, 10.000x.....	71
Abb. 45: Kalorigramme von PZ3-C-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode)	72
Abb. 46: XRD-Kinetik von PZ3-C-1; Ettringit, Portlandit, Monosulfat, Anhydrit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-7)	72
Abb. 47: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a ₀ von PZ3-C-1 über die Reaktionszeit (siehe Tab. A-7). Wert für a ₀ Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).....	73
Abb. 48: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-C-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	74

Abb. 49: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-C-1. Reaktionsrand eines C_3S Kornes; 24 h, 10.000x (links). EDX-Spektrum des gekennzeichneten Bereichs; quantitativ in Atom-%: O = 51,0; Si = 11,0; Ca = 30,8 (rechts).	75
Abb. 50: Kalorigramme von PZ3-C-2 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).	76
Abb. 51: XRD-Kinetik von PZ3-C-2; Ettringit, Portlandit, Anhydrit, Gips, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-8). .	76
Abb. 52: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-C-2. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	77
Abb. 53: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-C-2. CaO oder $Ca(OH)_2$ Korn mit aufwachsenden Hydratationsprodukten; 2 h, 50.000x (links). EDX-Spektrum des markierten Bereichs (rechts)..	78
Abb. 54: Kalorigramme von PZ3-E-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).	79
Abb. 55: XRD-Kinetik von PZ3-E-1; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Gips, C_3S , C_3A (s. Tab. A-9).	79
Abb. 56: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-E-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.....	80
Abb. 57: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-E-1. Reaktionszone eines Klinkerkorns; vereinzelt plattige Hydratphasen; 24 h, 20.000x.....	81
Abb. 58: Kalorigramme der CEM I 42,5 R (PZ4).....	82
Abb. 59: Kalorigramme von PZ4-A-2 (schwarz: Standardmessung, rot: nach 2 Jahren Lagerung). ...	83
Abb. 60: XRD-Kinetik von PZ4-A-2; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monocarbonat, Anhydrit, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-10).	83
Abb. 61: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ4-A-2 über die Reaktionszeit (siehe Tab. A-10). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).....	84
Abb. 62: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-A-2. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	85
Abb. 63: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-A-2. a) Ettringit Keimbildung auf Klinkerkornoberfläche bei sehr hoher Vergrößerung; 1 min, 90.000x. b) C-S-H-Reaktionssäume um Klinkerkörner; tafelige Kristalle (Portlandit, AFm);10 h, 10.000x.	86
Abb. 64: Kalorigramme von PZ4-B-2 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).	87
Abb. 65: XRD-Kinetik von PZ4-B-2; Ettringit, Portlandit, Gips, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-11).....	87
Abb. 66: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-B-2. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.....	88
Abb. 67: Kryo-REM Aufnahme von PZ4-B-2 mit vereinzelt Syngenit Kristallen; 2 h, 10.000x (links). EDX-Spektrum des gekennzeichneten Bereichs (rechts).....	89
Abb. 68: Kalorigramme von PZ4-C-3a (schwarz: Standardmessung, rot: nach 2 Jahren Lagerung)..	90
Abb. 69: XRD-Kinetik von PZ4-C-3a; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Gips, C_3S , C_3A (s. Tab. A-12).	90
Abb. 70: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ4-C-3a über die Reaktionszeit (siehe ...	91
Abb. 71: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-C-3a. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	92
Abb. 72: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-C-3a. a) Stellenweise mit Ettringit bewachsenes Klinkerkorn im Querschnitt; 1 min, 10.000x. b) Ettringit, AFm-Phasen und C-S-H-Phasen im Porenraum; 24 h, 20.000x.....	93
Abb. 73: EDX-Spektren der gekennzeichneten Bereiche aus Abb. 72a.	93
Abb. 74: Kalorigramme von PZ4-C-3c (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).	94
Abb. 75: XRD-Kinetik von PZ4-C-3c; Ettringit, Portlandit, Monosulfat, Anhydrit, Bassanit, Gips, C_3S , C_3A (siehe Tab. A-13).	94
Abb. 76: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ4-C-3c über die Reaktionszeit (siehe ...	95
Abb. 77: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-C-3c. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	96
Abb. 78: Kryo-REM Aufnahme von PZ4-C-3c. Ettringit und C-S-H-Phasen, die auf sekundär gebildeten Gips aufwachsen; 5 h, 30.000x.....	97

Abb. 79: Kalorigramme von PZ4-E-2 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode, rot: nach 2 Jahren Lagerungszeit).	98
Abb. 80: XRD-Kinetik von PZ4-E-2; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Bassanit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-14).	98
Abb. 81: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-E-2. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.	99
Abb. 82: Kalorigramme von PZ4-E-2 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).	101
Abb. 83: XRD-Kinetik von PZ4-E-3; Ettringit, Portlandit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-15).....	101
Abb. 84: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-E-3. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.	102
Abb. 85: Kryo-REM Aufnahme von PZ4-E-3. Hochauflösende Darstellung von Ettringitverwachsungen auf einer Klinkerkornoberfläche; 2 h, 80.000x.	103
Abb. 86: Kalorigramme der CEM I 52,5 R (PZ5).....	104
Abb. 87: Kalorigramme von PZ5-C-4a (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode, rot: nach 2 Jahren Lagerungszeit).	105
Abb. 88: XRD-Kinetik von PZ5-C-4a; Ettringit, Portlandit, Monosulfat, Anhydrit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-16).	105
Abb. 89: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-C-4a. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 1.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.	106
Abb. 90: Kalorigramme von PZ5-C-4b (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode, grün: Wiederholungsmessung).	108
Abb. 91: XRD-Kinetik von PZ5-C-4b; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monosulfat, Anhydrit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-17).....	108
Abb. 92: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-C-4b. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	110
Abb. 93: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-C-4b. a) Spontane Ettringit und Monophasenbildung nach der Wasserzugabe; 1 min, 20.000x. b) Teilweise von Ettringit bewachsenes Klinkerkorn im Querschnitt; 1 min, 10.000x.	111
Abb. 94: EDX-Spektren der in Abb. 93b gekennzeichneten Bereiche.	111
Abb. 95: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-C-4b. a) Korrosionserscheinungen auf Klinkerkornoberfläche; 2 h, 30.000x. b) C-S-H-Bildung auf einem Klinkerkorn im Querschnitt; 5 h, 40.000x.	111
Abb. 96: Kalorigramme von PZ5-D-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).	112
Abb. 97: XRD-Kinetik von PZ5-D-1; Ettringit, Portlandit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-18).	112
Abb. 98: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-D-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 15.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 15.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 15.000x.	113
Abb. 99: Kryo-REM Aufnahme von PZ5-D-1. Hochauflösende Darstellung des spontanen Ettringitwachstums; Ettringitkristalle in unterschiedlichen Größen; 1 min, 40.000x.	114
Abb. 100: Kalorigramme von PZ5-C-4a (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode, rot: nach 2 Jahren Lagerungszeit).	115
Abb. 101: XRD-Kinetik von PZ5-E-4; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monocarbonat, Gips, Anhydrit, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-19).	115
Abb. 102: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a_0 von PZ5-E-4 über die Reaktionszeit; Mehrfachbestimmung (siehe Tab. A-20). Wert für a_0 Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).	116
Abb. 103: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-E-4. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.	117
Abb. 104: Kryo-REM Aufnahme von PZ5-E-4. Spontane Bildung von Ettringitkristallen in verschiedenen Größen; 1 min, 50.000x.	118
Abb. 105: Kalorigramme von PZ5-F-1 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode, rot: nach 2 Jahren Lagerungszeit).	119

Abb. 106: XRD-Kinetik von PZ5-F-1; Ettringit, Portlandit, Bassanit, Monosulfat, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-21).	119
Abb. 107: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a ₀ von PZ5-F-1 über die Reaktionszeit; Mehrfachbestimmung (siehe Tab. A-22). Wert für a ₀ Gitterkonstante des reinen Sulfatettringits laut ICDD PDF-Nr. 00-041-1451 (11,2240 Å, rote Strichlinie).	120
Abb. 108: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-F-1. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 24 h, 2.000x; f) 24 h, 10.000x.	121
Abb. 109: Kalorigramme der Portlandkompositzemente und des Hochofenzementes (PKZ / HZ). ..	122
Abb. 110: Kalorigramme von PKZ3-C-5 (schwarz: Standardmessung, blau: Einspritz-Methode).....	123
Abb. 111: XRD-Kinetik von PKZ3-C-5; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monocarbonat, Anhydrit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-23).	123
Abb. 112: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a ₀ von PKZ3-C-5 über die Reaktionszeit (siehe 124	
Abb. 113: Kryo-REM Aufnahmen von PKZ3-C-5. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	125
Abb. 114: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-5. Oberfläche eines Trassmehlpartikels mit ersten C-S-H-Strukturen; 2 h, 20.000x.....	126
Abb. 115: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-5. Verwachsung von C-S-H-Phasen und Trassmehl, bzw. Hydratationsprodukten des Trassmehls; 24 h, 20.000x (links). EDX-Spektrum des gekennzeichneten Bereichs (rechts).....	126
Abb. 116: Kalorigramme von PKZ3-C-6 (schwarz: Standardmessung; blau: Einspritz-Methode).....	127
Abb. 117: XRD-Kinetik von PKZ3-C-6; Ettringit, Portlandit, Halbcarbonat, Monocarbonat, Anhydrit, Gips, C ₃ A (siehe Tab. A-24).....	127
Abb. 118: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a ₀ von PKZ3-C-6 über die Reaktionszeit (siehe 128	
Abb. 119: Kryo-REM Aufnahmen von PKZ3-C-6. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	129
Abb. 120: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-6. Transformation von Anhydrit zu Gips; 2 h, 10.000x (links). EDX-Spektrum des gesamten Bildbereiches (rechts).....	130
Abb. 121: Kalorigramm von PKZ3-C-7 (Standardmessung).	131
Abb. 122: XRD-Kinetik von PKZ3-C-7. Ettringit, Portlandit, Monosulfat, Anhydrit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-25).	131
Abb. 123: Kryo-REM Aufnahmen von PKZ3-C-7. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 20.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	132
Abb. 124: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-7. Oberfläche eines Hüttensandkornes; 2 h, 40.000x (links). EDX-Spektrum des gesamten Bildbereiches (rechts).....	133
Abb. 125: Kalorigramm von HZ3-C-9 (Standardmessung).	134
Abb. 126: XRD-Kinetik von HZ3-C-9. Ettringit, Portlandit, Anhydrit, Gips, C ₃ S, C ₃ A (siehe Tab. A-26).	134
Abb. 127: Entwicklung der Ettringit-Gitterkonstante a ₀ von HZ3-C-9 über die Reaktionszeit (siehe .	135
Abb. 128: Kryo-REM Aufnahmen von HZ3-C-9. a) 1 min, 2.000x; b) 1 min, 10.000x; c) 2 h, 2.000x; d) 2 h, 10.000x; e) 5 h, 2.000x; f) 5 h, 10.000x; g) 24 h, 2.000x; h) 24 h, 10.000x.....	136
Abb. 129: EDX-Spektren unterschiedlicher Zementbestandteile der in Abb. 128a gekennzeichneten Bereiche von HZ3-C-9. EDX-1: CaSO ₄ (Anhydrit); EDX-2: Hüttensand; EDX-3: C ₃ A mit Ettringit; EDX-4: Hüttensand.	137
Abb. 130: Kryo-REM Aufnahme von HZ3-C-9. Querschnitt eines bewachsenen Hüttensandkornes; 24 h, 40.000x (links). EDX-Spektrum des Hüttensandkornes (rechts).	137
Abb. 131: Kryo-REM Aufnahmen von H-C (Hüttensandmehl) nach einem Tag Hydratation in dest. Wasser. a) 24 h, 2.000x; b) 24 h, 20.000x; c) 24 h, 5.000x; d) 24 h, 10.000x.....	139
Abb. 132: Clusteranalyse der Pulverdiffraktogramme aller Zemente (Doppelbestimmungen); PCA-Grafik in 2 Ansichten; Cluster in unterschiedlichen Farben mit Zuordnungsbeispielen.	142
Abb. 133: Diffraktogramme von Folien für die in-situ Präparation; Reflexions- und Transmissionsmessungen.	144

Abb. 134: Kryo-REM Aufnahmen von PZ3-C-2. a) Übersichtsaufnahme in geringer Vergrößerung zur Betrachtung des Gefüges, gesamte Bildbreite ca. 230 µm; 5 h, 500x. b) Sehr hohe Vergrößerung eines hydratisierten CaO-Korns zur Betrachtung der Partikeloberfläche, gesamte Bildbreite ca. 1 µm; 2 h, 80.000x.	145
Abb. 135: Vergleich der Gefügeentwicklung eines CEM I 32,5 R (PZ3-C-1) und eines CEM I 52, 5 R (PZ5-C-4b) nach 2 h, 5 h und 24 h Hydratationszeit; 5.000x.	147
Abb. 136: Kryo-REM Aufnahme von PZ5-E-4 nach 1 min. Sehr frühe Ettringitbildung, evtl. aus einem amorphem Vorprodukt.	148
Abb. 137: Kryo-REM Aufnahmen verschiedener Zemente nach 1 min Hydratationszeit. a) PZ5-F-1: Gebrochenes, aluminatisches Klinkerkorn mit dichtem Ettringitbewuchs, 15.000x; b) PKZ3-C-6: Ettringitnukleation auf einer Klinkerkornoberfläche, 20.000x; c) PKZ3-C-7: Gips- und Ettringitbildung in direkter Nähe zu Anhydrit, 20.000x; d) PZ3-B-1: Syngenit- und Ettringitbildung, 10.000x;.....	150
Abb. 138: Min. und max. Ettringitentwicklung der verschiedenen Zementsorten (PZ3 schwarz; PZ4 grün; PZ5 blau; PKZ3 rot).....	151
Abb. 139: Kryo-REM Aufnahmen mit unterschiedlicher Ettringitmorphologie. a/b) PZ4-A-2 nach 10 h und 24 h, 10.000x. c/d) PZ5-C-4b nach 5 h und 24 h, 20.000x.	154
Abb. 140: Kryo-REM Aufnahme von PKZ3-C-7 nach 2 h, 40.000x. Auf einem Klinkerkorn aufwachsende Ettringitkristalle mit unterschiedlicher Größe und unterschiedlichem Habitus. ..	155
Abb. 141: Thermodynamische Berechnung der Phasenzusammensetzung eines hydratisierten Modellzements in Abhängigkeit vom Calcit-Gehalt für $SO_3/Al_2O_3 \approx 0,7$ (MATSCHER 2007). Zusätzlich, Markierung der Calcit-Gehalte der Zemente PZ5-E-4 ($SO_3/Al_2O_3 = 0,71$) und PZ5-F-1 ($SO_3/Al_2O_3 = 0,66$).....	156
Abb. 142: Kryo-REM Aufnahmen von C-S-H-Phasen zu unterschiedlichen Reaktionszeiten. a) PZ4-C-3c: C-S-H-Keimbildung und Korrosionserscheinungen auf Klinkerkorn; 2 h, 20.000x; b) PZ4-C-3a: Laterale Ausbreitung von C-S-H auf einem Klinkerkorn; 2 h, 30.000x; c) PZ3-C-2: Querschnitt eines silicatischen Klinkerkorns mit Reaktionszone; 5 h, 20.000x; d) PZ4-C-3a: Faserartiges C-S-H; Korrosionserscheinungen an Klinkerkornoberfl.; 5 h, 20.000x; e) HZ3-C-9: Querschnitt eines silicatischen Klinkerkorns mit Reaktionszone; 24 h, 20.000x; f) PZ5-C-4b: Dichte C-S-H-Matrix mit weitgehend aufgelöstem Korn; 24 h, 10.000x.	158
Abb. 143: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-C-1; 24 h, 30.000x. Reaktionszone eines silicatischen Klinkerkornes im Querschnitt. EDX-Analyse des Klinkerkorns [At-%]: C = 6,2; O = 51,0; Mg = 0,5; Al = 0,6; Si = 11,0; Ca = 30,8 (Anhang Kap. 8.6).	160
Abb. 144: Kryo-REM Aufnahme von PZ3-C-1; 24 h, 30.000x. Reaktionszone eines silicatischen Klinkerkornes im Querschnitt. EDX-Analyse des Klinkerkorns [At-%]: C = 6,3; O = 49,1; Mg = 0,5; Al = 0,6; Si = 11,3; Ca = 32,2 (Anhang Kap. 8.6).	160
Abb. 145: Unterschiedliche C-S-H-Morphologie von a) PZ4-A-2 (CEM I 42,5 R, Weißzement) mit kurzer Induktionsperiode und b) PZ3-C-2 (CEM I 32,5 R) mit langer Induktionsperiode nach 5 h; 20.000x.....	162
Abb. 146: Oben: Hydratationskinetik von PZ5-E-4; Überlagerung von in-situ XRD und Wärmefluss. Unten: Kryo-REM Aufnahmen von PZ5-E-4 zu den gekennzeichneten Reaktionszeiten. a) 1 min, 20.000x; b) 2 h, 15.000x; c) 24 h, 15.000x.	163
Abb. 147: Oben: Hydratationskinetik von PZ4-C-3c; Überlagerung von in-situ XRD und Wärmefluss. Unten: Kryo-REM Aufnahmen von PZ4-C-3c zu den gekennzeichneten Reaktionszeiten. a) 1 min, 20.000x; b) 2 h, 20.000x; c) 5 h, 20.000x; d) 10 h, 10.000x; e) 24 h, 10.000x; f) 24 h, 20.000x.....	165
Abb. 148: Oben: Hydratationskinetik von HZ3-C-9; Überlagerung von in-situ XRD und Wärmefluss. Unten: Kryo-REM Aufnahmen von HZ3-C-9 zu den gekennzeichneten Reaktionszeiten. a) 1 min, 10.000x; b) 5 h, 20.000x; c) 24 h, 20.000x.	167
Abb. 149: Schematische Darstellung der frühen Hydratation von Portlandzement.	176

8.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Zemente nach Norm DIN EN 197-1.	5
Tab. 2: Zementchemische Kurzschreibweise für oxidische Verbindungen.	5
Tab. 3: Bezeichnung der Klinkerminerale und Zementbestandteile; Anteile der Hauptklinkerphasen in Portlandzementklinker (LOCHER 2000, STARK & WICHT 2000, TAYLOR 1997).	7
Tab. 4: Modifikationen des C_3A in Abhängigkeit vom Na_2O -Gehalt (Wistuba 2008).	10
Tab. 5: Phasen im System $CaSO_4 - H_2O$ (Gips-Datenbuch 2003).	11
Tab. 6: Hydratationsprodukte von Portlandzement.	15
Tab. 7: Zuordnung der Proben zu Zementart und Festigkeitsklasse.	25
Tab. 8: Messparameter für Pulverdiffraktogramme der Ausgangsstoffe.	27
Tab. 9: Für die Rietveld-Analyse verwendete Strukturen aus der ICSD-Datenbank.	28
Tab. 10: Wärmemengen der Referenzmessungen von 0 h bis 0,5 h ($Q_{0,5h}$).	34
Tab. 11: Messparameter für in-situ XRD Untersuchungen in Reflexions-Geometrie.	36
Tab. 12: Messparameter für in-situ XRD Untersuchungen in Transmissions-Geometrie.	37
Tab. 13: Relevante Zementphasen und Hydratationsprodukte für die qualitative Phasenanalyse und in-situ XRD aus der ICDD-Datenbank.	42
Tab. 14: Physik. Eigenschaften gängiger Gefriermedien modifiziert nach ROOS & MORGAN (1990).	47
Tab. 15: Vergleich unterschiedlicher Einfriertechniken modifiziert nach ECHLIN (1992).	47
Tab. 16: Optimiertes Kryo-REM Präparationsschema für hydraulische Bindemittel.	50
Tab. 17: XRF, GV und Klinkerphasenberechnung in Massenprozent sowie Kennwerte für PZ3-Proben (CEM I 32,5 R).	57
Tab. 18: XRF, GV und Klinkerphasenberechnung in Massenprozent sowie Kennwerte für PZ4-Proben (CEM I 42,5 R).	58
Tab. 19: XRF, GV und Klinkerphasenberechnung in Massenprozent sowie Kennwerte für PZ5-Proben (CEM I 52,5 R).	59
Tab. 20: XRF und GV in Massenprozent für PKZ (CEM II), HZ (CEM III) und Zumahlstoffe.	60
Tab. 21: Quantitative Phasenanalyse in Massenprozent für PZ3-Proben (CEM I 32,5 R).	61
Tab. 22: Quantitative Phasenanalyse in Massenprozent für PZ4-Proben (CEM I 42,5 R).	61
Tab. 23: Quantitative Phasenanalyse in Massenprozent für PZ5-Proben (CEM I 52,5 R).	62
Tab. 24: Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Rietveld-Analysen, durchgeführt an Probe PZ4-C-3c (siehe Tab. A-3).	63
Tab. 25: Bestandteile der PKZ und HZ in Massenprozent (Werte aus Rezepturen/Analysen des Herstellers).	63
Tab. 26: Zementgehalte und freigesetzte Wärmemengen der Portlandkompositzemente und des Hochofenzementes.	122
Tab. 27: Vergleich der mit <i>Einspritz-Methode</i> und <i>Externem Anmischen</i> ermittelten Wärmemengen.	140
Tab. 28: Zusammenfassender Vergleich der Präparationstechniken für Portlandzemente.	141
Tab. 29: Zusammenfassung der Vor- und Nachteile von Transmissions- und Reflexions-Geometrie.	143
Tab. 30: Übersicht zur Bildung von AFm-Phasen (in-situ XRD Daten).	155
Tab. 31: AFm-Phasen in zementären Systemen nach PÖLLMANN (2006b).	157
Tab. 32: Wärmemengen und Glühverluste von Zementen nach 1 Monat und nach 2 Jahren Lagerung.	168

8.3 Formeln

Formel A-1: Berechnung des Silicatmoduls aus den Massenverhältnissen der Verbindungen (STARK & WICHT 2000).

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Formel A-2: Berechnung des Tonerdemoduls aus den Massenverhältnissen der Verbindungen (STARK & WICHT 2000).

$$TM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Formel A-3: Berechnung des Kalkstandards (III) für Zemente aus den Massen der Verbindungen; gültig für MgO-Gehalte $\leq 2,0$ % (modifiziert nach STARK & WICHT 2000).

$$KST(III)_{Zement} = \frac{CaO + 0,75 \cdot MgO - CaO_{CaSO_4} - CaO_{Calcit}}{2,80 \cdot SiO_2 + 1,18 \cdot Al_2O_3 + 0,65 \cdot Fe_2O_3} \cdot 100$$

Formel A-4: Berechnung des Kalkstandards (III) für Zemente aus den Massen der Verbindungen; gültig für MgO-Gehalte $> 2,0$ % (modifiziert nach STARK & WICHT 2000).

$$KST(III)_{Zement} = \frac{CaO + 1,50 - CaO_{CaSO_4} - CaO_{Calcit}}{2,80 \cdot SiO_2 + 1,18 \cdot Al_2O_3 + 0,65 \cdot Fe_2O_3} \cdot 100$$

Formel A-5: Berechnung der Spezifischen Oberfläche mit dem Luftdurchlässigkeitverfahren (Blaine).

$$S = \frac{K}{Q} \cdot \frac{\sqrt{e^3}}{(1-e)} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{0,1n}} \quad (cm^2 / g)$$

S = Spezifische Oberfläche (cm^2/g)

K = Gerätekonstante

e = Porosität des Zementbettes

t = gemessene Zeit (s)

Q = Dichte des Zements (g/cm^3)

n = Viskosität der Luft bei Prüftemperatur (Pa s)

Formel A-6: Berechnung des Profil-R-Wertes (R_p) als Gütekriterium für die Rietveld-Verfeinerung (BIRKENSTOCK & FISCHER 2004).

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}}$$

y_{io} = beobachtete Schrittintensität

y_{ic} = berechnete Schrittintensität

8.4 Ausgangsstoffe

Tab. A-1: Spezifische Oberfläche nach Blaine.

Probe	spez. Oberfl. [cm ² /g]	Probe	spez. Oberfl. [cm ² /g]
PZ3-A-1	3000	PZ5-C-4b	5610
PZ3-B-1	2950	PZ5-D-1	5270
PZ3-C-1	3580	PZ5-E-4	5640
PZ3-C-2	2990	PZ5-F-1	5380
PZ3-E-1	3750	PKZ3-C-5	5900
PZ4-A-2	4230	PKZ3-C-6	4450
PZ4-B-2	4210	PKZ3-C-7	3620
PZ4-C-3a	3940	HZ-C-9	4270
PZ4-C-3c	3620	T-C	5890
PZ4-E-2	5450	H-C	4060
PZ4-E-3	4300		
PZ5-C-4a	6460	<i>Standard</i>	4020

Tab. A-2: Korngrößenanalysen (d₅₀ und mittlere Korndurchmesser).

Probe	d ₅₀ [μm]	mittl. Ø [μm]	Probe	d ₅₀ [μm]	mittl. Ø [μm]
PZ3-A-1	21,11	25,96	PZ5-C-4a	8,00	11,18
PZ3-B-1	19,20	24,02	PZ5-C-4b	8,97	12,44
PZ3-C-1	19,52	25,87	PZ5-D-1	8,54	11,69
PZ3-C-2	20,24	25,38	PZ5-E-4	9,05	12,05
PZ3-E-1	16,99	22,54	PZ5-F-1	8,41	10,97
PZ4-A-2	15,38	19,60	PKZ3-C-5	12,49	16,39
PZ4-B-2	13,09	16,26	PKZ3-C-6	14,77	19,82
PZ4-C-3a	15,41	19,41	PKZ3-C-7	17,65	21,80
PZ4-C-3c	16,29	19,77	HZ-C-9	14,25	17,69
PZ4-E-2	10,05	13,50	T-C	20,32	26,81
PZ4-E-3	11,36	14,77	H-C	14,68	17,88

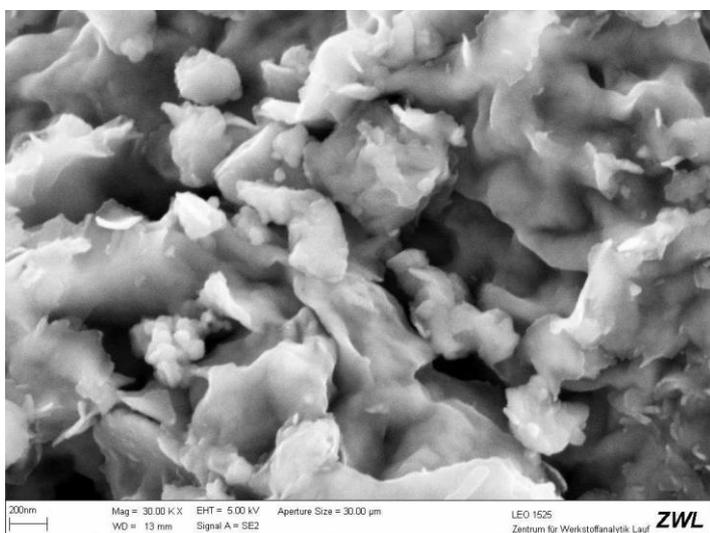


Abb. A-1: REM-Aufnahme von T-C (unhydratisiert). Poröse Struktur des Trassmehls; 30.000x.

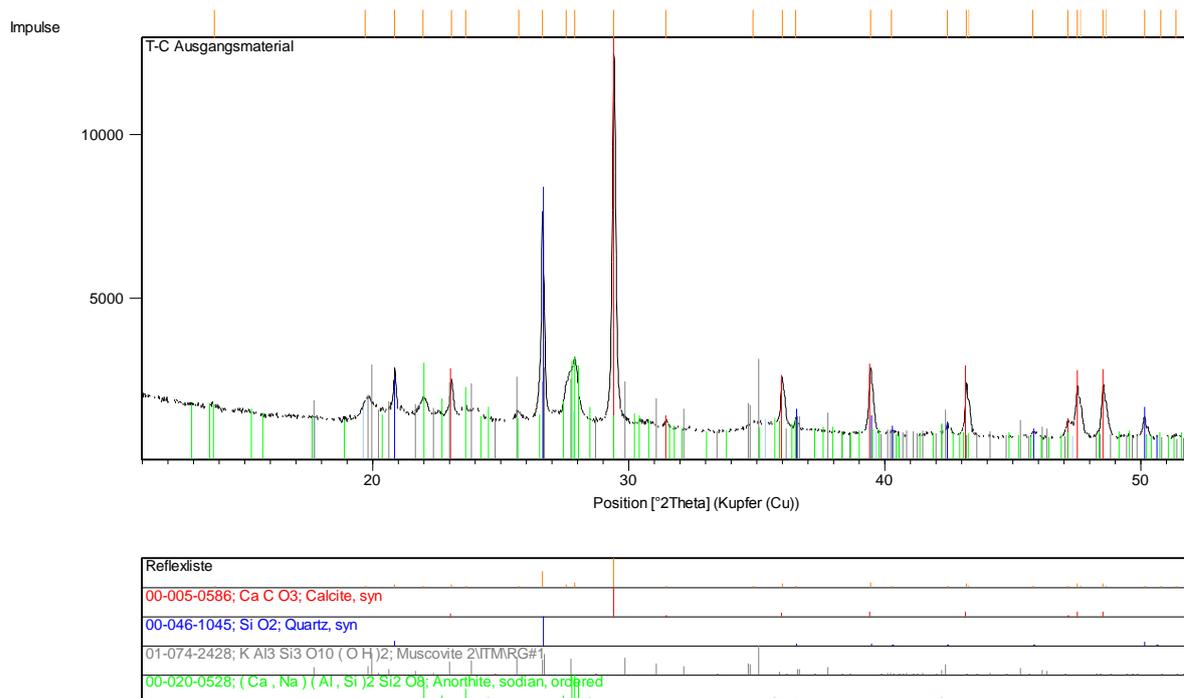


Abb. A-2: Diffraktogramm von T-C (unhydratisiert) mit Auswertung; Calcit, Quarz, Muscovit, Anorthit.

8.5 Experimentelle Methoden

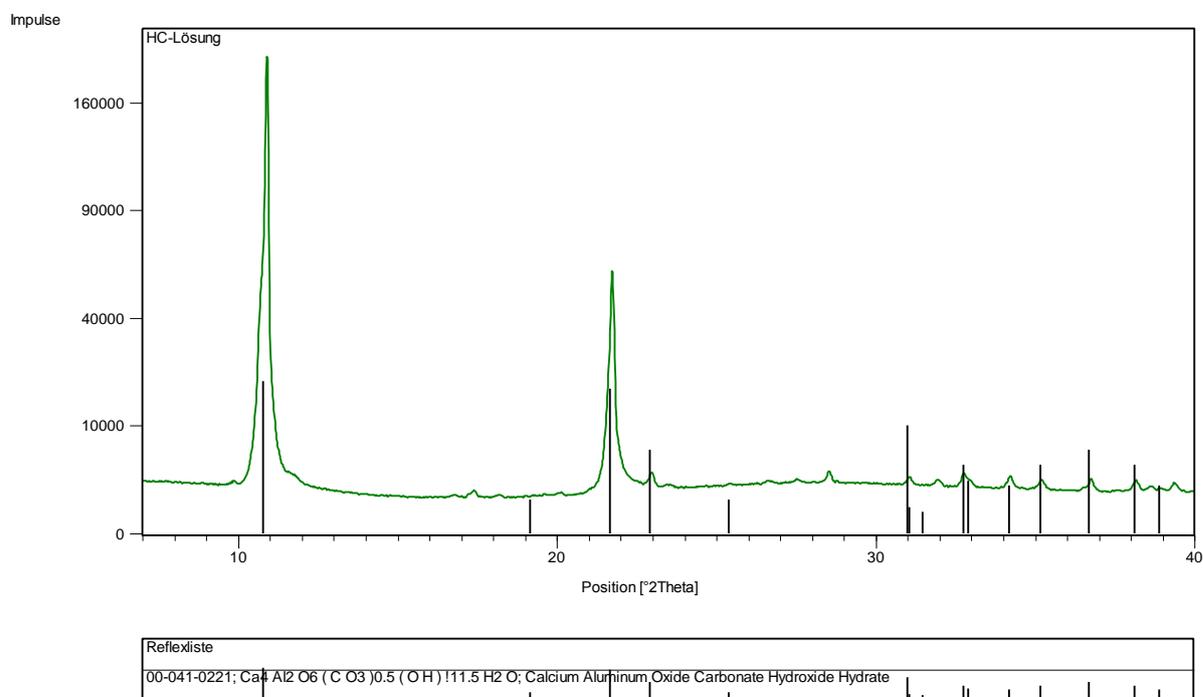


Abb. A-3: Diffraktogramm von Halbcarbonat-Lösung mit Auswertung.

Tab. A-3: Mehrfachbestimmung der Phasenzusammensetzung von PZ4-C-3c.

Probe	C ₃ S	C ₂ S	C ₁ AF	C ₃ A kub.	C ₃ A ortho.	Freikalk	β- Arcanit	Periclas	Calcit	Anhydr.	Bassan.	Gips	Portl.	R-Wert
Wiederholbarkeit														
PZ4-C-3c_1	66,55	11,59	8,05	7,41	1,24	0,66	1,62	0,34	0,00	1,35	1,18	0,00	0,00	5,56
PZ4-C-3c_2	66,28	11,23	8,23	7,38	1,34	0,73	1,66	0,38	0,00	1,37	1,40	0,00	0,00	5,53
PZ4-C-3c_3	66,05	11,78	8,17	7,29	1,32	0,71	1,57	0,36	0,00	1,34	1,41	0,00	0,00	5,60
PZ4-C-3c_4	66,41	11,28	8,22	7,50	1,34	0,72	1,54	0,00	0,00	1,41	1,58	0,00	0,00	5,61
PZ4-C-3c_5	66,07	11,77	8,24	7,55	1,06	0,71	1,42	0,39	0,00	1,36	1,41	0,00	0,00	5,53
PZ4-C-3c_6	66,25	11,61	8,11	7,37	1,18	0,71	1,57	0,40	0,00	1,40	1,40	0,00	0,00	5,71
PZ4-C-3c_7	66,26	11,41	8,10	7,52	1,05	0,64	1,61	0,34	0,00	1,34	1,34	0,00	0,39	5,53
PZ4-C-3c_8	66,58	11,21	8,15	7,37	1,34	0,69	1,60	0,38	0,00	1,36	1,33	0,00	0,00	5,60
PZ4-C-3c_9	66,69	11,02	8,10	7,38	1,27	0,67	1,51	0,34	0,00	1,32	1,36	0,00	0,34	5,57
PZ4-C-3c_10	65,98	11,52	8,11	7,50	1,23	0,73	1,69	0,41	0,00	1,38	1,46	0,00	0,00	5,55
Mittelwert	66,31	11,44	8,15	7,43	1,24	0,70	1,58	0,33	0,00	1,36	1,39	0,00	0,07	5,58
Min	65,98	11,02	8,05	7,29	1,05	0,64	1,42	0,00	0,00	1,32	1,18	0,00	0,00	5,53
Max	66,69	11,78	8,24	7,55	1,34	0,73	1,69	0,41	0,00	1,41	1,58	0,00	0,39	5,71
Standardabw.	0,23	0,24	0,06	0,08	0,10	0,03	0,07	0,11	0,00	0,03	0,10	0,00	0,15	
Reproduzierbarkeit														
PZ4-C-3c_A	66,71	11,39	8,13	7,24	1,18	0,58	1,57	0,32	0,00	1,37	1,14	0,00	0,35	5,67
PZ4-C-3c_B	66,11	11,44	8,43	7,32	1,27	0,83	1,51	0,41	0,00	1,37	1,32	0,00	0,00	5,25
PZ4-C-3c_C	66,80	11,66	8,15	7,16	1,12	0,77	1,51	0,00	0,00	1,46	1,37	0,00	0,00	5,76
PZ4-C-3c_D	67,47	10,67	8,12	6,99	1,36	0,67	1,48	0,00	0,00	1,43	1,41	0,00	0,40	5,96
PZ4-C-3c_E	65,11	11,83	8,20	7,23	1,14	0,67	1,48	0,38	0,00	1,39	1,67	0,37	0,53	6,46
PZ4-C-3c_F	66,45	11,05	8,15	7,13	1,06	0,67	1,48	0,00	0,00	1,33	1,68	0,44	0,55	5,76
PZ4-C-3c_G	66,34	11,16	8,45	6,76	1,69	0,72	1,61	0,00	0,00	1,36	1,43	0,00	0,48	5,63
PZ4-C-3c_H	66,50	11,53	8,08	6,48	1,30	0,70	1,43	0,61	0,00	1,38	1,50	0,00	0,50	5,86
PZ4-C-3c_I	66,66	11,51	8,25	6,41	1,64	0,79	1,48	0,35	0,00	1,38	1,52	0,00	0,00	5,93
PZ4-C-3c_J	66,99	10,84	8,26	7,04	1,36	0,76	1,37	0,00	0,00	1,46	1,35	0,00	0,00	5,61
Mittelwert	66,51	11,31	8,22	6,98	1,31	0,72	1,49	0,21	0,00	1,39	1,44	0,08	0,28	5,79
Min	65,11	10,67	8,08	6,41	1,06	0,58	1,37	0,00	0,00	1,33	1,14	0,00	0,00	5,25
Max	67,47	11,83	8,45	7,32	1,69	0,83	1,61	0,61	0,00	1,46	1,68	0,44	0,55	6,46
Standardabw.	0,59	0,35	0,12	0,30	0,20	0,07	0,06	0,22	0,00	0,04	0,15	0,16	0,24	

8.6 In-situ XRD

Tab. A-4: Am Röntgendiffraktometer durchgeführte Standardmessungen zur Kontrolle der Peaklage und zur Berechnung des Intensitätskorrekturfaktors.

Datum	PAN_Si_FPFWHM		NIST_SRM1976_XRD_FPIS		Intensitäts- Korrekturfaktor
	Reflex 1 1 1 (hkl) / 28,442° 2 Theta		Reflex 1 0 4 (hkl) / 35,15° 2 Theta		
	Peaklage [° 2 Theta]	FWHM [° 2 Theta]	Peaklage [° 2 Theta]	Peakintensität [counts]	[15.000 / Peakint.]
16.08.05	28,447	0,101	35,158	16864	0,889
28.11.05	28,449	0,099	35,150	16587	0,904
06.12.05	28,448	0,102	35,150	16205	0,926
09.01.06	28,450	0,101	35,148	17718	0,847
16.01.06	28,450	0,099	35,149	15501	0,968
02.02.06	28,451	0,101	35,152	14983	1,001
07.02.06	28,454	0,113	35,152	14558	1,030
28.02.06	28,457	0,108	35,152	14439	1,039
04.04.06	28,444	0,102	35,145	13992	1,072
10.04.06	28,443	0,105	35,144	14113	1,063
02.05.06	28,442	0,106	35,142	13510	1,110
17.07.06	28,445	0,101	35,145	12696	1,181
08.12.06	28,448	0,100	35,145	16071	0,933
18.12.06	28,448	0,102	35,145	15667	0,957
14.05.07	28,445	0,113	35,145	11062	1,356
28.01.08	28,444	0,111	35,148	14260	1,052
10.03.08	28,444	0,112	35,147	13950	1,075
17.03.08	28,445	0,110	35,151	13617	1,102

Tab. A-5: Auswertung XRD-Kinetik von PZ3-A-1.

PZ3-A-1

Reaktions- zeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1,035									
	Eltringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₂ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
5 min	54	0	0	0	0	-	0	0	620	-
0,5 h	31	0	0	0	0	189	0	0	-	-
1,0 h	62	0	0	0	0	180	0	16	618	-
1,5 h	86	0	0	0	0	179	0	24	619	-
2,0 h	93	0	0	0	0	179	0	30	622	-
2,5 h	92	0	0	0	0	178	0	13	624	261
3,0 h	124	26	0	0	0	156	0	14	621	-
3,5 h	107	88	0	0	0	166	0	11	610	-
4,0 h	118	171	0	0	0	174	0	0	598	-
4,5 h	135	214	0	0	0	167	0	0	599	-
5,0 h	126	228	0	0	0	182	0	0	587	262
6,0 h	128	252	0	0	0	170	0	0	582	-
7,0 h	136	274	0	0	0	168	0	0	552	-
8,0 h	141	318	0	0	0	155	0	0	530	-
9,0 h	162	359	0	0	0	148	0	0	515	-
10,0 h	174	375	0	0	0	147	0	0	492	248
12,5 h	198	461	0	0	0	126	0	0	464	-
15,0 h	216	475	0	0	0	109	0	0	446	-
17,5 h	261	534	0	0	0	85	0	0	430	-
20,0 h	265	563	0	0	0	69	0	0	416	-
24,0 h	307	588	0	0	0	41	0	0	397	178
30,0 h	309	633	0	0	0	0	0	0	366	-
35,0 h	327	653	0	0	0	0	0	0	358	-
40,0 h	325	665	0	0	0	0	0	0	359	-
48,0 h	324	671	0	0	0	0	0	0	339	113
55,0 h	319	678	0	0	0	0	0	0	329	-
60,0 h	319	679	0	0	0	0	0	0	339	-
65,0 h	329	680	0	0	0	0	0	0	324	-
72,0 h	324	691	0	0	0	0	0	0	335	103

Tab. A-6: Auswertung XRD-Kinetik von PZ3-B-1.

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1.035										
	Ettringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₃ S (22-1 / 74 %)	C ₂ S (440 / 100%)	C ₃ A (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
5 min	92	0	0	0	0	-	0	65	-	-	-
0,5 h	106	0	0	0	0	101	0	82	615	-	-
1,0 h	124	0	0	0	0	101	0	106	607	-	-
1,5 h	122	0	0	0	0	99	0	115	604	-	-
2,0 h	139	0	0	0	0	92	0	112	594	-	-
2,5 h	119	0	0	0	0	83	0	114	600	178	-
3,0 h	115	0	0	0	0	83	0	88	587	-	-
3,5 h	118	23	0	0	0	81	0	70	586	-	-
4,0 h	124	18	0	0	0	71	0	54	565	-	-
4,5 h	139	92	0	0	0	77	0	24	548	-	-
5,0 h	143	137	0	0	0	72	0	11	530	158	-
6,0 h	152	226	0	0	0	67	0	0	511	-	-
7,0 h	145	350	0	0	0	65	0	0	463	-	-
8,0 h	169	394	0	0	0	52	0	0	431	-	-
9,0 h	181	430	0	0	0	57	0	0	406	-	-
10,0 h	188	458	0	0	0	46	0	0	386	153	-
12,5 h	225	536	0	0	0	45	0	0	354	-	-
15,0 h	-	582	0	0	0	32	0	0	348	-	-
17,5 h	262	594	0	0	0	23	0	0	314	-	-
20,0 h	251	640	0	0	0	15	0	0	294	-	-
24,0 h	263	633	0	0	0	12	0	0	292	95	-
30,0 h	266	660	0	0	0	13	0	0	282	-	-
35,0 h	261	661	0	0	0	11	0	0	276	-	-
40,0 h	264	670	0	0	0	0	0	0	283	-	-
48,0 h	261	675	0	0	0	0	0	0	252	76	-
55,0 h	265	675	0	0	0	0	0	0	276	-	-
60,0 h	258	671	0	0	0	0	0	0	259	-	-
65,0 h	258	677	0	0	0	0	0	0	251	-	-
72,0 h	249	680	0	0	0	0	0	0	257	78	-
120,0 h	252	693	0	0	0	0	0	0	257	-	-

Tab. A-7: Auswertung XRD-Kinetik von PZ3-C-1.

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 0.926											Strukturdaten Ettringit [Å]	
	Ettringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₃ S (22-1 / 74 %)	C ₂ S (440 / 100%)	C ₃ A (224 / 100%)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a ₀
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
5 min	18	0	0	0	0	71	0	19	601	-	-	-	-
0,5 h	34	0	0	0	0	71	0	20	600	-	9,6327	11,123	-
1,0 h	48	0	0	0	0	71	0	35	596	-	9,6563	11,150	-
1,5 h	74	0	0	0	0	66	0	52	598	-	-	-	-
2,0 h	87	0	0	0	0	68	0	50	566	-	9,658	11,152	-
2,5 h	89	0	0	0	0	62	0	50	582	168	-	-	-
3,0 h	82	5	0	0	0	60	0	53	578	-	9,6700	11,166	-
3,5 h	89	33	0	0	0	61	0	45	571	-	-	-	-
4,0 h	102	76	0	0	0	58	0	42	538	-	9,6798	11,177	-
4,5 h	95	98	0	0	0	52	0	39	543	-	-	-	-
5,0 h	116	139	0	0	0	53	0	33	546	141	9,6729	11,169	-
6,0 h	113	203	0	0	0	53	0	28	551	-	9,6866	11,185	-
7,0 h	137	229	0	0	0	45	0	12	514	-	-	-	-
8,0 h	147	233	0	0	0	36	0	9	497	-	9,6843	11,182	-
9,0 h	158	249	0	0	0	35	0	7	481	-	-	-	-
10,0 h	166	287	0	0	0	33	0	0	479	133	9,6927	11,192	-
12,5 h	176	338	0	0	0	11	0	0	448	-	-	-	-
15,0 h	171	349	0	0	0	0	0	0	421	-	9,6982	11,199	-
17,5 h	191	380	0	0	0	0	0	0	405	-	-	-	-
20,0 h	210	403	0	0	0	0	0	0	394	-	-	-	-
24,0 h	230	445	0	0	0	0	0	0	372	120	9,7044	11,206	-
30,0 h	267	451	0	0	0	0	0	0	341	-	-	-	-
35,0 h	265	496	0	0	0	0	0	0	334	-	-	-	-
40,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48,0 h	280	517	0	0	10	0	0	0	315	71	9,7142	11,217	-
55,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65,0 h	295	521	0	0	14	0	0	0	295	-	-	-	-
72,0 h	279	536	0	0	11	0	0	0	301	55	9,7153	11,218	-

Tab. A-8: Auswertung XRD-Kinetik von PZ3-C-2.

PZ3-C-2

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 0,926									
	Eltringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₃ S (22-1 / 74 %)	C ₂ A (440 / 100%) (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
5 min	36	0	0	0	0	88	0	40	-	-
0,5 h	35	0	0	0	0	88	0	42	445	-
1,0 h	57	0	0	0	0	87	0	44	442	-
1,5 h	61	0	0	0	0	88	0	60	437	-
2,0 h	62	0	0	0	0	59	0	71	439	-
2,5 h	62	0	0	0	0	65	0	64	437	147
3,0 h	65	0	0	0	0	74	0	70	440	-
3,5 h	66	5	0	0	0	64	0	74	419	-
4,0 h	84	28	0	0	0	57	0	60	416	-
4,5 h	82	107	0	0	0	56	0	66	421	-
5,0 h	69	99	0	0	0	58	0	54	415	144
6,0 h	97	156	0	0	0	61	0	44	401	-
7,0 h	101	193	0	0	0	55	0	34	383	-
8,0 h	111	201	0	0	0	51	0	34	355	-
9,0 h	133	282	0	0	0	47	0	23	331	-
10,0 h	121	318	0	0	0	32	0	13	321	134
12,5 h	135	364	0	0	0	13	0	0	257	-
15,0 h	169	410	0	0	0	0	0	0	229	-
17,5 h	161	473	0	0	0	0	0	0	226	-
20,0 h	176	504	0	0	0	0	0	0	222	-
24,0 h	194	537	0	0	0	0	0	0	221	114
30,0 h	205	591	0	0	0	0	0	0	176	-
35,0 h	211	592	0	0	0	0	0	0	182	-
40,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65,0 h	249	640	0	0	0	0	0	0	157	-
72,0 h	246	632	0	0	0	0	0	0	151	41

Tab. A-9: Auswertung XRD-Kinetik von PZ3-E-1.

PZ3-E-1

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 2,021									
	Eltringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₃ S (22-1 / 74 %)	C ₂ A (440 / 100%) (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	108	0	0	0	0	0	0	173	518	-
1,0 h	105	0	0	0	0	0	0	215	503	-
1,5 h	121	0	0	0	0	0	0	188	502	-
2,0 h	160	0	0	0	0	0	0	190	504	-
2,5 h	134	39	0	0	0	0	0	200	491	329
3,0 h	136	148	0	0	0	0	0	202	485	-
3,5 h	130	206	0	0	0	0	0	176	474	-
4,0 h	142	211	0	0	0	0	0	167	456	-
4,5 h	131	235	0	0	0	0	0	146	429	-
5,0 h	163	283	0	0	0	0	0	119	414	227
6,0 h	183	286	0	0	0	0	0	87	413	-
7,0 h	190	319	0	0	0	0	0	70	374	-
8,0 h	196	338	0	0	0	0	0	37	354	-
9,0 h	201	353	0	0	0	0	0	0	351	-
10,0 h	248	396	0	0	0	0	0	0	338	204
12,5 h	321	466	0	0	0	0	0	0	307	-
15,0 h	370	505	0	0	0	0	0	0	284	-
17,5 h	382	548	0	0	0	0	0	0	283	-
20,0 h	335	556	0	0	0	0	0	0	260	-
24,0 h	322	583	0	0	0	0	0	0	257	90
30,0 h	322	574	54	0	0	0	0	0	242	-
35,0 h	321	608	58	0	0	0	0	0	201	-
40,0 h	315	633	44	0	0	0	0	0	201	-
48,0 h	299	638	32	0	0	0	0	0	191	79
55,0 h	305	643	53	0	0	0	0	0	191	-
60,0 h	290	651	47	0	0	0	0	0	182	-
65,0 h	303	633	46	0	0	0	0	0	183	-
72,0 h	274	620	43	0	0	0	0	0	186	60

Tab. A-10: Auswertung XRD-Kinetik von PZ4-A-2.

PZ4-A-2

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 2,151										Strukturdaten Ettringit [Å]	
	Ettringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₂ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a ₀
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	123	0	0	0	0	167	0	0	748	-	9,6830	11,181
1,0 h	130	0	0	0	0	164	0	0	748	-	9,6911	11,190
1,5 h	138	0	0	0	0	159	0	0	743	-	-	-
2,0 h	136	121	0	0	0	133	0	0	720	-	9,702	11,203
2,5 h	162	182	0	0	0	125	0	0	712	170	-	-
3,0 h	185	242	0	0	0	86	0	0	682	-	9,7079	11,210
3,5 h	212	308	0	0	0	90	0	0	644	-	-	-
4,0 h	242	336	0	0	0	78	0	0	619	-	9,7120	11,214
4,5 h	303	392	0	0	0	89	0	0	633	-	-	-
5,0 h	358	425	0	0	0	82	0	0	575	142	9,7250	11,229
6,0 h	372	464	0	0	0	69	0	0	574	-	9,7228	11,227
7,0 h	332	474	0	0	0	20	0	0	553	-	-	-
8,0 h	317	485	0	0	0	0	0	0	537	-	9,7199	11,224
9,0 h	315	530	30	0	0	0	0	0	513	-	-	-
10,0 h	311	533	80	0	0	0	0	0	501	84	9,7217	11,226
12,5 h	290	564	133	0	0	0	0	0	479	-	-	-
15,0 h	286	582	137	0	0	0	0	0	457	-	9,7163	11,219
17,5 h	294	581	130	0	0	0	0	0	449	-	-	-
20,0 h	293	617	157	0	0	0	0	0	427	-	-	-
24,0 h	305	609	130	0	0	0	0	0	441	34	9,7235	11,228
30,0 h	284	610	130	54	0	0	0	0	441	-	-	-
35,0 h	277	635	127	45	0	0	0	0	415	-	-	-
40,0 h	233	638	103	81	0	0	0	0	443	-	-	-
48,0 h	233	647	111	122	0	0	0	0	410	46	9,7122	11,215
55,0 h	236	637	106	113	0	0	0	0	405	-	-	-
60,0 h	248	631	110	100	0	0	0	0	423	-	-	-
65,0 h	224	647	107	99	0	0	0	0	427	-	-	-
72,0 h	232	651	109	114	0	0	0	0	405	41	9,7157	11,219

Tab. A-11: Auswertung XRD-Kinetik von PZ4-B-2.

PZ4-B-2

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1,876										Strukturdaten Ettringit [Å]	
	Ettringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₂ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a ₀
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	67	0	0	0	0	-	0	27	640	161	-	-
1,0 h	61	0	0	0	0	-	0	22	646	-	-	-
1,5 h	66	0	0	0	0	-	0	30	629	-	-	-
2,0 h	72	0	0	0	0	-	0	43	638	-	-	-
2,5 h	78	0	0	0	0	-	0	39	636	162	-	-
3,0 h	84	0	0	0	0	-	0	40	620	-	-	-
3,5 h	99	0	0	0	0	-	0	31	627	-	-	-
4,0 h	107	0	0	0	0	-	0	30	601	-	-	-
4,5 h	110	47	0	0	0	-	0	16	586	-	-	-
5,0 h	106	59	0	0	0	-	0	0	591	158	-	-
6,0 h	113	117	0	0	0	-	0	0	544	-	-	-
7,0 h	117	232	0	0	0	-	0	0	500	-	-	-
8,0 h	115	287	0	0	0	-	0	0	480	-	-	-
9,0 h	114	375	0	0	0	-	0	0	449	-	-	-
10,0 h	119	411	0	0	0	-	0	0	417	123	-	-
12,5 h	151	453	0	0	0	-	0	0	404	-	-	-
15,0 h	175	474	0	0	0	-	0	0	382	-	-	-
17,5 h	176	515	0	0	0	-	0	0	333	-	-	-
20,0 h	158	514	0	0	0	-	0	0	361	-	-	-
24,0 h	171	523	0	0	0	-	0	0	332	56	-	-
30,0 h	190	536	0	0	0	-	0	0	322	-	-	-
35,0 h	175	565	0	0	0	-	0	0	317	-	-	-
40,0 h	170	540	0	0	0	-	0	0	297	-	-	-
48,0 h	177	543	0	0	0	-	0	0	288	46	-	-
55,0 h	176	544	0	0	0	-	0	0	303	-	-	-
60,0 h	173	542	0	0	0	-	0	0	292	-	-	-
65,0 h	190	556	0	0	0	-	0	0	286	-	-	-
72,0 h	170	562	0	0	0	-	0	0	295	62	-	-

Tab. A-12: Auswertung XRD-Kinetik von PZ4-C-3a.

PZ4-C-3a

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1.892										Strukturdaten Ettringit [Å]	
	Ettringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₃ S (22-1 / 74 %)	C ₂ A (440 / 100%) (224 / 100%)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a ₀
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	42	0	0	0	0	-	0	68	575	-	9,6561	11,150
1,0 h	55	0	0	0	0	-	0	78	576	-	9,6732	11,170
1,5 h	56	0	0	0	0	-	0	88	574	-	-	-
2,0 h	54	0	0	0	0	-	0	77	583	-	9,663	11,157
2,5 h	93	0	0	0	0	-	0	95	574	169	-	-
3,0 h	97	66	0	0	0	-	0	78	554	-	9,6697	11,166
3,5 h	90	116	0	0	0	-	0	66	543	-	-	-
4,0 h	125	157	0	0	0	-	0	64	554	-	9,6988	11,199
4,5 h	119	162	0	0	0	-	0	68	559	-	-	-
5,0 h	129	209	0	0	0	-	0	48	555	171	9,6860	11,184
6,0 h	131	227	0	0	0	-	0	32	535	-	9,7084	11,210
7,0 h	122	296	0	0	0	-	0	0	501	-	-	-
8,0 h	126	299	0	0	0	-	0	0	483	-	9,7010	11,202
9,0 h	121	351	0	0	0	-	0	0	470	-	-	-
10,0 h	157	365	0	0	0	-	0	0	444	156	9,7123	11,215
12,5 h	174	395	0	0	0	-	0	0	437	-	-	-
15,0 h	250	438	0	0	0	-	0	0	409	-	9,7247	11,229
17,5 h	245	447	0	0	0	-	0	0	406	-	-	-
20,0 h	257	471	0	0	0	-	0	0	376	-	-	-
24,0 h	297	497	0	0	0	-	0	0	355	70	9,7278	11,233
30,0 h	249	548	14	0	0	-	0	0	356	-	-	-
35,0 h	239	573	52	0	0	-	0	0	352	-	-	-
40,0 h	232	533	62	0	0	-	0	0	332	-	-	-
48,0 h	243	542	52	0	0	-	0	0	317	38	9,7253	11,230
55,0 h	233	550	51	0	0	-	0	0	311	-	-	-
60,0 h	263	547	63	0	0	-	0	0	325	-	-	-
65,0 h	253	564	62	0	0	-	0	0	298	-	-	-
72,0 h	293	558	67	0	0	-	0	0	313	37	9,7293	11,234

Tab. A-13: Auswertung XRD-Kinetik von PZ4-C-3c.

PZ4-C-3c

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1.353										Strukturdaten Ettringit [Å]	
	Ettringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₃ S (22-1 / 74 %)	C ₂ A (440 / 100%) (224 / 100%)	d-Wert (100)	Gitterk. a ₀
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
5 min	34	0	0	0	0	104	20	9	-	-	9,6896	11,189
0,5 h	47	0	0	0	0	97	18	8	542	-	9,6850	11,183
1,0 h	50	0	0	0	0	97	7	32	543	-	-	-
1,5 h	68	0	0	0	0	99	0	24	539	-	-	-
2,0 h	61	0	0	0	0	90	0	26	547	-	9,6795	11,177
2,5 h	74	73	0	0	0	86	0	33	538	-	-	-
3,0 h	81	66	0	0	0	80	0	28	523	-	9,6774	11,175
3,5 h	73	89	0	0	0	84	0	26	521	-	-	-
4,0 h	77	120	0	0	0	77	0	33	516	-	9,6984	11,199
4,5 h	79	127	0	0	0	75	0	32	501	-	-	-
5,0 h	83	153	0	0	0	80	0	23	480	191	9,6923	11,192
6,0 h	127	186	0	0	0	64	0	15	437	-	9,6984	11,199
7,0 h	116	259	0	0	0	48	0	0	412	-	-	-
8,0 h	136	276	0	0	0	16	0	0	361	-	9,7041	11,205
9,0 h	133	323	0	0	0	0	0	0	348	-	-	-
10,0 h	138	399	0	0	0	0	0	0	331	171	9,7110	11,213
12,5 h	164	405	0	0	0	0	0	0	300	-	-	-
15,0 h	195	495	0	0	0	0	0	0	280	-	9,7120	11,214
17,5 h	227	526	0	0	0	0	0	0	259	-	-	-
20,0 h	227	538	0	0	0	0	0	0	227	-	-	-
24,0 h	257	574	0	0	0	0	0	0	232	106	9,7126	11,215
30,0 h	277	591	0	0	0	0	0	0	204	-	-	-
35,0 h	280	592	0	0	0	0	0	0	199	-	-	-
40,0 h	265	619	0	0	21	0	0	0	181	-	-	-
48,0 h	275	636	0	0	28	0	0	0	179	60	9,7080	11,210
55,0 h	287	634	0	0	26	0	0	0	186	-	-	-
60,0 h	295	674	0	0	25	0	0	0	182	-	-	-
65,0 h	250	677	0	0	40	0	0	0	179	-	-	-
72,0 h	273	672	0	0	42	0	0	0	193	55	9,7043	11,206
120,0 h	244	705	0	0	49	0	0	0	178	61	-	-

Tab. A-14: Auswertung XRD-Kinetik von PZ4-E-2.

PZ4-E-2

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1,646									
	Eltringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₃ S (22-1 / 74 %)	C ₂ A (440 / 100%) (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	129	0	0	0	0	0	6	140	404	-
1,0 h	132	0	0	0	0	0	0	140	411	-
1,5 h	142	0	0	0	0	0	0	152	408	-
2,0 h	141	0	0	0	0	0	0	154	395	-
2,5 h	161	0	0	0	0	0	0	148	-	323
3,0 h	155	0	0	0	0	0	0	147	383	-
3,5 h	161	93	0	0	0	0	0	148	386	-
4,0 h	156	102	0	0	0	0	0	134	381	-
4,5 h	193	101	0	0	0	0	0	116	352	-
5,0 h	176	215	0	0	0	0	0	105	352	259
6,0 h	193	260	0	0	0	0	0	44	336	-
7,0 h	244	338	0	0	0	0	0	0	311	-
8,0 h	260	341	0	0	0	0	0	0	276	-
9,0 h	312	365	0	0	0	0	0	0	250	-
10,0 h	340	410	0	0	0	0	0	0	236	162
12,5 h	397	420	0	0	0	0	0	0	221	-
15,0 h	396	437	0	0	0	0	0	0	210	-
17,5 h	419	428	15	0	0	0	0	0	185	-
20,0 h	380	424	32	0	0	0	0	0	193	-
24,0 h	343	417	73	0	0	0	0	0	182	31
30,0 h	325	447	96	0	0	0	0	0	178	-
35,0 h	310	453	93	0	0	0	0	0	176	-
40,0 h	315	472	91	0	0	0	0	0	178	-
48,0 h	298	463	113	0	0	0	0	0	174	30
55,0 h	277	458	101	0	0	0	0	0	165	-
60,0 h	262	459	90	0	0	0	0	0	161	-
65,0 h	255	452	93	0	0	0	0	0	155	-
72,0 h	252	487	105	0	0	0	0	0	156	29

Tab. A-15: Auswertung XRD-Kinetik von PZ4-E-3.

PZ4-E-3

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1,763									
	Eltringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₃ S (22-1 / 74 %)	C ₂ A (440 / 100%) (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	66	0	0	0	0	0	0	309	454	-
1,0 h	65	0	0	0	0	0	0	310	445	-
1,5 h	73	0	0	0	0	0	0	306	441	-
2,0 h	70	0	0	0	0	0	0	316	449	-
2,5 h	61	0	0	0	0	0	0	311	454	167
3,0 h	82	0	0	0	0	0	0	316	452	-
3,5 h	83	0	0	0	0	0	0	316	446	-
4,0 h	86	0	0	0	0	0	0	315	438	-
4,5 h	89	12	0	0	0	0	0	311	438	-
5,0 h	104	15	0	0	0	0	0	293	435	153
6,0 h	-	24	0	0	0	0	0	272	420	-
7,0 h	89	80	0	0	0	0	0	254	399	-
8,0 h	103	115	0	0	0	0	0	191	363	-
9,0 h	116	137	0	0	0	0	0	153	325	-
10,0 h	132	172	0	0	0	0	0	100	303	87
12,5 h	145	261	0	0	0	0	0	36	266	-
15,0 h	156	291	0	0	0	0	0	0	210	-
17,5 h	160	306	0	0	0	0	0	0	203	-
20,0 h	171	357	0	0	0	0	0	0	172	-
24,0 h	177	376	0	0	0	0	0	0	159	52
30,0 h	184	401	0	0	0	0	0	0	148	-
35,0 h	198	426	0	0	0	0	0	0	136	-
40,0 h	192	408	0	0	0	0	0	0	-	-
48,0 h	179	429	0	0	0	0	0	0	134	19
55,0 h	189	436	0	0	0	0	0	0	126	-
60,0 h	177	416	0	0	0	0	0	0	112	-
65,0 h	182	432	0	0	0	0	0	0	98	-
72,0 h	173	428	0	0	0	0	0	0	106	15

Tab. A-16: Auswertung XRD-Kinetik von PZ5-C-4a.

PZ5-C-4a

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1,823									
	Eltringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₂ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	80	0	0	0	0	69	0	117	570	-
1,0 h	73	0	0	0	0	53	0	119	571	-
1,5 h	82	0	0	0	0	56	0	114	570	-
2,0 h	82	0	0	0	0	54	0	126	577	-
2,5 h	86	0	0	0	0	53	0	121	558	183
3,0 h	160	42	0	0	0	51	0	128	546	-
3,5 h	129	34	0	0	0	48	0	107	528	-
4,0 h	137	69	0	0	0	44	0	75	522	-
4,5 h	151	93	0	0	0	34	0	64	502	-
5,0 h	149	114	0	0	0	18	0	6	474	177
6,0 h	194	154	0	0	0	0	0	0	445	-
7,0 h	182	218	0	0	0	0	0	0	422	-
8,0 h	179	258	0	0	0	0	0	0	377	-
9,0 h	218	270	0	0	0	0	0	0	366	-
10,0 h	206	338	0	0	0	0	0	0	349	147
12,5 h	248	355	0	0	0	0	0	0	307	-
15,0 h	317	346	0	0	2	0	0	0	296	-
17,5 h	341	376	0	0	2	0	0	0	291	-
20,0 h	363	438	0	0	23	0	0	0	259	-
24,0 h	365	451	0	0	73	0	0	0	230	45
30,0 h	323	462	0	0	118	0	0	0	225	-
35,0 h	325	472	0	0	130	0	0	0	209	-
40,0 h	286	481	0	0	132	0	0	0	191	-
48,0 h	255	489	0	0	117	0	0	0	186	22
55,0 h	255	489	0	0	119	0	0	0	188	-
60,0 h	247	508	0	0	119	0	0	0	190	-
65,0 h	252	500	0	0	126	0	0	0	174	-
72,0 h	222	523	0	0	129	0	0	0	182	15

Tab. A-17: Auswertung XRD-Kinetik von PZ5-C-4b.

PZ5-C-4b

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1,312									
	Eltringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₂ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
5 min	85	0	0	0	0	52	0	56	567	-
0,5 h	151	0	0	0	0	50	0	111	571	-
1,0 h	142	0	0	0	0	38	0	104	558	-
1,5 h	165	0	0	0	0	41	0	119	572	-
2,0 h	140	0	0	0	0	39	0	112	564	-
2,5 h	153	0	0	0	0	38	0	112	572	169
3,0 h	163	0	0	0	0	37	0	102	558	-
3,5 h	176	27	0	0	0	35	0	82	536	-
4,0 h	174	84	0	0	0	31	0	48	507	-
4,5 h	183	107	0	0	0	24	0	14	502	-
5,0 h	209	151	0	0	0	13	0	0	491	165
6,0 h	216	241	0	0	0	0	0	0	429	-
7,0 h	221	314	0	0	0	0	0	0	403	-
8,0 h	282	333	0	0	0	0	0	0	370	-
9,0 h	318	375	0	0	0	0	0	0	357	-
10,0 h	317	371	0	0	0	0	0	0	339	107
12,5 h	390	466	0	0	0	0	0	0	314	-
15,0 h	440	481	0	0	0	0	0	0	277	-
17,5 h	432	461	0	0	19	0	0	0	260	-
20,0 h	376	494	0	0	28	0	0	0	253	-
24,0 h	342	535	28	0	35	0	0	0	219	31
30,0 h	314	540	43	0	69	0	0	0	207	-
35,0 h	276	529	62	0	69	0	0	0	189	-
40,0 h	321	563	56	0	68	0	0	0	187	-
48,0 h	256	588	79	0	71	0	0	0	190	14
55,0 h	257	565	74	0	75	0	0	0	180	-
60,0 h	284	583	80	0	53	0	0	0	181	-
65,0 h	274	596	75	0	49	0	0	0	175	-
72,0 h	278	564	69	0	49	0	0	0	181	16

Tab. A-18: Auswertung XRD-Kinetik von PZ5-D-1.

PZ5-D-1

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1.542									
	Eltringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₂ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	99	0	0	0	0	-	0	18	626	208
1,0 h	100	0	0	0	0	-	0	16	638	-
1,5 h	100	0	0	0	0	-	0	26	626	-
2,0 h	95	0	0	0	0	-	0	22	610	-
2,5 h	98	0	0	0	0	-	0	31	617	195
3,0 h	102	60	0	0	0	-	0	15	621	-
3,5 h	105	70	0	0	0	-	0	21	623	-
4,0 h	121	70	0	0	0	-	0	6	614	-
4,5 h	114	67	0	0	0	-	0	0	609	-
5,0 h	124	129	0	0	0	-	0	0	578	211
6,0 h	164	181	0	0	0	-	0	0	527	-
7,0 h	168	240	0	0	0	-	0	0	487	-
8,0 h	172	291	0	0	0	-	0	0	454	-
9,0 h	214	334	0	0	0	-	0	0	432	-
10,0 h	232	364	0	0	0	-	0	0	418	187
12,5 h	288	439	0	0	0	-	0	0	401	-
15,0 h	338	480	0	0	0	-	0	0	352	-
17,5 h	356	521	0	0	0	-	0	0	333	-
20,0 h	320	556	0	0	0	-	0	0	303	-
24,0 h	321	561	0	0	0	-	0	0	288	64
30,0 h	320	589	0	0	0	-	0	0	289	-
35,0 h	303	589	0	0	0	-	0	0	291	-
40,0 h	287	585	0	0	0	-	0	0	288	-
48,0 h	283	587	0	0	0	-	0	0	268	33
55,0 h	275	591	0	0	0	-	0	0	260	-
60,0 h	269	601	0	0	0	-	0	0	252	-
65,0 h	276	603	0	0	0	-	0	0	262	-
72,0 h	282	586	0	0	0	-	0	0	289	31

Tab. A-19: Auswertung XRD-Kinetik von PZ5-E-4 (Phasenentwicklung).

PZ5-E-4

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1.619									
	Eltringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₂ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	184	0	0	0	0	267	0	19	542	-
1,0 h	200	0	0	0	0	267	0	27	530	-
1,5 h	211	0	0	0	0	259	0	21	549	-
2,0 h	229	0	0	0	0	259	0	38	554	-
2,5 h	247	0	0	0	0	251	0	27	510	242
3,0 h	242	35	0	0	0	254	0	25	533	-
3,5 h	245	44	0	0	0	-	0	24	530	-
4,0 h	250	70	0	0	0	251	0	0	510	-
4,5 h	267	137	0	0	0	-	0	0	490	-
5,0 h	266	183	0	0	0	194	0	0	467	214
6,0 h	337	259	0	0	0	0	0	0	441	-
7,0 h	386	287	0	0	0	0	0	0	407	-
8,0 h	474	296	0	0	0	0	0	0	382	-
9,0 h	535	364	0	0	0	0	0	0	374	-
10,0 h	580	378	0	0	0	0	0	0	369	180
12,5 h	625	392	0	0	0	0	0	0	327	-
15,0 h	597	404	18	0	0	0	0	0	314	-
17,5 h	580	407	56	0	0	0	0	0	304	-
20,0 h	537	429	69	0	0	0	0	0	296	-
24,0 h	536	428	129	0	0	0	0	0	291	58
30,0 h	519	432	125	0	0	0	0	0	270	-
35,0 h	510	426	109	4	0	0	0	0	262	-
40,0 h	500	430	107	44	0	0	0	0	258	-
48,0 h	512	422	105	45	0	0	0	0	259	30
55,0 h	471	420	95	47	0	0	0	0	264	-
60,0 h	470	417	71	53	0	0	0	0	257	-
65,0 h	453	425	112	41	0	0	0	0	252	-
72,0 h	453	435	78	43	0	0	0	0	247	28

Tab. A-20: Auswertung XRD-Kinetik von PZ5-E-4 (Ettringit-Gitterkonstante a_0).

PZ5-E-4

Reaktionszeit	Strukturdaten Ettringit [Å]						Mittelwert a_0'	Fehler $\Delta_{\max} a_0'$
	1) Referenz C ₃ S (22-1)		2) Referenz C ₃ S (221)		3) Referenz C ₃ S (130)			
	d-Wert (100)	Gitterkonstante a_0 (1)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a_0 (2)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a_0 (3)		
0 min	-	-	-	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	9,6841	11,159	9,6843	11,159	9,6722	11,169	11,162	0,009
1,0 h	9,6886	11,164	9,6700	11,166	9,6724	11,169	11,166	0,004
1,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
2,0 h	9,6737	11,170	9,6735	11,170	9,6726	11,169	11,170	0,001
2,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
3,0 h	9,6767	11,174	9,6789	11,176	9,6806	11,178	11,176	0,005
3,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
4,0 h	9,6752	11,172	9,6777	11,175	9,6804	11,178	11,175	0,006
4,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
5,0 h	9,6843	11,182	9,6863	11,185	9,6870	11,186	11,184	0,003
6,0 h	9,6858	11,184	9,6911	11,190	9,6821	11,180	11,185	0,006
7,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
8,0 h	9,6929	11,192	9,6978	11,196	9,6928	11,192	11,194	0,006
9,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
10,0 h	9,6960	11,196	9,6973	11,196	9,7000	11,201	11,198	0,005
12,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
15,0 h	9,6971	11,197	9,6958	11,196	9,7002	11,201	11,198	0,004
17,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
20,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
24,0 h	9,6999	11,200	9,6972	11,197	9,6969	11,197	11,198	0,003
30,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
35,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
40,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
48,0 h	9,6952	11,195	9,6961	11,196	9,7006	11,201	11,198	0,006
55,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
60,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
65,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
72,0 h	9,6939	11,194	9,6924	11,192	9,6957	11,196	11,194	0,002

Tab. A-21: Auswertung XRD-Kinetik von PZ5-F-1 (Phasenentwicklung).

PZ5-F-1

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1.686										
	Ettringit	Portlandit	HC	MC	MS	Anhydrit	Bassanit	Gips	C ₃ S	C ₃ A	
	(100 / 100%)	(101 / 100%)	(006 / 100%)	(001 / 100%)	(003 / 100%)	(020 / 100%)	(200 / 80%)	(020 / 100%)	(22-1 / 74%)	(440 / 100%) (224 / 100%)	
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,5 h	209	0	0	0	0	-	24	0	561	-	
1,0 h	213	0	0	0	0	-	0	0	559	-	
1,5 h	229	0	0	0	0	-	0	0	550	-	
2,0 h	229	0	0	0	0	-	0	0	561	-	
2,5 h	236	0	0	0	0	-	0	0	549	263	
3,0 h	246	15	0	0	0	-	0	0	544	-	
3,5 h	257	26	0	0	0	-	0	0	530	-	
4,0 h	268	30	0	0	0	-	0	0	516	-	
4,5 h	281	91	0	0	0	-	0	0	509	-	
5,0 h	303	125	0	0	0	-	0	0	507	266	
6,0 h	329	196	0	0	0	-	0	0	429	-	
7,0 h	347	277	0	0	0	-	0	0	400	-	
8,0 h	371	368	0	0	0	-	0	0	377	-	
9,0 h	383	389	0	0	0	-	0	0	336	-	
10,0 h	433	412	0	0	0	-	0	0	305	224	
12,5 h	468	474	0	0	0	-	0	0	278	-	
15,0 h	488	509	0	0	0	-	0	0	263	-	
17,5 h	493	515	0	0	0	-	0	0	256	-	
20,0 h	521	537	0	0	8	-	0	0	219	-	
24,0 h	511	589	0	0	15	-	0	0	205	130	
30,0 h	481	673	0	0	14	-	0	0	190	-	
35,0 h	472	665	0	0	20	-	0	0	187	-	
40,0 h	460	663	0	0	16	-	0	0	189	-	
48,0 h	463	662	0	0	22	-	0	0	178	107	
55,0 h	470	664	0	0	24	-	0	0	177	-	
60,0 h	470	678	0	0	21	-	0	0	178	-	
65,0 h	465	670	0	0	25	-	0	0	169	-	
72,0 h	454	673	0	0	27	-	0	0	164	85	

Tab. A-22: Auswertung XRD-Kinetik von PZ5-F-1 (Ettringit-Gitterkonstante a_0).

PZ5-F-1

Reaktionszeit	Strukturdaten Ettringit [Å]						Mittelwert a_0'	Fehler Δ_{max}, a_0'
	1) Referenz C ₃ S (22-1)		2) Referenz C ₃ S (221)		3) Referenz C ₂ S (130)			
	d-Wert (100)	Gitterkonstante a_0 (1)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a_0 (2)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a_0 (3)		
0 min	-	-	-	-	-	-	-	-
5 min	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 h	9,6833	11,181	9,6844	11,183	9,6876	11,186	11,183	0,005
1,0 h	9,6837	11,182	9,6837	11,182	9,6847	11,183	11,182	0,001
1,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
2,0 h	9,6896	11,189	9,6902	11,189	11,1905	0,002	11,189	0,002
2,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
3,0 h	9,6906	11,190	9,6911	11,190	9,6954	11,195	11,192	0,006
3,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
4,0 h	9,6899	11,189	9,6924	11,192	9,6936	11,193	11,191	0,004
4,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
5,0 h	9,6976	11,198	9,6971	11,197	9,7015	11,202	11,199	0,005
6,0 h	9,7014	11,202	9,7052	11,207	9,7041	11,205	11,205	0,004
7,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
8,0 h	9,7070	11,209	9,7063	11,208	9,7095	11,212	11,209	0,003
9,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
10,0 h	9,7048	11,206	9,7080	11,210	9,7076	11,209	11,208	0,004
12,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
15,0 h	9,7114	11,214	9,7128	11,215	9,7122	11,215	11,215	0,002
17,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
20,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
24,0 h	9,7161	11,219	9,7203	11,224	9,7096	11,212	11,218	0,007
30,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
35,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
40,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
48,0 h	9,7105	11,213	9,7121	11,215	9,7014	11,202	11,210	0,011
55,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
60,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
65,0 h	-	-	-	-	-	-	-	-
72,0 h	9,7112	11,214	9,7121	11,215	9,7055	11,207	11,212	0,007

Tab. A-23: Auswertung XRD-Kinetik von PKZ3-C-5.

PKZ3-C-5

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 0,903										Strukturdaten Ettringit [Å]	
	Ettringit	Portlandit	HC	MC	MS	Anhydrit	Bassanit	Gips	C ₃ S	C ₂ A	d-Wert	Gitterkonstante
	(100 / 100%)	(101 / 100%)	(006 / 100%)	(001 / 100%)	(003 / 100%)	(020 / 100%)	(200 / 80%)	(020 / 100%)	(22-1 / 74 %)	(440 / 100%) (224 / 100%)	(100)	a_0
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
5 min	26	0	0	0	0	57	0	111	541	-	9,6704	11,159
0,5 h	58	0	0	0	0	56	0	148	539	-	9,6653	11,161
1,0 h	48	0	0	0	0	51	0	155	531	-	9,6559	11,150
1,5 h	61	0	0	0	0	53	0	153	509	-	-	-
2,0 h	61	0	0	0	0	57	0	152	518	-	9,659	11,154
2,5 h	60	1	0	0	0	50	0	140	521	127	-	-
3,0 h	73	21	0	0	0	55	0	140	510	-	9,6772	11,174
3,5 h	90	78	0	0	0	53	0	126	502	-	-	-
4,0 h	111	92	0	0	0	49	0	127	499	-	9,6727	11,169
4,5 h	127	124	0	0	0	51	0	107	484	-	-	-
5,0 h	118	146	0	0	0	50	0	93	472	125	9,6786	11,176
6,0 h	137	207	0	0	0	44	0	74	451	-	-	-
7,0 h	138	228	0	0	0	36	0	50	451	-	-	-
8,0 h	169	290	0	0	0	44	0	36	415	-	9,6918	11,191
9,0 h	175	299	0	0	0	40	0	26	400	-	-	-
10,0 h	176	320	0	0	0	34	0	9	385	124	9,6886	11,187
12,5 h	225	376	0	0	0	16	0	0	378	-	-	-
15,0 h	212	376	0	0	0	13	0	0	347	-	9,6900	11,189
17,5 h	240	437	0	0	0	0	0	0	348	-	-	-
20,0 h	274	410	5	0	0	0	0	0	327	-	-	-
24,0 h	286	469	17	0	0	0	0	0	306	65	9,7010	11,202
30,0 h	323	499	13	0	0	0	0	0	303	-	-	-
35,0 h	306	508	11	0	0	0	0	0	271	-	-	-
40,0 h	318	525	14	18	0	0	0	0	286	-	-	-
48,0 h	307	534	10	22	0	0	0	0	234	32	9,7025	11,204
55,0 h	309	535	14	32	0	0	0	0	258	-	-	-
60,0 h	310	530	9	30	0	0	0	0	245	-	-	-
65,0 h	297	515	19	47	0	0	0	0	253	-	-	-
72,0 h	309	566	15	39	0	0	0	0	238	18	9,7063	11,208
168,0 h	305	578	12	48	0	0	0	0	244	14	9,7013	11,202

Tab. A-24: Auswertung XRD-Kinetik von PKZ3-C-6.

PKZ3-C-6

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta · counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 0,903										Strukturdaten Ettringit [Å]	
	Ettringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₂ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a ₀
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
5 min	53	0	0	0	0	66	0	90	-	-	9,6861	11,167
0,5 h	53	0	0	0	0	63	0	93	-	-	9,6751	11,172
1,0 h	71	0	0	0	0	67	0	98	-	-	9,6704	11,166
1,5 h	74	0	0	0	0	68	0	105	-	-	-	-
2,0 h	69	0	0	0	0	62	0	120	-	-	9,665	11,160
2,5 h	59	0	0	0	0	68	0	112	-	128	-	-
3,0 h	70	0	0	0	0	60	0	122	-	-	9,6654	11,161
3,5 h	69	9	0	0	0	68	0	105	-	-	-	-
4,0 h	88	16	0	0	0	68	0	119	-	-	9,6826	11,180
4,5 h	96	48	0	0	0	64	0	111	-	-	-	-
5,0 h	92	111	0	0	0	65	0	103	-	124	9,6885	11,187
6,0 h	116	153	0	0	0	54	0	96	-	-	-	-
7,0 h	126	177	0	0	0	51	0	89	-	-	-	-
8,0 h	154	195	0	0	0	56	0	83	-	-	9,6865	11,185
9,0 h	164	190	0	0	0	47	0	77	-	-	-	-
10,0 h	175	186	0	0	0	48	0	66	-	105	9,6944	11,194
12,5 h	187	226	0	0	0	32	0	17	-	-	-	-
15,0 h	202	262	10	0	0	23	0	14	-	-	9,7001	11,201
17,5 h	214	250	11	0	0	0	0	14	-	-	-	-
20,0 h	247	292	15	0	0	0	0	21	-	-	-	-
24,0 h	302	351	18	0	0	0	0	8	-	85	9,7125	11,215
30,0 h	308	391	15	0	0	0	0	0	-	-	-	-
35,0 h	340	392	20	0	0	0	0	0	-	-	-	-
40,0 h	332	383	18	11	0	0	0	0	-	-	-	-
48,0 h	330	400	18	31	0	0	0	0	-	38	9,7138	11,216
55,0 h	331	397	14	34	0	0	0	0	-	-	-	-
60,0 h	349	397	19	28	0	0	0	0	-	-	-	-
65,0 h	342	438	23	49	0	0	0	0	-	-	-	-
72,0 h	323	384	14	37	0	0	0	0	-	31	9,7123	11,215
168,0 h	314	456	14	31	0	0	0	0	-	32	9,7084	11,210

Tab. A-25: Auswertung XRD-Kinetik von PKZ3-C-7.

PKZ3-C-7

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta · counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1,058										Strukturdaten Ettringit [Å]	
	Ettringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₂ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a ₀
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
5 min	22	0	0	0	0	-	0	12	-	-	-	-
0,5 h	-	0	0	0	0	99	0	19	573	-	-	-
1,0 h	44	0	0	0	0	102	0	48	578	-	-	-
1,5 h	51	0	0	0	0	101	0	55	580	-	-	-
2,0 h	50	0	0	0	0	102	0	43	579	-	-	-
2,5 h	39	0	0	0	0	102	0	55	578	93	-	-
3,0 h	53	9	0	0	0	95	0	60	575	-	-	-
3,5 h	52	30	0	0	0	92	0	57	554	-	-	-
4,0 h	56	36	0	0	0	88	0	57	549	-	-	-
4,5 h	58	60	0	0	0	87	0	53	556	-	-	-
5,0 h	63	90	0	0	0	87	0	38	545	108	-	-
6,0 h	88	157	0	0	0	92	0	41	542	-	-	-
7,0 h	94	215	0	0	0	89	0	19	510	-	-	-
8,0 h	98	246	0	0	0	82	0	13	496	-	-	-
9,0 h	106	266	0	0	0	75	0	10	485	-	-	-
10,0 h	120	297	0	0	0	73	0	10	467	96	-	-
12,5 h	119	335	0	0	0	24	0	0	450	-	-	-
15,0 h	136	379	0	0	0	23	0	0	411	-	-	-
17,5 h	160	381	0	0	1	6	0	0	403	-	-	-
20,0 h	154	423	0	0	4	0	0	0	405	-	-	-
24,0 h	155	430	0	0	2	0	0	0	387	90	-	-
30,0 h	158	431	0	0	2	0	0	0	352	-	-	-
35,0 h	183	440	0	0	2	0	0	0	356	-	-	-
40,0 h	187	462	0	0	4	0	0	0	339	-	-	-
48,0 h	186	484	0	0	5	0	0	0	334	70	-	-
55,0 h	204	480	0	0	4	0	0	0	337	-	-	-
60,0 h	195	482	0	0	5	0	0	0	325	-	-	-
65,0 h	196	472	0	0	5	0	0	0	325	-	-	-
72,0 h	204	475	0	0	6	0	0	0	330	70	-	-

Tab. A-26: Auswertung XRD-Kinetik von HZ3-C-9.

HZ3-C-9

Reaktionszeit	Peakflächen [2 Theta - counts] / Intensitätskorrekturfaktor: 1,085											Strukturdaten Ettringit [Å]	
	Ettringit (100 / 100%)	Portlandit (101 / 100%)	HC (006 / 100%)	MC (001 / 100%)	MS (003 / 100%)	Anhydrit (020 / 100%)	Bassanit (200 / 80%)	Gips (020 / 100%)	C ₃ S (22-1 / 74 %)	C ₃ A (440 / 100%) (224 / 100%)	d-Wert (100)	Gitterkonstante a ₀	
0 min	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	
5 min	11	0	0	0	0	-	0	25	313	-	9,6285	11,118	
0,5 h	17	0	0	0	0	81	0	28	303	-	9,6524	11,146	
1,0 h	28	0	0	0	0	74	0	44	291	-	9,6785	11,145	
1,5 h	33	0	0	0	0	72	0	76	302	-	-	-	
2,0 h	35	0	0	0	0	66	0	61	291	-	9,649	11,142	
2,5 h	39	0	0	0	0	61	0	70	271	55	-	-	
3,0 h	49	0	0	0	0	68	0	61	276	-	9,6596	11,154	
3,5 h	47	22	0	0	0	66	0	68	273	-	-	-	
4,0 h	34	39	0	0	0	64	0	69	258	-	9,6606	11,155	
4,5 h	34	53	0	0	0	67	0	63	265	-	-	-	
5,0 h	33	94	0	0	0	69	0	60	254	50	9,6573	11,151	
6,0 h	53	172	0	0	0	61	0	40	235	-	9,6799	11,177	
7,0 h	63	227	0	0	0	54	0	28	219	-	-	-	
8,0 h	70	276	0	0	0	58	0	21	210	-	9,6850	11,183	
9,0 h	91	277	0	0	0	44	0	11	214	-	-	-	
10,0 h	109	282	0	0	0	34	0	12	190	50	9,7032	11,204	
12,5 h	141	287	0	0	0	15	0	0	182	-	-	-	
15,0 h	127	292	0	0	0	6	0	0	178	-	9,7055	11,207	
17,5 h	157	318	0	0	0	0	0	0	167	-	-	-	
20,0 h	172	349	0	0	0	0	0	0	174	-	-	-	
24,0 h	208	323	0	0	0	0	0	0	170	41	9,7141	11,217	
30,0 h	239	355	0	0	0	0	0	0	169	-	-	-	
35,0 h	247	335	0	0	0	0	0	0	143	-	-	-	
40,0 h	233	316	0	0	0	0	0	0	158	-	-	-	
48,0 h	244	378	0	0	0	0	0	0	155	29	9,7161	11,219	
55,0 h	227	329	0	0	0	0	0	0	152	-	-	-	
60,0 h	232	352	0	0	0	0	0	0	156	-	-	-	
65,0 h	227	334	0	0	0	0	0	0	138	-	-	-	
72,0 h	234	350	0	0	0	0	0	0	139	20	9,7213	11,225	

8.7 Kryo-REM Aufnahmen

Bei den umfangreichen Kryo-REM Untersuchungen dieser Arbeit entstand eine Vielzahl an Aufnahmen. Aufgrund der großen Datenmenge und dem hohen Platzbedarf wird auf eine Darstellung in der Druckversion verzichtet und alle relevanten Aufnahmen werden auf einer CD in elektronischer Form angehängt.

Die Struktur und Nomenklatur auf der CD ist konform mit den schriftlichen Ausführungen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Kooperation zwischen dem Institut für Geowissenschaften und Geographie der Naturwissenschaftlichen Fakultät III an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, der Fakultät Werkstofftechnik der Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg und dem Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH im Zeitraum von Januar 2005 bis April 2011.

Sehr herzlich danke ich *Herrn Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann* für die Übertragung dieses sehr interessanten und herausfordernden Themas, das damit entgegengebrachte Vertrauen sowie für die Anregungen und Diskussionen zum Thema Zementhydratation und für die hervorragende Betreuung im Rahmen dieser Arbeit.

Bei *Herrn Prof. Dr. Horst-Michael Ludwig* bedanke ich mich für die Begutachtung der Arbeit.

Besonderer Dank gilt meinem Diplomvater und akademischen Lehrer *Herrn Prof. Dr. Richard Wenda*[†], durch dessen Initiative und Interesse an meiner wissenschaftlichen Arbeit die Idee und der Rahmen für diese Dissertation entstanden. Die zahlreichen und intensiven gemeinsamen Diskussionen zu analytischen Fragestellungen und zur Zementhydratation sowie seine kritische Durchsicht der Arbeit haben entscheidend zum Gelingen beigetragen.

Richard, herzlichen Dank für alles!

Werner Kachler und *Dr. Jürgen Göske*, den beiden Geschäftsführern des Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH (ZWL), danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit, die freien Entfaltungsmöglichkeiten und die hervorragende Ausbildung im ZWL während meiner Praktikums-, Diplomarbeits- und Promotionszeit. Insbesondere danke ich *Werner Kachler* für die Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie und *Dr. Jürgen Göske* für die stetige Diskussionsbereitschaft zu Fragen der Zementhydratation.

Sehr herzlicher Dank gilt *Dr. Bastian Raab* für die schöne gemeinsame Zeit am ZWL und für seine Hilfsbereitschaft bei organisatorischen Fragen.

Bei meinen ehemaligen Kollegen *Susanne Winter* und *Frank Fella* bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit.

Der Schwenk Zement KG danke ich für die Unterstützung der Arbeit seit meinem Eintritt in das Unternehmen; insbesondere *Thomas Neumann* für die kritische Durchsicht und die sehr lehrreichen und fruchtbaren Diskussionen zur Zementchemie und Zementhydratation.

Meinem Studienkollegen *Georg Emmerling* und Märker Zement möchte ich für die Bereitstellung zahlreicher Proben danken.

Bei *Dr. Roger Meier* und *Uli Riedl*[†] (PANalytical B.V.) bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Röntgendiffraktion und Rietveld-Analyse, die Einladung zu Vorträgen und speziell für die Messzeit im Applikationszentrum in Almelo.

Dr. Roland Rieß und *Dr. Hans-Georg Pankau* (Gatan GmbH) danke ich für die Hilfestellungen und die Diskussionen zur Verbesserung der Kryo-Präparationstechnik.

Desweiteren danke ich:

den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Mineralogie und Geochemie des Instituts für Geowissenschaften und Geographie an der Martin-Luther-Universität;

Klaus Groz aus dem Fachbereich Werkstofftechnik der Georg-Simon-Ohm Hochschule;

Dr. Rudolf Röck und *Dr. Herbert Zeller* von der Firma Schretter & Cie;

Dr. Heimo Schnabelegger und der Firma Anton Paar.

Ein dickes Danke an *Muffi*, *Michi* und *Udo* für die Unterstützung bei der Grafik- und Bildbearbeitung sowie *Udo* für sein treues Dasein als Promotions-Seelsorger.

Tiefste und aufrichtige Dankbarkeit gilt

meinen Eltern, *Sonja* und *Norbert Fylak*, die mich in jeder Lebenslage unterstützt haben, mir immer frei Wahl ließen und mir eine Ausbildung nach meinen Wünschen ermöglichten;

und meiner Frau *Sylvia*, die alle Höhen und Tiefen, alle Launen und alle Entbehrungen die diese Arbeit mit sich brachte mit mir geteilt und ertragen hat.

Danke Sylvie, für Deine Zuversicht, Deine Geduld und Deine Energie!

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 28. November 2011

Marc Fylak

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Marc Jürgen Fylak
Adresse: Mittelweg 2
90530 Wendelstein
Nationalität: deutsch
Geburtsdatum: 22. September 1978
Geburtsort: Schwabach



Hochschule

2005 - 2011 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Prof. Dr. Dr. Pöllmann,
Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg
Prof. Dr. Wenda:
Promotionsstudium
1999 - 2004 Georg-Simon-Ohm Fachhochschule Nürnberg
Fachbereich Werkstofftechnik:
Dipl.-Ing. (FH) Werkstofftechnik

Beruf

seit 2009 SCHWENK Zement KG, Werk Karlstadt:
Projektleiter Forschung & Entwicklung
2004 - 2008 Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH:
Laboringenieur, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
1998 - 1999 Arbeiterwohlfahrt Schwabach:
Ersatzdienst

Schulbildung

1996 - 1998 Städtische Fachoberschule Nürnberg
1989 - 1996 Gymnasium Roth
1985 - 1989 Volksschule Wendelstein

Halle (Saale), 28. November 2011

Marc Fylak