

ISSN 0172-7613

Forschungsbericht 77

BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALPRÜFUNG (BAM)

BERLIN

Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen

von Dipl.-Ing. Michael Gierloff
Dr.-Ing. Matthias Maultzsch

April 1981

39 Seiten, 37 Bilder, 26 Tabellen

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45
Telefon 030/8104-1
Telex 01-083 261 bamb d

Kurzfassung

Im nachstehenden Bericht werden Zemente aus der Berliner „Senatsreserve“ untersucht, die bis zu 15 Jahre als Sackware gelagert waren. Aufgrund der Langzeitlagerung können sie Qualitätseinbußen, wie z.B. Festigkeitsminderung, erfahren. Zunächst wird auf die Probenahme und auf die Lagerungsbedingungen in den zahlreichen Lagern eingegangen. Bei 150.000 t, das sind 3 Mio. Sack Zement, mußte die Probenanzahl beschränkt werden.

Die Eigenschaften der Zemente zur Zeit der Probenahme werden ermittelt. Es werden Ergebnisse mitgeteilt über den Kornaufbau, das Verhalten beim Anmachen mit Wasser und über Festigkeitsuntersuchungen. Danach wird auf Ursachen von Qualitätseinbußen eingegangen. Die Hydratisierungsgrade geschädigter und ungeschädigter Proben werden untereinander verglichen. Es kann gezeigt werden, daß die Verpackung der Lagerzemente und die Art der Stapelung wesentlich zur Lagerfähigkeit beitragen. Möglichkeiten, Zemente minderer Qualität in ihrer Festigkeitsentwicklung zu verbessern, schließen den Bericht ab.

Summary

The submitted research work deals with properties of cements stored in paper bags up to 15 years by order of the Senate of Berlin. Due to the long term storage the quality may decrease, for example strength development. The report begins with the sampling and the description of the storage conditions in numerous depots. Considering 150.000 t, i.e. 3 million sacks of cement, the number of samples must be limited.

The properties of the cements are investigated by time of sampling. Results are obtained as well from particle size distribution as behaviour of freshly mixed cement pastes and strength development. Reasons for quality decrease are given. The degree of cement particle pre-hydration of fresh and long time stored samples is compared with. It is evident that the storability is influenced by the packing material and the way of piling up the cement sacks. At last possibilities are shown how to improve less qualities of the cements such as strength.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Fachgruppe 2.1 – Mineralische Baustoffe – angefertigt. Dem Leiter der Fachgruppe, Herrn Prof. Dr. Schimmelwitz, danken wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Den Mitarbeitern, die zur Durchführung der Arbeit beigetragen haben, gilt unser herzlicher Dank.

Dem Berliner Senator für Wirtschaft sei für die Bereitstellung finanzieller Mittel gedankt.

Inhalt	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	1
3. Probennahme	2
4. Eigenschaften der Lagerzemente zur Zeit der Probenahme	3
4.1 Mahlfineinheit	3
4.1.1. Siebrückstand nach DIN 1164	3
4.1.2. Spezifische Oberfläche nach DIN 1164	4
4.1.3. Korngrößenverteilung	5
4.2. Erstarrungsverhalten	6
4.2.1. Erstarren und Raumbeständigkeit nach DIN 1164	6
4.2.2. Wasserabsondern (Bluten)	8
4.3. Erhärtungsverhalten	10
4.3.1. Biegezug- und Druckfestigkeit	10
4.3.2. Statistische Auswertung	14
5. Ursachen der Qualitätseinbußen der Zemente und Beurteilungskriterien	16
5.1. Zusammensetzung	16
5.1.1. Chemische Analyse	16
5.1.2. Röntgenbeugungsanalyse	16
5.1.3. Thermogravimetrische Untersuchungen	17
5.1.3.1. Versuchsdurchführung	17
5.1.3.2. Ergebnisse	17
5.2. Einfluß der Wasserdampfdurchlässigkeit der Verpackung	19
5.3. Hydratwassergehalt der Zemente	20
5.4. Verteilung des Hydratwassergehaltes in Zementsäcken	21
5.5. Hydratationsverlauf gelagerter Zemente	22
5.5.1. Hydratationswärme	22
5.5.1.1. Versuchsdurchführung	22
5.5.1.2. Ergebnisse	22
5.5.2. Thermogravimetrische Untersuchungen des Hydratationsverlaufs	24
5.6. Einfluß einzelner Kornfraktionen auf die Eigenschaften von Zement	25
5.6.1. Trennen in Kornfraktionen, Korngrößenverteilung und Oberfläche	25
5.6.2. Hydratphasen der Kornfraktionen und Hydratationstiefe	27
5.6.3. Hydratationswärme und Festigkeitsentwicklung	29
5.7. Elektronenoptische Untersuchungen	30
6. Steigerung der Normdruckfestigkeit von Lagerzementen	33
6.1. Festigkeitssteigerung durch Zusätze	33
6.2. Festigkeitssteigerung durch Nachmahlen	35
7. Diskussion der Ergebnisse	36
8. Zusammenfassung	37
9. Literaturverzeichnis	37

Da der Bericht vor der Einführung neuer SI-Einheiten angefertigt wurde, werden z.B. Festigkeitsangaben in kp/cm^2 und Zementkurzbezeichnungen, z.B. PZ 350 F, nach alter Norm verwendet.

Im vorliegenden Bericht werden die in der Zementchemie üblichen Kurzzeichen für chemische Verbindungen und Minerale verwendet:

C = CaO	Cc = CaCO_3
S = SiO_2	Cs = CaSO_4
A = Al_2O_3	E = Ettringit
H = H_2O	Sy = Syngenit

1. Einleitung

Seit den 50er Jahren wurden vom Senat von Berlin Vorratslager für verschiedene Bedarfsgüter angelegt und unterhalten. Im Bereich der Baustoffe wurden u. a. Zemente als Sackware eingelagert. Nachdem die Berliner Bauwirtschaft in den 60er Jahren in steigendem Maße Silozement abnahm und der Verbrauch von Sackzement stark zurückging, war ein Auslagern der Bestände des Senats in größerem Umfang nicht mehr möglich. Die heute bestehenden Zementlager gehen daher zum Teil bis auf das Einlagerungsjahr 1959 zurück.

Die Bundesanstalt für Materialprüfung wurde vom Beginn der Einlagerung an mit der Überprüfung sowohl der frischen als auch später der längerlagernden Zemente, meist in halbjährlichem Abstand, beauftragt. Gewisse Schwierigkeiten für den Absatz der eingelagerten Zemente in der Bauwirtschaft ergaben sich 1970/71 durch die Einführung der Neuausgabe der Zementnorm DIN 1164, die gegenüber der bis dahin gültigen Fassung veränderte Anforderungen, Bezeichnungen und Prüfverfahren festlegte (1). Im Juni 1973 beauftragte die zuständige Senatsbehörde die Bundesanstalt für Materialprüfung, im Rahmen eines Forschungsvorhabens eine umfassende Untersuchung der Lagerzemente durchzuführen. Es sollte geklärt werden, welche Eigenschaften die Zemente nach der mehr oder minder langen Lagerung haben, wie sich der Zustand der Lagerzemente beurteilen läßt und welche Möglichkeiten sich für ihre Verwendung in der Berliner Bauwirtschaft ergeben.

2. Literaturübersicht

Die Lagerung von Zement kann zu einer Minderung seiner wichtigsten Eigenschaft, der Festigkeitsentwicklung im Mörtel oder Beton, führen. Das Ausmaß der Festigkeitsminderung hängt von der Art des Zementes, den Lagerungsbedingungen und der Lagerungsdauer ab. Als Richtwerte werden für dreimonatige Lagerung von Silozement oder von gesackter Ware im trockenen Schuppen Festigkeitsminderungen von 10 % genannt (2). An anderer Stelle findet man Angaben von 8 bis 10 % pro Monat unter „normalen Bedingungen“ bzw. 15 bis 20 % pro Monat bei erhöhter Luftfeuchtigkeit (3) oder, für Sackzement im trockenen Schuppen, 10 bis 20 % nach drei Monaten und 20 bis 30 % nach sechs Monaten als Richtzahlen (4). Andererseits wird erwähnt, daß Zemente, die in Papiersäcken mit bituminierter Zwischenlage in einer trockenen Halle gelagert wurden, in einem Fall in fünf Jahren „ihre Eigenschaften praktisch nicht verändert“ hätten (4).

Die früher überwiegende Verarbeitung des Zementes als Sackware auf der Baustelle hat schon frühzeitig zu Untersuchungen der Lagerfähigkeit geführt. Im Jahre 1909 berichteten Gary und Burchartz (5) über entsprechende Versuche im damaligen Königlichen Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde. Portlandzement und Eisenportlandzement wurden einmal „in dünnen Schichten über dem Boden eines trockenen Speichers ausgebreitet“ und zum anderen als Sackware im heizbaren Keller gelagert. Die Zemente wurden nach drei bzw. sechs Monaten geprüft. Die gesackten Zemente zeigten verzögertes Abbinden und geringere Wärmeentwicklung, die lose gelagerten Zemente hatten darüber hinaus erhöhten Glühverlust, geringere Reindichte und Schüttdichte und enthielten Klumpen – alles Anzeichen beginnender Hydratation. Bei der Mörtelfestigkeit allerdings ergaben sich uneinheitliche Unterschiede zum frischen Zement. Später unter-

suchte Burchartz (6) gesackten Hochofenzement, der in einem trockenen Keller sechs Monate lagerte. Während der „untere Teil der Säcke“ abgebunden war, wurde der übrige Teil abgesiebt und zu Mörtel verarbeitet. Die Festigkeiten lagen nach 28 Tagen um etwa 40 % und nach fünf Jahren um etwa 15 % unter denen des Mörtels, der mit frischem Zement hergestellt wurde.

Grün (7) lagerte Zementsäcke in Stapeln drei, sechs und 12 Monate im ungeheizten Raum. Während die Frühfestigkeit der gelagerten Zemente um fast 30 % unter derjenigen der frischen Zemente lag, betrug die Festigkeitsminderung nach Erhärtungszeiten von 28 Tagen bzw. zwei Jahren nur 22 bzw. 15 %. In einzeln im Schuppen gelagerten Säcken zeigten sich bei einem anderen Versuch nach sechs Monaten Klumpen; die Festigkeitseinbußen betrugen bis zu 14 %, nach Absieben der Klumpen sogar noch weniger (8). Zu ähnlichen Ergebnissen kam Friedrich (9), der Zementsäcke in einer Baubude, in einem Lagerschuppen und in einem trockenen Raum bis zu 14 Monaten lagerte. Zemente, die in fünf-lagigen Papiersäcken im relativ feuchten Klima von Melbourne/Australien lagerten, zeigten nach 12 Monaten Lagerungszeit einen Rückgang der Mörtelfestigkeit um ca. 30 %. Der Rückgang betrug jedoch nur 12 %, wenn die gleichen Zementsäcke mit Kunststoff-Folien umhüllt wurden (10). Matouschek (11) beobachtete die Veränderungen eines in Papiersäcken bei 55 bis 70 % relativer Luftfeuchte lagernden Zementes während einer Lagerzeit von vier Jahren. Er stellte stark steigenden Anmachwasserbedarf bei einer CO₂-Aufnahme bis zu 15 Gew.-% und Wasseraufnahme aus der Luftfeuchte bis zu 3,8 Gew.-% fest. Die Festigkeitsminderung nahm nach einem halben Jahr Lagerungsdauer stark zu, während kaum noch Unterschiede zwischen drei- und vierjähriger Lagerung auftraten. Insgesamt war die Minderung der 28 Tage-Festigkeit mit ca. 70 % sehr groß.

Venuat (12) verglich Zementproben miteinander, die zum einen mühlenfrisch geprüft wurden, zum anderen drei Monate in luftdicht verschlossenen Gefäßen bzw. in 2 bis 3 cm dicken Schichten ausgebreitet und bei 20°C und 65 % RF gelagert wurden. Während sich die Proben in den geschlossenen Behältern kaum veränderten, zeigten die offen gelagerten Proben eine Abnahme der Dichte von 3,05 g/cm³ auf 2,96 g/cm³ und wiesen steigenden Wasseranspruch und zunehmende Abbindezeiten sowie geringere Festigkeitsentwicklung auf. Vor allem die Frühfestigkeit nahm stark ab. Die stofflichen Veränderungen des Zementes sieht Venuat auf die Calciumhydroxidbildung und CO₂-Aufnahme beschränkt.

In früheren Untersuchungen an Lagerzementen wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen von Venuat festgestellt, daß durch die CO₂-Aufnahme vor allem der Alkalien im Zement ein sogenanntes „Umschlagen“, d. h. Erstarrungsbeschleunigung durch Lagerung, eintritt (13). Grimm (14) fand die gleiche Erscheinung für den Fall, daß nicht genügend Gips zur Bildung des „unschädlichen“ K₂SO₄ zur Verfügung stünde. Roller (15) führt die Erstarrungsbeschleunigung nicht auf die Alkalicarbonatisierung zurück, sondern auf die Reaktion von CO₂ mit Ca(OH)₂ in feuchter Atmosphäre an der Oberfläche der C₃S-Partikel. Beim Anmachen des Zementes wird dadurch die C₃S-Hydrolyse behindert und das Erstarren beschleunigt. Dieser Mechanismus kann jedoch nur gemeinsam mit der Reaktion von Gips, C₃A und Wasser wirksam werden. Während sich C₃A in CO₂-Atmosphäre kaum verändert, kann es durch Wasseraufnahme aus der Luftfeuchte an Aktivität verlieren, was wiederum zur Erstarrungsverzögerung führt. Zu vergleichbaren Ergebnissen

kam *Matouschek* (16, 17) bei der Untersuchung von Zementklinker, der im Freien lagerte. Auf jeweils gleiche Feinheit gemahlen erreichten die Proben mit zunehmender Lagerungsdauer geringere Festigkeiten. Die Festigkeitsminderung lag im ersten Halbjahr in der Größenordnung von 30 %, bezogen auf die Werte von Zement aus frischem Klinker, während sie nach fünf Jahren Lagerung nur noch weitere 10 % betrug.

Auch im Silo gelagerter Zement kann Qualitätsminderungen erleiden, für die *Schrader* und *Schumann* (18) vor allem die mögliche β - γ -Umwandlung des C_2S sowie das „Ausheilen“ von Gitterstörungen der Zementminerale und damit verbundene Aktivitätsverluste verantwortlich machen. Allerdings dürften hier die Zusammensetzung der Zemente und die Atmosphäre im Silo von wesentlichem Einfluß auf die Lagerfähigkeit sein.

Verschiedentlich wurden Versuche unternommen, durch Behandlung der Zemente mit wasserabstoßenden Reagenzien unter anderem auch die Lagerfähigkeit zu verbessern. *Schlünz* (19) berichtet über vergleichende Untersuchungen der Mörtelfestigkeit unbehandelter und hydrophobierter Zemente nach Lagerungszeiten bis zu 12 Monaten. Während der unbehandelte Portlandzement schon nach neunmonatiger Lagerung nicht mehr prüfbar war, gingen die Festigkeiten der behandelten Proben je nach Art und Menge des Hydrophobierungsmittels im günstigsten Fall nur um 24 % zurück.

Fast allen Untersuchungen zur Lagerfähigkeit von Zement ist gemein, daß sie sich nur über einen Zeitraum von drei bis 12 Monaten erstrecken. Die Lagerungsbedingungen – Sackmaterial, Klima, Atmosphäre – sind nur in wenigen Fällen genau bestimmt und beschrieben worden. Die Ergebnisse hinsichtlich des Erstarrens und Erhärtens sind daher sehr unterschiedlich. So werden Festigkeitseinbußen zwischen 2 und 20 % pro Monat Lagerungsdauer angegeben. Insgesamt kann festgestellt werden, daß nach den bisherigen Untersuchungen die Lagerung von Zement zu verzögertem Erstarren (nach möglicherweise anfänglicher Beschleunigung), geringerer Reindichte, Klumpenbildung und Festigkeitsminderung führt. Der Einfluß auf die Druckfestigkeit ist sehr

viel stärker als auf die Biegezugfestigkeit. Mit zunehmender Erhärtungszeit werden jedoch immer höhere Prozentsätze der Festigkeiten frischer Vergleichszemente erreicht. Auch hydrophobe Zemente weisen Festigkeitseinbußen auf, wenn auch zum Teil in geringerem Ausmaß.

3. Probenahme

Zu untersuchen waren Portlandzement der früheren Festigkeitsklasse Z 275 der Hersteller A, B und H, ferner in der Festigkeitsklasse Z 375 der hydrophobierte Zement P und der Eisenportlandzement E. Die Zemente verteilen sich auf 18 Lager im gesamten Stadtgebiet Berlins. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Zementsorten, die zum Teil in denselben Hallen nebeneinander gestapelt waren, und der neun Einlagerungstermine von 1959 bis 1967 ergeben sich insgesamt 45 Lagerplätze, die in der Reihenfolge der Probenahme numeriert wurden (*Tabelle 1*). *Bild 1* zeigt die Verteilung der Zementtypen und Zementmengen in den einzelnen Lagern.

Die Zementsäcke waren bis zu 40 Sack hoch gestapelt in geschlossenen Hallen gelagert. Angesichts der Mengen von meist mehreren tausend Tonnen je Lagerplatz war eine Probenahme nach statistischen Gesichtspunkten praktisch nicht durchführbar. Auch mußte man sich weitgehend auf eine Entnahme aus den am Rande der Stapel liegenden Säcke und aus den oberen Lagen beschränken, da ein Umstapeln der 4 bis 5 m hohen Stapel mit einem nicht vertretbaren Arbeits- und Kostenaufwand verbunden und aus Platzgründen auch kaum möglich gewesen wäre.

Die Proben wurden mit einem Probenstecher gezogen. Die Zementsäcke wurden an der Längs- oder Oberseite angestochen und jeweils Material aus den Randpartien und dem mittleren Bereich des Zementsackes als Probe genommen. Die sofort in Polyäthylenbeuteln verschlossenen Zementproben von ca. 3 bis 5 kg Masse wurden später im Laboratorium in luft-

Bild 1
Bezeichnung der Proben und Einlagerungsmengen M

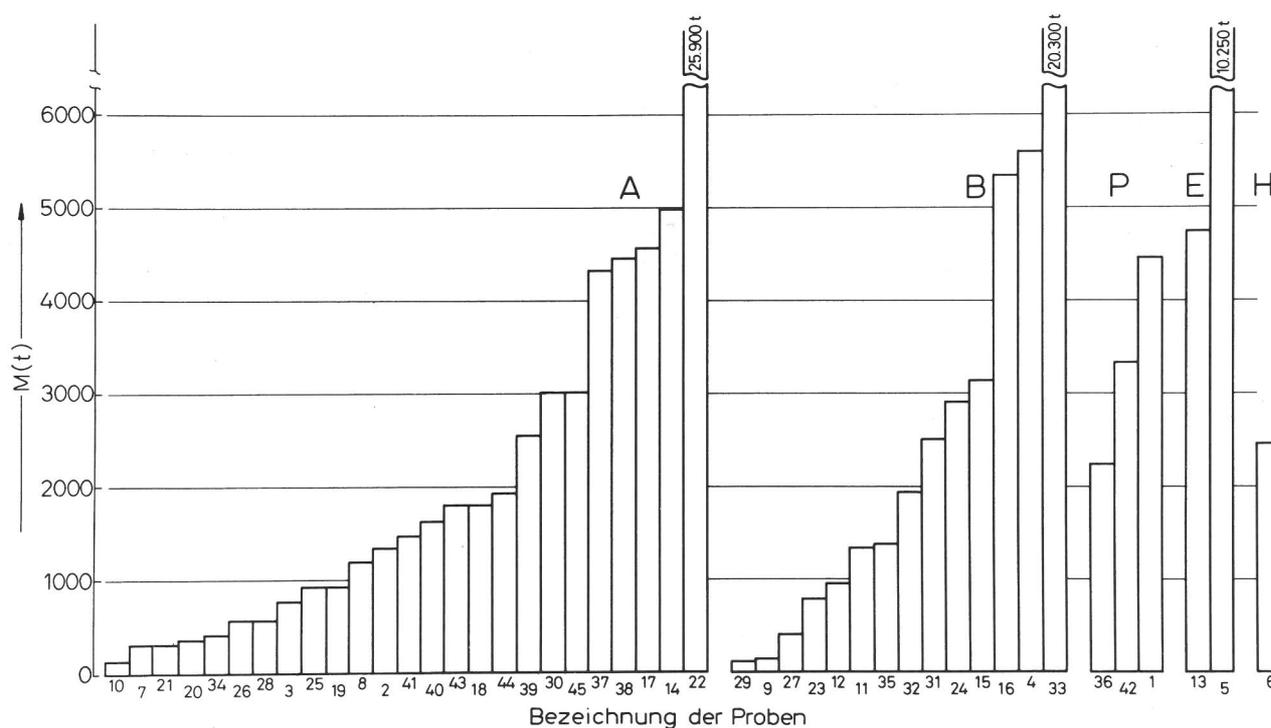


Tabelle 1
Versuchsmaterial

Bez. der Proben	Bezeichnung der Zemente		Lagerplatz	Alter in Jahren ¹⁾
1	P	Z 375	Kreuzberg, I	8
2	A	Z 275	Kreuzberg, II	14
3	A	Z 275	Spandau, II	14
4	B	Z 275	Kreuzberg, Ia	9
5	E	EPZ 375	Kreuzberg, Ia	9
6	H	Z 275	Spandau, II	14
7	A	Z 275	Kreuzberg, II	13
8	A	Z 275	Marienfelde, I	6
9	B	Z 275	Marienfelde, I	6
10	A	Z 275	Marienfelde, Ia	13
11	B	Z 275	Marienfelde, Ib	13
12	B	Z 275	Marienfelde, Ic	13
13	E	EPZ 375	Marienfelde, Id	7
14	A	Z 275	Marienfelde, Id	7
15	B	Z 275	Marienfelde, Id	7
16	B	Z 275	Zehlendorf	10
17	A	Z 275	Zehlendorf	10
18	A	Z 275	Westhafen, I	14
19	A	Z 275	Westhafen, II	14
20	A	Z 275	Westhafen, III	14
21	A	Z 275	Westhafen, IV	14
22	A	Z 275	Moabit	8
23	B	Z 275	Borsigwalde	12
24	B	Z 275	Borsigwalde	10
25	A	Z 275	Borsigwalde	13
26	A	Z 275	Reinickendorf, I	13
27	B	Z 275	Reinickendorf, I	13
28	A	Z 275	Reinickendorf, Ia	14
29	B	Z 275	Reinickendorf, Ia	14
30	A	Z 275	Reinickendorf, Ib	14
31	B	Z 275	Reinickendorf, Ib	9
32	B	Z 275	Reinickendorf, Ib	12
33	B	Z 275	Wittenau, I	8
34	A	Z 275	Spandau, III	14
35	B	Z 275	Spandau, III	14
36	P	Z 375	Spandau, IV	8
37	A	Z 275	Spandau, IV	8
38	A	Z 275	Spandau, V	9
39	A	Z 275	Spandau, VI	9
40	A	Z 275	Spandau, VII	9
41	A	Z 275	Spandau, VIIa	9
42	P	Z 375	Spandau, VIIb	8
43	A	Z 275	Spandau, VIII	11
44	A	Z 275	Spandau, VIIb	9
45	A	Z 275	Wittenau, II	14

1) zur Zeit der Probenahme

dicht verschließbare Behälter umgefüllt. Aus den Lagern wurden i. a. jeweils fünf Proben, aus den drei Lagern mit mehr als 10.000 t Inhalt je zehn Proben entnommen. Aus den Lagern 1 bis 44 standen für die Untersuchungen insgesamt 237 Zementproben zur Verfügung. Darüber hinaus wurden aus den Lagern 19 und 21 je drei Säcke für spezielle Untersuchungen entnommen.

Aus dem Lager 45, in dem ca. 3.000 t lagerten, wurden 25 Einzelproben gezogen. Dafür wurden Zementsäcke gewählt, die sowohl unter augenscheinlich guten als auch unter schlechten Lagerbedingungen, wie z. B. in der Nä-

he eines zerbrochenen Fensters, in der obersten Lage eines Stapels unterhalb schadhafter Stellen des Daches etc., gelegen hatten. Da eine größere Menge an Zement für diese Untersuchungen vorgesehen war (5 bis 8 kg je Probe), verzichtete man auf die Probenahme mit dem Probenstecher. Die Zementsäcke wurden aufgeschlitzt und der Zement durch einen Probenteiler gegeben. Die Proben wurden wie bei den vorangegangenen Probenahmen in Polyäthylenbeutel gefüllt und später in luftdicht verschließbare Behälter umgefüllt. Zudem wurden zwei ungeöffnete Zementsäcke für zusätzliche Untersuchungen ausgewählt.

4. Eigenschaften der Lagerzemente zur Zeit der Probenahme

4.1. Mahlfeinheit

4.1.1. Siebrückstand nach DIN 1164

Der Gehalt der Zementproben an groben Bestandteilen wurde nach DIN 1164, Blatt 4, als Siebrückstand auf dem Prüfsieb mit der lichten Maschenweite von 0,2 mm bestimmt. Zur Prüfung kamen von jeder Probenreihe der Nummern 1 bis 44 eine Einzelprobe und darüber hinaus diejenigen Einzelproben, deren Festigkeitswerte (s. 4.3.1.) den jeweiligen Mittelwert besonders stark unterschritten; damit sollten die Proben mit der größten Qualitätseinbuße erfaßt werden. In *Tabelle 2* sind die Mittelwerte von je drei Bestimmungen des Siebrückstands aufgeführt. Ferner ist angegeben, ob die Pro-

Tabelle 2
Rückstand auf dem Prüfsieb 0,2 DIN 4188

Probe Nr.	Siebrückstand Gew.-%	Klumpen	Probe Nr.	Siebrückstand Gew.-%	Klumpen
1 c	0,1		22 f	0,2	
2 a	0,1		22 k	0,1	
2 b	0,3	x	23 e	0,6	x
3 d	0,2		24 c	0,8	
3 c	0,5	x	25 d	0,2	
4 a	0,6		26 a	0,1	
5 b	0,1	x	27 a	1,7	x
5 c	0,1	x	28 a	0,2	x
5 f	1,0	x	29 a	0,4	x
6 b	0,1		30 a	0,2	
7 a	0,6	x	30 c	0,1	
8 a	0,1		31 a	1,0	
9 a	0,3		32 b	0,4	
10 a	0,7	x	32 d	1,2	
11 a	1,5	x	33 b	1,1	
12 b	0,3	x	33 f	0,6	
13 a	0,1		34 a	0,3	x
14 a	0,1		35 c	0,5	
14 e	0,1		35 e	0,3	
15 a	0,9		36 a	0,1	
15 b	0,4		37 a	0,1	
16 a	1,2	x	38 b	0,1	
16 e	1,4	x	38 d	0,1	
17 a	0,1		39 a	0,2	x
18 a	0,1	x	40 d	0,1	
19 a	0,3	x	41 d	0,2	
20 a	0,4	x	42 d	0,1	
21 a	0,3		43 e	0,2	
22 a	0,1		44 b	0,2	
22 e	0,1				

be Klumpen enthielt, die sich nicht mit den Fingern zerdrücken ließen.

Von den 59 untersuchten Einzelproben wiesen nur sechs einen Siebrückstand von mehr als 1,0 Gew.-% bis maximal 1,7 Gew.-% auf, während für 22 Proben Werte von 0,1 Gew.-% und für weitere neun Proben 0,2 Gew.-% gefunden wurden. Der nach der Norm zugelassene Höchstwert beträgt 3,0 Gew.-%. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die nicht zerdrückbaren Klumpen in speziellen Fällen zu Verarbeitungsschwierigkeiten führen können. Außerdem kann die Art der Probenahme (s. 3.) mit dem Probenstecher gerade den Anteil grober Bestandteile beeinflusst haben. Andererseits läßt sich kein Zusammenhang zwischen den hier ermittelten Siebrückständen und dem Grad einer möglichen Qualitätsminderung ableiten.

4.1.2. Spezifische Oberfläche nach DIN 1164

An allen Einzelproben wurde die spezifische Oberfläche mit dem Luftdurchlässigkeitsprüfer (Blaine-Gerät) nach DIN 1164, Blatt 4, bestimmt. Zur Vereinfachung der Versuchsdurchführung wurde die allgemein übliche Annahme der Reindichte des Portlandzements von 3,10 g/cm³ getroffen. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 3 und 4* aufgeführt.

Tabelle 3
Spezifische Oberfläche (nach Blaine) der Zemente Nr. 1 . . . 44

Probe Nr.	O _{sp} (cm ² /g)		Probe Nr.	O _{sp} (cm ² /g)		Probe Nr.	O _{sp} (cm ² /g)	
	Einzelwert	Mittelwert		Einzelwert	Mittelwert		Einzelwert	Mittelwert
1 a	3 350	3 300 ± 170	7 a	3 330	3 270 ± 70	14 a	3 440	3 320 ± 240
b	3 540		b	3 320		b	3 530	
c	3 140		c	3 220		c	3 480	
d	3 140		d	3 290		d	3 010	
e	3 330		e	3 190		e	3 120	
2 a	2 990	3 160 ± 120	8 a	2 420	2 550 ± 110	15 a	2 530	2 520 ± 60 (ohne b)
b	3 170		b	2 650		b	2 950	
c	3 090		c	2 640		c	2 530	
d	3 260		d	2 460		d	2 580	
e	3 280		e	2 600		e	2 440	
3 a	2 720	2 650 ± 170	9 a	2 800	2 750 ± 70	16 a	2 420	2 370 ± 50
b	2 750		b	2 710		b	2 300	
c	2 570		c	2 700		c	2 380	
d	2 800		d	2 710		d	2 360	
e	2 400		e	2 850		e	2 380	
4 a	2 720	2 800 ± 150	10 a	3 190	3 320 ± 110	17 a	2 160	2 290 ± 140
b	2 880		b	3 460		b	2 380	
c	2 640		c	3 290		c	2 330	
d	3 000		d	3 390		d	2 140	
e	2 740		e	3 250		e	2 440	
5 a	3 710	3 630 ± 130	11 a	2 410	2 420 ± 50	18 a	2 610	2 560 ± 140
b	3 420		b	2 410		b	2 720	
c	3 640		c	2 380		c	2 720	
d	3 520		d	2 400		d	2 610	
e	3 710		e	2 500		e	2 380	
f	3 820		12 a	2 360	f	2 480		
g	3 490		b	2 570	19 a	2 190		
h	3 640		c	2 540	b	2 420		
i	3 720		d	2 300	c	2 340		
k	3 620		e	2 340	d	2 380		
6 a	2 590		13 a	3 950	e	2 330		
b	2 740	b	3 770	20 a	2 420			
c	2 670	c	3 730	b	2 440			
d	2 730	d	3 930	c	2 520			
e	2 630	e	4 100	d	2 530			
				e	2 450			
				21 a	2 550			
				b	2 480			
				c	2 840			
				d	2 820			
				e	2 790			
				22 a	3 100			
				b	3 050			
				c	3 050			
				d	3 000			
				e	2 700			
				f	2 440			
				g	2 590			
				h	2 360			
				i	2 500			
				k	2 960			
				23 a	2 450			
				b	2 440			
				c	2 400			
				d	2 380			
				e	2 360			
				24 a	2 400			
				b	2 460			
				c	2 500			
				d	2 410			
				e	2 550			
				25 a	2 520			
				b	2 520			
				c	2 880			
				d	2 530			
				e	2 540			
				26 a	3 080			
				b	3 090			
				c	3 010			
				d	3 090			
				e	3 070			
				27 a	2 380			
				b	2 400			
				c	2 570			
				d	2 550			
				e	2 490			
				28 a	2 540			
				b	2 580			
				c	2 570			
				d	2 500			
				e	2 410			
				29 a	2 480			
				b	2 480			
				c	2 460			
				d	2 380			
				e	2 480			
				30 a	2 610			
				b	2 420			
				c	2 720			
				d	2 550			
				e	2 630			
				31 a	2 540			
				b	2 840			
				c	2 600			
				d	2 400			
				e	2 400			
				32 a	2 600			
				b	2 710			
				c	2 340			
				d	2 270			
				e	2 420			
				33 a	2 680			
				b	2 680			
				c	2 630			
				d	2 700			
				e	2 720			
				34 a	3 070			
				b	3 230			
				c	3 180			
				d	3 390			
				e	3 160			
				35 a	2 540			
				b	2 550			
				c	2 570			
				d	2 530			
				e	2 480			
				36 a	3 170			
				b	3 150			
				c	3 270			
				d	3 290			
				e	3 200			
				37 a	2 420			
				b	2 450			
				c	2 360			
				d	2 340			
				e	2 420			
				38 a	2 990			
				b	2 770			
				c	2 840			
				d	2 950			
				e	2 480			

39 a	2 450	3 230 ± 260 (ohne a)	42 a	3 530	3 460 ± 110
b	3 140		b	3 360	
c	2 950		c	3 450	
d	3 570		d	3 350	
e	3 240		e	3 600	
40 a	3 130	3 150 ± 130	43 a	2 570	2 540 ± 140
b	3 230		b	2 410	
c	3 050		c	2 760	
d	3 020		d	2 480	
e	3 310		e	2 480	
41 a	2 890	2 980 ± 160	44 a	3 010	3 000 ± 100
b	3 030		b	3 140	
c	2 820		c	2 940	
d	2 930		d	2 900	
e	3 230		e	3 030	

Tabelle 4
Spezifische Oberfläche (nach Blaine) der Zemente Nr. 45

Probe Nr.	O_{sp} (cm ² /g)		Probe Nr.	O_{sp} (cm ² /g)	
	Einzelwert	Mittelwert		Einzelwert	Mittelwert
45/1	3 410	3 270 ± 200	45/6	2 300	2 420 ± 90
2	3 350		7	2 400	
3	2 960		8	2 450	
4	3 350		9	2 370	
5	2 990		10	2 520	
15	3 350		11	2 540	
16	3 480		12	2 520	
17	3 450		13	2 580	
18	3 300		14	2 490	
20	3 030		19	2 330	
			21	2 450	
			22	2 370	
			23	2 290	
			24	2 320	
			25	2 410	

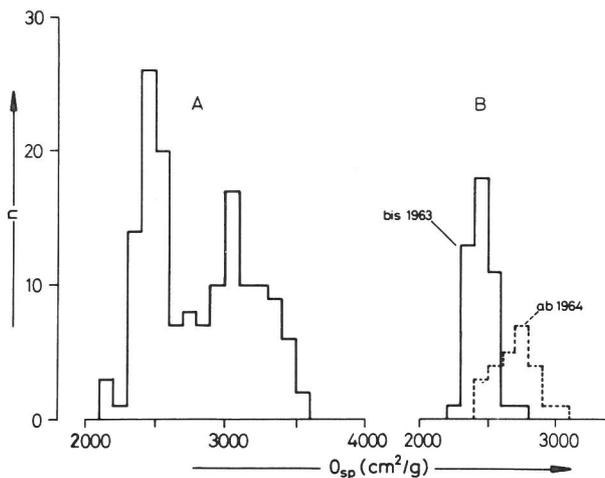


Bild 2
Häufigkeit n der Zementproben A und B in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche (nach Blaine) O_{sp}

Bild 2 zeigt die Häufigkeit der ermittelten Werte der spezifischen Oberfläche (Blaine-Werte) für die Zemente A und B. Die Blaine-Werte der Zemente A zeigen eine vom Einlagejahr unabhängige Häufung im Bereich von 2.500 cm²/g und eine weitere um 3.100 cm²/g. Die Zemente A lassen sich demnach in zwei Typen A 1 und A 2 einteilen, wobei die Trennung bei Betrachtung der Einzelwerte im Rahmen

der jeweiligen Probenreihe in der Regel möglich ist. Dieser Einteilung entsprechen auch Unterschiede in der Zusammensetzung (s. 5.1.1.): die C₂S-reichen Zemente weisen die höheren Oberflächen, die C₂S-armen, aber C₃S-reichen Zemente die niedrigeren Oberflächen auf. Die Blaine-Werte der Zemente B liegen hauptsächlich zwischen 2.400 cm²/g und 2.800 cm²/g, wobei die höheren Werte bei den jüngeren Proben gefunden wurden, wie Bild 2 zeigt. Für die Zemente, die bis 1963 eingelagert wurden, ist das Blockdiagramm mit durchgezogener Linie dargestellt worden, während die ab 1964 eingelagerten Zemente durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet wurden.

Die Blaine-Werte des Zementes H liegen bei 2.700 cm²/g, die der Zemente E und P, die der höheren Festigkeitsklasse Z 375 angehören, um 3.700 cm²/g bzw. 3.300 cm²/g.

Der Einfluß der Lagerdauer auf die spezifische Oberfläche war im Rahmen dieser Untersuchungen nicht nachzuweisen. Allerdings erscheint die Oberflächenbestimmung notwendig zur Beurteilung der Zemente sowie zur Zuordnung z. B. zu den Typen A 1 oder A 2, zumal einzelne Lager beide Typen – äußerlich nicht unterscheidbar – enthalten.

4.1.3. Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der Lagerzemente wurde mit dem Alpine Multiplex Labor-Zickzacksichter untersucht, der von Lauer (20) ausführlich beschrieben wird. Die Trennkorngrößen wurden mikroskopisch bestimmt. Vor der Windsichtung wurden alle Proben auf dem Prüfsieb 1,0 DIN 41 88 abgeseibt. Die anfängliche Aufgabemenge betrug bei jeder Sichtung 150 g. Mit der kleinsten Trennkorngröße beginnend wurde stufenweise der jeweils feinere Anteil abgetrennt, der gröbere als Rückstand R ausgewogen und für den folgenden Sichtungsvorgang weiterverwandt. Jede Probe wurde mindestens zweimal gesichtet. Tabelle 5 enthält die jeweiligen Mittelwerte des Gewichtsanteils der einzelnen Kornfraktionen in Prozenten.

Wie schon bei den Blaine-Werten zeichnen sich auch bei der Korngrößenverteilung der Zemente A zwei Typen ab, für die jeweils Gesamtmittelwerte der Fraktionsanteile sowie die Streuung errechnet wurden. Die Streuung liegt vielfach im Bereich der Meßgenauigkeit des Sichters. Allerdings fallen beim Typ A 1 drei Proben und beim Typ A 2 zwei Proben auf, deren Werte vor allem in den Korngrößenbereichen (10 . . . 30) µm sich nicht in die allgemeine Tendenz einfügen. Für die Proben 3 e, 17 e, 30 e und 38 e könnte der Grund in der Probenahme liegen; für die mit „e“ gekennzeichneten Proben wurde in der Regel erheblich mehr Material entnommen, so daß hier nicht auszuschließen ist, daß die teilweise erhärteten Randpartien der aus den Jahren 1959 und 1963/64 stammenden Zemente in den Proben überrepräsentiert wurden.

In Bild 3 sind die Rückstandssummenkurven nach den Mittelwerten für die Zemente A 1, A 2 und B dargestellt.

Die Zemente A 2 haben sowohl einen höheren Feinstkornanteil als die Zemente A 1 – wie schon die höheren Blaine-Werte vermuten lassen – als auch einen höheren Grobkornanteil, d. h. der Gleichmäßigkeitskoeffizient der Körnung ist für A 2 kleiner als für A 1. Die Summenkurve für die Zemente B verläuft annähernd parallel zu der für A 2, verschoben in Richtung höherer Rückstandswerte. Der Zement H zeigt die gleiche Kornverteilung wie Zement B, während Zement E eine deutlich höhere Mahlfineinheit aufweist.

Tabelle 5
Korngrößenverteilung von Lagerzementen

Probe	Kornfraktion μm							
	< 2,5	2,5-5	5-10	10-20	20-30	30-50	50-65	> 65
A 1 45/ 9	8,0	3,1	10,7	21,7	15,7	20,2	11,3	9,3
45/13	7,7	3,4	11,2	22,7	14,1	20,8	10,0	10,1
45/19	7,9	3,3	11,2	22,5	14,5	18,9	9,8	11,9
45/23	7,8	3,0	11,5	24,0	13,4	21,1	9,3	9,9
8 a	7,8	2,9	11,0	23,6	14,7	18,8	10,5	10,7
Mittelwert	7,8	3,1	11,1	22,9	14,5	20,0	10,2	10,4
	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,9$	$\pm 0,8$	$\pm 1,1$	$\pm 0,8$	$\pm 1,0$
A 1 3 e	7,3	3,2	10,5	19,7	12,4	17,5	10,2	19,2
17 e	8,2	2,9	10,5	18,7	12,2	18,3	10,3	18,9
30 e	8,4	3,0	10,8	18,5	12,5	17,1	10,1	19,6
38 e	8,3	3,2	11,2	19,2	13,8	17,8	9,8	16,7
Mittelwert	8,1	3,1	10,8	19,0	12,7	17,7	10,1	18,6
	$\pm 0,5$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$	$\pm 0,7$	$\pm 0,5$	$\pm 0,2$	$\pm 1,3$
A 2 45/ 1	11,5	4,0	12,1	23,4	13,1	16,3	8,3	11,3
45/ 2	11,3	4,0	13,1	19,9	12,6	16,6	8,5	14,0
45/ 3	10,3	3,6	11,3	21,9	14,3	17,0	9,1	12,5
45/ 4	11,0	3,9	13,5	19,5	12,0	16,8	9,4	13,9
45/15	11,7	3,8	12,9	19,9	12,9	16,4	9,7	12,7
45/16	11,5	3,8	12,9	20,2	13,2	16,6	8,6	13,2
45/17	12,2	3,8	13,5	18,7	12,0	17,8	8,8	13,2
45/18	11,8	3,8	13,2	19,9	13,2	16,8	8,4	12,9
2 e	11,4	3,6	12,6	19,1	13,2	15,9	8,4	15,8
7 a	10,7	3,8	13,0	19,4	12,4	16,9	8,6	15,2
14 d	10,5	2,5	11,8	18,6	13,8	17,6	10,3	14,9
34 e	10,6	3,9	12,0	19,1	12,3	17,4	8,7	16,0
41 e	11,0	3,7	12,0	19,4	12,6	17,2	8,3	15,8
Mittelwert	11,2	3,7	12,6	19,9	12,9	16,9	8,9	14,0
	$\pm 0,6$	$\pm 0,4$	$\pm 0,7$	$\pm 1,3$	$\pm 0,7$	$\pm 0,5$	$\pm 0,6$	$\pm 1,5$
A 2 10 a	10,3	3,9	7,6	22,2	14,5	18,3	7,7	9,5
14 a	10,6	3,7	12,6	24,1	14,7	17,9	8,0	8,4
B 11 d	7,6	3,4	11,3	20,7	13,9	17,9	9,4	15,8
15 b	10,6	3,4	12,2	19,6	12,7	16,9	8,8	15,8
15 d	9,5	3,0	11,4	18,9	12,6	17,9	9,3	17,4
23 e	8,1	3,2	11,4	19,5	12,1	15,8	8,8	21,1
31 b	9,3	3,3	11,7	20,4	13,4	16,8	8,7	16,4
31 c	8,9	3,2	11,0	18,5	13,0	18,6	9,7	17,1
Mittelwert	9,0	3,3	11,5	19,6	13,0	17,3	9,1	17,3
	$\pm 1,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$	$\pm 0,6$	$\pm 1,0$	$\pm 0,4$	$\pm 2,0$
H 6 e	8,6	3,2	11,5	20,1	12,6	18,2	9,0	16,8
E 5 a	12,2	3,9	14,7	26,0	14,3	15,6	9,1	4,2
13 a	12,6	4,8	16,2	22,7	14,3	15,5	7,0	6,9

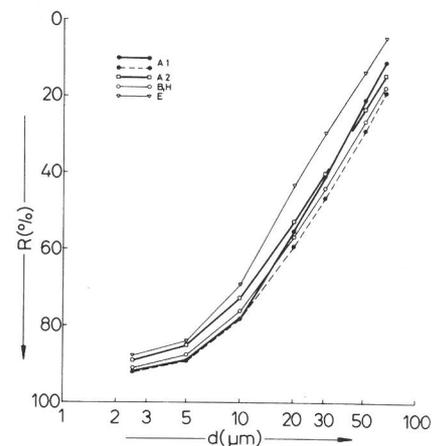


Bild 3
Rückstandssummenkurven der Lagerzemente nach den Mittelwerten der Tabelle 5

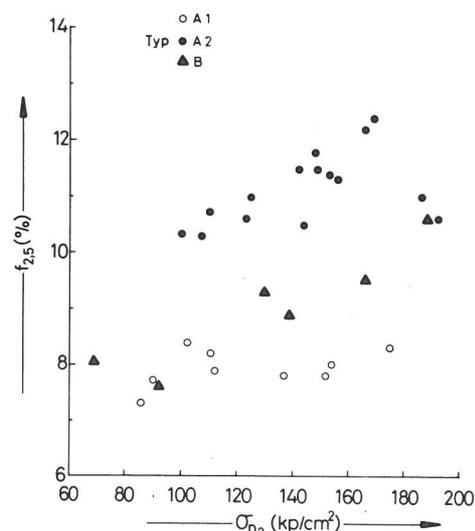


Bild 4
Zusammenhang zwischen dem Feinstkornanteil < 2,5 μm , $f_{2,5}$, und der 2 Tage-Festigkeit σ_{D2} von Lagerzementen

Die Korngrößenverteilung der untersuchten Lagerzemente kann wie die spezifische Oberfläche zur Identifizierung unterschiedlicher Zementtypen mitherangezogen werden. Die Differenzen innerhalb eines Typs sind jedoch i. a. zu gering, um eine Beurteilung der jeweiligen Probe zu ermöglichen. Allerdings kann der Feinstkornanteil, wie in 5.6. gezeigt wird, eine Rolle hinsichtlich der Frühfestigkeit der Lagerzemente spielen. In Bild 4 ist der Anteil der Fraktion < 2,5 μm über der Druckfestigkeit nach zwei Tagen (vgl. 4.3.1.) aufgetragen. Bei den Zementen A 2 mit hoher spezifischer Oberfläche ist eine gewisse Abhängigkeit der Festigkeit vom Feinstkornanteil zu erkennen. Das gleiche gilt für die Zemente B, deren Blaine-Werte niedriger liegen, während die übrigen Proben (A 1) mit ebenfalls niedrigen Blaine-Werten bei sehr unter-

schiedlichen Frühfestigkeiten nahezu gleiche Feinstkornanteile haben. Hier müssen also andere Faktoren maßgebend für die Festigkeitsentwicklung sein.

4.2. Erstarrungsverhalten

4.2.1. Erstarren und Raumbeständigkeit nach DIN 1164

An insgesamt 69 Einzelproben wurden die Erstarrungszeiten mit dem Nadelgerät nach Vicat entsprechend DIN 1164, Blatt 5, gemessen und die Raumbeständigkeit im Kochversuch nach DIN 1164, Blatt 6, überprüft.

Zunächst wurden die 25 Einzelproben der Probenreihe 45

Tabelle 6
Erstarrungszeiten der Proben Nr. 45

Probe Nr.	Erstarren		Wasseranspruch Gew.-%	Wasserabsonderung
	Beginn nach min	Ende nach min		
45/ 1	170	210	26,5	x
2	165	200	26,8	x
3	165	205	26,3	x
4	165	215	26,5	x
5	175	215	26,5	x
15	135	180	26,3	
16	195	245	28,0	
17	140	195	26,2	
18	160	200	27,0	
20	200	250	27,2	x
Mittelwert	167 ± 21	212 ± 22	26,7 ± 0,6	
6	200	250	27,3	x
7	215	270	27,3	x
8	210	245	27,0	x
9	185	220	27,0	
10	190	245	26,5	x
11	220	285	27,8	x
12	170	210	26,5	
13	190	250	27,5	x
14	210	250	26,8	x
19	185	225	26,4	
21	220	260	28,0	x
22	205	240	27,2	
23	175	225	26,6	
24	170	210	26,8	
25	240	280	27,0	x
Mittelwert	199 ± 20	244 ± 23	27,0 ± 0,5	

Tabelle 7
Erstarrungszeiten der Proben 1 bis 44

Probe Nr.	Erstarren		Wasseranspruch Gew.-%	Wasserabsonderung
	Beginn nach min	Ende nach min		
1 a	195	240	28,8	x
2 e	145	195	25,6	
3 e	205	245	26,6	
4 e	135	180	25,0	
5 a	110	155	26,0	
6 e	180	210	25,0	
7 a	150	195	26,0	
8 a	135	200	25,0	
9 a	145	195	25,0	
10 a	205	235	26,4	x
11 a	195	225	24,6	x
12 a	180	230	25,0	x
13 a	135	185	27,0	
14 a	110	160	25,4	
15 a	170	200	25,4	x
16 a	140	205	25,0	x
17 e	135	220	25,5	x
18 e	140	215	25,0	x
19 c	185	240	25,0	x
20 d	175	230	27,0	x
21 e	115	170	26,8	x
22 e	180	205	25,8	x
23 b	135	205	27,4	x
24 c	150	210	25,6	x
25 b	175	245	25,4	x
26 e	150	230	30,0	
27 d	170	240	25,0	x
28 d	170	225	25,2	x
29 e	170	225	25,4	x
30 e	125	180	27,0	
31 e	165	200	24,4	x
32 e	165	205	25,0	x
33 e	140	185	23,8	x
34 e	175	245	26,6	x
35 e	215	285	25,4	x
36 e	210	285	28,2	
37 e	140	190	25,6	
38 e	140	190	25,2	x
39 e	135	175	26,4	
40 e	100	175	25,8	
41 e	125	165	26,6	
42 e	165	210	30,0	
43 e	175	225	25,6	x
44 e	105	170	25,6	

untersucht. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse getrennt nach beiden Zementtypen aufgeführt, die sich bei der Oberflächenbestimmung herausgestellt hatten. Trotz der großen Unterschiede in der spezifischen Oberfläche haben beide Typen den gleichen Wasseranspruch. Betrachtet man die Mittelwerte der Erstarrungszeiten, so zeigt sich bei dem Typ A 1 ein um ca. 30 min späteres Erstarren als beim Typ A 2. Allerdings ist eine Zuordnung der Einzelwerte zur spezifischen Oberfläche nicht möglich. Qualitätsunterschiede der Zemente lassen sich aus den Erstarrungszeiten, wie sie hier ermittelt wurden, nur in begrenztem Maße erkennen.

Das Verfahren nach DIN 1164 liefert Werte, die mit subjektiven Fehlern in der Größenordnung des o. a. Streubereiches behaftet sind. Ferner wurden die Werte durch die Wasserabsonderung der Zemente (s. 4.2.2.) beeinflusst; je weniger abgesondertes Wasser aus dem Vicat-Ring entweichen kann, um so längere Erstarrungszeiten sind zu messen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von den Probenreihen 1 bis 44 jeweils nur eine Einzelprobe auf Erstarren geprüft (Tabelle 7).

Im Anschluß an die Erstarrungsprüfung wurde an allen 69 Proben der Kochversuch nach DIN 1164 durchgeführt, der jedoch bei keiner Probe Hinweise auf mangelnde Raumbeständigkeit erbrachte.

Die Bestimmung der Erstarrungszeiten dient dazu, für die Zemente einen zeitlichen Verarbeitungsspielraum abzugrenzen. Nach DIN 1164 soll der Beginn des Erstarrens frühestens nach 1 h und das Erstarrungsende spätestens nach 12 h eintreten. Bei den vorliegenden Werten liegt der früheste Er-

starrungsbeginn bei 1 h 40 min und der späteste bei 4 h, während das Erstarrungsende nach Zeiten zwischen 2 h 35 min und 4 h 45 min gemessen wurde. Die in der Norm geforderten Bedingungen werden damit von allen untersuchten Proben erfüllt. Falsches Erstarren oder Schnellbinden, wie es in der Literatur für gelagerte Zemente häufig erwähnt wird (s. a. 2.), konnte nicht festgestellt werden.

Ein Einfluß der Einlagerungszeit auf die Erstarrungszeiten konnte nicht gefunden werden. Ein Vergleich der Ergebnisse mit der Festigkeitsentwicklung jedoch läßt vermuten, daß die Erstarrungszeiten als Beurteilungskriterium für Lagerzemente hinzugezogen werden können. Voraussetzung sind eine verfeinerte, von subjektiven Fehlern weitgehend freie Meß-

methode, z. B. mit Hilfe eines automatischen Nadelgerätes, einheitliche Behandlung der Proben hinsichtlich des abgedehnten Wassers und eine erhöhte Probenanzahl.

4.2.2. Wasserabsondern (Bluten)

Bei der Prüfung des Erstarrungsverhaltens wurde vielfach festgestellt, daß sich an der Oberfläche der Zementpasten Wasser absonderte (vgl. 4.2.1., Tabelle 6 und 7). Ein qualitativer Zusammenhang dieses auch als „Bluten“ bezeichneten Wasserabsondernes mit den Erstarrungszeiten war aus den Beobachtungen jedoch nicht abzuleiten. Durch quantitative Untersuchungen sollte daher ermittelt werden, ob das Bluten möglicherweise charakteristisch für den Zustand der Lagerzemente ist.

Die deutschen Normen enthalten kein Prüfverfahren für das Bluten oder Absetzen der Zemente, während die amerikanische Norm ein für Zementpasten und Mörtel verwendbares Gerät beschreibt (21). Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein vereinfachtes, auf der gleichen Konzeption beruhendes Gerät entwickelt, das sich nach eingehender Erprobung gut bewährt hat. Ein mit einer Grundplatte verschraubbarer Messingkonus mit den Innenmaßen des für die Erstarrungsprüfung (DIN 1164) verwendeten Hartgummiringes dient der Aufnahme der Zementpaste (Bild 5). Darauf wird

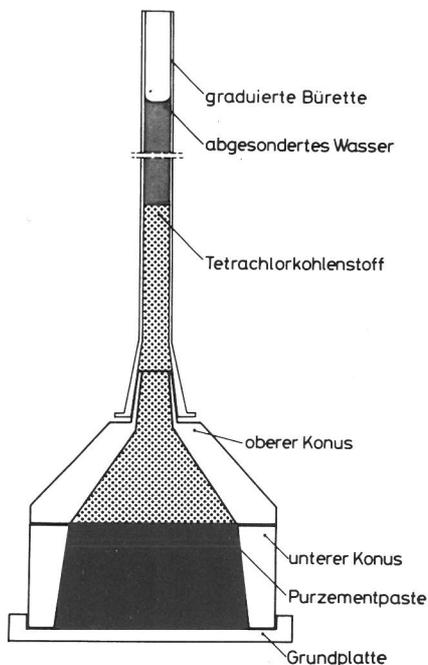


Bild 5
Gerät zur Messung des Wasserabsondernes von Zementpasten

ein weiterer, stärker geneigter Messingkonus aufgesetzt, der mit einer Normschliffverbindung eine 10 ml-Bürette mit 0,05 ml-Graduierung trägt. Unterer und oberer Konus sind durch leicht gefetteten Planschliff einfach und schnell wasserdicht miteinander zu verbinden. Der obere Teil des Gerätes wird bis zur Null-Markierung der Bürette mit einer Meßflüssigkeit gefüllt, die mit Wasser nicht mischbar sein darf und eine höhere Dichte haben muß. Wenn nun die Zementpaste Wasser absondert, wird es durch die Meßflüssigkeit verdrängt und steigt in die Bürette auf, in der das Volumen direkt abgelesen werden kann.

In Anlehnung an die amerikanische Norm wurde als Meßflüssigkeit Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 sowie für die Zementpasten einheitlich der Wasserzementwert 0,40 gewählt.

Misch- und Einfüllzeit sowie Versuchstemperatur wurden ebenso wie die Einwaage von 370 g Zementpaste konstant gehalten. Das Volumen des abgedehnten Wassers wurde im Abstand von je einer Minute abgelesen, bis eine merkliche Änderung nicht mehr eintrat. Die abgelesenen Volumenwerte wurden auf das Volumen des Wasseranteils der Einwaage bezogen und ergaben damit den Wert w_{rel} in Prozent.

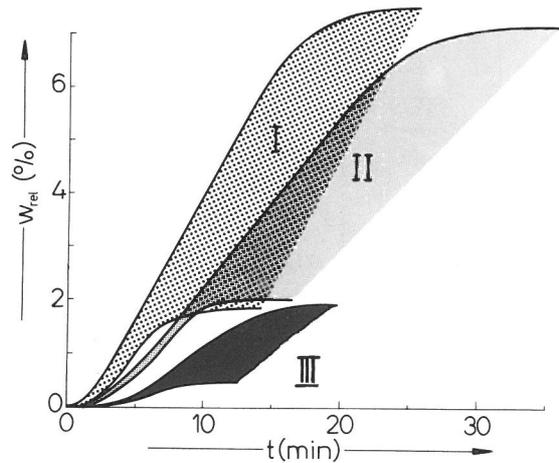


Bild 6
Relative Menge w_{rel} des abgedehnten Wassers in Abhängigkeit von der Zeit t . Bereiche unterschiedlicher Kurventypen I ... III

Wurde die relative Wasserabsonderung w_{rel} in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, erhielt man durchweg S-förmige Kurven mit einem annähernd linearen Mittelteil. Nach der Kurvenform ließen sich die 59 hier untersuchten Lagerzemente in drei Typen einteilen. Die Bereiche, in denen die Kurven lagen, sind in Bild 6 dargestellt. Ähnliche Kurven erhielten schon Valore und Mitarbeiter (22). Die Autoren verwendeten zwei Werte zur Kennzeichnung des Blutens, nämlich die maximale Menge abgedehnten Wassers („bleeding capacity“) und vor allem die Geschwindigkeit des Absetzens während des nahezu linearen mittleren Kurvenverlaufs („initial bleeding rate“). In Tabelle 8 sind die Werte der Absetzgeschwindigkeit der hier untersuchten Zemente aufgeführt.

Der Zement bindet nach dem Anmachen das Wasser sowohl chemisch durch einsetzende Hydratation als auch physikalisch durch Adsorption an der Oberfläche der Partikel. Ferner wurde bei Pasten der Raum zwischen den Partikeln mit Wasser ausgefüllt, das dann in der Paste verbleibt, wenn die Partikel nicht sedimentieren können. Während die chemische Bindung grundsätzlich von der Zusammensetzung des Zementes abhängt, spielen gleichzeitig für die Kinetik der Wasserbindung die angebotene Oberfläche und deren Zustand (frisch oder anhydratisiert) eine Rolle. Die physikalische Bindung und die Hohlraumfüllung mit Wasser sind von der Oberfläche, Kornform und Kornverteilung abhängig. Der Einfluß der vorgenannten Bindungsarten auf das Bluten wird wesentlich vom Wasserangebot insgesamt bestimmt; so wird bei hohen Wasserzementwerten das Bluten fast ausschließlich vom Sedimentationsverhalten beeinflusst.

Der Versuch, die hier gemessenen Absetzgeschwindigkeiten mit anderen Meßwerten der Zementproben in Zusammenhang zu bringen, brachte meist keine eindeutigen Ergebnisse. Eine Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche (Blaine-Wert) konnte zwar nachgewiesen werden (Bild 7), die Streuung der Werte muß jedoch auf andere, zusätzliche Einflüsse zurückzuführen sein. Der Einfluß der chemischen

Tabelle 8
Absetzgeschwindigkeit v_a und Viskosität von Lagerzement-Pasten

Sorte	Probe Nr.	v_a	Viskosität SKT	Sorte	Probe Nr.	v_a	Viskosität SKT
		cm ³ /min				cm ³ /min	
Typ I				Typ II			
A 1	45/ 6	0,49	22	A 2	45/ 3	0,35	27
"	45/ 7	0,51	22	"	45/ 5	0,31	27
"	45/ 8	0,47	23	"	45/20	0,30	27
"	45/ 9	0,49	21	"	2 e	0,25	27
"	45/10	0,45	21	"	7 a	0,25	27
"	45/11	0,45	25	"	10 a	0,22	33
"	45/12	0,54	21	"	14 a	0,21	25
"	45/13	0,37	24	"	26 e	0,27	31
"	45/14	0,43	23	"	34 e	0,29	29
"	45/19	0,49	22	"	39 e	0,23	26
"	45/21	0,42	24	"	40 e	0,30	31
"	45/22	0,40	23	"	44 e	0,28	25
"	45/23	0,49	22	"			
"	45/24	0,54	21	"			
"	45/25	0,49	24	"			
"	3 e	0,49	21	B	9 a	0,31	23
"	8 a	0,65	18	"	29 e	0,30	25
"	17 e	0,69	19				
"	20 d	0,40	20				
"	21 e	0,40	14				
"	22 e	0,54	23				
"	25 b	0,43	20				
"	30 e	0,56	15	A 2	45/ 1	0,22	38
"	37 e	0,69	21	"	45/ 2	0,26	37
"	38 e	0,39	22	"	45/ 4	0,18	37
"	43 e	0,39	21	"	45/15	0,15	32
				"	45/16	0,21	39
				"	45/17	0,06	36
				"	45/18	0,07	36
B	4 e	0,36	28				
"	11 a	0,43	21	"	41 e	0,12	27
"	15 a	0,54	25				
"	16 a	0,47	19	H	6 e	0,25	20
"	27 d	0,47	20				
"	31 e	0,56	17	E	5 a	0,15	33
"	32 e	0,49	23				
"	33 e	0,51	14	E	13 a	0,15	41

Zusammensetzung der Zemente (s. a. 5.1.) konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nur soweit erkannt werden, wie die Trennung in die Kurventypen I, II und III mit den Ze-

menttypen A 1, A 2 etc. weitgehend in Einklang zu bringen war.

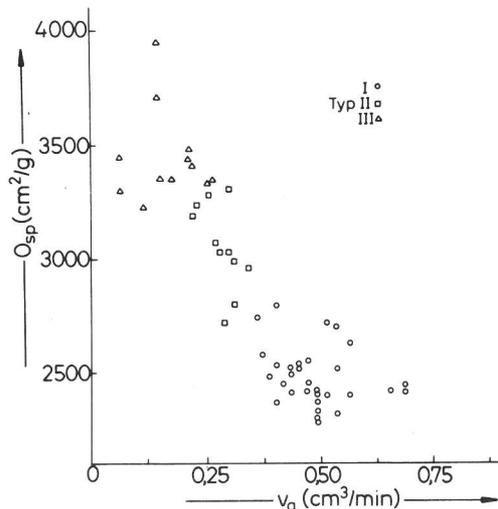


Bild 7
Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche (nach Blaine) O_{sp} und der Geschwindigkeit V_a des Wasserabsonderns

Beim Anrühren der Pasten waren zum Teil deutlich unterscheidbare Konsistenzen beobachtet worden. Da bei dem Wasserzementwert 0,40 die in der Zementprüfung üblichen Konsistenzmeßverfahren nicht anwendbar sind, wurden Messungen mit einem Rotationsviskosimeter durchgeführt. Die Pasten wurden ebenfalls 2 min durchmischt. Nach einer Standzeit von weiteren 4 min wurde der Flügeldrehkörper in die Paste eingetaucht und die Messung durchgeführt. Das verwendete Viskosimeter vom Typ Haake Viscotester VT 180 zeigte bei konstanter Schergeschwindigkeit eine Viskositätsmaßzahl über die Drehmomentmessung in Skalenteilen an. Da Zementpasten rheologisch sich wie strukturviskose Bingham-Körper verhalten und damit die Viskositäten belastungsunabhängig sind, können die ermittelten Werte nur einen begrenzten Bereich oder sogar nur einen Punkt der Fließkurve charakterisieren (23). Die Größe der Meßwerte ist von der Schergeschwindigkeit abhängig und wird daher als „scheinbare Viskosität“ bezeichnet und in den abgelesenen Skalenteilen (SKT) angegeben (Tabelle 8). In Bild 8 sind die scheinbare Viskosität und die Absetzgeschwindigkeit gegeneinander aufgetragen. Die Tendenz, daß mit sinkender Viskosität

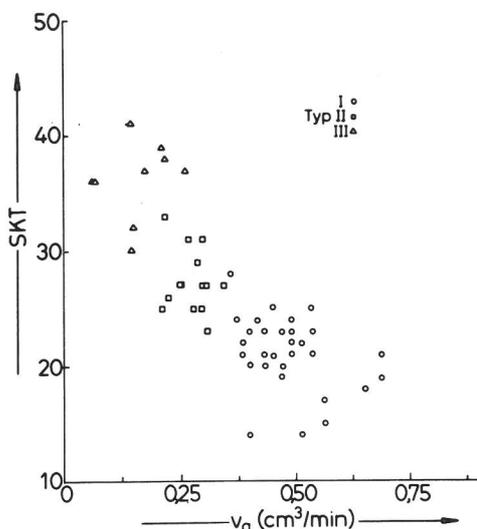


Bild 8
Zusammenhang zwischen Viskositätsmeßwerten in Skalenteilen SKT und der Geschwindigkeit V_a des Wasserabsonders

die Absetzgeschwindigkeit zunimmt, ist deutlich. Doch müssen auch hier weitere Parameter wirksam sein.

Nach den Versuchsergebnissen kann zusammenfassend gesagt werden, daß ein Teil der Lagerzement-Proben stärker zum Bluten neigt als die meisten frischen Zemente heutiger

Produktion. Trotz gewisser Abhängigkeiten, z. B. von der spezifischen Oberfläche, konnten die Ursachen bisher nicht eindeutig geklärt werden. Zur Qualitätsbeurteilung können die Bestimmungen des Wasserabsonders allein kaum herangezogen werden. Jedoch können sie für die Betontechnologie bei der Verwendung von Lagerzementen Bedeutung erlangen.

4.3. Erhärtungsverhalten

4.3.1. Biegezug- und Druckfestigkeit

An den heute im Bauwesen vorwiegend verwendeten Zement der Festigkeitsklasse 350 F, der i. a. als „Nachfolger“ des Zementes der früheren Festigkeitsklasse Z 275 gilt, werden in der DIN 1164 Mindestanforderungen u. a. hinsichtlich der Festigkeit nach zwei und 28 Tagen gestellt. Sollen die Lagerzemente Z 275 die gleiche Verwendung finden, müssen sie nach der zur Zeit gültigen Norm geprüft werden und die Anforderungen erfüllen.

Von allen Einzelproben wurden Mörtelprismen nach DIN 1164 hergestellt und nach zwei und 28 Tagen auf Biegezug- und Druckfestigkeit geprüft (Tabelle 9). Von den Proben der Serie 45 wurden zusätzlich die Werte nach sieben Tagen bestimmt (Tabelle 10). Tabelle 11 enthält die Mittelwerte der Festigkeitsprüfungen für jede Probenreihe sowie die Variationskoeffizienten, d. h. die jeweilige auf den Mittelwert bezogene prozentuale Standardabweichung.

Tabelle 9
Biegezugfestigkeiten σ_{bB} und Druckfestigkeiten σ_D nach 2 und 28 Tagen

Bezeichnung der Proben	σ_{bB2}	σ_{D2}	σ_{bB28}	σ_{D28}	Bezeichnung der Proben	σ_{bB2}	σ_{D2}	σ_{bB28}	σ_{D28}
	kp/cm ²					kp/cm ²			
—	kp/cm ²				—	kp/cm ²			
a	46	199	79	415	i	53	205	84	528
b	59	239	74	412	k	48	182	83	540
1 c	51	220	72	445	a	35	136	76	394
d	54	238	79	470	b	39	166	79	431
e	55	231	77	446	6 c	32	143	76	408
a	27	107	65	361	d	35	150	81	439
b	40	165	75	393	e	36	152	80	414
2 c	31	133	73	366	a	32	110	75	413
d	33	142	78	402	b	32	121	79	398
e	35	153	85	396	7 c	33	128	76	402
a	27	99	71	338	d	31	120	71	356
b	20	101	60	337	e	32	135	77	410
3 c	18	81	66	319	a	36	152	77	412
d	27	108	68	345	b	34	142	77	350
e	22	86	73	384	8 c	30	120	74	358
a	37	155	86	478	d	37	136	71	346
b	41	175	90	476	e	25	117	66	347
4 c	42	181	86	488	a	45	188	84	451
d	38	155	83	474	b	47	183	85	451
e	32	146	81	413	9 c	42	172	89	481
a	42	172	80	480	d	46	190	89	474
b	37	144	76	447	e	44	181	85	493
c	52	217	83	544	a	27	100	67	340
d	49	187	86	538	b	22	88	69	354
e	48	189	79	509	10 c	24	93	69	353
5 f	41	162	81	466	d	33	113	73	388
g	41	168	78	491	e	21	79	64	357
h	50	198	90	516					

a	26	86	65	330	22 f	38	132	81	406
b	21	88	74	399	g	41	168	80	416
11 c	25	97	63	321	h	36	153	72	385
d	22	92	74	368	i	38	156	77	436
e	21	75	53	262	k	46	180	87	482
a	20	84	68	360	a	24	82	73	380
b	24	94	65	331	b	23	84	70	352
12 c	24	92	65	358	23 c	21	78	61	268
d	24	90	59	315	d	22	82	67	328
e	28	108	72	399	e	17	69	67	361
a	40	153	81	483	a	30	113	66	323
b	41	156	80	516	b	25	101	78	429
13 c	40	154	81	496	24 c	31	131	66	348
d	39	143	81	474	d	23	92	73	358
e	39	150	83	494	e	25	102	83	399
a	49	192	82	472	a	26	95	77	327
b	43	173	88	467	b	20	93	74	364
14 c	44	166	88	445	25 c	24	93	63	281
d	39	144	81	430	d	32	121	81	405
e	40	142	83	468	e	24	82	69	334
a	22	104	79	431	a	34	131	72	367
b	46	188	85	430	b	24	95	65	325
15 c	38	152	86	438	26 c	29	109	63	306
d	40	166	86	449	d	26	119	64	287
e	26	122	75	384	e	31	125	67	321
a	27	99	69	352	a	16	59	47	333
b	28	98	74	377	b	23	85	66	369
16 c	26	108	81	402	27 c	18	72	55	282
d	32	124	73	370	d	26	97	74	386
e	38	145	74	346	e	24	76	65	332
a	25	93	55	242	a	22	80	65	320
b	28	119	75	353	b	21	81	67	315
17 c	23	101	69	320	28 c	23	84	77	371
d	24	99	60	285	d	23	87	72	351
e	27	111	74	331	e	21	84	63	290
a	23	80	66	326	a	27	98	65	309
b	—	—	—	—	b	25	95	69	342
c	27	98	67	322	29 c	22	92	68	336
d	27	104	76	371	d	20	80	64	278
e	20	80	61	272	e	30	117	67	343
18 f	18	78	59	312	a	24	85	76	376
g	17	74	65	325	b	24	99	64	327
h	20	74	63	273	30 c	33	134	79	480
a	21	76	62	268	d	26	97	76	412
b	23	94	73	369	e	25	102	79	388
19 c	23	84	71	340	a	34	129	76	450
d	21	73	64	296	b	36	130	74	415
e	23	75	56	248	31 c	37	139	79	456
a	22	79	58	277	d	30	111	70	345
b	20	80	66	267	e	31	132	74	415
20 c	26	98	71	319	a	22	101	67	324
d	25	102	72	374	b	29	117	75	411
e	22	88	72	347	32 c	22	97	82	433
a	36	146	80	450	d	22	83	59	337
b	31	128	75	404	e	24	104	78	428
21 c	34	129	84	423	a	27	117	76	397
d	35	127	87	432	b	33	141	79	470
e	31	122	86	425	c	33	141	84	436
a	51	203	90	496	d	42	168	84	471
b	48	194	80	423	e	34	137	85	461
c	39	173	74	380	33 f	38	163	85	465
d	48	199	82	455	g	41	179	86	461
e	39	164	78	393	h	44	183	87	473
					i	39	160	84	421
					k	31	140	85	431

a	24	91	64	293	a	43	186	84	467
b	35	122	74	348	b	42	189	79	435
34 c	27	98	63	290	40 c	44	187	78	432
d	32	118	79	383	d	47	204	81	453
e	32	123	75	331	e	45	191	82	452
a	30	112	72	449	a	43	189	75	437
b	29	111	79	426	b	41	175	78	416
35 c	33	122	76	426	41 c	41	175	73	424
d	30	109	79	440	d	45	192	80	430
e	25	100	73	398	e	44	186	81	435
a	57	225	74	383	a	50	209	72	430
b	55	223	78	412	b	48	198	70	400
36 c	50	199	78	407	42 c	47	203	77	433
d	55	229	82	445	d	55	225	77	427
e	52	207	74	416	e	50	222	78	442
a	39	171	87	454	a	39	161	80	402
b	38	146	87	461	b	41	160	81	405
37 c	39	143	86	466	43 c	37	142	83	424
d	33	131	85	423	d	17	62	50	238
e	34	148	81	463	e	41	162	83	425
a	47	192	82	444	a	47	201	82	419
b	44	168	86	438	b	48	204	84	439
38 c	46	188	82	426	44 c	48	195	82	434
d	52	206	83	450	d	45	197	81	417
e	43	175	83	442	e	45	195	82	443
a	32	140	81	442					
b	42	174	78	427					
39 c	47	187	78	402					
d	50	206	80	427					
e	47	202	65	348					

Tabelle 10
Biegezugfestigkeiten σ_{bB} und Druckfestigkeiten σ_D nach 2, 7 und 28 Tagen

Bezeichnung der Proben	σ_{bB_2}	σ_{D_2}	σ_{bB_7}	σ_{D_7}	$\sigma_{bB_{28}}$	$\sigma_{D_{28}}$
	kp/cm ²					
45/ 1	37	142	53	258	82	385
2	40	156	64	290	85	412
3	28	107	58	244	79	373
4	34	125	61	288	85	403
5	31	125	60	283	81	376
6	29	123	59	258	85	427
7	28	113	64	303	82	408
8	32	126	65	291	78	365
9	44	154	59	256	73	403
10	37	151	60	269	87	455
11	24	89	38	156	65	290
12	34	138	61	266	77	417
13	24	90	37	175	60	284
14	33	115	51	222	74	374
15	42	169	66	295	82	435
16	37	149	59	266	80	427
17	39	166	64	298	81	429
18	39	148	61	285	81	460
19	30	112	49	220	63	331
20	25	101	54	232	78	364
21	28	120	43	187	71	349
22	35	134	53	240	76	399
23	31	137	61	279	84	470
24	31	128	53	218	84	466
25	18	78	32	178	57	285

Tabelle 11
Mittelwerte und Variationskoeffizienten der Festigkeitswerte aus
Tabelle 9 und 10

Bezeichnung der Proben	σ_{bB_2}		σ_{D_2}		$\sigma_{bB_{28}}$		$\sigma_{D_{28}}$	
	kp/cm ²	± V %						
1	53	9	226	8	76	6	438	8
2	33	15	140	15	75	10	371	11
3	23	18	95	11	68	8	345	7
4	38	11	162	9	85	5	456	13
5	46	12	183	12	82	7	506	7
6	36	8	149	7	79	4	417	5
7	32	6	123	8	75	5	396	6
8	32	15	134	12	73	7	363	8
9	45	6	183	4	86	4	467	5
10	26	18	95	14	69	5	358	7
11	23	13	88	11	66	14	336	15
12	24	12	94	12	66	7	352	9
13	40	3	151	4	81	4	493	4
14	43	10	163	13	84	5	457	5
15	34	27	146	21	82	6	427	6
16	30	16	115	17	74	6	370	8
17	25	14	105	16	67	15	306	16
18	24	15	84	15	67	10	314	12
19	22	12	80	15	65	13	304	17
20	23	13	89	13	68	12	317	15
21	33	7	131	7	83	7	426	4
22	43	13	172	13	80	8	426	9
23	21	15	79	11	68	8	338	12
24	27	17	108	17	73	11	371	11
25	25	21	97	17	73	10	342	13
26	29	14	116	12	66	6	321	10
27	22	23	78	18	61	17	340	12
28	22	9	83	7	69	9	329	10
29	25	21	95	16	67	6	325	8
30	26	14	103	17	75	8	397	13
31	34	10	128	8	74	6	416	10
32	24	13	100	12	72	13	387	13
33	36	15	153	14	84	6	449	6
34	30	15	110	14	71	11	329	12
35	29	12	111	8	76	5	428	5
36	54	5	216	7	77	5	412	6
37	36	8	148	10	85	5	453	4
38	46	9	185	8	83	4	440	3
39	44	15	182	14	77	9	409	9
40	44	5	192	4	81	4	448	3
41	43	6	183	4	77	6	428	3
42	50	6	211	6	75	5	427	4
43	35	28	138	29	75	19	379	19
44	47	5	199	3	82	4	430	3
45	32	20	127	20	78	11	391	14

Die Mindestdruckfestigkeiten von 100 kp/cm² nach zwei Tagen bzw. 350 kp/cm² nach 28 Tagen werden von 70 bzw. 67 der 262 Einzelproben unterschritten, d. h. rund ein Viertel der entnommenen Proben entsprechen hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung nicht den Anforderungen der gültigen Norm. Das gleiche Bild ergibt sich aus Tabelle 11. Allerdings sind die im Zusammenhang mit der Probenahme bereits erwähnten Einschränkungen zu bedenken, daß weder Anzahl noch Auswahl der Proben repräsentativ für die etwa 150.000 t Zement sein können, sondern daß die Ergebnisse lediglich Anhaltswerte zur Beurteilung der Lagerzemente liefern.

Darüber hinaus wurde in einem Einzelversuch geprüft, ob mit ungesiebttem Lagerzement zielgerechter Beton hergestellt werden kann. Dazu wurde ein 50 kg-Sack aus dem Lager 45, als Probe 45/26 bezeichnet, gewählt, dessen Inhalt teilweise lagerhart und klumpig war. Ausgehend von einem Zementgehalt des Betons von 300 kg/m³ und der Sieblinie des Zuschlags A/B₁₆ (Körnungsziffer k = 4,12) wurde ein Beton der Festigkeitsklasse Bn 250 DIN 1045 angestrebt. Der Rezeptur wurden ein angenommener Luftporengehalt von 1,5 Vol.-% sowie der Konsistenzbereich K 2 zugrundegelegt. Der Wasseranspruch ergab sich zu 165 l/m³ entsprechend einem W/Z = 0,55 (24). Nach Entnahme einer Probe

für die vergleichende Festigkeitsprüfung nach DIN 1164 wurde der gesamte Inhalt des Zementsackes in einen 150 l-Zwangsmischer gegeben und 8 min mit dem Zuschlag und Anmachwasser durchmischt. Die im Zement enthaltenen Klumpen wurden durch den Mischvorgang nur teilweise zerkleinert. Die Rohdichte des Frischbetons betrug $2,43 \text{ kg/dm}^3$, das Ausbreitmaß $35/36 \text{ cm}$, das Verdichtungsmaß nach Walz $1,18$ und die Frischbetontemperatur $22,5^\circ\text{C}$. Aus dem Beton wurden 20 cm -Würfel hergestellt, von denen je drei nach zwei, sieben und 28 Tagen auf Druckfestigkeit geprüft wurden. In *Tabelle 12* sind die Druckfestigkeiten des Normmörtels und des Betons zusammengestellt.

Tabelle 12
Festigkeitsentwicklung der Probe 45/26 im Normmörtel (DIN 1164) und im Beton Bn 250

Alter der Prüfkörper (d)	2	7	28
Normdruckfestigkeit des Zementes (kp/cm^2)	112	242	356
Betondruckfestigkeit an 20 cm -Würfeln (kp/cm^2)	111	227	375

Die Ergebnisse zeigen, daß mit dem Lagerzement, dessen Prüfungsergebnisse nach DIN 1164 die Mindestwerte gerade überschritten, durchaus zielsicher ein Beton mit bestimmten Güteanforderungen herstellbar war. Die für einen Bn 250 geforderte Serienfestigkeit von 300 kp/cm^2 wurde auch unter Berücksichtigung eines in der Eignungsprüfung vorgeschriebenen Vorhaltemaßes von 50 kp/cm^2 noch um 25 kp/cm^2 überschritten. Allerdings dürfte bei klumpigen Lagerzementen die Mischzeit eine Rolle spielen. Ferner ist zu prüfen, inwieweit unzerkleinerte Zementklumpen im Beton negative Einflüsse auf andere Betoneigenschaften ausüben.

4.3.2. Statistische Auswertung

Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen wurden mit denen aus früheren Untersuchungen an Zementproben aus densel-

ben Lagern verglichen. In *Bild 9* wurden für die Proben Nr. 1 ... 45 die Druckfestigkeitswerte der 28 Tage- sowie der bis 1971 durchgeführten 7 Tage-Prüfung über dem Jahr der Prüfung aufgetragen. Die Darstellung zeigt bei allen Proben für das Prüffjahr 1970 einen Sprung zu höheren Festigkeiten hin. In jenem Jahr wurde das veränderte Prüfverfahren der Neuausgabe der DIN 1164 eingeführt, das bis zu 10% höhere Festigkeiten im Vergleich zu dem früheren Verfahren erbringt (25).

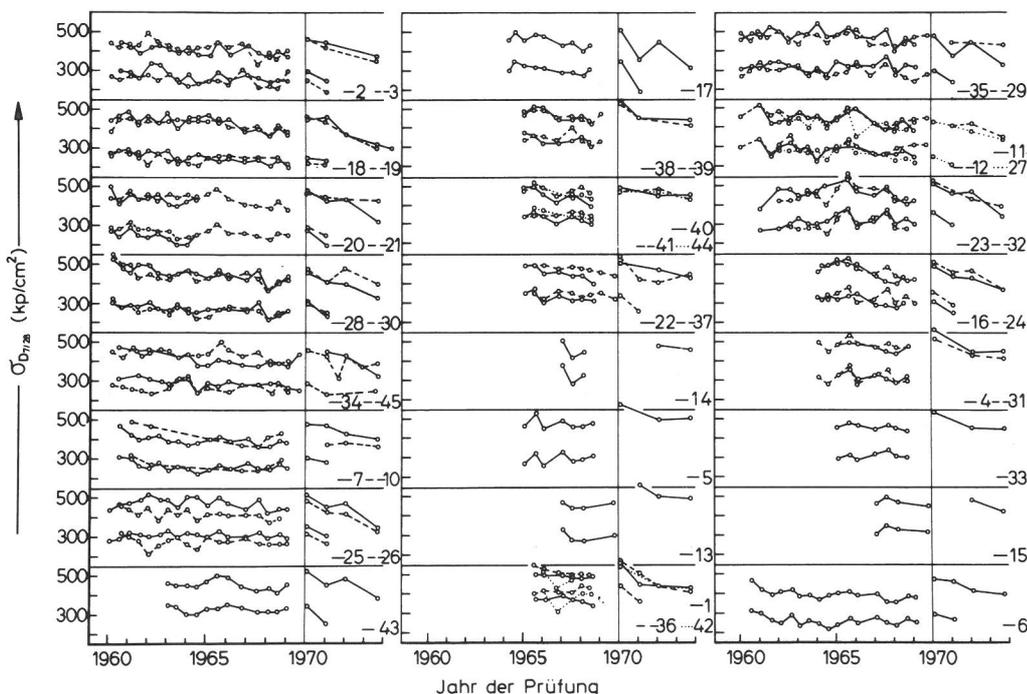
Trotz der Schwankungen der Werte, die schon aus der Art der Probenahme erklärbar sind, zeichnet sich für fast alle Proben ein stetiger Festigkeitsabfall ab. Das gilt auch für den hydrophobierten Zement (Proben Nr. 1, 36, 42), jedoch kaum für den Eisenportlandzement (Proben Nr. 5, 13).

Im allgemeinen liegt die jährliche Einbuße der 28-d-Festigkeit der hier untersuchten Lagerzemente größenordnungsmäßig bei 10 kp/cm^2 , in Einzelfällen auch darüber bis zu etwa 20 kp/cm^2 . Man kann also sagen, daß die in mehrlagigen Papiersäcken in Hallen lagernden Zemente, über einen längeren Zeitraum beobachtet, jährlich um etwa 2% geringere 28-d-Festigkeiten entwickeln.

Bild 10 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Druckfestigkeits-Einzelwerte aller Z-275-Proben getrennt für jedes Einlagejahr. Man erkennt, daß vor allem bei den bis 1963 eingelagerten Zementen die Mindestwerte nach DIN 1164 von vielen Einzelproben nicht mehr erreicht werden. Außerdem ist über dem Jahre 1964 ein Sprung in den Häufigkeitsverteilungen zu höheren Festigkeitswerten hin festzustellen. Unabhängig davon, daß die Lagerdauer die Festigkeitsentwicklung beeinflusst sowie die Eigenschaften der Zemente seitens der Hersteller geändert worden sein könnten, liegt der Schluß nahe, daß auch die Verpackung eine Rolle spielt. Bis zum Jahre 1963 wurden Papiersäcke mit bituminiertes, seit 1964 mit polyäthylen-beschichteter Zwischenlage verwendet.

Aus *Bild 10* geht hervor, daß die Häufigkeitsverteilung der Proben insgesamt der Gauß'schen Normalverteilung annä-

Bild 9
Druckfestigkeitswerte nach 7 und 28 Tagen $\sigma_{D7/28}$, Prüfungsergebnisse der Proben Nr. 1 ... 45 aus den Jahren 1960 ... 1974



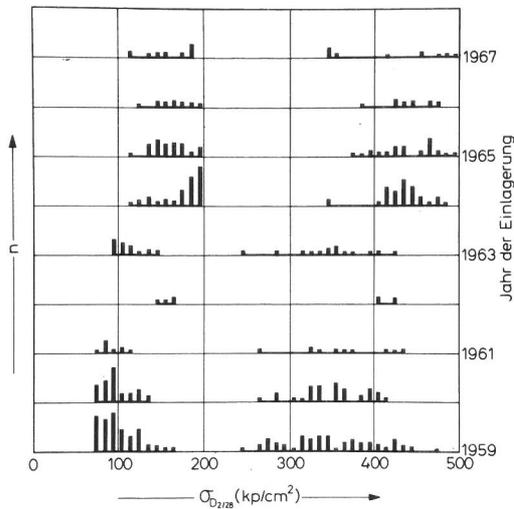


Bild 10
Häufigkeit n der Druckfestigkeit nach 2 und 28 Tagen $\sigma_{D2/28}$ von Zementen A und B aus den Einlagerungsjahren 1959 ... 1967

hernd folgt. Es lag daher nahe, die Normalverteilungskurven aus allen Einzelwerten der Biegezug- und Druckfestigkeitsprüfungen an den Z-275-Proben zu errechnen und darzustellen (Bild 11 und 12).

Den Kurven werden die entsprechenden Normalverteilungen für im Jahre 1973 geprüfte Zemente PZ 350 F gegenübergestellt. Die hier in Betracht gezogenen PZ 350 F können als annähernd repräsentativ für den Berliner Markt gelten, obwohl im Vergleich mit westdeutschen Durchschnittswerten die 2-Tage-Festigkeit aufgrund des hohen Anteils eines bestimmten Import-Zementes an den hier ausgewerteten Prüfungsergebnissen vielleicht etwas zu hoch liegt.

Die Abszisse des Maximums ist durch den Mittelwert, die der Wendepunkte durch die Standardabweichung gegeben. Rund 2/3 aller Einzelwerte liegen innerhalb des durch die Wendepunkte markierten Bereiches. In Bild 12 ist zusätzlich für den PZ 350 F jeweils der untere Grenzwert der Druckfestigkeiten durch Schraffur gekennzeichnet, der von 5 % der

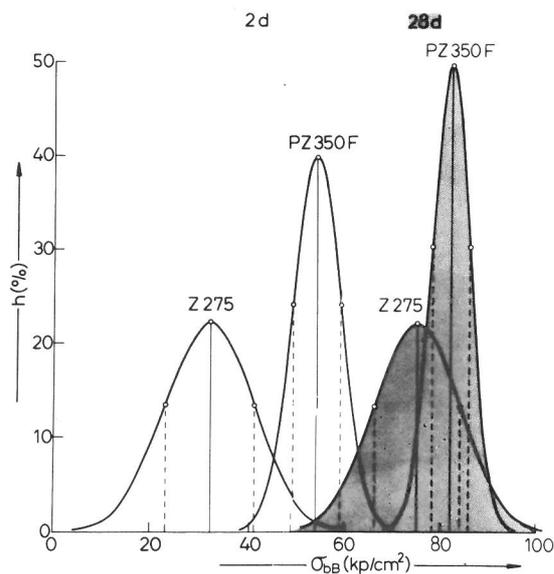


Bild 11
Normalverteilungen der Biegezugfestigkeiten σ_{bB} nach 2 und 28 Tagen von 1973 geprüften Portlandzementen 250 F und Lagerzementen Z 275

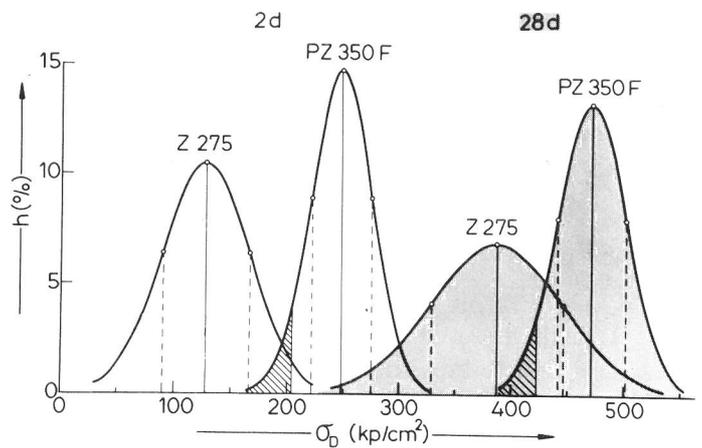


Bild 12
Normalverteilungen der Druckfestigkeiten σ_D nach 2 und 28 Tagen von 1973 geprüften Portlandzementen 350 F und Lagerzementen Z 275

Einzelwerte unterschritten wird. Diese statistische Ausfallwahrscheinlichkeit (5 %-Fraktile) wird im Bauwesen vielfach als Bewertungsmaßstab zugrundegelegt (26). Die Grenzwerte liegen weit über den in der Norm geforderten Mindestwerten. Die flachere, breitere Form der Glockenkurven des Lagerzementes besagt, daß die Einzelwerte um einen höheren Betrag um den Mittelwert schwanken. Die Bilder zeigen deutlich, daß durch die hier untersuchten Proben der Lagerzement gegenüber dem heutigen PZ 350 F insgesamt als ein Zement von minderer Qualität gekennzeichnet wird. Die Mittelwerte liegen zwar über den Mindestwerten der DIN 1164, jedoch weit unterhalb der 5 %-Grenzwerte des PZ 350 F, d. h. in Bereichen, die bei einem heutigen PZ 350 F als minderwertig angesehen werden. Zudem zeigt sich auch hier, daß mit der relativ hohen Standardabweichung der Lagerzemente mehr als ein Viertel der Einzelwerte die Mindestanforderungen unterschreitet.

Während heutige Portlandzemente der Festigkeitsklasse 350 F nach zwei Tagen etwa 50 % und Hochofenzemente 350 L etwa 35 % ihrer 28-Tage-Druckfestigkeit erreichen, liegen die Werte der eingelagerten Z 275 zwischen 23 und 46 %. Die Festigkeitsentwicklung der meisten Lagerzemente entspricht also in ihrer Charakteristik eher der eines Zementes der Festigkeitsklasse 350 L. Die eingelagerten EPZ 375 entwickeln 31 ... 36 %, die hydrophobierten Zemente 50 ... 53 % ihrer 28-Tage-Festigkeit. Die relativen Frühfestigkeiten nehmen i. a. mit der spezifischen Oberfläche zu. Ferner findet man die höheren Werte (über 36 %) nur für Zemente, die seit 1964 eingelagert wurden. Auch an dieser Stelle muß die Frage offen bleiben, ob produktionstechnische Umstellungen oder die seit 1964 verwendete günstigere Verpackung dafür verantwortlich sind.

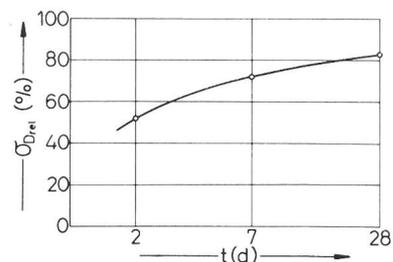


Bild 13
Relative Druckfestigkeiten σ_{Drel} von Lagerzementen Z 275, bezogen auf die Druckfestigkeiten von 1973 geprüften Zementen 350 F, in Abhängigkeit von der Erhärtungszeit

Im Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Festigkeitsentwicklung von altem Z 275 und frischem PZ 350 F zeigt sich, daß vor allem im Anfangsstadium große Unterschiede auftreten (Bild 13). Nach sieben Tagen werden vom Lagerzement jedoch schon im Mittel über 70 % und nach 28 Tagen über 80 % der jeweiligen Druckfestigkeiten des frischen Zementes erreicht. Langfristig können also die Lagerzemente, vom statistischen Mittel her gesehen, durchaus mit frischen Zementen gleichwertige Festigkeitseigenschaften entwickeln.

5. Ursachen der Qualitätseinbußen der Zemente und Beurteilungskriterien

5.1. Zusammensetzung

5.1.1. Chemische Analyse

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung von Portlandzement bestimmt sowohl sein Hydratationsverhalten als auch seine Lagerfähigkeit (27, 28).

Die vollständige chemische Analyse mußte im Rahmen des Vorhabens auf fünf Proben beschränkt werden, die hinsichtlich ihres Verhaltens bei anderen Untersuchungen, z. B. Oberflächenbestimmung, als charakteristisch erschienen. Vom Werk A wurden zwei Proben aus dem Einlagerungsjahr 1959, Nr. 45/9 und 45/15, sowie aus dem Jahre 1966 die Probe 14 a, vom Werk B die Proben 11 d (1960) und 15 d (1966) gewählt. Tabelle 13 gibt die Ergebnisse der chemischen Analyse sowie die daraus nach der Bogue-Methode (29) errechneten mineralogischen Zusammensetzungen wieder.

Tabelle 13

Chemische Analyse und potentielle Phasenzusammensetzung (nach Bogue) von 5 Lagerzementen (Angaben in Massenprozent)

Probe Nr.	45/9	45/15	14 a	11 d	15 d
Einlagerungsjahr	1959	1959	1966	1960	1966
Zement-Typ	A 1	A 2	A 2	B 1	B 2
Glühverlust	2,41	4,09	2,33	2,45	1,38
SiO ₂	20,4	20,9	21,3	22,6	21,1
Al ₂ O ₃	5,7	5,7	5,6	5,3	5,2
CaO	65,1	63,0	64,3	63,1	65,5
Fe ₂ O ₃	2,05	2,14	2,03	2,30	2,78
MgO	1,60	1,51	1,58	1,20	1,15
K ₂ + Na ₂ O	0,94	1,57	0,25	0,82	0,80
SO ₃	2,53	2,81	2,36	1,84	2,83
CO ₂	0,48	2,67	0,64	0,19	0,30
C ₃ S	62	48	53	41	59
C ₂ S	12	24	22	34	16
C ₃ A	11,6	11,5	11,4	10,2	9,1
„C ₄ AF“	6,2	6,5	6,2	7,0	8,5
Cs	4,3	4,8	4,0	3,1	4,8

Vor allem die mineralogische Zusammensetzung zeigt, daß die Proben vier unterschiedliche Typen repräsentieren, die mit A 1, A 2, B 1 und B 2 bezeichnet wurden. Beim Typ A 1 und B 2 liegt der C₃S-Gehalt sehr hoch (um 60 Gew.-%), beim Typ A 2 um 50 Gew.-% und beim Typ B 1 mit etwa 40 Gew.-% niedrig. Umgekehrt verteilen sich die C₂S-Gehalte: 12 bis 16 Gew.-% bei A 1 und B 2, um 22 Gew.-% bei A 2 und 34 Gew.-% bei B 1. Die Unterschiede in den C₃A- und „C₄AF“-Gehalten sind zu gering, um unterschiedliches Verhalten daraus ableiten zu können. Die Anteile an Alkalien und an CO₂ jedoch schwanken vor allem bei den drei

Proben des Werkes A erheblich. Typ A 2 aus dem Jahre 1959 weist relativ hohe Gehalte an Alkalien (1,57 Gew.-%) und CO₂ (2,67 Gew.-%) auf, während A 2 aus dem Jahre 1966 nur 0,25 Gew.-% Alkalien und 0,64 Gew.-% CO₂ enthält; die Werte für A 1 liegen dazwischen. Es ist anzunehmen, daß die Alkaligehalte und CO₂-Anteile in direktem Zusammenhang stehen. Alkalicarbonat beeinflussen die Hydratation und können schnelles Erstarren herbeiführen (30). Die SO₃-Gehalte variieren in geringerem Maße mit ähnlicher Tendenz wie die Alkali-Gehalte, was darauf schließen läßt, daß ein Teil der Alkalien auch sulfatisch gebunden ist. Auf den Einfluß der Alkalibindung auf die Lagerungsempfindlichkeit von Zementen weist Richartz (28) hin. So fand er bei Zementen mit sulfatischer Alkalibindung geringere Neigung zur Klumpenbildung als bei Proben, die den Kaliumanteil im Aluminat gebunden enthielten. Liegt Kalium jedoch in silicatischer Bindung vor, reagiert es nur sehr langsam und dürfte kaum Einfluß ausüben (31).

Die großen Unterschiede in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der fünf ausgewählten Zementproben, die für die Gesamtheit der Proben gelten können, lassen erkennen, daß für die zusammensetzungsabhängige Beurteilung der Lagerzemente umfangreiche chemische Analysen jeder Einzelprobe im gegenwärtigen wie im Ausgangszustand erforderlich wären, was jedoch über den Rahmen und das Ziel des Vorhabens hinausgehen würde.

5.1.2. Röntgenbeugungsanalyse

An ausgewählten Proben wurden qualitative Röntgenbeugungsanalysen mit einem Zählrohrgeoniometer durchgeführt. Zum Teil wurden die Proben ohne Vorbehandlung, zum Teil nach dem Herauslösen der Calciumsilicate untersucht. Dazu wurde das von Richartz (28) zitierte Verfahren angewandt, bei dem jeweils 1 g Zement mit 6 g Salicylsäure und 40 ml Methanol 30 min bei Raumtemperatur geschüttelt werden. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Methanol konnten Calciumsilicate nicht mehr gefunden werden.

In Proben der Serie 45, Einlagerungsjahr 1959, konnten Anzeichen für das Mineral γ -C₂S gefunden werden, das bei der Lagerung aus β -C₂S entstehen kann, keine hydraulischen Eigenschaften besitzt und das sogenannte „Nachfeinen“ (18) hervorruft. Allerdings ist die eindeutige und quantitative Bestimmung des γ -C₂S nur bei höheren Anteilen möglich.

Quantitativ konnten in den meisten Proben Ettringit, Syngenit und C-S-H-Phasen nachgewiesen werden. Ferner wurde festgestellt, daß diejenigen Proben, die eine geringere Festigkeitsentwicklung zeigten, vergleichsweise geringere C₃A-Gehalte und zum Teil höhere Ettringit- und C-S-H-Phasen-Anteile aufwiesen. Bei den von der Festigkeitsentwicklung her gesehen „schlechteren“ Proben war Calciumsulfat als Dihydrat, bei den „besseren“ Proben aus demselben Lager dagegen als Halbhydrat und Anhydrit nachweisbar. Neben dem Halbhydrat und Anhydrit wurde außerdem Alkalisulfat z. B. in Probe 45/9 gefunden, das in der Probe 45/13, einem „schlechteren“ Zement derselben Art, nicht nachweisbar war. Hier hatte vermutlich das Alkalisulfat bereits vollständig mit Gips zu Syngenit reagiert.

Man kann aus den röntgenographischen Untersuchungen den Schluß ziehen, daß in den gelagerten Zementen teilweise Hydratationsvorgänge stattgefunden haben. Diese Vorgänge umfassen die Bildung von Calciumsulfat-Dihydrat, Ettringit, Syngenit und C-S-H-Phasen. Die Gehalte an C₃A und vermutlich auch C₃S sowie ggf. Alkalisulfat vermindern sich

entsprechend. Mit der Umwandlung eines Teiles des hydraulischen β -C₂S in die nichthydraulische γ -Modifikation ist zu rechnen.

Die genannten Hydratationsvorgänge finden in der Regel nach dem Anmachen eines Zementes mit Wasser statt. Der zeitliche Ablauf gerade in den ersten Stunden hat großen Einfluß auf die Festigkeitsentwicklung.

Wenn nun, wie bei einigen Lagerzementen, kein Calciumsulfat-Anhydrit oder -Halbhydrat zur Regelung des Erstarrens zur Verfügung steht und außerdem die Reaktion des C₃A mit Sulfat und Wasser zu Ettringit, die vor allem im Anfangsstadium der Hydratation wichtig ist, teilweise schon vorab erfolgt ist, so muß mit Störungen des gesamten Hydratationsablaufes gerechnet werden. Ferner stehen zur Festigkeitsbildung insgesamt weniger hydraulisch reagierende Anteile des Zementes zur Verfügung.

5.1.3. Thermogravimetrische Untersuchungen

5.1.3.1. Versuchsdurchführung

Zur Phasenanalyse hydratisierter und nicht hydratisierter Zementproben wurde die Thermogravimetrie/Differentialthermogravimetrie (TG/DTG) herangezogen. Bei dieser Methode wird die Gewichtsänderung einer Probe bei kontinuierlichem Erhitzen gemessen (TG). Zerfällt bei einer bestimmten Temperatur z. B. eine Hydratphase, verdampft das freiwerdende Wasser. Aus der dadurch hervorgerufenen Gewichtsminde rung läßt sich der Anteil der Hydratphase bestimmen. Die nach der Zeit differenzierte Kurve der Gewichtsänderung (DTG) ermöglicht wegen ihrer hohen Empfindlichkeit bei dicht aufeinanderfolgenden Reaktionen die qualitative Zuordnung. Allerdings ist eine Trennung in Einzelreaktionen nur unvollkommen möglich, wenn sich Reaktionen über einen gewissen Temperaturbereich erstrecken und sich dabei gegenseitig überlagern.

Atmosphäre, Aufheizgeschwindigkeit, spezifische Oberfläche und Zusammensetzung der Proben sowie die Einwaage beeinflussen die mit der Thermowaage gemessenen Reaktionstemperaturen. Die Untersuchungen erfolgten in Luft bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C/min im Temperaturbereich 20°C . . . 1.000°C, die Einwaage der nicht vorbehandelten Zementproben betrug 2,00 g. Für die Gewichtsänderungen wurde i. a. der Meßbereich ± 100 mg gewählt. Die Proben temperatur wurde mit einem ungeeichten Thermoelement Pt-PtRh gemessen, dessen Genauigkeit für Vergleichsmessungen ausreichend ist.

Die Identifizierung von Reaktionen erfolgte einmal mit Hilfe von Thermogrammen bekannter Verbindungen wie Gips, Ettringit, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Kalksandstein (für C-S-H-Phasen), die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, zum anderen anhand von Diagrammen der TG/DTG und Differentialthermoanalyse in der Literatur (32 bis 40).

Die Thermogravimetrie wurde quantitativ ausgewertet zur Beurteilung des Hydratationsgrades der einzelnen Kornfraktionen zweier Zemente und zur näherungsweise Berechnung der Hydratationstiefe, ferner zur Beurteilung des Hydratationsverlaufes. Anhand der Differentialkurve wurde die Gewichtsverlustkurve einer Probe zu beiden Seiten eines Peaks, soweit erkennbar, unterteilt und die Differenz der beiden Gewichtsverlustwerte der jeweiligen Reaktion zugeordnet. Wegen der Reaktionsüberlagerungen kann dieses vereinfachte Verfahren nur Näherungswerte liefern, die jedoch einen Vergleich der einzelnen Proben untereinander ermöglichen.

5.1.3.2. Ergebnisse

Beim Erhitzen einer mehr oder minder hydratisierten Zementprobe treten Reaktionen, die mit einem Gewichtsverlust verbunden sind, nach folgendem vereinfachten Schema auf:

- I) adsorbiertes Wasser verdampft
- II) Ettringit C₃A · 3 CaSO₄ · 30 H₂O spaltet Wasser ab
- III) C-S-H-Phasen spalten Wasser ab
- IV) Calciumsulfatdihydrat CaSO₄ · 2 H₂O wird entwässert zu Halbhydrat
- V) Calciumsulfathalbhydrat wird entwässert zu Anhydrit
- VI) C-A-H-Phasen spalten Wasser ab
- VII) Syngenit CaSO₄ · K₂SO₄ · H₂O zerfällt unter Wasserabgabe
- VIII) Calciumhydroxid Ca(OH)₂ wird zu CaO entwässert
- IX) C-S-H-Phasen (Tobermorit-Typ) spalten Wasser ab
- X) Calciumcarbonat spaltet CO₂ ab

Als Beispiel für die qualitative Beurteilung der Reaktionsfolge sind im oberen Teil von *Bild 14* die DTG-Kurven eines frischen PZ 350 F im Ausgangszustand (a) und nach 25stündiger Hydratation bei einem Wasserzusatz von 40 Gew.-% (b) gegenübergestellt. Der untere Teil von *Bild 14* zeigt die DTG-Kurven eines 15 Jahre alten Zementes, Probe 19-S-3. Das auf ≤ 1 mm abgesiebte Material ergab die durchgezogene Kurve, während die gestrichelte Kurve aus einer harten Randpartie desselben Zementsackes erhalten wurde. Es handelt sich bei allen Proben um Zemente des Herstellers A.

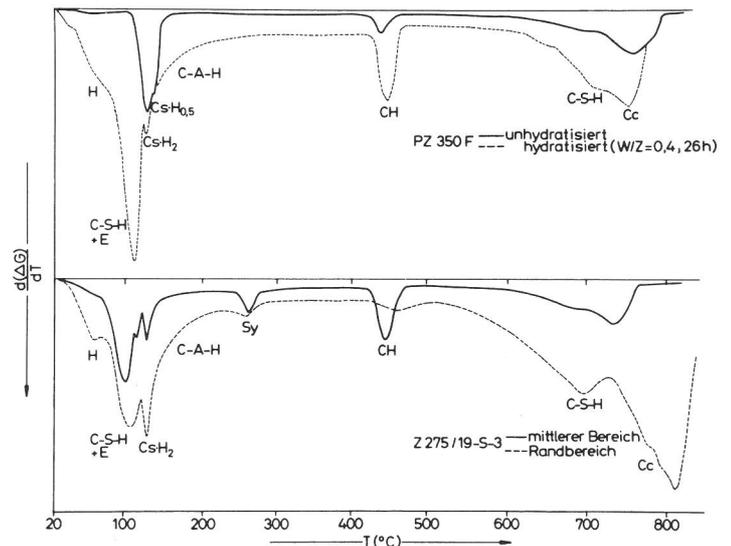


Bild 14
DTG-Kurven von PZ 350 F und Lagerzement Z 275 (Proben aus unterschiedlichen Bereichen eines Zementsackes)

Die Reaktionen I bis V, die im Temperaturbereich bis 180°C eintreten, überlagern sich je nach Intensität mehr oder weniger und sind nicht immer eindeutig zu trennen. Die Entwässerung der C-S-H-Phasen findet nahezu im gesamten Temperaturbereich statt, zeigt jedoch um 100°C und zwischen 700°C und 800°C stärkere Reaktionen. Der Reaktion um

100°C überlagert sich die Abspaltung von ca. 20 der 30 H₂O-Moleküle des Ettringits (36), die in den DTG-Kurven durch einen scharfen Peak zu erkennen ist, sofern der C-S-H-Anteil gering ist. Das restliche Wasser des Ettringits wird im sich anschließenden Temperaturbereich kontinuierlich abgegeben. Hier tritt auch die Gipsentwässerung ein, deren zwei Stufen (Reaktionen IV und V) nur bei hohen Gipsgehalten voneinander zu trennen sind. Die Entwässerung der C-A-H-Phasen wird nur bei stark hydratisierten Proben als Stufe deutlich, während sie bei oberflächlich hydratisierten Zementen, bei denen eine Vielzahl von verschiedenen Calciumanhydraten vorliegt, über einen weiten Temperaturbereich von etwa 50°C bis 400°C erfolgen kann (39).

Eindeutig zu identifizieren und meist auch quantitativ bestimmbar sind die Zerfallsreaktionen des Syngenits bei ca. 270°C (28, 33) und des Calciumhydroxids bei ca. 450°C. Die zweite stärkere Entwässerung der C-S-H-Phasen überlagert teilweise die CO₂-Abspaltung des Calciumcarbonats, endet aber früher als letztere.

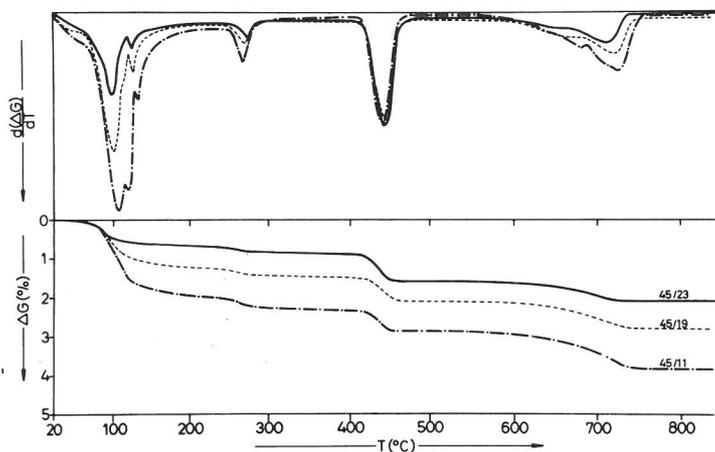


Bild 15
DTG- und TG-Kurven von Lagerzementen der Probenreihe Nr. 45

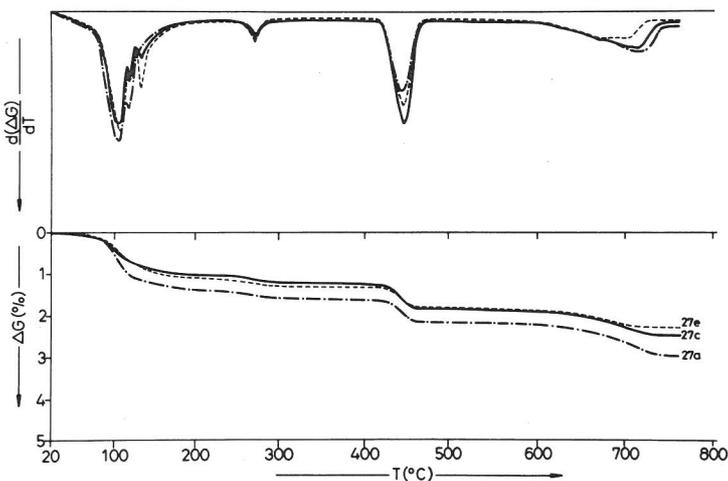


Bild 16
DTG- und TG-Kurven von Lagerzementen der Probenreihe Nr. 27

Die Bilder 15 und 16 zeigen typische Thermogramme verschiedener Proben der Reihe 45, Typ A 1, bzw. der Reihe 27, Typ B 1. Es handelt sich in beiden Fällen um 15 Jahre alte Zemente. In den Thermogrammen spiegelt sich einmal die unterschiedliche chemische und mineralogische Zusammensetzung der Zementtypen A und B wider. Zum anderen las-

sen sich Aussagen über den Zustand eines Zementes machen. Signifikante Unterschiede zwischen den Thermogrammen von Proben eines Zementtyps treten im Temperaturbereich 20°C bis 180°C auf. Die Bildung von Ettringit und C-S-H-Phasen sowie der Verbrauch von Gips, der als „Abbinderegulator“ im frischen Zement eine entscheidende Rolle spielt, sind meist charakteristisch für die Qualität eines abgelagerten Zementes, vor allem für die Frühfestigkeit. So steigen die Festigkeitswerte der Proben aus den Bildern 15 und 16 in der Reihenfolge 45/11 – 49/19 – 45/9 bzw. 27 a – 27 c – 27 e deutlich an. Allerdings ergibt sich keine eindeutige Systematik, wie an anderer Stelle gezeigt wird, da CO₂-Gehalt, C₃S- und β-C₂S-Anteile, Alkalien sowie die spezifische Oberfläche ebenfalls den Erhärtungsverlauf beeinflussen.

In allen untersuchten Proben der gelagerten Zemente wurde im Gegensatz zu frischen Zementproben das Mineral Syngenit CaSO₄ · K₂SO₄ · H₂O in Anteilen 1,1 bis 1,4 Gew.-%, vereinzelt sogar 4 Gew.-%, gefunden. Dieses Mineral kann sich nach Matouschek (41) aus K₂SO₄ und CaSO₄ · 2 H₂O bei Lagerung an Luft von mehr als 70 % relativer Feuchte bereits nach ein bis zwei Tagen bilden. Richartz (28) wies die Bildung von Syngenit aus Kalium, das an Calciumaluminat gebunden war, und Calciumsulfat nach. Da Portlandzemente Kalium in sulfatischer oder aluminatischer Bindung enthalten können (42), sind in der Regel die Voraussetzungen für die Syngenitbildung gegeben, die auch bei der werksüblichen Zwischenlagerung der Zemente im Silo schon erfolgen kann. So wurden in japanischen kommerziellen Zementen durchschnittlich 0,6 Gew.-% und maximal 1,2 Gew.-% Syngenit, unabhängig vom Gesamtkaliumgehalt, gefunden (43). Der Syngenit wird für die Knollen- und Klumpenbildung der Zemente und für „falsches Erstarren“ verantwortlich gemacht (28, 41, 44). Da er ähnlich dem Ettringit nadelförmige Kristalle bildet, kann er zu gewissen Verfestigungen des Zementes führen.

In einzelnen Klumpen der untersuchten Lagerzemente konnte ein erhöhter Syngenitgehalt bis zur vierfachen Menge im Vergleich zu pulvrigen Proben aus demselben Sack gefunden werden. Andererseits wurde in anderen klumpigen Bestandteilen mancher Proben der gleiche Mineralbestand wie in den pulvrigen Proben ermittelt. Man kann daraus schließen, daß Verhärtungen der Lagerzemente nicht nur durch mineralogische Umbildungen und partielle Hydratation, sondern auch durch Preßdruck der zum Teil sehr hohen Sackstapel hervorgerufen werden können. Verhärtungen der Randbereiche der Säcke zeigten keine erhöhte Syngenitbildung, sondern hohe Gehalte an Ettringit, C-S-H-Phasen und Calciumcarbonat, während der Calciumhydroxid-Anteil kaum meßbar ist (s. Bild 14).

Calciumhydroxid findet sich in frischen wie in gelagerten Zementen; die Unterschiede sind in der Regel nicht groß. Es entsteht vor allem durch Wasseraufnahme des sogenannten Freikalks (39). Der Anteil an Calciumhydroxid, der durch partielle Hydratation der kalkreichen Klinkerphasen der gelagerten Zemente entstanden sein kann, wäre nur bei genauer Kenntnis des Freikalkgehaltes im frischen Zustand zu bestimmen. Außerdem ist ein Teil des Calciumhydroxids der Lagerzemente durch Aufnahme von CO₂ aus der Atmosphäre carbonatisiert worden. Daher können Calciumhydroxid- und Calciumcarbonat-Gehalte i. a. nicht zu eindeutigen Aussagen hinsichtlich des Zustandes der Lagerzemente dienen.

5.2. Einfluß der Wasserdampfdurchlässigkeit der Verpackung

In Abschnitt 4.3.2. wurde bereits darauf hingewiesen, daß in der Darstellung der Druckfestigkeitswerte der hier untersuchten Zemente in Abhängigkeit vom Einlagerungsjahr ein Sprung auftritt, der beim Jahre 1964 liegt. Da 1964 die Verpackung der Zemente geändert wurde – anstelle der bituminierten trat die polyäthylenbeschichtete Zwischenlage der Mehrfachpapiersäcke – liegt ein gewisser Zusammenhang zwischen Festigkeitsminderung und Verpackung nahe. Die thermogravimetrischen Untersuchungen (5.1.3.) ergaben zudem erhöhte Hydratwassergehalte vor allem bei den älteren Zementen. Daher wurden in einem einfachen Versuch mit einem Originalpapiersack mit bituminiertes Zwischenlage die Wasserdampfdurchlässigkeit und ihr Einfluß auf die Zement-eigenschaften beobachtet.

Drei Petri-Schalen von 22 cm ϕ wurden mit jeweils 1.000 g eines gut durchmischten, frischen Zementes PZ 350 F gefüllt, während in eine weitere Petri-Schale ein Thermo-hygro-meter gestellt wurde. Die vier Schalen wurden mit Teilen eines Originalpapiersackes abgedeckt und die Ränder luftdicht verklebt. Die Schalen wurden einem Klima mit mindestens 95 % relativer Luftfeuchtigkeit bei $(22 \pm 1) ^\circ\text{C}$ ausgesetzt. Die relative Luftfeuchtigkeit innerhalb der Schalen betrug bei Versuchsbeginn 50 %. Der Anstieg der Luftfeuchtigkeit, der am Thermo-hygro-meter abzulesen war, kann als Maß für die Wasserdampfdurchlässigkeit der etwa 380 cm² großen Papiersack-Teile unter den genannten Versuchsbedingungen gelten.

Nach 6, 20 und 71 Tagen wurde jeweils eine Schale dem Klimaschrank entnommen. Mit dem Zement wurde jeweils ein Satz Mörtelprismen nach DIN 1164 für die Festigkeits-

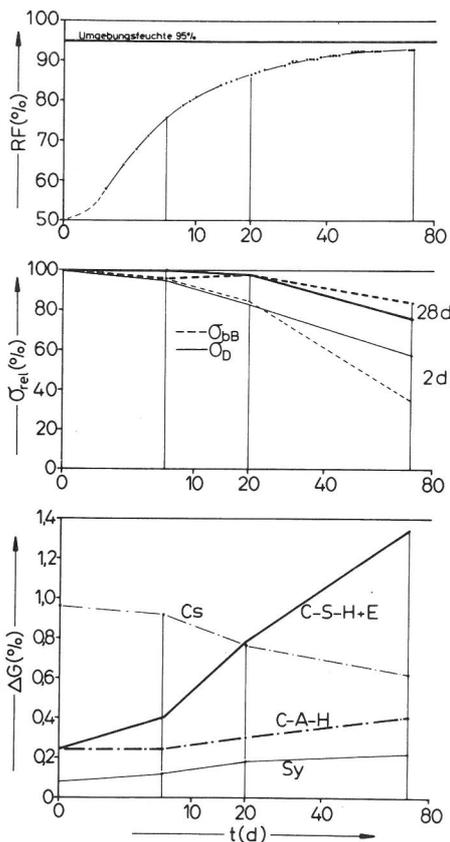


Bild 17
Zeitliche Zunahme der relativen Feuchte RF innerhalb einer Zementverpackung, Änderung der Festigkeiten σ_{rel} und Phasenanteile (thermograv. als ΔG) von frischem Zement 350 F

Tabelle 14

Veränderungen der Dichte ρ , spezif. Oberfläche O_{sp} und Festigkeitsentwicklung von Zementproben, die bei zunehmender Luftfeuchte RF gelagert wurden

t d	RF %	Probe Nr.	ρ g/cm ³	O_{sp} cm ² /g	σ_{bB} (kp/cm ²)		σ_D (kp/cm ²)	
					2 d	28 d	2 d	28 d
0	50	0	3,06	3 490	46	91	193	507
1	57							
2	64							
3	68							
6	76	1	3,03	3 440	44	87	184	509
8	79							
9	80							
10	81							
13	84							
14	84							
15	84,5							
16	85							
17	85,5							
20	86,5	2	3,04	3 470	39	89	160	498
21	87,5							
22	87,5							
23	88							
28	89							
29	89,5							
30	90							
31	90							
34	90,5							
35	90,5							
36	90,5							
37	90,5							
38	91							
41	91,5							
42	91,5							
43	91,5							
44	91,5							
48	92,5							
49	92,5							
50	92,5							
51	92,5							
52	92,5							
55	92,5							
56	92,5							
57	92,5							
58	92,5							
69	93							
70	93							
71	93	3	3,01	3 430	16	76	111	386

prüfung nach zwei und 28 Tagen hergestellt. Neben der Bestimmung von Dichte und Blaine-Wert wurde von dem Zementpulver ein Thermogramm (TG) aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefaßt und in Bild 17 dargestellt.

Die relative Feuchte stieg kontinuierlich an und erreichte bei Versuchsabschluß, nach rund zehn Wochen, nahezu den Wert der Umgebungsfeuchte im Klimaraum. Für die Darstellung der Zeitachse wurde der für Diffusionsvorgänge übliche \sqrt{t} -Maßstab gewählt.

Die Dichte des Zementes nahm während der Versuchsdauer von 3,06 g/cm³ auf 3,01 g/cm³ ab, während die spezifische Oberfläche nach Blaine konstant blieb. Die Thermogramme wurden nach dem vereinfachten Verfahren (s. 5.1.3.) ausgewertet. Bei gleichbleibendem Gehalt an Calciumhydroxid und -carbonat stiegen die Anteile an C-S-H- und C-A-H-Phasen, sowie unter Verbrauch von Gips die Gehalte an Ettringit und Syngenit an. Der zeitliche Anstieg der Anteile war im Zeitraum vom 6. bis zum 20. Tag höher als zu Beginn bei geringerer Luftfeuchte in den Probebehältern, aber auch höher als im Zeitraum bis zum 71. Tage. Man kann annehmen, daß bei erhöhter Feuchtigkeitseinwirkung zunächst die Oberflächen der Zementpartikel hydratisieren. Im weiteren Verlauf müssen Diffusionsvorgänge durch die Hydratationsprodukte erfolgen, wodurch die Reaktionen verlangsamt werden. Die Thermogramme zeigen große Ähnlichkeit mit denen der Lagerzemente, so daß die Ergebnisse insgesamt vergleichbar sind.

Die Frühfestigkeiten nahmen schon bei der ersten Zementprobe ab, um bei Versuchsende nur noch 35 % der Biegezugfestigkeit bzw. 58 % der Druckfestigkeit der Ausgangsproben zu erreichen. Die 28-d-Festigkeiten sanken erst bei längerer Lagerung deutlich ab.

Obwohl in diesem Versuch steigende Luftfeuchtigkeiten in unterschiedlichen Zeiträumen auf die Zementproben einwirkten, also zwei die Eigenschaften beeinflussende Größen gleichzeitig variiert wurden, kann man erkennen, mit welchen Veränderungen bei in Papiersäcken verpackten Zementen unter ungünstigen Lagerungsbedingungen gerechnet werden kann.

5.3. Hydratwassergehalt der Zemente

Die thermogravimetrischen Untersuchungen hatten gezeigt, daß die gelagerten Zemente mehr oder minder anhydratisiert waren. Es lag nahe, den Hydratationsgrad zu ermitteln und mit anderen Eigenschaften, vor allem der Festigkeitsentwicklung, in Beziehung zu setzen.

Wegen des großen Versuchs- und Zeitaufwands für quantitative Bestimmungen der Hydratphasen wurde nach einer einfachen Meßmethode gesucht, die Rückschlüsse auf den Hydratationsgrad zuläßt. Aus den Thermogrammen war zu erkennen, daß deutliche Unterschiede von Probe zu Probe vor allem im Temperaturbereich bis 180°C auftraten (s. a. 5.1.3.2.). Die Gewichtsverluste in diesem Bereich umfassen die Abgabe von adsorbiertem Wasser, die teilweise Entwässerung von C-S-H-Phasen und Ettringit sowie die Entwässerung von Gips. Obwohl damit die Gewichtsverluste bei 180°C auch vom ursprünglichen Gipsgehalt der Zemente beeinflusst werden, können die Unterschiede zumindest innerhalb eines Zementtyps auf den Hydratationsgrad zurückgeführt werden.

Im folgenden wird der Gewichtsverlust bei 180°C vereinfachend als Hydratwassergehalt HW bezeichnet und in Gewichtsprozent, bezogen auf die Einwaage, angegeben.

Zur Untersuchung kamen jeweils 35 Einzelproben der beiden Zemente A und B aus verschiedenen Einlagerungsjahren sowie die Proben Nr. 45/1 . . . 45/25 (Zement A). Die Proben wurden mit Einwaagen von 3 bis 5 g in Porzellantiegeln 3 h bei 180°C getrocknet. Der Gewichtsverlust wurde als Mittel aus je zwei Einzelbestimmungen angegeben (Tabelle 15).

In Bild 18 sind die Hydratwassergehalte (HW) gegen die Druckfestigkeiten aus den Tabellen 9 und 10 aufgetragen.

Tabelle 15
Hydratwassergehalt HW als Gewichtsverlust in % nach der 180°C-Trocknung von Lagerzementen

Zement A		Zement A		Zement B	
Probe Nr.	HW	Probe Nr.	HW	Probe Nr.	HW
3a	1,11	45/ 1	1,30	9a	0,49
b	1,11	2	1,09	b	0,49
c	1,27	3	1,10	c	0,48
d	0,97	4	1,07	d	0,46
e	0,90	5	1,20	e	0,44
14a	0,45	15	0,74	11a	0,75
b	0,76	16	1,04	b	1,06
c	0,78	17	0,63	c	1,24
d	0,74	18	0,71	d	1,06
e	0,65	20	1,27	e	1,23
17a	0,74	6	0,91	15a	0,41
b	0,58	7	0,96	b	0,45
c	0,73	8	0,95	c	0,40
d	0,77	9	0,68	d	0,34
e	0,63	10	0,75	e	0,44
21a	0,34	11	1,84	27a	1,29
b	0,34	12	1,84	b	0,71
c	0,89	13	1,53	c	0,86
d	0,85	14	1,15	d	0,86
e	0,75	19	1,13	e	0,96
22a	0,44	21	1,06	29a	0,76
b	0,54	22	0,85	b	0,98
c	0,62	23	0,69	c	0,79
d	0,47	24	0,59	d	1,07
e	0,57	25	1,40	e	0,62
f	0,35			31a	0,40
g	0,41			b	0,57
h	0,35			c	0,51
i	0,38			d	0,53
k	0,38			e	0,63
40a	0,43			35a	0,78
b	0,42			b	0,79
c	0,41			c	0,87
d	0,41			d	0,76
e	0,47			e	0,88

Vor allem bei der 2-d-Festigkeit zeigt sich die Abhängigkeit von HW deutlich. Die Werte für HW erreichen mit 0,35 Gew.-% ein Minimum. Bei frischen Zementen wurden ebenfalls Werte von 0,35 bis 0,5 Gew.-% gefunden.

Dieser Anteil ist dem bei der Mahlung des Zementklinkers zugesetzten Gips zuzuschreiben, dessen Anteile sich daraus zu 1,7 . . . 2,5 Gew.-% als Dihydrat bzw. 5,6 . . . 8 Gew.-% als Halbydrat errechnen lassen.

Für die Zemente A sind in Bild 18 die Werte in drei Gruppen eingeteilt, die sich aus den spezifischen Oberflächen nach Blaine ableiten. Die größte Gruppe bilden die Zemente mit Blaine-Werten um 3.000 cm²/g, sowie die Proben der Reihe 45 mit Blaine-Werten um 2.400 cm²/g, die im Gegensatz zu den anderen Proben jedoch abgesiebt worden waren. Die Zemente mit niedrigerer Oberfläche weisen geringere Festigkeiten auf, die mit größerer Oberfläche trotz hoher HW-Werte höhere Festigkeiten. Die einzelnen Gruppen zeigen jeweils gute Abhängigkeiten der Festigkeit vom Hydratwassergehalt.

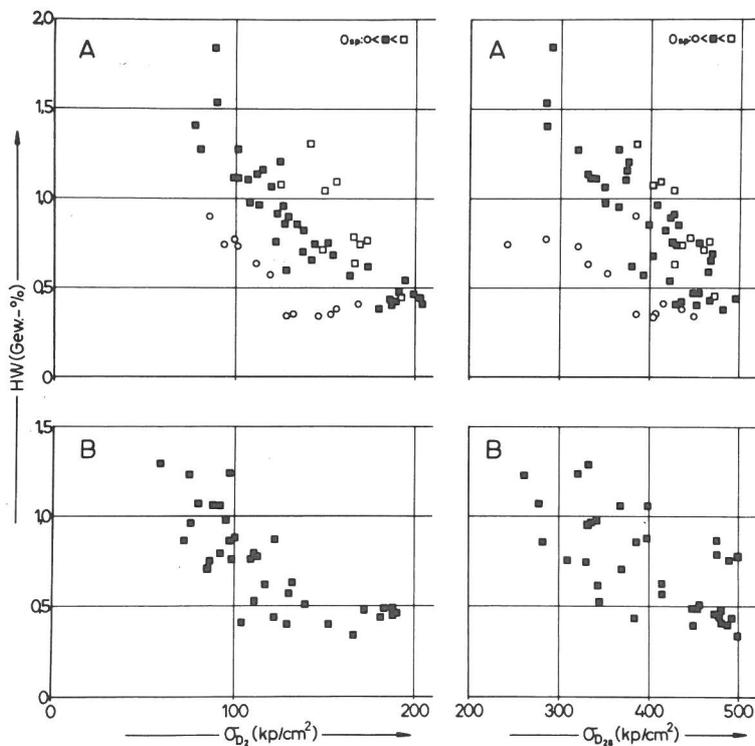


Bild 18
Beziehung zwischen dem „Hydratwassergehalt“
HW von Lagerzementen A und B und Druck-
festigkeit nach 2 und 28 Tagen

Eine Abhängigkeit der Festigkeiten von der spezifischen Oberfläche allein, auch innerhalb einzelner Probenreihen, konnte nicht gefunden werden. Dagegen wurden steigende Hydratwassergehalte erwartungsgemäß bei zunehmender spezifischer Oberfläche festgestellt. Für die Annahme des kombinierten Einflusses von Hydratwassergehalt HW und Oberfläche O_{sp} auf die Festigkeitsentwicklung können verschiedene Überlegungen gelten. Einmal kann man aus Bild 18 die negative Abhängigkeit der Festigkeit von HW erkennen, während bei gleichbleibender Zusammensetzung, also auch gleichem HW, der positive Einfluß von O_{sp} bekannt ist. Nimmt man in grober Näherung beide Einflüsse als linear an, kommt man zu einer additiven Kombination von HW und O_{sp} :

$$\sigma_D \approx a \cdot HW + b \cdot O_{sp} + c$$

mit den Konstanten a , b und c . Zum anderen ließe sich von der Modellvorstellung der Hydratationstiefe x , von der Oberfläche der Zementpartikel her gemessen, ausgehen. Die Hydratationstiefe ist dem Quotienten aus Hydratationsvolumen (damit auch HW) und Oberfläche O_{sp} proportional. Ist die Festigkeitsentwicklung von der Hydratationstiefe der Zementpartikel abhängig, gilt näherungsweise:

$$\sigma_D \approx a \cdot \frac{HW}{O_{sp}} + b$$

mit den Konstanten a und b . Für beide Vorstellungen sprechen die Versuchsergebnisse einzelner Probenreihen, bei denen jeweils gleiche Zusammensetzung der Zemente im Ausgangszustand angenommen werden kann, doch reicht vor allem die Meßmethode für den Blaine-Wert zu verallgemeinernden Aussagen nicht aus.

Ähnliche Betrachtungen stellte Sprung (45) an, der den Einfluß feuchter Mühlenluft auf die Zementeigenschaften untersuchte. Sprung normierte die Festigkeitsergebnisse, die Zemente unterschiedlicher Oberfläche ergaben, auf eine bestimmte spezifische Oberfläche. Bei alkali- und aluminat-

reichem Zement fand er eine gute Abhängigkeit der normierten Festigkeitswerte vom Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, die in derselben Größenordnung liegt wie im HW- σ_D -Diagramm in Bild 18.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der als Gewichtsverlust bei der Trocknung bei 180°C ermittelte Hydratwassergehalt als Beurteilungskriterium für gelagerte Zemente dienen kann. Das gilt besonders für Zemente desselben Werkes und mit vergleichbaren spezifischen Oberflächen.

5.4. Verteilung des Hydratwassergehaltes in Zementsäcken

Aus den Lagerräumen im Westhafen, II (Probe Nr. 19) und Westhafen, IV (Probe Nr. 21) wurden jeweils drei Zementsäcke des Herstellers A, eingelagert 1959, entnommen. Die Säcke lagen unmittelbar übereinander in der zweit-, dritt- und viertobersten Lage eines Stapels. Berührungspunkte mit anderen Säcken wurden markiert.

Von jedem Sack wurden rund 40 Einzelproben an definierten Stellen, über den ganzen Längsschnitt des Sackes verteilt, entnommen. Von jeder Probe wurde zweimal der Gewichtsverlust bei 180°C bestimmt. Aus den Ergebnissen ließen sich Linien gleichen Hydratwassergehaltes in der Längsschnittebene darstellen (Bild 19 und 20).

Die Säcke aus dem Getreidesilo enthielten größtenteils nur 0,3 Gew.-% Hydratwasser, vergleichbar mit Werten frischer Zemente; in den Randpartien am unteren Sackende stieg der Hydratwassergehalt auf 0,5 Gew.-%, am oberen Ende besonders im Bereich der Entlüftungsöffnungen auf Werte knapp unter 1,0 Gew.-% an. Die Säcke aus dem Getreidespeicher (Nr. 19) dagegen zeigten bereits im Kern Wassergehalte von 1,0 Gew.-%, größere Bereiche an den beiden Sackenden, ebenfalls ausgeprägter am oberen Ende, von über 1,2 Gew.-% bis fast 2,0 Gew.-%. Allen Säcken war gemeinsam, daß das Wasser am stärksten am oberen, d. h. dem Einblasventil zugewandten Sackende und dort besonders an

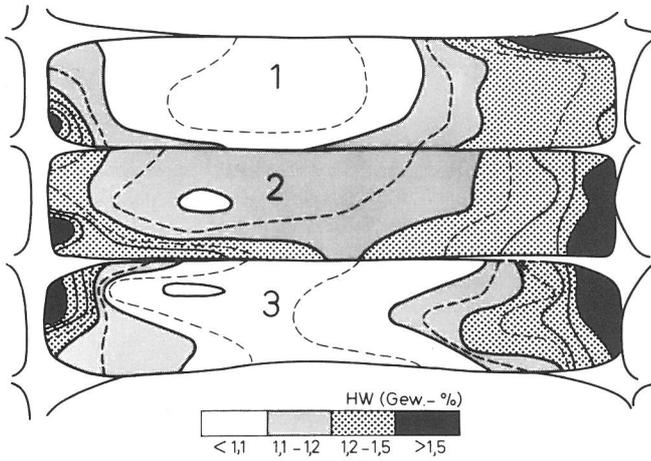


Bild 19
Verteilung des Hydratwassers in Zementsäcken (Längsschnitt) aus dem Lager Nr. 19; Einlagerungsjahr 1959

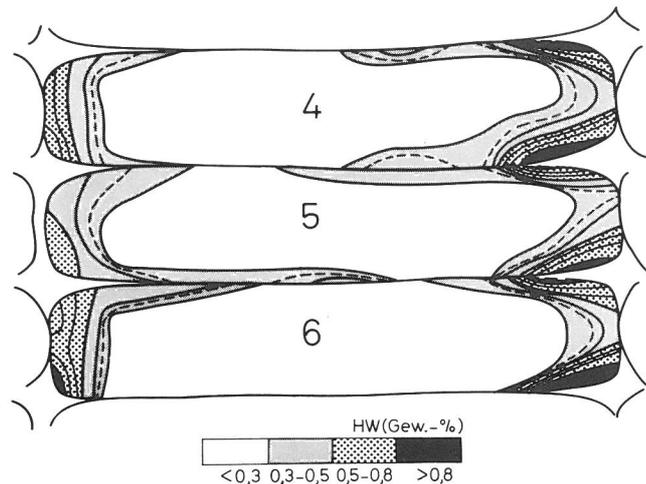


Bild 20
Verteilung des Hydratwassers in Zementsäcken (Längsschnitt) aus dem Lager Nr. 21; Einlagerungsjahr 1959

den Entlüftungsöffnungen eingedrungen war. Ferner wiesen die Säcke unterhalb von den Stellen, an denen sie seitlich Berührung mit anderen Säcken hatten, erhöhten Wassergehalt auf. Es ist anzunehmen, daß sich aufgrund des Luftstaus in den Zwickeln Kondenswasser (aus der Luftfeuchtigkeit) bevorzugt an den Sackunterseiten abgesetzt hatte. Schließlich scheint auch der Preßdruck, den die übereinanderliegenden Säcke aufeinander ausübten, Einfluß auf die Eindringtiefe des Wassers genommen zu haben.

Auf die Bedeutung des Hydratwassergehaltes wurde in Abschnitt 5.3. ausführlich eingegangen. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, daß die Lagerhaltung von Sackware verbessert werden kann, wenn die Säcke möglichst vollflächig gestapelt werden, seitliche Berührung der Säcke untereinander vermieden wird und innerhalb der Sackstapel kein Luftstau auftritt. Ein Abdecken mit Folie scheint demnach zumindest bei langer Lagerung ungünstig zu wirken.

5.5. Hydratationsverlauf gelagerter Zemente

5.5.1. Hydratationswärme

5.5.1.1. Versuchsdurchführung

Um den zeitlichen Verlauf der Hydratation von Zementproben während der ersten 20 bis 30 Stunden nach dem Anma-

chen zu beobachten, wurde die durch die Hydratationswärme hervorgerufene Temperaturerhöhung in Zementpasten gemessen.

Das für diesen Versuch aufgebaute Kalorimeter bestand aus insgesamt 12 zylindrischen Glasgefäßen von ca. 200 ml Inhalt, die jeweils allseitig von einer mindestens 5 cm dicken Isolierung aus geschäumtem Polystyrol umgeben waren. Die Gefäße wurden zusätzlich mit Polystyrol-Stopfen verschlossen, durch die ein Eisen-Konstantan-Thermoelement eingeführt wurde, dessen Lötperle sich etwa in der Mitte der Zementleimproben in den Glasgefäßen befand. Die Thermospannung wurde von einem 12-Kanal-Kompensationsreiber kontinuierlich registriert. Der Versuchsaufbau ermöglichte gut reproduzierbare Vergleichsmessungen der Hydratationswärme. Absolutwerte lassen sich durch Eichung errechnen.

Für die Versuche wurde einheitlich der Wasserzementwert 0,40 gewählt. Die Pasten wurden innerhalb von zwei Minuten angerührt und in die Gefäße eingewogen, die dann sofort in das Kalorimeter eingesetzt wurden. Die Einwaage des Zementleimes betrug in der Regel 300 g, in einzelnen Fällen (s. 5.6.3.) 140 g. Die Thermospannungswerte wurden anhand von Tabellen in Temperaturwerte umgerechnet.

5.5.1.2. Ergebnisse

Der zeitliche Verlauf der Hydratationswärme gibt Hinweise auf die Vorgänge beim Erhärten des Zementes. Der Temperaturanstieg in Zementpasten sofort nach der Zugabe von Wasser ist vor allem auf die Hydratation von C_3A zurückzuführen, die in den ersten Minuten heftig verläuft, um nach etwa einer Stunde abzuklingen (46). In Gegenwart von Gips erfolgt stark exotherm eine erste Ettringitbildung während der ersten Minuten (33). Da C_3A jedoch nur in Mengen von 8 bis 15 Gew.-% in normalen Portlandzementen enthalten ist, beeinflusst diese Reaktion das Gesamtbild einer Kalorimeterkurve nur in geringem Maße. Zudem ist die exakte Messung schwierig, da die Reaktion unmittelbar nach Wasserzugabe einsetzt.

Die Hauptklinkerphase C_3S hydratisiert ebenfalls stark exotherm zu Calciumsilicathydraten bei gleichzeitiger Calciumhydroxidbildung. Die Reaktion setzt zwar ebenfalls unmittelbar nach Wasserzugabe an der Oberfläche der Partikel ein, erreicht aber erst nach mehreren Stunden eine Geschwindigkeit, die zu deutlichen Temperaturerhöhungen in den Pasten führt. In frischen Portlandzementen erreicht die Wärmeentwicklung durch C_3S -Hydratation nach etwa 8 bis 12 Stunden ihr Maximum. Der Zeitpunkt ist allerdings von der Gesamtzusammensetzung (32) und der Ausgangstemperatur (47) sowie dem Wasserzementwert abhängig. Bei zahlreichen Untersuchungen wurde eine dritte exotherme Reaktion im Anschluß an die Hauptreaktion des C_3S beobachtet. *Forester* (48) führte sie anhand kalorimetrischer Messungen auf die restliche Hydratation des C_3A und der Calciumaluminatferrit-Phase unter Umwandlung des bereits gebildeten Ettringits $3C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 30H_2O$ in Monosulfat $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 10H_2O$ zurück. *Smith* und *Matthews* (49) wiesen den Einfluß von C_3A - und Gipsgehalt auf den dritten Peak der Kalorimeterkurven nach. Allerdings wurde auch an reinen C_3S -Pasten ein ähnlicher Peak gemessen, wenn C_3S höher aufgemahlen wurde (50). Die Autoren vermuten, daß der dritte Peak der diffusionskontrollierten Calciumsilicathydratbildung zuzuschreiben und damit von der spezifischen Oberfläche abhängig ist, während die Höhe des davorliegenden Peaks von Bildung und Wachstum des Calciumhydroxids beeinflusst wird.

Die Hydratation des C_2S hat auf die Wärmeentwicklung im hier betrachteten Zeitraum keinen merklichen Einfluß.

Bild 21 zeigt Kalorimeterkurven von zehn ausgewählten Proben der Serie 45 sowie von zwei frischen PZ 350 F, wobei die Probe 1 mühlenfrisch (jedoch auf Raumtemperatur abgekühlt) war. Die Proben in Bild 21 oben gehören dem Zementtyp A 1 und die Lagerzemente in Bild 21 unten dem Typ A 2 an. Die Temperatur der Pasten steigt sofort nach dem Anmachen fast sprunghaft an, um sich dann für einige Stunden nur wenig zu verändern. Dem steilen Temperaturanstieg der Hauptreaktion, zum Teil mit einem leichten Knick in der Kurve, der die dritte Reaktion anzudeuten scheint, folgt ein flacher Abfall auf den Ausgangswert, der nach etwa zwei bis drei Tagen erreicht wird.

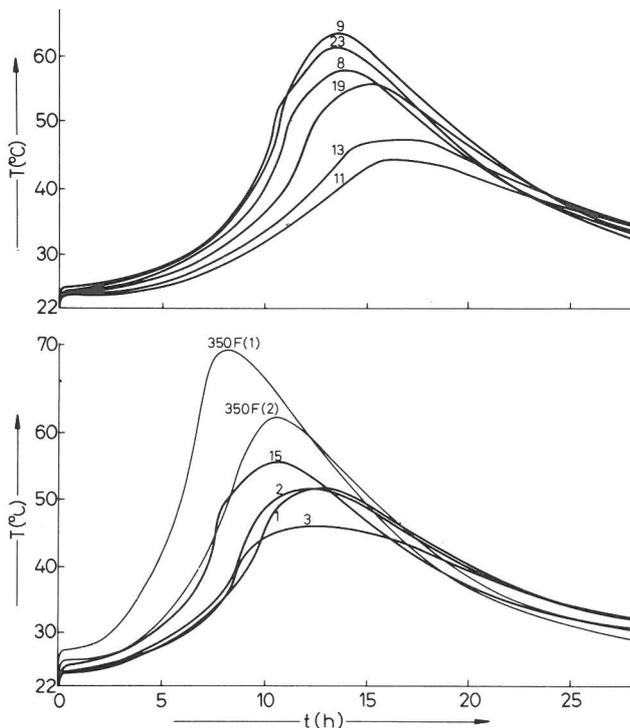


Bild 21 Temperaturverlauf in Zementpasten ($W/Z = 0,4$) während der Hydratation mit PZ 350 F (frisch) und Lagerzementen Z 275 der Probenreihe Nr. 45

Während die frische Zementprobe 1 in der hier verwendeten Meßanordnung nach 10,5 h und der mühlenfrische Zement 2 bereits nach 8 h ihre Maxima in der Wärmeentwicklung erreichen, liegt das Maximum bei den Lagerzementen mit Ausnahme der Probe 45/15 bei 12,5 bis 16,5 h. Die Proben vom Typ A 2 zeigen aufgrund ihrer spezifischen Oberfläche im Vergleich zu denen des Typs A 1 ein früheres Maximum. Die entwickelte Wärmemenge dagegen ist wegen des niedrigeren C_3S -Gehaltes geringer. Der mühlenfrische Zement dürfte wegen seiner frischen Oberflächen schneller reagieren, während die Partikel des einige Tage abgelagerten PZ 350 F aus demselben Werk vermutlich schon ausgeheilte Bruchflächen und teilweise Hydrathüllen aufwiesen.

Die Proben eines Zementtyps weisen deutliche Unterschiede untereinander in der Wärmeentwicklung vor allem der Hauptreaktion auf. Ein Vergleich mit den Werten der Festigkeitsuntersuchungen zeigt tendenzielle Zusammenhänge. Die Proben 45/11 sowie 45/13 sowie 45/3 erreichen geringe Festigkeiten und niedrige Hydratationswärmen, während die

Proben 45/9 und 45/23 sowie 45/15 fast die Festigkeit frischer Zemente und hohe Hydratationswärmen entwickeln, wobei auch der Temperaturanstieg steiler verläuft und das Maximum früher erreicht wird. Auch in der Anfangsreaktion der Hydratation sind geringe Unterschiede in gleichem Sinne festzustellen. Man kann daraus folgern, daß die Festigkeitsentwicklung der Lagerzemente sowohl von der Menge des im

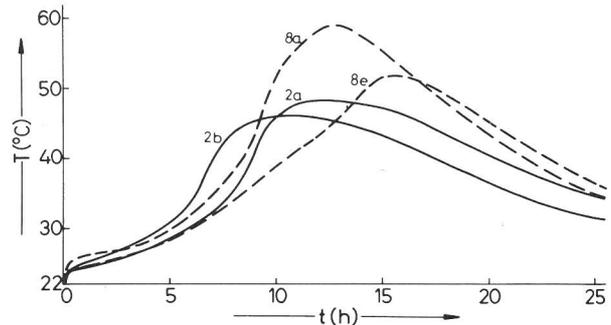


Bild 22 Temperaturverlauf in Zementpasten ($W/Z = 0,4$) während der Hydratation

Anfangsstadium (5 bis 20 h) hydrationsfähigen C_3S als auch von der Hydratationsgeschwindigkeit abhängt. Letzteres wird besonders deutlich an den Proben 2 a und 2 b in Bild 22. Probe 2 a erreicht ein sogar etwas höheres Temperaturmaximum als Probe 2 b, jedoch erst um 2 bis 3 h später. Die 2 Tage-Festigkeit von Probe 2 a beträgt 107 kp/cm^2 , die von 2 b dagegen 165 kp/cm^2 . Auch die 28-Tage-Festigkeiten unterscheiden sich noch um 32 kp/cm^2 . Die Probenreihe 2 gehört dem Typ A 2, die Probenreihe 8 dem Typ A 1 an. Probe 8 zeigt wiederum starke Unterschiede in der Höhe des Temperaturmaximums.

Um näherungsweise ein Maß für die in bestimmter Zeit entwickelte Hydratationswärme zu erhalten, wurde mit Hilfe eines Planimeters die Fläche unter der Temperaturkurve für eine Hydratationszeit von 24 h ausgemessen. Daraus faßt sich eine mittlere Temperaturerhöhung in der hier verwendeten Meßanordnung und daraus nach der Gleichung

$$Q/m = c_p \cdot \Delta T$$

ein Hydratationswärmemaß errechnen. Die spezifische Wärme wurde mit $c_p = 0,3 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$ angenommen. Hydratationswärme und Integrationswert (Fläche) sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16 Fläche unter der Temperaturkurve und daraus errechnete Hydratationswärme

Probe Nr.	Fläche cm^2	Hydratationswärme cal/g
45/ 1	266	5,54
2	269	5,60
3	243	5,06
15	289	6,02
45/ 8	287	5,98
9	331	6,90
11	195	4,06
13	220	4,58
19	276	5,75
23	316	6,58
2 a	261	5,44
b	250	5,21
8 a	329	6,85
b	273	5,69

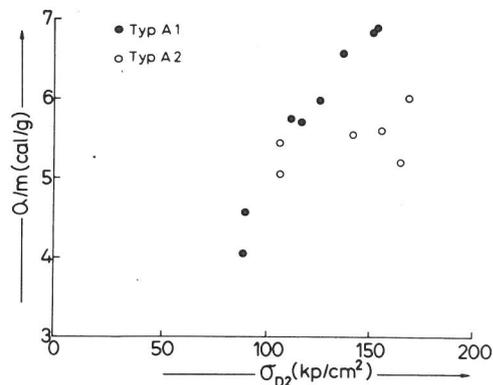


Bild 23
Zusammenhang zwischen der 2 Tage-Festigkeit σ_{D_2} und Wärmeentwicklung Q/m in Zementpasten während 24stündiger Hydratation

In Bild 23 sind die derart bestimmten Werte gegen die 2-Tage-Festigkeiten aufgetragen. Für den Zementtyp A 1 zeigt sich sehr deutlich die Abhängigkeit der Festigkeit von der im Anfangsstadium entwickelten Wärmemenge. Für den Zementtyp A 2, der aufgrund seines geringen C_3S -Gehaltes grundsätzlich niedrigere Wärmewerte liefert, ist die Abhängigkeit nicht eindeutig. Einschränkend muß allerdings der willkürlich gewählte Zeitraum von 24 h Hydratationszeit sowie die Fehlermöglichkeiten durch die nicht immer exakt zu ermittelnde Basislinie der Fläche unter der Kalorimeterkurve betont werden. Dennoch ist zu erkennen, daß zur Beurteilung der Lagerzemente die Hydratationswärmeentwicklung maßgeblich beitragen kann.

Im Rahmen spezieller Untersuchungen (s. 5.6.3.) wurden die registrierten Temperaturwerte des Kalorimeters korri-

giert, indem von vortemperierten Wasser-Sand-Gemischen Abkühlkurven aufgenommen und somit der „Kalorimetergang“ für die hier auftretenden Temperaturen ermittelt wurde. Aus den korrigierten Temperaturwerten läßt sich näherungsweise die Hydratationswärme berechnen.

5.5.2. Thermogravimetrische Untersuchungen des Hydrationsverlaufs

Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen zeigten teilweise große Unterschiede bei verschiedenen Proben aus jeweils einem Lager. Die kalorimetrischen Untersuchungen (vgl. 5.5.1.) wiesen auf den unterschiedlichen Hydrationsverlauf der Proben hin. Mit Hilfe der Thermogravimetrie sollte gleichzeitig versucht werden, Aufschluß über möglicherweise unterschiedliche Hydratphasenbildung zu erhalten.

Zunächst wurden Pasten aus den Proben 45/3 und 45/15, die demselben Zementtyp angehören, jedoch stark unterschiedliche Festigkeiten entwickeln, mit einem W/Z von 0,28 angerührt. Die aus den Pasten hergestellten Kuchen wurden einen Tag in feuchtigkeitsgesättigter Luft und anschließend unter Wasser gelagert. Nach jeweils 1, 7 und 28 Tagen Erhärtungszeit wurden die Proben im Mörser zerkleinert, ca. 1 h im Exsikkator getrocknet und anschließend in die Thermowaage eingebracht. Tabelle 17 zeigt die den einzelnen Reaktionen zuzuordnenden Gewichtsverluste.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß keine signifikanten Unterschiede der Gewichtsverlustzahlen beider Proben in dem hier betrachteten Zeitraum festzustellen sind. Damit stellte sich die Frage, ob die Hydratation in dem davor liegenden Zeitabschnitt unterschiedlich verläuft.

Tabelle 17
Thermogravimetrisch bestimmte Gewichtsverluste ΔG in % von Zementpasten mit W/Z = 0,28 (in Klammern W/Z = 0,40) nach verschiedenen Hydratationszeiten t

t	0 h	0,5 h	2,5 h	5 h	1 d.	7 d	28 d	0 h	0,5 h	2,5 h	5 h	1 d	7 d	28 d
ΔG beeinfl. Phase	Probe 45/3							Probe 45/15						
H, E, C-S-H (a)	0,74	1,12 (0,88)	1,36 (1,22)	1,82 (1,64)	11,2	11,6 1)	12,7	0,50	1,16 (0,74)	1,76 (1,30)	2,20 (2,02)	10,7	11,8 1)	12,9
Gips	0,26	0,40 (0,52)	0,38 (0,46)	0,34 (0,44)	—	—	—	0,18	0,36 (0,60)	0,32 (0,56)	0,32 (0,48)	—	—	—
C-A-H	0,08	0,08 (0,12)	0,12 (0,16)	0,14 (0,18)	0,8	1,6	2,1	0,06	0,08 (0,08)	0,14 (0,16)	0,18 (0,24)	0,8	1,9	2,3
Syngenit	0,18	0,12 (0,10)	0,16 (0,08)	0,14 (—)	—	—	—	0,12	0,14 (0,08)	0,16 (0,08)	0,14 (—)	—	—	—
C-S-H (b)	0,26	0,32 (0,26)	0,34 (0,30)	0,44 (0,50)	1,1	2,3	3,3	0,22	0,30 (0,22)	0,40 (0,32)	0,50 (0,54)	1,3	2,8	3,6
CH	0,68	0,56 (0,60)	0,56 (0,62)	0,72 (0,72)	1,6	2,5	3,0	0,72	0,64 (0,60)	0,62 (0,66)	0,82 (0,80)	1,9	2,7	3,1
C-S-H (c)	0,64	1,04 (0,92)	1,04 (1,00)	0,98 (1,04)	1,5	1,5	1,4	1,32	1,08 (1,36)	1,24 (1,46)	1,36 (1,46)	1,5	1,6	1,2
Cc	1,48	1,48 (1,44)	1,52 (1,44)	1,40 (1,44)	0,8	1,1	1,2	1,20	1,52 (1,28)	1,40 (0,84)	1,44 (1,36)	0,9	1,1	1,2
Summe	4,32	5,12 (4,84)	5,48 (5,28)	5,98 (5,96)	17,0	20,6	23,7	4,32	5,28 (4,96)	6,04 (5,38)	6,96 (6,90)	17,1	21,9	24,3

1) darin 7 – 8 % Porenwasser

Aus den Zementproben wurden weitere Pasten mit W/Z von 0,28 angerührt. Nach jeweils 0,5 h, 2,5 h und 5 h Hydrationszeit wurden die Pasten mit Isopropanol versetzt, um die Hydratation zu unterbrechen und das überschüssige Wasser zu entfernen. Nach Filtration und mehrmaligem Spülen mit Isopropanol sowie Trocknung im Exsikkator wurden Thermogramme aufgenommen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 17 enthalten. Differenzen in den Anteilen der neu gebildeten Hydratphasen sind erkennbar. In einer zweiten Versuchsreihe sollten diese Differenzen noch deutlicher erfaßt werden. Dazu wurde ein extrem „schlechter“ Lagerzement, die Probe 45/11, und ein frischer PZ 350 F als Vergleichsprobe gewählt. In Analogie zur Hydrationswärmebestimmung wurden Pasten mit einem W/Z = 0,40 angerührt und nach bestimmten Zeiten ebenfalls mit Isopropanol behandelt. Die thermogravimetrischen Meßwerte sind in Tabelle 18 aufgeführt. Daneben wurden die Proben der ersten Versuchsreihe, 45/3 und 45/15, in gleicher Weise nach 0,5 h, 2,5 h und 5 h untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 in Klammern hinzugefügt.

Tabelle 18

Thermogravimetrisch bestimmte Gewichtsverluste ΔG (in %) von Zementpasten mit W/Z = 0,40 nach verschiedenen Hydrationszeiten t (in Stunden)

t	0	0,5	2,5	5	15	25
ΔG beeinfl. Phase	Z 275 (Probe 45/11)					
E, C-S-H (a)	1,65	1,55	1,70	1,80	2,90	3,70
Gips	0,15	0,45	0,50	0,60	0,70	0,50
Syngenit	0,20	0,15	—	—	—	—
C-A-H, C-S-H (b)	0,35	0,35	0,50	0,55	1,00	1,20
CH	0,55	0,40	0,40	0,40	0,75	0,80
C-S-H (c)	0,45	0,60	0,60	0,60	0,95	1,20
Cc	0,55	0,70	0,75	0,90	1,20	1,30
Summe	3,90	4,20	4,45	4,85	7,50	8,70
t	0	0,5	2,5	5	15	25
ΔG beeinfl. Phase	PZ 350 F					
E, C-S-H (a)	0,08	1,40	1,80	—	3,75	5,20
Gips	1,11	0,95	0,85	—	0,50	0,40
C-A-H, C-S-H (b)	0,01	0,50	0,60	—	1,80	2,90
CH	0,22	0,20	0,20	—	0,50	1,00
C-S-H (c)	0,60	0,75	1,00	—	2,20	2,30
Cc	1,18	1,10	1,15	—	1,75	2,10
Summe	3,20	4,90	5,60	—	10,40	13,90

Die Bindung von Hydratwasser bleibt beim Lagerzement gegenüber dem frischen Zement ganz allgemein zurück, vor allem im Anfangsstadium. Besonders deutlich werden die Verhältnisse, wenn man die sulfathaltigen Phasen Ettringit, Gips und Syngenit sowie die im gleichen Temperaturbereich entwässernde C-S-H-Phase betrachtet (Bild 24).

Der frische Zement bildet sofort nach dem Anmachen relativ viel Ettringit (und möglicherweise C-S-H-Phase), wobei der Gipsgehalt entsprechend zurückgeht. Beim Lagerzement steigt zunächst die Bindung von Wasser an Calciumsulfat an und nimmt nach 0,5 h oder bei „schlechtem“ Lagerzement sogar erst nach 15 h wieder ab. Der Syngenit-Anteil wird erst später wieder kontinuierlich abgebaut, zumindest bei einem W/Z von 0,40. Die Pasten mit W/Z = 0,28 wiesen bis zu 5 h fast gleichbleibende Syngenitgehalte auf. Man muß

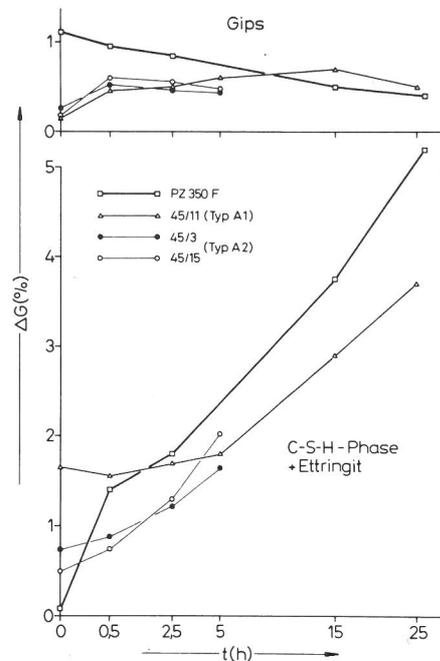


Bild 24

Thermogravimetrisch bestimmte Gewichtsverluste ΔG einzelner Phasen bei der Hydrationszeit t (\sqrt{t} -Maßstab) von frischem Portlandzement PZ 350 F und Lagerzementen; W/Z = 0,40

annehmen, daß bei anhydratisierten Zementen das C_3A -Angebot im Anfangsstadium der Hydratation zu gering ist, um mit Gips Ettringit zu bilden. Vielmehr wird das noch vorhandene Calciumsulfat-Halbhydrat zu Dihydrat umgebildet, ferner geht Syngenit in Lösung und erhöht den Gipsgehalt. Bei stark anhydratisierten Zementen geht zunächst auch Ettringit in Lösung und wird erst später wieder neu gebildet. Die Festigkeiten der hier untersuchten Proben steigen mit zunehmender Bildungsgeschwindigkeit der Phasen, wie sie in Bild 24 zu erkennen ist. Die geringen Unterschiede in den Phasenanteilen nach längerer Hydratation lassen annehmen, daß die verminderte Festigkeit mancher Lagerzemente auf ungünstigere Kristallstrukturen der Hydrationsprodukte zurückzuführen sind, die ihrerseits von der Hydrationskinetik während der ersten Stunden nach dem Anmachen beeinflusst werden.

Aus den Untersuchungen geht ferner hervor, daß der in den Lagerzementen enthaltene Syngenit mittelbar zum Versteifen oder falschen Erstarren beitragen kann. Der Zerfall in K_2SO_4 und $CaSO_4$ kann zur Kristallisation von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ führen und damit ein Ansteifen der Zementpasten hervorrufen.

5.6. Einfluß einzelner Kornfraktionen auf die Eigenschaften von Zement

5.6.1. Trennen in Kornfraktionen, Korngrößenverteilung und Oberfläche

Ein Z 275 aus dem Jahre 1959, die Probe 19-S-3, und ein im Jahre 1974 hergestellter PZ 350 F desselben Herstellers als Vergleichsprobe wurden mit dem Alpine Multiplex Labor-Zickzacksichter in einzelne Kornfraktionen getrennt (s. Tabelle 19).

Die aus der präparativen Korngrößentrennung erhaltene Korngrößenverteilung wurde mit einer Analysensichtung verglichen. Fehlerquellen liegen u. a. in der mechanischen

Fraktion μm	Z 275			PZ 350 F		
	Einwaage	Auswaage	Verlust	Einwaage	Auswaage	Verlust
< 5	16.400	1.100	2.473	11.033	1.090	173
5 – 10	10.500 ¹⁾	1.219	106	9.770	1.085	7
10 – 20	9.175	2.551	–	8.678	2.428	–
20 – 30	6.624	1.732	–	6.250	1.268	–
30 – 50	4.892	2.142	–	4.982	1.556	–
> 50	–	2.750	–	–	3.426	–

Tabelle 19
Werte der präparativen Sichtung in Gramm (g)

1) Sichtung wurde mit verminderter Aufgabemenge fortgesetzt

Tabelle 20
Kornverteilung zweier Zemente (in Gew.-%)

Fraktion μm	Z 275		PZ 350 F	
	analyt. Sichtung	präpar. Sichtung ¹⁾	analyt. Sichtung	präpar. Sichtung ¹⁾
< 2,5	7,3	–	10,2	–
2,5 – 5	3,1	7,9	3,1	10,0
5 – 10	11,0	10,8	11,8	10,0
10 – 20	20,1	22,6	19,8	22,4
20 – 30	13,7	15,3	13,7	11,7
30 – 50	18,2	19,0	18,9	14,3
50 – 65	11,4	–	9,9	–
> 65	15,2	15,2	12,6	31,6

1) ohne Berücksichtigung der Verluste

Beanspruchung des Kornes beim Sichten. Beim präparativen Sichten traten vor allem beim Z 275 Verluste auf, die nicht bestimmbar Korngruppen zuzuordnen waren. Aus Berechnungen mit Untersuchungsergebnissen von einzelnen Fraktionen muß gefolgert werden, daß es sich bei den Verlusten im Feinstkornbereich um Sekundärkorn handeln muß, das durch Lösen von Hydrathüllen oder Zerkleinerung während des Sichtens von solchen Zementpartikeln, deren Festigkeit durch oberflächliche Mineralneubildung vermindert ist, entstanden sein kann.

Die Ergebnisse sind in *Tabelle 19 und 20* zusammengefaßt. *Bild 25* zeigt die durch Analysensichtung ermittelte Korngrößenverteilung beider Zemente im Körnungsnetz.

Die Reindichte wurde an den Fraktionen und Ausgangsproben mit dem Luftvergleichspyknometer bestimmt. Ferner wurde die spezifische Oberfläche nach Blaine, soweit möglich, sowie mit dem Areameter nach dem BET-Verfahren (Stickstoffadsorption) ermittelt. Die Ergebnisse sind in *Ta-*

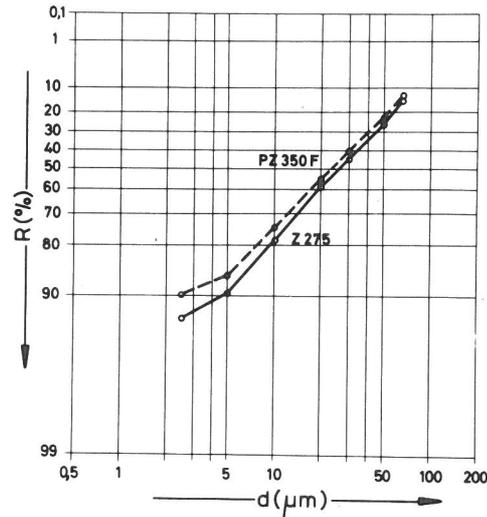


Bild 25
Rückstandssummenkurven zweier Zemente im Körnungsnetz (Analysensichtung)

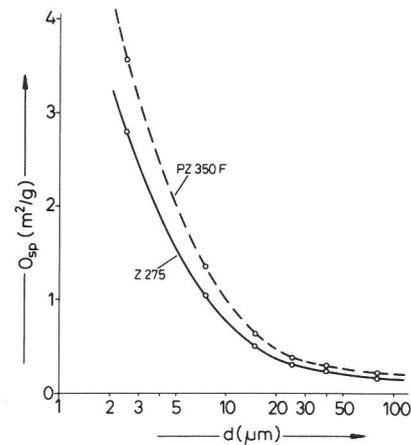


Bild 26
Spezifische Oberfläche O_{sp} (nach BET) von einzelnen Kornfraktionen zweier Zemente, aufgetragen über dem mittleren Korndurchmesser d

Fraktion μm	Dichte g/cm^3		O_{sp} (Blaine) cm^2/g		O_{sp} (BET) m^2/g		
	Z 275	PZ 350 F	Z 275	PZ 350 F	Z 275	PZ 350 F	
< 5	2,852	2,982	13 320	12 900	2,796	3,719	
5 – 10	3,015	3,075	4 770	4 780	1,039	1,354	
10 – 20	3,115	3,115	1 990	2 110	0,496	0,645	
20 – 30	3,148	3,146	1 000	1 140	0,305	0,383	
30 – 50	3,178	3,162	–	–	0,235	0,309	
> 50	3,205	3,174	–	–	0,162	0,222	
Nullprobe							
	exper.	3,102	3,115	2 310	2 700	0,591	0,959
	rechner.	3,117	3,119	–	–	0,632	0,943

Tabelle 21
Dichte und spezifische Oberfläche der Kornfraktionen zweier Zemente

belle 21 aufgeführt und die BET-Werte in Bild 26 dargestellt. Aus den Einzelwerten für die Kornfraktionen sowie deren Anteil gemäß der Analysensichtung wurden Dichte und Oberfläche (BET) der Gesamtprobe errechnet und den experimentell bestimmten Werten der Nullproben gegenübergestellt. Während für den PZ 350 F die Werte gut übereinstimmen, wurden für den Z 275 sowohl eine höhere Dichte als auch eine größere Oberfläche errechnet. Hier muß an die großen Substanzverluste beim Abtrennen der Fraktionen erinnert werden, die offensichtlich dem Material geringerer Dichte zuzuordnen sind. Der errechnete Wert für die Oberfläche läßt darauf schließen, daß die Substanzverluste nicht dem in der Ausgangsprobe vorhandenen Feinstkornbereich zuzurechnen sind, da dann der experimentell bestimmte Oberflächenwert wesentlich höher als der errechnete sein müßte. Vielmehr muß angenommen werden, daß während des Trennens in Fraktionen feinste Teile der Hydrathüllen, die eine geringere Dichte als die Zementklinkerminerale haben, abgebrochen wurden und nicht mehr im Zyklon des Sichters abgeschieden werden konnten. Die Hydrathüllen haben wahrscheinlich die offene Porosität des Zementkorns teilweise verringert oder zur Koagulation geführt, wodurch an der Nullprobe eine niedrigere Oberfläche gemessen wurde.

Interessant ist der Vergleich der BET-Werte der einzelnen Fraktionen beider Zemente untereinander. In allen Fraktionen steht die spezifische Oberfläche des Z 275 zu der des PZ 350 F im Verhältnis 1 : (1,31 ± 0,04). Bei der Nullprobe ist das Verhältnis jedoch 1 : 1,62 (experimentell) bzw. 1 : 1,49 (rechnerisch aus der Kornverteilung). Das bedeutet, daß grundsätzlich die spezifische Oberfläche des hier untersuchten frischen Zementes bei gleicher Korngröße das 1,31-fache derjenigen des Z 275 beträgt. Insgesamt jedoch wird für den frischen Zement eine noch größere spezifische Oberfläche gefunden, da er einen höheren Feinstkornanteil enthält. Der Blaine-Wert der PZ-350-F-Nullprobe, der die „innere Porosität“ nicht mit erfaßt, unterscheidet sich von dem des Z 275 durch den Faktor 1,17. Multipliziert man diesen Faktor mit dem obengenannten Faktor 1,31, kommt man mit 1,53 in die Größenordnung des Verhältnisses der entsprechenden BET-Werte. Die Frage, ob der Faktor der „inneren Porosität“ 1,31 in bezug auf den Z 275 von vornherein gegeben war oder ob eine ähnlich große „innere Porosität“ durch Hydrathüllen verdeckt wird, muß offen bleiben.

5.6.2. Hydratphasen der Kornfraktionen und Hydratationstiefe

Aufgrund der unterschiedlichen Korngrößenverteilungen und Hydratationsgrade der Lagerzemente stellt sich die Frage, ob bestimmte Korngruppen besonders „lagerungsempfindlich“ sind. Zur Klärung dieser Frage wurden an den nach 5.6.1. abgetrennten Kornfraktionen sowie den beiden Nullproben thermogravimetrische Phasenbestimmungen durchgeführt. In Tabelle 22 sind die den Phasen zuzuordnenden Gewichtsverluste zusammengestellt. Das Verhältnis des Gesamtgewichts eines Minerals zu seinem Wasser- bzw. CO₂-Gehalt ergibt den sogenannten TG-Faktor, mit dem die thermogravimetrisch ermittelten Gewichtsunterschiede multipliziert werden müssen, um den Anteil des Minerals zu berechnen. Einschränkend muß gesagt werden, daß in der Regel verschiedene C-S-H- und C-A-H-Phasen nebeneinander vorliegen und das Verhältnis Dihydrat/Halbhydrat des Calciumsulfats nicht bestimmt wurde. Daher mußten Vereinfachungen vorgenommen werden, die jedoch Anhaltswerte ermöglichen und den Vergleich der Proben untereinander er-

lauben. In Tabelle 23 sind die dieserart berechneten Phasenanteile aufgeführt; dabei wurden die erste und dritte Reaktion aus Tabelle 22 auf die entsprechenden Phasen in grober Abschätzung aufgeteilt. In Klammern gesetzt wurden die Anteile der Phasen an der Gesamtmasse der Reaktionsprodukte. Dabei zeigt sich, daß vor allem beim Z 275 die „Hydratationshülle“, sofern man davon sprechen kann, in allen Kornfraktionen praktisch die gleiche Zusammensetzung hat. Lediglich beim frischen Zement scheint in den mittleren Korngruppen Gips relativ angereichert zu sein. Möglicherweise sind die Unterschiede jedoch auf unterschiedliche Hydratationsstufen des Calciumsulfats zurückzuführen.

Aus den Werten der Tabelle 23 wurde die Hydratationstiefe h einmal nach dem Kugelmodell, zum anderen über die spezifische Oberfläche errechnet. Stellt man sich die Zementpartikel kugelförmig und die Hydratationshülle als Kugelschale vor, so ergibt sich die Hydratationstiefe, d. h. die Dicke der Kugelschale, aus der Kugelgeometrie zu

$$h_K = \frac{1}{2}(d - d') = \frac{d}{2} \left(1 - \sqrt[3]{a}\right)$$

mit dem Korndurchmesser d und dem Durchmesser d' des nichthydratisierten Anteils a . Dem nichthydratisierten Anteil a wurden die Gehalte an adsorbiertem Wasser, Gips und Calciumcarbonat zugerechnet, die nicht als Hydratationsprodukte zu betrachten sind. Gewichtsprozente und Volumenprozente wurden hier gleichgesetzt, da die Dichteunterschiede der hydratisierten und nichthydratisierten Phasen die Ergebnisse nicht wesentlich ändern würden. Als mittlerer Korndurchmesser d_m wurde in grober Annäherung das arithmetische Mittel der beiden jeweiligen Trennkorngrößen angenommen.

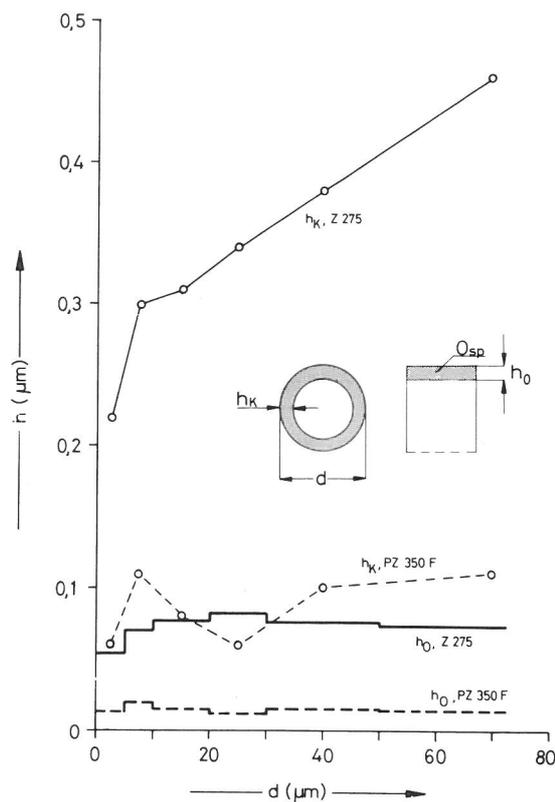


Bild 27 Hydratationstiefen h , berechnet nach unterschiedlichen Modellvorstellungen, in Abhängigkeit von der Korngröße d zweier Zemente

Fraktion (μm) < 5 5 – 10 10 – 20 20 – 30 30 – 50 > 50 Null-
probe

Phase	Z 275						
	H, E, C-S-H (a)	2,70	1,23	0,73	0,47	0,37	0,25
Gips	0,85	0,47	0,27	0,23	0,15	0,11	0,27
C-S-H (b), C-A-H	0,85	0,36	0,15	0,10	0,08	0,05	0,18
Syngenit	0,58	0,34	0,18	0,12	0,10	0,05	0,19
C-S-H (b)	0,24	0,15	0,08	0,03	0,02	0,04	0,08
CH	1,08	0,78	0,49	0,27	0,14	0,07	0,40
C-S-H (c)	1,80	0,80	0,40	0,28	0,19	0,13	0,50
Cc	1,50	1,40	0,70	0,20	0,19	0,14	0,59
Summe	9,60	5,53	3,00	1,70	1,24	0,84	3,14

Phase	PZ 350 F						
	H, E, C-S-H (a)	0,34	0,16	0,10	0,03	0,02	–
Gips	2,10	1,54	1,14	0,90	0,81	0,55	1,11
C-S-H (b), C-A-H	0,28	0,07	–	–	–	–	0,01
Syngenit	–	–	–	–	–	–	–
C-S-H (b)	–	–	–	–	–	–	–
CH	0,58	0,46	0,16	0,10	0,10	0,08	0,22
C-S-H (c)	1,50	0,92	0,35	0,17	0,17	0,10	0,60
Cc	3,30	2,15	1,10	0,60	0,76	0,80	1,18
Summe	8,10	5,30	2,85	1,80	1,83	1,50	3,20

Tabelle 22
Thermogravimetrisch ermittelte Gewichtsverluste der einzelnen Phasen der Zementfraktionen

Fraktion (μm) < 5 5 – 10 10 – 20 20 – 30 30 – 50 > 50 Null-
probe

Phase	TG-Faktor	Z 275						
		H	1	0,3 (1)	0,2 (1)	0,1 (1)	–	–
E	3,3	2,8 (5)	1,1 (4)	0,7 (5)	0,5 (5)	0,4 (6)	0,3 (7)	0,9 (6)
Gips	4,8	4,1 (8)	2,3 (8)	1,3 (9)	1,1 (12)	0,7 (10)	0,5 (10)	1,3 (8)
C-A-H	3	1,3 (3)	0,5 (2)	0,2 (1)	0,2 (2)	0,1 (1)	0,1 (2)	0,3 (2)
Syngenit	18,2	10,6 (20)	6,2 (22)	3,3 (22)	2,2 (23)	1,8 (26)	0,9 (20)	3,5 (21)
C-S-H	6,5	24,3 (47)	10,9 (39)	5,7 (38)	3,9 (41)	2,8 (41)	2,2 (48)	7,2 (44)
CH	4,1	4,4 (9)	3,2 (12)	2,0 (13)	1,1 (12)	0,6 (9)	0,3 (7)	1,6 (10)
Cc	2,3	3,4 (7)	3,2 (12)	1,6 (11)	0,5 (5)	0,4 (6)	0,3 (7)	1,3 (8)

Phase	TG-Faktor	PZ 350 F						
		H	1	0,3 (1)	0,2 (1)	0,1 (1)	–	–
E	3,3	0,6 (2)	–	–	–	–	–	–
Gips	4,8	10,0 (31)	7,4 (36)	5,5 (50)	4,3 (60)	3,9 (55)	2,6 (48)	5,3 (41)
C-A-H	3	0,4 (1)	0,1 (0)	–	–	–	–	–
C-S-H	6,5	10,7 (33)	6,2 (30)	2,3 (20)	1,1 (15)	1,1 (15)	0,7 (13)	3,9 (30)
CH	4,1	2,4 (8)	1,9 (9)	0,7 (6)	0,4 (6)	0,4 (6)	0,3 (6)	0,9 (7)
Cc	2,3	7,5 (24)	4,9 (24)	2,5 (23)	1,4 (19)	1,7 (24)	1,8 (33)	2,7 (21)

Tabelle 23
Phasenanteile in Prozent, bezogen auf das Zementgewicht sowie (in Klammern) auf die Summe der Phasenanteile

Fraktion μm	d_m ¹⁾ μm	a		h_K μm		h_O μm	
		I	II	I	II	I	II
< 5	2,5	0,566	0,860	0,22	0,06	0,054	0,013
5 – 10	7,5	0,781	0,918	0,30	0,11	0,070	0,015
10 – 20	15	0,881	0,970	0,31	0,08	0,077	0,015
20 – 30	25	0,921	0,985	0,34	0,06	0,082	0,012
30 – 50	40	0,943	0,985	0,38	0,10	0,076	0,015
> 50	70	0,962	0,990	0,46	0,11	0,073	0,014
Nullprobe		0,865	0,952	–	–	–	–
Mittelwert						0,076 ²⁾ $\pm 0,005$	0,015 $\pm 0,003$

Tabelle 24

Anteil a des nichthydratisierten Volumens und Hydratationstiefen h_K und h_O der Kornfraktionen der Zemente (Z 275) und II (PZ 350 F)

1) mittlerer Korndurchmesser d_m angenommen

2) ohne Fraktion $< 5 \mu\text{m}$

Ist der Korndurchmesser gegenüber der Hydratationstiefe groß, entspricht das Volumen der Hydratationsschicht dem Produkt aus Oberfläche und Hydratationstiefe. Mit Hilfe der spezifischen Oberfläche O_{sp} und des spezifischen Volumens, das aus der Dichte zu ermitteln ist, kann die Hydratationstiefe nach

$$h_O = \frac{(1 - a) \cdot V_{sp}}{O_{sp}} = \frac{1 - a}{\rho \cdot O_{sp}}$$

errechnet werden. Bei der hier durchgeführten Berechnung wurden für O_{sp} die BET-Werte verwendet. Tabelle 24 enthält die Ergebnisse beider Berechnungsarten. In Bild 27 sind die Hydratationstiefen über den mittleren Korngrößen bzw. Korngruppen aufgetragen.

Während die Hydratationstiefe h_K beim frischen Zement um den Wert $0,1 \mu\text{m}$ schwankt, steigt h_K des Lagerzementes mit zunehmender Korngröße kontinuierlich auf fast $0,5 \mu\text{m}$ an. Dieser Wert wird auch in der Literatur (51) für eintägige Hydratation in der Paste angegeben, wobei die Berechnungen ebenfalls auf dem Kugelmodell basieren. An gleicher Stelle wird gesagt, daß die Hydratationstiefe nicht von der Korngröße abhängig sei. Die vorliegenden Ergebnisse scheinen dem zu widersprechen.

Die aus der spezifischen Oberfläche berechnete Hydratationstiefe ist dagegen nahezu unabhängig von der Korngröße. Bleiben die Werte für die Korngruppe $< 5 \mu\text{m}$ unberücksichtigt, so ergibt sich für den Z 275 die Hydratationstiefe im Mittel zu $(76 \pm 5) \text{ nm}$ und für den PZ 350 F zu $(15 \pm 3) \text{ nm}$. Der Unterschied zwischen h_O und h_K ist darauf zurückzuführen, daß die mit dem BET-Verfahren gemessene spezifische Oberfläche, die der „wahren“ Oberfläche vergleichsweise nahekommt, das 3- bis 6fache (Z 275) bzw. 4- bis 8fache (PZ 350 F) der theoretischen Oberfläche nach dem Kugelmodell beträgt. Die Größe der Abweichung des Zementkorns von der Kugelform nimmt mit der Korngröße zu. Aus diesem Grunde wird bei der Berechnung der Hydratationstiefe nach dem Kugelmodell eine Korngrößenabhängigkeit vorgetäuscht, zumindest in diesem Falle der Hydratation des Zementes ohne flüssige Phase. Obwohl die Berechnung der Hydratationstiefe aus der Oberfläche realistischer ist als die aus dem Kugelmodell, sind doch die vorliegenden Werte unwahrscheinlich. Die Kristallgrößen der nachgewiesenen Hydrate liegen üblicherweise um eine Zehnerpotenz höher als h_O . Daraus folgt, daß entweder nicht alle Partikel von einer Hydrathülle umgeben sind oder aber keine geschlossenen Hydrathüllen vorliegen. Letzteres wird auch für die Oberflächenhydratation von C_3S im Anfangsstadium von

Fujii und Kondo (52) beschrieben; elektronenoptische Untersuchungen (s. 5.7.) sprechen ebenfalls für diese Annahme. Dennoch bietet die Bestimmung der Hydratationstiefe ein Maß für den Zustand des Zementes. Für eine besondere Lagerungsempfindlichkeit einzelner Korngruppen ergaben sich keine Anhaltspunkte.

5.6.3. Hydrationswärme und Festigkeitsentwicklung

Von den abgetrennten Kornfraktionen wurden jeweils 100 g mit 40 ml Wasser zu Pasten verrührt und in das unter 5.5.1. beschriebene Kalorimeter eingesetzt. Der durch Hydrationswärme entstehende Temperaturverlauf wurde über 30 h registriert. Ferner wurden Abkühlkurven eines auf verschiedene Temperaturen vorgewärmten Gemisches von 100 g Quarzsand und 40 ml Wasser, das eine ähnliche spezifische Wärme wie die Zementpasten besitzt, aufgenommen. Anhand der so ermittelten Abkühlungsgeschwindigkeiten wurden die Werte der Temperaturerhöhung der Zementpasten

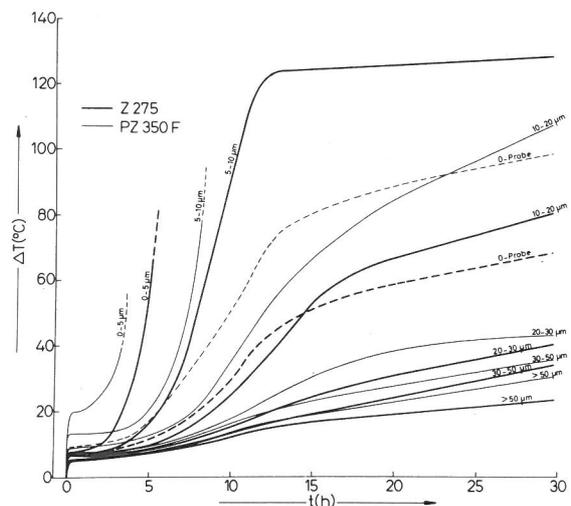


Bild 28

Zeitliche Änderung der Temperatur in Zementpasten einzelner Kornfraktionen ($W/Z = 0,4$), berechnet für adiabatischen Hydrationsverlauf

korrigiert und in Bild 28 dargestellt. Die Hydrationswärme Q/m (cal/g) ist der Temperaturerhöhung proportional:

$$Q/m = c_p \cdot \Delta T$$

Die spezifische Wärme c_p liegt je nach Hydrationsgrad bei $(0,2 \text{ bis } 0,3) \text{ cal/g} \cdot \text{K}$.

Grundsätzlich entwickelte der Lagerzement in allen Fraktionen eine geringere Hydratationswärme als der frische Zement. Die Unterschiede waren jedoch nur in den Fraktionen $< 20 \mu\text{m}$ ausgeprägt. Während der frische Zement in den ersten Minuten nach dem Anmachen einen steilen Temperaturanstieg und dann eine zum Teil mehrstündige „Ruheperiode“ erfuhr, zeigte der Lagerzement im Feinkornbereich anfangs eine geringere, dann aber kontinuierliche Temperaturerhöhung. Man muß annehmen, daß die stärker mit Hydratationsprodukten belegte Oberfläche der Partikel des Lagerzementes sowie der dadurch veränderte Chemismus der anfänglichen Hydratation (s. 5.5.2.) ein anderes Kristallwachstum als beim PZ 350 F verursachen. Die Kristallbildung im Anfangsstadium der Hydratation ist aber entscheidend für die Festigkeitsentwicklung.

Nach Krogbeumker (53) geht die Hydratation nach ca. 24 h von der Oberflächenreaktion in einen ausschließlich diffusionskontrollierten Vorgang über. Die deutlich, vor allem in Bild 28 zu bezeichnende Änderung der Wärmeentwicklungsgeschwindigkeit im Zeitraum von etwa 10 bis 20 h nach dem Anmachen scheint den Übergang zur Diffusionsreaktion zu kennzeichnen. Er tritt bei den feineren Kornfraktionen (so weit feststellbar) früher als bei den gröberen ein, jedoch waren Unterschiede zwischen Lagerzement und frischem Zement nicht zu beobachten. Damit dürften Geschwindigkeit, Ablauf und Ausmaß der Oberflächenreaktion und damit der Zustand des Feinkornanteils der Zemente für die Festigkeitsentwicklung maßgebend sein. Mit den abgetrennten Kornfraktionen wurden Mörtelprismen $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$ mit einheitlichem $W/Z = 0,5$ nach DIN 1164 hergestellt und nach zwei und 28 Tagen geprüft. Tabelle 25 enthält die Er-

Tabelle 25
Biegezugfestigkeit σ_{bB} und Druckfestigkeit σ_D der Kornfraktionen der Zemente I (Z 275) und II (PZ 350 F)

Fraktion μm	σ_{bB} (kp/cm ²)				σ_D (kp/cm ²)			
	2 d		28 d		2 d		28 d	
	I	II	I	II	I	II	I	II
< 5	69	37	79	59	396	220	489	413
5 – 10	64	76	91	78	304	444	518	541
10 – 20	27	28	81	90	125	162	515	615
20 – 30	10	13	64	77	51	82	417	473
30 – 50	5	10	46	58	26	58	250	329
> 50	2	4	18	27	6	17	66	125
Nullprobe	22	45	76	81	91	181	390	448

gebnisse. Die Druckfestigkeitswerte sind in Bild 29 dargestellt. Die Proben aus der Fraktion $< 5 \mu\text{m}$ ließen sich wegen des unzureichenden Wasserangebotes vor allem bei frischen PZ 350 F nur durch Stampfen verdichten; diese Festigkeitswerte sind daher nicht aussagekräftig genug. Der Wasseranspruch des Feinstkorns des Z 275 war wegen des höheren Hydratationsgrades deutlich geringer. Die Kurven in Bild 29 zeigen noch bei den 2-d-Werten die Abhängigkeit von der Oberflächenreaktion, während bei der 28-d-Festigkeit die mittleren Korngruppen sich nur noch wenig vom Feinkorn abheben. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Locher und Mitarbeiter (54) in vergleichbaren Versuchen mit frisch gemahlenem Zementklinker.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die mittlere Dicke der Hydratationsschicht auf der Oberfläche von Zementpartikeln, die mehr oder minder feuchter Luft ausgesetzt waren, unabhängig von der Korngröße ist. Bei 15 Jahre lagernden Zementen wurden Werte gefunden, die etwa ein-

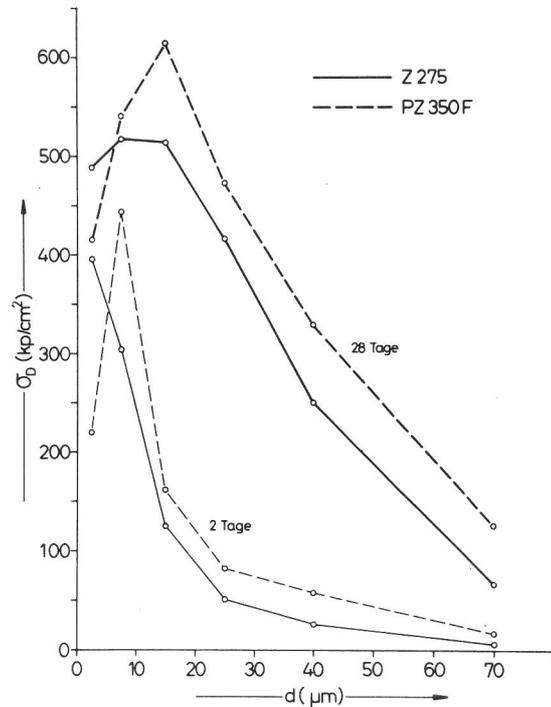


Bild 29
Druckfestigkeiten σ_D von Kornfraktionen zweier Zemente, aufgetragen über der mittleren Korngröße d

tägiger Hydratation in der Paste entsprechen, während sie bei dem erst einige Wochen alten „frischen“ Zement nur wesentlich geringere Größen erreichten. Die Hydratationsprodukte hemmen den Reaktionsablauf beim Anmachen der Zemente. Vor allem im Feinkornbereich wirkt sich der hohe Hydratationsgrad nachteilig auf die Frühfestigkeit aus. Für die Nacherhärtung kommt der Einfluß des Zustandes der mittleren Kornfraktionen hinzu.

5.7. Elektronenoptische Untersuchungen

In den vorangehenden Abschnitten war festgestellt worden, daß die Lagerzemente mehr oder minder anhydratisiert sind. Aber auch frische, handelsübliche Zemente enthalten bereits Hydratationsprodukte. Die Hydratationstiefen wurden zu weniger als $0,5 \mu\text{m}$ berechnet; sie liegen damit im submikroskopischen Bereich. Zum optischen Nachweis mußte daher die Elektronenmikroskopie herangezogen werden.

Hier wurde das Elektronenmikroskop JEOL 100 B mit Rasterzusatz verwendet. Zunächst wurden Proben eines 15 Jahre alten Lagerzementes sowie eines frischen Zementes auf Kohlefolien aufgestäubt und in Transmission bei 100 kV Beschleunigungsspannung untersucht. Die Zementteilchen zeigten vor allem bei den stärker anhydratisierten Proben nadel- oder plättchenförmige Randpartien. Die Nadeln lagen in der Größenordnung $0,05 \mu\text{m} \times 0,2 \mu\text{m}$. Vereinzelt waren auch größere Leisten zu beobachten. Ähnliche Bilder erhielten Chatterji und Jeffery (55) und Ludwig (56) von aluminatreichen Klinkerphasen, die in Gegenwart von Gips in der Paste hydratisiert waren. Aber auch die Calciumsilicathydrate können in ähnlicher Erscheinungsform und Größenordnung auftreten (57, 58).

Aufgrund der Feststellung in Abschnitt 5.6.2., daß in der Korngruppe $< 5 \mu\text{m}$ der Lagerzemente Hydratationsgrade von etwa 50 % erreicht wurden, wurde eine derartige Probe nach Silberbedampfung im Rasterzusatz des Elektronenmikroskops bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV un-

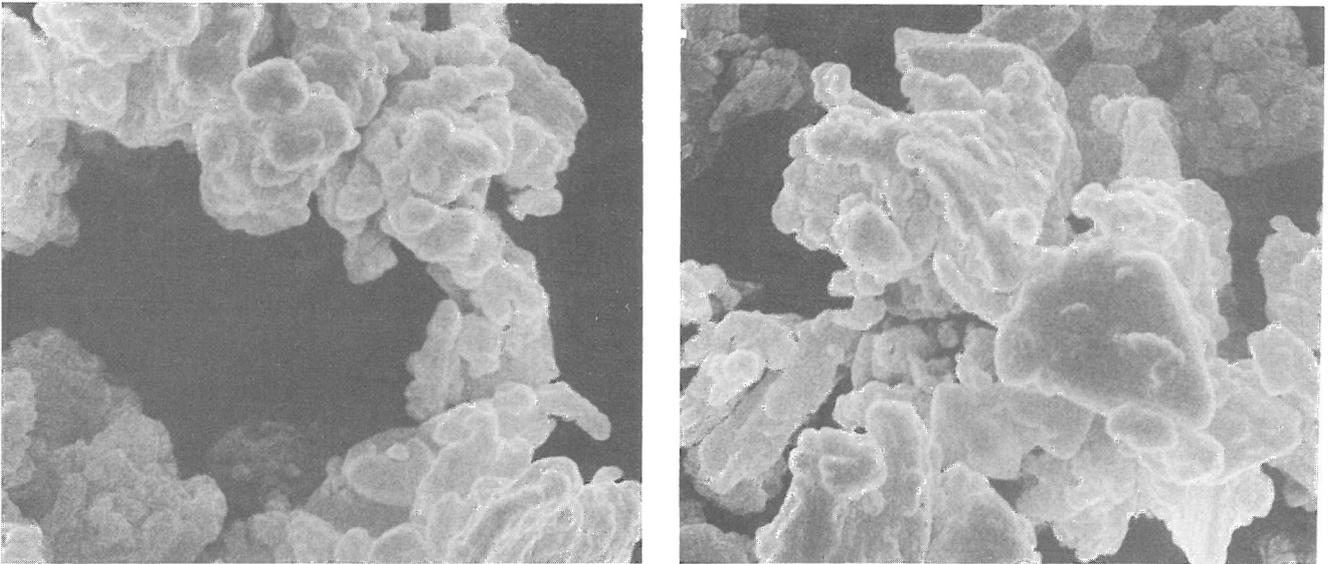


Bild 30
Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kornfraktion $< 5 \mu\text{m}$ eines Lagerzementes

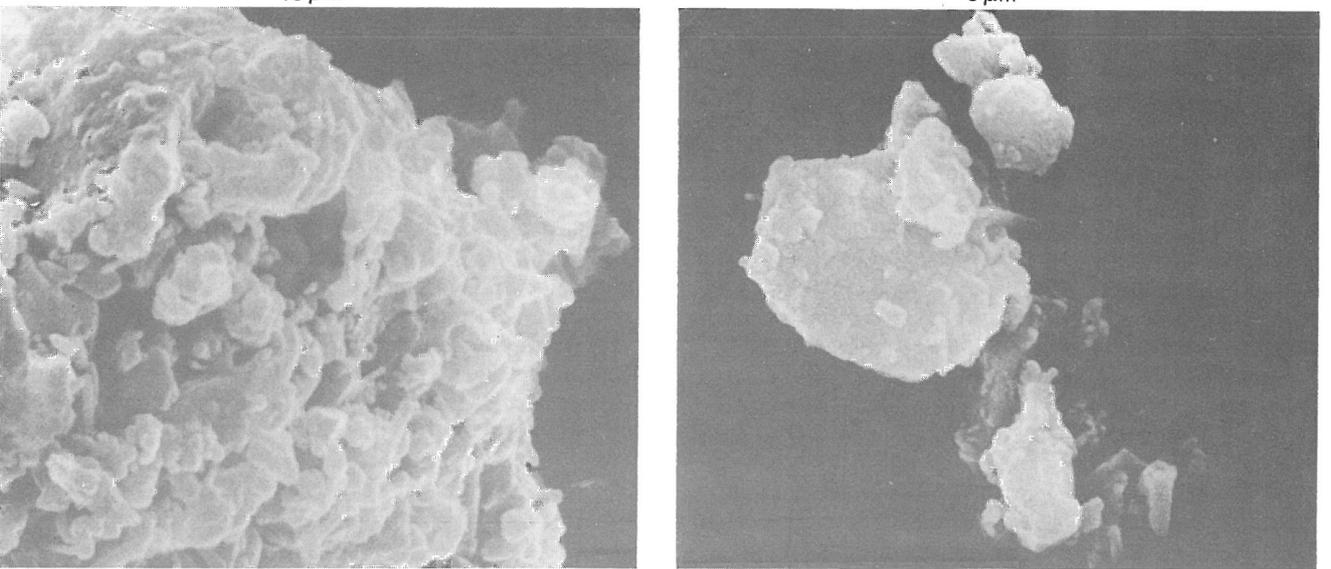
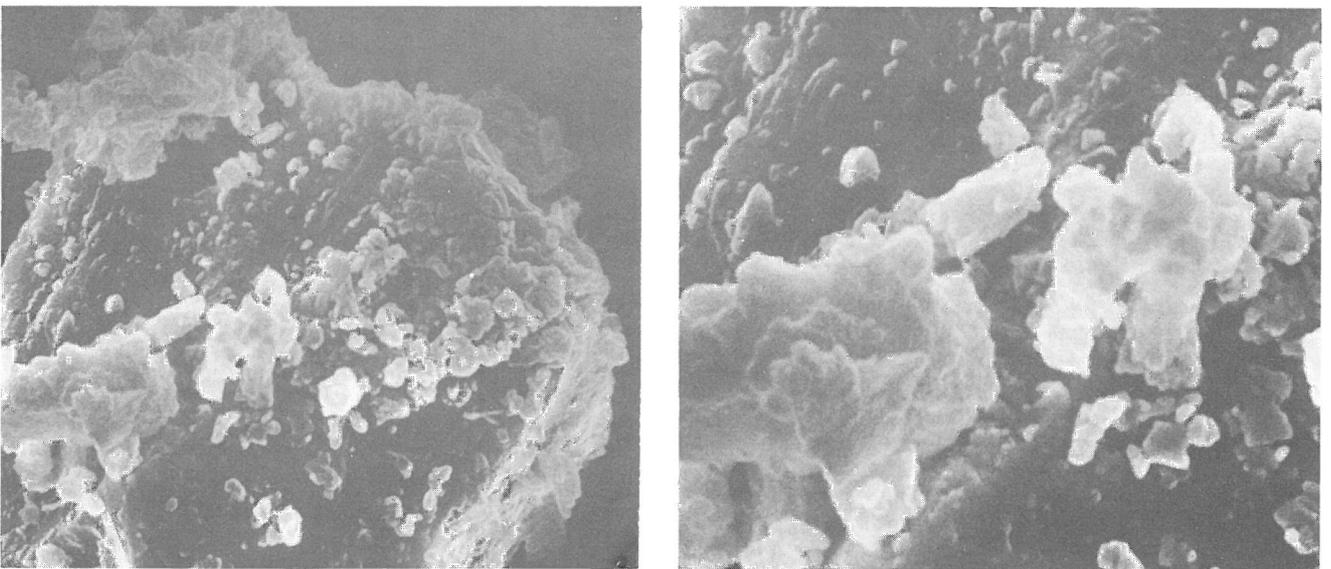
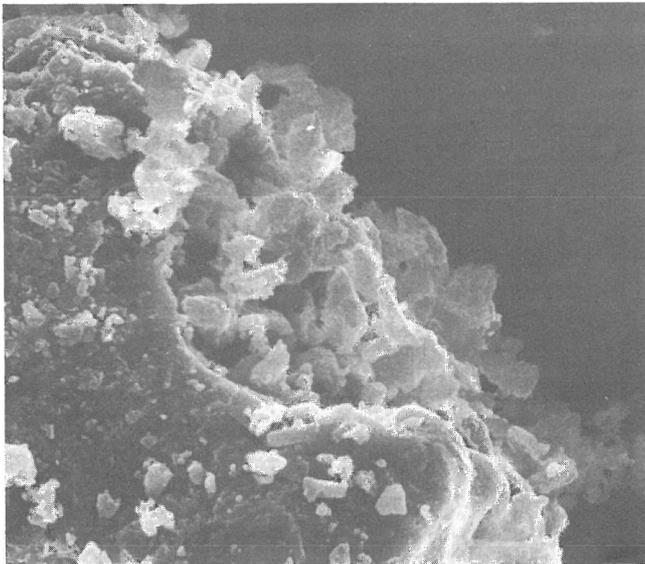
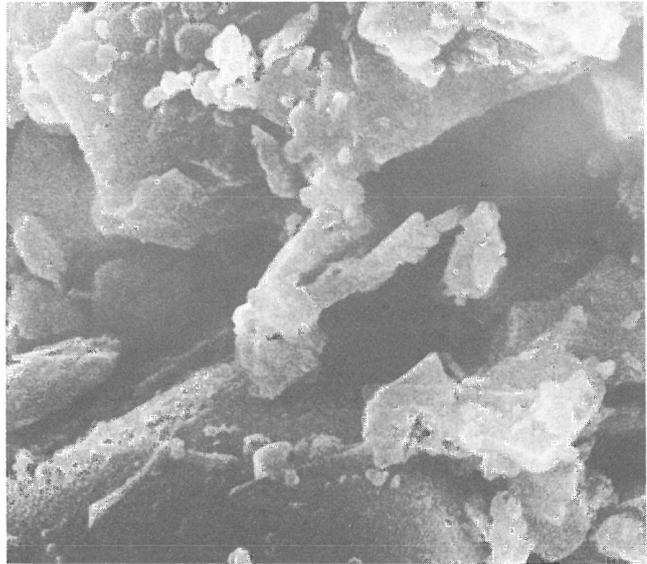


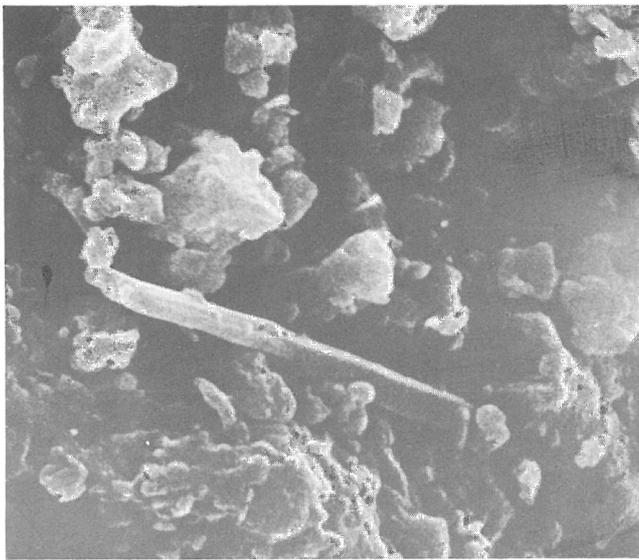
Bild 31
Elektronenmikroskopische Aufnahmen charakteristischer Bereiche eines „frischen“ Portlandzementes



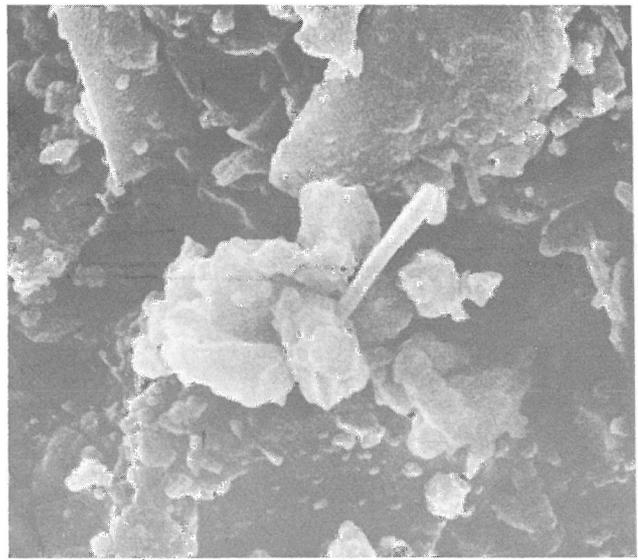
20 μm



5 μm



5 μm



5 μm

Bild 32

Elektronenmikroskopische Aufnahmen charakteristischer Bereiche eines „guten“ Lagerzementes (Probe 45/15)

tersucht (Bild 30). Man erkennt schuppig aufgebaute Agglomerate mit zum Teil geringer Größe (0,1 bis 0,5 μm). Feine Spitzen sind allerdings kaum zu beobachten, was auf die Beanspruchung des Kornes beim Abtrennen der Fraktion im Windsichter zurückgeführt werden kann. Bild 31 zeigt einen frischen Portlandzement. Auf der Oberfläche eines größeren Kornes (ca. 15 μm φ) finden sich an einzelnen Stellen die gleichen schuppigen, zum Teil noch feingliedrigeren Partikel wie in Bild 30, teilweise sind kleine Körner (Bild 31, r.u.) ganz davon überzogen, wobei feine Nadeln von der Oberfläche ausgehen. In den Bildern 32 und 33 sind ein von der Festigkeitsentwicklung her gesehen „guter“ (Probe 45/15) und ein „schlechter“ (Probe 45/11) Lagerzement einander gegenübergestellt. Während die Probe 45/15 mit frischem Zement vergleichbar erscheint, wobei allerdings an mehreren Stellen größere, leistenförmige Kristalle auffallen, zeigt die Probe 45/11 in Bild 33 ein etwa 50 μm x 100 μm großes Konglomerat (links oben), das sich aus kleinen, offensichtlich stark anhydrierten Partikeln zusammensetzt) (r.o., l.u.). Stellenwei-

se (r.u.) finden sich sogar Partien, die mit entsprechenden Aufnahmen von in der Paste hydratisierten Zementen vergleichbar sind (59).

Die elektronenoptischen Aufnahmen bestätigen die Annahme, daß die Partikel der Lagerzemente i.a. nicht von einer geschlossenen Hydratationshülle umgeben sind. Vielmehr sind die Hydrate an einzelnen Stellen der Kornoberfläche aufgewachsen. Stärkere Oberflächenhydratation kann zu einer „Verfilzung“ der Partikel führen, die den Hydratationsverlauf nach dem Anmachen mit Wasser hemmen dürfte.

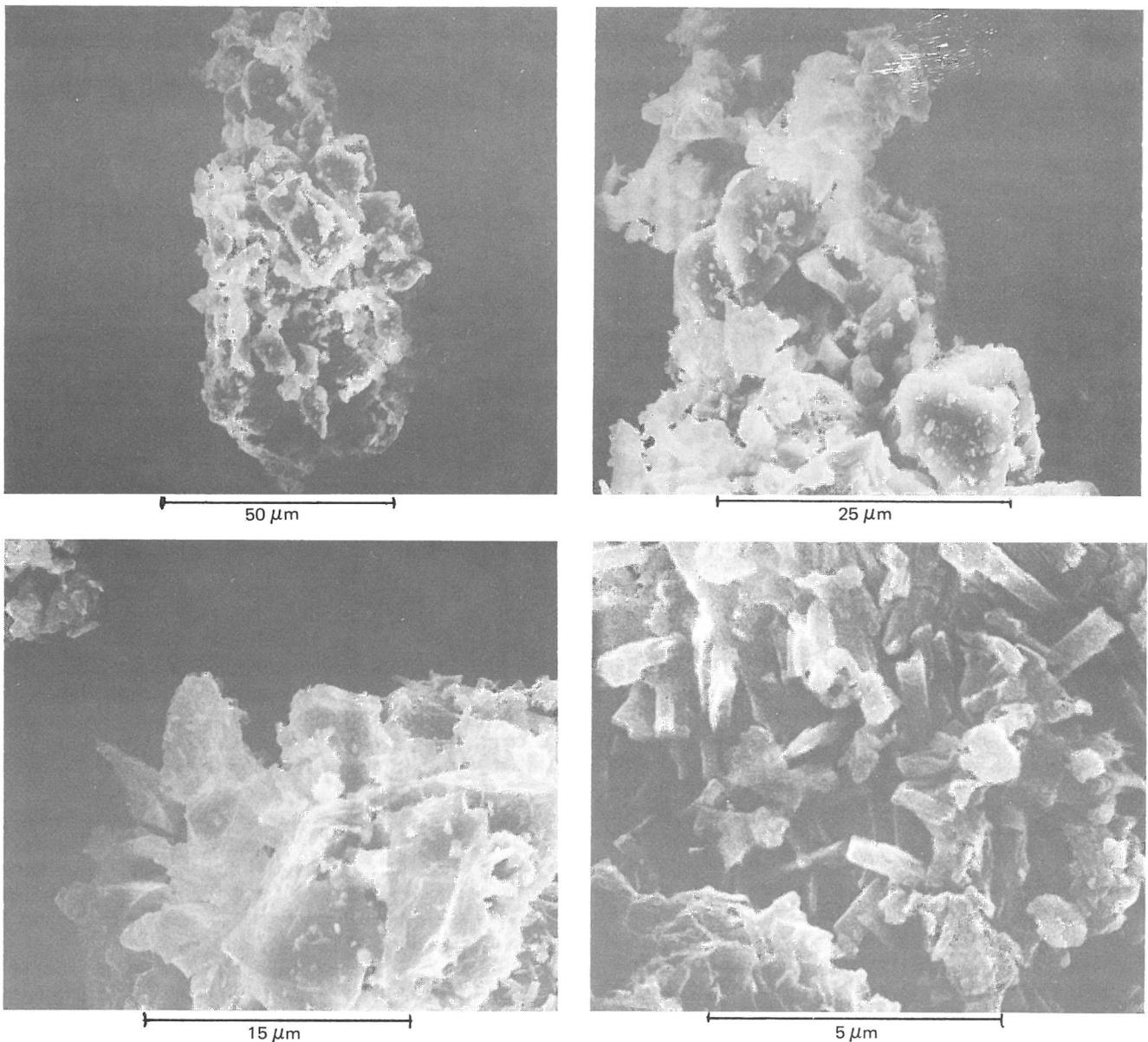


Bild 33
Elektronenmikroskopische Aufnahmen charakteristischer Bereiche eines „schlechten“ Lagerzementes (Probe 45/11)

6. Versuche zur Erhöhung der Normdruckfestigkeit von Lagerzementen

6.1. Festigkeitssteigerung durch Zusätze

Die unbefriedigenden Ergebnisse der Festigkeitsprüfung bei einer großen Anzahl von Proben führten zu Versuchen, durch chemisch oder physikalisch wirksame Zusätze zum Zementmörtel die Festigkeitsentwicklung zu fördern. Dazu wurde ein 15 Jahre alter Lagerzement mit relativ hoher Qualitätseinbuße, Probe 19-S-3, ausgewählt. Von dieser Probe stand ein 50 kg-Sack zur Verfügung (s.a. 5.4.). Die Festigkeitsuntersuchungen wurden nach DIN 1164, Blatt 7 durchgeführt.

Zunächst wurde zum Vergleich mit den Festigkeitsprüfungen an den Proben 1 bis 44 eine Probe entnommen und unbehandelt zu Mörtelprismen verarbeitet (Nullprobe I). Der übrige Zement wurde in einem 50 l-Zwangsmischer homogenisiert und in einen luftdicht verschließbaren Behälter gefüllt. Für die Nullprobe II sowie die Versuchsserie IIa bis

IIe wurden die Zementproben jeweils auf dem Prüfsieb 1,0 DIN 4188 abgeseibt. Die Versuchsserie III wurde etwa ein Jahr später mit dem Zement aus dem verschlossenen Behälter durchgeführt.

Bei „schlechten“ Lagerzementen war festgestellt worden, daß Calciumsulfat-Anhydrit und -Halbhydrat in Dihydrat umgewandelt worden war. Durch zweistündiges Erhitzen auf 150°C sollte eine zumindest partielle Entwässerung des Gipses erreicht werden (Versuch II a). In einer Arbeit von *Locher* (60) findet sich der Hinweis auf die Syngenitbildung aus Kaliumsulfat und Gips; der dafür verbrauchte Gips sollte durch Zusatz von Halbhydrat zum Zement ersetzt werden (Versuch II b).

Djavarov (61) versetzte Zementpasten und -mörtel mit Oxalsäure $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$ und fand erhebliche Festigkeitssteigerungen, die er auf die Bildung von Calciumoxalat zurückführt, das schwerer löslich ist als Calciumhydroxid. Im Versuch II c wurden in Anlehnung an die Literaturangaben 2%

Oxalsäure, bezogen auf das Zementgewicht, im Anmachwasser gelöst verwendet.

Simeonow und Djabarov (62) beschrieben die Festigkeitssteigerung vor allem bei „längere Zeit abgelagertem“ Zement durch zusätzliche Ettringitbildung, die durch Zugabe von Aluminiumsulfat und Calciumchlorid erreicht wird. Den Angaben der Autoren entsprechend wurden jeweils 0,7 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und CaCl_2 , bezogen auf das Zementgewicht, getrennt in Teilen des Anmachwassers gelöst (Versuch II d). Die getrennte Lösung ist erforderlich, um vorzeitige Ettringitbildung zu verhindern.

Schließlich zitiert Kühl (29) Untersuchungen an abgelagerten Zementen, die mit verdünnter, etwa 4 %-iger Salzsäure HCl angemacht wurden. Die Salzsäure sollte die „Carbonathüllen“ der Zementkörner beseitigen und damit den Hydrationsverlauf wie beim frischen Zement ermöglichen, ferner komme der positive Einfluß des sich bildenden Calciumchlorids auf die Frühfestigkeit hinzu. Der Versuch II e wurde nach diesen Angaben durchgeführt.

In den elektronenoptischen Untersuchungen hatte sich gezeigt, daß die Partikel eines stärker anhydratisierten Lagerzementes zusammenballen. Es ist vorstellbar, daß durch Zugabe oberflächenaktiver Stoffe, wie sie auch als Mahlhilfen bei der Zementmahlung verwendet werden, beim Anmachen die agglomerierten Teilchen getrennt werden und damit die Oberfläche gleichmäßig von Wasser umgeben wird. Zu den üblichen Mahlhilfen zählt Triäthanolamin $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, dessen Wirkung auf Erstarren und Erhärten frischer Zemente u.a. Lieber und Richartz (63) beschrieben haben. Als Vorversuch wurden verschiedene Zusatzmengen Triäthanolamin (TÄA) von 0,05 % bis 0,5 %, bezogen auf das Zementgewicht, in Zementpasten mit einem W/Z von 0,40 kalorimetrisch untersucht. In Bild 34 sind die Kurven der Nullprobe sowie der beiden extremen Zusatzmengen dargestellt. Während die Nullprobe einen geringen, aber stetigen Temperaturanstieg im Anfangsbereich zeigt, verläuft die Temperaturerhöhung der Probe mit 0,05 % Zusatz zunächst langsamer, um dann bei der C_3S -Reaktion steil anzusteigen wie bei einem frischen Zement. Die Probe mit 0,5 % Zusatz zeigt

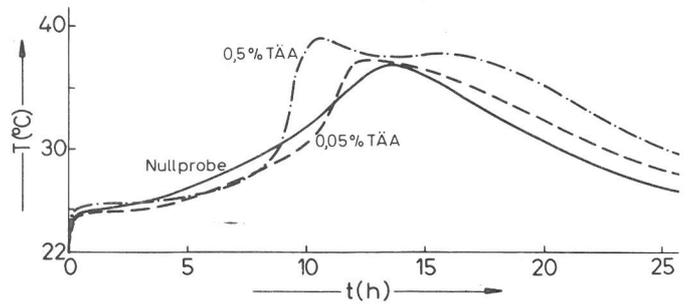


Bild 34 Temperaturverlauf in Zementpasten ($W/Z = 0,4$) eines Lagerzementes, unter Zusatz von Triäthanolamin (TÄA), während der Hydratation

etwa 6 h nach der Hauptreaktion eine weitere stark exotherme Reaktion, die bei Zusatzmengen bis zu 0,2 % noch nicht zu beobachten war. Mit TÄA-Zusätzen wurden die Festigkeitsuntersuchungen III a und III b im Vergleich zur Nullserie III durchgeführt. Tabelle 26 enthält die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen.

Die homogenisierte und abgesiebte Nullprobe II erbrachte bei den Druckfestigkeiten nur geringfügig veränderte Werte gegenüber der Nullprobe I. Die Trocknung bei 150°C blieb ohne Einfluß auf die Festigkeitsentwicklung. Der Zusatz von 3 % Gips als Halbhydrat ergab eine starke Minderung der Frühfestigkeit, die nach 28 d jedoch annähernd wieder ausgeglichen war. Der Einfluß des Oxalsäure-Zusatzes war zunächst unwesentlich und nach 28 d eher negativ.

Die zusätzliche Ettringitbildung durch Zugabe von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und CaCl_2 sowie die Verwendung von verdünnter Salzsäure steigerten die Frühfestigkeit erheblich. Auch die 28 d-Festigkeit wurde noch positiv beeinflusst. Der Zusatz von TÄA erhöhte die Biegezugfestigkeit nach 2 d um zwei Drittel und die Druckfestigkeit um nahezu die Hälfte. Nach 7 d war ebenfalls ein stark positiver Einfluß auf die Festigkeiten zu beobachten, der nach 28 d jedoch zurückging. Nur die Probe III a mit 0,05 % TÄA zeigte noch eine erhöhte 28 d-Druckfestigkeit.

Versuch Nr.	Nachbehandlung bzw. Zusätze	σ_{bB} (kp/cm ²) nach			σ_D (kp/cm ²) nach			Literatur
		2 d	7 d	28 d	2 d	7 d	28 d	
I	Nullprobe I	22	—	74	84	—	329	—
II	Nullprobe II (homogen., abgesiebt)	21	—	74	78	—	352	—
II a	bei 150°C getrocknet	20	—	69	74	—	352	—
II b	3 % ¹⁾ $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	14	—	69	59	—	347	(60)
II c	2 % ¹⁾ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	21	—	66	75	—	300	(61)
II d	je 0,7 g ¹⁾ CaCl_2 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	26	—	64	127	—	395	(62)
II e	Anmachwasser als HCl (4 %ig)	28	—	76	116	—	368	(29)
III	Nullprobe III	18	40	72	67	172	339	—
III a	0,05 % ¹⁾ TÄA	30	50	70	98	207	385	(63)
III b	0,5 % ¹⁾ TÄA	30	55	69	93	223	340	(63)

Tabelle 26 Änderung der Biegezugfestigkeiten σ_{bB} und Druckfestigkeiten σ_D von Lagerzement durch Zusätze bzw. Nachbehandlung

1) Prozent bezogen auf das Zementgewicht der Einwaage

Die Versuche geben Hinweise darauf, daß es durch Zugabe bestimmter Chemikalien zum Anmachwasser möglich ist, die Festigkeitsentwicklung von Lagerzementen vor allem in den ersten Tagen positiv zu beeinflussen. Die Verwendung chloridhaltiger Zusätze ist allerdings im Hinblick auf den Stahlbeton problematisch. Die Zugabe oberflächenaktiver Stoffe in solchen Mengen, wie sie auch als Mahlhilfsmittel in handelsüblichen Zementen enthalten sind, erscheint geeignet, die Festigkeiten von anhydratisierten Lagerzementen zu steigern. Im Einzelfalle müßten jedoch entsprechende Eignungsprüfungen mit dem jeweils zu verwendeten Zement durchgeführt werden.

6.2. Festigkeitssteigerung durch Nachmahlen

Die Untersuchungen an den Lagerzementen hatten gezeigt, daß die zum Teil unzureichende Festigkeitsentwicklung auf partielle Hydratation an der Oberfläche der Zementpartikel und zu geringe Hydratationsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Letztere hängt von der reaktionsfähigen Oberfläche ab.

An 28 Zementproben, deren Druckfestigkeiten nach 2 d unter 100 kp/cm^2 lagen, sollte versucht werden, durch Erhöhung der Oberfläche höhere Festigkeitswerte zu erzielen. Dazu wurden jeweils 100 g der Proben im 250 cm^3 -Mahlgefäß einer Scheibenschwingmühle 5 sec und 10 sec nachgemahlen. Von allen Proben wurde die spezifische Oberfläche nach Blaine bestimmt. Vier Proben wurden außerdem durch längeres Mahlen auf spezifische Oberflächen um $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ gebracht. Bild 35 zeigt die Kalorimeterkurven zweier Lagerzemente im unbehandelten Zustand sowie nach der Mahldauer von 5 bzw. 10 sec. Zur Verdeutlichung sind die Blaine-Werte der Proben den Kurven hinzugefügt.

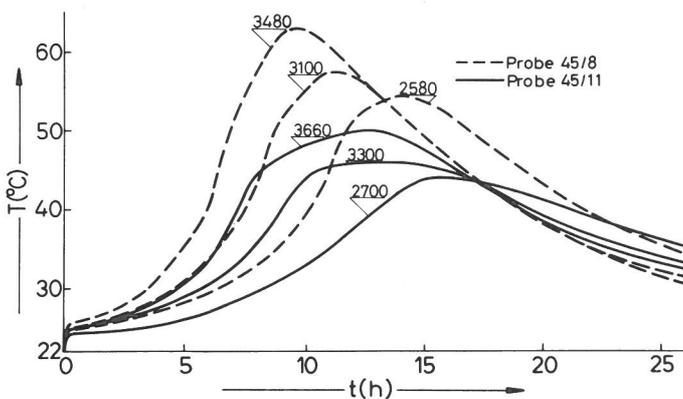


Bild 35
Temperaturverlauf in Zementpasten ($W/Z = 0,4$) während der Hydratation zweier Lagerzemente mit nachträglich vergrößerter spezifischer Oberfläche

Durch das Aufmahlen wird zunächst erreicht, daß die Hydratationsreaktionen, vor allem die Hauptreaktion des C_3S , in einem früheren Zeitraum erfolgen. Die freigesetzte Wärmemenge scheint aber nicht wesentlich anzusteigen. Längeres Aufmahlen (10 sec) bewirkt außer einer weiteren Beschleunigung der Hydratation auch eine Erhöhung der freier werdenden Wärmemenge. Man kann annehmen, daß beim Aufmahlen erst die Hydratationsprodukte von der Oberfläche der Zementpartikel entfernt werden, wobei die spezifische Oberfläche des Gemenges Zement – Hydrate insgesamt höher ist. Die von den Hydraten befreite Oberfläche steht der Hydratation zusätzlich zur Verfügung, die demzufolge schneller abläuft. Erst beim weiteren Aufmahlen werden die

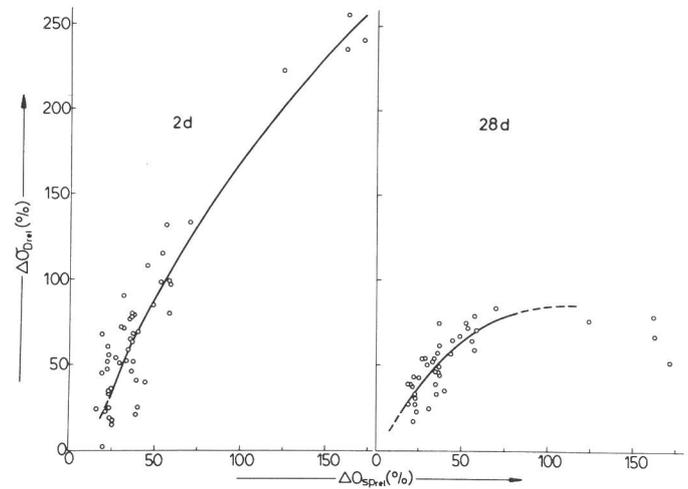


Bild 36
Steigerung der Biegezugfestigkeiten σ_{bB} in Abhängigkeit von der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche O_{sp} von Lagerzementen

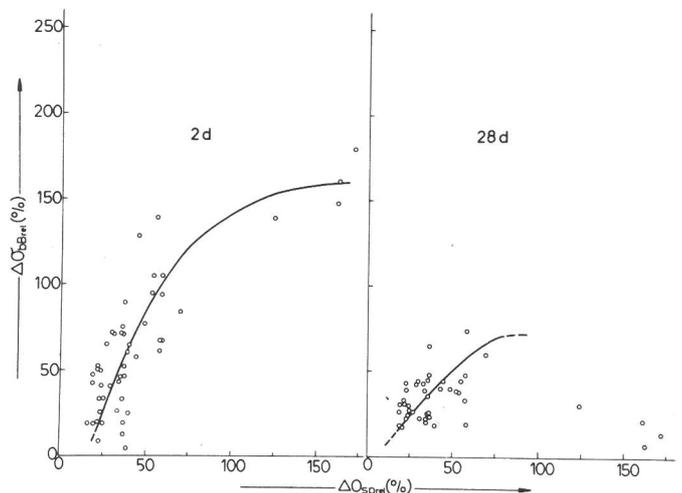


Bild 37
Steigerung der Druckfestigkeiten σ_D in Abhängigkeit von der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche O_{sp} von Lagerzementen

Zementpartikel zerkleinert. Frische, reaktionsfähige Oberfläche entsteht. Damit kann ein höherer Anteil des Zementes in dem hier erfaßten Zeitraum (25 h) hydratisieren.

Die Beschleunigung der Hydratation der Lagerzemente führt zu höheren Festigkeitswerten, wie Bild 36 und 37 zeigen. Hier wurde die prozentuale Steigerung der Biegezug- und Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der prozentualen Erhöhung der spezifischen Oberfläche, bezogen auf die jeweiligen Werte der unbehandelten Proben, aufgetragen. Die Abhängigkeiten sind vor allem bei der Frühfestigkeit deutlich. Aber auch nach 28 Tagen erreicht man durch Aufmahlen bis zu 80 % höhere Druckfestigkeiten. Eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche um mehr als 100 %, die an vier Proben durch entsprechend langes Aufmahlen erreicht wurde, bringt bei der Biegezugfestigkeit nach 2 d keinen nennenswerten Erfolg mehr und nach 28 d sogar einen starken Abfall der Steigerungsraten. Bei der Druckfestigkeit ist nach 2 d zwar noch eine erhebliche Festigkeitssteigerung festzustellen, doch nach 28 d werden auch hier geringere Steigerungsraten gefunden.

Aus den Untersuchungen kann gefolgert werden, daß ein Nachmahlen der Lagerzemente i.a. die Festigkeitsentwicklung fördert, wobei gewisse Grenzen gegeben sind. Nach den

Untersuchungen an den hier ausgewählten Proben scheint die günstigste Wirkung bei Erhöhungen der spezifischen Oberfläche um 30 bis 60 % zu erzielen zu sein; dabei wurden mittlere Festigkeitssteigerungen um bis zu 100 % (2 d) bzw. 70 % (28 d) erreicht.

7. Diskussion der Ergebnisse

Die seit Beginn der Sack-Einlagerungen durchgeführten Überwachungsprüfungen an den Zementen haben eine Minderung der Festigkeitsentwicklung im Laufe der Jahre gezeigt. Jedoch stimmen die hier ermittelten Werte nicht mit den Literaturangaben überein. Werden in der Literatur Festigkeits-einbußen von 2 ... 20 % je Lagerungsmonat genannt, so konnten hier Werte in der Größenordnung von 2 % je Lagerungsjahr gefunden werden. Allerdings wurden z.T. erhebliche Schwankungen der Festigkeitswerte von Zementen gleicher Sorte und gleichen Alters, vielfach sogar innerhalb desselben Lagers, festgestellt, wie die hohen Variationskoeffizienten in *Tabelle 11* zeigen.

Der Alterungsprozeß von Zementen beginnt bereits beim Austritt aus der Mahlanlage des Zementwerks durch erste Oberflächenreaktionen mit Feuchtigkeit und Kohlendioxid aus der Luft sowie durch Ausheilen von beim Mahlen entstandenen Gitterdefekten. Diese Reaktionen und darüber hinaus der mögliche Zerfall des Klinkerminerals β - C_2S und Festkörperreaktionen wie z.B. die Syngenitbildung können sich bei der Zwischenlagerung des Zementes im Silo, beim Absacken und bei der Sacklagerung je nach den äußeren Bedingungen und der Zusammensetzung des Zementes fortsetzen. In der Regel nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit ab, vor allem dann, wenn der Zement unter Luftabschluß lagert.

Papiersäcke mit beschichteter Zwischenlage schützen den Zement nur unvollkommen vor weiterem Luftzutritt, vor allem im Bereich der Einblasventile und Entlüftungslöcher. In einem Laborversuch (s. 5.2.) wurden Zementproben in Originalverpackung extrem ungünstigen Lagerungsbedingungen ausgesetzt. Bereits nach einigen Wochen war die Luftfeuchtigkeit innerhalb der Zementverpackung soweit angestiegen, daß deutliche Alterungserscheinungen des Zementes eintraten. Der Einfluß von Lagerungsbedingungen auf die Qualität des Zementes geht auch aus den Untersuchungen der Verteilung der Hydratwassergehalte in geschlossenen Zementsäcken hervor (s. 5.4.). Gleiche Zemente aus demselben Einlagerungsjahr in gleicher Verpackung und gleicher Stapelung zeigten, je nach Lagerraum, sehr unterschiedliche Mengen und Eindringtiefen gebundenen Wassers. Ferner sind die Eindringtiefe der Feuchtigkeit und der Reaktionsgrad von der Packungsdichte und der zur Verfügung stehenden Oberfläche der Zementteilchen abhängig.

Thermogravimetrische, röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen ergaben, daß auf der Oberfläche der Partikel von Lagerzementen Hydratationsprodukte mehr oder minder dicht aufgewachsen waren. Bei einer Verminderung der Calciumtrisilicat-Anteile (C_3S) konnten Calciumsilicathydrate (C-S-H) und erhöhte Calciumhydroxid-Gehalte nachgewiesen werden. Daneben wurden Umwandlungen von Anhydrit und Calciumsulfat-Halbhydrat zu -Dihydrat sowie Reaktionen mit Kaliumverbindungen zu Syngenit als weitere Ursachen von Qualitätseinbußen festgestellt. Mit Hilfe der Hydratationswärmemessung und Thermogravimetrie konnte deutlich gezeigt werden, daß die Hydratation der Lagerze-

mente um so langsamer verläuft, je ausgedehnter die o.g. Reaktionen bereits während der Lagerung stattgefunden hatten. Ferner kann unter Umständen der Syngenit dadurch zu erheblichen Erstarrungsstörungen führen, daß bei hinreichend hohem Wasserzusatz nach dem Anmachen zunächst Gips entsteht. Die Vorgänge bei der anfänglichen Hydratation sind entscheidend für die Festigkeitsentwicklung zumindest während der ersten Tage. Meist gleicht sich aber mit zunehmender Erhärtungszeit die Festigkeit mehr und mehr derjenigen frischer Zemente an.

Die qualitätsmindernden Reaktionen der Zemente während der Lagerung hängen zweifelsohne auch von der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung ab. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann vermutet werden, daß Zemente mit hohen Gehalten an Calciumtrisilicat lagerungsempfindlicher sind als solche mit höheren Calciumdisilicat-Anteilen, obwohl letztere meist eine größere spezifische Oberfläche aufweisen. Während das Trisilicat als instabiles Mineral leicht unter CaO-Abspaltung hydratisiert, „altert“ das langsam reagierende Disilicat weniger durch Hydratation als durch Umwandlung in eine nichthydraulische Modifikation, falls es ungenügend stabilisiert ist.

Für die Verwendung der Lagerzemente als Bindemittel in Mörtel und Beton ergeben sich aus den vorliegenden Untersuchungen gewisse Schlußfolgerungen. Zunächst weisen die Längsschnittbilder der Hydratwassergehalte in Zementsäcken auf die Notwendigkeit hin, den Zement gut zu durchmischen. Die Verarbeitung einzelner Säcke ähnlicher Qualität wie z.B. die des Lagers Nr. 19 sollte vermieden werden, obwohl in 4.3.1. gezeigt wurde, daß bei sorgfältiger Betonherstellung auch dann noch befriedigende Ergebnisse erreicht werden können. Die Qualitätsschwankungen innerhalb eines Lagers sprechen ebenfalls dafür, den Lagerzement vor der Verarbeitung in größeren Partien zu durchmischen.

Die durch partielle Hydratation hervorgerufenen Verklumpungen und Verkrustungen der Lagerzemente vor allem in den Randbereichen der Zementsäcke können zu Verarbeitungs- und Erhärtungsschäden führen. Mit Maßnahmen wie Nachmahlung oder Siebung kann hier Abhilfe geschaffen werden. Die lediglich durch „Lagerhärte“ entstandenen Klumpen zerreiben sich meist bei der Siebung oder bei der Mörtel- und Betonherstellung.

Die Nachmahlung bewirkt auch eine Verbesserung der Festigkeitsentwicklung, wie in 6.2. an zahlreichen „schlechten“ Proben nachgewiesen wurde. Ähnliche Wirkung kann mit geringen chemischen Zusätzen erzielt werden (s. 6.1.), wobei jedoch die Eignung im Einzelfall zu prüfen und die Dosierung bei der Betonherstellung genau einzuhalten ist.

Während die technologischen Probleme der Verarbeitung der Lagerzemente unter Beachtung der hier dargestellten teilweisen Qualitätsminderungen zu lösen sind, ergeben sich Schwierigkeiten, die bauaufsichtlich meist geforderte „Normgerechtigkeit“ der Zemente nachzuweisen. Aufgrund der Änderung der DIN 1164 im Jahre 1970 entspricht die Bezeichnung der Lagerzemente nicht mehr der Norm. Jedoch weisen, vorbehaltlich der Zuordnungsmöglichkeit zu einer der neuen Festigkeitsklassen, auch die Lagerzemente die in der Norm aufgeführten Eigenschaften auf. Etwa 75 % der hier untersuchten Proben erfüllten die Anforderungen der Festigkeitsklasse 350 F. Die Grenzwerte für die Mahlfinheit – spezifische Oberfläche (Blaine) von mindestens $2200 \text{ cm}^2/\text{g}$ und mindestens 97 Gew.-% Kornanteil $\leq 0,2 \text{ mm}$

– wurden sogar von keiner der Proben unterschritten. Die Bedingungen für das Erstarren – Beginn und Ende zwischen 1 h und 12 h nach dem Anmachen – sowie für die Raumbeständigkeit wurden ebenfalls eingehalten. Auch für Glühverluste und CO₂-Gehalte von mehr als 5 bzw. 2,5 Gew.-% wurden bei den untersuchten Proben keine Anzeichen gefunden. Das bedeutet, daß auch solche Zemente, die hinsichtlich ihrer Festigkeitsentwicklung im Vergleich zu heutigem PZ 350 F als unzureichend anzusehen sind, die übrigen in der Norm gestellten Anforderungen erfüllen. Dennoch sollten bei einer Verwendung der Lagerzemente in der Bauwirtschaft außer der Festigkeitsentwicklung möglichst auch die übrigen Eigenschaften überprüft werden.

8. Zusammenfassung

Zemente, die in Papiersäcken jahrelang gelagert werden, können gewisse Qualitätseinbußen wie z.B. Minderung der Festigkeitsentwicklung erleiden. Seit Anfang dieses Jahrhunderts werden immer wieder Untersuchungen zur Lagerfähigkeit von Zement angestellt, die jedoch in den meisten Fällen auf Lagerungszeiten von einigen Monaten begrenzt sind.

Die vorliegenden Untersuchungen zur Beurteilung von rund 150.000 t, i.e. 3 Mio. Sack, Zement aus 6 ... 15 Jahre alter Senatseinlagerung, verteilt auf 44 Lagerplätze, beschränken sich auf etwa 300 Einzelproben, da eine Probenahme nach statistischen Gesichtspunkten nicht möglich gewesen ist. Bestimmungen des Erstarrungs- und Erhärtungsverhaltens geben Aufschluß über den Zustand der Zemente zur Zeit der Probenahme. Die Biegezug- und Druckfestigkeitswerte der Proben werden angegeben und mit denen heutiger Zemente verglichen. Ferner werden Ergebnisse früherer Prüfungen an den Lagerzementen ausgewertet. Die Lagerzemente neigen z.T. stärker als frische Zemente zum „Bluten“, wodurch u.a. das Erstarrungsverhalten beeinflusst wird. Die Bestimmung von Korngrößenverteilung und spezifischer Oberfläche läßt die Zuordnung der Zemente zu bestimmten Typen zu, deren Eigenschaften dann jeweils untereinander zu vergleichen sind. Die Ursachen der Qualitätseinbußen von Lagerzementen werden durch chemische, röntgenographische, thermogravimetrische und kalorimetrische Untersuchungen ermittelt. Es wird gezeigt, daß partielle Oberflächenhydratation der Zementpartikel durch Eindringen feuchter Luft in die Papiersäcke sowie verstärkte Syngenitbildung zur zeitlichen Verschiebung oder zu Störungen des Erstarrens und Erhärtens führen. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird der Oberflächenzustand von Zementpartikeln veranschaulicht. Beurteilungskriterien können bei Kenntnis des Zementtyps u.a. aus der Hydrationswärmeentwicklung hergeleitet werden, deren Messung relativ geringen Versuchsaufwand erfordert. Hinsichtlich der Verwendung der Lagerzemente in der Bauwirtschaft werden Wege zur Verbesserung der Festigkeitsentwicklung durch chemische Zusätze oder Nachmahlung anhand von Beispielen aufgezeigt. In einer abschließenden Diskussion über die Untersuchungsergebnisse wird auch zu den Schwierigkeiten, die sich aus der Normung und den bauaufsichtlichen Vorschriften ergeben, Stellung genommen.

9. Literaturverzeichnis

- (1) DIN 1164. Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement. Ausg. Juni 1970. Blatt 1-8.
- (2) Wischers, G.: Bautechnische Eigenschaften des Zements. In: Zement-Taschenbuch 1974/75, Wiesbaden 1974.
- (3) Kravcenco, I.V., Tarnaruckij, G.M.; Judovic, B.E.; Zablockij, E.Z.; Dymcuk, A.P.: Erfahrungen bei der Produktion und Anwendung von hochfestem Portlandzement mit verbesserter Lagerfähigkeit (Orig. russ.). Zement (russ.) 38 (1972) Nr. 4, 7-8. Ref. in: Zement-Kalk-Gips-Schrifttumskartei IX/1972
- (4) Keil, F.: Zement und Zementindustrie. In: Zement-Taschenbuch 1964/65. Wiesbaden 1963
- (5) Gary, M.; Burchartz, H.: Prüfung von Eisenportlandzement im Vergleich zu Portlandzement. Mitt. Königl. Materialprüfungsamt 27 (1909) 338-372.
- (6) Burchartz, H.: Versuche mit Hochofenzement. Mitt. Materialprüfungsamt 38 (1920) 163-182
- (7) Grün, R.: Die Ablagerung von Zement. Tonind.-Z. 49 (1925) 6-7 u. 473-480.
- (8) Grün, R.; Manecke, H.: Der Einfluß der Lagerung auf die Eigenschaften von Normzementen. Zentralbl. Bauverwaltung 50 (1930) 485-491.
- (9) Friedrich, A.: Verknollte Zemente. Zement 33 (1944) 58-59.
- (10) Fitzpatrick, F.L.; Serkin, W.: Storage of Portland cement in 5-ply paper bags. J. Amer. Concr. Inst. 21 (1949) 298-300.
- (11) Matouschek, F.: Lagerung von Zement unter verschiedenen Bedingungen. Zement-Kalk-Gips 16 (1963) 483-485
- (12) Venuat, M.: Propriétés des ciments chauds, refroidis ou éventés. Rev. Matér. Constr. 1965, Nr. 597, 283-297
- (13) Hentschel, G.: Das Umschlagen von Portlandzement. Tonind.-Z. 36 (1912) 557-558.
- (14) Grimm, R.: Über das Umschlagen von Portland-Zement. Prot. Verh. Ver. Dt. Portlandzement-Fabrikanten 1926, 197-214
- (15) Roller, P.S.: The setting of Portland cement. Ind. Eng. Chem. 26 (1934) 1077-1083
- (16) Matouschek, F.: Die Lagerung des Zementklinkers im Freien. Zement-Kalk-Gips 18 (1965) 175-178.
- (17) Matouschek, F.: Langzeit-Versuche mit im Freien gelagertem Portlandzementklinker, Zement-Kalk-Gips 22 (1969) 222-224.
- (18) Schrader, R., Schumann, H.: Über die Veränderung von Zement und seiner Einzelphasen durch mechanische Aktivierung und Lagerung. Silikattechn. 22 (1971) 344-348
- (19) Schlünz, F.K.: Hydrophobe Zemente. Silikattechn. 10 (1959) 556-559
- (20) Lauer, O.: Meßverfahren und Geräte für die Teilchengrößenbestimmung feindisperser Stoffe. 104 Sprechs. (1971) 985-994.
- (21) Standard method of test for bleeding of cement pastes. ASTM C 243-65 (1970).
- (22) Valore, R.C.; Bowling, J.E.; Blaine, R.L.: The direct and continuous measurement of bleeding in Portland cement-water mixtures. Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 49 (1949) 891-908

- (23) Wesche, K.; Vom Berg, W.: Rheologische Eigenschaften von Zementleim und Frischbeton. *beton* 1 (1973) 21-27.
- (24) Walz, K.: Herstellung von Beton nach DIN 1045. Düsseldorf 1971.
- (25) Walz, K.; Wischers, G.: Zum Entwurf der Neufassung der Zementnorm DIN 1164. In: *Betontechnische Berichte* 1968. Düsseldorf 1969.
- (26) Meyer, A.: Anwendung statistischer Methoden beim Auswerten von Zement-Festigkeitsprüfungen. *Tonind.-Z.* 88 (1964) 389-396.
- (27) Mironov, S.A.; Larinova, Z.M.; Grasin, V.R.: Abhängigkeit der Struktur und Festigkeit des Zementsteins von der mineralogischen Zusammensetzung des Bindemittels (Orig. russ.). *Zement (russ.)* 40 (1974) Nr. 4, 18-20. Ref. in: *Zement-Kalk-Gips-Schrifttumskartei IX/1974*.
- (28) Richartz, W.: Einfluß der Lagerung auf die Eigenschaften des Zements. *Zement-Kalk-Gips* 26 (1973) 67-74.
- (29) Kühl, H.: *Zement-Chemie*. Bd. II. 3. Aufl. Berlin 1958
- (30) Luginina, J.G.; Luginin, A.H.; Poljakov, G.P.: Die Ursachen des schnellen Erstarrens von alkalireichen Zementen (Orig. russ.). *Zement (russ.)* 37 (1971) Nr. 10, 17-18, Ref. in: *Zement-Kalk-Gips-Schrifttumskartei II/1972*.
- (31) Kryzhanovskaja, I.A.; Mirak'jan, V.M.; Sokotova, B.G.: Der Einfluß von Alkali auf die Zementeigenschaften (Orig. russ.). *Zement (russ.)* 35 (1969) Nr. 4, 10-11: Ref. in: *Zement-Kalk-Gips-Schrifttumskartei VIII/1970*.
- (32) Kawada, N.; Nemoto, A.: Calciumsilikate im frühen Verlauf der Hydratation. *Zement-Kalk-Gips* 20 (1967) 65-71.
- (33) Fujii, K.; Kondo, W.; Watanabe, T.: Über die Hydratation von Portlandzement sofort nach dem Anmachen. *Zement-Kalk-Gips* 23 (1970) 72-79.
- (34) Garmute, A.; Chromy, S.: Dehydratace vapnatych hydrosilikatu. *Silikáty (tschech.)* 17 (1973) 317-324.
- (35) Mehta, P.K.: Stability of ettringite on heating. *J. Amer. Ceram. Soc.* 55 (1972) 55-56.
- (36) Buhlert, R.; Kuzel, H.-J.: Über den Einbau von Cr^{3+} und Fe^{3+} in Ettringit. *Zement-Kalk-Gips* 24 (1971) 83-85.
- (37) Young, J.F.: Influence of tricalcium aluminate on the hydration of calcium silicates. *J. Amer. Ceram. Soc.* 52 (1969) 44-46.
- (38) Ramachandran, V.S.: *Applications of differential thermal analysis in cement chemistry*. New York 1969.
- (39) Lea, F.M.: *The chemistry of cement and concrete*. 3. Aufl. London 1970.
- (40) Van Bemst, A.: Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates de calcium purs. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 64 (1955) 333-351.
- (41) Matouschek, F.: Beitrag zur Erklärung der Knollenbildung im Zement. *Zement-Kalk-Gips* 25 (1972) 395-396.
- (42) Glauser, A.: Ein indirekter Nachweis von K_2SO_4 in Portlandzement-Klinkern. *Zement-Kalk-Gips* 19 (1966) 86-87.
- (43) Fujii, K.; Kondo, W.; Masimo, N.: Presence of syngenite in commercial Portland cement. *J. Ceram. Assoc. Japan* 76 (1968) 50-55.
- (44) Alsted Nielsen, H.C.: Falsches Erstarren von Portlandzement und Klumpenbildungen im Silo. *Zement-Kalk-Gips* 26 (1973) 380-384.
- (45) Sprung, S.: Einfluß der Mühlenatmosphäre auf das Erstarren und die Festigkeit von Zement. *Zement-Kalk-Gips* 27 (1974) 259-267.
- (46) De Tournadre, M.: Effets thermiques liés à l'hydratation des aluminates de calcium. *Rev. Mater. Constr.* 1965, Nr. 601, 432-444.
- (47) Tenoutasse, N.; De Donder, A.: La cinétique et le mécanisme de l'hydratation du silicate tricalcique. *Silicates Ind.* 35 (1970) 301-307.
- (48) Forrester, J.M.: Conduction calorimeter for the study of cement hydration. *Cem. Technol.* 6 (1970) 95-100.
- (49) Smith, M.A.; Matthews, J.D.: Conduction calorimetric studies of the effect of sulphate on the hydration reactions of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 4 (1974) 45-55.
- (50) Maycock, J.N.; Skalny, J.; Kalyoncu, R.: Crystal defects and hydration. 1. Influence of lattice defects. *Cem. Concr. Res.* 4 (1974) 835-847.
- (51) Gronau, J.: Eine neue Methode zur Bestimmung des Hydratationsgrades von Portlandzementstein. *Silikat-techn.* 18 (1967) 143-146.
- (52) Fujii, K.; Kondo, W.: Kinetics of the hydration of tricalcium silicate. *J. Amer. Ceram. Soc.* 57 (1974) 492-497.
- (53) Krogbeumker, G.: Beitrag zur Beurteilung des Zementsteingefüges in Abhängigkeit von der Mahlfeinheit, dem Wasserzementwert und der Hydratationstemperatur. Diss. TH Aachen 1971
- (54) Locher, F.W.; Wuhler, J.; Schweden, K.: Einfluß der Mahlfeinheit und der Kornverteilung auf die Eigenschaften von Portland- und Hüttenzementen sowie von hydraulischen Kalken. *Tonind.-Z.* 90 (1966) 547-554.
- (55) Chatterji, S.; Jeffery, J.W.: Studies of early stages of paste hydration of cement compounds, I. *J. Amer. Ceram. Soc.* 45 (1962) 536-543.
- (56) Ludwig, U.: Über das Erstarren und Erhärten von Zementen. *Tonind.-Z.* 96 (1972) 85-92.
- (57) Ciach, T.D.; Gillott, J.E.; Swenson, E.G.; Sereda, P.J.: Microstructure of hydrated Portland cement pastes. *Nature* 227 (1970) 1045-1046.
- (58) Richartz, W.; Locher, F.W.: Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung; von Calciumsilicathydraten und zum Gefüge des Zementsteins, *Zement-Kalk-Gips* 18 (1965) 449-459.
- (59) Skalny, J.; Maycock, J.M.: Scanning electron microscopy of industrial cement clinkers. *J. Amer. Ceram. Soc.* 57 (1974) 253-256.
- (60) Locher, F.W.: Erstarren und Anfangsfestigkeit von Zement. *Zement-Kalk-Gips* 26 (1973) 53-62.
- (61) Djabarov, N.B.: Oxalsäure als Zementzusatz. *Zement-Kalk-Gips* 23 (1970) 88-90.
- (62) Simeonov, J.; Djabarov, N.: Festigkeitssteigerung von Zement durch zusätzliche Ettringitbildung. *Zement-Kalk-Gips* 26 (1973) 194-199.
- (63) Lieber, W.; Richartz, W.: Einfluß von Triäthanolamin, Zucker und Borsäure auf das Erstarren und Erhärten von Zementen. *Zement-Kalk-Gips* 25 (1972) 403-409.

Bisher erschienene Forschungsberichte der BAM

Nr. 1/September 1968

Forschung und Entwicklung in der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Rechenschaftsbericht für den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft

Nr. 2/Juli 1970 (vergriffen)

Zum Problem des Feuchtigkeitsschutzes von Dehnungsmeßstreifen und Halbleitergebern
von Dr.-Ing. Götz Andreae

Nr. 3/September 1970 (vergriffen)

Über das mechanische Verhalten von Aluminium-Stahl-Freileitungsseilen als Beispiel für Verbundbauteile
von Dr.-Ing. Josef Ziebs

Nr. 4/Dezember 1970 (vergriffen)

Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit — Grundlagen und Vergütungsverfahren
von Dr. rer. nat. Arno Burmester

Nr. 5/März 1971

Die Bedeutung der Netzstellenart und der Netzwerkkettendichte für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften und des Abbaus von elastomeren Netzwerken
von Dr. rer. nat. Norbert Steiner

Nr. 6/April 1971

Zur Problematik der Prüfung und Beurteilung des Luftschallschutzes von Bauelementen bei unterschiedlichen Einbaubedingungen
von Prof. Dr.-Ing. Paul Schneider

Nr. 7/Juli 1971

Chromatographie und chemische Konstitution — Untersuchungen über den Einfluß der Struktur organischer Verbindungen auf das Verhalten bei der Dünnschicht-Chromatographie
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Petrowitz

Nr. 8/November 1971

Zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Baustählen bei Wechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Helmut Veith

Nr. 9/November 1971

Untersuchung über die sichernde Wirkung poröser Massen in Acetylenflaschen
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Möller

Nr. 10/Januar 1972

Untersuchungen über die Korngrößenbestimmung mit Ultraschall zur Entwicklung einer für die Praxis geeigneten zerstörungsfreien Meßmethode
von Dr.-Ing. Dietmar Aurich und Prof. Dr. phil. Erich Martin

Nr. 11/Februar 1972

Beitrag zur Kenntnis der Schnittriefenbildung und Schnittgütwerte beim Brennschneiden
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Krause

Nr. 12/Mai 1972

Über Veränderungen von Nylon-6-Fasern beim Texturieren
von Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Hubert Feuerberg

Nr. 13/Juni 1972

Festkörpergleitreibung und Verschleiß von Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium und Aluminium in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zwischen 760 und $2 \cdot 10^{-7}$ Torr
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig (Berichter), Prof. Dr.-Ing. Kurt Kirschke, Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig und Dipl.-Phys. Harald Tischer

Nr. 14/Juli 1972

Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz
von Eberhard Fischer

Nr. 15/August 1972

Studie und Probleme der chemischen Edelmetall-Analyse
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Heinz Pohl

Nr. 16/August 1972

Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102, Blatt 2, im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadensfeuer
von Dr.-Ing. Erwin Knublauch

Nr. 17/August 1972

Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen, Photonen und geladenen Teilchen
von Dr.-Ing. Peter Reimers

Nr. 18/Januar 1973

Das Sprödbruchverhalten des Baustahles R St 37-2 N in geschweißten Konstruktionen, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches
von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 19/Januar 1973

Die Bestimmung von Grenzflächentemperaturen bei tribologischen Vorgängen
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. K. Kaffanke und Dr.-Ing. H. Czichos

Nr. 20/April 1973

Brandrisiko elektrischer Leitungen und Installationen in Wänden
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 21/Juli 1973

Die kontinuumsmechanische Erfassung des zeitlichen Ablaufs der elastisch-plastischen Dehnungen bei der Zerrüttung
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. D. Klaffke und Dr.-Ing. W. Maennig

Nr. 22/Juli 1973

Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bemessung der Brandschutzbekleidung von Stahlstützen
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi und Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 23/November 1973

Reichs- und preußische Landesanstalten in Berlin

Ihre Entstehung und Entwicklung als außeruniversitäre Forschungsanstalten und Beratungsorgane der politischen Instanzen
von Prof. Dr. rer. nat. habil. Walter Ruske

Nr. 24/November 1973

Das Brandverhalten von Holzstützen unter Druckbeanspruchung

von Dipl.-Ing. J. Stanke, Ing. grad. E. Klement und Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 25/Dezember 1973

Über das Brandgeschehen vor der Fassade eines brennenden Gebäudes unter besonderer Berücksichtigung der Feuerbeanspruchung von Außenstützen

von Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 26/August 1974

Der Elektronen-Linearbeschleuniger der BAM — Eigenschaften und erste Anwendungen —

von Dipl.-Ing. P. Jost, Dr.-Ing. P. Reimers und Dr.-Ing. P. Weise

Nr. 27/August 1974

Untersuchungen zum Schallfeld von Winkelprüfköpfen für die Materialprüfung mit Ultraschall

von Dr.-Ing. Hermann Wüstenberg

Nr. 28/August 1974

Zum Ablauf von Gasexplosionen in mit Rohrleitungen verbundenen Behältern

von Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Heinrich

Nr. 29/August 1974

Theorie der dissipativen Luftschalldämmung bei einem idealisotropen porösen Material mit starrem Skelett für senkrechten, schrägen und allseitigen Schalleinfall

von Prof. Dr.-Ing. P. Schneider

Nr. 30/September 1974 (vergriffen)

The Application of Systems Thinking and Systems Analysis to Tribology

von Dr. Horst Czichos und Dr. Geert Salomon

Nr. 31/August 1975

Untersuchungen zur Klärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe bei Wechseldehnungsbeanspruchung

von Dr.-Ing. Gerhard Fuhrmann

Nr. 32/September 1975

Ein thermo-elektrisches Netzwerkverfahren zur Berechnung stationärer Temperatur- und Wärmestromverteilungen mit Anwendungsbeispielen

von Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Bernhard Böttcher

Nr. 33/November 1975

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Baustoffen mit Hilfe eines nichtstationären Meßverfahrens

von Dipl.-Ing. Armin Wagner, Dipl.-Phys. Gerhard Kieper und Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 34/Januar 1976 (vergriffen)

Untersuchungen zur Vergütung von Holzwerkstoffen

von Dipl.-Forsting. Dr. rer. sylv. Hans-Joachim Deppe

Nr. 35/Januar 1976

Der Widerstand von Platten, die als Beplankungsmaterial leichter Wände verwendet werden, gegenüber dem Aufprall harter Körper — Vorschlag für ein Prüfverfahren —

von Dipl.-Ing. Ernst Limberger

Nr. 36/Januar 1976 (vergriffen)

Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles

von Dipl.-Ing. Jürgen Hundt

Nr. 37/Februar 1976

Die stoßartige Beanspruchung leichter, nichttragender Bauteile durch einen mit der Schulter gegenprallenden Menschen — Vorschlag für ein Prüfverfahren —

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 38/Juni 1976

Verschleißuntersuchungen an gas-, bad- und ionisiertem Stahl 42 CrMo 4

von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig

Nr. 39/Juni 1976

Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten (mit nicht-Newtonschem Fließverhalten) insbesondere bei höherer Scherbeanspruchung

von Prof. Dr.-Ing. K. Kirschke und Dipl.-Phys. G. Kempf

Nr. 40/Juni 1976

Zum Untergrundabzug bei energiedispersiven Spektren nach verschiedenen Verfahren

von Dr. rer. nat. H. Hantsche

Nr. 41/Okttober 1976

Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten

von Dr. rer. nat. Bernhard Böttcher

Nr. 42/Okttober 1976

Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft

von Dr.-Ing. Siegmund Dietlen

Nr. 43/Okttober 1976

Das Spröbruchverhalten geschweißter Bauteile aus Stahl mit zäh-sprödem Übergang im Bruchverhalten, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 44/November 1976

Berechnung von räumlichen, linear elastischen Systemen, die aus finiten Stab- und Balkenelementen zusammengesetzt sind, unter Verwendung des Programms „Stab-Werk“

von Dipl.-Ing. W. Matthees

Nr. 45/Dezember 1976

Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten

von Dr.-Ing. W. Paatsch

Nr. 46/Mai 1977 (vergriffen)

Versuchsergebnisse zur Festigkeit und Verformung von Beton bei mehraxialer Druckbeanspruchung

Results of Test Concerning Strength and Strain of Concrete Subjected to Multiaxial Compressive Stresses

von Dipl.-Ing. Gerald Schickert und Dipl.-Ing. Helmut Winkler

Nr. 47/Juni 1977

Bautechnische Einflüsse auf die Tragfähigkeit von Kunststoffdübeln für Fassadenbekleidungen

von Dr.-Ing. Arno Plank

Nr. 48/Okttober 1977

Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last, angewendet auf die Fundamente einer geplanten Schnellbahn

von Dr.-Ing. U. Holzlöhner

Nr. 49/Dezember 1977

Untersuchungen zur Anwendung von Mikrowellen in der zerstörungsfreien Prüfung

von Dr.-Ing. Günther Wittig

Nr. 50/Juni 1978 (vergriffen)

Zur Meßtechnik für die Sicherheitsbeurteilung und -überwachung von Spannbeton-Reaktordruckbehältern

von Prof. Dipl.-Phys. Norbert Czaika, Dipl.-Phys. Norbert Mayer, Dipl.-Ing. Claus Amberg, Dipl.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Götz Andreae und Dipl.-Ing. Winfried Markowski

Nr. 51/Juni 1978

Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen

von Dr. rer. nat. J. Sickfeld

Nr. 52/August 1978

Zum Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von Werkstoffen hoher Härte bei reiner Festkörperreibung

von Dr.-Ing. Aleksandar Tomov

Nr. 53/Okttober 1978

Bemessung und Optimierung beheizbarer Straßen- und Brückenbeläge

von Rolf Günter Rohrmann und Reinald Rudolphi

Nr. 54/Okttober 1978

Magnetisches Verhalten dünner Eisenschichten bei mechanischer Wechselbeanspruchung

von Dr.-Ing. Harro Sander

Nr. 55/November 1978

Beobachtung und Orientierungsbestimmung der Oberflächenkristallite polykristalliner 99,999 %-Al-Proben bei Biegewechselbeanspruchung

von Dr.-Ing. Dieter Klaffke

Nr. 56/Januar 1979

Stabilität von Sandwichbauteilen

von Dipl.-Ing. W. Brünner und Prof. Dr.-Ing. C. Langli

Nr. 57/März 1979

Untersuchungen an Prüfmitteln für die Magnetspulverprüfung

Investigations on Inspection-Media for Magnetic-Particle-Testing

von Dipl.-Ing. Meinhard Stadthaus

Nr. 58/März 1979

Ermittlung des Bauteilwiderstandes aus Versuchsergebnissen bei vereinbartem Sicherheitsniveau

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 59/Juli 1979

Ermittlung der Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken mit der Methode der Finiten Elemente unter besonderer

Berücksichtigung des Verbundes zwischen Beton und Stahl

von Dr.-Ing. Günther Plauk

Nr. 60/August 1979

Untersuchungen zur Erfassung der Kaltformbarkeit von Feinblechen beim Strecken

von Dr.-Ing. H. Spreckelmeyer, Dr.-Ing. R. Helms und Dr.-Ing. J. Ziebs

Nr. 61/Dezember 1979

Beschreibung von Problemen der höheren Farbmeterik mit Hilfe des Gegenfarbensystems

von Dr. Klaus Richter

Nr. 62/Dezember 1979

Geomagnetobiologisch bedingter Zusammenhang zwischen der Fraßaktivität von Termiten und der Zahl der Sterbefälle

von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gerisch und Prof. Dr. habil. Dr. h. c. Günther Becker

Nr. 63/Dezember 1979

Untersuchungen an Stopfbuchsen von Ventilen und Schiebern für Gase

von Dipl.-Ing. E. Behrend und Dipl.-Ing. J. Ludwig

Nr. 64/Februar 1980

Ermittlung der Schwingungserregung beim Betrieb schienengebundener Fahrzeuge in Tunneln sowie Untersuchung des Einflusses einzelner

Parameter auf die Ausbreitung von Erschütterungen im Tunnel und dessen Umgebung

von Dr.-Ing. Werner Rücker

Nr. 65/Februar 1980

Untersuchungen über den Einfluß des Spannungszustandes auf bruchmechanische Kennwerte

von Dr.-Ing. Peter Schmidt, Dr.-Ing. Dietmar Aurich, Dr.-Ing. Rolf Helms, Dr.-Ing. Helmut Veith und Dr.-Ing. Josef Ziebs

Nr. 66/Mai 1980

Auswirkung von Druckentlastungsvorgängen auf die Umgebung

von Dr. rer. nat. Martin Hattwig

Nr. 67/Mai 1980

Beitrag zur dynamischen Analyse von vorgespannten und vorbelasteten Feder-Masse-Systemen mit veränderlicher Gliederung unter stoßartiger Beanspruchung
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees

Nr. 68/Mai 1980

**Oberflächenmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Stereomeßtechnik.
Entwicklung eines volleuzentrischen Präzisions-Goniometers**
von Dr. rer. nat. Dieter Petersohn

Nr. 69/Juni 1980

Untersuchungen zur Integrität des Liners von Reaktorsicherheitshüllen (Containments) in Stahlbeton- und Spannbetonbauweise
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt und Dipl.-Ing. Peter Brandl

Nr. 70/August 1980 (vergriffen)

Schwellenwerte beim Betondruckversuch
von Dr.-Ing. Gerald Schickert

Nr. 71/August 1980

Untersuchungen über durch den Boden gekoppelte dynamische Wechselwirkungen benachbarter Kernkraftwerksbauten großer Masse unter seismischen Einwirkungen
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees und Dipl.-Ing. Götz Magiera

Nr. 72/September 1980

Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen am Beispiel von Stahl- und Holzstützen
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 73/November 1980

Vergleichende Untersuchungen zum Tragverhalten von Klemmkupplungen für Stahlrohrgerüste nach bestehenden deutschen Prüfvorschriften und geplanten europäischen bzw. internationalen Prüfnormen
von Dipl.-Ing. Peter Wegener

Nr. 74/November 1980

ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dipl.-Inform. Renate Müller

Nr. 75/November 1980

Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druck stehender Behälter und Behälterkombinationen
von Dir. u. Prof. Dr. Hans-Jürgen Heinrich

Nr. 76/November 1980

Deformationsverhalten von Rein- und Reinstaluminium sowie Cu 99,9 und St 37 bei Biegewechselbeanspruchung im Rasterelektronenmikroskop
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke und Prof. Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig

Nr. 77/April 1981

Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen
von Dipl.-Ing. Michael Gierloff und Dr.-Ing. Matthias Maultzsch