

Zementhärtung

Peter Bützer

**„Vollkommenheit entsteht
offensichtlich nicht dann, wenn
man nichts mehr hinzuzufügen hat,
sondern, wenn man nichts mehr
wegnehmen kann.“**

*Antoine de Saint-Exupéry,
französischer Dichter und Pilot*



Abbildung 1: Sunnibergbrücke von Christian Menn bei Klosters – solch elegante Strukturen sind undenkbar ohne Beton (Eröffnung 2005)

Inhalt

1	Einleitung/Theorie.....	2
1.1	Zement.....	2
1.2	Zusammensetzung.....	2
1.3	Datenbasis.....	3
2	Reaktionsgleichungen.....	3
2.1	Abbinden von Zement mit Wasser.....	3
2.2	Folgerungen.....	4
3	Simulation, Lösung.....	5
3.1	Simulationsdiagramm.....	5
3.2	Zeitdiagramm.....	5
3.3	Gleichungen.....	6
3.4	Vergleich der Messungen mit der Simulation.....	6
4	Interpretation.....	7

Zement und Beton prägen unsere Umwelt in einem ungeahnten Masse. Obwohl schon die Römer hydraulische Bindemittel verwendeten, gelang der Durchbruch dieses Baustoffs Beton erst im 19. Jahrhundert.

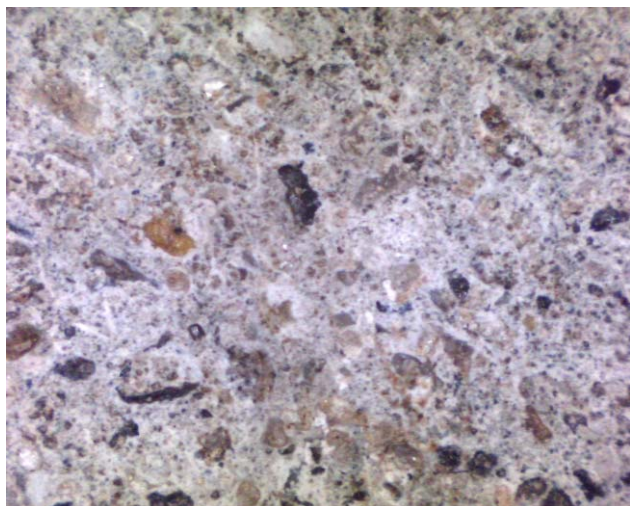


Abbildung 2: Betonoberfläche (Vergrößerung 50x)

1 Einleitung/Theorie

1.1 Zement

Zement wird aus **Kalk** ($CaCO_3$), **Mergel** (Gemenge von **Ton**, Sand Kalk oder Magnesiumcarbonat) und/oder Ton (Al_2O_3) (Aluminiumsilikate) gewonnen. (Silikat: SiO_2) – **Zement besteht aus natürlichen Materialien!!** (wie Ziegelsteine).

1.2 Zusammensetzung

- Calciumsilicate: Tricalciumsilikat: $3CaO \cdot SiO_2$; Dicalciumsilikat $2CaO \cdot SiO_2$;
- Calciumaluminat: Tricalciumaluminat: $3CaO \cdot Al_2O_3$
- Calciumaluminatferrite: Tetracalciumaluminatferrit: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
- wenig Gips
- ca. 26 % Wasser (auch im abgebundenen Zustand); es kann auch *unter Wasser* betoniert werden.
- Die *Mahlfeinheit* bestimmt die **Qualität des Zements!!** (Wärmefreisetzung?)

Zement kommt vom lateinischen "caementum" = Bruchstein.

Nach dem Brennen des fein gemahlten Gesteinspulvers bilden diese Grundstoffe ein **Vierstoffgemisch**, das mikroskopisch als Kristallgemisch erkannt werden kann:

- Calciumsilicate: **Tricalciumsilikat:**
 $3CaO \cdot SiO_2$; **Dicalciumsilikat** $2CaO \cdot SiO_2$
 $\rightarrow C_3S, C_2S$
- Calciumaluminat: **Tricalciumaluminat:**
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \rightarrow C_3A$
- Calciumaluminatferrite:
Tetracalciumaluminatferrit:
 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \rightarrow C_4AF$
- wenig Gips

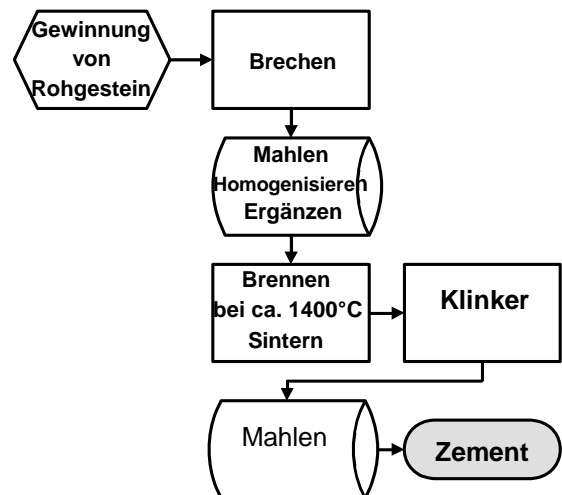


Abbildung 3: Prinzip der Zementherstellung

Tabelle 1: Zementbestandteile: $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$, Anteile in %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O/K ₂ O
63 - 68	19 - 23	4 - 7	1 - 4	1 - 3	0.5 - 3	0.5 - 1.5

Das Abbinden von Zement geschieht relativ langsam und ist temperaturabhängig. Beton ist ein Baumaterial aus Zement, Wasser und Kies/Sand.

1.3 Datenbasis

Aufgabenstellung

Man versuche die Messungen durch eine Simulation anzugleichen.

Durchführung

Man überlege sich, wie man einen so komplexen Vorgang messen und simulieren könnte.

Erhärtungszeit (Tage)	Druckfestigkeit (N/mm ²)
2	30
3	35
7	42
14	49
28	55

Beobachtungen/Messungen

Die Messungen wurden an Zement der Festigkeitsklasse 55 (entspr. 55 N/mm² nach 28 Tagen) vorgenommen¹.

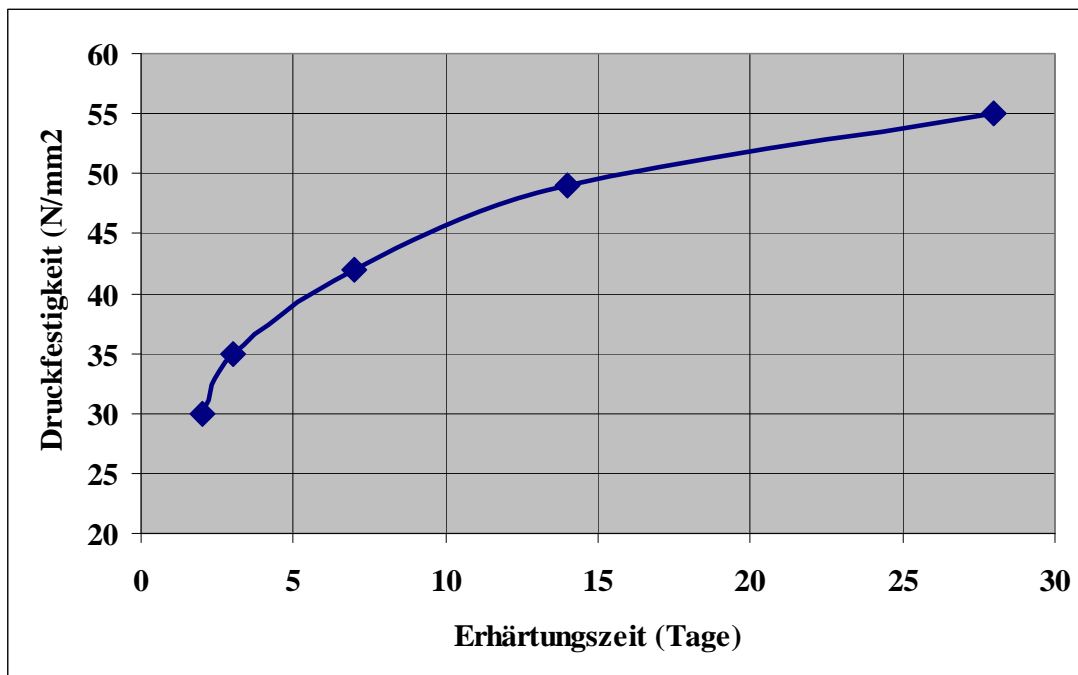


Tabelle 2: Zunahme der Druckfestigkeit beim Aushärten (Abbinden) von Zement

2 Reaktionsgleichungen

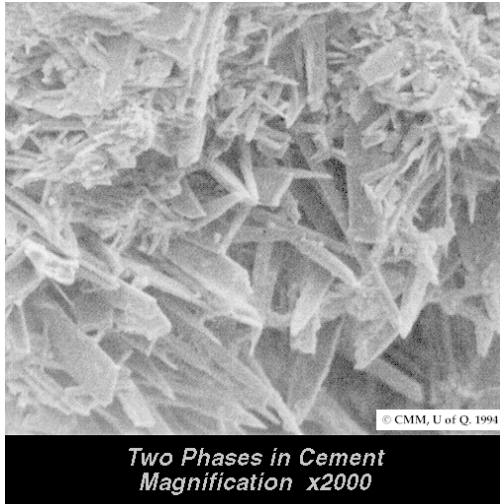
2.1 Abbinden von Zement mit Wasser

Zement trocknet also nicht, vielmehr bindet er ab, das heisst, der zunächst dünnflüssige Zementleim (Zement + Wasser) versteift, erstarrt und wird schliesslich fest, je nach Zeitpunkt und Ablauf der chemisch-mineralogischen Reaktion des Zements mit dem Wasser, der Hydratation. Zement ist ein hydraulisches Bindemittel, das erst durch Zugabe von Wasser erhärtet. Beton ist ein Konglomerat aus Zement, Zuschlagstoffen (Sand und Kies oder Splitt) und Wasser. Beton kann folgedessen auch unter Wasser aushärten!!

¹ Krenkler K., Chemie des Bauwesens, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1980, 167

Hydratation von Portlandzement²

- $2 [3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 [\text{CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}] + 3 \text{ Ca(OH)}_2$
- $2 [2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 [\text{CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}] + 1 \text{ Ca(OH)}_2$
- $3 [\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + \text{Ca(OH)}_2 + 13 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 [\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}]$
- $4 [\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3] + 4 \text{ Ca(OH)}_2 + 2n \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 [4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}]$
- $3 [\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + 3 \text{ CaSO}_4 + 32 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 [\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}]$ Ettringit = Trisulfat $\rightarrow 3 [\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}]$ Monosulfat

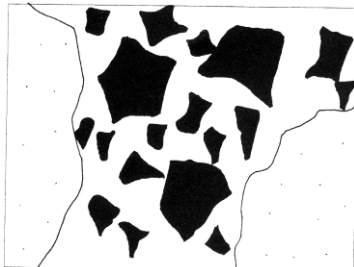


Beim Abbinden werden *Wasserstoffbrücken* zwischen Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 und SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 gebildet. Es bilden sich Kristalle, die sich verfilzen. SO_3 bildet mit Ca(OH)_2 zusammen Gips (CaSO_4) und Wasser. Ideal wäre ein Wasser/Zement-Wert (W/Z-Wert) von 0,4, dann wären alle Zementkörner von genügend Wasser umgeben. Auf dem Bau wird, wegen der besseren Verarbeitbarkeit, ein Wert von 0,6 bevorzugt. Der Sand oder das Kies ermöglichen diese Bindungen auch an der Oberfläche (mit SiO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 etc.). Diese Bindungen sind vorwiegend an den Kanten der Körner, sie lassen sich somit nur mehr schlecht verschieben - **Beton ist sehr druckfest**.

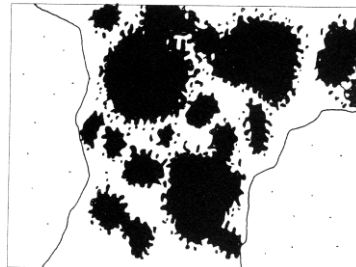
Wasserstoffbindungen sind aber relativ schwach - **Beton ist nicht zugfest**.

Zement benötigt zum Abbinden für die Wasserstoffbrücken max. 26% Wasser, er muss zum Aushärten also nicht trocknen. Im Gegenteil, im Sommer muss man dafür sorgen, dass die Feuchtigkeit zum Abbinden stets genügend hoch ist.

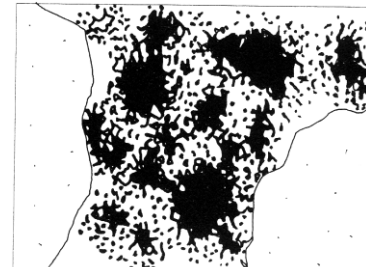
Tabelle 3: Die Phasen der chemischen Reaktion³



Die Zementteilchen zwischen den Zuschlagskörnern nach dem Mischen von Beton und Mörtel. Der Gipsanteil im Zement verzögert anfänglich die Reaktion.



Die Oberfläche der Zementkörner wird vom Wasser aufgeweicht. Es entstehen zuerst rasch, mit der Zeit immer langsamer anwachsende Gel-Schichten. Die ersten Hydrate bilden verbindende Brücken.



Die Gel-Massen schliessen an die Zuschlagskörner an. Nur noch Zementkornreste sind unhydratisiert. Der ursprünglich mit Wasser gefüllte Raum wird immer mehr mit Hydraten gefüllt.

2.2 Folgerungen

Es lassen sich im Wesentlichen zwei grundsätzlich verschiedene Prozesse erkennen:

1. Die Reaktion der Metalloxide mit Wasser zu Hydroxiden.
2. Das Wachsen der Gel-Schichten (Kristallbildung).

² Müller L., Portlandzement, Chemie in unserer Zeit, Nr.1, (1973) 19-25

³ Kohler, A. (1992). Baustoffkunde, Chur, Graubündnerischer Baumeisterverband

3 Simulation, Lösung

Die Simulation geht davon aus, dass:

1. Viele Reaktionen parallel laufen und daher in der Simulation zusammengefasst werden können.
2. Grosse Geschwindigkeitsunterschiede zwischen den raschen und den langsamen Reaktionen vorhanden sind und somit nur die langsamen simuliert werden müssen.
3. Das einfachste Modell solange das Beste ist, bis gute Begründungen eine Ausweitung verlangen.

3.1 Simulationsdiagramm⁴ (Typ 2)⁵

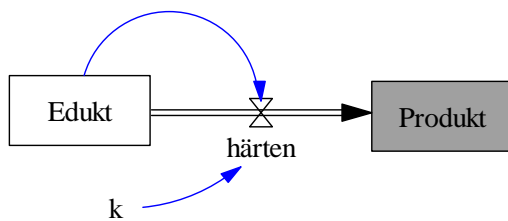


Abbildung 4: Simulationsdiagramm als Reaktion 1. Ordnung

3.2 Zeitdiagramm

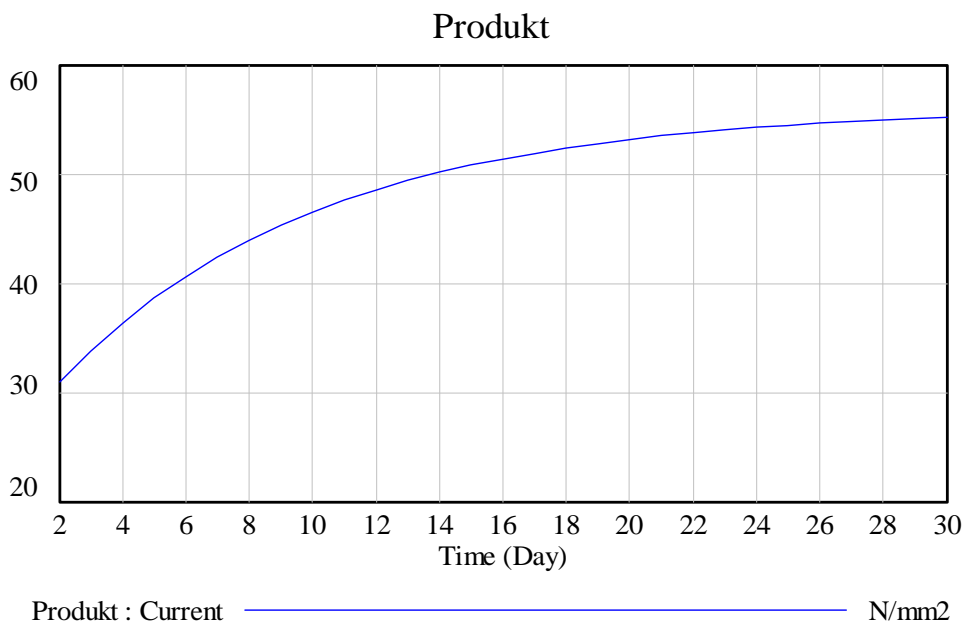


Abbildung 5: Zeitdiagramm der einfachen Simulation

⁴ Simulations-Software: Vensim® PLE, Ventana Systems, Inc., <http://www.vensim.com/>

⁵ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, 43ff

3.3 Gleichungen

- (1) Edukt= INTEG (-härten, 25)
Units: N/mm² [0,?]
Zement-Wasser-Gemisch
- (2) FINAL TIME = 30
Units: Day
The final time for the simulation.
- (3) härten= k*Edukt
Units: N/mm²/Day [0,?]
hydraulische Bindung, Reaktion mit Wasser, "Verfilzen" der Kristalle
- (4) INITIAL TIME = 2
Units: Day
The initial time for the simulation.
- (5) k= 0.12
Units: 1/Day [0.01,0.2]
Reaktions-Geschwindigkeitskonstante; temperaturabhängig
- (6) Produkt= INTEG (härten, 31)
Units: N/mm² [0,?]
gebundener Zement
- (7) SAVEPER = 1
Units: Day [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (8) TIME STEP = 0.1
Units: Day [0,?]
The time step for the simulation.

3.4 Vergleich der Messungen mit der Simulation

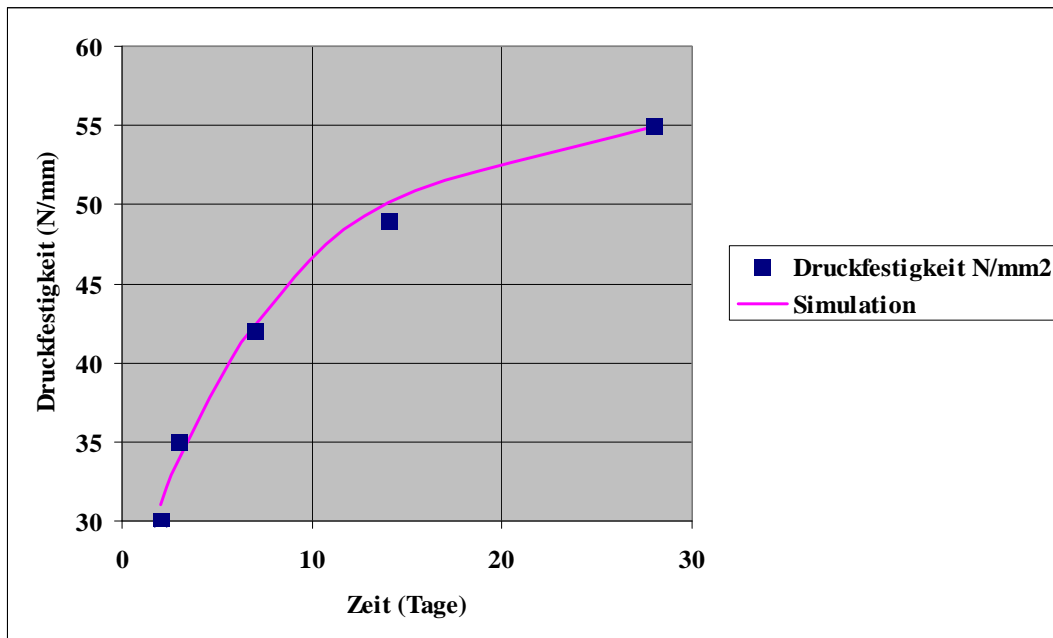


Abbildung 6: Zunahme der Druckfestigkeit im Laufe der Zeit (Aushärtung) und die Simulation

Der Vergleich ist recht gut, kann aber im Detail nicht befriedigen. Bessere Simulationen lassen sich jedoch nur rechtfertigen, wenn auch die Messdaten besser charakterisiert und mit den Unsicherheiten versehen sind.

4 Interpretation

Das Simulationsmodell ist äusserst einfach. Die Annahme, dass sich die vielen Prozesse sich als Gesamtes verstehen lassen, ist mit der Simulation bestätigt. Die Kristallisation, die schliesslich zur „Verfilzung“ und Versteifung, die zu einer höheren Druckfestigkeit führt, ist viel langsamer als die vorgelagerten chemischen Reaktionen der Oxide mit dem Wasser und die Bildung der Wasserstoffbrücken.



Abbildung 7: Salginatobelbrücke (erbaut 1929) bei Schiers von Robert Maillard