

Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 2*)

J. Stark, B. Möser, A. Eckart, F. A.-Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus Universität Weimar, Weimar/Germany

ZUSAMMENFASSUNG

Erkenntnisse zur Portlandzementhydratation lieferten vorwiegend Arbeiten der Grundlagenforschung in den 60iger und 70iger Jahren. In den 90iger Jahren konnten infolge verbesserter und neuartiger Untersuchungsmethoden in Verbindung mit der Computertechnik, genauere, detailliertere und neue Erkenntnisse gewonnen werden. Dazu gehören Untersuchungen mit dem Environmental Scanning Electron Microscope mit Feldemissionskathode (ESEM-FEG). Diese Methode liefert tiefe Einblicke in die feuchte Mikro- und Nanowelt. So können auch Hydratationsvorgänge von komplizierten Mehrphasensystemen, wie Portlandzement, differenziert betrachtet werden. Am F. A.-Finger-Institut für Baustoffkunde wurden in den letzten Jahren Grundlagenuntersuchungen durchgeführt, die Ansätze für eine vertiefte Betrachtung der Hydratationsvorgänge liefern. Im Folgenden sollen einige Untersuchungsergebnisse vorgestellt werden.

SUMMARY

The knowledge relating to Portland cement hydration has come predominantly from basic research in the 60s and 70s. New, more accurate and more detailed findings have been obtained in the 90s as a result of improved and novel methods of investigation in conjunction with computer technology. These include investigations with the Environmental Scanning Electron Microscope with Field Emission Gun (ESEM-FEG). This method provides deep insights into the moist micro and nano world. It even makes it possible to carry out sophisticated observations of hydration processes in complicated multi-phase systems, such as Portland cement. Fundamental investigations carried out in recent years at the F. A.-Finger Institute for Buildings Materials Science have provided a starting point for a deeper examination of the hydration processes. Some of the results of the investigation are presented below.

RÉSUMÉ

Les connaissances sur l'hydratation ont en grande partie été fournies par les travaux de recherche fondamentale des années 60 et 70. Dans les années 90 et suite à des méthodes d'investigation améliorées et nouvelles, en liaison avec la technique d'ordinateur, ont été obtenus des connaissances plus précises, détaillées et nouvelles. En font partie les investigations avec MEB environnemental avec cathode d'émission de champ (ESEM-FEG). Cette méthode permet des vues approfondies dans le micro- et nanomonde humide. Ainsi, peuvent aussi être observés, de manière différenciée, des phénomènes d'hydratation de systèmes multiphasés compliqués, comme ceux du ciment Portland. A l'Institut F. A. Finger pour l'étude des matériaux de construction, ont été conduites au cours des dernières années des recherches fondamentales, qui fournissent des propositions pour une observation en profondeur des phénomènes d'hydratation. Dans ce qui suit, doivent être présentés quelques résultats de recherche.

RESUMEN

Los conocimientos relativos a la hidratación de los cementos portland se los debemos, en primer lugar, a las investigaciones básicas de las décadas de los 60 y los 70. En los años 90, se pudieron lograr nuevos conocimientos, más exactos y detallados, debido al perfeccionamiento de nuevos métodos de ensayo, basados en la técnica informática. Forman parte de ello los ensayos por medio del „Environmental Scanning Electron Microscope“ con cátodo de emisión por campo eléctrico (ESEM-FEG). Este método permite profundizar en el micromundo y el nanomundo. De esta manera, se pueden estudiar también, de forma diferenciada, los procesos de hidratación de complicados sistemas plurifásicos, tales como los cementos portland. En el F. A.-Finger-Institut für Baustoffkunde se han llevado a cabo, en los últimos años, investigaciones básicas, que ofrecen hipótesis para profundizar en los procesos de hidratación. Se presentarán a continuación algunos resultados de dichas investigaciones.

New approaches to cement hydration, Part 2*)

Nouvelles propositions pour l'hydratation du ciment, Part 2

Nuevas hipótesis para la hidratación de los cementos, Parte 2

3. Hydratation von Portlandzement

Die Hydratation eines technischen Portlandzements verläuft teilweise deutlich verschieden zu der Hydratation einzelner Klinkerphasen. Infolge des Zusammenspiels der Hydratationsreaktionen mehrerer nebeneinander vorliegender Phasen stellt sich ein anderes chemisches Gleichgewicht in der wässrigen Phase ein, was sich wiederum deutlich auf die Bildung der Hydratationsprodukte auswirkt.

Der zeitliche Verlauf der PZ-Hydratation lässt sich analog zu der C₃S-Hydratation in fünf Perioden einteilen. Unmittelbar nach dem Anmachen (Induktionsperiode) setzt eine erste Reak-

3. Hydration of Portland cement

The hydration of an industrial Portland cement sometimes takes place significantly differently from the hydration of individual clinker phases. A different chemical equilibrium is set up in the aqueous phase as a result of the interaction between the hydration reactions of several adjacent phases, and this in turn has a significant effect on the formation of the hydration products.

The behaviour with time of PC hydration can, like C₃S hydration, be divided into 5 periods. In the first minutes after mixing (induction period) the C₃A starts to react to

*) Teil 1/Part 1: ZKG INTERNATIONAL 54 (2001) No. 1, pp. 52-60.

(Translation by Mr. Robin B.C. Baker)

tion des C_3A unter Mitwirkung des als Abbinderegler eingesetzten Sulfatträgers zu Ettringit und Syngenit ein (**Bilder 23** und **24**). Diese primär entstandenen prismatischen Ettringitkristalle besitzen eine Länge von ca. 300 bis 500 nm und eine Dicke von ca. 50 bis 250 nm. Ein weiteres deutliches Kristallwachstum in Längsrichtung setzt erst nach mehreren Stunden wieder ein, wobei die Hauptwachstumsphase zwischen 12 und 24 h beobachtet wird. Die Länge der Kristalle beträgt dann ca. 2,5 μm .

Bei alkalireichen Portlandzementen wird neben Ettringit zu Reaktionsbeginn zusätzlich Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) gebildet. Es wurde auch bei einem Zement mit einem sehr niedrigen Alkaligehalt eine verzögerte Syngenitbildung beobachtet (**Bilder 25** und **26**). Die Bedeutung der temporären Syngenitbildung für das Erstarrungsverhalten bedarf weiterer Untersuchungen. Nach etwa fünf Stunden Hydrationsdauer zersetzen sich die leistenförmigen Syngenitkristalle unter Bildung von sekundärem Gips und Kaliumsulfat (**Bilder 28** und **29**). Dieser Vorgang setzt etwa zeitgleich mit der Bildung erster nadelförmiger C-S-H-Phasen ein und ist am Ende der Beschleunigungsphase abgeschlossen.

form ettringite and syngenite, with the participation of the sulphate agent used as the setting regulator (**Figs. 23** and **24**). The prismatic ettringite crystals, which are the primary product directly after mixing, have a length of approximately 300 to 500 nm and a thickness of approximately 50 to 250 nm. Any further significant crystal growth in the longitudinal direction only takes place after several more hours, the main growth phase occurring between 12 and 24 h. The length of the crystals is then approximately 2.5 μm .

Alkali-rich Portland cements also form syngenite ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) at the beginning of the reaction as well as ettringite. Retarded syngenite formation was also observed in a cement with a very low alkali content (**Figs. 25** and **26**). The significance of temporary syngenite formation for the setting behaviour requires further examination. After a hydration period of about 5 hours the lath-shaped syngenite crystals decompose with the formation of secondary gypsum and potassium sulphate (**Figs. 28** and **29**). This process starts approximately simultaneously with the formation of the first needle-like C-S-H phases and is completed at the end of the acceleration phase.

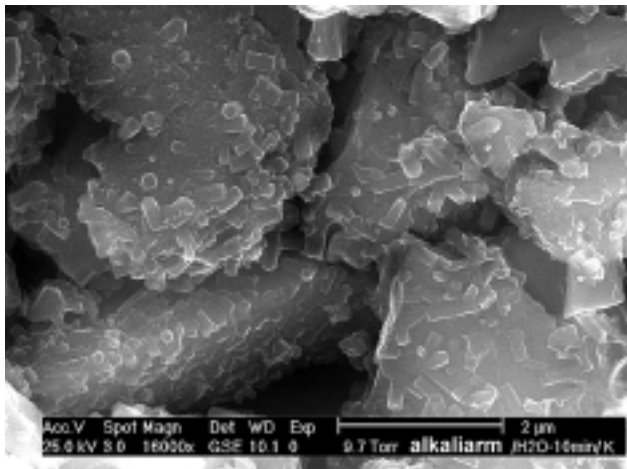


BILD 23: Gefüge eines alkaliarmen Zementes nach 10 min Hydratation. Länge der kurzsäuligen Ettringitkristalle bis 500 nm, Basis 50 bis 250 nm, heterogene Verteilung, C_3A dicht mit Ettringit überwachsen
FIGURE 23: Microstructure of a low-alkali cement after 10 min hydration. Length of the short columnar ettringite crystals up to 500 nm, base 50 to 250 nm, heterogeneous distribution, C_3A densely overgrown with ettringite

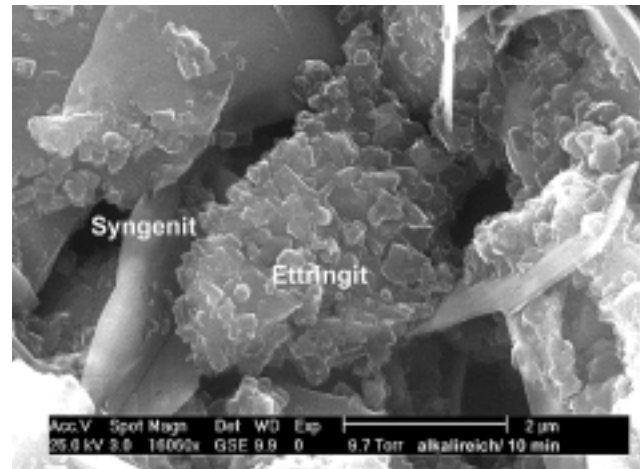


BILD 24: Gefüge eines alkalireichen Zementes nach 10 min Hydratation. Kurzprismatische Ettringitkristalle, verstärktes Auftreten von Syngenitaggregaten aus leistenförmigen Kristallen
FIGURE 24: Microstructure of an alkali-rich cement after 10 min hydration. Short prismatic ettringite crystals, increased appearance of aggregations of syngenite consisting of lath-shaped crystals

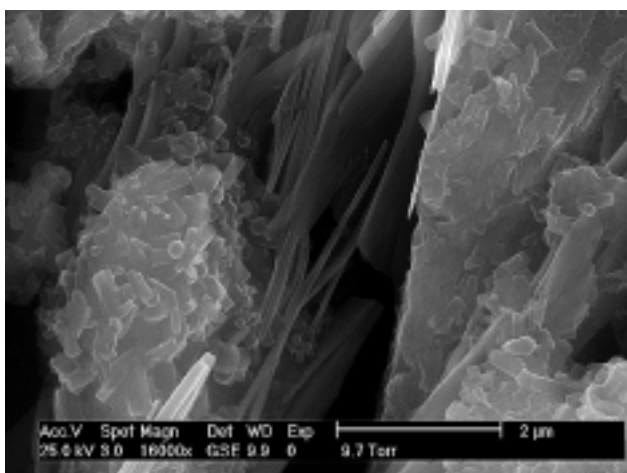


BILD 25: Gefüge eines alkaliarmen Zementes nach 2 h Hydratation. Inhomogene Ettringitverteilung (gleiche Morphologie wie nach 10 min Hydratation), verstärkte Syngenitbildung
FIGURE 25: Microstructure of a low-alkali cement after 2 h hydration. Inhomogeneous ettringite distribution (same morphology as after 10 min hydration), increased syngenite formation

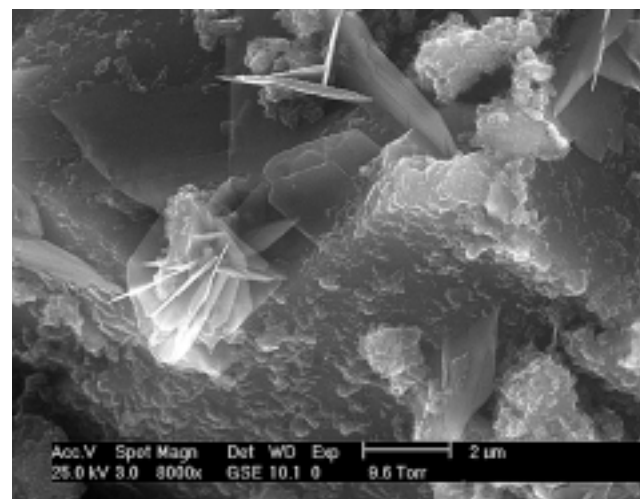


BILD 26: Gefüge eines alkalireichen Zementes nach 2 h Hydratation. Inhomogene Syngenitbildung und Ettringit
FIGURE 26: Microstructure of an alkali-rich cement after 2 h hydration. Inhomogeneous syngenite formation and ettringite

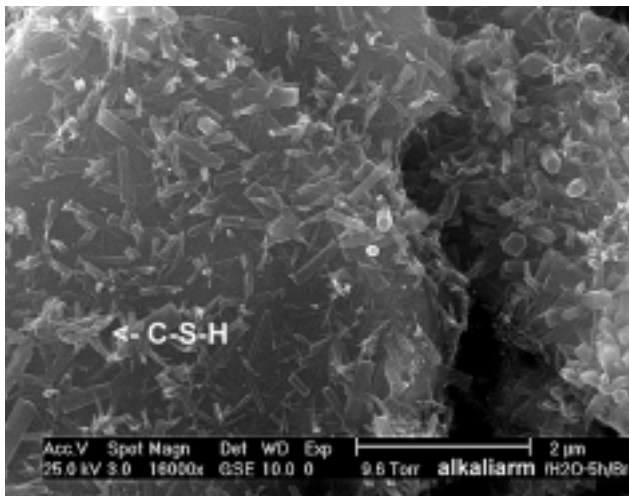


BILD 27: Gefüge eines alkaliarmen Zementes nach 5 h Hydratation. Ausbildung kleiner C-S-H-Phasen (Länge bis 300 nm), büschelförmige Anordnung

FIGURE 27: Microstructure of a low-alkali cement after 5 h hydration. Formation of small C-S-H phases (length up to 300 nm) arranged in clusters

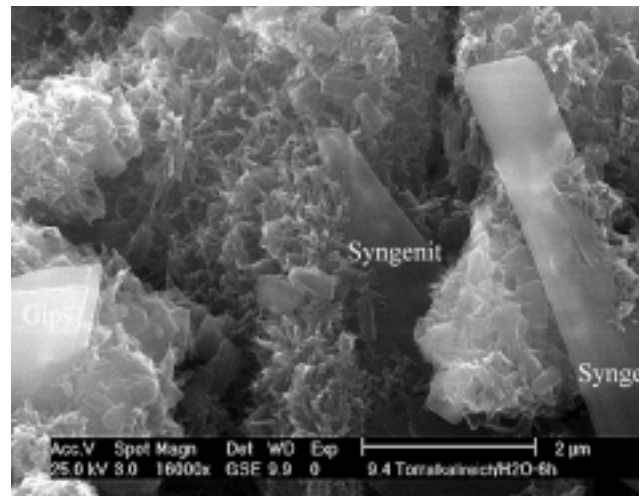


BILD 28: Gefüge eines alkalireichen Zementes nach 6 h Hydratation. Kurzsäulige Ettringitkristalle (Länge max. 600 nm), beginnende Auflösung von Syngenit und Bildung von sekundärem Gips

FIGURE 28: Microstructure of an alkali-rich cement after 6 h hydration. Short columnar ettringite crystals (length max. 600 nm), syngenite is starting to dissolve with the formation of secondary gypsum

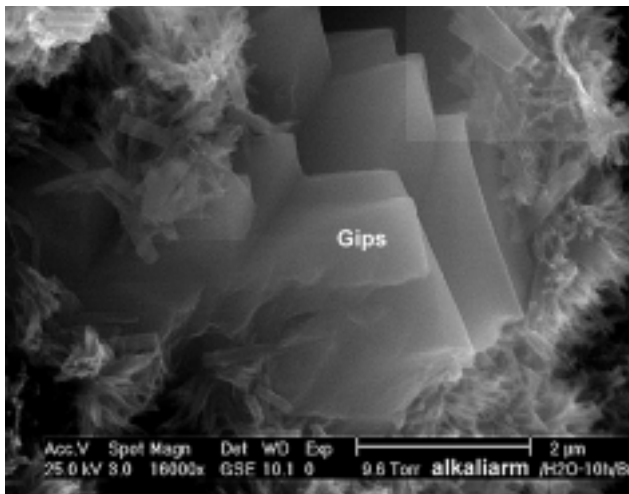


BILD 29: Gefüge eines alkaliarmen Zementes nach 10 h Hydratation. Ausbildung spitznadeliger C-S-H-Phasen (Länge bis 500 nm) und sekundären Gipses, Länge der Ettringitkristalle bis 600 nm

FIGURE 29: Microstructure of a low-alkali cement after 10 h hydration. Formation of pointed, needle-like C-S-H phases (length up to 500 nm) and secondary gypsum, length of the ettringite crystals up to 600 nm

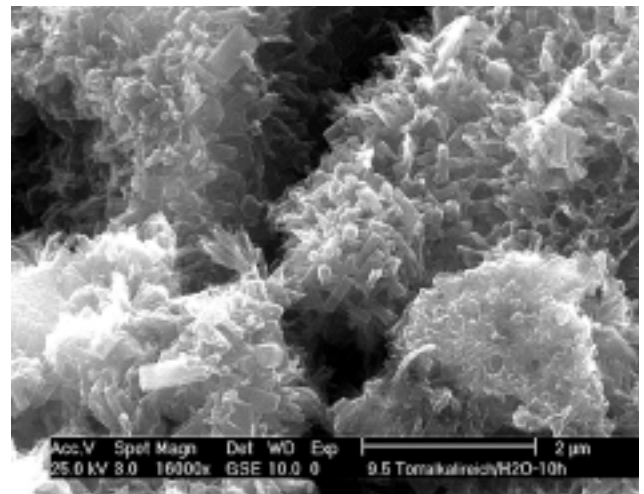


BILD 30: Gefüge eines alkalireichen Zementes nach 10 h Hydratation. Kurzsäulige Ettringitkristalle (Länge bis 600 nm) und C-S-H-Phasen (Länge bis 500 nm)

FIGURE 30: Microstructure of an alkali-rich cement after 10 h hydration. Short columnar ettringite crystals (length up to 600 nm) and C-S-H phases (length up to 500 nm)

Die C-S-H-Phasen bilden sich zu Beginn der Beschleunigungsperiode auf der C_3S -Klinkerphase (**Bild 27**). Es sind vereinzelt kleine (< 200 nm Länge) stark inhomogen verteilte C-S-H-Büschel zu beobachten. Im weiteren Hydrationsverlauf (bis zu 24 Stunden) wachsen die C-S-H-Phasen kontinuierlich bis auf eine Länge von 600 nm, wobei die Nadelspitzen einen Durchmesser von ca. 5 nm aufweisen (**Bilder 31** und **32**). Das Wachstum erfolgt von der Basis (Klinkerkornoberfläche) aus, sodass es aufgrund der extremen Spitznadeligkeit zu einer starken Gefügeverzahnung kommt.

Die Bilder 23 bis 32 zeigen im Vergleich die Gefügeentwicklung und Phasenausbildung im frühen Erhärtungsstadium eines alkaliarmen und alkalireichen Portlandzements bei gleicher Vergrößerung. Diese Untersuchungen bildeten die Grundlage für die in **Bild 33** skizzierte schematische Darstellung der Phasenbildung und -entwicklung für die Hydrationsdauer bis 24 Stunden.

Während des weiteren Inlösungsgehens von Ionen aus dem Klinkerkorn wächst einerseits die Reaktionsschicht mit Neubildungen an, andererseits wird der Hohlraum zwischen

The C-S-H phases form on the C_3S clinker phase at the beginning of the acceleration period (**Fig. 27**). Small (< 200 nm long), isolated, strongly inhomogeneously distributed clusters of C-S-H can be observed. As the hydration proceeds (up to 24 hours) the C-S-H phases grow continuously to a length of 600 nm, during which the needle tips have a diameter of approximately 5 nm (**Figs. 31** and **32**). The growth takes place outwards from the base (surface of the clinker grain), resulting in strong interlocking of the microstructure due to the extremely pointed, needle-like shapes.

Figs. 23 to 32 compare the development of the microstructure and formation of phases in the early hardening stage of a low-alkali and an alkali-rich Portland cement at the same magnification. These investigations formed the basis for the diagram of the phase formation and development for the hydration period up to 24 hours sketched in **Fig. 33**.

As ions continue to dissolve from the clinker grain not only does the reaction layer grow with new formations,

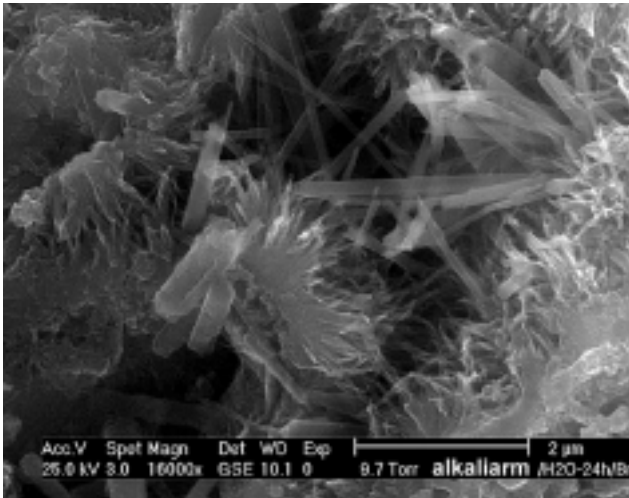


BILD 31: Alkaliarmer PZ nach 24 h Hydratation. Hohlräume im Gefüge werden von ständig wachsenden C-S-H-Phasen (Länge bis 600 nm) und Ettringit (bis 2,5 µm) gefüllt

FIGURE 31: Low-alkali PC after 24 h hydration. Voids in the microstructure are filled by continuously growing C-S-H phases (length up to 600 nm) and ettringite (up to 2.5 µm)

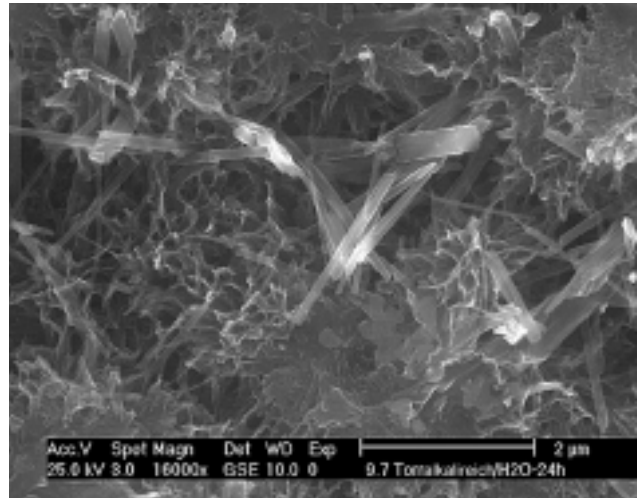


BILD 32: Gefüge eines alkalireichen PZ nach 24 h Hydratation. Hohlraumüberbrückende langsäulige Ettringitkristalle und C-S-H-Phasen mit einer Länge bis zu 600 nm

FIGURE 32: Microstructure of an alkali-rich PC after 24 h hydration. Void-bridging long columnar ettringite crystals and C-S-H phases with lengths up to 600 nm

dem sich verbrauchenden Korn und dieser Schicht immer größer (**Bilder 37 und 38**). Dieser Raum wird im Verlauf der weiteren Reaktion während der Beschleunigungs- und Verzögerungsperiode zunächst von in Längsrichtung wachsenden Ettringitkristallen (auf 2 bis 3 µm) und später auch von C-S-H-Phasen benachbarter Klinkerkörner gefüllt. Möglicherweise ist das einsetzende Längenwachstum des Ettringits auf das neu freigewordene Sulfat (Gips) und ein Durchdringen der Aluminationen durch die Reaktionsschicht zurückzuführen. Im Verlauf der Abklingperiode und der Finalperiode erfolgt ein langsames Weiterwachsen der C-S-H-Phasen. Dabei wird das Gefüge weiter entscheidend verdichtet, wozu auch die langsame Reaktion des β -C₂S beiträgt.

Besonders auffällig sind die starken Inhomogenitäten innerhalb des hydratisierenden Gefüges aller untersuchter Zemente. Im Bild 33 unten ist auch die Entwicklung des Porenraumes schematisch zu sehen. Die anfangs beschriebene

but the space between this layer and the grain which is being consumed becomes ever larger (**Figs. 37 and 38**). As the reaction proceeds this space is filled during the acceleration and retardation periods, initially by ettringite crystals growing in the longitudinal direction (to 2 to 3 µm) and later also by C-S-H phases from adjacent clinker grains. The longitudinal growth of the ettringite which occurs can possibly be attributed to the newly released sulphate (gypsum) and penetration of the aluminate ions through the reaction layer. During the decay period and the final period there is further slow growth of the C-S-H phases. Further basic consolidation of the microstructure occurs during this process, to which the slow reaction of the β -C₂S also contributes.

The great inhomogeneity within the hydrating microstructure of all the cements investigated was particularly conspicuous. The development of the voids are shown diagrammatically in the lower part of Fig. 33. The gel pores described at the beginning, which result from the close interlocking of the C-S-H phases, and the pore voids between adjacent hydrate phases make it plausible to differentiate between the gel pore regions as suggested by Setzer [17]:

- micro gel pores: < 1 nm space between the tips of the interlocking C-S-H phases
 - meso gel pores: 1 to approximately 30 nm space between the C-S-H phases and other hydrate phases.
- Because of their small size and optimum interlocking the C-S-H phases are capable of developing very great

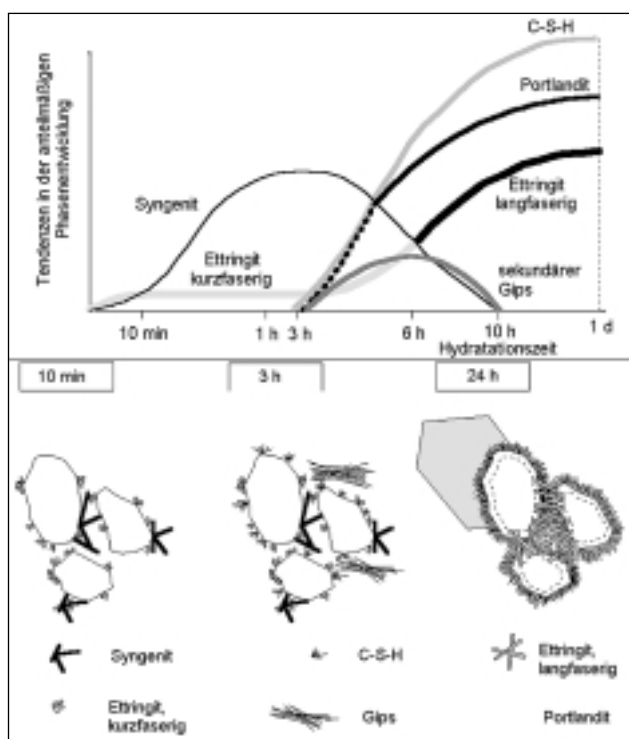


BILD 33: Aus ESEM-Untersuchungen abgeleitetes Schema der frühen Zementhydratation. Anmerkung: Untersuchungen bis zu einem Tag Hydrationszeit, eine Monosulfatbildung konnte in diesem Zeitraum nicht beobachtet werden

FIGURE 33: Scheme for early cement hydration deduced from ESEM investigations. Note: investigations up to a hydration time of one day, monosulphate formation was not observed during this period

Tendenzen in der anteilmäßigen Phasenentwicklung	trends in proportional phase development
Hydrationszeit	hydration time
Syngenit	syngenite
Ettringit kurzfaserig	ettringite short fibres
Portlandit langfaserig	portlandite long fibres
sekundärer Gips	secondary gypsum

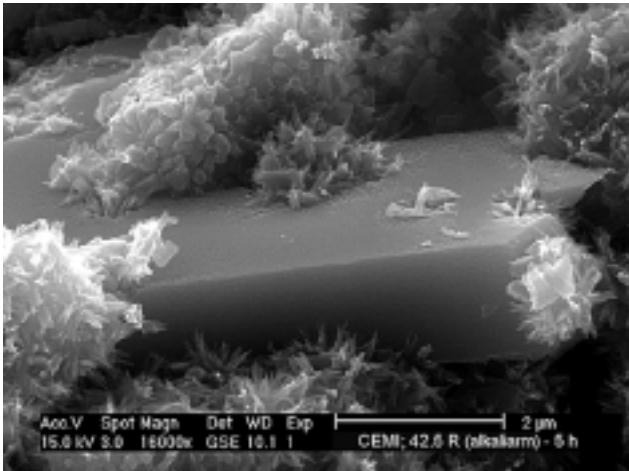


BILD 34: Portlandzement nach 5 h Hydratation (Beschleunigungsperiode). Bildung von spitznadeligen C-S-H-Phasen und μm -großem Portlandit

FIGURE 34: Portland cement after 5 h hydration (acceleration period). Formation of pointed, needle-like C-S-H phases and portlandite of μm size

nen Gelporen, die durch die enge Verzahnung der C-S-H-Phasen entstehen, sowie der Porenraum zu benachbarten Hydratphasen machen eine Differenzierung der Gelporenbereiche in Anlehnung an Setzer [17] plausibel:

- Mikrogelporen: < 1 nm Raum zwischen den Spitzen der sich verzahnenden C-S-H-Phasen
- Mesogelporen: 1 bis ca. 30 nm Raum zwischen den C-S-H-Phasen bzw. anderen Hydratphasen.

Die C-S-H-Phasen bieten aufgrund ihrer geringen Größe und optimalen Verzahnung die Möglichkeit einer sehr guten Festigkeitsbildung. Die **Bilder 34** und **35** zeigen noch einmal sehr deutlich die Morphologie und den Hydratationsfortschritt der während der frühen Portlandzementhydratation gebildeten Hydratphasen Ettringit, Portlandit und C-S-H.

4. Schlussbemerkung

Die Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzements C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3A und C_4AF wurde im ESEM/REM untersucht. Als Hydratationsprodukte des C_3S und $\beta\text{-C}_2\text{S}$ konnten nanokristalline, röntgenamorphe C-S-H-Phasen mit nadeligem Habitus sowie Portlandit beobachtet werden.

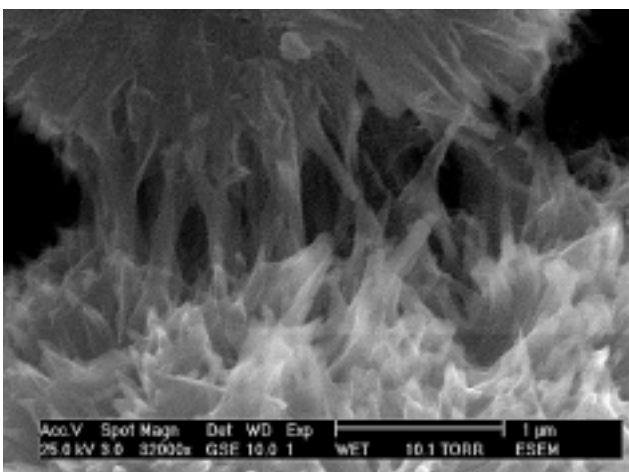


BILD 36: Die millionenfache Verzahnung (Reißverschluss-Prinzip) der spitznadeligen C-S-H-Phasen bildet die Grundlage der Festigkeit des Zementsteins

FIGURE 36: The strength of the hardened cement paste is based on the million-fold interlocking (zip fastener principle) of the pointed, needle-like C-S-H phases

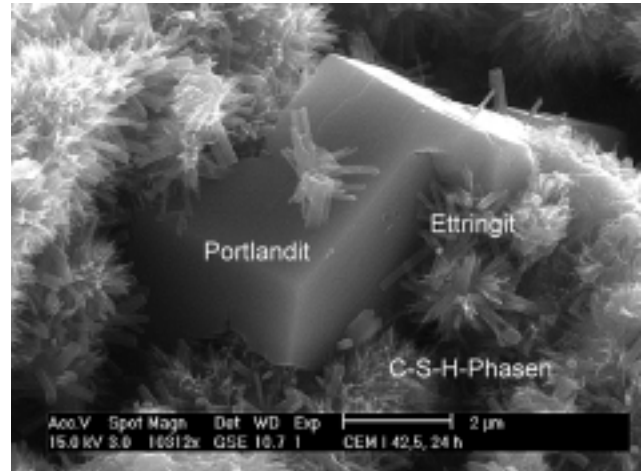


BILD 35: Portlandzement nach 24 h Hydratation (Verzögerungsperiode) im Vergleich zu Bild 34. Der weitere Hydratationsfortschritt äußert sich hauptsächlich im eindimensionalen Wachstum von Ettringit und C-S-H

FIGURE 35: Portland cement after 24 h hydration (retardation period) in comparison with Fig. 34. The continued progress of hydration can be seen mainly in the one-dimensional growth of ettringite and C-S-H

strength. The morphology and the progress of hydration of the hydrate phases formed during the early Portland cement hydration, namely ettringite, portlandite and C-S-H, are shown again very clearly in **Figs. 34** and **35**.

4. Conclusion

The hydration of the four main clinker phases in Portland cement – C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3A and C_4AF – were investigated by ESEM/SEM. Portlandite and nano crystalline C-S-H phases amorphous to X-rays with needle-like habit were observed as the hydration products of C_3S and $\beta\text{-C}_2\text{S}$. The roll structure of the C-S-H phases as described by Richartz and Locher [5] was not substantiated. The very good spatial “interlocking” of the C-S-H crystals explains the strength developed by these hydrates (**Fig. 36**). Intensified one-dimensional growth (up to 2.5 μm after 3 years for the $\beta\text{-C}_2\text{S}$) accompanied by intergrowth of the individual C-S-H phases was observed during the course of hydration.

The hydration of the $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ raises the question of the exact designation of the hydration products. Only the pure aluminate-ettringite was detected during the investigations on Portland cements. $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ grains were found as aluminium depleted and iron-enriched grains in the microstructure of the hydrating hardened cement paste. Calcium ferrit trisulfat was only observed during the hydration of C_2F . This means that the hydration products of $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ should only be called AFt and AFm if the existence of the hydrate phases containing iron can be clearly identified.

The investigations into Portland cement hydration using ESEM-FEG concentrated on the early stage of hardening. Temporarily formation of syngenite was observed with all the cements investigated in addition to the familiar rapid ettringite formation after gauging. The formation and decomposition of the syngenite depends on the alkali content of the cement. Secondary gypsum and potassium sulphate are formed when the syngenite decomposes. The gypsum is used up again in the longitudinal growth of the ettringite crystals. Up to this moment (approximately 10 h) the morphology of the primary ettringite remains virtually unchanged. As the hydration proceeds further the longitudinal growth of the ettringite causes a significant void-bridging effect (Figs. 37 and 38). At the beginning of the acceleration period the C-S-H phases grow topochemically on the C_3S clinker phases.

Eine Röllchenstruktur der C-S-H-Phasen wie bei Richartz und Locher [5] beschrieben, konnte nicht bestätigt werden. Die sehr gute räumliche „Verzahnung“ der C-S-H-Kristalle erklärt die Festigkeitsbildung dieser Hydrate (**Bild 36**). Im Verlauf der Hydratation wurde ein verstärktes eindimensionales (bis zu 2,5 µm nach 3 Jahren bei β-C₂S) Wachstum und zugleich ein Zusammenwachsen der einzelnen C-S-H-Phasen beobachtet.

Die Hydratation des C₂(A,F) wirft die Frage nach der exakten Bezeichnung der Hydratationsprodukte auf. Im Rahmen der Untersuchungen an Portlandzementen konnte nur der reine Aluminatettringit nachgewiesen werden. C₂(A,F)-Körner wurden als aluminiumverarmt bzw. eisenangereicht im Gefüge des hydratisierenden Zementsteins gefunden. Calciumferrittrisulfat (kurz Aft) konnte nur bei der Hydratation von C₂F beobachtet werden. Infolgedessen sollten die Hydratationsprodukte des C₂(A,F) nur als Aft bzw. AFm betitelt werden, wenn die Existenz der eisenhaltigen Hydratphase eindeutig nachweisbar ist.

Die Untersuchungen zur Portlandzementhydratation mittels ESEM-FEG konzentrierten sich auf das frühe Erhärtungsstadium. Bei allen untersuchten Zementen konnte neben der bekannten schnellen Ettringitbildung nach dem Anmachen auch eine temporäre Syngenitbildung beobachtet werden. In Abhängigkeit vom Alkaligehalt des Zements verläuft die Bildung und Zersetzung des Syngenits unterschiedlich. Beim Syngenitabbau werden sekundärer Gips und Kaliumsulfat gebildet. Später wird der Gips zugunsten eines Längenwachstums der Ettringitkristalle wieder verbraucht. Bis zu diesem Zeitpunkt (ca. 10 h) bleibt die Morphologie des primären Ettringits nahezu unverändert. Im weiteren Hydratationsverlauf verursacht das Längenwachstum des Ettringits eine deutliche hohlraumüberbrückende Wirkung (Bilder 37 und 38).

Zu Beginn der Beschleunigungsperiode wachsen die C-S-H-Phasen topochemisch auf den C₃S-Klinkerphasen auf. Die Bildung der C-S-H-Phasen erfolgt zunächst stark inhomogen. Es bilden sich einzelne Faserbüschel. Im weiteren Hydratationsverlauf wachsen die spitznadeligen C-S-H-Phasen kontinuierlich eindimensional weiter (bis 600 nm Länge in 24 h). Dabei erfolgt eine enge Verzahnung der Nanometer großen Kristalle. Die während der ersten 24 h im Hydratationsprozess des Portlandzements gebildeten C-S-H-Phasen zeigen im Vergleich zur Hydratation des reinen C₃S Klinkerminerals ein deutlich schnelleres Wachstum.

Aufgrund der ESEM-Beobachtungen konnte das in Bild 33 dargestellte Schema zur frühen Portlandzementhydratation abgeleitet werden und es können starke Inhomogenitäten im Gefüge des hydratisierenden Zementsteins festgestellt werden. Die Gefüge- und Phasenausbildung ist sehr stark von der Zusammensetzung der Zementklinker, der Mahlfineinheit und den Transportvorgängen im Gefüge des hydratisierenden Zements abhängig.

Literaturverzeichnis/Literature

- [16] Stark, J.; Wicht, B.: Zement und Kalk, in der Reihe der Baustoff als Werkstoff (2000), Birkhäuser Verlag Basel.
- [17] Setzer, M. J.: Innere Schädigung von Beton durch Frost-Tau-Angriff (1997). Tagungsbericht der 13. ibausil vom 24.-26.09.1997 in Weimar, Hsg. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, pp. 1-0591 bis 1-0610.
- [18] Hader, K.: Untersuchung der Zementhydratation im frühen Erhärtungsstadium mittels ESEM-FEG, Diplomarbeit 2000 an der Bauhaus-Universität Weimar.
- [19] Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 370: Microstructure of Cement-Based Systems/Bonding and Interfaces in Cement/Materials (1994) Ed. By Diamond, S.; Mindess, S.; Glasser, F. P.; Roberts, L. W.; Skalny, J. P.; Wakeley, L. D.
- [20] Scrivener, K. L.; Famy, C.; Michaud, V.: Under what conditions can the formation of ettringite cause damage in concrete? Tagungsbericht der 14. ibausil vom 20.-23.09.2000 in Weimar, Hsg. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, pp. 1-1173 bis 1194.

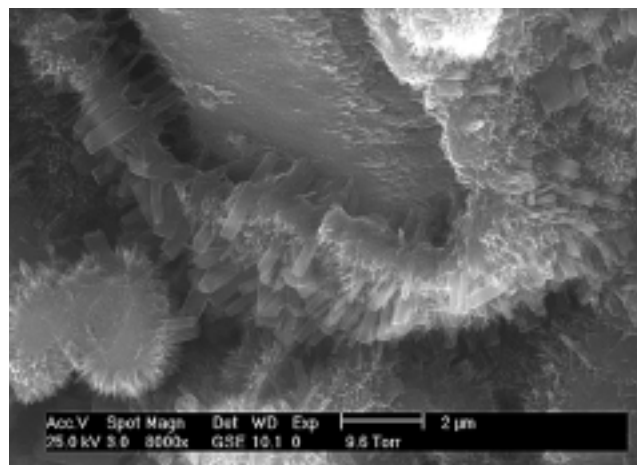
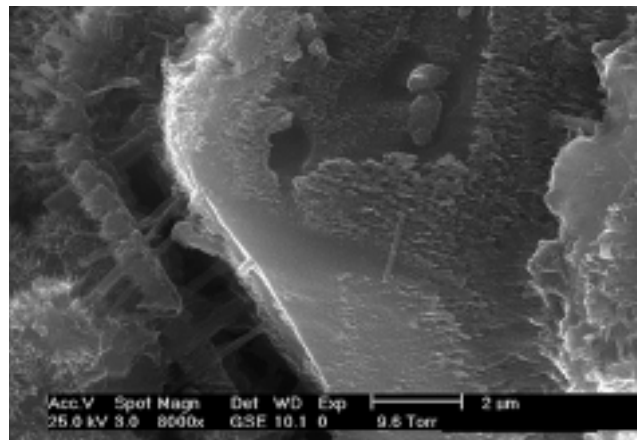


BILD 37 und 38: 24 h hydratisierter aluminat- und sulfatreicher Zement, kurznaedelige C-S-H-Phasen auf der Oberfläche eines unvollständig hydratisierten Klinkerkorns. Der während der Hydratation mit Lösung gefüllte Hohlraum zwischen dem Klinkerkorn und den Neubildungen wird von Ettringitkristallen, die entlang ihrer c-Achse wachsen, durchdrungen

FIGURES 37 and 38: Aluminate- and sulphate-rich cement which has hydrated for 24 h; short, needle-like C-S-H phases on the surface of an incompletely hydrated clinker grain. Ettringite crystals growing along their c-axis have penetrated the space between the clinker grain and new formations which is filled with solution during the hydration

The formation of the C-S-H phases takes place very inhomogeneously at first. Individual clusters of fibres are formed. As the hydration proceeds further the pointed, needle-like C-S-H phases continue to grow one-dimensionally (up to 600 nm long in 24 h), during which tight interlocking of the nanometre large crystals occurs. The C-S-H phases formed in the hydration process of Portland cement during the first 24 h exhibit a significantly faster growth than in the hydration of the pure C₃S clinker mineral.

Based on the ESEM observations it was possible to deduce the scheme shown in Fig. 33 for early Portland cement hydration; the ESEM images showed the great inhomogeneity of the microstructure of the hydrating hardened cement paste. The formation of the microstructure and of the phases is very heavily dependent on the composition of the cement clinker, the fineness of grinding and the transport processes in the microstructure of the hydrating cement.

- [21] Scrivener, K. L.: The Development of Microstructure during the Hydration of Portland Cement, Department of Metallurgy and Material Science - University of London, London (7/84).
- [22] Odler, I; Wonnemann, R.: Effect of Alkalies on Portland Cement Hydration: II Alkalies Present in Form of Sulphates. Cement and Concrete Research 13, pp. 771-777.