

KINETIK DER STRUKTURENTWICKLUNG VON CALCIUMHYDROSILIKATEN  
IN DAMPFGEHÄRTETEN SILIKATMATERIALIENTHE KINETICS OF THE FORMATION OF CALCIUM HYDROSILICATES  
IN AUTOCLAVED SILICATE MATERIALS1. Einführung

In der Mehrzahl der durchgeführten physikalisch-chemischen Untersuchungen des Systems  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  erweist sich, daß das Problem des Mechanismus der Festigkeitsbildung nicht als das hauptsächlich anzusehen ist. Es wurden reine Komponenten verwendet und Reaktionen wurden bis zum Gleichgewicht geführt. Die Untersuchungen wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, deshalb stimmen die Resultate nicht überein.

Die von mehreren Autoren durchgeführten Untersuchungen haben erwiesen, daß für die Charakteristik des Härteprozesses das Bestimmen der Zusammensetzung der sich bildenden Phasen allein nicht genügt, da bei gleicher Zusammensetzung die entstandenen Härtestrukturen sich voneinander unterscheiden können.

So können die entstandenen Kunstmineralien verschiedene Kristallplatzierung wie auch verschiedenartige Entwicklungsstufen der Kristalle aufweisen. In der physikalisch-chemischen Mechanik versteht man unter dem Begriff "Härtestruktur" den Komplex der chemischen, physikalischen und räumlichen Struktur des Härtesystems.

Zum Hauptziel dieser Arbeit gehört:

1. Komplette Experimentalforschung des Entwicklungsprozesses der Härtestruktur der Calciumhydrosilikate im Silikatbeton.

2. Die Untersuchung der Bildung von Festigkeitseigenschaften der Kalksandbetone im Autoklavprozeß und die Aufklärung des Zusammenhanges mit der Härtingsstruktur des zementierenden Stoffes.

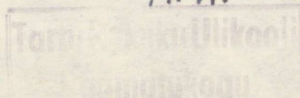
## 2. Forschungsmethodik

Da die Erhärtung des schweren und porösen Silikatbetons durch die Bildung der Bindemittel bestimmt wird, wurde der Zementstein des Silikatbetons als Untersuchungsobjekt gewählt (die Gemische wurden ohne Zuschlagstoff hergestellt).

Voranehend (1, 2, 3, 4) wurde festgestellt, daß der Rohling (geformtes Gemisch) als eine recht konzentrierte Suspension (Paste) betrachtet werden kann, wo die flüssige Phase aus der Elektrolytlösung besteht. Da die Veränderung ihrer Zusammensetzung und Konzentration im Gange der Autoklavbearbeitung sich in der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit der Gemische widerspiegelt, ist die Bestimmungsmethodik der elektrischen Leitfähigkeit in den früheren Arbeiten ausführlich dargebracht (1, 2).

Im wesentlichen handelt es sich bei der Methodik um folgendes: Im Mehrsektionsautoklav wurde eine Serie von Proben aus einem Gemisch bei verschiedenen Dampfhärtingszeiten behandelt. Aufgrund der Werte, die beim Bestimmen der elektrischen Leitfähigkeit erhalten wurden, wurde die Zusammensetzung der flüssigen Phase (im Verhältnis zum Kalk), und nach den thermografischen Untersuchungen, röntgenografischen und chemischen Analysen der Bestand der festen Phasen bewertet. Die Struktur des erhärteten Zementiermittels (Zementsteins)

Arch.



wurde nach den Messungsergebnissen der Kapillarsaugwirkungsgeschwindigkeit des Wassers bestimmt. Die Morphologie der Kristalle und die allgemeine Lage der Kristallisationsstruktur der Neubildungen wurden im Elektronenmikroskop gemäß der Replikmethode festgestellt. Es wurde auch die Druckfestigkeit der Proben (50 x 50 x 50 mm) bestimmt.

Bei einer solchen komplexen Untersuchungsmethode werden die Resultate einzelner Ergebnisse gegenseitig kontrolliert und ergänzt.

Die Silikatbetongemische wurden aus dem Sand des Sandtagebaues des Werkes "Männiku" und dem Kalk des Betriebes "Rakke" hergestellt. Es veränderten sich: die Sandfeinheit  $S_{\parallel} =$  zwischen 500 - 10.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  (nach  $\parallel$  CX-2) der Kalkgehalt in g CaO auf 1  $\text{m}^2$   $\text{SiO}_2$  0,4 - 2,7  $\text{g}/\text{m}^2$ ; die Formungsfeuchtigkeit  $W = 7 - 50\%$  vom trockenen Gemisch; die Rohdichte der Erzeugnisse  $\gamma = 800 - 1900 \text{ kg}/\text{m}^3$ ; der Dampfdruck im Autoklav 6 - 12 atü. In zusätzlichen Versuchen wurde die Einwirkung des Calciumhydroxidsilikatzusatzes untersucht.

Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit wurde ununterbrochen mit einem Selbstschreiber registriert, die anderen Kurven hat man durch eine fließende Verbindung von 14 - 21 Versuchspunkten erhalten. Jeder Punkt ist das durchschnittliche Prüfungsergebnis von 3 - 9 Proben. Die Abweichung der einzelnen Werte hat  $\pm 10\%$  nicht überstiegen, ausgenommen die Bestimmung des effektiven Porositätsradiuses, wo die Abweichung mancher Werte (in parallelen Proben) bis  $\pm 20\%$  erreicht hat.

### 3. Die Untersuchungsergebnisse der Härtestruktur von Calciumhydroxysilikaten im Silikatbeton

---

#### 3.1. Die Gesetzmäßigkeiten der Veränderung der Phasen- zusammensetzung der Neubildungen

Vorabgehend (1) wurde die elektrische Leitfähigkeit der Kalklösungen mit verschiedenen Konzentrationen, sowohl während der Temperaturerhöhung als auch im isothermen Bereich ( $t = 183^{\circ}\text{C}$ ) bestimmt.

Die Veränderungskurven der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Silikatbetongemische (s. Bild 1), zeigen während der Druckerhöhung zuerst (bei  $105 - 110^{\circ}\text{C}$ ) ein unbedeutendes Maximum, das durch die Übersättigung der Kalklösung bedingt wird, später jedoch (ungefähr beim Druck 6 - 8 atü) das Hauptmaximum, welches gleichzeitig mit dem Beginn der Auskristallisation des Calciumhydroxysilikates entsteht. Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit während dieser Zeitspanne kann den Wert der gesättigten, reinen Kalklösungen mehrfach übersteigen.

Das Entstehen des Maximums der elektrischen Leitfähigkeit kann man damit erklären, daß die auskristallisierenden Teilchen eine elektrische Ladung erhalten und die elektrische Leitfähigkeit des untersuchten Gemisches stark vergrößern. Diese Tatsache beweist auch den hohen Dispersitätsgrad der neu entstandenen Phase.

Danach findet eine deutliche Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit statt, die von einem gleichzeitig markanten Anwachsen der Festigkeit der Prüfkörper begleitet wird. Allem Anschein nach wird das durch die Entstehung der

Koagulations-Kristallisationsstruktur hervorgerufen.

Es erwies sich, daß in der übersättigten Kalklösung zum Anfang der autoklaven Behandlung in allen untersuchten Fällen eine gelähnliche feste Phase mit einer Basizität unter zwei entsteht.

x)

Ferner sind, abhängig vom Kalkgehalt, Phasenveränderungen nach drei verschiedenen Hauptschemata möglich:

- 1) Bei hoher Kalkkonzentration (mehr als 0,12 g CaO/1), die in unseren Versuchen beim Kalkgehalt von mehr als 1,5 g CaO auf 1 m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub> in dem Gemisch entstand: Gelähnliche Phase → CSH (II) mit einer Basizität über 1,5 → C<sub>2</sub>S H (A).
- 2) Bei mittlerer Kalkkonzentration (0,09 - 0,12 g CaO/1), die sich beim Kalkgehalt von 0,9 - 1,5 g CaO auf 1 m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub> in dem Gemisch bildete: Gelähnliche Phase → CSH (II) mit einer Basizität über 1,5 → CSH (I) mit der Basizität unter 1,5 → C<sub>4</sub>S<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (Tobermorit).
- 3) Bei niedriger Kalkkonzentration (unter 0,09 g CaO/1), in den Verhältnissen, die beim Kalkgehalt von unter 0,9 g CaO auf 1 m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub> in dem Gemisch entstand. Gelähnliche Phase → CSH (II) mit einer Basizität über 1,5 → C<sub>2</sub>S<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (Gyrolit) → C<sub>6</sub>S<sub>6</sub>H (Xonotlit).

x) Anmerkung: Die Bildung der Phasenzusammensetzung beeinflusst nicht nur die Kalkkonzentration, sondern die Beachtung eines bestimmten C/S in der Lösung, das nicht nur vom Kalkgehalt in dem Gemisch, sondern auch von der Eingangsgeschwindigkeit der Quarzkomponente in die Lösung abhängt. Deshalb ist es vom Standpunkt der Bildung der Phasenzusammensetzung nötig, den Bestand des Gemisches nicht in CaO %, wie es gewöhnlich bei den technologischen Berechnungen gemacht wird, sondern in g CaO auf 1 m<sup>2</sup> Oberfläche der Quarzkomponente (g CaO/m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>) auszudrücken.

Aufgrund der Verallgemeinerung von Bestimmungsdaten der elektrischen Leitfähigkeit und der Phasenzusammensetzung kann man die Aufeinanderfolge der Phasenbildung im Silikatbeton erklären. Die elektrische Leitfähigkeit (infolgedessen auch die Kalkkonzentration) verändert sich in allen Fällen vom Wert, der der übersättigten Lösung entspricht, bis zu ganz kleinen Werten (die den Gleichgewichtskonzentrationen der einbasischen Calciumhydrosilikate entsprechen). Deshalb könnten im wesentlichen in allen Fällen aufeinanderfolgend alle drei Schemata der Veränderung der Phasenzusammensetzung verlaufen. Aber zur tatsächlichen Bildung einer bestimmten Phase ist es nötig, daß der entsprechende stationäre Zustand des Systems während der Zeitspanne erhalten bleibt, die für die Herauskrystallisierung und Entwicklung der Kristalle dieser Phase notwendig ist.

In den Kalksandgemischen, die ihrer Zusammensetzung nach den industriellen nah sind, beginnt der Prozeß gewöhnlich gemäß dem ersten Schema und endet gemäß dem zweiten Schema. Das dritte Schema kommt verhältnismäßig selten vor, jedoch als Regel meist bei den Proben aus Porenbeton.

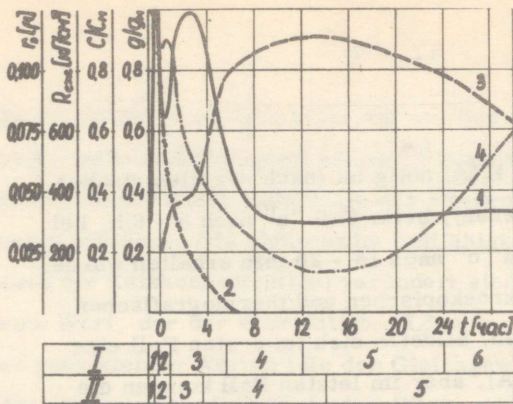
Wir wollen die graphischen Darstellungen der Bedingungen für die Entwicklung des  $C_2 S H (A)$  als Beispiel betrachten. In dieser Hinsicht kann man die Gemische in zwei Typen trennen. Beim ersten Typ wird nach einer steilen Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit, die von der Koagulation abhängt, die elektrische Leitfähigkeit während einer bestimmten Zeit auf Zwischenwert gehalten.

Aus den graphischen Darstellungen a, b, c auf dem Bild 1 ersieht man, daß diese hohe Kalkkonzentration in der Lösung, die für die

Entwicklung des  $C_2 S H(A)$  nötig ist (nach der elektrischen Leitfähigkeit zu schließen), beim Fall "a" nach 5 - 6 h, bei "b" nach 1,5 h und bei "c" nach 15 - 20 min erhalten wurde. Wie die elektronenmikroskopischen und thermografischen Untersuchungen zeigten, bildeten sich im ersten Fall eine große Menge  $C_2 S H(A)$ , aber im letzten Fall konnten die typischen  $C_2 S H(A)$ -Kristalle sich überhaupt nicht bilden. Also ist es notwendig, daß zur Bildung von  $C_2 S H(A)$  der CaO-Gehalt in g auf  $1 m^2$  Sand mindestens  $1 g/m^2$  beträgt, wodurch während einer Stunde das benötigte Konzentrationsverhältnis im System gewährleistet wird.

Wie man sieht, verliefen die Prozesse der Umwandlung der Phasenzusammensetzung des Zementsteins (Calciumhydroxysilikates) in mehreren Etappen einer bestimmten Reihenfolge, die von der Erhaltungsfähigkeit des C/S-Wertes in der Lösung abhängt. Der Grundfaktor, der die Erhaltungsfähigkeit des C/S-Wertes in der Lösung bestimmt, ist der Kalkgehalt im Gemisch (in  $g CaO/m^2 SiO_2$ ).

Andere technologische Faktoren (z. B. die Temperatur der isothermen Behandlung und die Formungsfeuchtigkeit) haben auch den Bildungsprozeß der Phasenzusammensetzung beeinflußt, jedoch bedeutend weniger als der Sanddispersitätsgrad und der Kalkgehalt. Darum, wenn auch andere technologische Faktoren sich in den gewöhnlichen, für die Industrie vorgesehenen Grenzen verändern, kann man ihren Einfluß auf die Phasenzusammensetzung des Zementsteins in erster Näherung (vom technologischen Standpunkt aus) unbeachtet lassen.



**Bild 1 a**

Die Versuchsergebnisse bei  $S_{II} = 1600 \text{ cm}^2/\text{g}$ , mit CaO-Gehalt 30 % und Formungsfeuchtigkeit des Rohgemisches  $W = 36 \%$  und einer Rohdichte  $\gamma = 1500 \text{ kg/m}^3$ .

- 1) Die Veränderung der relativen elektrischen Leitfähigkeit
- 2) Die Veränderung des relativen unreaktierten CaO-Gehaltes
- 3) Die Veränderung der Druckfestigkeit
- 4) Die Veränderung des effektiven Porositätsradiuses im Bindemittel.

I - Die Perioden der Bildung der stabileren Calciumhydroxide:

1. Gelähnliche Phase
2. CSH (II)
3.  $\text{C}_2\text{SH}$  (A)
4. CSH (I)
5.  $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$
6.  $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ .

II - Die Perioden der kristallinen Strukturbildung:

1. Die Induktionsperiode der Auskristallisierung
2. Die Periode der Auskristallisierung und der Koagulation
3. Die Induktionsperiode der kristallinen Strukturbildung (Verwachsung)
4. Die Periode der kristallinen Strukturbildung bis zum Entstehen der Höchstfestigkeit
5. Die Periode der kristallinen Strukturbildung mit vorherrschender Umkristallisation

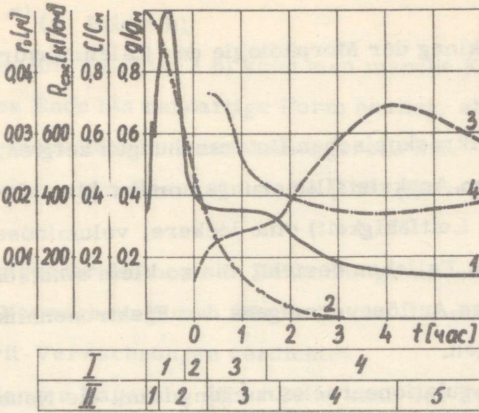


Bild 1 b

Die Versuchsergebnisse mit Sand  $S = 1600 \text{ cm}^2/\text{g}$  und CaO-Gehalt 14 %, Formungsfeuchtigkeit des Rohgemisches  $W = 36 \%$ , Rohdichte  $\gamma = 1550 \text{ kg/m}^3$ .  
 Bezeichnungen wie auf Bild 1 a.

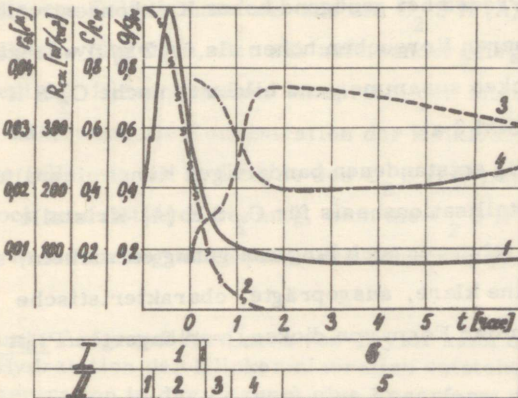


Bild 1 c

Die Versuchsergebnisse  $S = 1600 \text{ cm}^2/\text{g}$ , CaO = 8 %,  $W = 36 \%$ ,  
 $\gamma = 1550$ . Bezeichnungen wie auf Bild 1 a.

### 3.2. Die Entwicklung der Morphologie der Calciumhydrosilikat- kristalle

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten, daß die Neubildung im Auskristallisierungsmoment (das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit) eine lockere, voluminöse Masse darstellt, die aus Teilchen besteht, die so klein sind, daß sie an der Grenze des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops (s. Bild 2 a) liegen.

Während der Koagulationserscheinungen nimmt die Neubildung eine netzartige Struktur an, die aus flockenförmigen Folien (Aggregaten) besteht (s. Bild 2 b).

Diese flockenförmigen Aggregate wachsen zu zerknitterten Häutchen zusammen, die ihrerseits sich ausstrecken und sich in bandförmige Kristalle vom CSH (II)-Typ mit einer Basizität über 1,5 umbilden.

Wenn dieser Prozeß bei genügend hoher Kalkkonzentration stattfindet (bei unseren Versuchen höher als 0,12 g/l), wachsen die Folien zu Blöcken zusammen und bilden typische  $C_2SH(A)$ -Kristalle (s. Bild 3 a).

Da die vorläufig entstandenen bandartigen Kunstmineralien eine gute Kristallisationsbasis für  $C_2SH(A)$ -Kristalle bilden und die letzteren sich langsam genug entwickeln, so erhalten sie eine klare, ausgeprägte, charakteristische Morphologie in der Form von dicken, verlängerten Plättchen.

Falls aber die Kalkkonzentration niedriger ist, dann rollen sich die Folien bis Bänder des CSH (II) zu röhrenförmigen Fasern zusammen und es entstehen CSH (II) mit einer Basizität

unter 1,5<sup>x)</sup> (s. Bild 3 b),

Auf diesem Bild (s. Bild 3 b) kann man manche Kristalle sehen, deren eines Ende bis bandartige Form besitzt, aber teilweise sich schon zu einem Röhrchen zusammengerollt hat.

Die Verwachsungen dieser Kristalle [CSH (I)] zeigen eine verfilzte Struktur.

Bei nachfolgender isothermer Behandlung wandeln sich die filzförmigen Verwachsungen zu Büscheln um, die sich wiederum in Tobermorit-Verwachsungen verdichten.

Bei sehr langer Lagerung (über 20 h) kann der Tobermorit wahrscheinlich auch in Xonotlit übergehen, doch gelang es uns nicht, die Übergangsformen zwischen ihnen zu fixieren.

Die vorgebrachten Versuchsergebnisse zeigen, daß während der Entwicklung der  $C_2SH(A)$ -Kristalle kein Bedürfnis zur Auflösung früher gebildeter Bänder CSH (II) vorliegt. Sie werden im Gegenteil als eine Basis für das Anwachsen neuer Schichten benutzt. In diesem Falle können wir uns die  $C_2SH(A)$ -Kristalle als einen Block vorstellen, der aus aufeinandergelegten Schichten CSH (II) besteht. Diese Annahme entspricht der interessanten Tatsache, daß, wenn die Konzentration der Kalklösung bis zu der Grenze fällt, wo die Hydrolyse des  $C_2SH(A)$  einsetzt, doch CSH (II) noch zu existieren vermag, sich die  $C_2SH(A)$ -Kristalle aufspalten in die anfänglichen primären Schichten (s. Bild 4 a).

x) Anmerkung: Aufgrund der Daten von Taylor kann das CSH (II), das bei der Hydratation der Klinkermineralien entsteht (bei niedriger Kalkkonzentration in der Lösung) eine Faserform annehmen. Nach der Kristallstruktur zeigt CSH (II) Beziehungen zum  $C_2SH(A)$ , während CSH (I) dem Tobermorit nähersteht.

Wenn sich besonders große  $C_2 S H(A)$ -Kristalle gebildet haben und ihre Auflösung langsam vonstatten gegangen ist, so erreicht, noch bevor sich alle  $C_2 S H(A)$ -Kristalle aufgelöst haben, die Kalkkonzentration (nach dem Verbrauch ihres freien Teils) einen solchen Wert, daß die Schichten der CSH (II)-Bänder nicht mehr existieren können (CaO kleiner als 0,1 g/l). In solchen Fällen lösen sich die  $C_2 S H(A)$ -Kristalle völlig auf, und aus neuen Keimen entstehen Xonotlit-Kristalle (s. Bild 4 b).

Jedoch zeigt das Mikrorelief der Lösezonen in diesem Falle auch gut die schichtartige Struktur der  $C_2 S H(A)$ -Kristalle.

Unsere Versuchsangaben lassen sich aufgrund bekannter theoretischer Ansichten von H. F. Taylor über die Schichtstruktur der Calciumhydroxysilikate der Gruppe des Tobermorits (6) folgendermaßen erklären:

Die einzelnen Teilchen der primär ausgefallenen, gelartigen Phase wurden mit der Bildung der CaO - Ca-Bindungen in eine Kette und danach in eine schicht-bandartige Struktur kondensiert, und bilden die  $CaO_2$ -Schicht, an der die Ränder der  $SiO_4^{4-}$ -Tetraeder haften, die meistens nur auf der einen Seite der Schicht liegen, während die Hydroxylionengruppen auf der anderen Seite befestigt sind. Die subkristallischen Folien-Flocken, mit einer Dicke nur von ein bis drei Elementarzellen bilden die charakteristische folienförmige (bandartige) Struktur des CSH (II).

Im Anschluß daran, abhängig von dem C/S-Verhältnis, werden in der Lösung drei Richtungen der Kristallisation möglich:

1. Bei hohem C/S sondern sich die Hydroxylgruppen von den Schichten ab und die  $Ca^{++}$ -Ionen vereinigen sich. Das Verwachsen solcher Schichten miteinander bedingt die Entstehung großer Platten von  $C_2 S H(A)$ .

2. Bei mittlerem C/S findet gleichzeitig mit der Absonderung der Hydroxylgruppen (Wasser) die Vereinigung der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Ionen mit den Rändern zur Schicht statt. Das bedingt, daß die Schichten sich in Röhren-Spiralen zusammenrollen, was typisch für die Struktur des CSH (I) ist. Später wachsen diese Röhren zu Tobermoritkeimen zusammen.

3. Bei niedrigem C/S findet die Vereinigung der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Ionen mit den  $\text{CaO}_2$ -Schichten nicht mit Rändern, sondern mit Spitzen des Tetraeders statt.

In diesem Falle findet aber ein Zusammenrollen nicht statt. Es bilden sich als Resultat feine, strahlenförmige Kristalle des Gyrolits. Das Anwachsen strahlenförmiger Gyrolitkristalle in Blöcke bedingt die Entstehung typischer, schwertförmiger Kristalle des Xonotlits.

Tafel 3.1.

Bild Nr.	Gemischzusammensetzung			Rohdichte $\text{kg/m}^3$	Behandlungszeit bei 10 atü/h
	S $\text{cm}^2/\text{g}$	CaO %	W %		
2 a	1600	30	36	1500	- 1/6 (bis zur Erreichung des max. Druckes)
2 b	4500	15	40	1400	0
3 a	1600	30	36	1500	4
3 b	2000	18	40	800	10
4 a	1600	30	36	1500	15
4 b	1600	30	36	1500	30
5 a	1600	30	36	1500	15
5 b	1600	30	36	1500	30
6 a	2000	20	9	1950	50
6 b	500	5	22	1200	8

### 3.3. Entwicklungsetappen der Kristallisations- struktur bei der Erhärtung

Wie aus den Übersichtstafeln zu ersehen ist (s. Tafel 1), steigt die Festigkeit der Proben beim Erhöhen der Temperatur anfangs nicht, danach aber nach der Bildung und Koagulation der gelähnlichen Phase wächst sie bedeutend an. Das schnelle Anwachsen der Festigkeit dauert ununterbrochen an und zwar auch im Stadium der Kondensation der gelähnlichen Phase zu Folien, wie bei der Bildung der CSH(II)-Bänder. Dabei erreichen die Proben 30 - 40 % (bei anderen technologischen Parametern 20 - 70 %) ihrer maximalen Grenzfestigkeit. Wahrscheinlich sind in diesen Stadien die Bedingungen für die Entstehung der Phasenkontakte des Zusammenwachsens nicht günstig und die Kriställchen bilden die Struktur im wesentlichen mittels Verflechtung und Entstehung von Adhäsionskontakten (mit Hilfe der van der Waalschen Kräfte). Diese Etappen kann man laut A. P. Reh binder (5) in die Induktionsperiode der Auskristallisierung, die der Auskristallisierung und die der Koagulation charakterisieren.

Danach wird das Anwachsen der Festigkeit bedeutend langsamer (in manchen Fällen wird eine Senkung der Festigkeit bemerkbar). In der Mehrheit von Fällen bilden sich während dieser Etappe  $C_2SH(A)$ -Kristalle und bei einem niedrigen Wert der Kalkkonzentration CSH(I). Auf diese Art und Weise findet in beiden Fällen eine intensive Umgruppierung in der Morphologie (Struktur) der Kristalle statt, die wahrscheinlich auch während dieser Etappe die Entwicklung der festen (Phasen)-Kontakte hindert, ungeachtet dessen, daß eine vollständige Auflösung der vorigen Kristallphasen nicht stattfindet.

Die Veränderung der Festigkeit in der gegebenen Etappe hängt von drei Faktoren ab:

1. relative Verringerung der Kontakte zwischen den Kriställchen
2. Entstehung des Kristallisationsdruckes
3. beständige Vergrößerung der Gesamtmenge der künstlichen Mineralien.

Da der letzte Faktor in dieser Etappe vorherrscht, wird die Festigkeit des Rohlings in den meisten Fällen nicht kleiner, sondern auf der Kurve der Festigkeitszunahme bildet sich ein Bruch - eine Stufe. Vom Standpunkt der Kristallisationserhärtung wird diese Periode als eine Induktionsperiode der Kristallisation-Strukturbildung dargestellt. Nach der Induktionsperiode der Strukturbildung beginnt eine neue schroffe Steigerung der Festigkeit, die so lange andauert, bis der gesamte freie Kalk reagiert hat.

Besonders gut ist dieser zweite Festigkeitssprung in solchen Gemischen ausgeprägt, wo während der vorhergehenden Periode die  $C_2 S H(A)$ -Kristalle entstanden. Da  $C_2 S H(A)$  ungefähr zehnmal mehr löslich ist als  $CSH(I)$ , ist die Lösung zum Anfang der Kristallisation von  $CSH(I)$  in diesen Gemischen stark übersättigt.

Die Berechnung auf der Grundlage von Angaben der elektrischen Leitfähigkeit haben erwiesen, daß diese Übersättigung den Faktor 2,5 erreicht. Dies bedingt die schnelle Vergrößerung der Anzahl der Kristallisationskontakte, wodurch wiederum die rasche Zunahme der Festigkeit während dieser Etappe verursacht wird.

Anfangs bleiben in dieser Etappe auch die früher entstandenen  $C_2 S H(A)$ -Kristalle erhalten, da deren Zersetzung bedeutend langsamer stattfindet als die Entstehung der neuen Kriställchen  $CSH(I)$ . Dadurch wird die beträchtliche Strukturverdichtung her-

vorgerufen, auf welche die Senkung des effektiven Porositätsradius um einen Faktor 2 bis 5 während dieser Etappe hindeutet.

Die bedeutende Steigerung der Festigkeit und die Strukturverdichtung geben Anlaß zur Vermutung, daß während dieser Periode feste Phasenkontakte zwischen den Kristallen entstehen. Auf ein solches unmittelbares Zusammenwachsen der Kristalle verweist auch die elektronen-mikroskopische Untersuchung der Proben (s. Bild 5 a).

Es muß darauf hingewiesen werden, daß bei industrieller Fertigung die Autoklavbearbeitung in dieser Etappe der Strukturentwicklung des Zementsteines (Bindemittelskelettes) gewöhnlich aufhört, wodurch im Fertigfabrikat sowohl einbasische als auch zweibasische Calciumhydrosilikate auftreten. Wenn man die Autoklavbearbeitung fortsetzen würde, so fände bei Abwesenheit von freiem Kalk ein langsamer Übergang der mehrbasischen Phasen in niederbasische statt, entsprechend den Schemata, die im Abschnitt 3.1. aufgezeigt sind.

Eine gewisse, langsame Festigkeitszunahme (und Verringerung des effektiven Porositätsradius) dauert auch nach der Beendigung der Bindung des freien Kalkes noch an. Während dieser Zeit finden keine starken Veränderungen im Phasenbestand statt, deshalb kann diese Festigkeitszunahme wahrscheinlich der Festigung der Kontakte zwischen den Kriställchen zugeschrieben werden ("das Umwachsen"). Auf diese Weise erreicht die Festigkeit der Proben das Maximum und dadurch gleichzeitig der effektive Porositätsradius den minimalen Wert schon nach dem Ende der Bindung des freien Kalkes.

Wie es auf den graphischen Darstellungen (s. Bild 1) sichtbar

ist, beginnt im Laufe der Fortsetzung dieser Periode der effektive Porositätsradius langsam anzuwachsen, die Probenfestigkeit aber langsam zu fallen. Der Phasenbestand der Calciumhydrosilikate wird in allgemeinen Zügen durch die Mineralien der Tobermoritgruppe oder Xonotlit charakterisiert.

Die elektronen-mikroskopischen Untersuchungen haben erwiesen, daß die Kristalle sich in ihren Ausmaßen vergrößern und sich scheinbar trennen (s. Bild 5 b). Alle diese Angaben beweisen, daß in diesem Stadium die Umkristallisierungsprozesse überwiegen, mit denen man auch die Verschlechterung der Qualität der Zementsteinstruktur erklären kann.

#### 3.4. Besonderheiten der Entwicklungsprozesse der Kristallisationsstruktur von Calciumhydrosilikaten

Es ist ganz verständlich, daß alle Prozesse der chemischen Wechselwirkung, wie Kristallisation und Strukturbildung im Silikatbeton, nicht in einem abstrakten System  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , sondern in der konkreten Struktur des Rohlings stattfinden, in der die Komponenten abhängig von technologischen Faktoren während der Gemischvorbereitung und Formung einen bestimmten Platz einnehmen. Elektronen-mikroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, daß der Niederschlag der gelähnlichen Calciumhydrosilikate in der flüssigen Phase des Rohlings sich nicht im ganzen Volumen gleichmäßig, sondern in bestimmten Zonen bildet. Weiterhin verziehen sich die Kalkionen aus solchen Zonen, wo sich der Niederschlag nicht gebildet hat und gehen in die Zonen mit feinkristallinischem Niederschlag über. Auf diese Art entstehen in der Bindemittel-

struktur zwischen den Zonen der feinkristallinen Masse der Calciumhydrosilikate verhältnismäßig festphasenlose mit Lösung gefüllte Volumen ("Löcher").

In diesen freien Volumen entstehen danach langsam grobe, dendrit- oder nadelförmige Kristalle, die der Morphologie nach zu niederbasischen Calciumhydrosilikaten gehören (s. Bild 5 a).

Diese kann man folgendermaßen erklären: Wahrscheinlich fallen die C/S-Werte in der Lösung, welche die "Löcher" gefüllt hat, schnell, sobald in den Löchern der freie (feste) Kalk schon verschwunden ist. Ionen der Kieselsäure (wie immer, wurde  $\text{SiO}_2$  in großem Überschuß angenommen) können aber ununterbrochen dahin diffundieren.

Es ist interessant, daß bei der Verlängerung der Durchwärmungszeit der Autoklavprozesse in den Zonen der "Verwachsung" fast ununterbrochen grobkristallinische Zusammenwachsungen entstehen, aber die wesentliche Masse der Neubildung (in den "Ausfällungszonen") in feinkristallinem Zustand bleibt (s. Bild 5 b).

Im Zementstein des Silikatbetons bemerkt man eine Struktur, die ganz ähnlich der Schichtstruktur der Mineralien ist, und die unter dem Namen "Liesegang'sche Ringe" bekannt ist.

Das physikalisch-chemische Wesen der beschriebenen Erscheinungen besteht wahrscheinlich in der Periodizität der Kristallisations- und Auflösungsprozesse in den dispersen Strukturen. Periodische Erscheinungen wurden auch bei der Korrosion des Zementsteines in Elektrolytlösungen beobachtet.

Das Auftreten der anderen Spezies in der Struktur des Zementsteines ist mit unzureichender Homogenität der Mischung verbunden. In der

Arbeit wurde neben einer möglichen Makroungleichmäßigkeit immer eine Rohlingsstruktur mit mehr oder wenig starker Mikroungleichmäßigkeit der Komponenten erhalten.

Zum Beispiel hat sogar feinvermahlener Kalk die Möglichkeit zur Aggregatbildung in der Rohmischung. In solchen örtlich begrenzten Bereichen, wo grobe Anreicherungen von Kalk vorliegen, wurde zur Bildung der feinkristallinen Schichten der Hydro-silikate Kalk zunächst nur aus dem Rand dieser Bereiche herangezogen, während im Zentrum Kalkkristalle erhalten bleiben. In diesen Bereichen wird das C/S-Verhältnis sich im Vergleich zum mittleren C/S der Lösung wahrscheinlich nur deshalb vergrößern, weil die Kalkionen in diesen Bereichen örtlich angereichert werden, während die Diffusion der Kieselsäure-Ionen von entfernten Punkten her erfolgt und durch die Schichten der Neubildung hindurch erfolgt.

In den beschriebenen Lokalbereichen bilden sich grobe Ansammlungen zweibasischer Calciumhydro-silikat-Kristalle, welche schon bei petrographischen Untersuchungen von Silikatbetonschliffen bemerkt werden können.

Die obengenannten zwei verschiedenen Typen der Kristallisationsstruktur, die sich in den Zonen "Fällung" und "Verwachsung" gebildet haben, entwickeln sich in der Betonstruktur in verschiedenen Bereichen, die von der Primärstruktur des Rohlings abhängen. Bei der Verfeinerung des Gemisches und besonders bei der Verdichtung des Rohlings dominiert in der Kristallisationsstruktur die kryptokristalline Fällungsstruktur, aber bei der Verkleinerung der Dichte und der spezifischen Oberfläche des Sandes dominiert die Verwachsungsstruktur mit verhältnismäßig groben, gut entwickelten Kristallen und relativ großen Hohlräumen dazwischen.

So kann z. B. in hochfesten Preßproben ( $\gamma = 1900 \text{ kg/m}^3$ , Druckfestigkeit  $> 2000 \text{ kp/cm}^2$ , spezifische Oberfläche  $> 2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) gut erkennbare Kristallite nur ausnahmsweise bemerken, während der Hauptteil der Neubildung aus einer gleichartigen, kryptokristallinen Masse besteht (s. Bild 6 a). In gegossenen und besonders aus groben Gemischen (spez. Oberfläche  $< 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) hergestellten Proben besteht die Neubildung aus verhältnismäßig gut entwickelten Kristalliten "durchscheinender" Struktur (s. Bild 6 b).

Es ist verständlich, daß man ein gleiches Verhältnis der Komponenten zueinander bei verschiedener spezifischer Oberfläche des Sandes erreichen kann. Dabei werden sich die Auflösungsgeschwindigkeit der Komponenten in bedeutendem Maße unterscheiden, infolgedessen wird auch die Kristallisationsgeschwindigkeit verschieden sein. Die durchgeführte komplexe Untersuchung hat erwiesen, daß bei feinem Sand ( $S > 2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ , hohe Kristallisationsgeschwindigkeit) der Kalk größtenteils schon während der Erhöhung des Druckes im Autoklav in die Reaktion eintritt; d. h. im Stadium der Bildung der gelähnlichen Neubildung. In diesen Fällen wird in der Auskristallisierungsperiode 60 - 80 % der folgenden maximalen Festigkeiten erreicht. Die Periode der Kristallisations - Strukturbildung verläuft aber nicht charakteristisch.

Dagegen bilden sich bei den groben ( $S < 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) Sanden während der Auskristallisierungsperiode nur wenige Kristallisationskeime. In die Reaktion tritt nur 20 - 30 % des freien Kalkes ein und im selben Maße vergrößert sich die Festigkeit.

Die Koagulationsstruktur bildet sich nicht charakteristisch, es wachsen größere Kristalle und der Hauptzuwachs der Festigkeit findet während des Stadiums der Kristallisations-Strukturbildung statt.

Jedoch entsteht in beiden Fällen keine optimale Struktur. Wahrscheinlich ist für die Bildung der festesten Kristallisationsstruktur eine optimale Kristallisationsgeschwindigkeit erforderlich. Bei unseren Versuchen haben wir die maximale Festigkeit der Proben im Falle der Anwendung des Sandes mit spezifischer Oberfläche von  $1600 - 1800 \text{ cm}^2/\text{g}$  bekommen. Dabei tritt während des Auskristallisierungsstadiums ungefähr 50 % des freien Kalkes aus der Rohmischung in die Reaktion ein, die Proben erreichen aber ungefähr 30 - 50 % der folgenden maximalen Festigkeit.

### 3. 5. Über die Klassifizierung der im Bindemittel des Silikatbetons entstehenden Neubildungen

Bis jetzt wurden synthetische Calciumhydrosilikate hauptsächlich nur gemäß dem C/S-Wert klassifiziert. In der letzten Zeit hat man versucht, eine große Menge bekannter Calciumhydrosilikate den Kennzeichen nach, die mehr oder weniger mit der kristallographisch-chemischen Struktur verbunden sind, einzuteilen (6).

In der Literatur (6) findet man Mitteilungen darüber, daß synthetische Calciumhydrosilikate verschiedener kristallographisch-chemischer Struktur eine ähnliche Kristallform besitzen können und umgekehrt, manche synthetische Calciumhydrosilikate mit ähnlicher kristallographisch-chemischer Struktur sich der Kristallmorphologie nach beträchtlich unterscheiden.

In der von § durchgeführten Arbeit wurde jedoch darauf hingewiesen, daß die Morphologie der Kristalle eine äußerst große Einwirkung auf die Struktur der Betonerhärtung besitzt. Deshalb erwies es sich als statthaft, bei Untersuchung der Erhärtungsstruktur des Silikat-Zementsteins die zusätzliche Klassifizierung der synthetischen Calciumhydrosilikate aufgrund der Morphologie der Kristalle zu benutzen.

Unserer Meinung nach besteht der bedeutende Vorzug der Klassifizierung gemäß der Morphologie darin, daß es in diesem Fall möglich ist, direkte, während der Untersuchung des realen Silikatbetons erhaltene, experimentelle Angaben zu benutzen.

In anderen Fällen ist es nötig, die Eigenschaften der untersuchten Phase (des Silikatbetons) mit den Eigenschaften der "individuellen Phase" natürlicher Herkunft oder der speziell unter gleichen Bedingungen synthetischen Phase zu vergleichen.

Es gibt einen Grund, daran zu zweifeln, daß die Entstehung genau definierter, individueller Phase bei der Erhärtung des Silikatbetons möglich ist. Bei der Erhärtung der Silikatbetongemische wird der Gleichgewichtszustand für die Vollendung der Entwicklung bestimmter, individueller Phasen bis zu einer solchen kristall-chemischen Struktur und Morphologie, welche der von Natur-mineralien oder speziell synthetisierten Proben entspricht, wahrscheinlich nicht erreicht. Eine annähernde Klassifikation aufgrund der morphologischen Kennzeichen ist in der Tafel 3. 2. angegeben.

Tafel 3.2.

Hauptgruppen der Calciumhydro-silikate	Morphologische Formen der Calciumsilikate	Beispiel für die einzelnen zu Silikatbeton nachgewiesenen Phasen
1. Gelähnliche	1. Ohne bestimmte Morphologie	Tobermorit-Gel
2. Sub-Kristallinische	2. Folienähnliche	CSH (II)
	3. Spiral-rohrförmige, faserähnliche	CSH (I) Tobermorit
	4. Strahlenförmige	Gyrolit Tobermorit
3. Kristallinische	5. Plattenförmige	$C_2 S H(A)$
	6. Nadelförmige-prismatische	Xonotlit

Die Morphologie der Kristalle verändert sich merkbar während der Entwicklung der Kristallisationsstruktur und der Veränderung der Phasenzusammensetzung, was leicht mittels elektronenmikroskopischer Untersuchung der Abdrücke von Probensplittern feststellbar ist.

Die angeführte Klassifizierung vereinfacht die Systematisierung der Angaben der Elektronenmikroskopbeobachtungen und die Beschreibung der Erhärtungsstruktur von Neubildungen im Silikatbeton-Zementstein.

4. Beurteilung der Resultate

Die experimentellen Ergebnisse der Bestimmung der Phasenzusammensetzung stimmen gut mit der bekannten Hypothese von Assarsson (7)

überein, wonach die Zusammensetzung der Kunstmineralien und die Richtung der Phasenumwandlungen in Kalk-Quarz-Mischungen vom Verhältnis der Komponenten in der Lösung abhängt. Jedoch unter Bedingungen, unter denen kein Gleichgewicht herrscht (wie bei der Produktion von Silikatbetonen), ist es notwendig, den Zeitabschnitt zu berücksichtigen, während dem die eine oder die andere stationäre Lage des Systemes bewahrt wird.

Aufgrund der Untersuchung der Veränderung der elektrischen Gemischleitfähigkeit während der Dampfhärtung kann man die Dauer des Verweilens der Systeme in der einen oder anderen stationären Lage beurteilen und damit Angaben für eine bewußte Regulierung des Bildungsprozesses von verschiedenen Phasen im Zementstein erzielen.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen erwiesen, daß die erste (gelähnliche) Phase keine bestimmte Kristallmorphologie hat, die Basis der Kristallmorphologie aller anderen künstlichen Calciumhydro-silikate aber Xonotlitbänder sind. Abhängig davon, bei welchen Bedingungen ( $C/S$ ) das Zusammenwachsen der Xonotlit-Schichten zu einer dreidimensional vernetzten Struktur statt findet, bilden sich als Endprodukte entweder  $C_2SH(A)$ , Xonotlit oder findet die Schichtendrehung in spiralförmige Fasern mit der Bildung von Calciumhydro-silikaten der Tobermorit-Gruppe statt.

Das Vorhandensein einer Reihe morphologischer Übergangsformen zwischen einigen Calciumhydro-silikaten und die Abwesenheit solcher

Übergangsformen zwischen anderen kann durch einen unterschiedlichen Reaktionsmechanismus der Phasenumwandlung in dieser Etappe erklärt werden.

Wenn die Kristallstruktur der Ausgangsphase und der Reaktionsprodukte nahe verwandt sind, findet außer dem Hauptmechanismus der Reaktion "durch Lösung" wahrscheinlich auch eine topochemische Umwandlung statt.

Zum Beispiel:  $C_2 S H(A) \rightarrow CSH (II).$

Auf diese Weise ermöglichte die Untersuchung der Veränderung der Kristallmorphologie während der ganzen autoklaven Bearbeitung der Silikatbetongemische nicht nur die Härtestruktur vollständig zu charakterisieren, sondern auch gewisse Vermutung über die Genesis der Kristallformen der synthetischen Calciumhydrosilikate zu machen, was in gewissem Maße auch Licht in den Mechanismus der Reaktion, die zu diesen Umwandlungen führen, gebracht hat (bei angenäherten Produktionsbedingungen).

Wie gesagt, sind die charakteristischen Formen der Kristallite von verschiedenen Calciumhydrosilikaten (die auch nach den Literaturangaben bekannt sind) bei den Elektronenmikroskop-Untersuchungen gut erkennbar. Deshalb kann deren Entdeckung in den erforschten Proben auch als ein ergänzendes und überaus empfindliches Mittel zur Identifizierung der Phasenzusammensetzung des Zementsteins benutzt werden.

Bei der Härtung des Silikatbetons, wie auch bei der Härtung der monomineralen Bindemittel zeichnen sich ganz deutlich fünf Perioden der Strukturbildung aus:

- 1) Induktionsperiode der Auskristallisierung
- 2) Periode der Auskristallisierung und Koagulation
- 3) Induktionsperiode der Kristallisations-Strukturbildung

- 4) Periode der Kristallisations-Strukturbildung bis zur Entstehung besonders fester Struktur
- 5) Stadium der Kristallisations-Strukturbildung mit Vorherrschen der Umkristallisierungserscheinungen.

Im Unterschied zu den monomineralen Bindemitteln werden in diesem Falle gewisse Perioden komplizierter durch die Veränderung der Phasenzusammensetzung des Bindemittels und durch dadurch bedingte Veränderungen in der Kristallmorphologie. Deshalb kann sich im Silikatbeton, abhängig von den technologischen Parametern, die Dauer der einzelnen Perioden der Kristallisations-Strukturbildung sowie die Phasenzusammensetzung des Bindemittels in diesen Perioden unterscheiden.

Wie schon erwähnt wurde, bilden bei der Härtung der Silikatbetongemische mittlerer industrieller Zusammensetzung nach isothermer Behandlung während 8 - 15 Stunden (bei 8 - 10 atü) die Calciumhydro-silikate der Tobermoritgruppe die Basis der Neubildung. Dennoch wurden in der allgemeinen Struktur des Tobermoritkeimes auch wesentliche, lokale Veränderung der Phasenzusammensetzung und demgemäß eventuelle Unterschiede in der Keimstruktur der Neubildungen beobachtet. Unsere Forschungsergebnisse weisen darauf hin, daß die Struktur des Rohlings auch auf die Entwicklungsprozesse der Härtestruktur zementierenden Stoffes des Silikatbetons wesentlich einwirkt. Die obengenannten Angaben zeigen, daß chemische Reaktionen und Kristallisation der Hydrosilikate sowie deren Kristallisationshärtung bei Anwendung technischer Rohmaterialien und genäherten Produktionsbedingungen im wesentlichen wie in den entsprechenden reinen Laboratoriumspräparaten verlaufen. Gleichzeitig muß man darauf hinweisen, daß bei Prozessen in technischen

Gemischen spezifische Erscheinungen entdeckt wurden: die Möglichkeit genügend andauernder Koexistenz metastabiler Phasen und die Entstehung ungleichartiger "Streifen" der Auskristallisierung und des Zuwachses in der Kristallisationsstruktur des Betons, was den nicht gleichgewichtigen Bedingungen und der unzureichenden Homogenität der Mischungen zugeschrieben wird.

Die im Text zitierten Literaturstellen lagen der Originalarbeit nicht bei. Sollten sie noch rechtzeitig bis zum Symposium eintreffen, werden sie zusammen mit den anderen Unterlagen nachgereicht.

LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Grüner,                    Erforschung der Leitfähigkeit der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -  
U. Palm                    und  $\text{SiO}_2$ -Lösungen bei erhöhten Tempera-  
turen. Wissenschaftliche Notizen der  
Staatlichen Universität Tartu, Ausgabe 219,  
S. 97 - 104, (1968)
2. G. Grüner,                    Forschungsmethoden für die Kinetik der  
H. Laagus, A. Räni,        Phasenkonversion von Neubildungen bei  
P. Grüner                    der Dampfdruckhärtung von Kalksandge-  
mischen. Institut für Silikatbetonforschung,  
Sammlung wissenschaftlicher Berichte Nr. 1,  
1967
3. G. Grüner, H. Laagus,      Forschungsmethoden für die Kinetik der  
A. Räni, P. Grüner        Phasenkonversion von Neubildungen bei  
der Dampfdruckhärtung von Kalksandge-  
mischen, Institut für Silikatbetonforschung.  
Sammlung wissenschaftlicher Berichte Nr. 2,  
1967
4. G. Grüner, U. Palm,        Experimentelle Erforschung der kristallinen  
Zementsteinhärtung im dampfgehärteten Silikat-  
beton. Wissenschaftliche Notizen für die Staatliche  
Universität Tartu, Ausgabe 219, S. 88 - 96  
(1968)
5. E. E. Segalowa,            Die Bildung kristallinischer Härtestrukturen  
P. A. Rehbinder            und die Bedingungen ihrer Festigkeitsentwick-  
lung. Neues in der Chemie und Zementtechnolo-  
gie. (Materialien der Konferenz für Chemie  
und Zementtechnologie, 1961, 1962)
6. G. O. Assarsson,         Proc. 4th. Int. Symp. Chem. Cement,  
Washington, 190 (1962)
7. H. F. Taylor                The Chemistry of Cements I, II, Acad. Press,  
London - N. -York, 1964.



Abb. 2 a

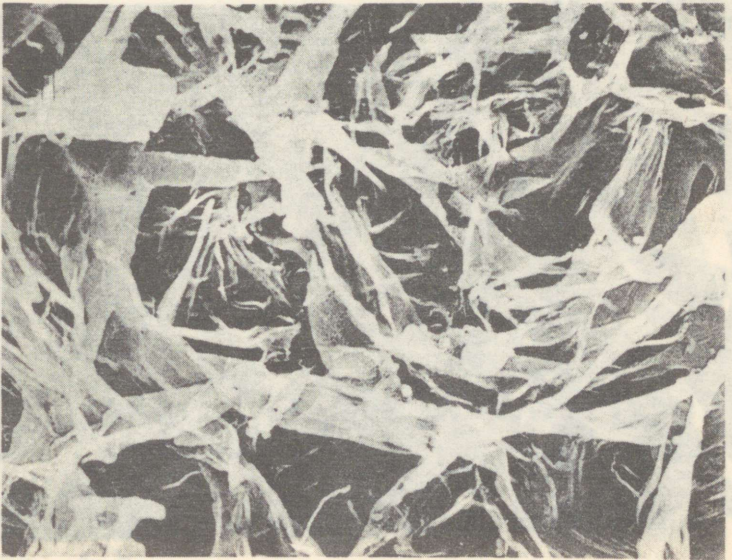


Abb. 2 b

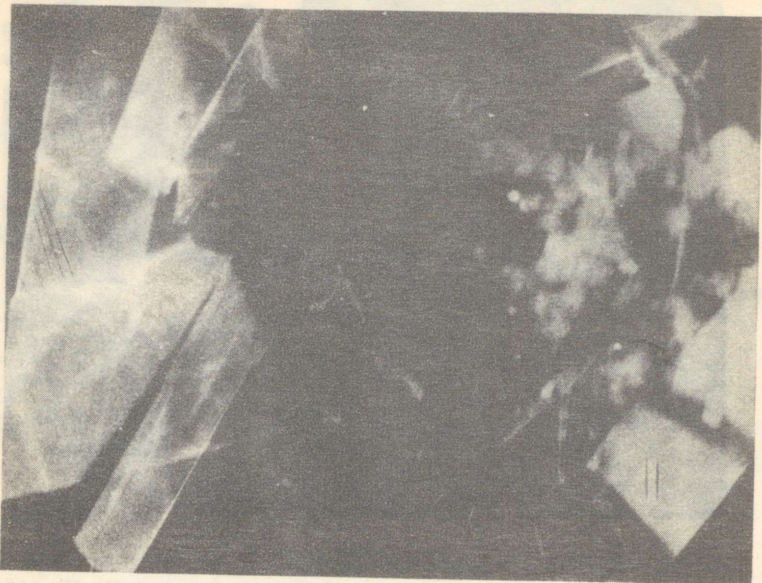


Abb. 3 a

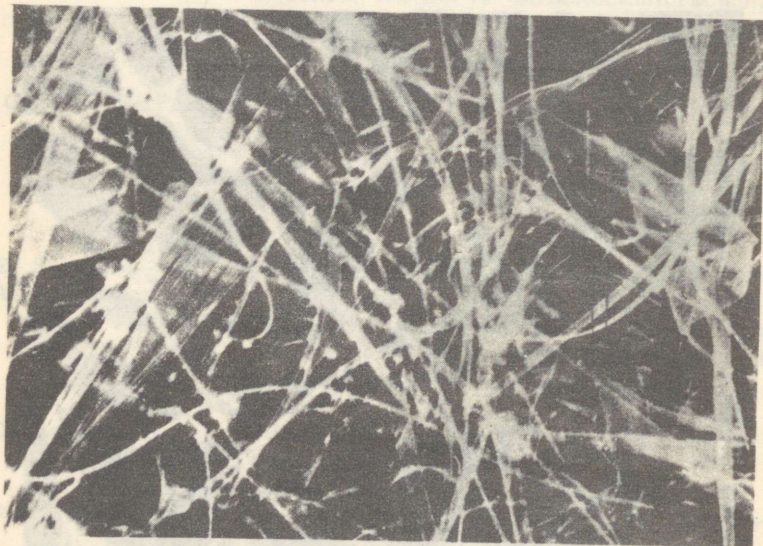


Abb. 3 b



Abb. 4 a

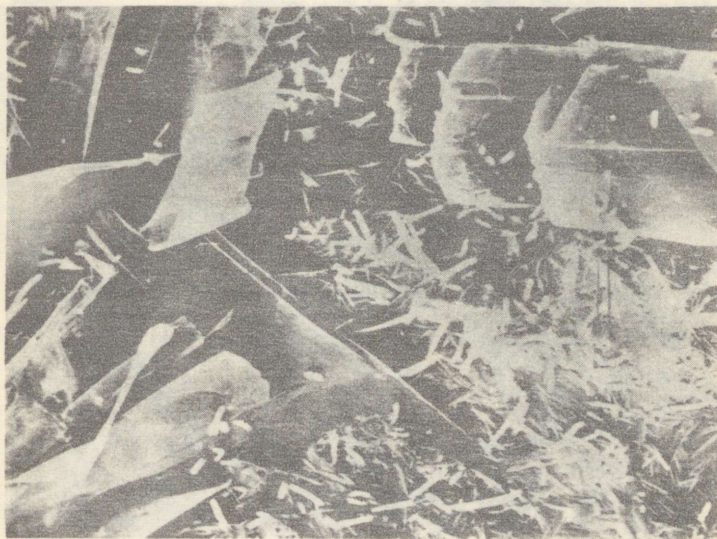


Abb. 4 b

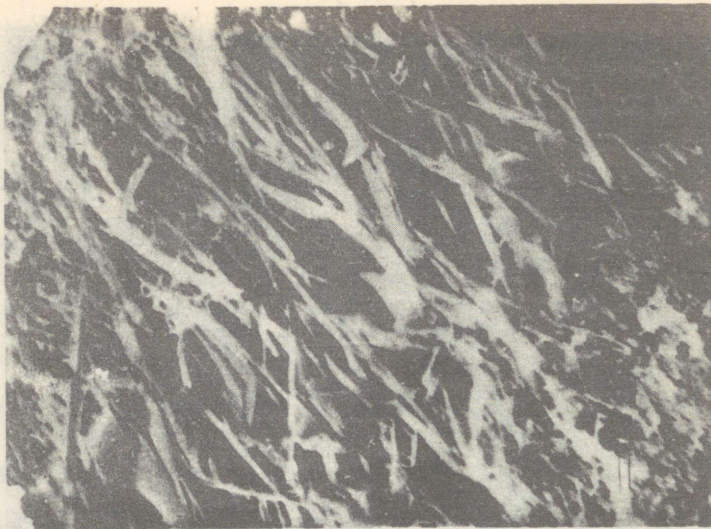


Abb. 5 a



Abb. 5 b

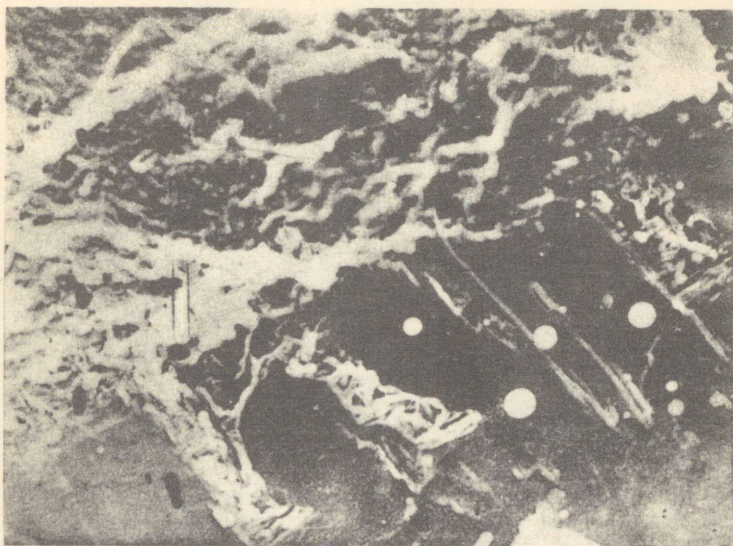


Abb. 6 a

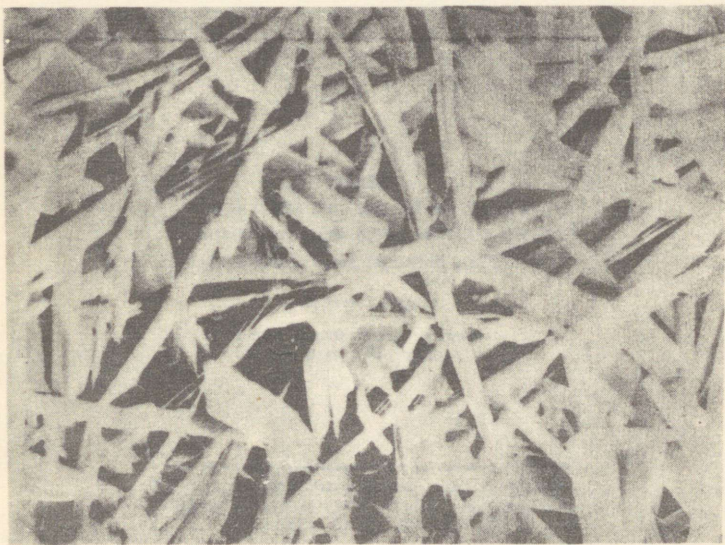


Abb. 6 b



ПЕРЕПЕЧАТКА

ОТТИСКА СТАТЬИ БУТТА Ю.М., ПАЛЫМА У.В. И ДР.  
"КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРОСИЛИКАТОВ  
КАЛЬЦИЯ В АВТОКЛАВНЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ"

На немецком языке.

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Ливикосли, 18

=====  
TRU rotaprint 1969. Paljundamisele antud 25. III 1969.  
Trükipoognaid 2,35. Tingtrükipoognaid 2,19. Trükiarv 60.  
Faber 30 x 42. 1/4. Tell. nr. 238.

Tasuta

X  
1A-14160

TÜ RAAMATUKOGU



10300014625521