Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff

vorgelegt von Diplom-Chemiker Roland Hüttl

Vom Fachbereich 9 -Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaftender Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

> Doktor der Naturwissenschaften -Dr.rer.nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzende: Prof. Dr.rer.nat. Irmgard Abs-Wurmbach Berichter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Hillemeier Berichter: Prof. Dr.rer.nat. Klaus Germann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27. Juni 2000

Berlin 2000

D83

Abstract

Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff

Das Ziel dieser Arbeit war es, den seit langem strittigen Wirkungsmechanismus von Flugasche eindeutig zu klären, der Hauptursache für die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen ist. Es sollte eindeutig nachgewiesen werden, ob Flugasche tatsächlich chemisch (puzzolanisch) oder hauptsächlich physikalisch als Kristallisationskeim wirkt.

Weiterhin sollte der (zeitliche) Ablauf der Vorgänge ermittelt werden sowie der Einfluß der reaktionsbestimmenden Parameter. Untersucht werden sollte dabei auch, welchen Einfluß Mikrosilika auf den Wirkungsmechanismus der Flugasche besitzt.

Dazu wurde eine künstliche Flugasche hergestellt, deren Siliziumanteil zu 96 M.-% aus dem Silizium-Isotop ²⁹Si bestand (²⁹Si-Anteil natürlichen Siliziums: 4,7 M.-%).

Splitter dieser ²⁹Si-Flugasche wurden in verschiedene Bindemittelleime eingebettet. Nach drei Monaten Reaktionszeit wurde der ²⁹Si-Anteil der Matrix um die künstliche ²⁹Si-²⁹Si-Flugasche sowie der Reaktionsprodukte direkt an der Kontaktfläche Flugasche / Matrix mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) bestimmt. Gleichzeitig wurden die "äußeren Bedingungen" nachgewiesen, unter denen der Reaktionsmechanismus ablief. Dazu wurden die Parameter untersucht, die den Reaktionsmechanismus der Flugasche bestimmen bzw. durch den Alkaligehalt des Zementes und den Einsatz von Mikrosilika verändert werden: Die Zusammensetzung und der pH-Wert der Porenlösung, die Löslichkeit der Flugasche in Abhängigkeit vom pH-Wert sowie der Ca(OH)₂-Gehalt, das chemisch gebundene Wasser, das Porengefüge und die Mikrostruktur der Bindemittelmatrix.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Umsetzung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen durch die Flugasche sowohl eine Folge der puzzolanischen Reaktion als auch der Wirkung der Flugasche als Kristallisationskeim ist. Die (Alkali-induzierte) puzzolanische Reaktion als Wirkungsmechanismus der Flugasche konnte eindeutig bewiesen werden. Mit 10 M.-% Mikrosilika reagiert Flugasche nahezu nicht mehr puzzolanisch.

Es zeigte sich, daß der dünne Saum aus Reaktionsprodukten (der Duplex-Film), direkt an der Kontaktfläche ²⁹Si-Flugasche / Matrix, aus Calcium-Silikat-Hydrat besteht und zu einem hohen Anteil (65 bis 35 M.-%) aus der puzzolanischen Reaktion der Flugasche stammt und nicht wie bisher angenommen hauptsächlich aus der Zementhydratation. Da sich der Duplex-Film nach 10 bis 18 Stunden bildet, muß Flugasche schon zu diesem Zeitpunkt puzzolanisch reagieren und damit wesentlich früher als bisher angenommen. Für den zeitlichen Ablauf des Wirkungsmechanismus von Flugasche wurde ein Modell entwickelt.

The action mechanism of coal fly ash as a concrete admixture

The objective of this paper was to explicitly clarify the long-disputed action mechanism of fly ash, which is the main cause of the transition of $Ca(OH)_2$ into CSH phases. The aim was to clearly demonstrate whether the action of the fly ash is actually chemical (pozzolanic) or mainly physical as crystal nucleus.

It was also intended to establish the time course of the reactions as well as the influence of the parameters determining the reactions. Another aim was to examine the influence of microsilica on the action mechanism of fly ash. For this purpose an artificial fly ash with a silicon content of which 96 wt.-% consisted of the silicon isotope ²⁹Si was manufactured (²⁹Si content of natural silicon: 4.7 wt.-%). Fragments of this ²⁹Si fly ash were then embedded in various cement pastes. After a reaction time of 3 months the ²⁹Si content of the matrix around the artificial ²⁹Si fly ash and of the reaction products directly at the contact interface between the ²⁹Si fly ash and matrix were determined by means of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).

At the same time the "external conditions" in which the reaction mechanism occurred were established. To this end the parameters determining the reaction mechanism of the fly ash or which are changed by the alkali content of the cement and the use of microsilica were examined: the composition and pH of the pore solution, the solubility of the fly ash as a function of the pH value and the Ca $(OH)_2$ content, the chemically combined water, the pore structure and the microstructure of the binder matrix.

The results of this paper show that the transformation of $Ca(OH)_2$ into CSH phases through the fly ash is due both to the pozzolanic reaction and to the action of the fly ash as crystal nucleus. The (alkali-induced) pozzolanic reaction as an action mechanism of the fly ash was explicitly proven. With 10 wt.-% microsilica the fly ash exhibits practically no more pozzolanic reaction.

It was shown that the thin film of reaction products (the duplex film), directly at the contact interface between the ²⁹Si fly ash and the matrix, consists of calcium silicate hydrate and stems to a large part (65 to 35 wt.-%) from the pozzolanic reaction of the fly ash and not as previously assumed mainly from cement hydration. Since the duplex film is formed after 10 to 18 hours, the fly ash must react in a pozzolanic way at this point in time already, in other words much earlier than previously assumed. A model was developed to illustrate the time course of the action mechanism of fly ash.

Vorwort

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit entstanden im Rahmen des durch die RWE-Energie AG finanzierten Projekts "Entwicklung eines dauerhaften Betons für Kühltürme".

Das Forschungsprojekt wurde an der TU Berlin im Fachgebiet Baustoffkunde und Baustoffprüfung, unter der Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. Bernd Hillemeier innerhalb eines Zeitraums von ca. 3 Jahren (7/95-7/98) bearbeitet.

Auf Grundlage der Erkenntnisse über den genauen Wirkungsmechanismus der Flugasche mit und ohne Mikrosilika, die in dieser Arbeit dargestellt werden, war es möglich, die Reaktivität der Flugasche gezielt zu beeinflussen und damit die Matrix in Hinsicht auf eine maximale Säurebeständigkeit zu optimieren.

Gleichzeitig wurde eine neuartige Mischungsberechnung entwickelt, die die Beständigkeit des Betons und nicht wie üblich die Konsistenz und die Festigkeit des Betons als Zielgrößen hat (HILLEMEIER & HÜTTL 2000).

Mit Hilfe dieser neuartigen Mischungsberechnung, der Kenntnis des jeweiligen Schädigungsmechanismus, der Struktur der Matrix und der Reaktionsmechanismen der Zusatzstoffe ist es möglich, die Eigenschaften von Hochleistungsbeton gezielt den jeweiligen Anforderungen des Bauprojekts anzupassen.

1999 wurde der mit 200 m derzeit höchste Kühlturm der Welt in Niederaußem mit dem innerhalb des Projekts entwickelten auf Säurebeständigkeit optimierten Hochleistungsbeton ohne zusätzliche Innenbeschichtung gebaut.

Für die engagierte Betreuung und die Schaffung des nötigen Freiraums zur Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Hillemeier. Seine ständige Diskussionsbereitschaft und seine wertvollen Anregungen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. K. Germann danke ich für sein Interesse an der Arbeit und für die mit der Übernahme des Korreferats verbundenen Mühen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Blaschke danke ich für die vielen anregenden Gespräche über die Mikrostruktur von Beton und die Unterstützung bei der Durchführung der Cryo-REM-Untersuchungen.

Herrn Dipl.-Phys. Nissen vom Zentralinstitut für Elektronenmikroskopie der TU Berlin danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der weiteren REM-Untersuchungen.

Herrn Dr. Trapp und Herrn Gericke von der Firma RTG-Mikroanalyse danke ich für die engagierte Hilfe bei der Durchführung der Isotopenversuche mit Hilfe der SIMS.

Den Mitabeitern der Firma MBF danke ich für die engagierte Unterstützung bei der Durchführung der Analytik.

Mein Dank gilt besonders den TutorInnen dieses Instituts, die tatkräftig zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

| 1 | Einführung in die Problemstellung | 3 |
|---------|--|----|
| 2 | Flugasche | 8 |
| 2.1 | Entstehung der Flugaschen, Verwertung im Bauwesen | 8 |
| 2.2 | Eigenschaften der Steinkohlenflugaschen (SFA) | 10 |
| 2.2.1 | Chemische und mineralogische Zusammensetzung der SFA | 11 |
| 2.2.2 | Morphologie der SFA | 14 |
| 2.2.3 | Feinheit der SFA: Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche | 17 |
| 2.3 | Wirkungsweise der SFA als Betonzusatzstoff | 22 |
| 2.3.1 | Rheologische Wirkung der SFA | 22 |
| 2.3.2 | Füllereffekt der SFA | 24 |
| 2.3.3 | Umwandlung von Ca(OH) ₂ in CSH-Phasen durch SFA: Theorien zum | |
| | Wirkungsmechanismus | 26 |
| 2.3.3.1 | Puzzolanische Reaktion der SFA | 28 |
| 2.3.3.2 | Wirkung der SFA als Kristallisationskeim | 30 |
| 3 | Mikrosilika | 32 |
| 3.1 | Entstehung der Mikrosilika | 32 |
| 3.2 | Chemisch / mineralogische Zusammensetzung und Morphologie der | 20 |
| 2.2 | Mirkus severe der Mikreeilike | 32 |
| 3.3 | | 33 |
| 4 | Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die Eigenschaften von Beton, | |
| | Mörtel und Bindemittelleim | 35 |
| 4.1 | Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die Mikrostruktur | 35 |
| 4.1.1 | Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die Bindemittelmatrix | |
| 4.1.2 | Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die Kontaktzone | |
| 4.2 | Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die makroskopischen Eigenschaften | 41 |
| 4.2.1 | Einfluß der Mischungszusammensetzung | 43 |

Inhaltsverzeichnis

| 5 | Untersuchungsmethoden | 46 | |
|--|--|---|--|
| 6 6.1 6.2 6.2.1 6.2.1.1 | Versuche Auswahl und Charakterisierung der Ausgangsstoffe Versuchsdurchführung ²⁹ Si-Isotopenversuche Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS): Versuchsbedingungen, Auswartung der Frachnicae mit Hilfe des Apreicherungsfeltere k | 51 52 59 59 | |
| | Auswertung der Ergebnisse mit Hilfe des Anreicherungsfaktors K, | 60 | |
| 6.2.1.2 | Die künstliche ²⁹ Si-Flugasche: Herstellung und Charakterisierung | 63 | |
| 6.2.1.3 | Untersuchung der polierten Dünnschnitte | 67 | |
| 6.2.1.4 | Untersuchung der Bruchproben | 70 | |
| 6.2.2 | Die "indirekten" Untersuchungsmethoden | 73 | |
| 6.2.2.1 | Allgemeine Versuchsbedingungen | 73 | |
| 6.2.2.2 | Löslichkeit von SFA in Abhängigkeit vom pH-Wert | 75 | |
| 6.2.2.3 | Ca(OH) ₂ -Gehalt, chemisch gebundenes Wasser | 76 | |
| 6.2.2.4 | Zusammensetzung der Porenlösung | 78 | |
| 6.2.2.5 | Porengefüge | 79 | |
| 6.2.2.6 | Mikrostruktur, Erläuterung der mikroskopischen Methoden | | |
| 6.2.2.7 | Tabellarische Zusammenfassung der Versuche | 82 | |
| 6.3 | Versuchsergebnisse 8 | | |
| 6.3.1 | Ergebnisse der ²⁹ Si-Isotopenversuche | 85 | |
| 6.3.1.1 | Ergebnisse der Untersuchung der polierten Dünnschnitte | 85 | |
| 6.3.1.2 | Ergebnisse der Untersuchung der Bruchproben 1 | | |
| 6.3.2 | Ergebnisse der Untersuchung der Laugenlöslichkeit von SFA 1 | | |
| 6.3.3 | Ergebnisse der Untersuchung des Ca(OH) ₂ -Gehalts und des chemisch | 407 | |
| 0.0.4 | gebundenen Wassers | 127 | |
| 6.3.4 | Ergebnisse der Untersuchung der Porenlösung | | |
| 0.3.5 | Ergebnisse der Untersuchung des Porengefuges | | |
| 6.3.6 | Ergebnisse der Untersuchung der Mikrostruktur 13 | | |
| 7 | Diskussion | 142 | |
| 7.1 | Diskussion der Ergebnisse zum Wirkungsmechanismus der SFA | 142 | |
| 7.2 | Diskussion der Ergebnisse zum zeitlichen Ablauf des | | |
| | Wirkungsmechanismus der SFA | 152 | |
| 8 | Zusammenfassung | 160 | |
| 81 | Wirkungsmechanismus der SFA | 161 | |
| 8.2 | Zeitlicher Ablauf des Wirkungsmechanismus der SFA | 162 | |
| 8.3 | Methodik | 165 | |
| 9 | Folgerungen für die Praxis | 166 | |
| | | | |
| 10 | Literaturverzeichnis | 172 | |

1 Einführung in die Problemstellung

Beton ist in großen Mengen kostengünstig verfügbar, läßt sich gut verarbeiten und ist in jede beliebige Form zu bringen. Aus diesem Grund werden die Eigenschaften von Beton in immer weiterem Maße modifiziert, um die Einsatzgebiete für diesen Werkstoff zu erweitern.

Die neuen Einsatzgebiete sowie die höheren Anforderungen an den Werkstoff z.B. seitens der Architektur machen die Entwicklung von sogenannten Hochleistungsbetonen ("High Performance Concrete") erforderlich. Neben der Erhöhung der Festigkeit des Betons steht dabei die Erhöhung der Beständigkeit gegen chemischen und physikalischen Angriff im Vordergrund. In Bereichen mit starkem chemischen Angriff wird der Beton heute oft mit Kunststoffbeschichtungen geschützt. Aufgrund der Kosten und den steigenden Anforderungen in Bezug auf die spätere Wiedereinführung der Baustoffe in den Wertstoffkreislauf werden auch hier in steigendem Maße hochbeständige Betone gefordert, die ohne zusätzliche Beschichtung eine ausreichende Beständigkeit gegenüber dem chemischen Angriff besitzen (LOHAUS 1996).

Eingesetzt werden Hochleistungsbetone z.B. bei Hochhausstützen oder Brücken (hochfester Beton) sowie bei Bauwerken bzw. Bauteilen mit erhöhten Anforderungen in Hinsicht auf die Dichtheit und die Beständigkeit, z.B. Klärbecken, Löschwasserauffangwannen oder Überlaufbecken der chemischen Industrie, Fundamente in Bereichen mit stark korrodierendem Grundwasser, Kraftwerkkühlturme oder Abwasserkanäle.

Bei herkömmlichen Betonen mit Portlandzement als Bindmittel entstehen bei der Hydratation des Zements ca. 25 M.-% $Ca(OH)_2$ und ca. 75 M.-% Silikat- und Aluminat-Hydratphasen (CSH-Phasen). Alle betonkorrosiven Prozesse (außer dem lösenden Angriff durch Laugen) greifen bevorzugt das $Ca(OH)_2$ an.

Für Hochleistungsbetone werden zumeist Mischungen mit mineralischen Zusatzstoffen, zumeist Hüttensand, Flugasche und Mikrosilika verwendet. Die hohen Beständigkeiten dieser Mischungen sind hauptsächlich eine Folge der Umwandlung des Ca(OH)₂ in CSH-Phasen durch die Zusatzstoffe

Als wichtigster Wirkungsmechanismus der Zusatzstoffe, der für die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen verantwortlich ist, wird in der Literatur die puzzolanische Reaktion genannt. Unter dem Begriff "puzzolanische Reaktion" versteht man die chemische Reaktion, bei der die Zusatzstoffe (Puzzolane), die einen hohen Glasanteil besitzen, durch den hohen pH-Wert einer (gesättigten) Ca(OH)₂-Lösung (ca. 12,6) gelöst werden und die Bestandteile (zum größten Teil Silizium und Aluminium) mit Calciumhydroxid unter Bildung von CSH-Phasen reagieren.

Während jedoch die puzzolanische Reaktion der Mikrosilika und des Hüttensandes als Hauptursache für die Umwandlung des Ca(OH)₂ in CSH-Phasen unumstritten ist, ist dies bei Flugasche nicht der Fall.

Mikrosilika und Hüttensand reagieren bei dem pH-Wert einer gesättigten $Ca(OH)_2$ -Lösung mit $Ca(OH)_2$ zu CSH-Phasen. Flugasche reagiert unter denselben Bedingungen nahezu nicht. FRAAY (1990) weist nach, daß Flugasche erst bei pH-Werten > ca. 13 merklich gelöst wird und mit $Ca(OH)_2$ reagieren kann. Im Sinne der Definition des Begriffs "Puzzolan" ist Flugasche demnach kein "echter" puzzolanischer Zusatzstoff.

Ein pH-Wert > 13 wird in der Porenlösung von Beton, Mörtel oder Zementleim erst nach ca. 20 Stunden durch die bei der Hydratation des Zements freiwerdenden Alkalien erreicht. Der endgültige pH-Wert von ca. 13,6 wird erst nach mehreren Tagen bis Wochen erreicht.

Betrachtet man die Mikrostruktur der Matrix um Flugaschekugeln, so zeigen jedoch elektronenmikroskopische Aufnahmen schon nach einem Tag eine ca. 0,5 bis 1 µm dicke kompakte dichte Schicht aus CSH-Phasen (und evtl. Ca(OH)₂) direkt auf der Oberfläche der Flugaschekugeln, die als Kontaktzone (RUDERT 1996) bzw. als Duplex-Film (DIAMOND 1986) bezeichnet wird. Auf diesem Duplex-Film wird eine weitere ca. 5 bis 15 µm dicke epitaktisch (gerichtet) aufgewachsener CSH-Phasen beobachtet (Übergangszone). Erst nach dieser Schicht ist die für die ungestörte Matrix typische ungeordnete Struktur der Hydratationsprodukte zu erkennen.

Nach BLASCHKE (1985) und RUDERT (1996) müssen die früh gebildeten Reaktionssäume hauptsächlich aus der Zementhydratation stammen, da sie zu einem Zeitpunkt entstehen, zu dem der pH-Wert der Porenlösung nicht ausreicht, die Flugasche nennenswert zu lösen. Während BLASCHKE (1985) bzw. SCHOLZ & BLASCHKE (1994) zumindest die Bildung des ca. 0,5 bis 1 µm dicken Duplexfilms durch eine anfängliche kurze puzzolanische Reaktion erklären, setzt sich nach RUDERT (1996) auch diese Schicht aus CSH-Phasen aus der Zementhydratation zusammen, die aufgrund der kristallkeimbildenden Wirkung der Flugasche auf der Oberfläche ausfallen.

Nach BLASCHKE (1985) und RUDERT (1996) sind diese Hüllen aus CSH-Phasen um die Flugasche schon nach kurzer Zeit so dicht, daß auch eine spätere puzzolanische Reaktion der Flugasche verhindert wird, da kein Stofftransport von der Porenlösung zur Flugasche und umgekehrt erfolgen kann.

Die Flugaschekugeln reagieren nach BLASCHKE (1985) und RUDERT (1996) bzw. RUDERT, STRUNGE & WIHLER (1994) demnach nicht chemisch, sondern wirken hauptsächlich physikalisch als Kristallisationskeim für die CSH-Phasen aus der Zementhydratation.

Die kristallkeimbildende Wirkung der Flugasche wird nach BLASCHKE (1985) und RU-DERT (1996) auch als Ursache für die Umwandlung des Ca(OH)₂ in CSH-Phasen angesehen.

Nach BLASCHKE (1985) kommt es durch die Kristallisationskeimwirkung der Flugasche primär zur Bildung wesentlich kleinerer und gleichmäßiger in der Matrix verteilter Ca(OH)₂-Kristalle, als sie bei der Hydratation von Portlandzement zwischen den Klinkerkörnern entstehen. Dieses mikrofeine Ca(OH)₂ wird durch das SiO₂ in der Porenlösung je nach Größe oberflächlich oder vollständig in CSH umgewandelt. Die verstärkte Umsetzung des Ca(OH)₂ ergibt sich demnach als Folgeprozeß der frühen Feinstverteilung des Ca(OH)₂ durch die stark erhöhte für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche der Kristalle.

RUDERT (1996) erklärt die verstärkte Umsetzung des Ca(OH)₂ bei Verwendung von Flugasche damit, daß die aus einer gesättigten Calciumhydroxidlösung gefällten frühen Calcium-Silikat-Hydrate ein höheres Ca / Si-Verhältnis aufweisen als die später gebildeten. Je größer die Anzahl der Kristallisationskeime z.B. durch Flugasche, desto größer die Anzahl der früh gebildeten Calcium-Silikat-Hydrate, desto stärker die Abnahme an Ca(OH)₂.

Hauptargument für eine physikalische Wirkungsweise der Flugasche sind nach BLASCHKE (1985) und RUDERT (1996) elektronenmikroskopische Aufnahmen von bis zu 30 Jahre altem Flugaschebeton. Viele der Aufnahmen zeigen völlig unbeeinflußt erscheinende Flugaschekugeln, auf deren nach wie vor glatten runden Oberfläche weder Ätzreliefe noch aufgewachsene Reaktionsprodukte zu erkennen sind. Chemische Reaktionen scheinen nicht stattgefunden zu haben.

In gleicher Weise wird die Beobachtung interpretiert, daß im Elektronenmikroskop bei der Untersuchung der Oberfläche eines Sprödbruchs einer Probe fast nie ein Bruch durch eine Flugaschekugel vorzufinden ist. Es sind entweder ganze Flugaschekugeln zu beobachten, die wie Kuppeln aus der Bindemittelmatrix herausragen oder Abdrücke von Flugaschekugeln, die beim Bruch herausgefallen sind oder sich in der zweiten Bruchhälfte befinden. Es scheint demnach keinen festen Verbund zwischen Flugaschekugel und Matrix durch entstehende Reaktionsprodukte der Flugasche zu geben.

Dabei wird vorausgesetzt, daß Reaktionsprodukte aus Bestandteilen des Flugascheglas und Calciumhydroxid zu einem direkten Haftverbund zwischen Matrix und Flugasche führen.

Als weiteres Argument gegen die puzzolanische Reaktion werden Untersuchungen des Aluminium-Gehalts der die Flugasche umgebenden CSH-Phasen aufgeführt. Diese zeigen zumeist einen der umliegenden Matrix entsprechenden Aluminium-Gehalt auf. Da (deutsche) Steinkohlenflugasche einen Al₂O₃-Gehalt von ca. 20 bis 30 M.-% besitzt, während Portlandzementklinker lediglich einen Al₂O₃-Gehalt von 3 bis 8 M.-% besitzt, müßte der Aluminium-Gehalt der die Flugasche umgebenden CSH-Phasen bei einer puzzolanischen Reaktion im Vergleich zum Aluminium-Gehalt der CSH-Phasen der Matrix erhöht sein.

Demgegenüber existieren zahlreiche Literaturstellen, die die puzzolanische Reaktion als Hauptursache für die Umwandlung des Ca(OH)₂ in CSH-Phasen angeben bzw. voraussetzen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Untersuchungen über den Einfluß von Flugasche auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel und Bindemittelleim (Hydratationsbzw. Festigkeitsverlauf, Dichtheit, Dauerhaftigkeit, Ca(OH)₂-Gehalt, Porengefüge, etc.). Die umfassendsten und am häufig zitiertesten Arbeiten, die sich mit dem Einfluß von Flugasche auf die Eigenschaften von Bindemittelleim, Mörtel und Beton befassen, wurden von FRAAY (1990), SYBERTZ (1993) und HÄRDTL (1995) durchgeführt.

Über den genauen (zeitlichen) Ablauf des Mechanismus der puzzolanischen Reaktion existieren jedoch nur wenige Modelle. Die wichtigsten wurden von OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) bzw. UCHIKAWA & UCHIDA (1980) und FRAAY (1990) formuliert.

Sowohl nach FRAAY (1990) als auch nach OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) bzw. UCHIKAWA & UCHIDA (1980) beginnt die puzzolanische Reaktion frühestens nach einem bis drei Tagen. Die ersten Reaktionsprodukte um die Flugasche stammen damit ebenfalls aus der Zementhydratation. Nach OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) bzw. UCHIKAWA & UCHIDA (1980) platzen die sich zunächst gebildeten Hüllen aus Reaktionsprodukten durch osmotischen Druck, so daß die puzzolanische Reaktion nach ungefähr einem bis drei Tagen beginnt. FRAAY (1990) setzt die Durchlässigkeit der Reaktionshüllen voraus.

Da der Reaktionsmechanismus der Flugasche an sich ungeklärt ist, ist auch der Wirkungsmechanismus der Flugasche bei gemeinsamer Verwendung mit anderen Zusatzstoffen ungeklärt, obwohl in der Praxis zunehmend Betonrezepturen verwendet werden, bei denen gleichzeitig Flugasche und Hüttensand bzw. Mikrosilika als Zusatzstoffe eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung hat dabei der gleichzeitige Einsatz von Flugasche und Mikrosilika. Hochleistungsbetone werden zumeist mit Mikrosilika hergestellt, da die Verwendung von Mikrosilika von den genannten Zusatzstoffen den deutlichsten Effekt auf die Festigkeit, Dichtheit und damit Dauerhaftigkeit des Betons bzw. Mörtels besitzt. Betonrezepturen, bei denen gleichzeitig Flugasche und Mikrosilika als Zusatzstoff zum Einsatz kommen, werden in der Praxis (im Ausland) seit langem erfolgreich angewendet. Als Beispiel sei der Beton für die Pfeiler der Brücke über den großen Baelt in Dänemark genannt.

Da die Eigenschaften von Mischungen mit Flugasche und Mikrosilika hauptsächlich durch die Mikrosilika bestimmt werden, wird der Vorteil bei der Verwendung von Flugasche bei Mikrosilikamischungen zumeist in einer verbesserten Verarbeitbarkeit gesehen (BAYASI 1992), (NAGATAKI, MIYAZATO & SAITOH 1998).

In manchen Literaturstellen, die sich allgemein mit Puzzolanen beschäftigen, wird neben vielen anderen Mischungen eine Mischung mit Flugasche und Mikrosilika untersucht. Im Vordergrund steht dabei neben der Untersuchung des Hydratations- bzw. Festigkeitsverlaufs die Untersuchung des Ca(OH)₂-Gehalts zur Sicherstellung des Korrosionsschutzes der Stahlbewehrung (Schießl & Meng 1996), (Schießl, Wiens & Breit 1994), (MATKOVIC, GRZETA & PALJEVIC 1990), (LILKOV, DIMITROVA & PETROV 1997), (STOITCHKOV et al. 1996), (GUOZHU 1992), (OZYLIDIRIM & HALSTEAD 1994), (PAVLENKO et al. 1998). In (MANNS 1997) und (SCHIEßL 1997) werden Berechnungen zu den maximalen Zugabemengen bei gleichzeitiger Verwendung von Flugasche und Mikrosilika durchgeführt, die noch einen minimalen Ca(OH)₂-Gehalt für einen ausreichenden Schutz des Betons vor Karbonatisierung und damit der Stahlbewehrung vor Korrosion sicherstellen. Dabei wird der aus Versuchen bekannte Verbrauch an Ca(OH)₂ durch die einzelnen Zusatzstoffe in einem ersten Rechenschritt addiert. Bei den weiteren Berechnungen wird angenommen, daß sich die puzzolanische Reaktion der Flugasche verringern muß, da Mikrosilika zu einer Erniedrigung des Alkaligehalts bzw. pH-Werts der Porenlösung und zu einer schnellen Steigerung der Dichtheit führt. Dies wird mit einem Faktor berücksichtigt, indem der Einfluß der Mikrosilika auf die puzzolanische Reaktion der Flugasche abgeschätzt wird. Untersuchungen von MENG, WIENS & SCHIEßL (1998) mit Alkali-freien Portlandzementen zeigen jedoch, daß die Reaktivität der Flugasche nicht in jedem Fall direkt von dem Alkaligehalt abhängen muß. Die Ursache der wenigen Untersuchungen über den gemeinsamen Einsatz von Flugasche

und Mikrosilika als Betonzusatzstoff in Deutschland ist darin zu suchen, daß die gemeinsame Verwendung von Flugasche und Mikrosilika bis vor kurzem nicht zulässig war und erst durch die "Anwendungsregel einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung für die gemeinsame Verwendung von Steinkohlenflugasche und Mikrosilika" geregelt wurde.

Die Kenntnis der Reaktions- bzw. Wirkungsmechanismen der Zusatzstoffe und deren Wechselwirkungen bildet jedoch zusammen mit der Kenntnis der Mikrostruktur der Matrix die Voraussetzung zum gezielten "Baustoffdesign", die Grundlage zum Verständnis und zur Vermeidung von Schädigungsmechanismen und damit einen gesicherten Schritt zur Planung der Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbetonen. Gerade in Hinsicht auf die Planung der Dauerhaftigkeit wird es in Zukunft in zunehmendem Maße nicht mehr ausreichen, sich hauptsächlich mit den Einflüssen der Zusatzstoffe auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim zu beschäftigen.

Die Anzahl und Art der heutigen Bauschäden verdeutlicht dies: 1998 wurden in Deutschland 15 Milliarden DM zur Sanierung von Betonbauten ausgegeben (SÜDDEUTSCHE ZEITUNG 1999). Selbst wenn diese Summe nur zu einem Teil direkten Problemen mit dem Baustoff Beton zuzurechnen ist, zeigt sie doch, wie wichtig nach wie vor praxisorientierte "Grundlagenforschung" im Bereich der Baustoffe ist. Das Ziel dieser Arbeit ist es demnach, eindeutig den Mechanismus zu klären, der die Hauptursache für die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen durch die Flugasche ist sowie den (zeitlichen) Ablauf der Vorgänge. Weiterhin soll der Einfluß der reaktionsbestimmenden Parameter sowie der Mikrosilika auf den Wirkungsmechanismus der Flugasche untersucht werden.

Dazu ist eine neue Untersuchungsmethodik zu entwickeln: Das Problem bei der Untersuchung des Wirkungsmechanismus der Flugasche und damit die Ursache des seit Jahrzehnten andauerndem Disputs über den Wirkungsmechanismus liegt darin, daß mit den üblichen Analysemethoden, nämlich der Analyse der mechanischen Kennwerte, der chemischen Parameter, des Porengefüges und der Mikrostruktur, keine "direkten" Aussagen über Art und vor allem (zeitlichen) Ablauf der Reaktionsmechanismen getroffen werden können. Mit diesen Methoden kann lediglich der Einfluß nachgewiesen werden, den die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim besitzt.

Eine eindeutige Aussage über den tatsächlichen Reaktionsmechanismus ist letztlich nur dann möglich, wenn man eindeutig nachweisen kann, ob die CSH-Phasen, die sich durch die Verwendung von Flugasche durch Umsetzung des Ca(OH)₂ zusätzlich bilden, aus den Bestandteilen der Flugasche (vor allem Silizium und Aluminium) oder aus den Bestandteilen des Zements bestehen (siehe Kapitel 5, Seite 46).

2 Flugasche

2.1 Entstehung der Flugaschen, Verwertung im Bauwesen

Entstehung von Flugaschen

Flugaschen fallen als Verbrennungsrückstände bei Feuerungsprozessen an. Bei der Verbrennung werden nicht brennbare, hauptsächlich mineralische Bestandteile des Brennstoffs teilweise oder ganz zu glasigen Partikeln aufgeschmolzen und mit dem Abgasstrom mitgerissen (Abb. 1). Ca. 99% der Partikel werden mit Hilfe von Elektrofiltern elektrostatisch abgeschieden. Die feinsten Partikel werden als sogenannte Reingasstäube in der nachgeschalteten Rauchgasentschwefelung abgeschieden.



Abb. 1: Die Entstehung von SFA. Aus (SYBERTZ 1993) nach (PADIA 1976)

Verwertung im Bauwesen

Flugasche wird im Bauwesen hauptsächlich in zwei Bereichen verwertet:

• Im Bereich der Betonherstellung. Abb. 2 zeigt die Einsatzbereiche.



Abb. 2: Die Einsatzbereiche der Flugasche (Flugstaub) im Bereich der Betonherstellung (JACOBS 1982).

• Im Straßenbau als Füllstoff oder bei Dammschüttungen

Im Bereich der Betonherstellung wird Flugasche hauptsächlich als Betonzusatzstoff nach DIN 1045 verwendet.

Als Brennstoff bei industriellen Feuerungsprozessen, bei denen Flugaschen anfallen, kommt Braun- und Steinkohle oder Haus- und Industriemüll in Betracht. Nach DIN 1045 ist lediglich Flugasche aus der Steinkohlenfeuerung (SFA) als Zusatzmittel erlaubt. In dieser Arbeit werden aufgrund dessen ausschließlich Steinkohlenflugaschen behandelt.

Abb. 3 zeigt die 1997 angefallene Menge Steinkohlenflugasche aufgeteilt nach den Anwendungsbereichen. Demnach wurden insgesamt 76 M.-% der angefallenen Steinkohlenflugasche im Bereich der Zement- und Betonherstellung verwertet und 4 M.-% im Bereich Straßen-, Wege-, Erd- und Grundbau.



Abb. 3: Die 1997 angefallene Menge Steinkohlenflugasche aufgeteilt nach den Anwendungsbereichen (PRESSEINFORMATION BUNDESVERBAND KRAFTWERKSNEBENPRODUKTE E.V. 1998)

2.2 Eigenschaften der Steinkohlenflugaschen (SFA)

Die Eigenschaften der Steinkohlenflugaschen (SFA) werden von der eingesetzten Steinkohle und der Feuerungsart bestimmt.

- Die chemische Gesamtzusammensetzung der Flugasche hängt nahezu ausschließlich von der Zusammensetzung des verwendeten Brennstoffs ab.
- Die Korngrößenverteilung, die Morphologie und die Mineralogie der Flugaschen hängt hauptsächlich von der Feuerungsart ab (RAVINA 1981).

Steinkohle

Als mineralische Bestandteile der Kohle können Silikate, Carbonate, Sulfide und Quarz vorkommen. Silikate sind u.a. Kaolinit, Illit, Montmorrillonit, Glimmer und Feldspat. Steinkohle enthält weiterhin eine Vielzahl von Spurenelementen.

Feuerung

Bei der Verfeuerung der Steinkohle werden folgende Verfahren verwendet:

- die Staubfeuerung
- die Wirbelschichtfeuerung
- die Rostfeuerung

Baupraktische Bedeutung haben lediglich Flugaschen aus der Staubfeuerung. Bei der Staubfeuerung wird die Kohle staubfein gemahlen, mit heißer Luft in die Verbrennungszone geleitet und verbrannt. Man unterscheidet bei der Staubfeuerung weiter zwischen der Trockenfeuerung und der Schmelzkammerfeuerung. Die Namen der beiden Feuerungstypen leiten sich aus dem Zustand der Asche beim Verlassen des Feuerraums ab.

- Bei der Trockenfeuerung wird ein großer Teil der Verbrennungswärme durch Wärmetauscher bereits innerhalb der Brennkammer abgeführt. Es werden Temperaturen von ca. 1100 bis 1300°C erreicht. Die mineralischen Bestandteile werden bei diesen Temperaturen nur teilweise aufgeschmolzen und verlassen die Brennkammer im erstarrten ("trockenem") Zustand. Bei dieser Feuerungsart fallen rund 90 M.-% der mineralischen Bestandteile als Flugasche an.
- Bei der Schmelzkammerfeuerung verläuft die Verbrennung in einem wenig gekühlten engen Feuerraum. Es werden Temperaturen zwischen 1500 bis 1700°C erreicht. Die mineralischen Bestandteil schmelzen nahezu vollständig auf. Ca. 50 M.-% der mineralischen Bestandteile fallen in der Brennkammer als Schlacke an. Die flüssige Schlacke läuft die Kammerwandung herunter und wird unterhalb in einem Wasserbad abgeschreckt. Maximal 50 M.-% der mineralischen Bestandteile fallen als Flugasche an

Bedingt durch die hohen Brenntemperaturen entstehen bei der Schmelzkammerfeuerung im Vergleich zur Trockenfeuerung größere Mengen an Stickoxiden. Um den Stickoxidgehalt zu senken wird bei der Schmelzkammerfeuerung die selektive katalytische Reduktion verwendet (SCR-Verfahren). Bei diesem Verfahren werden die Stickoxide mit Hilfe von Ammoniak zu Stickstoff und Wasser reduziert. Aufgrund der hohen Kosten dieses Verfahrens werden in Deutschland nur noch Kraftwerke mit Trockenfeuerungen gebaut. Der Anteil an Schmelzkammerflugasche ist demnach stark rückläufig.

2.2.1 Chemische und mineralogische Zusammensetzung der SFA

Chemische Zusammensetzung der SFA

Flugasche besteht aus Flugaschekugeln und Restkokspartikeln. Tab. 1 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung deutscher SFA ohne Berücksichtigung der Restkokspartikel. Hauptbestandteile der SFA sind demnach SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃.

Tab. 1: Die Zusammensetzung deutscher SFA. Nach (SCHUBERT & BERG 1979). min x: kleinster Einzelwert; max x: größter Einzelwert (aus 424 Prüfwerten).

| Oxid | min x | max x |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 42,60 | 56,30 |
| Al2O3 | 23,70 | 31,10 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,83 | 15,30 |
| CaO | 0,67 | 6,84 |
| MgO | 1,19 | 4,91 |
| K2O | 2,92 | 5,20 |
| Na2O | 0,36 | 1,43 |
| SO₃ | 0,09 | 1,71 |

Abb. 4 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung deutscher SFA im Dreistoffdiagramm CaO-SiO₂-Al₂O₃ im Vergleich zu Portlandzement (PZ), Eisenportlandzement (EPZ), Hochofenzement (HOZ), Hochofenschlacke (Hüttensand), Tonerdeschmelzzement (TZ) und natürlichen Puzzolanen.



Abb. 4: Die durchschnittliche Zusammensetzung deutscher Steinkohlenflugaschen (SFA) im Dreistoffdiagramm CaO-SiO₂-Al₂O₃. HOZ: Hochofenzement, EPZ: Eisenportlandzement, PZ: Portlandzement, TZ: Tonerdeschmelzzement. Nach (HEUVEL & HEYDEN 1981).

Die DIN EN 450 gibt folgende Anforderungen für die Zusammensetzung von Flugaschen vor, die als Betonzusatzstoff Verwendung finden:

| | M% |
|-----------------|-------------------------------------|
| Glühverlust | 5,0 bzw. 7,0 |
| Cl | 0,1 |
| Freies CaO | 1,0 |
| | bzw. < 2,5 |
| | bei ausreichender Raumbeständigkeit |
| SO ₃ | 3,0 |

| - | | | <u> </u> | |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Lab. 2: | Die Anforderungen für | die Zusammensetzung ' | von Fludaschen. | Nach DIN EN 450 |
| | 2.0.7 a | | | |

Die chemische Zusammensetzung ist nach PRAUSE (1987) bei der Trockenfeuerung abhängig von der Größe des Flugascheteilchens. PRAUSE (1987) findet eine Abnahme des Aluminiumgehalts und eine Zunahme des Silizium- und Eisengehalts mit zunehmender Korngröße. Bei der Schmelzkammerfeuerung werden keine signifikanten Unterschiede gefunden.

Mineralogische Zusammensetzung der Flugasche

Die mineralogische Zusammensetzung der Flugasche ist abhängig von der Maximaltemperatur innerhalb des Feuerraums, der Verweilzeit der Partikel bei verschiedenen Temperaturen, der Abkühlgeschwindigkeit der entstehenden Schmelze, der chemischen Zusammensetzung sowie der Partikelgröße der mineralischen Bestandteile der Steinkohle.

Die wichtigsten bei der Aufschmelzung der mineralischen Bestandteile der Kohle stattfindenden mineralischen Umwandlungen sind von ALBRECHT & POLLMANN (1980) skizziert worden, wobei die freigesetzten Gasphasen unberücksichtigt bleiben:

```
Kaolinit
                  AI_2O_3 * 2 SiO_2 * 2 H_2O \rightarrow Mullit + Schlackeglas
                                                                                                  3 Al_2O_3 * 2 SiO_2 + SiO_2
Calcit
                  CaCO_3 \rightarrow CaO
                                        CaO + SO_2
                                                                          Anhydrit
                                                                                                  CaSO<sub>4</sub>
Pyrit
                  FeS<sub>2</sub>
                                     FeS
                                                                          Hämatit
                                                                                                   Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
                                \rightarrow
                                                                                                   Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>
                                        FeS + Kaolinit \rightarrow
                                                                          Fayalit
                                                                          Hercynit
                                                                                                   FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
Quarz
                  SiO<sub>2</sub>
                                        Schlackeglas
                                                                                                   SiO<sub>2</sub>
```



Die Tonminerale ergeben Schmelzen, die hauptsächlich zur Bildung von Glas führen. Die Zusammensetzung der Schmelzen liegt innerhalb des Dreistoffsystems CaO-SiO₂-Al₂O₃ im Bereich des Ausscheidungsfeldes von Mullit. Durch die schnelle Abkühlgeschwindigkeit und die hohe Viskosität der Schmelzen ist die Bildung von Mullit jedoch kinetisch gehemmt, so daß es hauptsächlich zur Bildung von Glas kommt. Zudem wird die Glas-

schmelze durch sich ausscheidendes Mullit an SiO_2 angereichert, so daß die Restschmelze als Glas erstarrt.

Die Alkali- und Erdalkalioxide werden zum Teil als Netzwerkwandler in die Glasstruktur eingebaut. Der Großteil der Alkalien wird jedoch wie die meisten Spurenelemente verdampft. Sie werden innerhalb kühlerer Zonen aus dem Abgasstrom als Kondensat in Form von Oxiden, Chloriden und Sulfaten auf den Flugascheoberflächen abgeschieden.

Die Carbonate, vorwiegend Calcit und Dolomit, werden thermisch zersetzt, wobei CO_2 entgast. Die entstehenden Erdalkalioxide, z.B. Calciumoxid (Freikalk), bleiben aufgrund ihres sehr hohen Schmelzpunktes in fester Form zurück. Durch die Anwesenheit von SO_2 im Abgasstrom kann es zur Bildung von Anhydrit aus dem Freikalk kommen (PRAUSE 1987). Die Sulfide, zu einem großen Teil Pyrit (FeS₂), werden in die Oxide überführt, wodurch SO_2 entweicht. Einzelne Flugascheteilchen bestehen z.B. vollkommen aus Eisenoxid oder besitzen starke Überkrustungen (Abb. 6).



Abb. 6: Flugascheteilchen mit "Eisenoxidüberzug"

In den Flugaschen liegt das Eisen durch die oxidierenden Bedingungen bei der Verbrennung hauptsächlich als Hämatit (Fe_2O_3), in geringeren Mengen auch als Magnetit (Fe_3O_4) vor. In dreiwertiger Form ist das Eisen ein Netzwerkvermittler, in zweiwertiger Form ein Netzwerkwandler.

Quarz wird aufgrund seiner sehr hohen Schmelztemperatur nicht völlig aufgeschmolzen. Das SiO₂ des aufgeschmolzenen Teils trägt zur Glasbildung bei.

Abb. 7 zeigt den mittels Röntgendiffraktion ermittelten Mineralbestand verschiedener Flugaschen.



Abb. 7: Der mittels Röntgendiffraktion ermittelte Mineralbestand verschiedener Flugaschen. Die Begriffe alt und neu beziehen sich auf das Alter der Feuerungsanlagen. (BÖSCH, HOLZAPFEL & SCHOLZ 1986).

Der Glasanteil der Flugaschen steigt mit kleiner werdendem mittleren Korndurchmesser aufgrund der vollständigeren Aufschmelzung und der schnelleren Abkühlgeschwindigkeit. Flugaschen aus der Trockenfeuerung bestehen zu ca. 60 M.-% bis 90 M.-% aus Glas. Schmelzkammerflugaschen bestehen aufgrund der höheren Brenntemperaturen und der höheren Feinheit aus ca. 80 M.-% bis 100 M.-% Glas (HOLZAPFEL 1981) und besitzen damit einen höheren Anteil an löslicher Kieselsäure (RANKERS 1985).

2.2.2 Morphologie der SFA

Flugasche besteht aus Flugaschekugeln und Restkokspartikeln. Die Restkokspartikel aus unverbrannter Kohle sind zumeist unregelmäßig geformt und stark porös.

Die Kokspartikel beeinflussen maßgeblich die spezifische Oberfläche und damit die betontechnologischen Eigenschaften der Flugasche. Die Morphologie der Kokspartikel hängt nach KAUTZ (1982), KAUTZ & ZOBEL (1984) und HOLZAPFEL (1986) vom Schwellvermögen und damit von der Mazeralzusammensetzung der eingesetzten Kohle ab (Mazerale: Die unterschiedlichen Gefügebestandteile der Kohle, die in der Kohlenmikroskopie zur Klassifizierung der Kohle unterschieden werden). Der Anteil der Kokspartikel nimmt mit abnehmender mittlerer Korngröße der Flugaschen ab . Der Anteil an Restkokspartikeln ist bei Schmelzkammerflugaschen aufgrund der höheren Brenntemperatur niedriger.

Die Flugaschekugeln sind untereinander nicht homogen. Sie unterscheiden sich bezüglich des Anteils und der Zusammensetzung der kristallinen Bestandteile, des Anteils und der Zusammensetzung der Glasmatrix, des Anteils und der Zusammensetzung der Oberflächenbeläge und bezüglich der Form. FRAAY (1990) unterscheidet z.B. zwischen 14 verschiedenen Flugaschepartikeln.

Die Flugaschekugeln können massiv oder hohl vorliegen. Die hohlen Flugaschekugeln werden Cenosphären genannt.



Abb. 8: Cenosphäre eingebettet in Bindemittelleim

Cenosphären entstehen je nach Viskosität der Flugaschekugelschmelze durch die thermische Zersetzung von Carbonaten (CO₂-Bildung) und Tonen (H₂O-Bildung) im Inneren der Schmelze. Sind die Hohlkugeln zusätzlich mit kleineren Flugaschekugeln gefüllt, so spricht man von Plerosphären.



Abb. 9: Plerosphäre eingebettet in Bindemittelleim

Der Anteil an massiven Flugaschepartikeln nimmt mit abnehmender mittlerer Korngröße zu. Aus dem erhöhten Anteil an Restkokspartikeln und Cenosphären in den gröberen Flugaschefraktionen ergibt sich ein Dichteunterschied zwischen den feineren Fraktionen mit einer höheren Dichte und den gröberen Fraktionen mit einer geringeren Dichte. Die Dichte der Partikel variiert zwischen ca. 2000 bis 3000 kg / m³. Die mittlere Dichte von Steinkohlenflugasche beträgt ca. 2400 bis 2500 kg / m³.

Auch die einzelnen Flugaschekugeln sind in sich nicht homogen. Neben den kristallinen Bereichen und den Gaseinschlüssen zeigen Untersuchungen Inhomogenitäten der Glasmatrix im Mikrometer- und Nanometerbereich. QIAN, LACHOWSKI & GLASSER (1988) und

HEMMINGS & BERRY (1988) sprechen von Inhomogenitäten der Glasmatrix im Nanometerbereich, die durch die Separation unterschiedlich zusammengesetzter Glasphasen zustande kommt (Abb. 10).



Abb. 10: Die Inhomogenitäten der Glasmatrix im Nanometerbereich. Aus (SYBERTZ 1993) nach QIAN, LACHOWSKI & GLASSER (1988)

Diese Inhomogenitäten sollen zumindest theoretisch die Reaktivität des Flugascheglas beeinflussen. Einige Arbeiten sprechen von einem zonaren Aufbau der Glasmatrix der massiven Flugaschekugeln von außen nach innen (DUDAS & WARREN 1988).

Nach HOLZAPFEL (1986) ist die innere kompakte Glasmatrix von einer ca. 30 bis 100 nm dicken poröseren reaktiveren Oberflächenschicht umgeben (Abb. 11).



Abb. 11: Der zonare Aufbau der Glasmatrix der Flugaschekugeln. Aus (SYBERTZ 1993) nach (DUDAS & WARREN 1988)

Die Oberflächen der Flugaschekugeln haben Beläge, die hauptsächlich aus den bei der Verbrennung verdampfenden und später kondensierenden Alkalisulfaten, Alkalichloriden, Calciumsulfat und Schwermetallsalzen bestehen.

Diese Salze bilden den wasserlöslichen Teil der Flugaschen. Da das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Flugaschekugeln umgekehrt proportional zum Durchmesser ist, hat dies eine Erhöhung des Gehalts an Alkalien und Spurenelementen mit abnehmendem Korndurchmesser zur Folge.

Neuere Untersuchungen zur Inhomogenität des Flugascheglas im Nanometerbereich und zu Kristallphasen und Belägen, die sich auf der Oberfläche von Flugaschekugeln befinden wurden von BOSBACH & ENDERS (1998) mit Hilfe eines Raster-Kraft-Mikroskops durchgeführt.

2.2.3 Feinheit der SFA: Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche

Die Feinheit der Flugascheteilchen wird hauptsächlich von der Mahlfeinheit der Kohle bestimmt. Je feiner die Aufmahlung der Kohle, desto feiner sind in der Regel die entstehenden Flugaschen. Abb. 12 zeigt den Zusammenhang zwischen der Korngrößenverteilung der gemahlenen Kohle und der entstehenden Flugasche. Die mit Schlagradmühlen gröber aufgemahlene Kohle (1) ergibt eine gröbere Flugasche (2) gegenüber der Flugasche (4) die aus der feiner aufgemahlenen Kohle mit Schlüsselmühlen (3) stammt.



Abb. 12: Der Zusammenhang zwischen der Korngrößenverteilung der gemahlenen Kohle und der entstehenden Flugasche. (TAUBER 1988).

Die für die Feuerung erforderliche Mahlfeinheit der Kohle ist von den folgenden Parametern abhängig (TAUBER 1988):

- Feuerungstyp (Schmelz- oder Trockenfeuerung)
- Brennkammerparameter (Größe, Brenneranordnung)
- Gehalt an flüchtigen Bestandteilen der Kohle
- Ballastgehalt der Kohle (Asche- und Wassergehalt)

Die Zusammensetzung der Kohle, der Feuerungstyp und die Brennkammerparameter hängen direkt voneinander ab. Abb. 13 zeigt die Abhängigkeit der erforderlichen Mahlfeinheit der Kohle vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen der Kohle und von der Blockgröße des Kraftwerks. Die obere Kurve des schraffierten Bereichs gibt die Mahlfeinheit für einen 700-Megawatt-Block an, die untere Kurve die Mahlfeinheit für einen 150-Megawatt-Block.



Abb. 13: Die Abhängigkeit der erforderlichen Mahlfeinheit der Kohle vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen der Kohle und von der Blockgröße des Kraftwerks. (TAUBER 1988)

Grundsätzlich ist die erforderliche Mahlfeinheit bei abnehmendem Gasgehalt und zunehmendem Ballastgehalt der Kohlen größer. Für die Verfeuerung von Kohlen mit einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von ca. < 20 M.-% werden in erster Linie Schmelzkammerfeuerungen verwendet. Aus diesem Grund ist die Feinheit bei Schmelzkammerflugaschen größer als bei Trockenfeuerungsaschen.

Messung der Korngrößenverteilung der SFA

Prinzipiell werden die Korngrößenverteilung oder die spezifische Oberfläche als Maß für die Feinheit der Flugasche verwendet. Bei einem Vergleich der Korngrößenverteilung oder der spezifischen Oberfläche von Flugaschen ist entscheidend, mit welchem Meßverfahren die Werte ermittelt wurden. Da die Morphologie und die Mineralogie und damit die Dichte und die spezifische Oberfläche der Flugaschen abhängig von der Korngröße sind, muß bei den Meßverfahren zur Charakterisierung der "Feinheit" der Flugasche berücksichtigt werden, welche der genannten Eigenschaften der Flugasche das Ergebnis beeinflussen. Folgenden Verfahren werden eingesetzt:

• Optische Verfahren: Lasergranulometrie, Mikroskopie.

Bei diesen Verfahren wird der physikalische Durchmesser der Teilchen bestimmt.

 Bei der Lasergranulometrie wird mit Hilfe des Beugungsmusters eines Laserstrahls an Feinstpartikeln auf Grundlage der Fraunhofer-Theorie auf die Partikelgröße geschlossen. Dies erfordert Rechenalgorithmen, von deren Genauigkeit die Messung abhängt. Bei manchen Geräten werden unzureichende Vereinfachungen getroffen, die z.B. bimodale Verteilungsmuster im Feinstbereich nicht erkennen (HoLZAPFEL 1981). Neuere Methoden lassen durch die Kombination der Mie-Theorie mit der Fraunhofer-Beugung eine Messung der Partikel bis ca. 0,1 µm zu.

- Bei der Mikroskopie werden durch Teilchengrößenanalysatoren hell-dunkel-Kontraste der mikroskopischen Aufnahmen der Flugaschen zur Bestimmung der Korngrößenverteilung genutzt. Auch hier werden Annahmen bezüglich der Kornform der Flugascheteilchen getroffen.
- Sedimentationsverfahren

Bei diesem Verfahren wird der aerodynamische Korndurchmesser bestimmt. Bei der Sedimentationsmethode mißt man mittels einer feinen Waage oder durch die Adsorption eines Röntgenstrahls die Sedimentationsrate von Partikeln in einer Suspension. Aus der Sinkgeschwindigkeit der Partikel, der Dichte der Flugaschekugeln, der Viskosität und der Dichte der verwendeten Flüssigkeit kann mit Hilfe des Stoke`schen Gesetzes der Korn- Äquivalentdurchmesser bestimmt werden. Bei den Sedimentationsverfahren geht neben dem physikalischen Durchmesser die Dichte und damit die Mineralogie und die Morphologie der Teilchen in das Ergebnis ein. Problem ist, daß die Dichte der Flugaschekugeln stark schwankt und zudem abhängig von der Korngröße ist. Kleine Flugaschekugeln haben bedingt durch den Entstehungsprozeß höhere Dichten als die großen Körner. Bei Trockenfeuerungsaschen muß zudem mit Hohlkugeln, sogenannten Cenospheren, gerechnet werden. Für Sedimentationsverfahren weist HOLZAPFEL (1981) eine unbefriedigende Genauigkeit nach.

Bei der Messung von Korngrößenverteilungen in wäßrigen Medien hat neben der Meßmethode die Dispergierung der Feinstpartikel einen großen Einfluß auf das Ergebnis. Je feiner Partikel sind, desto mehr neigen sie zur Agglomeration. Die Angabe der Versuchsdurchführung ist aufgrund dessen von großer Bedeutung.

Berechnung der spezifischen Oberfläche der SFA aus der gemessenen Korngrößenverteilung

Den mittels der genannten Verfahren ermittelten Kornverteilungen wird üblicherweise eine Verteilungsfunktion angenähert. Nach SYBERTZ (1993) führt die logarithmische Normalverteilung entsprechend DIN 66 144 zu ausreichend guten Ergebnissen.

Die Gleichung der Normalverteilung lautet:

$$Q(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{d} e^{-\frac{1}{2} \cdot x^{2}} dx$$

Bei der logarithmischen Normalverteilung wird x durch den folgenden Term ersetzt.

$$x = \frac{1}{s} \cdot \ln \frac{x^*}{d_{50}}$$

Q: Verteilungssumme der Korngrößenverteilung

- x, x*, d₅₀:Kornäquivalentdurchmesser
- s: Standardabweichung

$$s = \ln \frac{d_{50}}{d_{16}}$$
 bzw. $s = \ln \frac{d_{84}}{d_{50}}$

Angegeben wird die Feinheit der verwendeten Stoffe zumeist mit Hilfe des Medianwerts d₅₀. Bei der logarithmischen Normalverteilung läßt sich dann aus dem Medianwert und der Standardabweichung die spezifische Oberfläche berechnen.

Unter der Annahme kugelförmiger Partikel gilt für die volumenbezogene spezifische Oberfläche:

cal Sv =
$$\frac{6 \cdot e^{\frac{s^2}{2}}}{d_{50}}$$

cal Sv: Errechnete volumenbezogene Oberfläche

Die spezifische Oberfläche wird überproportional von den feinsten Korngrößen bestimmt. Unterschiede zwischen der tatsächlichen Kornverteilung im Feinstbereich und der gemessenen Verteilung bzw. der angenommenen Verteilungsfunktion haben daher einen großen Fehler in der spezifischen Oberfläche zur Folge. Gerade die exakte Messung der Korngrößenverteilung des Feinstbereichs ist jedoch meßtechnisch bei allen Verfahren schwierig und mit Ungenauigkeiten behaftet.

Messung der spezifischen Oberfläche der SFA

- BET-Verfahren: Bei diesem Verfahren wird die Menge eines inerten auf der Oberfläche adsorbierten Gases gemessen. Hier spielt neben der Korngrößenverteilung besonders die Morphologie eine Rolle. Bei Flugaschen wird das Meßergebnis durch die äußerst porösen Restkokspartikel bestimmt.
- Blaine Verfahren: Bei diesem vergleichenden Verfahren (DIN 66126) wird die Zeit gemessen, die eine bestimmte Luftmenge zum Durchströmen eines zusammengedrückten Festbettes benötigt. Unter genormten Bedingungen ist die spezifische Oberfläche proportional √t. Da es sich um ein vergleichendes Verfahren handelt, ist zur Kalibrierung eine Referenzprobe mit bekannter spezifischer Oberfläche nötig. Auch hier beeinflußt die Kornform sowie die Dichteinhomogenität der Flugasche das Ergebnis maßgeblich.

Es wird deutlich, daß die Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Verfahren gemessen bzw. berechnet werden, nicht unbedingt vergleichbar sind. Je inhomogener die Partikel in Bezug auf ihre Dichte, Kornform und Oberflächenbeschaffenheit werden, desto mehr weichen die Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Verfahren gewonnen werden, voneinander ab.

Ausführliche Untersuchungen zur Bestimmung der Feinheit von Flugaschen mit unterschiedlichen Verfahren wurden von SYBERTZ (1993) durchgeführt. Von RICHARTZ (1984) wurden die Blaine-Werte von 20 Flugaschen untersucht. Dabei wurden spezifische Oberflächen von ca. 2700 bis 5300 cm²/g bestimmt.

Korngrößenverteilung der SFA

Steinkohlenflugaschen besitzen einen Korndurchmesser von < 1 bis ca. 100 µm. Die Korngrößenverteilung von SFA liegt damit im Bereich der Korngrößenverteilung von Zementen, wobei die Schwankungen bei der SFA größer sind. SYBERTZ (1993) ermittelt mit Hilfe eines Sedimentographen die in Abb. 14 dargestellten Korngrößenverteilungen:



Abb. 14: Die Korngrößenverteilung von 7 Zementen und 23 SFA. SYBERTZ (1993)

Die Kornanteile < 10 μ m der Schmelzkammeraschen werden mit ca. 46 bis 65 M.-%, die Kornanteile < 10 μ m bei Trockenfeuerungsaschen mit 29 und 47 M.-% ermittelt. (SY-BERTZ 1993). Abb. 15 zeigt die Korngrößenverteilung von Flugaschen in Abhängigkeit von der Feuerungsart.



Abb. 15: Die Korngrößenverteilung von SFA in Abhängigkeit von der Feuerungsart. S: Schmelzkammerflugaschen, T: Trockenfeuerungsflugaschen. SYBERTZ (1993)

Es zeigt sich, daß die Schmelzkammerflugaschen aufgrund der erhöhten Aufmahlung der Steinkohle bei der Schmelzkammerfeuerung im Mittel feiner sind als die Flugaschen aus der Trockenfeuerung.

2.3 Wirkungsweise der SFA als Betonzusatzstoff

Unter dem Begriff Wirkungsweise der Zusatzstoffe wird der Einfluß der Zusatzstoffe auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim verstanden und gleichzeitig der Wirkungsmechanismus der Zusatzstoffe, der diesen Einflüssen zugrunde liegt.

In dieser Arbeit wird der Einfluß, den die Flugasche auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim besitzt, sowie der Einfluß der verwendeten Mischungsberechnung nur prinzipiell in Kapitel 4, Seite 35, zusammen mit dem Einfluß der Mikrosilika auf die Eigenschaften beschrieben.

Die Wirkungsweise der Zusatzstoffe wird in der Literatur zumeist untergliedert in: Rheologische Wirkung, Füllereffekt und puzzolanische Reaktion.

| | Füller | reffekt | |
|-------------------------|---------------------|---|---------------------------|
| Rheologische Wirkung | Zwickelfüllereffekt | Beeinflussung der Zementhydratation in der Anfangsphase | Puzzolanische Reaktion |

Abb. 16: Die Wirkungsweise der Steinkohlenflugasche

Bei der Flugasche macht diese Gliederung jedoch nur dann Sinn, wenn man die Frage nach dem Wirkungsmechanismus der Flugasche als geklärt ansieht, das heißt, wenn man voraussetzt, daß die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen hauptsächlich eine Folge der puzzolanischen Reaktion ist. Genau dies ist jedoch Gegenstand der Diskussion. Aus diesem Grund werden die Theorien zum Wirkungsmechanismus der Flugasche, der für die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen verantwortlich ist, gemeinsam in Kapitel 2.3.3, Seite 26, dargelegt.

2.3.1 Rheologische Wirkung der SFA

Als rheologische Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim werden die Fließund Deformationseigenschaften in nicht erhärtetem Zustand bezeichnet.

Zur Erläuterung der Wirkung der Flugasche auf die rheologischen Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim soll zunächst das Modell von KRELL (1987) aufgegriffen werden. KRELL (1987) unterteilt Beton in Zuschlag > 0,125 mm, Feinstkorn (Zement, Zusatzstoffe, Zuschlag < 0,125 mm) und Wasser. Um die Zwickel zwischen den Zuschlagkörnern > 0,125 mm zu füllen wird eine minimale Leimmenge (Feinstkorn + Wasser) benötigt. Weitere Leimzugabe führt zur Ausbildung eines Leimfilms um die Zuschlagkörner, der als Schmiermittel dient und entscheidend für die Konsistenz ist.

Die Fließfähigkeit des Leims wird auf gleiche Weise erklärt. Die Fließfähigkeit des Leims wird durch die Menge an Wasser bestimmt, die zusätzlich zu der für die Zwickelfüllung nötigen Menge zugegeben wird. Ist mehr Wasser vorhanden, als für die Zwickelfüllung notwendig ist, so bildet sich ein Wasserfilm um die Feinstpartikel, der wiederum als Gleit-

film wirkt. KRELL (1987) geht von einer linearen Vergrößerung des Ausbreitmaßes bei zunehmender Wasserfilmdicke aus.



Abb. 17: Darstellung des schmierenden Wasserfilms um die Zementkörner und des Zwickelwasser. Aus SYBERTZ (1993) nach KRELL (1987) bzw. KRELL (1985).

Dementsprechend führen alle Parameter, die den Gleitwasserfilm zwischen den Partikeln vergrößern, zu einer Verbesserung der Konsistenz. Dies ist der Fall, wenn der Zusatzstoff durch eine günstige Korngrößenverteilung die Zwickel zwischen den vorhandenen Partikel füllen kann. Das vorher dort befindliche Wasser wird verdrängt und erhöht die Wasserfilmdicke zwischen den Partikeln.

Alle Parameter, die den Wasserfilm zwischen den Partikeln verkleinern, führen zu einer Verschlechterung der Konsistenz. Dies ist der Fall, wenn der Zusatzstoff sehr fein ist, so daß der Wasserbedarf durch die großen Oberflächen stark ansteigt, wodurch der Wasserfilm zwischen den restlichen Partikeln verringert wird.

Welcher der Einflußfaktoren der Zusatzstoffe in den Vordergrund tritt -die durch die Feinheit bedingte positive Zwickelfüllung oder die durch die große Oberfläche bedingte negative Erhöhung des Wasserbedarfs- hängt von der Kornverteilung der Gesamtmischung und von den Zusatzmitteln ab. Viele Zusatzstoffe, die eine dem Zement ähnliche Korngrößenverteilung besitzen, können z.B. die Konsistenz von Beton und Mörtel verbessern, während die Konsistenz des Leims nicht verändert oder sogar verschlechtert wird. Während bei Beton oder Mörtel die Möglichkeit zur Zwickelfüllung zwischen den Zuschlagkörnern besteht, tritt dieser positive Effekt beim Leim durch die ähnliche Korngrößenverteilung in den Hintergrund. Fließmittel verringern generell die Wasserfilmdicke um die Partikel und erhöhen damit den positiven Effekt der Feinheit der Stoffe.

Eine weitere Rolle spielt die Morphologie der Partikel. Je poriger ein Zusatzstoff ist, desto größer wird sein Wasserbedarf, wodurch sich die Konsistenz verschlechtert. Je unregelmäßiger die Kornform eines Zusatzstoffes, desto schlechter wird eine optimale Packungsdichte erreicht, wodurch sich wiederum die Konsistenz verschlechtert.

In manchen Berichten wird die rheologische Wirkung der Flugasche auf eine Veränderung der interpartikulären Kräfte (Zeta-Potentiale) zurückgeführt (HELMUTH 1987), (RATTA-NUSSORN, ROY & MALEK 1987). Es wird angeführt, daß die Flugaschekugeln eine den Klinkerkörnern entgegengesetzte Ladung besitzen, die zu einer Anziehung von Klinkerkorn und Flugaschekugel führt. Dadurch soll das Wasser zwischen den Partikeln verdrängt werden und wiederum als schmierender Film fungieren. Dies widerspricht jedoch der Beobachtung bei Suspensionen, nach der eine Agglomeration von Teilchen zu einer Verschlechterung der Konsistenz führt.

Nach SYBERTZ (1993) kann eine Veränderung der Rheologie durch interpartikulären Kräfte bei Beton oder Mörtel vernachlässigt werden, da die hohen Konzentrationen an Ionen in der Porenlösung (besonders die gleichzeitige Anwesenheit von Ca²⁺ und OH⁻) die interpartikulären Kräfte nahezu vollständig abschirmen. Nach SYBERTZ (1993) haben lediglich oberflächenaktive Substanzen wie Fließmittel und Verflüssiger einen deutlichen Einfluß auf die Agglomeration von Teilchen. Dies wird auch von ODLER & BORSTEL (1989) mit Hilfe der Lasergranulometrie nachgewiesen.

Der Austausch von Zement durch Flugasche führt aufgrund der idealen Kugelform der Flugaschekugeln und aufgrund der Feinheit zumeist zu einer Verbesserung der Konsistenz von Beton und Mörtel, wenn die Wassermenge bezogen auf das Bindemittel konstant gehalten wird (w/(z+f) = konstant). Dieser konsistenzverbessernde Effekt ist bei Schmelzkammerflugaschen zumeist deutlicher als bei Trockenfeuerungsaschen. Durch die höheren Brenntemperaturen besitzen die Flugaschekugeln aus der Schmelzkammerfeuerung eine idealere Kugelform und es existieren weniger Kokspartikel, die aufgrund ihrer großen Oberfläche den Wasserbedarf erhöhen. Zudem ist die Schmelzkammerflugasche schmelzkammerflugasche, so daß Zwickel besser gefüllt werden.

2.3.2 Füllereffekt der SFA

Wird bei Beton oder Mörtel Zement gegen Feinststoffe ausgetauscht bzw. Feinststoffe zugegeben, so stellt man eine Erhöhung der Anfangsfestigkeit fest, wenn die Wassermenge bezogen auf den Zement konstant gehalten wird. Dies wird als Füllereffekt bezeichnet.

Für die Steigerung der Anfangsfestigkeit durch die Feinststoffe sind zwei Wirkungsmechanismen verantwortlich:

- Die physikalische Zwickelfüllung durch die Feinststoffe
- Die Hydratationsbeschleunigung des Zements in der Anfangsphase der Hydratation durch die zusätzliche Kristallisationskeimbildung durch die Feinststoffe

Bei der Beurteilung des Zwickelfüllereffekts ist wie bei der Beurteilung der rheologischen Wirkung der Flugasche die Betrachtung des Gesamtgemisches aus Zement, Feinststoff und Wasser entscheidend.

Wird bei Beton oder Mörtel Zement gegen einen Feinststoff ausgetauscht bzw. ein Feinststoff zugegeben und der w/z-Wert konstant gehalten, so ergibt sich eine höhere Anfangsdruckfestigkeit im Vergleich zur Mischung ohne Feinststoff (Abb. 18). (Bei einem Austausch von Zement durch Gesteinsmehl wird durch den Verdünnungseffekt zumeist eine geringere Endfestigkeit als bei reinem Zement festgestellt.)



Abb. 18: Der Einfluß der spezifischen Oberfläche von Gesteinsmehl auf die 28 Tagedruckfestigkeit in Abhängigkeit von der Zugabemenge. (VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE 1990)

Bei konstantem w/z-Wert steht dem Gesamtbindemittel bei einem Austausch von Zement gegen einen Feinststoff oder bei Zugabe eines Feinststoffs weniger Wasser zu Verfügung, da die Feinststoffpartikel ebenfalls mit einem Wasserfilm umhüllt werden. Parallel wird durch den Feinststoff Wasser aus den Zwickeln verdrängt. Folge ist, daß das Wasser homogener zwischen den dichter liegenden Partikeln verteilt wird. Dadurch müssen keine größeren Zwickelhohlräume mehr überbrückt werden und die sich zu Beginn bildenden Hydratationsprodukte können schnell vernetzend und damit strukturbildend wirken. Eine Erhöhung der Anfangsfestigkeit ist die Folge. Dies wird als physikalischer Zwickelfüllereffekt bezeichnet.

UCHIKAWA & UCHIDA (1980) weisen eine Beschleunigung der frühen Hydratation des C₃A, OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) eine Beschleunigung der frühen Hydratation des C₃S nach. Die Autoren kommen zum Schluß, daß die Puzzolane in der frühen Phase der Hydratation Ca²⁺-Ionen auf ihrer Oberfläche adsorbieren und einen Kristallisationskeim für das früh gebildete Ettringit bilden. Dadurch wird die Calcium- und Aluminiumkonzentration in der Porenlösung gesenkt. Aufgrund des chemischen Gleichgewichts werden die Hydratationsprozesse des C₃S und C₃A, bei denen Calcium- und Aluminiumionen frei werden, verstärkt. SHARARA et. al (1994) berichtet auch von einer Beschleunigung der langsameren Hydratation des C₂S.

Durch die beschleunigte Anfangshydratation des Zements wird in den ersten Tagen ein erhöhter Anteil an chemisch gebundenem Wasser und eine Erhöhung der Festigkeit gemessen. Die Füllerwirkung ist in der Regel um so stärker, um so feiner die Partikel des Zusatzstoffes sind.

Nach ca. 7 Tagen wird die Füllerwirkung von Flugasche durch die Umwandlung des $Ca(OH)_2$ in CSH-Phasen überlagert, was bei Gesteinsmehl nur in geringem Maße beobachtet wird (HÄRDTL 1995).

2.3.3 Umwandlung von Ca(OH) $_2$ in CSH-Phasen durch SFA: Theorien zum Wirkungsmechanismus

Bei der Hydratation von Portlandzement entstehen ca. 25 M.-% Ca(OH)₂ und ca. 75 M.-% Silikat- und Aluminat-Hydratphasen (CSH-Phasen). Durch den Einsatz von Flugasche kommt es zu einer Umwandlung des Ca(OH)₂ zu CSH-Phasen. Die Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts ist nach dem 7. Tag bzw. deutlicher nach dem 28. Tag zu beobachten, da zu diesem Zeitpunkt die Neubildung von Ca(OH)₂ durch die Hydratation des Zements nachläßt (Abb. 19).



Abb. 19: Die Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts mit der Zeit in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt für Portlandzement (w/(z+f) = 0,6). Daten aus (HÄRDTL 1995).

Bei der Bildung von CSH-Phasen durch die Zementhydratation wird Wasser verbraucht. Die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen die Reaktion der Klinkerphasen C_3S (3*CaO*SiO₂) und C₂S (2*CaO*SiO₂) mit Wasser:

y C₃S + x H₂O \rightarrow "**CSH**" + 3 Ca(OH)₂ y C₂S + x H₂O \rightarrow "**CSH**" + 1 Ca(OH)₂

Das "CSH" besitzt die ungefähre Zusammensetzung: m CaO * SiO₂* n H₂O, m = 1,5 - 2

Bei der Bildung der zusätzlichen CSH-Phasen aus dem Ca(OH)₂ wird kein Wasser verbraucht. Vielmehr wird das im Ca(OH)₂ gebundene Wasser bei der Umsetzung zu CSH-Phasen verwendet.

x Ca(OH) $_2$ + y SiO $_2$ + z H $_2O$ \rightarrow "CSH" + z H $_2O$

Betrachtet man die Entwicklung des Gehalts an gebundenem Wasser von Mischungen mit und ohne Flugasche, so findet demnach keine signifikante Abnahme des Wassergehalts mit der Zeit bei Verwendung von Flugasche statt.



Abb. 20: Das chemisch gebundene Wasser in Abhängigkeit von der Zeit von Mischungen mit und ohne Steinkohlenflugasche für Portlandzement (w/(z+f)=0,6). Daten aus (HÄRDTL 1995)

Betrachtet man die Mikrostruktur, so zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen von in der Matrix eingebetteten Flugaschekugeln eine ca. 0,5 bis 1 µm dicke kompakte Schicht aus CSH-Phasen direkt auf den Kugeloberflächen. Diese Schicht bezeichnet RU-DERT (1996) als Kontaktzone. DIAMOND (1986) beschreibt die Entstehung einer Doppelschicht aus Ca(OH)₂ (innen) und CSH-Phasen (außen) kurz nach dem Anmachen auf den Partikeloberflächen. Diese bezeichnet er als Duplex-Film.

Auf dieser im folgenden als Duplex-Film genannten hauchdünnen Schicht kann eine weitere ca. 5 bis 10 µm dicke Schicht epitaktisch (gerichtet) aufgewachsener CSH-Phasen beobachtet werden (Übergangszone). Erst nach dieser Schicht ist die für die ungestörte Matrix typische ungeordnete Struktur der Hydratationsprodukte zu erkennen.



Abb. 21. Flugasche mit epitaktisch (gerichtet) auf dem Duplex-Film aufgewachsenem Reaktionssaum. Der Duplex-Film ist aufgrund seiner geringen Dicke nicht zu erkennen. (Aufnahme BLASCHKE)

Kontrovers diskutiert wird die Ursache für die Umwandlung des Ca(OH)₂ zu CSH-Phasen. Auf der einen Seite wird die puzzolanische Reaktion als Hauptwirkungsmechanismus angeführt, z.B. von FRAAY (1990), SYBERTZ (1993), HÄRDTL (1995), OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980), UCHIKAWA & UCHIDA (1980). Auf der anderen Seite wird die frühe kristallisationskeimbildende und damit matrixverändernde Wirkung der Flugasche als Ursache genannt, die die späte Umwandlung des Ca(OH)₂ zu CSH-Phasen als Folgeprozeß ansieht (BLASCHKE 1985), (RUDERT 1996), (RUDERT, STRUNGE & WIHLER 1994).

2.3.3.1 Puzzolanische Reaktion der SFA

Nach der Theorie der puzzolanischen Reaktion reagiert die Flugasche hauptsächlich chemisch. Durch den hohen pH-Wert der Porenlösung wird SiO₂ (und Al₂O₃) aus dem Flugascheglas gelöst und reagiert mit dem bei der Zementhydratation gebildeten Calciumhydroxid zu CSH-Phasen.

 $x Ca(OH)_2 + y SiO_2 + z H_2O \rightarrow x CaO \bullet y SiO_2 \bullet (x + z) H_2O \quad (,,CSH")$

Die puzzolanische Reaktion. Aus (SCHIEßL 1997)

Dabei wird vorausgesetzt, daß die sich um die Flugaschekugeln bildenden Reaktionssäume aus CSH-Phasen, wie auch immer, für die Bestandteile der Porenlösung bzw. die gelösten Bestandteile der Flugasche durchlässig sind. Es findet lediglich eine Verlangsamung der Reaktion durch die dichter und dicker werdenden Säume statt. Die anfänglich durch die Löslichkeit des Flugascheglas bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit wird zunehmend diffusionsgesteuert.

Die puzzolanische Reaktion wird hauptsächlich durch die Feinheit der Flugasche, den pH-Wert der Porenlösung und den Glasanteil der Flugaschen bestimmt (FRAAY 1990), (SYBERTZ 1993), (HÄRDTL 1995), (UCHIKAWA, UCHIDA & HANEHARA 1986).

Der pH-Wert der Porenlösung wird durch den Alkaligehalt, also das Na₂O-Äquivalent, des Zements bestimmt. Eine erhöhte Feinheit der Flugasche hat eine erhöhte für die chemische Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche zur Folge. Je höher der pH-Wert der Porenlösung, desto stärker wird das Flugascheglas gelöst (Abb. 22). Die Löslichkeit von Flugasche in NaOH ist größer als in KOH.



Abb. 22: Die Löslichkeit der Flugasche in Abhängigkeit vom pH-Wert für NaOH und KOH. (FRAAY 1990).

Porenlösung besteht nach einem Tag hauptsächlich aus NaOH und KOH im Molverhältnis von ca. 1 zu 1,5 bis 1 zu 2,5 (BERUBE, DUCHESNE, & FRENETTE 1998). Die chemische Zusammensetzung der Flugasche hat kaum einen Einfluß auf die puzzolanische Reaktion (HÄRDTL 1995).

Es existieren nur wenige Modelle, die eine Aussage zum (zeitlichen) Ablauf der puzzolanischen Reaktion machen.

Modell nach Fraay

Nach FRAAY (1990) verhält sich Flugasche in den ersten Tagen der Zementhydratation hauptsächlich als inerter Füllstoff und damit als Reaktionskeim für Ca(OH)₂ und CSH-Phasen aus der Zementhydratation. FRAAY (1990) weist nach, daß die Flugasche erst bei pH-Werten oberhalb ca. 13 merklich gelöst wird. Grund für die erst nach einigen Tagen verstärkt einsetzende puzzolanische Reaktion ist damit der zu niedrige pH-Wert der Porenlösung in der Anfangsphase der Zementhydratation. Zu einem späteren Zeitpunkt, wenn der pH-Wert der Porenlösung steigt, wird die Flugasche in zunehmendem Maße gelöst und die Reaktionsprodukte fallen durch den geringeren Ca²⁺-Gehalt der Porenlösung in weiterer Entfernung von der Flugasche aus. Diese innerhalb der Matrix ausfallenden CSH-Phasen sind für die Dichtheitssteigerung und die Veränderung des Porengefüges der Matrix verantwortlich. Dabei wird vorausgesetzt, daß die sich um die Flugaschekugeln bildenden Reaktionssäume aus CSH-Phasen für die Bestandteile der Porenlösung bzw. die gelösten Bestandteile der Flugasche durchlässig sind. FRAAY (1990) macht wie die meisten Autoren keine Angaben, wie es zu dem Aufbau der Hülle aus Reaktionsprodukten kommt, also der Ausbildung des nur ca. 0,5 bis 1 µm dicken Duplex-Films auf dem in einem Bereich von ca. 5 bis 15 µm epitaktisch CSH-Phasen aufwachsen (Übergangszone).

Die Frage, wie die Silikate trotz der äußerst geringen Löslichkeit der CSH-Phasen von ca. 5,5 * 10⁻⁴⁹ mol / I (FRAAY 1990) in tiefere Bereiche der Matrix gelangen, beantwortet FRAAY (1990) mit Hilfe eines Modells von URHAN (1987). Nach URHAN (1987) bildet sich beim Anlösen des Flugascheglas ein negativ geladenes lösliches Silikat, das erst durch Neutralisation durch Alkaliionen als Alkali-Silikatgel ausfällt und dann weitergehend durch Austausch der Alkalien durch Calciumionen in CSH übergeht. Vor der Fällung durch Ladungsneutralisation kann das gelöste Silikat in tiefere Bereiche der Matrix vordringen.

Modell nach Uchikawa

Die Modelle von OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) für C_3S bzw. UCHIKAWA & UCHIDA (1980) für C_3A werden im folgenden unter dem "Modell nach Uchikawa" zusammengefaßt. Uchikawa schlägt ein allgemeines Modell für die Reaktion von puzzolanischen Zusatzstoffen vor. Er unterscheidet nicht zwischen den einzelnen Puzzolanen. Uchikawa betrachtet den Zeitraum zwischen 1 bis 3 Tagen.

Nach Uchikawa reagieren die Puzzolane innerhalb des ersten Tages nahezu nicht. In der ersten Phase der Hydratation fällt ein poröses CSH-Gel aus der Zementhydratation mit hohem Silizium- und Aluminiumanteil und damit einem hohem Si/Ca-Verhältnis auf den Oberflächen der Puzzolane aus (Abb. 23). Das poröse CSH-Gel ist durchlässig für die gelösten Alkalien des Puzzolans und OH-Ionen der Porenlösung. Zwischen der Schicht aus porösem CSH-Gel und der Oberfläche des puzzolanischen Zusatzstoffs bildet sich durch den Löseprozeß ein dünner Flüssigkeitsfilm, in dem die K⁺-, Na⁺-, SiO₄⁴⁻- und AlO₂⁻-Konzentration durch den fortschreitenden Löseprozeß der Flugasche steigt. Durch den Unterschied der Ionenkonzentration innerhalb und außerhalb der CSH-Hülle entwickelt sich ein osmotischer Druck, der die Hülle platzen läßt. Die gelösten Bestandteile des Puzzolans diffundieren in die Porenlösung bzw. Porenlösung an das Puzzolan, so daß die puzzolanische Reaktion nach 1 bis 3 Tagen langsam beginnt (Abb. 23). Das SiO₄⁴⁻ und AIO₂⁻ bildet mit dem Ca²⁺ der Porenlösung CSH-Phasen auf dem zunächst gebildeten porösen CSH-Gel und in tieferen Bereichen der Matrix. Der direkt um die Flugasche zu beobachtende Duplex-Film, der dem ersten Reaktionssaum nach dem Modell von Uchikawa entspricht, besteht nach Uchikawa demnach hauptsächlich aus CSH-Phasen aus der Zementhydratation. Die ca. 5 bis 15 μ m dicke Schicht aus epitaktisch auf dem Duplex-Film aufgewachsenen CSH-Phasen bestehen nach Uchikawa demnach gleichzeitig aus CSH-Phasen aus der Zementhydratation und CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion. Uchikawa unterscheidet modellhaft zwischen der Reaktion eines puzzolanischen Zusatzstoffs in der Nähe eines Teilchens aus C₃A und eines Teilchens aus C₃S.



Abb. 23: Modell des Reaktionsmechanismus für puzzolanische Zusatzstoffe mit C₃A (UCHIKAWA & UCHIDA 1980) bzw. C₃S (OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO 1980)

2.3.3.2 Wirkung der SFA als Kristallisationskeim

Grundaussage dieser Theorie ist, daß die Flugasche im wesentlichen als Reaktionskeim fungiert und damit hauptsächlich physikalisch wirkt (BLASCHKE 1985), (RUDERT 1996), (RUDERT, STRUNGE & WIHLER 1994). Die sich durch die Keimbildung um die Flugaschekugeln zu Beginn bildenden Hüllen aus Reaktionsprodukten der Zementhydratation schirmen die Flugasche nahezu gänzlich ab. Das weitere Wachstum der Hülle erfolgt durch CSH-Bildung aus der Zementhydratation. Eine weitergehende puzzolanische Reaktion findet nicht statt.

Modelle nach Blaschke bzw. Rudert

Nach BLASCHKE (1985) bildet sich durch das chemische Schwinden der Matrix während der beginnenden Zementhydratation ein dünner Film aus Porenlösung. Die Flugaschekugeln reagieren mit den Alkalien der Porenlösung zu Beginn der Hydratation unter Bildung von Kalium-stabilisiertem Aluminium-Silikat-Hydrat (KASH) (BLASCHKE & SCHOLZ 1994), (KAUTZ et al. 1985). Das KASH bildet eine nur 0,3 µm dicke Kapsel um die Flugaschekugeln, die eine weitere Reaktion der Flugasche verhindert. Auf der äußeren Oberfläche der KASH-Kapsel kristallisiert dann aus der Porenlösung der Zementsteinmatrix zunächst Calciumhydroxid aus, das weitergehend langsam zu CSH-Phasen umgewandelt wird. Das SiO₂ der aufgewachsenen CSH-Phasen stammt nach diesem Modell nicht von der Flugasche sondern aus der Porenlösung.



Abb. 24: Modell nach BLASCHKE (1985)

RUDERT (1996) gibt wie Blaschke die Ausbildung einer sehr dichten Kapsel direkt um die Flugaschekugeln an. Nach seinen Angaben besteht diese Kapsel jedoch aus Calcium-Silikat-Hydraten aus der Zementhydratation (RUDERT, STRUNGE & WIHLER 1994). RUDERT (1996) spricht in diesem Zusammenhang von der Kontaktzone. Auf dieser Schicht wachsen dann aus der Porenlösung die als Saum zu beobachtenden CSH-Phasen senkrecht auf.

Beide Theorien erklären den zonaren Aufbau der Hülle aus Reaktionsprodukten um die Flugasche. Die KASH-Kapsel innerhalb der Theorie von Blaschke bzw. die Kontaktzone innerhalb der Theorie von Rudert entsprechen dem Duplex-Film.

Die Umwandlung des Ca(OH)₂ in CSH-Phasen durch die Flugasche wird unterschiedlich erklärt. Nach BLASCHKE (1985) kommt es durch die Kristallisationskeimwirkung der Flugasche primär zur Bildung wesentlich kleinerer und gleichmäßiger in der Matrix verteilter Kristalle, als sie bei der Hydratation von Portlandzement zwischen den Klinkerkörnern entstehen. Dieses mikrofeine Ca(OH)₂ wird durch das SiO₂ in der Porenlösung je nach Größe oberflächlich oder vollständig in CSH umgewandelt. Die verstärkte Umsetzung des Ca(OH)₂ ergibt sich demnach als Folgeprozeß der Feinstverteilung des Ca(OH)₂ durch die stark erhöhte für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche des Ca(OH)₂.

RUDERT (1996) erklärt die verstärkte Umsetzung des Ca(OH)₂ bei Verwendung von Flugasche damit, daß die aus einer gesättigten Calciumhydroxidlösung gefällten frühen Calcium-Silikat-Hydrate ein höheres Ca / Si-Verhältnis aufweisen als die später gebildeten. Je größer die Anzahl der Kristallisationskeime z.B. durch Flugasche, desto größer die Anzahl der früh gebildeten Calcium-Silikat-Hydrate, desto stärker die Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts.

3 Mikrosilika

Der früheste Einsatz von Mikrosilika als Betonzusatzstoff ist durch das U.S. Patent von SHARP (1944) dokumentiert. Die ersten weitreichenden Tests über Mikrosilika als Betonzusatzstoff wurden Anfang der fünfziger Jahre am Norwegischen Institut of Technology durchgeführt. Jedoch erst Ende der siebziger Jahre wurde Mikrosilika in größeren Mengen als Betonzusatzstoff hauptsächlich in Kanada und Skandinavien eingesetzt.

3.1 Entstehung der Mikrosilika

Das als Betonzusatzstoff zumeist eingesetzte Mikrosilika entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von Quarz oder Quarz-Eisen Komponenten mit Kohle oder im elektrischen Ofen bei der Herstellung von Ferrosiliziumverbindungen. Während dieser Prozesse wird gasförmiges SiO frei. Dieses SiO wird weiter zu SiO₂ oxidiert, das aus dem Gasstrom in Form sehr feiner Partikel kondensiert und mit Hilfe von Elektrofilteranlagen gewonnen wird. Mikrosilika aus der Ferrosiliziumherstellung hat aufgrund der Verunreinigungen, wie z.B. nicht oxidiertes SiO oder Eisenverbindungen, zumeist eine grau-schwarze Färbung. In geringerem Maße werden auch Fällungskieselsäuren verwendet. Diese sehr reine weiße Mikrosilika gewinnt man technisch indem man Alkalisilikatlösungen zumeist Natron-

ße Mikrosilika gewinnt man technisch, indem man Alkalisilikatlösungen, zumeist Natronwasserglas, mit Säure versetzt. Die ausfallende natriumsulfathaltige Kieselsäuresuspension wird in Filterpressen überführt, in denen das Natriumsulfat und andere Salze, die bei der Fällung entstehen, ausgewaschen werden und ein Großteil des Wassers entfernt wird. Der Feststoffgehalt des Filterkuchens liegt danach bei 15 bis 20 M.-%. Je nach Bedarf wird das restliche Wasser teilweise oder vollständig durch Trocknung entfernt.

3.2 Chemisch / mineralogische Zusammensetzung und Morphologie der Mikrosilika

Röntgendiffraktometrische Messungen zeigen, daß Mikrosilika zu ca. 90 bis 98 M.-% aus amorphem SiO₂ besteht. Kristalline Verunreinigungen können KCI, Quarz, metallische Eisensiliziumverbindungen und Siliziumcarbide sein (TAYLOR 1997).

Die entstehenden Mikrosilikapartikel sind fast ausschließlich kugelförmig. Ihre mittlere Größe liegt im Bereich von ca. 100 nm (TAYLOR 1997), wobei das Verhältnis von kleinstem zu größtem Korndurchmesser bei ca. 1 zu 10 liegt (ROBERTS 1989). Mikrosilika ist damit rund 100 mal feiner als Zement und Flugasche.

Mikrosilka hat aufgrund seiner Feinheit eine sehr hohe spezifische Oberfläche von ca. 15 bis 200 m²/g. Die Reindichte beträgt ca. 2000 bis 2100 kg/m³. Aufgrund seiner geringen Schüttdichte und seiner Feinheit wird Mikrosilika zumeist als wäßrige Suspension (Slurry) verarbeitet.
3.3 Wirkungsweise der Mikrosilika

Die Wirkungsweise von Mikrosilika entspricht prinzipiell der Wirkungsweise von Flugasche (rheologische Wirkung, Füllerwirkung, puzzolanische Reaktion), wobei die puzzolanische Reaktion der Mikrosilika im Gegensatz zur puzzolanischen Reaktion der Flugasche unumstritten ist.

Im Gegensatz zur Flugasche hat die Zugabe von Mikrosilika aufgrund ihres hohen Wasserbedarfs durch die hohe Feinheit einen negativen Effekt auf die Verarbeitbarkeit. SELLEVOLD & RADJY (1983) analysierten die Daten mehrerer Autoren und fanden eine ungefähre Steigerung des Wasserbedarfs des Betons von 1 I Wasser pro zugegebenen Kilogramm Mikrosilika. Bei höheren Mikrosilikagehalten ist aufgrund dessen der Einsatz von Fließmitteln bzw. Verflüssigern erforderlich.

Durch die hohe Feinheit ist der Füllereffekt sowohl in Hinsicht auf den Zwickelfüllereffekt als auch in Hinsicht auf die Beschleunigung der Anfangshydratation stärker ausgeprägt als bei der Flugasche. Bei der Verwendung von Mikrosilika wird von einer Beschleunigung der Hydratation sowohl der Silikat- als auch der Aluminatphasen berichtet (ROBERTS 1989). Verbunden damit ist ein erhöhter Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, Ca(OH)₂ und Ettringit innerhalb der ersten Stunden.

Zu einem späteren Zeitpunkt, jedoch wesentlich früher als bei der Flugasche, tritt die Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts durch die puzzolanische Reaktion ein. Durch die extreme Feinheit der Mikrosilika und den hohen Anteil an amorphem SiO₂ besitzt Mikrosilika eine deutlich höhere Reaktivität als Flugasche. Die Anwesenheit von Alkalien und damit ein erhöhter pH-Wert der Porenlösung ist für die Reaktion von Mikrosilika mit Ca(OH)₂ nicht erforderlich. Der Alkaligehalt und damit der pH-Wert der Porenlösung wird bei der Verwendung von Mikrosilika wesentlich stärker gesenkt als bei der Verwendung von Flugasche.

Die umgesetzte Menge Ca(OH)₂ ist durch die hohe Reaktivität proportional zur Menge an zugesetztem Mikrosilika und damit im Gegensatz zur Flugasche nahezu unabhängig von der Feinheit (ROBERTS 1989), (FIP 1988). Untersuchungen von (TRÆTTEBERG, 1979) zeigen, daß bei einem w/b-Wert von 0,6 ca. 24 M.-% Mikrosilika zur vollständigen Umsetzung des Ca(OH)₂ nötig sind. Durch die hohe Reaktivität der Mikrosilika findet bei Mikrosilikagehalten < ca. 10 M.-% (bezogen auf den Zementgehalt) in der Regel eine nahezu vollständige Umsetzung der Mikrosilika innerhalb der ersten 28 Tage statt (HEKAL 1997).

Die Gesamtmenge an chemisch gebundenem Wasser wird wie bei der Flugasche durch die Zugabe von Mikrosilika nicht beeinflußt, da durch die puzzolanische Reaktion selber kein Wasser verbraucht wird. Bei sehr hohen Mengen an zugesetztem Mikrosilika kann sogar eine Abnahme des chemisch gebundenen Wassers beobachtet werden, da die Matrix so dicht wird, daß ein Stofftransport über die Porenlösung praktisch unterbunden wird.





ROBERTS (1989) schlägt folgendes Modell zur Wirkungsweise von Mikrosilika vor:

- Die Anfangsreaktion der C₃S- Klinkerphase wird erhöht, da sich die Ausbildung einer kalkreichen semipermeablen Membran um das Klinkerkorn verlangsamt. Dies kommt durch die schnelle Fällung von Ca(OH)₂ und CSH auf der Oberfläche der das Klinkerkorn direkt umgebenden Mikrosilika zustande. Ein erhöhter freier Ca(OH)₂-Gehalt ist die Folge.
- Die Hydratation am Ende der Induktionsperiode wird durch Ca(OH)₂ und CSH-Phasen beschleunigt, die auf der Oberfläche der als Kristallisationskeim fungierenden Mikrosilikapartikel kristallisieren. Der höhere Reaktionsgrad und die höhere Feinheit der Reaktionsprodukte sind für die in manchen Untersuchungen beobachtete höhere Frühfestigkeit verantwortlich, ohne daß eine nennenswerte puzzolanische Reaktion stattgefunden hat.
- Zu einem späteren Zeitpunkt, der von mehreren Stunden zu mehreren Tagen variieren kann, beginnt die puzzolanische Reaktion. Verbunden damit ist ein signifikanter Verbrauch an Ca(OH)₂ und eine erhöhte Bildung von CSH-Phasen mit einem geringeren Calcium-Silizium-Verhältnis, hohem Polymerisationsgrad und geringerer Dichte.

4 Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel und Bindemittelleim

Die Mikrostruktur des Bindemittels und damit die makroskopischen Eigenschaften von Beton, Mörtel und Mindemittelleim werden beim Einsatz von Flugasche und Mikrosilika neben der Füllerwirkung hauptsächlich durch die Umsetzung des Ca(OH)₂ aus der Zementhydratation zu CSH-Phasen beeinflußt.

Aufgrund der hohen Feinheit und hohen Reaktivität der Mikrosilika ist der Einfluß der Mikrosilika auf die Mikrostruktur des Bindemittels und damit auf die makroskopischen Eigenschaften wesentlich stärker ausgeprägt als bei der Verwendung von Flugasche. Da die grundlegenden Vorgänge jedoch bei beiden Zusatzstoffen prinzipiell dieselben sind, wird der Einfluß beider Zusatzstoffe gemeinsam erläutert.

4.1 Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die Mikrostruktur

Die Eigenschaften von Bindemittelleimen hängen von der Struktur der Bindemittelmatrix ab. Die Eigenschaften von Mörtel und Beton werden neben der Struktur der Bindemittelmatrix in hohem Maße von der Kontaktzone zwischen Bindemittelmatrix und Zuschlagoberfläche beeinflußt. Betrachtet man demnach den Einfluß von Flugasche und Mikrosilika auf die Mikrostruktur von Mörtel und Beton, muß zwischen dem Einfluß der Zusatzstoffe auf die Bindemittelmatrix und dem Einfluß auf die Kontaktzone zwischen Zuschlagkörnern und Matrix unterschieden werden.

4.1.1 Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die Bindemittelmatrix

Die Eigenschaften der Bindemittelmatrix (Festigkeit, Dichtheit, Beständigkeit) sind Abhängig vom Gehalt, der Zusammensetzung, der Verteilung und der Struktur der Reaktionsprodukte (Ca(OH)₂, CSH-Phasen) und vom Porengefüge.

Zusammensetzung der CSH-Phasen

CSH-Phasen, die bei der Hydratation von Portlandzement entstehen, besitzen ein Calcium-Silizium-Verhältnis von durchschnittlich 1,6 bis 1,9 (TAYLOR 1997). Die Reaktionsprodukte der Mikrosilika besitzen ein Calcium-Silizium-Verhältnis von durchschnittlich 0,9 bis 1,3 (REGOURD 1981 und 1983), (SELLEVOLD 1982), (HUANG, CHENG-YI & FELDMAN 1985). Es wird von einer signifikant geringeren Dichte und erhöhten Feinheit der Reaktionsprodukte berichtet (ROBERTS 1989). Durch den Einsatz von Mikrosilika kommt es zudem zu einer Erhöhung des Dimerisationsgrads des Siliziums. Für die CSH-Säume um die Flugasche wird ebenfalls eine Abnahme des Calcium-Silizium-Verhältnisses gemessen.

Porengefüge

Untersuchungen mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie zeigen bei der Verwendung von Mikrosilika eine starke Verminderung des mittleren Porenradius im Bereich von 50 bis 500 nm Radius. (SELLEVOLD 1982), (Roberts 1989), (DELAGE & AITCIN 1983). Der Porenradiusbereich von 50 bis 500 nm Radius wird zu den offenen Kapillarporen gerechnet, die hauptsächlich für den Stofftransport in und aus dem Beton bzw. Mörtel verantwortlich sind. Das Gesamtporenvolumen wird durch den Einsatz von Mikrosilika nicht verändert (SELLEVOLD 1982) bzw. sogar vergrößert (ROBERTS 1989).

Gleiches wird auch für die Flugasche gemessen. Untersuchungen mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie zeigen bei zumeist erhöhter Gesamtporosität eine Verschiebung der Porengrößenverteilung in den Gelporenbereich (10⁻⁷ m bis 10⁻⁹ m) in höherem Alter der Proben. Als Grund für erhöhte Gesamtporosität der Mischungen mit Flugasche wird von HÄRDTL (1995) der niedrigere Zementgehalt und damit der geringere volumenbezogenen Anteil an sich bildenden CSH-Phasen genannt. Die späte Umwandlung des Ca(OH)₂ in CSH-Phasen durch die Flugasche wandelt die größeren Poren in kleinere um oder verengt die Verbindungen zwischen den Poren, so daß sie von der Quecksilberdruckporosimetrie den feineren Poren zugerechnet werden (Flaschenhalseffekt).



Abb. 26: Die Entwicklung der Gesamtporosität in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt (Mörtel, w/(z+f) = 0,6). (HÄRDTL 1995)



Abb. 27: Der Einfluß von Steinkohlenflugasche auf die differentielle Porengrößenverteilung nach 365 Tagen (Mörtel, w/(z+f) = 0,6). (HÄRDTL 1995)

Die Verringerung des mittleren Porenradius bei der Verwendung von Flugasche oder Mikrosilika wird zumeist damit erklärt, daß die Kapillarporen durch die Bildung von zusätzlichen CSH-Phasen durch die puzzolanische Reaktion gefüllt werden und kleinere Poren entstehen. Dies widerspricht jedoch der Beobachtung, daß sich das Gesamtporengefüge nicht verändert. Die Bildung zusätzlicher CSH-Phasen mit zudem geringerer Dichte, die nachträglich die entstandenen Kapillarporen füllen, müßte in jedem Fall zu einer Verringerung des Gesamtporenvolumens führen, da große Poren nicht ohne Volumenverlust in kleinere umgewandelt werden können. Zudem wird bei dieser üblichen Interpretation außer acht gelassen, daß die Zusatzstoffe die Gesamtstruktur der Matrix von Beginn an entscheidend verändern. Es kann demnach (besonders bei der Mikrosilika) nicht davon ausgegangen werden, daß sich zunächst ein Porengefüge bildet, das dem Porengefüge bei der Verwendung von Portlandzement als Bindemittel entspricht und das nachträglich durch entstehende Reaktionsprodukte gefüllt wird.

Andere Untersuchungen zeigen ein differenzierteres Bild (ROBERTS 1989). Ein Vergleich der Messung der Porenverteilung zwischen der Quecksilberdruckporosimetrie und der Heliumpyknometrie ergeben bei Proben mit puzzolanischen Zusatzstoffen ein geringeres Porenvolumen im Feinstbereich bei Verwendung der Heliumpyknometrie (MARSH & DAY 1985).



Abb. 28:Die Gesamtporosität gemessen mit der Quecksilberdruckporosimetrie und der Heliumpyknometrie im Vergleich. (MARSH & DAY 1985)

Des weiteren zeigen Messungen mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie, bei denen das Quecksilber nach der ersten Intrusion verdampft und ein weiteres mal intrudiert wurde, daß bei der zweiten Intrusion ein höherer Anteil an größeren Poren gemessen wird (FELDMAN 1986).



Abb. 29: Die Porengrößenverteilung (oben) und die 1. Ableitung (unten) gemessen nach der ersten und zweiten Quecksilberintrusion für Bindemittelleim mit Flugasche nach 2 Jahren Hydratationszeit bei 35°C. (FELDMAN 1986)

Es kann gefolgert werden, daß durch den Einsatz von Zusatzstoffen nicht kleinere Poren entstehen, sondern ein höherer Anteil an großen Poren. Diese Poren sind jedoch im Gegensatz zu den Kapillarporen bei der Verwendung von Portlandzement als Bindemittel nicht miteinander verbunden.

Durch die erste Quecksilberintrusion werden wie erwähnt die Wände zwischen den großen Poren bei hohen Drücken zerstört, wodurch das Volumen der großen Poren den kleinen Poren zugerechnet wird. Bei der zweiten Quecksilberintrusion sind die Porenwände geöffnet, das Quecksilber kann bei niedrigeren Drücken eindringen und eine richtige Zuteilung der Poren entsprechend ihrer Größe erfolgt.

Bei der Heliumpyknometrie werden die geschlossenen großen Poren, die bei der Quecksilberdruckporosimetrie den kleinen Poren zugerechnet werden, nicht gemessen. Es ergibt sich der genannte geringere Anteil an kleinen Poren.

Aus dem gleichen Grund sind die Messungen der Porengrößenverteilung bei Bindemitteln mit puzzolanischen Zusatzstoffen empfindlicher gegenüber verschiedenen Trocknungsverfahren (ROBERTS 1989), da hartes Trocknen ebenfalls zur Zerstörung des normalerweise geschlossenen Gefüges führen kann.

Nach ROBERTS (1989) und BENTZ & STUZMAN (1994) werden bei der Verwendung von Mikrosilika die bei der Hydratation entstehenden Ca(OH)₂-Kristalle durch das sie umgebende Mikrosilika umgewandelt, wodurch ein von Reaktionsprodukten umgebender Hohlraum entsteht. Dies führt zur Bildung einer höheren Anzahl größerer Poren.

4.1.2 Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die Kontaktzone

Die Eigenschaften von Mörtel und Beton werden neben der Struktur der Bindemittelmatrix in hohem Maße von der sogenannten Kontaktzone zwischen Bindemittelmatrix und Zuschlagoberflächen beeinflußt.

Die ca. 25 bis 60 µm dicke Kontaktzone zwischen Zuschlagoberfläche und Bindemittelmatrix besteht hauptsächlich aus Ca(OH)₂-Kristallen, deren C-Kristallachse normalerweise parallel zur Zuschlagoberfläche ausgerichtet ist (MASO 1980), (MONTEIRO, MASO & OL-LIVIER 1985), (MONTEIRO & MEHTA 1986), (YUAN & ZHONG 1986), (OLLIVIER 1986), (JIA et al. 1986), (YUAN & ODLER 1987).

In einigen Untersuchungen wird berichtet, daß die großen Ca(OH)₂-Kristalle auf einer sehr dünnen Schicht (ca. 1 μ m) aus Ca(OH)₂-Kristallen aufgewachsen sind, deren C-Achse senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist (RUDERT, STRUNGE & WIHLER 1994).

Innerhalb der Kontaktzone kommt es neben der Bildung von Ca(OH)₂-Kristallen zu Beginn der Hydratation auch zur erhöhten Bildung von großen AFT-Kristallen (Ettringit).

Die Kristalle bilden sich bevorzugt auf der Oberfläche der Zuschläge, da sich in der Anmachphase um die Zuschlagkörner zunächst ein Wasserfilm bildet, der dann durch auskristallisierendes Ca(OH)₂ und AFt-Phasen gefüllt wird. Diese Übergangszone besitzt aufgrund des erhöhten w/b-Werts gegenüber der Bindemittelmatrix eine erhöhte Porosität und hat damit entscheidenden Einfluß auf die Dichtheit, die mechanischen Eigenschaften und damit die Beständigkeit von Mörtel und Beton. Die Dicke der Übergangszone und die Porosität sinkt mit kleiner werdendem w/b-Wert und steiferer Konsistenz.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie kann der Grad der Orientierung I der Ca(OH)₂- Kristalle in Abhängigkeit vom Abstand von der Zuschlagoberfläche und damit die Dicke der Grenzschicht bestimmt werden. Es wird das Verhältnis der Intensitäten der Beugungspeaks für die (001) und (101) Ebenen der Ca(OH)₂-Kristalle gebildet.

 $I = \frac{i(001) / i(101)}{0,74}$

I = Orientierungsindex

i(001) = Intensität des Peaks für die (001)- Kristallebene

i(101) = Intensität des Peaks für die (101)- Kristallebene

0,74 = Das Verhältnis der Peaks in völlig ungeordneter Kristallorientierung

Für eine zufällige und damit ungeordnete Orientierung der Kristalle, wie es für die ungestörte Bindemittelmatrix zutrifft, wird I = 1. Für eine vollständige Orientierung nähert sich I dem Unendlichen. Ohne die Zugabe von Zusatzstoffen nimmt der Orientierungsindex innerhalb eines Bereichs von 25 bis 60 µm die Größe von 1 an, was das Erreichen der ungestörten Bindemittelmatrix anzeigt.

Die Ausbildung der Kontaktzone wird durch Flugasche und besonders stark durch Mikrosilika unterbunden (BENTZ & STUTZMAN 1994), (LARBI, 1991), (GU, XIE & BEAUDOIN 1993). Mikrosilika sorgt (neben der Umwandlung des Ca(OH)₂) zusätzlich durch ihren wasserbindenden Effekt, der das Bluten stark vermindert, für eine Verringerung der Ausbildung der oberflächennahen Wasserschicht um die Zuschlagkörner. Aus demselben Grund wird die Kontaktzone mit geringer werdendem w/b-Wert kleiner.

Durch Flugasche und Mikrosilika kristallisieren Ca(OH)₂- und AFT-Kristalle durch die kristallkeimbildende Wirkung der Zusatzstoffe ungeordneter und kleiner. Weitergehend wird das ausfallende Ca(OH)₂ durch die Zusatzstoffe in CSH-Phasen umgewandlet.

Die Abb. 30 (JIA et al. 1986) zeigt die Veränderung des Orientierungsindex von Ca(OH)₂ (links) sowie die mittlere Größe der AFT-Kristalle (rechts) in Abhängigkeit vom Abstand zur Zuschlagoberfläche bei der Verwendung von Mikrosilika und unterschiedlichen w/z-Werten.



Abb. 30: Die Veränderung des Orientierungsindex von Ca(OH)₂ (links) sowie die mittlere Größe der AFt-Kristalle (rechts) in Abhängigkeit vom Abstand zur Zuschlagoberfläche bei der Verwendung von Mikrosilika und unterschiedlichen w/z-Werten. (JIA et al. 1986).
Links: (a) w/z=0,3, (b) w/z=0,39 / 5 M.-% Mikrosilika, (c) w/z=0,47 / 10 M.-% Mikrosilika Rechts: (a) w/z=0,4, (b) w/z=0,3 (c) w/z=0,23

Abb. 31 zeigt den Orientierungsindex von Ca(OH)₂ in Abhängigkeit vom Abstand zur Zuschlagoberfläche für unterschiedliche Flugaschegehalte.



Abb. 31: Der Orientierungsindex I von Ca(OH)₂ in Abhängigkeit vom Abstand zur Zuschlagoberfläche für unterschiedliche Flugaschegehalte bzw. Quarzmehl (Q). Aus (HÄRDTL 1995) nach (LARBI, & BIJEN 1989)

Untersuchungen zeigen generell, daß der Orientierungsindex der Ca(OH)₂-Kristalle bei der Zugabe von Feinststäuben innerhalb der Übergangsschicht um so geringer wird, je reaktiver die Stäube sind.



Abb. 32: Die Orientierung der Ca(OH)₂-Kristalle innerhalb der Kontaktzone für Feinsstäube unterschiedlicher Reaktivität: Von unten nach oben: o: französischer Marmor, + italienischer Calacata Marmor, x: Quartz, •: Polyethylen. (MASO 1980)

4.2 Einfluß von SFA und Mikrosilika auf die makroskopischen Eigenschaften

Durch die geschilderte Veränderung der Mikrostruktur (Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen, Unterbrechung des Kapillarporengefüges, Erhöhung der Feinheit der CSH-Phasen, Homogenisierung der Matrix, Veränderung der Kontaktzone) wird bei der Verwendung von Flugasche und besonders bei der Verwendung von Mikrosilika eine Zunahme der Dichtheit der Bindemittelmatrix gegenüber Gasen und Flüssigkeiten, eine stark erhöhte Ad- und Absorptionsfähigkeit von Ionen durch die CSH-Phasen und eine Steigerung der Festigkeit beobachtet (FRAAY 1990), (HÄRDTL 1995).

Der Einfluß auf die Dichtheit ist dabei stärker ausgeprägt als der Einfluß auf die Festigkeit. ROBERTS (1989) berichtet bei Mikrosilika von Steigerungen der Festigkeit um den Faktor 2 während die Dichtheit um den Faktor 100 gesteigert werden kann.

Durch den Einfluß von Flugasche und Mikrosilika auf die Kontaktzone ergibt sich eine erhöhte Druckfestigkeit und Dichtheit bei Mörtel und Beton gegenüber Bindemittelpasten, bei denen keine Kontaktzonen existieren.

Der Einfluß der Mikrosilika auf die beschriebenen Eigenschaften ist aufgrund der höheren Reaktivität und Feinheit wesentlich größer. Andererseits zeigen REM-Aufnahmen (BUIL & DELAGE 1987) und Untersuchungen von SELLEVOLD (1982), daß das chemische Schwinden bei der Verwendung von Mikrosilika wesentlich höher ist als bei der Verwendung von SFA. SELLEVOLD (1982) bestimmt den Volumenverlust durch das chemische Schwinden bei der Reaktion von Mikrosilika mit 12 cm³/100 g Mikrosilika. Bei der Hydratation von Zement wird lediglich ein Volumenverlust von ca. 6 cm³/100 g Zement bestimmt.

Abb. 33 zeigt, daß der Austausch von Zement durch FA bei gleichbleibendem w/(z+f)-Wert trotz Abnahme des Zementgehalts durch die Umwandlung von $Ca(OH)_2$ in CSH-Phasen zu ähnlichen Endfestigkeiten führt. Die geringere Anfangsfestigkeit ist durch den Verdünnungseffekt, also durch den geringeren Zementgehalt zu erklären.



Abb. 33: Die Festigkeitsentwicklung einer Mörtelmischung mit SFA bzw. Quarzmehl und ohne Zusatzstoff im Vergleich (w/(z+f)=0,5). (HÄRDTL 1995).

Abb. 34 zeigt die langfristige Zunahme der Dichtheit der Matrix gegenüber Sauerstoff (links) und Chloridionen (rechts) (w/(z+f)=0,5).



Abb. 34: Links: Die Entwicklung des O₂-Diffusionskoeff. in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt. Rechts: Die Entwicklung des Cl⁻-Diffusionskoeff. in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt. (HÄRDTL 1995)

Fast alle betonkorrodierenden Prozesse greifen hauptsächlich das bei der Hydratation des Zements zu ca. 25 M.-% entstehende Ca(OH)₂ an. Die Verringerung des Ca(OH)₂-Gehalts durch die Verwendung von Flugasche oder Mikrosilika, die erhöhte Dichtheit der Matrix und die erhöhte Ad- und Absorptionsfähigkeit von Ionen durch die CSH-Phasen hat eine erhöhte Beständigkeit gegenüber betonkorrodierenden Prozessen und einen erhöhten Schutz der Stahlbewehrung zur Folge (wenn noch ausreichend Ca(OH)₂ vorhanden bleibt).

Über den Einfluß von Flugasche und Mikrosilika auf die makroskopischen Eigenschaften von Bindemittelleim, Mörtel und Beton existieren zahlreiche Literaturstellen. Die umfassendsten und am häufig zitiertesten Arbeiten über die Wirkungsweise von Flugasche als

Betonzusatzstoff wurden von FRAAY (1990), SYBERTZ (1993) und HÄRDTL (1995) durchgeführt.

Eine umfassende Zusammenfassung der Literatur bis 1989 über Mikrosilika als Betonzusatzstoff liegt mit dem State of Art Report Mikrosilika vor (FIP 1988). Eine Zusammenfassung der Literatur bis 1994 gibt eine Literaturstudie des VDB (VDB 1995). Ausführliche Zusammenfassungen über den Wissensstand über Mikrosilika wurden auch von RO-BERTS (1989), TAYLOR (1997) und BECHTHOLD & WAGNER (1996) veröffentlicht. WAGNER & HAUCK (1994) geben einen Überblick über die Eigenschaften von Nanosilika.

Der neuere Stand der Forschung über nahezu alle Themen, die Flugasche und Mikrosilika betreffen, kann den Tagungsbänden der sechsten CANMET-Konferenz (1998) entnommen werden.

4.2.1 Einfluß der Mischungszusammensetzung

Der Einfluß der Flugasche auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim hängt in hohem Maße von der Mischungszusammensetzung ab. Der Einfluß der Mischungszusammensetzung auf die Wirkungsweise der Mikrosilika ist durch die hohe Reaktivität der Mikrosilika wesentlich geringer als bei der Verwendung von Flugasche. Da die höchstzulässige Zugabemenge an Mikrosilika in Deutschland auf 10 M.-% beschränkt ist und einheitlich die Mikrosilika vollständig im w/b-Wert angerechnet wird, kann der Einfluß der Mischungsberechnung bei der Verwendung von Mikrosilika vernachlässigt werden.

Für die Beurteilung des Einflusses von Flugasche auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim ist es entscheidend, ob Zement gegen Flugasche ausgetauscht wird, oder ob dem Zement Flugasche zugegeben wird. Ebenfalls wichtig ist, in welcher Form die Angabe der Stoffmengen erfolgt. Die Angabe der Stoffmengen kann entweder in der Form "zugegebene Menge Zusatzstoff bezogen auf den ursprünglichen Zementgehalt" oder in der Form "Zusatzstoffgehalt bezogen auf das Gesamtbindemittel" erfolgen. Ist z.B. die Angabe "30 M.-% Flugasche" auf den Zement bezogen, werden daher zu 100 M.-% Zement 30 M.-% Flugasche zugegeben, so hat die Mischung lediglich einen Flugaschegehalt von 23 M.-% bezogen auf das Gesamtbindemittel. Eindeutig werden die Massenverhältnisse von Flugasche und Zement durch die Angabe eines z/f-Werts.

Weiterhin zu beachten ist, ob die Flugasche bei der Wasserzugabe vollständig als Bindemittel angerechnet wird (w/(z+f)), ob ein Zementäquivalentwert k verwendet wird w/(z+k•f) (siehe folgende Absätze) oder ob die Wassermenge allein auf den Zement bezogen wird (w/z).

Völlig unterschiedliche Ergebnisse ergeben sich z.B. beim Vergleich des Festigkeitsbeitrags von SFA bei

- 1. Zugabe von Flugasche zum Zement, wenn die Wassermenge bezogen auf den Zement konstant gehalten wird (w/z-Wert = konstant).
- Austausch des Zements gegen Flugasche, wenn die Wassermenge bezogen auf das Bindemittel (Bindemittel: Zement z + Flugasche f) konstant gehalten wird (w/(z+f) = konstant).

Bei Zugabe von Flugasche zum Zement ergibt sich bei konstantem w/z-Wert eine erhöhte 28 Tagefestigkeit. Beim Austausch des Zements gegen Flugasche ergibt sich bei konstantem w/z-Wert eine niedrigere 28 Tagefestigkeit (Abb. 35).



Abb. 35: Vergleich der Festigkeiten bei Zugabe von Flugasche zum Zement bei gleichbleibendem w/z-Wert (links) und bei Austausch von Zement durch Flugasche bei gleichbleibendem w/(z+f)-Wert (rechts). (SYBERTZ 1993)

Beim Vergleich der Wirkungsweise unterschiedlicher Zusatzstoffe ist zu beachten, ob die Mischungsberechnung bzw. die Angabe der Stoffmengen in Massenprozent oder Volumenprozent erfolgt. Die Wirkungsweise der Zusatzstoffe hängt von der Feststoffkonzentration, also von dem Verhältnis Feststoffvolumen zu Wasservolumen ab. Für die Theorie ist demnach die Angabe in Volumenprozent entscheidend. Die meisten Mischungsberechnungen erfolgen jedoch in Massenprozent, da die Mischungsberechnung in Masseprozent für die Praxis entscheidend ist.

Die Unterschiede zeigen sich z.B. beim Zementäquivalentwert: Für die Bemessung von Bauwerken wird die 28 Tage Druckfestigkeit verwendet. Beim Austausch von Zement gegen Flugasche wird in der Praxis der Wasser / Bindemittelwert (Bindemittel: Zement + Flugasche) soweit verringert, daß sich nach 28 Tagen die gleichen Festigkeiten wie bei der Verwendung von Portlandzement als Bindemittel ergeben. Üblicherweise wird der von Smith eingeführte Zementäquivalentwert k verwendet w/(z+k•f).

Der k-Wert einer Flugasche ist keine stoffspezifische Größe, sondern hängt von der Gesamtzusammensetzung der Mischung, dem verwendeten Zement und von dem Prüfzeitpunkt ab. Je höher der k-Wert der Flugasche bei sonst gleichen Bedingungen, desto größer die Wirksamkeit. Der k-Wert der Flugasche bezieht sich jedoch zumeist auf die Massen der Stoffe. Der Dichteunterschied zwischen Zement (ca. 3100 kg / m³) und Flugasche (ca. 2400 kg / m³) wird nicht berücksichtigt. Der volumenbezogene k`-Wert (V_W/V_Z+k´•V_f). und der massebezogene Äquivalentwert stehen in folgender Beziehung

 $k = k \cdot \rho_f / \rho_Z$

Abb. 36 zeigt den volumenbezogenen Zementäquivalentwert k' in Abhängigkeit von der Kornrohdichte bei verschiedenen massebezogenen k-Werten (Annahme: $\rho_Z = 3100 \text{ kg} / \text{m}^3$).



Abb. 36: Der volumenbezogene Zementäquivalentwert k' in Abhängigkeit von der Kornrohdichte bei verschiedenen massebezogenen k-Werten (Annahme: $\rho_Z = 3100 \text{ kg} / \text{m}^3$). SY-BERTZ 1993

Bei einem massebezogenen k-Wert von 0,5 beträgt z.B. der volumenbezogene k'-Wert im Dichtebereich von SFA (2200 bis 2500 kg / m^3) ca. 0,36 bis 0,41. Ein Teil des mit Hilfe des massebezogenenen k-Werts ermittelten Einflusses der Flugasche auf die Festigkeit ist damit in der geringeren Kornrohdichte der Flugasche im Vergleich zum Zement begründet.

Die Anrechnung der Flugasche bei der Wasserzugabe mit Hilfe eines k-Werts oder mit Hilfe des ω-Werts bzw. die Höhe der Werte ist Gegenstand aktueller Diskussionen (BÜCHEL 1991), (BIJEN & SELST 1993), (OLUOKUN 1994), (SCHIEßL 1995), (HEINZ & HUDALES 1996), (THOMAS 1997).

In der neuen prEN 206-1, Oktober 99, wird der k-Wert für CEM I 32,5 mit 0,2 und für CEM I 42,5 mit 0,4 festgelegt. Die Flugasche darf bis zu einem Massenverhältnis von Flugasche / Zement \leq 0,33 auf den Wasserzementwert angerechnet werden.

Bei der Beurteilung der Wirkungsweise der Zusatzstoffe sowie der Literaturauswertung ist demnach darauf zu achten, welche Mischungsberechnung den Ergebnissen zugrunde liegt.

5 Untersuchungsmethoden

Die "indirekten" Untersuchungsmethoden zur Untersuchung der Wirkungsweise von Zusatzstoffen

Zur Untersuchung der Wirkungsweise von Flugasche werden hauptsächlich die folgenden Methoden verwendet:

- Untersuchung der mechanischen Kennwerte: Bei der Untersuchung der mechanischen Kennwerte wird zumeist die Druckfestigkeit, daher der festigkeitsbildende Beitrag der Zusatzstoffe bestimmt.
- Untersuchung chemischer Parameter: Bei den chemischen Untersuchungen unterscheidet man zwischen der indirekten chemischen Methode und den direkten chemischen Methoden. Bei der indirekten chemischen Methode wird die Löslichkeit des Flugascheglas in alkalischer Lösung untersucht. Die direkten chemischen Methoden basieren auf der Messung des Ca(OH)₂-Verbrauchs durch den Zusatzstoff, der Bestimmung der reagierten Menge des Zusatzstoffs mittels selektivem Lösen, der Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers und der Bestimmung der Zusammensetzung der Porenlösung (hauptsächlich des pH-Werts).
- Untersuchung des Porengefüges: Die Untersuchung des Porengefüges umfaßt die Untersuchung der Porengrößenverteilung (Quecksilberdruckporosimetrie) sowie die Ermittlung des Gesamtporenvolumens (Quecksilberdruckporosimetrie, Differenz aus Roh- und Reindichte).
- Untersuchung der Mikrostruktur: Bei der Untersuchung der Mikrostruktur unterscheidet man zwischen den mikroskopischen Untersuchungsmethoden (Lichtmikroskopie: Aufsicht-, Durchsicht-, Polarisationsmikroskopie; Elektronenmikroskopie: Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie) und den Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und Struktur im mikroskopischen Bereich (Ionensonde, ²⁹Si-Magnetresonanzspektroskopie, Röntgenspektrometrie, Röntgenstrukturanalyse).

Mit den Ergebnissen dieser Untersuchungsmethoden können jedoch keine direkten und eindeutigen Aussagen über den Wirkungsmechanismus getroffen werden. Die Ergebnisse können entweder durch beide grundsätzlichen Theorien zum Wirkungsmechanismus der Flugasche erklärt werden (puzzolanische Reaktion bzw. Wirkung der SFA als Kristallisationskeim, siehe Kapitel 2.3.3, Seite 26) oder lassen keine eindeutigen Schlüsse bezüglich der Art und des Verlaufs des Wirkungsmechanismus zu:

- Der Einfluß der Zusatzstoffe auf die mechanischen Kennwerte, den Ca(OH)₂-Gehalt, das chemisch gebundene Wasser, die Porenlösung, das Porengefüge und die Mikrostruktur kommt hauptsächlich durch die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen zustande. Sowohl die Theorie der puzzolanischen Reaktion als auch die Theorie der Kristallisationskeimbildung erklären die Umwandlung von Ca(OH)₂ in zusätzliche CSH-Phasen durch den Einsatz von Flugasche (siehe Kapitel 2.3.3, Seite 26).
- Die Untersuchung der Löslichkeit des Glas in alkalischer Lösung gibt lediglich eine Antwort auf die Frage, ob das Flugascheglas generell bei den pH-Werten einer Porenlösung gelöst wird und damit potentiell eine puzzolanische Reaktion stattfinden könnte. Zur Beurteilung des Wirkungsmechanismus ist jedoch neben der Löslichkeit des Flugascheglas die Durchlässigkeit der sich um die Flugaschekugeln bildenden Hüllen aus Reaktionsprodukten entscheidend. Genau dieser Punkt ist jedoch strittig.

- Die mittels selektivem Lösen zu bestimmende Menge an reagiertem (gelöstem) Zusatzstoff wird von den Befürwortern der puzzolanischen Reaktion als "direkter" Beweis des Wirkungsmechanismus angesehen. Die Frage ist jedoch, ob das Flugascheglas, wenn es mit den hohen pH-Werten der Porenlösung in Kontakt steht, auch ohne eine puzzolanische Reaktion strukturell soweit verändert wird, daß es im Gegensatz zum unbeeinflußten Flugascheglas durch die eingesetzten Säuren gelöst werden kann. Auch bei einem korrekt ermittelten Wert für den gelösten Anteil der Zusatzstoffe liegt zudem keine Information darüber vor, ob die gelösten Bestandteile direkt um die Flugasche herum oder in tieferen Bereichen der Matrix vorzufinden sind. Die entscheidende Frage nach der Durchlässigkeit der sich um die Flugaschekugeln bildenden Hüllen aus Reaktionsprodukten bleibt auch hier unbeantwortet.
- Die Veränderung der Zusammensetzung der CSH-Phasen um die Flugaschekugeln wird sowohl von den Befürwortern der puzzolanischen Reaktion als auch von den Befürwortern der Kristallisationskeimbildung als indirekter Beweis für die jeweilige Theorie gewertet. Die Befürworter der puzzolanischen Reaktion führen an, daß in direkter Umgebung der Flugasche zumeist ein erhöhtes S / C-Verhältnis der CSH-Phasen gemessen wird. Die Befürworter der Theorie der Kristallisationskeimkeimbildung führen an, daß in direkter Umgebung der Flugasche zumeist kein erhöhter Aluminiumanteil gegenüber der unbeeinflußten Matrix festzustellen ist.
- Die Ergebnisse der Mikroskopie sind ebenfalls umstritten. Weder die Reaktionssäume um die Flugasche, noch die Struktur der Oberfläche der Flugaschekugeln oder der zu beobachtende geringe Haftverbund zwischen Flugasche und Matrix geben eindeutig Aufschluß über den Reaktionsmechanismus, demnach über die Herkunft der entstehenden zusätzlichen CSH-Phasen um die Flugaschekugeln und in tieferen Bereichen der Matrix.

Die "direkte" Untersuchungsmethode zur Untersuchung des Wirkungsmechanismus der Flugasche

Der Wirkungsmechanismus der Flugasche läßt sich nur dann eindeutig klären, wenn man unterscheiden kann, ob es sich bei dem Silizium bzw. Aluminium der CSH-Phasen, die durch den Einsatz von Flugasche durch Umsetzung des Ca(OH)₂ zusätzlich gebildet werden, um Silizium bzw. Aluminium aus der Flugasche oder dem Zement handelt.

Die Herkunft der Bestandteile der CSH-Phasen läßt sich bestimmen, indem man die Flugasche künstlich mit Silizium- bzw. Aluminiumisotopen anreichert, die in der Natur entweder nicht oder in geringeren Gehalten vorkommen und die Isotopenverteilung der Bindemittelmatrix (der CSH-Phasen) um die Flugasche und in tieferen Bereichen der Matrix nach einer bestimmten Reaktionszeit mißt.

(Isotope (von griech.: isos = gleich u. topos = Platz, da an gleicher Stelle im Periodensystem stehend) sind Nuklide (Atomarten einschließlich Elektronenhülle), die die gleiche Kernladungszahl oder Ordnungszahl (Anzahl der positiv geladenen Protonen im Kern) besitzen, sich jedoch durch die Anzahl der im Atomkern enthaltenen Neutronen und damit in der Massenzahl oder Ordnungszahl (Anzahl der Protonen und Neutronen im Kern) unterscheiden. **Isotope des gleichen Elements haben die gleichen chemischen Eigenschaften.** Sie unterscheiden sich wie erläutert durch das Atomgewicht und durch den Drehimpuls (Spin) und damit durch das magnetische Moment. Mit Hilfe von Analysemethoden, die diese physikalischen Eigenschaften messen, können die Isotope spezifisch nachgewiesen und damit ihre Herkunft bestimmt werden.) Natürlich vorkommendes Silizium besteht zu 92,2 M.-% aus dem Silizium-Isotop ²⁸Si, zu 4,7 M.-% aus dem Isotop ²⁹Si und zu 3,1 M.-% aus dem Isotop ³⁰Si. Für die Isotopenanreicherung können daher ²⁹Si und ³⁰Si verwendet werden. Aufgrund der geringeren Kosten ist das ²⁹Si vorzuziehen. Da natürlich vorkommendes Aluminium zu 100 M.-% aus dem Isotop ²⁷Al besteht, können andere Aluminium-Isotope nur durch Kernreaktionen in Kernreaktoren hergestellt werden und sind damit für Isotopenversuche dieser Art zu teuer (1 mg ca. 60000 DM).

Durch die Untersuchung des Silizium-Isotopenverhältnisses der Matrix besonders in weiter von der Flugascheoberfläche entfernten Bereichen läßt sich der generelle Reaktionsmechanismus klären. Enthalten die entstehenden CSH-Phasen Silizium mit einem höheren Anteil des der Flugasche künstlich zugeführten ²⁹Siliziums als der (im Zement vorkommende) natürliche ²⁹Si-Anteil, so findet eindeutig eine puzzolanische Reaktion statt. Entspricht das Silizium-Isotopenverhältnis der Matrix (der CSH-Phasen) der natürlichen Isotopenverteilung (des Zements), so ist die Wirkung der Flugasche als Reaktionskeim der entscheidende. Durch die Untersuchung der Isotopenverteilung und der Mikrostruktur kann nachgewiesen werden, ob die Flugasche gleichzeitig puzzolanisch und als Reaktionskeim wirkt.

Durch die Untersuchung des Silizium-Isotopenverhältnisses (und der chemischen Zusammensetzung) der unterschiedlichen Schichten aus Reaktionsprodukten um die Flugaschekugeln läßt sich deren Herkunft klären (Hydratation des Zements bzw. puzzolanische Reaktion der Flugasche) und damit der zeitliche Ablauf des Wirkungsmechanismus der Flugasche herleiten. In Kapitel 2.3.3, Seite 26, wurde erläutert, daß die Hülle aus Reaktionsprodukten um die Flugasche zumeist aus einer kompakten ca. 1 µm dicken Schicht direkt um die Flugaschekugeln besteht (Duplex-Film) auf der eine ca. 5 bis 15 µm dicke Schicht aus epitaktisch (gerichtet) aufgewachsenen CSH-Phasen zu beobachten ist (siehe Abb. 21, Seite 27).

Mehrere Szenarien sind vorstellbar, wie diese Schichten entstehen: Der Duplex-Film könnte Reaktionsprodukt einer anfänglichen schnellen puzzolanischen Reaktion sein. Auf diesem Duplex-Film könnten in einem zweiten Schritt entweder CSH-Phasen aufwachsen, die durch die Hydratation des Zements entstehen, oder CSH-Phasen, die durch eine weitergehende puzzolanische Reaktion der Flugasche entstehen. Im letztgenannten Fall muß der Duplex-Film durchlässig für Reaktionsprodukte und die Edukte sein.

Der Duplex-Film könnte jedoch auch durch die Wirkung der Flugasche als Reaktionskeim zustande kommen. Er würde damit aus Reaktionsprodukten des Zements entstehen. Auch hier könnten in einem zweiten Schritt entweder CSH-Phasen aufwachsen, die durch die Hydratation des Zements entstehen, oder CSH-Phasen, die durch eine weitergehende puzzolanische Reaktion der Flugasche entstehen. Ebenfalls vorstellbar ist, daß eine oder beide der zu beobachtenden Schichten der Hülle um die Flugasche aus Reaktionsprodukten beider Prozesse bestehen.

Der Nachweis des Silizium-Isotopenverhältnis der CSH-Phasen in direkter Nähe der Flugasche und in tieferen Bereichen der Matrix kann mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) erfolgen (siehe Kapitel 6.2.1.1, Seite 60). Innerhalb der SIMS wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mit einem hochenergetischem Ionenstrahl abgerastert. Die Fragmente bzw. Isotope der Oberflächenschicht, die durch den Ionenstrahl abgetragen wird (je nach Betriebsbedingungen wenige nm bis einige µm pro Stunde), werden mit Hilfe eines Massenspektrometers entsprechend ihrer Masse aufgeteilt und analysiert.

Bei der Literaturrecherche in vier Datenbanken nach Untersuchungen an zementgebundenen Bindemitteln mit Hilfe der SIMS wurden zwei Artikel derselben Autoren mit im Prinzip gleichem Inhalt gefunden. Von NäGELE & GERHARD (1984) wurde die Hydratationstiefe von Portlandzement und Hochofenzement anhand signifikanter Konzentrationsänderungen einzelner Elemente mit dem Abstand von der Oberfläche im Bereich von 100 nm nach 10minütiger Reaktionszeit in Wasser mit Hilfe der SIMS bestimmt. An Flugasche wurden die Konzentrationsänderungen der Elemente K, AI, Fe, Si, Ti und Ba mit dem Abstand von der Oberfläche im Bereich von 100 nm nach 10minütiger Reaktionszeit in 10⁻²n Ca(OH)₂-Lösung bestimmt. Für Silizium wurde nach 10minütiger Reaktionszeit der Flugasche keine Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche gemessen. Für die Calcium-Konzentration wurde eine kontinuierlich Abnahme nach außen hin gemessen. Aus den Tiefenprofilen folgern NäGELE & GERHARD (1984), daß Flugasche schon nach 10 Minuten Reaktionszeit mit der Lauge reagieren kann, wobei die Reaktion ca. 5 bis7 nm in die Partikel fortgeschritten ist.

Die Untersuchung des Einflusses des pH-Werts der Porenlösung und die Untersuchung des Einflusses von Mikrosilika auf den Reaktionsmechanismus der Flugasche.

Neben dem generellen Reaktionsmechanismus und dem (zeitlichen) Ablauf der Vorgänge soll innerhalb dieser Arbeit auch der Einfluß der reaktionsbestimmenden Parameter und der Einfluß von Mikrosilika auf den Wirkungsmechanismus der Flugasche untersucht werden.

Sowohl nach der Theorie der puzzolanischen Reaktion als auch der Kristallkeimbildung sind die Feinheit der Flugasche und der pH-Wert der Porenlösung entscheidend für die Wirksamkeit der Flugasche.

Der Einfluß der Feinheit der Flugasche ist naheliegend. Je größer die Feinheit der Flugasche, desto größer ist die für eine Reaktion (puzzolanische Reaktion bzw. Kristallkeimbildung) zur Verfügung stehende Oberfläche. Die Feinheit der Flugasche hat jedoch keinen Einfluß auf den prinzipiellen Reaktionsmechanismus sondern lediglich auf die Quantität der Reaktion und die daraus folgenden Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim. Aus diesem Grund werden innerhalb dieser Arbeit keine Untersuchungen zum Einfluß der Feinheit der Flugasche durchgeführt. Ausführliche Untersuchungen zum Einfluß der Feinheit (und der Morphologie) wurden von SYBERTZ (1993) durchgeführt.

Der Einfluß des pH-Werts der Porenlösung ist komplexer: Zu einem Zeitpunkt > 1 Tag ist die Porenlösung nahezu ausschließlich eine Alkalihydroxidlösung. K⁺, Na⁺ und OH⁻ sind die einzigen Ionen, die nach 24 Stunden in Konzentrationen > 10 mmol / I⁻¹ in der Porenlösung vorkommen. Der pH-Wert der Porenlösung (bei Portlandzement als Bindemittel ca. 13,6) wird demnach durch den Alkaligehalt des Zements bestimmt (der pH-Wert einer gesättigten Ca(OH)₂-Lösung beträgt ca.12,6).

Nach der Theorie der puzzolanischen Reaktion ist die Löslichkeit des Flugascheglas und damit die puzzolanische Reaktion in hohem Maße abhängig vom pH-Wert der Porenlösung. Je höher der pH-Wert der Porenlösung, desto größer ist die Löslichkeit des Flugascheglas. Bei der Theorie der Kristallisationskeimbildung nach BLASCHKE (1985) ist der pH-Wert der Porenlösung, demnach der Alkaligehalt entscheidend für die Ausbildung der KASH- Kapseln.

Andererseits wird die Löslichkeit des Ca(OH)₂ durch pH-Werte > 12,6 mit steigendem pH-Wert stark herabgesetzt, da das Löslichkeitsprodukt des Ca(OH)₂ überschritten wird. Damit wird jedoch die Konzentration des in der Porenlösung gelösten und für eine eventuelle puzzolanische Konzentration zur Verfügung stehenden Ca²⁺ mit zunehmendem pH-Wert verringert. Durch die Abhängigkeit der Löslichkeit des Ca(OH)₂ könnte weiterhin die Struktur, die Größe und die Verteilung der innerhalb der ersten Tage massiv ausfallenden Ca(OH)₂-Kristalle beeinflußt werden. Durch die Abhängigkeit der Ca²⁺-Konzentration in der Porenlösung vom pH-Wert könnte auch die Struktur, die Größe und die Verteilung der innerhalb der ersten Tage ausfallenden CSH-Phasen beeinflußt werden.

Der pH-Wert der Porenlösung bestimmt damit in komplexer Weise die gesamte Mikrostruktur der Matrix.

Mikrosilika reagiert aufgrund des hohen Anteils an amorphem SiO₂ und der Feinheit direkt mit Ca(OH)₂. Die Anwesenheit von Alkalien in der Porenlösung zur Erhöhung des pH-Werts zur Anlösung des Mikrosilikaglas ist nicht erforderlich. Durch die Verwendung von Mikrosilika wird die jedoch die Konzentration an Alkalien (Natrium-, Kalium- und OH⁻ lonen) in der Porenlösung unter Ausbildung von Alkali-Silikat-Gelen stark gesenkt.

Die Frage ist demnach, in welchem Maße der Wirkungsmechanismus der Flugasche verändert wird, indem es durch die hohe Feinheit und die hohe Reaktivität der Mikrosilika zu einer schnellen Steigerung der Dichtheit der Matrix und zu einer Absenkung des pH-Werts der Porenlösung kommt. Unbekannt ist z.B., ob Flugasche zusammen mit Mikrosilika die bei alleiniger Verwendung von Flugasche bekannte späte Reaktion aufzeigt, bei der noch nach Jahren Ca(OH)₂ zu CSH-Phasen umgesetzt wird und damit die Festigkeit langsam ansteigt.

Der Einfluß des pH-Werts der Porenlösung, der durch den Alkaligehalt des Zements bestimmt wird, sowie der Einfluß der Mikrosilika auf den Reaktionsmechanismus der Flugasche läßt sich untersuchen, indem man die künstliche ²⁹Si-Flugasche bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Bindemittelzusammensetzungen) reagieren läßt und das Silizium-Isotopenverhältnis mit Hilfe der SIMS sowie die Reaktionsbedingungen mit Hilfe der "indirekten" Untersuchungsmethoden bestimmt.

6 Versuche

Der Wirkungsmechanismus der Flugasche sowie der Einfluß des pH-Werts und der Mikrosilika wurde mit Hilfe des in Kapitel 5, Seite 46, erläuterten ²⁹Si-Isotopenversuchs an Probekörpern mit unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzung direkt nachgewiesen. Mit Hilfe der üblichen "indirekten" Untersuchungsmethoden wurden an Probekörpern, die die gleiche Bindemittelzusammensetzung hatten, wie die Probekörper des ²⁹Si-Isotopenversuchs, gleichzeitig die "äußeren Bedingungen" nachgewiesen, unter denen der Reaktionsmechanismus ablief. Dazu wurden die Parameter untersucht, die den Reaktionsmechanismus der Flugasche bestimmen oder durch den Alkaligehalt des Zementes bzw. den Einsatz von Mikrosilika verändert werden: Die Löslichkeit der Flugasche in Abhängigkeit vom pH-Wert, die Zusammensetzung und der pH-Wert der Porenlösung, der Ca(OH)₂-Gehalt und das chemisch gebundene Wasser der Probekörper, das Porengefüge und die Mikrostruktur der Bindemittelmatrix. Abb. 37 zeigt das Versuchsprogramm:



Abb. 37: Das Versuchsprogramm

6.1 Auswahl und Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Im folgenden werden die Kriterien sowie die Versuche zur Auswahl der Ausgangsstoffe erläutert und die Eigenschaften der ausgewählten Stoffe aufgeführt.

Da sich die grundsätzlichen Mechanismen bei "herkömmlichen" Ausgangsstoffen qualitativ nicht unterscheiden, wurde auf die Verwendung einer großen Anzahl jeweils verschiedener Ausgangsstoffe verzichtet.

Zement

Für die in Kapitel "Problemstellung" erläuterten "indirekten" Untersuchungsmethoden der Wirkungsweise von Flugasche (mechanische Kennwerte, chemische Parameter, Porengefüge, Mikrostruktur) wurde innerhalb von Vorversuchen (HILLEMEIER & HÜTTL 1999) ein Portlandzement mit möglichst niedrigem Alkaligehalt ausgewählt (CEM I 42,5 R / NA). Durch den niedrigen Alkaligehalt (Na₂O-Äquivalent: 0,3) konnte der Zement zur Untersuchung des Einflusses des Alkaligehalts auf den Wirkungsmechanismus der Zusatzstoffe künstlich mit Alkalien dotiert werden, ohne daß weitere nicht zu guantifizierende Einflüsse der Versuchsergebnisse durch eine unterschiedliche Zusammensetzung des Zements auftraten. Der Zement wird im folgenden mit "Z1 (Na₂O-Äq. 0,3)" bzw. mit "Z1" bezeichnet. Für die in Kapitel "Problemstellung" erläuterte direkte Untersuchungsmethode des Wirkungsmechanismus der Flugasche (²⁹Si-Isotopenversuch) wurde zusätzlich ein Zement (CEM I 32,5) mit einem höheren Na₂O-Äquivalent von 0,6 ausgewählt. Durch die künstliche Dotierung des Zements mit niedrigem Alkaligehalt mit zusätzlichen Alkalien werden die hohen pH-Werte der Porenlösung schneller erreicht, als bei einem Zement mit natürlich hohem Na₂O-Äquivalent. Für die Versuche mit Hilfe der indirekten Nachweismethoden ist dies nicht von Bedeutung, da sich der pH-Wert der Porenlösung eines mit Alkalien dotierten Zements und eines Zements mit gleichem natürlichem Alkaligehalt lediglich innerhalb der ersten halben Stunde unterscheidet. Bei der direkten Nachweismethode sollte dieser Einfluß vermieden werden. Da es sich bei der in Kapitel Problemstellung erläuterten direkten Untersuchungsmethode des Wirkungsmechanismus der Flugasche um einen qualitativen Nachweis handelt, spielt umgekehrt der Einfluß der unterschiedlichen Zementzusammensetzung oder Korngrößenverteilung keine Rolle. Der Zement mit höherem Alkaligehalt wird im folgenden mit "Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)" bzw. mit "Z2" bezeichnet.

Die Zusammensetzung der Zemente wurde mit Hilfe einer Vollanalyse in Anlehnung an die DIN EN 196, Teil 2 und Teil 21, ermittelt. Es erfolgte eine Phasenberechnung nach Bogue.

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente

| Zemente | Ζ1 | Ζ2 |
|---------|----------------|----------------|
| | (Na₂O-Äq. 0,3) | (Na₂O-Äq. 0,6) |
| | | |

| Bestandteil | | Anteil | in M% |
|------------------------------|--------------------------------|--------|-------|
| Glühverlust bei 100 | O°O0 | 1,71 | 1,62 |
| | L | | |
| Unlöslicher Rücksta | and | 0,19 | 0,15 |
| Siliziumdioxid | SiO ₂ | 21,40 | 20,34 |
| Aluminiumoxid | Al ₂ O ₃ | 4,91 | 5,13 |
| Eisenoxid | Fe ₂ O ₃ | 1,82 | 3,09 |
| Calciumoxid | CaO | 65,92 | 63,48 |
| Magnesiumoxid | MgO | 1,14 | 1,69 |
| Natriumoxid | Na ₂ O | 0,09 | 0,17 |
| Kaliumoxid | K ₂ O | 0,33 | 0,62 |
| Schwefeltrioxid | SO ₃ | 3,06 | 2,66 |
| Chlorid | Cl | 0,021 | 0,012 |
| Gesamt | | 98,88 | 97,34 |
| Na ₂ O-Äquivalent | | 0,31 | 0,58 |

| | | Phasenberechnung nach Bogue | | |
|--|---|-----------------------------|-------|--|
| Tricalciumsilikat C ₃ | S | 61,23 | 57,37 | |
| Dicalciumsilikat C ₂ | S | 15,27 | 15,03 | |
| Tricalciumaluminat C ₃ | A | 9,97 | 8,37 | |
| Tetracalciumaluminatferrit C ₄ AF | | 5,51 | 9,40 | |
| Gesamt | | 91,98 | 90,18 | |

Die Zemente besitzen die folgenden physikalischen Eigenschaften (Herstellerangaben):

Tab. 4: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Zemente

| Zemente | Z 1 (Na ₂ O-Äq. 0,3) | Z 2 (Na ₂ O-Äq. 0,6) |
|-------------------------------|---|---|
| Mahlfeinheit: Blaine-Wert | 4180 cm²/g | 3530 cm²/g |
| Wasseranspruch | 26,0% | 25,0% |
| Abbindezeit: Beginn | 100 min | 180 min |
| Ende | 170 min | 210 min |
| Druckfestigkeit nach 2 Tagen | 26,1 N/mm² | 21,7 N/mm ² |
| Druckfestigkeit nach 28 Tagen | 59,6 N/mm² | 49,7 N/mm² |

Abb. 38 zeigt die Korngrößenverteilung (Lasergranulometer, trocken) des Z1 (Na₂O- $\ddot{A}q$. 0,3), der für die "indirekten" Untersuchungsmethoden verwendet wurde.



Abb. 38: Die Korngrößenverteilung des Z1 (Na₂O-Äq. 0,3).

Flugasche

Für die Untersuchung des Wirkungsmechanismus der Flugasche mit und ohne Mikrosilika wurden innerhalb von Vorversuchen (HILLEMEIER & HÜTTL 1999) zwei gängige Trockenfeuerungsflugaschen (FA T1; FA T2) und eine gängige Schmelzkammerflugasche (FA S1) ausgewählt.

Zur Charakterisierung der Flugaschen erfolgte die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Flugaschen mittels Bombenaufschluß, die Bestimmung und Analyse des wasserlöslichen Anteils der Flugaschen, des säurelöslichen Anteils nach EN 196-2, des löslichen Freikalkgehalts mit Hilfe der Franke-Methode (FRANKE 1941) und des Glühverlusts nach DIN EN 196-2. Die folgenden Tabellen (Tab. 5 bis Tab. 9) zeigen die Ergebnisse.

| | Angaben in M% | | | | |
|------------|--|--------|-----------------|--|--|
| Flugaschen | salzsäurelöslicher wasserlöslicher Löslicher Anteil nach | | | | |
| | Anteil | Anteil | Bombenaufschluß | | |
| FA T1 | 29,4 | 3,9 | 95 | | |
| FA T2 | 21,2 | 2,2 | 93 | | |
| FA S1 | 28,1 | 2,0 | 92 | | |

Tab. 5: Salzsäurelöslicher und wasserlöslicher Anteil der Flugaschen, löslicher Anteil der Flugaschen nach Bombenaufschluß.

Tab. 6: Die chemische Zusammensetzung und der Glühverlust der Flugaschen

| Bestand- teile | Angaben in M% bez. auf Flugasche | | | |
|---|----------------------------------|-------|-------|--|
| | FA T1 | FA T2 | FA S1 | |
| Glühverlust | 2,4 | 4,4 | 2,2 | |
| SiO ₂ | 45,4 | 52,4 | 50,6 | |
| AI_2O_3 | 24,7 | 22,7 | 26,5 | |
| Fe ₂ O ₃ | 7,7 | 9,0 | 7,7 | |
| CaO | 5,6 | 3,2 | 3,2 | |
| MgO | 2,4 | 1,1 | 1,5 | |
| K ₂ O | 5,5 | 4,2 | 5,1 | |
| Na ₂ O | 2,0 | 1,4 | 1,2 | |
| Gesamt | 95,7 | 98,4 | 97,8 | |
| Na ₂ O _{Äquivalent} | 5,6 | 4,2 | 4,6 | |

Die Werte liegen im Bereich des für Steinkohlenaschen üblichen (siehe Tab. 1, Seite 11).

Tab. 7: Die chemische Analyse des salzsäurelöslichen Anteils der Flugaschen

| Bestand- teile | Angaben in M% bez. auf Flugasche | | |
|---|----------------------------------|-------|-------|
| | FA T1 | FA T2 | FA S1 |
| Säurelösl. | 29,4 | 21,2 | 28,1 |
| Anteil | | | |
| SiO ₂ | 8,9 | 7,8 | 10,8 |
| AI_2O_3 | 4,8 | 3,4 | 5,6 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,4 | 1,6 | 1,6 |
| CaO | 5,6 | 2,3 | 3,1 |
| MgO | 1,1 | 0,56 | 0,65 |
| K ₂ O | 0,67 | 0,51 | 0,77 |
| Na ₂ O | 0,32 | 0,16 | 0,16 |
| Na ₂ O _{Äquivalent} | 0,76 | 0,50 | 0,67 |
| SO ₃ | 1,8 | 0,70 | 0,60 |

Tab. 8: Die chemische Analyse des wasserlöslichen Anteils der Flugaschen

| Bestand- teile | Angaben in M% bez. auf Flugasche | | | |
|---------------------------------|----------------------------------|--------|--------|--|
| | FA T1 | FA T2 | FA S1 | |
| wasserl. | 3,9 | 2,2 | 2,0 | |
| Anteil | | | | |
| SiO ₂ | 0 | 0 | 0 | |
| Al ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | |
| CaO | 0,68 | 0,39 | 0,31 | |
| MgO | 0,03 | 0,01 | 0,06 | |
| K ₂ O | 0,07 | 0,06 | 0,04 | |
| Na ₂ O | 0,11 | 0,05 | 0,03 | |
| Na ₂ O _{Äq} | 0,16 | 0,09 | 0,42 | |
| SO ₃ | 1,00 | 0,67 | 0,06 | |
| CI | ≤0,001 | 0,001 | 0,002 | |
| NO ₃ | ≤0,001 | ≤0,001 | ≤0,001 | |

 Tab. 9:
 Freier Kalkgehalt der Flugaschen (Bestimmung nach FRANKE)

| Bestand- teil | Angaben in M% bez. auf Flugasche | | |
|---------------------|----------------------------------|-------|-------|
| | FA T1 | FA T2 | FA S1 |
| CaO _{frei} | 0,55 | 0,18 | 0,09 |

Abb. 39 zeigt die mit Hilfe der Lasergranulometrie ermittelte Korngrößenverteilung der Flugaschen.



Abb. 39: Die Korngrößenverteilung der Flugaschen.

Entscheidend für den Wirkungsmechanismus der Flugaschen ist, wie in Kapitel 2.3.3, Seite 26, erläutert, die Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert der Porenlösung. Zur Charakterisierung wurde aufgrund dessen die Löslichkeit der Flugaschen im alkalischen Milieu bei unterschiedlichen pH-Werten bestimmt. Da Porenlösung nach einem Tag fast ausschließlich aus Alkalilauge besteht, wurde die Löslichkeit in NaOH und KOH untersucht. Es wurde kein Ca(OH)₂ zugegeben, da schwerlösliche CSH-Phasen ausfallen und das Ergebnis verfälschen würden. Die Durchführung ist in Kapitel 6.2.2.2, Seite 75, beschrieben. Die Versuchsergebnisse sind in Kapitel 6.3.2, Seite 121, aufgeführt.

Die Graphiken in Abb. 138, Seite 121, zeigen, daß die Löslichkeit der Flugaschen trotz unterschiedlicher Feinheit nahezu gleich ist. Auch die chemische Zusammensetzung der Flugaschen hat damit keinen Einfluß auf den gelösten Anteil der Flugaschen. Aus diesem Grund wurden die weiteren Versuche mit nur jeweils einer der Flugaschen durchgeführt. Die Flugasche wird im folgenden mit FA abgekürzt.

Mikrosilika

Zur Auswahl der Mikrosilika wurde innerhalb von Vorversuchen (HILLEMEIER & HÜTTL 1999) der Einfluß verschiedener Mikrosilika auf die Verarbeitbarkeit und den Festigkeitsverlauf von Mörtel- und Betonmischungen sowie der Ca(OH)₂-Verbrauch an Mörtelprismen untersucht.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit sollten soweit wie möglich ohne bzw. mit möglichst geringen Zugabemengen von Fließmittel durchgeführt werden, um den Einfluß der oberflächenaktiven Fließmittel auf die zu untersuchenden Vorgänge so gering wie möglich zu halten. Aus diesem Grund war eine möglichst gute Verarbeitbarkeit das wichtigste Auswahlkriterium für die Mikrosilika. Die Verarbeitbarkeit wurde über das Ausbreitmaß bestimmt. Die besten Ergebnisse in Bezug auf die Verarbeitbarkeit wurden mit einer gängigen Mikrosilikaslurry aus der Ferrosiliziumherstellung erreicht. Die Verarbeitbarkeit der Mikrosilika wurde wie zu erwarten im wesentlichen von der Feinheit der Mikrosilika beeinflußt.

Außer bei der Verwendung extrem feiner Nanosilika konnten keine weiteren eindeutigen Korrelationen zwischen der Feinheit der Flugaschen und dem Festigkeitsverlauf von Mörtel- und Betonmischungen sowie dem Ca(OH)₂-Verbrauch an Mörtelprismen festgestellt werden. Die verschiedenen Mikrosilika, deren spezifische Oberfläche zwischen 15 bis

50 m² / g lag, unterschieden sich diesbezüglich kaum. Die ausgewählte Mikrosilika entspricht demnach in ihren sonstigen Eigenschaften weitgehend den anderen getesteten Mikrosilika. Abb. 40 zeigt die Korngrößenverteilung (Lasergranulometrie), Tab. 10 die Zusammensetzung der ausgewählten Mikrosilikaslurry.



Abb. 40: Die Korngrößenverteilung der Mikrosilikaslurry.

Die Slurry besitzt einen Medianwert d_{50} von 0,305 μm und eine spezifische Oberfläche von 18 $m^2/\,g.$

| Tab. | 10: Die Zusam | mensetzung | der Mikrosilikaslurry |
|------|---------------|------------|-----------------------|
| | | | |

| | | MS Slurry |
|-----------------------|-------------------|--------------|
| Bestandteil | | Anteil in M% |
| Glühverlust bei 750°C | ; | 1,2 |
| | | |
| Wasser | H ₂ O | 0,8 |
| Gesamtkohlenstoff | С | 0,4 |
| Siliziumdioxid | SiO ₂ | 93,0 |
| Aluminiumoxid | AI_2O_3 | 0,7 |
| Eisenoxid | Fe_2O_3 | 0,7 |
| Calciumoxid | CaO | 0,2 |
| Magnesiumoxid | MgO | 1,0 |
| Natriumoxid | Na ₂ O | 0,4 |
| Kaliumoxid | K ₂ O | 1,3 |
| Schwefeltrioxid | SO ₃ | 0,15 |
| Chlorid | Cl | 0,02 |
| Gesamt | | 98,67 |

Die Mikrosilikaslurry wird im folgenden mit MS abgekürzt.

Fließmittel

Für eine Versuchsreihe zur Bestimmung des Ca(OH)₂-Gehalts und des chemisch gebundenen Wassers wurde ein w/z-Wert von 0,42 verwendet, bei dem Fließmittel eingesetzt werden mußte (siehe Kapitel 6.2.2.3, Seite 76). Zur Auswahl des Fließmittels wurde die Wirksamkeit untersucht. Auswahlkriterium für das Fließmittel war die Erreichung eines größtmöglichen Ausbreitmaßes mit einem möglichst geringen Einfluß auf den Hydratationsverlauf.

Innerhalb von Vorversuchen (HILLEMEIER & HÜTTL 1999) wurde das Ausbreitmaß und die Frühfestigkeit einer Betonmischung mit Portlandzement als Bindemittel und einer Betonmischung mit Portlandzement, Flugasche und Mikrosilika als Bindemittel geprüft. Mit Hilfe der Calorimetrie und der Vicatnadel wurde der Hydratationsverlauf untersucht, um eine eventuelle verzögernde oder beschleunigende Wirkung des Fließmittels festzustellen. Es wurden Fließmittel auf der Rohstoffbasis Melaminsulfonat, Naphthalinsulfonat, Ligninsulfonat, Maleinsäureanhydrid-Polyethylglykol, Acryl-Copolymer sowie Mischprodukte untersucht.

Die besten Ergebnisse wurden mit einem Fließmittel auf Ligninsulfonatbasis erzielt, so daß dieses Fließmittel für den genannten Versuch verwendet wurde. (SELLEVOLD & RADJY 1983) finden bei ihren Untersuchungen ebenfalls, daß Fließmittel bzw. Verflüssiger auf Ligninsulfonatbasis bei der Verwendung von Mikrosilika die gleiche oder sogar noch höhere verflüssigende Wirkung aufweisen als Superverflüssiger.

Nomenklatur der Bindemittelzusammensetzungen

Die Angabe der Bindemittelzusammensetzungen wird der Übersicht halber im folgenden ohne den Zusatz M.-% und mit den genannten Kürzeln für Zement (Z1 bzw. Z2), Flugasche (FA) und Mikrosilika (MS) angegeben. Eine Bindemittelzusammensetzung mit der Zusammensetzung 70 M.-% Zement 1 (Na₂O Äq. 0,3), 20 M.-% Flugasche und 10 M.-% Mikrosilika erfolgt demnach in der Form 70 Z1 (Na₂O Äq. 0,3) / 20 FA / 10 MS bzw. in der Form 70 Z1 / 20 FA / 10 MS.

6.2 Versuchsdurchführung

6.2.1 ²⁹Si-Isotopenversuche

Für die ²⁹Si-Isotopenversuche wurde eine künstliche Flugasche hergestellt, deren Siliziumanteil zu 96 M.-% aus dem Silizium-Isotop ²⁹Si bestand. Das Silizium natürlich vorkommender Siliziumverbindungen besteht zu 92,2 M.-% aus dem Silizium-Isotop ²⁸Si und lediglich zu 4,7 M.-% aus dem Silizium-Isotop ²⁹Si (neben 3,1 M.-% ³⁰Si). Wie in Kapitel 5, Seite 46, erläutert sind Aluminium-Isotope extrem teuer (1 mg ca. 60000 DM). Aus diesem Grund wurde auf die Verwendung von Aluminium-Isotopen verzichtet.

In Vorversuchen wurde die Zusammensetzung und Homogenität des künstlichen ²⁹Si-Flugascheglas untersucht und nachgewiesen, daß die künstliche ²⁹Si-Flugasche dieselben Eigenschaften wie natürliche Flugasche besitzt (siehe Kapitel 6.2.1.2, Seite 63).

Anschließend wurde jeweils ein Splitter der künstlichen ²⁹Si-Flugasche in einen der vier Bindemittelleime mit folgender Zusammensetzung eingebettet.

- 1. 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3)
- 2. 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)
- 3. 80 Z1 / 20 FA S1
- 4. 70 Z1 / 20 FA S1 / 10 MS

Für die Versuche war entscheidend, daß sich beim Einbetten der Glassplitter kein ausgeprägter Wasserfilm und beim Hydratationsprozeß kein Schwindsaum um die Splitter bildet, durch die der Reaktionsmechanismus beeinflußt werden kann. Zur Auswahl der Versuchsbedingungen, bei denen ein direkter Kontakt zwischen der Bindemittelmatrix und der Glasoberfläche gewährleistet ist, wurden in Voruntersuchungen Splitter eines ²⁹Si-Flugascheglas bei verschiedenen Versuchsbedingungen eingebettet und die Kontaktfläche Flugasche / Matrix mit Hilfe der Cryo-Rasterelektronenmikroskopie (Cryo-REM) untersucht. Durch die Verwendung der Cryo-Methode konnten Trocknungsartefakte ausgeschlossen werden (zur Cryo-REM siehe Kapitel 6.2.2.6, Seite 80).

Die Voruntersuchungen zeigten, daß die Ausbildung eines Wasserfilms durch das Einstellen einer steifen Konsistenz verhindert wird. Es wurden folgende w/z bzw. w/b-Werte verwendet ($k_{Flugasche} = 0,4$)

- 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) und 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6): w/z ca. 0,35
- 80 Z1 / 20 FA S1: w/b ca. 0,4,
- 70 Z1 / 20 FA S1 / 10 MS: w/b ca. 0,42.

Die Proben wurden ohne Fließmittel hergestellt, um eine Auswirkung der grenzflächenaktiven Substanzen auf den Wirkungsmechanismus auszuschließen.

Die Ausbildung eines Schwindsaums um die ²⁹Si-Glassplitter wurde verhindert, indem die Proben die ersten 14 Tage in Wasser bei 8°C gelagert wurden. Nach diesem Zeitpunkt wurden die Proben in Wasser bei Raumtemperatur gelagert.

Nach drei Monaten wurden die Bindemittelleim-Probekörper mit Hilfe eines Sägemikrotoms in dünne Scheiben (Dünnschnitte) zersägt. Für die weiteren Untersuchungen wurde jeweils eine Scheibe jeder Bindemittelzusammensetzung poliert und aus einer weiteren eine Bruchprobe hergestellt. An den polierten Dünnschnitten und den Bruchproben wurde mit Hilfe der <u>S</u>ekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) das Silizium-Isotopenverhältnis der Reaktionsprodukte direkt an der Kontaktfläche ²⁹Si-Flugasche / Matrix und in tieferen Bereichen der Matrix untersucht. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde die Struktur und mit Hilfe des im REM vorhandenen energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDX) die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte direkt an der Kontaktfläche ²⁹Si-Flugasche / Matrix untersucht.

6.2.1.1 <u>Sekundärionenmassenspektroskopie</u> (SIMS): Versuchsbedingungen, Auswertung der Ergebnisse mit Hilfe des Anreicherungsfaktors k, Unschärfe

SIMS

Unter dem Begriff SIMS werden nach GRASSERBAUER, DUDEK & EBEL (1985) die Analysenmethoden zusammengefaßt, die auf einem Beschuß von Festkörperoberflächen mit energiereichen Ionen (Primärionen) und massenspektrometrischer Registrierung der ionisierten Teilchen (Sekundärionen) beruhen, die aus der Festkörperfläche herausgeschlagenen werden. Abb. 41 zeigt das Funktionsprinzip der SIMS.



Abb. 41: Schematische Darstellung der SIMS. (GRASSERBAUER, DUDEK & EBEL 1985) SI: Sekundärionen, DF: Doppelfokussierend, O: Sauerstoff, Ar: Argon, Cs: Cäsium

Die abgetragenen Sekundärionen werden mit Hilfe einer Beschleunigungsspannung in das Massenspektrometer beschleunigt und im Massenspektrometer entsprechend ihrer Masse aufgeteilt. Für jedes zu bestimmende Isotop wird dabei die Blendeneinrichtung so justiert, daß lediglich das gewünschte Isotop den Detektor erreicht. Für jeden Punkt der Meßfläche werden die Teilchen des Isotops gezählt, die innerhalb einer bestimmten Zeiteinheit den Detektor erreichen. Damit ergibt sich für jedes Isotop die Intensitätsverteilung innerhalb der Meßfläche.

Versuchsbedingungen

Zur Untersuchung wurden die polierten Dünnschnitte bzw. Bruchproben zur Vermeidung von Aufladungen mit Gold besputtert, in die SIMS (CAMECA 4SE6) eingeführt und mit Hilfe eines eingebauten Mikroskops die Bereiche für die Messung justiert. Durch Vorsputterung wurde die Goldschicht abgetragen. Bei der Messung wurde eine Meßfläche von 100 μ m * 100 μ m durch den primären Ionenstrahl der SIMS gescant (256 * 256 Bildpunkte, Dauer eines Scans der Fläche ca. 0,5 s, Gesamtdauer eines Elementenscans ca. 1 min). Vorversuche zeigten, daß Cäsiumionen (Cs⁺) als Primärionen die besten Se-

kundärionenintensitäten für die Silizium-Isotope liefern. Die Stromstärke des Ionenstroms betrug ca. 2 Nanoampere. Die Beschleunigungsspannung des Primärionenstrahls betrug 14,5 kV. Da die SIMS eine geringe Tiefenschärfe besitzt, wurde besonders bei den Bruchproben darauf geachtet, daß die Proben im Gegensatz zur schematischen Darstellung in Abb. 41 genau senkrecht von oben im 90° Winkel von dem Ionenstrahl getroffen wurden. Im Gegensatz zur EDX-Punktanalyse treten bei der SIMS keine nennenswerten Aufheizungen der Oberfläche auf.

Auswertung

Die gemessenen Intensitäten der SIMS sind neben der Konzentration der Isotope in der Probe abhängig von den gewählten Versuchsbedingungen (Primärionenintensität und energie, Einfallswinkel und Fokussierung des Primärionenstrahls), den gerätespezifischen Eigenschaften (Ausbeute der Ionenextraktion, Transmission des Massenspektrometers, Detektorwirkungsgrad) und dem jeweiligen Element (nicht Isotop!) und seiner Bindungsart (Ionisierungswahrscheinlichkeit, Kern-Abbremskraft der Targetatome für das einfallende Ion, durchschnittliche Oberflächenbindungsenergie). Die gemessenen Intensitäten geben daher eine qualitative Auskunft über die Konzentrationsverteilung jedes Elements. (Um zusätzlich eine quantitative Auskunft über die Konzentrationen zu erhalten, müssen Eichkurven aufgenommen werden.)

Im Gegensatz zu den Intensitäten unterschiedlicher Elemente können die Intensitäten zweier Isotope des gleichen Elements, also von ²⁹Si und ²⁸Si, direkt miteinander verglichen werden. Das Verhältnis der gemessenen Intensitäten der Siliziumisotope entspricht damit dem tatsächlichen Massenverhältnis der Isotope. Aufgrund dessen konnte ein sogenannter Anreicherungsfaktor für das ²⁹Si definiert werden, bei dem der Quotient der gemessenen ²⁹Si- und ²⁸Si-Intensitäten ins Verhältnis gesetzt wird zu dem Quotienten der natürlichen ²⁹Si- und ²⁸Si-Isotopenverhältnis:

$$k = \frac{\left(\frac{2^8 Si}{2^9 Si}\right)_{nat.} + \left(\frac{2^8 Si}{1 - 2^9 Si}\right)_{nat.}}{\left(\frac{2^8 Si}{2^9 Si}\right)_{gemessen} + \left(\frac{2^8 Si}{1 - 2^9 Si}\right)_{nat.}}$$

Abb. 42: Der Anreicherungsfaktor für ²⁹Si

Entspricht das Verhältnis der gemessenen Intensitäten der Siliziumisotope dem natürlichen Isotopenverhältnis, so ergibt sich ein Anreicherungsfaktor für ²⁹Si von 1.

Aus den gemessenen Intensitäten muß sich demnach für CSH-Phasen, die aus der Zementhydratation und nicht aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen ²⁹Si-Flugasche stammen, ein ²⁹Si-Anreicherungsfaktor von ca. 1 ergeben. Für die künstliche ²⁹Si-Flugasche, deren Siliziumanteil zu 95,65 M.-% aus ²⁹Si besteht, muß sich ein Anreicherungsfaktor von ca. 20,3 ergeben (20,3 * 4,71 = 95,6). Besitzen die CSH-Phasen einen Anreicherungsfaktor > 1, so enthalten sie ²⁹Si aus der Flugasche und stammen damit entsprechend dem berechneten Anreicherungsfaktor k auch aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen ²⁹Si-Flugasche. Wird z.B. ein Anreicherungsfaktor von 10 gemessen, so beträgt der Anteil des ²⁹Si bezogen auf den Gesamt-Siliziumgehalt 47,1 M.-% (10 mal der natürliche ²⁹Si-Isotopengehalt von 4,71 M.-%). Da von diesen 47,1 M.-% ²⁹Si 4,71 M.-% natürlich vorhanden sind, müssen die restlichen 42,4 M.-% aus der Flugasche stammen. Wird demnach für die CSH-Phasen an einem beliebigen Punkt ein Anreicherungsfaktor von 10 gemessen, so stammen die Calcium-Silikat-Hydrate an diesem Punkt zu 42,4 M.-% aus der puzzolanischen Reaktion der Flugasche.

Mit Hilfe des Anreicherungsfaktors kann von daher eine quantitative Aussage über die Zusammensetzung des Siliziumanteils und damit über die "Herkunft" der CSH-Phasen getroffen werden (Zementhydratation oder puzzolanische Reaktion).

Der zweite Vorteil dieser Methode der Auswertung liegt darin, daß eine Beeinflussung der gemessenen Intensitäten durch Inhomogenitäten der Matrix (z.B. Poren oder Bereiche unterschiedlicher CSH-Zusammensetzung) durch die Quotientenbildung "herausgerechnet" wird, da die Intensitäten beider Isotope in gleicher Weise durch die Inhomogenitäten beeinflußt werden.

Unschärfe der SIMS

Bei der Auswertung der SIMS-Daten muß berücksichtigt werden, daß der Durchmesser des primären Ionenstrahls der SIMS ca. 2 µm beträgt, so daß Bereiche < ca. 2 µm nicht aufgelöst werden. Die gemessenen Intensitäten eines jeden Bildpunkts (256 * 256) des gescanten Bereichs (100 µm * 100 µm) werden von daher durch die Zusammensetzung der umliegenden Matrix im Bereich von ca. ± 2 µm beeinflußt. Bereiche, in denen die tatsächliche Isotopenkonzentration in der Realität abrupt abfällt, werden beim Line-Scan durch die Unschärfe nicht als Intensitätsstufe gemessen, sondern als mehr oder weniger steil abfallende Kurve. Der Abfall der gemessenen Intensität liegt zudem vor dem Abfall der tatsächlichen Isotopenkonzentration wie Abb. 43 verdeutlicht:



Abb. 43: Die Unschärfe der SIMS. (Die Skalierung der y-Achse wurde willkürlich gewählt.)

Da die tatsächliche Antwortfunktion des Gerätes unbekannt war und sich durch die Neujustierung des Primärionenstrahls zudem mit jeder Probe änderte, wurde auf eine möglicherweise verfälschende Entfaltung der Kurven auf Grundlage einer allgemeinen Annahme über den Durchmesser des Ionenstrahls verzichtet. Die Unschärfe der SIMS wurde vielmehr für jede Messung einzeln mit Hilfe der gemessenen Intensitätsverteilung für Magnesium bestimmt und bei der Auswertung berücksichtigt (siehe Kapitel 6.2.1.3, Seite 67).

6.2.1.2 Die künstliche ²⁹Si-Flugasche: Herstellung und Charakterisierung

Herstellung der künstlichen ²⁹Si-Flugasche

Zur Herstellung der künstlichen ²⁹Si-Flugasche wurde die in Tab. 11 aufgeführte Zusammensetzung für eine natürliche Flugasche vorausgesetzt. (Im Vergleich dazu siehe die innerhalb dieser Arbeit ermittelten Werte für die Gesamtzusammensetzung der Flugaschen: Tab. 6, Seite 55).

Aufgrund der hohen Kosten für ²⁹Si (ca. 140.000 DM / g) mußte bei der Herstellung des künstlichen ²⁹Si-Flugascheglas mit geringsten Mengen (ca. 25 mg ²⁹Si) und damit verlustfrei gearbeitet werden. Schmelzversuche mit verschiedensten Tiegelmaterialien zeigten, daß das künstliche Flugascheglas lediglich mit Platintiegeln homogen zu schmelzen war und verlustfrei aus dem Tiegel gewonnen werden konnte. Platin reagiert jedoch bei Rotglut mit Eisen und seinen Oxiden. Die künstliche Flugasche wurde aufgrund dessen ohne Eisenoxid hergestellt.

Die Zusammensetzung der künstlichen Flugasche wurde aus der Zusammensetzung der natürlichen Flugasche berechnet. Dabei wurde berücksichtigt, daß die künstliche Flugasche kein Eisenoxid, keine wasserlöslichen Oberflächenbeläge und keine verglühbaren Koksteilchen enthält. Das Verhältnis der weiteren Oxide wurde konstant gelassen. Tab. 11 zeigt die Zusammensetzung des künstlichen ²⁹Si-Flugascheglases.

| Bestandteil | Angaben in Massen % | |
|--|---------------------|------------------------------------|
| | Vorausgesetzte Zu- | Zusammensetzung |
| | sammensetzung | der künstlichen |
| | einer natürlichen | Flugasche |
| | Flugasche | mit ²⁹ SiO ₂ |
| Glühverlust | 3 | |
| Wasserlöslicher Anteil | 3 | |
| Zusammensetzung Flugascheglas: | | |
| SiO ₂ mit natürlicher Isotopenzusammensetzung: | 48 | |
| (4,7 M% ²⁹ Si, 92,2 M% ²⁸ Si, 3,1 M% ³⁰ Si bez. auf Si) | | |
| SiO ₂ mit künstlicher Isotopenzusammensetzung | | 56,5 |
| (95,7 M% ²⁹ Si, 4,1 M% ²⁸ Si, 0,2 M% ³⁰ Si bez. auf Si) | | |
| Al ₂ O ₃ | 25 | 29,4 |
| Fe ₂ O ₃ | 9 | |
| CaO | 5 | 5,9 |
| MgO | 2 | 2,3 |
| K ₂ O | 3 | 3,5 |
| Na ₂ O | 1 | 1,2 |
| TiO ₂ | 1 | 1,2 |
| Gesamt | 100 | 100 |

| Tab. | 11: Die vorausgesetzt | e Zusammensetzung | einer natürlicher | n Flugasche. | Die daraus | berech- |
|---|-----------------------|-------------------|-------------------|--------------|------------|---------|
| nete Zusammensetzung des künstlichen ²⁹ Si-Flugascheglases | | | | | | |

Das künstliche Flugascheglas wurde bei 1550°C und Normalatmosphäre (oxidierende Bedingungen) geschmolzen. Mg, Ca, K und Na wurden als Karbonate, ²⁹Si, Al und Ti als Oxide eingesetzt. Da Alkali- (Na, K) und Erdalkalisalze (Ca) bei höheren Temperaturen sublimieren können, wurde der Ofen vorgeheizt, um ein schnelles Schmelzen der feinvermahlenen Substanzen zu erreichen.

Nach Beendigung des Schmelzprozesses wurde die Schmelze an der Luft innerhalb von Sekunden unter die kritische Temperatur von ca. 800°C abgekühlt, oberhalb derer Kristallisationsprozesse stattfinden können (z.B. Mullitbildung).

Der Schmelzprozeß entsprach damit den Bedingungen bei der Entstehung von natürlicher Flugasche.

Für die weiteren Versuche wurde das künstliche Flugascheglas zersplittert, da die Oberflächenstruktur und damit die Eigenschaften des Glas durch Sägen verändert werden können. Abb. 44 zeigt das künstliche ²⁹Si-Flugascheglas in seiner ursprünglichen Form (links) und zersplittert (rechts).



Abb. 44: Links: Das künstliche ²⁹SiO₂-Flugascheglas. Rechts: Das zersplitterte künstliche ²⁹SiO₂-Flugascheglas für die weiteren Versuche.

Charakterisierung der künstlichen ²⁹Si-Flugasche: Zusammensetzung und Homogenität des Glas

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie wurde die Zusammensetzung und Homogenität des künstlichen ²⁹Si-Flugascheglases überprüft. Abb. 45 zeigt das Rückstreuelektronenbild eines Splitters des künstlichen ²⁹Si-Glases. Die Intensität der Rückstreuelektronen und damit die Helligkeit des jeweiligen Bildbereichs ist abhängig von der Ordnungszahl Z der dort vorhandenen Elemente. Mit Hilfe des Rückstreubildes können damit Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung unterschieden werden (siehe Kapitel 6.2.2.6, Seite 80).



Abb. 45: Das Rückstreuelektronenbild eines Splitters des künstlichen ²⁹Si-Flugascheglases.

Die gleichmäßige Helligkeit des Rückstreuelektronenbildes des Splitters zeigt, daß das künstliche Flugascheglas homogen geschmolzen ist. (Zur Verdeutlichung: Im linken unteren Bildbereich ist eine kleine Verunreinigung des Glas als dunkler Punkt zu erkennen). Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie am Randbereich einiger Splitter wurde nachgewiesen, daß sich während der Abkühlung keine kristallinen Verbindungen gebildet hatten. Da wie erläutert die Alkali- und Erdalkalisalze während des Schmelzprosesses sublimieren können, wurde mit Hilfe eines (im Elektronenmikroskop befindlichen) Röntgenspektrometers untersucht, ob das künstliche Flugascheglas Na, K und Ca enthält. Abb. 46 zeigt das Röntgenspektrogramm.



Abb. 46: Das Röntgenspektrogramm des künstlichen ²⁹Si-Flugascheglases.

Es zeigt sich, daß das Glas wie gewünscht Na, K und Ca enthält und das Spektrum abgesehen von dem fehlenden Eisen dem Röntgenspektrum natürlicher Flugasche entspricht. (Die Rückstreuintensität ist elementenspezifisch. Die Höhe der Peaks gibt damit ohne Eichkkurven keine genaue quantitative Auskunft über das Verhältnis der Konzentrationen der Elemente.)

Charakterisierung der künstlichen ²⁹Si-Flugasche: Löslichkeit im alkalischen Milieu

Die wichtigste Eigenschaft des künstlichen ²⁹Si-Flugascheglas für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus ist die Löslichkeit im alkalischen Milieu. Die Löslichkeit der künstlichen Flugasche im alkalischen Milieu muß der Löslichkeit der natürlichen Flugasche entsprechen, um eine Übertragbarkeit der Ergebnisse der Versuche zum Reaktionsmechanismus zu gewährleisten.

Aufgrund der hohen Kosten für ²⁹SiO₂ wurde für die Löslichkeitsversuche eine künstliche Flugasche unter den gleichen Bedingungen und mit gleicher Zusammensetzung wie die ²⁹Si-Flugasche hergestellt, jedoch mit natürlicher Silizium-Isotopenzusammensetzung.

Da das künstliche Flugascheglas durch den Schmelzprozeß als relativ großer Glaskörper anfiel, mußte es zur Bestimmung der Löslichkeit in der Schwingmühle gemahlen werden. Die Bedingungen wurden dabei so gewählt, daß die Korngrößenverteilung ungefähr der Korngrößenverteilung natürlicher Flugasche entsprach (Kontrolle mittels Lasergranulometrie). Zudem wurde die Löslichkeit der Flugasche S1 bestimmt, die unter den gleichen Bedingungen wie die künstliche Flugasche nochmals geschmolzen und aufgemahlen wurde. Die Löslichkeit der künstlichen Flugasche und der nochmals geschmolzenen und gemahlenen Flugasche S1 wurden mit der Löslichkeit der natürlichen Flugasche S1 verglichen. Dadurch ließ sich erkennen, ob die Löslichkeit der künstlichen Flugasche durch das Herstellverfahren, also den Schmelzprozeß und die Aufmahlung in der Schwingmühle oder durch die leicht veränderte chemische Zusammensetzung beeinflußt wurde (fehlendes Eisenoxid).

Abb. 47 zeigt die Löslichkeit der künstlichen Flugasche, der natürlichen Flugasche S1 und der nochmals aufgeschmolzenen und gemahlenen Flugasche S1 in KOH und NaOH bei unterschiedlichen pH-Werten. Es wurde der nach 28 Tagen gelöste AI_2O_3 - und SiO_2 -Anteil bestimmt. Die Angaben in M.-% beziehen sich auf die Ausgangsmasse der jeweiligen Flugasche. (Die Versuchsbedingungen sind in Kapitel 6.2.2.2, Seite 75 beschrieben.)



Abb. 47: Die Löslichkeit der natürlichen Flugasche S1, der künstlichen Flugasche (ohne Eisen) und der unter den gleichen Bedingungen wie die künstliche Flugasche geschmolzenen und aufgemahlenen Flugasche S1 in KOH und NaOH bei unterschiedlichen pH-Werten.

Bei einem pH-Wert von 13,5, der dem normaler Porenlösungen entspricht, unterscheiden sich die Löslichkeiten der untersuchten Proben in einer Größenordnung, in der sich auch die Löslichkeiten der natürlichen Flugaschen voneinander unterscheiden (siehe Abb. 138, Seite 121). Bei den pH-Werten 13 und 12,5 sind die Löslichkeiten der künstlichen Flugasche und der nochmals geschmolzenen und aufgemahlenen Flugasche S1 nahezu gleich. Bei den pH-Werten 13 und 12,5 sind die Löslichkeiten der künstlichen Flugasche und der nochmals geschmolzenen und aufgemahlenen Flugasche S1 tendenziell etwas höher als die Löslichkeit der natürlichen Flugasche S1. Die Ursache ist damit in der Aufmahlung zu sehen. Das fehlende Eisen der künstlichen Flugasche hat keinen Einfluß auf die Löslichkeit.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Löslichkeit der künstlichen Flugasche der Löslichkeit natürlicher Flugasche entspricht. Entscheidend ist dabei, daß die Löslichkeit bei pH-Werten < 13 gering ist und erst bei pH-Werten > 13 stark ansteigt.

6.2.1.3 Untersuchung der polierten Dünnschnitte

Die Untersuchung der polierten Dünnschnitte sollte den prinzipiellen Reaktionsmechanismus der Flugasche (chemisch oder physikalisch) sowie den Einfluß des Alkaligehalts des Zements und der Mikrosilika auf den Reaktionsmechanismus klären.

An den polierten Dünnschnitten mit unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzung wurde der Aufbau der Matrix um das künstliche ²⁹Si-Flugascheglas mit Hilfe der REM und das Verhältnis der Silizium-Isotope ²⁸Si / ²⁹Si (sowie die Aluminium- und Magnesiumintensitäten) der Matrix mit Hilfe der SIMS innerhalb des Meßfeldes (100 µm * 100 µm) und entlang eines Line-Scans bestimmt, der innerhalb der Meßfläche senkrecht von der ²⁹Si-Flugascheoberfläche bis in weiter von der künstlichen ²⁹Si-Flugasche entfernte Bereiche der Matrix gelegt wurde (siehe Abb. 48).

Innerhalb des gescanten Bereichs und entlang des Line-Scans wurde mit den gemessenen ²⁸Si / ²⁹Si Isotopenintensitäten der Anreicherungsfaktor k berechnet (siehe Kapitel 6.2.1.1, Seite 60) und graphisch dargestellt. Damit konnte direkt der Anteil der CSH-Phasen in Abhängigkeit vom Abstand zur ²⁹Si-Flugascheoberfläche bestimmt werden, der aus der Zementhydratation bzw. aus der puzzolanischen Reaktion stammt.

Durch den Vergleich des Anreicherungsfaktors bei unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen konnten Informationen über den Einfluß der Zusatzstoffe und des Alkaligehalts des Zements auf den Wirkungsmechanismus gewonnen werden. Dabei wurde angenommen, daß der Anteil an ²⁹Si, der sich in gelöster Form in der Porenlösung befindet, aufgrund des geringen Löslichkeitsproduktes der CSH-Phasen (ca. 5,5 * 10⁻⁴⁹ mol / I, FRAAY 1990) vernachlässigbar ist bzw. im weiteren Reaktionsverlauf zu CSH-Phasen reagiert hätte.

Mit Hilfe des REM wurde untersucht, ob der Aufbau der Matrix um die künstliche ²⁹Si-Flugasche dem Aufbau der Hülle entspricht, die man um natürliche Flugaschekugeln beobachtet (siehe Kapitel 2.3.3, Seite 26).



Abb. 48: Die Untersuchung der polierten Dünnschnitte: Mit Hilfe der SIMS wurde das Verhältnis der Silizium-Isotope ²⁸Si / ²⁹Si (und die Aluminium- und Magnesiumintensitäten) und mit Hilfe des REM der Aufbau der Matrix um das künstliche ²⁹Si-Flugascheglas bestimmt.

Für die Herstellung der polierten Dünnschnitte wurde jeweils ein Dünnschnitt jeder Bindemittelzusammensetzung auf einen Objektträger geklebt und poliert. Abb. 49 zeigt zwei polierte mit Gold besputterte Dünnschnitte, in deren Mitte jeweils der eingebettete Glassplitter der künstlichen ²⁹Si-Flugasche zu erkennen ist. Der linke Dünnschnitt wurde für die SIMS-Untersuchung aus einem Dünnschnitt, wie er rechts auf einem Objektträger zu sehen ist, gefertigt, indem er auf eine Größe von 1 cm * 1 cm zugeschnitten wurde.



Abb. 49: Zwei Dünnschliffe der in Bindemittelleim eingebetteten Glassplitter der künstlichen Flugasche mit 96 M.-%²⁹Si bezogen auf den Gesamt-Silizium-Gehalt.
Für die Aussagekraft des Anreicherungsfaktors entlang des Line-Scans ist es von entscheidender Bedeutung, daß der Line-Scan in Bereiche mit möglichst gerader Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix und senkrecht zur Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix gelegt wird (siehe Abb. 48). Der Line-Scan muß zudem innerhalb der Matrix hauptsächlich Bereiche mit CSH Phasen schneiden, demnach keine Bereiche mit größeren unhydratisierten Klinkerkörnern, natürlichen Flugaschekugeln oder Rissen.

Um zu gewährleisten, daß der Line-Scan in Bereiche mit möglichst gerader Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix und senkrecht zur Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix gelegt wird, wurden von den mit Hilfe der SIMS gescanten Bereichen REM-Aufnahmen gemacht (Rückstreuund Sekundärionenbilder). Da sich der prinzipielle Aufbau der Hülle aus Reaktionsprodukten durch das Hochvakuum des Elektronenmikroskops nicht verändert und Trocknungsartefakte für die Untersuchung unerheblich waren, wurde ohne die aufwendige Cryo-Methode gearbeitet. Die Vergrößerung der REM-Aufnahmen wurde so gewählt, daß in beiden Aufnahmen (SIMS und REM) jeweils derselbe Ausschnitt von 100 µm * 100 µm zu sehen ist. Damit können die SIMS- und REM-Bilder direkt verglichen und der Line-Scan wie gewünscht gelegt werden.

Um zu gewährleisten, daß der Line-Scan innerhalb der Matrix hauptsächlich Bereiche mit CSH Phasen schneidet, wurde neben der Verteilung von ²⁸Silizium und ²⁹Silizium auch die Verteilung von Aluminium und Magnesium gemessen. Bereiche innerhalb der Matrix mit unterschiedlicher Rückstreuintensität bei der Intensitätsverteilung der Elemente bzw. Isotope, die durch unhydratisierte Klinker, natürliche Flugaschekugeln, Risse, Poren, Vertiefungen oder Erhebungen verursacht werden, können zumeist auf den REM-Aufnahmen wiedergefunden, identifiziert und in beiden Aufnahmen als Fixpunkte verwendet werden. Da z.B. der Aluminiumanteil der Flugaschen wesentlich höher ist als der Aluminiumanteil von Zement (Al₂O₃-Gehalt der Flugaschen ca. 25 M.-%, Al₂O₃-Gehalt des Zements ca. 5 M.-%), können natürliche Flugaschekugeln bei den Mischungen mit Flugasche auf dem Aluminium-Scan der SIMS sowie in den REM-Aufnahmen erkannt werden. Risse können mit Hilfe der Intensitätsverteilung des Magnesiums identifiziert werden. Beim Polieren der Dünnschnitte wurde Magnesiumoxid als Schleifpaste verwendet, die sich bevorzugt in die Risse setzte.

Durch den Vergleich der REM-Aufnahmen mit den gemessenen Intensitätsverteilungen für Magnesium und Aluminium kann damit der Line-Scan so gelegt werden, daß er hauptsächlich CSH-Phasen schneidet und damit eine möglichst korrekte Information über den Reaktionsmechanismus liefert.

Für die Interpretation der SIMS-Daten ist es von entscheidender Bedeutung, daß der Übergang ²⁹Si-Glas / Matrix eindeutig erkannt wird. Dies ist mit zweierlei Problemen behaftet:

- 1. Wenn das Silizium der CSH-Phasen der Matrix in unmittelbarer Nähe zum Flugascheglas hauptsächlich aus ²⁹Si besteht, kann die Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix anhand des Anreicherungsfaktors nicht bestimmt werden.
- 2. Die Unschärfe der SIMS muß bekannt sein und berücksichtigt werden (siehe Kapitel 6.2.1.1, Seite 60).

Die Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix sowie der Unschärfe der SIMS können mit Hilfe der Intensitätsverteilung des Magnesiums bestimmt werden.

Wie erläutert, wurde beim Polieren der Dünnschnitte Magnesiumoxid als Schleifpaste verwendet. Voruntersuchungen zeigten, daß durch die unterschiedliche Härte des

²⁹Si-Glases und der Matrix beim Polieren ein winziger Absatz an der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix (auf der Seite der Matrix) entstand, in den sich das Magnesiumoxid genau wie in die Risse setzte. Die Magnesiumkonzentration steigt damit an der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix sprunghaft an. Dies wurde durch Punktanalyse mit Hilfe der EDX bestätigt.

Am Übergang ²⁹Si-Glas / Matrix steigt damit auch die mit Hilfe der SIMS gemessene Intensität des Magnesiums stark an. Aufgrund der Unschärfe der SIMS wird jedoch für den sprunghaften Konzentrationsanstieg eine mehr oder weniger steile Intensitätskurve für die gemessen. Wie Abb. 43 verdeutlicht, entspricht der Abstand zwischen dem ersten Anstieg der Mg-Intensität und dem Maximum der Mg-Intensität der Unschärfe der SIMS. Die Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix befindet sich theoretisch genau in der Mitte zwischen Minimum und Maximum der gemessenen Intensität.

Da die Geräteparameter der SIMS während der einzelnen Elementen-Scans einer Probe konstant blieben, entspricht die Unschärfe, die aus dem Kurvenverlauf der Magnesium-Intensität bestimmt wurde, der Unschärfe für die gemessenen Intensitäten der Siliziumisotope und damit für den berechneten Anreicherungsfaktor. Bei der Auswertung der Anreicherungsfaktoren entlang des Line-Scans kann damit die Unschärfe der SIMS berücksichtigt und die Lage der Grenzfläche genau bestimmt werden.

Aufgrund des wesentlich höheren Al₂O₃-Gehalts der künstlichen ²⁹Si-Flugasche (ca. 30 M.-%) gegenüber den verwendeten Zementen (ca. 5 M.-%) müßten sich aus den gemessenen Intensitäten für das Aluminium zusätzliche Informationen über den Verbleib der Bestandteile der ²⁹Si-Flugasche und damit über den Reaktionsmechanismus der Flugasche gewinnen lassen. Aus diesem Grund wurde für jede Bindemittelzusammensetzung das Verhältnis AI / Gesamt-Si der mit Hilfe der SIMS gemessenen Intensitäten entlang des Line-Scans berechnet. Durch die Quotientenbildung werden wiederum Unregelmäßigkeiten der Oberfläche durch Poren oder Risse eliminiert.

6.2.1.4 Untersuchung der Bruchproben

Die Untersuchung der polierten Dünnschnitte sollte den (zeitlichen) Ablauf des Reaktionsmechanismus der Flugasche klären. Dafür war es nötig, den Aufbau, die chemische Zusammensetzung und das Isotopenverhältnisses der Reaktionsprodukte direkt um die ²⁹Si-Flugasche (des Duplex-Films) zu ermitteln (siehe Kapitel 5, Seite 46).

Aufgrund der Unschärfe der SIMS konnten jedoch mit den erläuterten SIMS-Untersuchungen der polierten Dünnschnitte keine Aussagen über das ²⁸Si / ²⁹Si Isotopenverhältnis und damit die Herkunft der Reaktionsprodukte direkt an der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix getroffen werden.

Aus diesem Grund wurden die Dünnschnitte entlang der Reaktionszone ²⁹Si-Glas / Matrix gebrochen, so daß die eine Bruchhälfte die ²⁹Si-Glasoberfläche, die andere Bruchhälfte die korrespondierende Matrixoberfläche zeigte (siehe Abb. 50).

An den Bruchproben wurde die Kontaktfläche mit Hilfe des REM untersucht und die chemische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte mit Hilfe der EDX bestimmt. Da sich der prinzipielle Aufbau der Reaktionsprodukte an der Kontaktfläche durch das Hochvakuum des Elektronenmikroskops nicht verändert und Trocknungsartefakte an dieser Stelle nicht störten, wurden die REM-Untersuchungen auch hier ohne die aufwendige Cryo-Methode durchgeführt.

An den Bruchproben, bei denen die REM-Untersuchungen zeigten, daß sich ein Duplex-Film gebildet hatte, wurde das ²⁸Si / ²⁹Si Isotopenverhältnis senkrecht zur ²⁹Si-Glas- bzw. Matrixoberfläche gemessen (siehe Abb. 50). Es wurde der Anreicherungsfaktor des gescanten Bereichs berechnet und graphisch dargestellt und den REM Aufnahmen, die denselben Bereich zeigen, gegenübergestellt. Durch die Wahl der Betriebsbedingungen der SIMS, also einer Sputterrate von wenigen nm pro Scan, konnte sichergestellt werden, daß tatsächlich das ²⁸Si / ²⁹Si Isotopenverhältnis des Duplex-Films gemessen und keine darunterliegenden Bereiche freigelegt und miterfaßt wurden.





In Abb. 51 und Abb. 52 sowie Abb. 53 und Abb. 54 sind jeweils zwei Hälften einer Bruchprobe zu sehen. Die linken Abbildungen (Abb. 51 und Abb. 53) zeigen jeweils den in die Matrix eingebetteten ²⁹Si-Glassplitter, die rechten Abbildungen (Abb. 52 und Abb. 54) zeigen die korrespondierenden Bruchflächen der Matrix, in der der Abdruck des ²⁹Si-Glases zu erkennen ist. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 53 und Abb. 54 die Ecken des eingebetteten ²⁹Si-Glases und der korrespondierenden Bruchfläche in beiden Proben durchnumeriert.

Es ist zu beachten, daß die Bruchhälften gemeinsam auf einer speziellen Halterung aufgebracht wurden. Da das REM eine sehr hohe Tiefenschärfe besitzt, sind bei manchen Proben im Vordergrund und Hintergrund teilweise die Halterungen sowie andere Proben zu sehen (Abb. 54).

Bei den REM-Aufnahmen der Bruchproben ist weiterhin zu beachten, daß die Proben zur Verdeutlichung der Perspektive teilweise gekippt wurden und teilweise senkrecht zur Oberfläche aufgenommen wurden.

Die Abb. 53 zeigt z.B. dieselbe Probe wie Abb. 55 und Abb. 54 dieselbe Probe wie Abb. 56. Die Abb. 53 und die Abb. 54 zeigen die Proben jeweils gekippt, während die Abb. 55 und die Abb. 56 die Proben in der Aufsicht zeigen. Zur Verdeutlichung sind die Ecken des eingebetteten ²⁹Si-Glas und der korrespondierenden Bruchfläche in beiden Perspektiven numeriert.



6.2.2 Die "indirekten" Untersuchungsmethoden

6.2.2.1 Allgemeine Versuchsbedingungen

Wasser- / Bindemittel-Wert (w/b-Wert)

Die untersuchten Mörtelprobekörper wurden mit einem w/b-Wert von 0,5 und ohne Fließmittel hergestellt. Lediglich bei der Untersuchung des Alkaligehalts auf den Ca(OH)₂-Gehalt und das chemisch gebundene Wasser wurde eine Versuchsreihe mit einem w/b-Wert von 0,42 hergestellt und die Probekörper mit Fließmittel auf ein Ausbreitmaß von 16 cm eingestellt.

Bindemittel- / Normsand- Massenverhältnis der Mörtelprobekörper

Für die Mörtelprismen wurde ein Bindemittel- / Normsand- Massenverhältnis von 30 M.-% zu 70 M.-% gewählt.

Mischreihenfolge

Für die Versuche wurde einheitlich die folgende Mischreihenfolge verwendet:



Abb. 57: Die Mischreihenfolge

Versuche zur Beständigkeit zeigten (HILLEMEIER & HÜTTL 1999), daß der Einfluß der Mikrosilika auf die Beständigkeit des Betons bzw. Mörtels von der Mischreihenfolge abhängt. Wird die Mikrosilika direkt auf den Zuschlag gegeben, so wird die Oberfläche der Zuschläge zunächst von der Mikrosilika belegt. Rasterelektronenmikrosikopische Aufnahmen zeigen, daß diese Belegung auch durch den nachfolgenden Mischvorgang nicht völlig aufgehoben wird. Durch die Mikrosilika direkt auf der Zuschlagoberfläche wird ein besonders guter Haftverbund zwischen Matrix und Zuschlag durch Umsetzung des in der Kontaktfläche kristallisierenden Ca(OH)₂ zu CSH-Phasen erreicht.

Wird die Mikrosilika wie üblich am Ende des Mischvorgangs vor dem Fließmittel zugegeben, so kann es zur Bildung von Mikrosilikaklumpen in der Matrix kommen. Diese Mikrosilikaklumpen können zur Alkali-Kieselsäurereaktion und damit bei höheren Zugabemengen zu Treiberscheinungen führen.

Mischungsberechnung, k-Wert der Flugasche

Bei der Mischungsberechnung wurde für die Flugasche ein Zementäquivalentwert k verwendet, da dies in der Praxis üblich ist.

Bei der Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff wird die Flugasche nach der DAfStb-Anwendungsregel bis zu einer Zugabemenge von 25 M.-% mit einem k-Faktor von 0,4 bzw. die Flugaschemenge > 25 M.-% mit einem k-Faktor von 1 angerechnet.

In Vorversuchen wurden die Druck- und Biegezugfestigkeiten von Mörtelprismen mit unterschiedlichen Zusatzstoffgehalten geprüft, um zu untersuchen, ob diese Regelung auch bei gemeinsamer Verwendung von Flugasche und Mikrosilika zutrifft.

Für die Untersuchungen wurde wie erläutert ein Bindemittelgehalt von 30 M.-% bezogen auf die Gesamtmischung verwendet sowie ein w/z-Wert von 0,42 gewählt.

Der Zement Z1 wurde jeweils durch 10 M.-%, 20 M.-% bzw. 30 M.-% Flugasche ersetzt. Um das Verhältnis Zement / Flugasche nicht zu verändern, wurde der jeweiligen Zement / Flugaschemischung 10 M.-% bzw. 20 M.-% Mikrosilika (bezogen auf den Zement- + Flugaschegehalt) zugegeben. Abb. 58 zeigt die ermittelten 28 Tage Druckfestigkeiten, Abb. 59 die ermittelten Biegezugfestigkeiten für $k_{FA} = 0,4$:



Abb. 58: Links: 28-Tage-Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt bei jeweils konstantem Mikrosilikagehalt Rechts:28-Tage-Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Mikrosilikagehalt bei jeweils kon-

stantem Flugaschegehalt



Abb. 59: Links: 28-Tage-Biegezugfestigkeit in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt bei jeweils konstantem Mikrosilikagehalt Rechts: 28-Tage-Biegezugfestigkeit in Abhängigkeit vom Mikrosilikagehalt bei jeweils konstantem Flugaschegehalt

Die Abb. 58 und Abb. 59 zeigen wie zu erwarten einen Anstieg der Biegezug- und der Druckfestigkeiten mit steigendem Mikrosilikagehalt bei konstantem Zement- Flugasche-Verhältnis.

Mit konstantem Mikrosilikagehalt wurde bei steigendem Flugascheanteil eine nahezu gleiche Festigkeit bei den Mischungen mit 10 M.-% und 20 M.-% Flugasche (bezogen auf den Zement / Flugaschegehalt) gemessen. Eine Erhöhung des Flugaschegehalts auf 30 M.-% führte zu einer leichten Festigkeitsabnahme.

Rechnet man die Bindemittelanteile der Mischung mit 10 M.-% Mikrosilika (bezogen auf das Bindemittel) und 30 M.-% Flugasche (bezogen auf den Zement / Flugaschegehalt) auf das Gesamtbindemittel um, so ergibt sich eine leichte Abnahme der Druckfestigkeiten bei 27 M.-% Flugasche bezogen auf das Bindemittel (63 M.-% Zement, 10 M.-% MS).

Die Ergebnisse zeigen, daß die DAfStb-Anwendungsregel, die Flugasche bis zu einer Menge von 25 M.-% (bezogen auf das Bindemittel) mit einem k-Faktor von 0,4 anzurechnen und die darüber liegende Menge mit einem k-Faktor von 1 zu berücksichtigen auch bei gleichzeitigem Einsatz von Flugasche und Mikrosilika zutrifft (für die gewählten Versuchsbedingungen).

In den weiteren Versuchen wurde die Flugasche dementsprechend mit einem k-Faktor von 0,4 angerechnet:

 $w/b_{Versuche} = 0.5 (bzw. 0.42) = w/(z + 0.4 f + s)$

- w = Wasser
- b = Bindemittel
- z = Zement
- f = Flugasche
- s = Mikrosilika

6.2.2.2 Löslichkeit von SFA in Abhängigkeit vom pH-Wert

Zur Bestimmung der Löslichkeit von SFA in Abhängigkeit vom pH-Wert wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

1. Es wurde die Löslichkeit von Flugasche nach vierwöchiger Lagerung in Alkalilaugen bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Zum Vergleich wurde zusätzlich die Löslichkeit von Quarzmehl untersucht. Abb. 60 zeigt die Korngrößenverteilung des Quarzmehls im Vergleich zur Korngrößenverteilung der Flugaschen.



Abb. 60: Die Korngrößenverteilung des Quarzmehls (Qm) im Vergleich zur Korngrößenverteilung der Flugaschen.

Für die Bestimmung wurden jeweils 2 g der 3 in Kapitel 6.1, Seite 52, charakterisierten Flugaschen und des Quarzmehls in je 20 ml Natriumhydroxid- bzw. Kaliumhydroxidlösung mit den pH- Werten 10 / 12,5 / 13,0 / 13,1 / 13,2 / 13,3 / 13,4 / 13,5 suspendiert. Während der Lagerungszeit von vier Wochen bei Raumtemperatur im Exsikkator über 5% iger Natronlauge im PE-Gefäß wurden die Suspensionen zweimal wöchentlich mit Hilfe eines Ultraschallbades durchmischt. Anschließend wurde zur Kontrolle nochmals der pH-Wert der Filtrate gemessen und der gelöste SiO₂- und Al₂O₃-Gehalt mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

2. Jeweils eine Probe der Flugasche S1 wurde vier Wochen in Natronlauge pH 13,5 bzw. gesättigter Ca(OH)₂-Lösung pH 12,5 gelagert. Anschließend wurden die Proben mit Hilfe des REM untersucht, um die Auswirkung der Laugenlagerung auf die Flugaschenkugeloberfläche und evtl. Fehler bei der Bestimmung der Löslichkeit in Alkalilauge durch das Entstehen schwerlöslicher Verbindungen zu erkennen.

3. Um Informationen über eine Veränderung der Löslichkeit des ²⁹Si-Flugascheglas mit der Zeit während des Kontaktes mit der Lauge zu erhalten, wurde die Flugasche S1 nach der ersten Laugenlagerung einer zweiten unterzogen, wiederum der gelöste Anteil bestimmt und die Ergebnisse der ersten Lagerung mit der zweiten verglichen.

Der Versuch wurde mit KOH-Lösung pH 13,5 durchgeführt. Nach der ersten Laugenlagerung wurde der Rückstand gewaschen, bei 105°C getrocknet und für die zweite Laugenlagerung neu eingewogen.

6.2.2.3 Ca(OH)₂-Gehalt, chemisch gebundenes Wasser

Der Ca(OH)₂-Gehalt und das chemisch gebundene Wasser wurden an Mörtelprismen bestimmt. Für die Versuche wurde der Zement 1 mit niedrigem Na₂O-Äquivalent (Na₂O-Äq. 0,3) und die Flugasche T1 verwendet. Es wurden zwei Versuchsreihen angesetzt:

1. Innerhalb der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluß des Alkaligehalts auf den $Ca(OH)_2$ -Gehalt und das chemisch gebundene Wasser bei der Verwendung von Flugasche mit und ohne Mikrosilika sowie der Einfluß der Lagerungsbedingungen an Mörtelprobekörpern (w/b = 0,42) der folgenden Bindemittelzusammensetzung untersucht:

Tab. 12: Die Bindemittelzusammensetzung der Mörtelprobekörper zur Untersuchung des Einflusses des Alkaligehalts (Angaben in Massenprozent).

| Nr. | Bindemittelzusammensetzung | | |
|-----|----------------------------|--|--|
| 1 | 100 Z | | |
| 2 | 80 Z / 20 FA | | |
| 3 | 90 Z / 10 MS | | |
| 4 | 70 Z / 20 FA / 10 MS | | |

Die Mischungen wurden mit Hilfe von Fließmittel auf das gleiche Ausbreitmaß von 16 cm eingestellt (DIN 18555, Teil 2). Um den Einfluß des Alkaligehalts auf den Ca(OH)₂-Gehalt und das chemisch gebundene Wasser zu untersuchen, wurden die Mischungen einmal mit und einmal ohne zusätzliche Alkaliendotierung gefertigt und untersucht. Zur Alkaliendotierung wurden 0,5 M.-% Na₂O und 0,5 M.-% K₂O (bezogen auf das Bindemittel) mit dem Zugabewasser zugegeben. Von allen 12 Mischungen wurden die 1-, 2-, 7-, 28-, 56-, 91- und 365 Tage Werte bestimmt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Lagerungsbedingungen wurden Probekörper in Wasser, in luftdicht verschlossenen Behältern und in Kesternich-Behältern bei 97,5%iger

Luftfeuchte gelagert. Es zeigte sich, daß die Masse der Probekörper bei Lagerung in den Kesternich- Behältern trotz der hohen Luftfeuchtigkeit durch Verdunstung leicht abnahm, während die Masse bei der Wasserlagerung zunahm. Bei der Lagerung in luftdicht verschlossenen Behältern blieb die Masse erwartungsgemäß konstant. Die Lagerungsbedingungen hatten jedoch keinen signifikanten Einfluß auf den Ca(OH)₂-Gehalt und das chemisch gebundene Wasser, da für die Untersuchungen Bereiche aus dem Inneren der Mörtelprismen entnommen wurden.

2. Innerhalb der zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluß von Flugasche und Mikrosilika bei gemeinsamer Verwendung als Zusatzstoff auf den Gehalt an chemisch gebundenem Wasser und den Ca(OH)₂-Gehalt an folgenden Mörtelmischungen (w/b = 0,5) untersucht:

Tab. 13: Die Bindemittelzusammensetzung der Probekörper zur Untersuchung der Wechselwirkung von Flugasche und Mikrosilika (Angaben in Massenprozent)

| Nr. | Bindemittelzusammensetzung | | |
|-----|----------------------------|--|--|
| 1 | 100 Z | | |
| 2 | 90 Z / 10 MS | | |
| 3 | 85 Z / 5 FA / 10 MS | | |
| 4 | 80 Z / 10 FA / 10 MS | | |
| 5 | 75 Z / 15 FA / 10 MS | | |
| 6 | 70 Z / 20 FA / 10 MS | | |
| 7 | 60 Z / 30 FA / 10 MS | | |
| 8 | 80 Z / 20 FA | | |
| 9 | 77,5 Z / 20 FA / 2,5 MS | | |
| 10 | 75 Z / 20 FA / 5 MS | | |
| 11 | 72,5 Z / 20 FA / 7,5 MS | | |
| 12 | 70 Z / 20 FA / 10 MS | | |
| 13 | 60 Z / 20 FA / 20 MS | | |

Die Probekörper der Versuchsreihe 2 wurden abweichend von den Lagerungsbedingungen der Versuchsreihe 1 in luftdicht verschlossenen Behältern gelagert, um das Verdunsten oder die Aufnahme von Wasser auszuschließen. Die Mischungen wurden ohne Fließmittel angefertigt.

Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers

Zu den Prüfterminen wurde jeweils ein frisches Bruchstück der Probekörper entnommen, von den äußeren evtl. carbonatisierten oder durch die Lagerung beeinflußten Bereichen befreit und grob zerkleinert.

Der chemische Wassergehalt wurde aus der Differenz des physikalischen Wassergehalts und des Gesamtwassergehalts berechnet. Der physikalische Wassergehalt wurde mittels Trocknen über Kaliumperchlorat (K(ClO₄)) bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator ermittelt. (In der Literatur wird der chemische Wassergehalt zumeist durch Trocknen bei 105°C bestimmt. Zum Vergleich der Ergebnisse mit anderen Literaturangaben wurden Voruntersuchungen durchgeführt. Dabei ergab die Bestimmung des physikalischen Wassergehalts bei 105°C im Schnitt 6% höhere Werte.)

Der Gesamtwassergehalt wurde mittels Glühen bei 1000°C bestimmt. Vorversuche zeigten eine gute Übereinstimmung dieser einfachen Methode mit den theoretischen Wassergehalten der Probekörper.

Bestimmung des Ca(OH)₂-Gehalts

Für die Bestimmung des Ca(OH)₂-Gehalts wurden die Proben entsprechend der Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers vorbereitet. Aufgrund der großen Probenzahl wurden die Proben für die Analytik mit Isopropanol abgestoppt, um eine weitere Hydratation zu verhindern.

Die Bestimmung des Calciumhydroxidgehalts erfolgte nach der Franke-Methode (FRANKE 1941). Bei der Franke-Methode wird das Calciumhydroxid mit Hilfe einer Acetessigsäureethylester-Isobutanol-Lösung aus dem Zementstein gelöst. Der Hydroxidgehalt wird anschließend titrimetrisch bestimmt und auf Calciumhydroxid zurückgerechnet.

Vorversuche zeigten keine Beeinflussung der Franke-Methode durch das Abstoppen mit Isopropanol. Um zu kontrollieren, ob mit Hilfe der Franke-Methode tatsächlich nur OH-Ionen aus dem Ca(OH)₂ erfaßt wurden und nicht zusätzlich OH⁻-Ionen aus den Alkalien, wurde der Ca²⁺-Gehalt der austitrierten Lösungen mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt und in Calciumhydroxid umgerechnet. Zusätzlich wurde der Ca(OH)₂-Gehalt mit Hilfe der Thermogravimetrie bestimmt.

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird der Masseverlust bei der Dehydrierung von $Ca(OH)_2$ in einem Temperaturbereich von ca. 370°C bis 580°C (TAYLOR 1997) gemessen und der $Ca(OH)_2$ -Gehalt aus diesem Masseverlust errechnet. Mit Hilfe der Meßkurve der Differentialthermoanalyse (DTA), die der ersten Ableitung der mit Hilfe der TG ermittelten Meßkurve entspricht, kann der Bereich, in dem Ca(OH)_2 dehydriert, exakt ermittelt werden.

Mit Hilfe der Franke Methode wurde im Mittel ein ca. 12% höherer Ca(OH)₂-Gehalt als bei der Thermogravimetrie bestimmt. Diese Abweichung entspricht in der Größenordnung den Meßwerten anderer Vergleichsuntersuchungen zwischen Thermogravimetrie und Franke-Methode (HÄRDTL 1995). In (HÄRTDL 1995) wird der höhere Ca(OH)₂-Gehalt, der mit der Franke Methode gegenüber der Thermogravimetrie bestimmt wird, durch das Lösen anderer CaO-haltiger Bestandteile, z.B. CSH-Phasen, erklärt. Dadurch müßte jedoch nicht nur der bei der Franke-Methode titrimetrisch bestimmte OH- Gehalt ansteigen, sondern auch der gelöste Ca²⁺-Anteil. Dies wurde durch die AAS-Untersuchungen nicht bestätigt. Nach den Ergebnissen der Voruntersuchungen müssen demnach CSH-Phasen OH-Ionen von Alkalien enthalten, die durch die Franke-Methode gelöst werden. Auch MENG, WIENS UND SCHIEßL (1998) weisen nach, daß ein Teil der Alkalien in den CSH-Phasen gebunden ist. Die Vorversuche mit diesen drei Analysemethoden (Franke-Methode, AAS, Thermogravimetrie) zeigten, daß eine hohe Aufmahlung der Proben für die Bestimmung des Ca(OH)2-Gehalts mit Hilfe der Franke-Methode unbedingt zu vermeiden ist. Am günstigsten erwies sich die Zerkleinerung mit der Hand im Mörser. Nach Aufmahlung der Proben in der Schwingmühle wurden je nach Bindemittelzusammensetzung um 40% bzw. 100% ! zu hohe Ca(OH)₂-Gehalte bestimmt.

6.2.2.4 Zusammensetzung der Porenlösung

Es wurde die Porenflüssigkeit von Bindemittelleimen (w/b = 0,5) mit der folgenden Zusammensetzung gewonnen und analysiert, um die Auswirkung der Zusatzstoffe auf den pH-Wert und die K⁺-, Na⁺- und Ca²⁺- Konzentrationen zu untersuchen: Tab. 14: Die Bindemittelzusammensetzung der Probekörper zur Untersuchung der Porenlösung

| Nr. | Bindemittelzusammensetzung | |
|-----|----------------------------|--|
| 1 | 100 Z | |
| 2 | 80 Z / 20 FA | |
| 3 | 90 Z / 10 MS | |
| 4 | 75 Z / 20 FA / 5 MS | |
| 5 | 70 Z / 20 FA / 10 MS | |

Die Mischungen wurden zusätzlich mit gleicher Zusammensetzung jedoch mit Alkaliendotierung angesetzt (0,5 M.-% Na₂O und 0,5 M.-% K₂O bezogen auf das Bindemittel) und untersucht, um die Auswirkung des Alkaligehalts auf die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit bei unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen zu untersuchen.

Für die Versuche wurde der Zement I (Na₂O-Äq. 0,3) und die Flugasche T1 verwendet. An den folgenden Prüfterminen wurde Porenflüssigkeit gewonnen und analysiert: 1d, 2d, 7d, 28d, 70d, 120d.

Zur Gewinnung der Porenlösung wurde zum jeweiligen Prüftermin von der im verschlossenen PE-Beutel im Exsikkator über einer 5% igen NaOH gelagerten Bindemittelleimmischung eine Probe von ca. 100 g abgeschlagen und grob zerkleinert. Diese Probe wurde in ein Preßgesenk eingefüllt und die Porenlösung bei einem Druck von 320 MPa aus den Zementsteinproben gepreßt. An den ausgepreßten Porenlösungen wurden die folgenden chemischen Analysen durchgeführt:

- 1. Bestimmung der Hydroxidionenkonzentration durch Titration mit 0,1 N H₂SO₄ gegen-Tashiro-Indikator
- 2. Bestimmung des Natrium-, Kalium- und Calciumgehaltes mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

6.2.2.5 Porengefüge

Es wurde das Gesamtporenvolumen, die mittlere Porengröße sowie die Porengrößenverteilung an Mörtelprismen (w/b = 0,5) mit folgender Bindemittelzusammensetzung nach 7d, 28d und 365d mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt:

| Nr. | Bindemittelzusammensetzung | |
|-----|----------------------------|--|
| 1 | 100 Z | |
| 2 | 80 Z / 20 FA | |
| 3 | 90 Z / 10 MS | |
| 4 | 75 Z / 20 FA / 5 MS | |
| 5 | 70 Z / 20 FA / 10 MS | |

Tab. 15: Die Bindemittelzusammensetzung der Probekörper zur Untersuchung des Porengefüges

Es wurden zusätzlich Mischungen gleicher Zusammensetzung jedoch mit Alkaliendotierung angesetzt, um die Auswirkung des Alkaligehalts auf die Porenstruktur bei unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen zu untersuchen. Für die Versuche wurde der Zement 1 mit niedrigem Na₂O-Äquivalent (Na₂O-Äq. 0,3) und die Flugasche T1 verwendet.

Die Proben wurden bei einer Temperatur von 55°C bis zur Massekonstanz getrocknet. Die Durchführung erfolgte nach DIN 66133. Mit der Quecksilberdruckporosimetrie werden die Poren < 100 μ m erfaßt.

6.2.2.6 Mikrostruktur, Erläuterung der mikroskopischen Methoden

Die Untersuchung der Mikrostruktur erfolgte mit Hilfe der Mikroskopie. Zusätzlich zu den in Kapitel 6.2.1, Seite 59, beschrieben mikroskopischen Untersuchungen der Grenzfläche ²⁹Si-Flugasche / Matrix wurde an Leim- und Mörtelprismen das Mikrorißgefüge der Matrix, die Verteilung, Struktur und Feinheit der Ca(OH)₂-Kristalle sowie die Grenzfläche Ca(OH)₂ / Matrix untersucht.

Die mikroskopische Untersuchung erfolgte mit Hilfe der Stereomikroskopie (8 bis 50 fach), der Polarisationsmikroskopie und der (Cryo)-Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersivem Röntgenspektrometer (REM-EDX).

Die mikroskopische Untersuchung der ungestörten Bindemittelmatrix erfolgte an vier Mörtelproben und vier Zementleimproben mit jeweils folgender Bindemittelzusammensetzung (w/b = 0.5):

Tab. 16: Die Bindemittelzusammensetzung der Probekörper zur Untersuchung der Mikrostruktur

| Nr. | Bindemittelzusammensetzung | |
|-----|----------------------------|--|
| 1 | 100 Z | |
| 2 | 80 Z / 20 FA | |
| 3 | 90 Z / 10 MS | |
| 5 | 70 Z / 20 FA / 10 MS | |

Für die Versuche wurde der Zement 1 mit niedrigem Na₂O-Äquivalent (Na₂O-Äq. 0,3) und die Flugasche T1 verwendet. Die Untersuchung der Proben im Polarisationsmikroskops erfolgte an Dünnschliffen. Die Untersuchung der Proben im (Cryo)-REM-EDX erfolgte an Cryo-Bruchproben sowie an mikrorauhen (Rauhtiefe < 5 µm) und polierten (Rauhtiefe < 1 µm) Dünnschnitten, die mit dem Sägemikrotom hergestellt wurden.

Polarisationsmikroskop

Das Polarisationsmikroskop stellt eine Erweiterung des Lichtmikroskops dar. Es ist jedoch zusätzlich mit einem Polarisator und einem Analysator ausgestattet. Durch die Verwendung des Polarisators dringt polarisiertes Licht durch die dünn geschliffene Probe. Ohne den Einsatz des Analysators entsteht ein vergrößertes Hellfeldbild des zu untersuchenden Objekts. Wird der Analysator hinzugefügt, erscheinen alle doppelbrechenden, anisotropen Kristalle in den Komplementärfarben. Amorphe Stoffe sind nicht wie die kristallinen Mineralien in der Lage, die Ebene des polarisierten Lichts zu drehen und ergeben ein schwarzes Bild. Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie ist demnach eine Identifizierung kristalliner und amorpher Bereiche der Zementsteinmatrix möglich.

Für die Untersuchung des Ca(OH)₂-Gefüges empfiehlt sich die Verwendung von zirkular polarisiertem Licht. Bei der Verwendung von linear polarisiertem Licht kann es zu Fehlinterpretationen kommen, da das entstehende Bild Vorzugsrichtungen der Kristallisation vortäuscht.

(Cryo)-Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersivem Röntgenspektrometer (REM-EDX)

Das Elektronenmikroskop ist im Prinzip wie das Lichtmikroskop aufgebaut, nur daß Elektronen anstatt Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich verwendet werden. Durch die sehr viel geringere Wellenlänge der Elektronen ist eine wesentlich höhere Vergrößerung zu erreichen (ca. 100 000 fach).

Bei der Wechselwirkung der eingestrahlten Primärelektronen mit der Probe treten unterschiedliche Phänomene auf. Es werden Rückstreuelektronen, Sekundärelektronen und Röntgenstrahlen erzeugt. Mit Hilfe zweier unterschiedlicher Detektoren können die emittierten Elektronenarten unabhängig voneinander erfaßt und jeweils zu einem getrennten Bild der Probe verarbeitet werden.

Die Sekundärelektronen erzeugen räumliche Bilder, die eine Information über die Topographie der Probenoberfläche geben.

Die Intensität der ausgesandten Rückstreuelektronen ist dagegen abhängig von der Ordnungszahl der Elemente. Mit steigender Ordnungszahl des Elements nimmt die Intensität der rückgestreuten Elektronen und damit die Helligkeit des jeweiligen Bildpunkts zu. Eisen erscheint z.B. auf dem Bildschirm deutlich heller als Aluminium. Im Rückstreuelektronenbild werden demnach je nach Probenzusammensetzung Hell- Dunkelkontraste deutlich, durch die einzelne unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche voneinander unterschieden werden können.

Um neben den mikroskopischen Aufnahmen noch Aussagen zur chemischen Zusammensetzung der Probe zu erhalten, können die beim Eintritt des Elektronenstrahls entstehenden elementenspezifischen Röntgenstrahlen mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenstrahlendetektors ausgewertet werden. Der Detektor mißt die Energie der Röntgenstrahlung mit Hilfe eines Halbleiterdetektors und ordnet sie den jeweiligen Elementen zu.

Im Gegensatz zum Ionenstrahl der SIMS dringt der Elektronenstrahl des REM je nach Beschleunigungsspannung einige µm tief in die Probe ein. Dementsprechend werden auch die Sekundär- und Rückstreuelektronen sowie die Röntgenstrahlen aus bis zu einigen µm tiefen Bereichen emittiert. Bei den Sekundärelektronenbildern spielt dies normalerweise keine Rolle. Bei der Beurteilung der Primärelektronenbildern und den Röntgenspektren ist jedoch zu beachten, daß nicht nur die oberflächliche Zusammensetzung abgebildet bzw. gemessen wird.

Die Untersuchung der Proben im REM erfolgt unter Hochvakuum, da der Elektronenstrahl durch die Atome bzw. Moleküle einer Atmosphäre abgelenkt werden würde. Bei der Untersuchung von Proben, die Wasser enthalten, verdampft das Wasser im Hochvakuum und es entstehen sogenannte Trocknungsartefakte, da sich die Struktur der Probe durch den Entzug von Wasser verändert. Bei der Untersuchung der CSH-Matrix entstehen z.B. Trocknungsrisse und den Hydratphasen wird ein Teil ihres Wassers entzogen, wodurch ein Bild der Probe entsteht, das nicht den natürlichen Zustand der Matrix zeigt.

Dies wird durch die Cryo-Methode verhindert: Bei der Cryo-Methode wird flüssiger Stickstoff (ca. -196°C) durch das Anlegen eines Unterdrucks auf seinen Schmelzpunkt abgekühlt (ca. -210°C). Die Probekörper werden in diesen "Stickstoffmatsch" eingetaucht, so daß sie schlagartig einfrieren, ohne daß sich Eiskristalle oder Risse durch thermische Spannungen bilden. Die Abkühlung des flüssigen Stickstoffs von -196°C auf -210°C ist notwendig, da sich beim Eintauchen der Probekörper in flüssigen Stickstoff bei -196°C sofort eine isolierende Dampfhaut aus gasförmigem Stickstoff um die Probekörper bildet ("Leidenfrostsches Phänomen"), die ein gleichmäßiges schlagartiges Einfrieren verhindert. Die eingefrorenen Probekörper werden in das REM eingebracht und unter Stickstoffkühlung bei -196°C untersucht. Durch das Einfrieren wird der tatsächliche Zustand der Probekörper "konserviert". Die tiefe Temperatur verhindert das Verdampfen des Wassers, wodurch Trocknungsartefakte vermieden werden.

Beim Überführen der tiefgekühlten Proben in die Probenkammer kommen sie in Kontakt mit der Luft, wodurch sich die Proben durch die Luftfeuchte zumeist mit einer dünnen Schicht Eis überziehen. Aus diesem Grund ist innerhalb des REM eine Apparatur integriert, die die Probe im Vakuum bricht, so daß eine frische Bruchstelle entsteht. Um Aufladungen, die den Primärelektronenstrahl ablenken, durch die Elektronen zu verhindern, die mit dem Primärelektronenstrahl auf die Probenoberfläche gelangen, müssen die Proben vor der Untersuchung mit einer leitenden Schicht aus Metall (zumeist Gold oder Platin) oder Kohlenstoff bedampft werden. Bei den Untersuchungen dieser Arbeit wurde mit Kohlenstoff bedampft.

Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Flugasche Untersuchung des zeitlichen Ablaufs des Reaktionsmechanismus 1. Die künstliche ²⁹Si-Flugasche: ²⁹Si-Isotopen-Herstellung und Charakterisierung versuche Kapitel 6.2.1.2, Seite 63 Kapitel 6.2.1, Seite 59 **Bindemittelleim** 2. REM / SIMS Untersuchungen: • 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) Polierte Dünnschnitte, Kapitel 6.2.1.3, Seite 67 • 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) - Untersuchung des Anreicherungsfaktors (AF) • 80 Z1 / 20 FA S1 k für ²⁹Si (zur Definition des AF siehe Kapitel • 70 Z1 / 20 FA S1 / 10 MS 6.2.1.1, Seite 60) und der Intensitäten für ²⁶Mg (Angaben in M.-%) und ²⁷Al der Matrix um die künstliche ²⁹Si-Flugasche (SIMS) sowie des Aufbaus der Matrix um das künstliche 29Si-Flugascheglas (REM) zur Klärung des prinzipiellen Reaktionsmechanismus der Flugasche (chemisch oder physikalisch) sowie des Einflusses des Alkaligehalts des Zements und der Mikrosilika auf den Reaktionsmechanismus. - Bestimmung der Unschärfe der SIMS mit Hilfe der gemessenen Intensitäten für ²⁶Mg (zur Unschärfe siehe auch Kapitel 6.2.1.1, Seite 60) Bindemittelleim Bruchproben, Kapitel 6.2.1.4, Seite 70 • 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) Untersuchung des Aufbaus und der chemischen Zusammensetzung (REM) sowie des Anreicherungsfaktors k für 29Si (SIMS) der Reaktionsprodukte direkt um die künstliche ²⁹Si-Flugasche (des Duplex-Films) zur Klärung des (zeitlichen) Ablaufs des Reaktionsmechanismus der Flugasche

6.2.2.7 Tabellarische Zusammenfassung der Versuche

Untersuchung der "äußeren Bedingungen", unter denen der Reaktionsmechanismus ablief

| • | Löslichkeit Flugasche Kapitel 6.2.2.2 Seite 75 | Flugasche (Quarzmehl) | • | Bestimmung des gelösten SiO ₂ - und Al ₂ O ₃ - Anteils nach 1 Monat Lagerung in NaOH bzw. KOH bei pH-Werten zwischen 10 und 13,5. |
|---|--|---|---|--|
| Ca(OH); Gehalt Chemis gebund Wasser Kapitel 6 Seite 76 | Ca(OH) ₂ - Gehalt Chemisch gebundenes Wasser Kapitel 6.2.2.3 Seite 76 | | • | Bestimmung des Ca(OH) ₂ - Gehalts nach Fran- ke, Kontrolle der Werte mittels Atomabsorpti- onsspektroskopie AAS (Ca ²⁺) und Thermogra- vimetrie. Berechnung des chemisch gebundenen Was- sers aus dem physikalisch gebundenen Wasser und dem Gesamtwasser. Bestimmung des physikalisch gebundenes Wasser mittels Trocknung über KCIO ₄ . Bestim- mung des Gesamtwassers mittels Glühen bei 1000°C. |
| | | Mörtel (w/b 0,42) Zement I (Na ₂ O-Äq. 0,3) Flugasche T1, mit Fließmittel • 100 Z • 80 Z / 20 FA • 90 Z / 10 MS • 70 Z / 20 FA / 10 MS | • | Versuchsreihe 1 Untersuchung des Einflusses des Alkaligehalts und der Lagerungsbedingungen der Probekörper auf den Ca(OH) ₂ -Gehalt und das chemisch ge- bundene Wasser. Die Untersuchung des Einflusses des Alkalige- halts erfolgte durch Alkaliendotierung des Zuga- bewassers (0,5 M% NaOH und 0,5 M% KOH bezogen auf das Bindemittel) |
| | | Mörtel (w/b 0,5) Zement I (Na ₂ O-Äq. 0,3), Flugasche T1, • 100 Z • 90 Z / 10 MS • 85 Z / 5 FA / 10 MS • 80 Z / 10 FA / 10 MS • 75 Z / 15 FA / 10 MS • 70 Z / 20 FA / 10 MS • 60 Z / 30 FA / 10 MS • 80 Z / 20 FA • 77,5 Z / 20 FA / 2,5 MS • 75 Z / 20 FA / 5 MS • 72,5 Z / 20 FA / 7,5 MS • 70 Z / 20 FA / 10 MS • 60 Z / 20 FA / 10 MS | • | Versuchsreihe 2 Untersuchung des Einflusses von Flugasche und Mikrosilika bei gemeinsamer Verwendung als Zusatzstoff auf den Ca(OH) ₂ -Gehalt und den Gehalt an chemisch gebundenem Wasser |

| • Porenflüssig- keit Kapitel 6.2.2.4 Seite 78 | Bindemittelleim (w/b 0,5) Zement I (Na ₂ O-Äq. 0,3), Flugasche T1, • 100 Z • 80 Z / 20 FA • 90 Z / 10 MS • 75 Z / 20 FA / 5 MS • 70 Z / 20 FA / 10 MS | Gewinnung der Porenflüssigkeit mittels Stempelpresse. Bestimmung der Hydroxidionenkonzentration durch Titration mit 0,1N H₂SO₄ gegenTashiro-Indikator. Berechnung des pH-Wertes. Bestimmung des Natrium-, Kalium- und Calciumgehaltes mittels AAS. Für die Untersuchung des Einflusses des Alkaligehalts wurden die Proben einmal ohne und einmal mit Alkaliendotierung untersucht (0,5 M% NaOH und 0,5 M% KOH bezogen auf das Bindemittel, zudosiert über das Zugabewasser). |
|--|---|--|
| • Porengefüge Kapitel 6.2.2.5 Seite 79 | Mörtel (w/b 0,5) Zement I (Na ₂ O-Äq. 0,3), Flugasche T1, • 100 Z • 80 Z / 20 FA • 90 Z / 10 MS • 75 Z / 20 FA / 5 MS • 70 Z / 20 FA / 10 MS | Untersuchung des Gesamtporenvolumens, der mittleren Porengröße und der Porengrößenver- teilung nach 7d, 28d und 365d mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie Quecksilber- druckporosimetrie. Für die Untersuchung des Einflusses des Alkali- gehalts wurden die Proben einmal ohne und einmal mit Alkaliendotierung untersucht (0,5 M% NaOH und 0,5 M% KOH bezogen auf das Bindemittel, zudosiert über das Zugabe- wasser) |
| • Mikrostruktur Kapitel 6.2.2.6 Seite 80 | Bindemittelleim, Mörtel (w/b 0,5) Zement I (Na ₂ O-Äq. 0,3) Flugasche T1, • 100 Z • 80 Z / 20 FA • 90 Z / 10 MS • 70 Z / 20 FA / 10 MS | Untersuchung der Mikrostruktur mit Hilfe der Stereomikroskopie, Polarisationsmikroskopie, REM-EDX (Cryo-Verfahren) an polierten Dünn- schnitten und Cryo-Bruchproben |

6.3 Versuchsergebnisse

6.3.1 Ergebnisse der ²⁹Si-Isotopenversuche

6.3.1.1 Ergebnisse der Untersuchung der polierten Dünnschnitte

Die Untersuchung der polierten Dünnschnitte sollte den prinzipiellen Reaktionsmechanismus der Flugasche (chemisch oder physikalisch) sowie den Einfluß des Alkaligehalts des Zements und der Mikrosilika auf den Reaktionsmechanismus klären. Mit Hilfe der SIMS und des REM wurde das Verhältnis der Silizium-Isotope ²⁸Si / ²⁹Si (und der Aluminiumund Magnesiumgehalt) der Matrix um das künstliche ²⁹Si-Flugascheglas bestimmt sowie der Aufbau der Matrix untersucht.

Die Darstellung der Daten erfolgt für jede Bindemittelzusammensetzung auf drei Seiten. Im Anschluß daran erfolgt die Interpretation der Daten (siehe Seite 101).

Seite 1: Das erste Bild auf der ersten Seite zeigt jeweils die REM-Aufnahme des mit Hilfe der SIMS untersuchten Ausschnitts der Probe. Dazu wurde das Rückstreuelektronenbild (RE) verwendet, um Information über unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche zu erhalten (siehe Kapitel 6.2.2.6, Seite 80). Da die SIMS-Abbildungen denselben Bereich der Probe zeigen, können markante Stellen innerhalb der Abbildungen der Isotopenintensitäten oder des berechneten Anreicherungsfaktors zumeist direkt auf dem REM-Bild erkannt werden. Risse in der Matrix und Spalten zwischen der Matrix und dem ²⁹Si-Glas sind zum Teil Trocknungsartefakte, die durch das Hochvakuum des REM entstanden sind. Sie spielen für die Auswertung keine Rolle.

Zusätzlich wurde eine vergrößerte Rasteraufnahme des Bereichs der Kontaktfläche Matrix / künstliche²⁹Si-Flugasche angefertigt, die der Line-Scan schneidet. Für die vergrößerte Aufnahme wurde das Sekundärelektronenbild verwendet, das die Topographie des Bereichs zeigt. Die Kenntnis des Aufbaus der Matrix direkt an der Kontaktfläche Matrix / künstliche²⁹Si-Flugasche, die der Line-Scan schneidet, ist für die korrekte Interpretation des berechneten Anreicherungsfaktors entlang des Line-Scans entscheidend.

Die dritte Abbildung der ersten Seite zeigt jeweils die Isotopenverteilung der Untersuchungsfläche der folgenden vier Isotope:

- 1. ²⁶Mg Links oben
- 2. ²⁷Al Rechts oben
- 3. ²⁸Si Links unten
- 4. ²⁹Si Rechts unten

Mit Hilfe der Elementenscans für Aluminium und Magnesium können Bereiche mit unterschiedlicher Rückstreuintensität, daher Klinker, natürliche Flugaschekugeln, Risse, Poren, Vertiefungen oder Erhebungen erkannt werden und durch den Vergleich mit den REM-Aufnahmen als Fixpunkte verwendet werden. **Seite 2:** Die erste Abbildung auf der zweiten Seite zeigt jeweils die gemessenen Isotopenintensitäten entlang des Line-Scans. Aus den unbearbeiteten Isotopenintensitäten ist ersichtlich, an welcher Stelle innerhalb des Line-Scans der Ionenstrahl mit seinem äußersten Bereich auf die Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix stößt. An diesem Punkt ändern sich die gemessenen Intensitäten der einzelnen Elemente deutlich. In den einzelnen Graphiken ist dieser Punkt mit der Angabe der jeweiligen µm-Zahl eingetragen. Die Kenntnis der Stelle an der der Ionenstrahl mit seinem äußersten Bereich auf die Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix trifft, ist wichtig für die Ermittlung der Unschärfe der SIMS und damit für die spätere Interpretation des Kurvenverlaufs des berechneten Anreicherungsfaktors k.

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen den berechneten Anreicherungsfaktor k der untersuchten Fläche einmal zweidimensional und einmal dreidimensional dargestellt. Die eigentliche Information, bis in welche Bereiche und in welchem Maße die CSH-Phasen ²⁹Si aus der Flugasche enthalten und damit aus der puzzolanischen Reaktion stammen, sind in der zweidimensionalen Darstellung enthalten. Innerhalb der zweidimensionalen Darstellung werden zudem Schwankungen des Anreicherungsfaktors k deutlich, die durch Unregelmäßigkeiten der Matrix und des Glas zustande kommen. Durch den Vergleich der Abbildungen, die den für die Meßfläche berechneten Anreicherungsfaktor zeigen, mit den REM-Aufnahmen, konnte der Line-Scan in "repräsentative" Bereiche gelegt werden, so daß er hauptsächlich CSH-Phasen schneidet und nicht durch unhydratatisierte Klinkerkörner, Flugaschekugeln, Rissen oder sonstige zu erkennende Unregelmäßigkeiten der Ma-trix beeinflußt wird.

Die dreidimensionale Darstellung wurde zur Verdeutlichung des Abfalls des k-Werts von ca. 20 für das künstliche Flugascheglas an der Kontaktfläche Matrix / künstliche ²⁹Si-Flugasche und innerhalb der Matrix angefertigt.

Seite 3: Die Abbildung auf der dritten Seite zeigt die Verteilung des Anreicherungsfaktors k für ²⁹Si entlang des Line-Scans.

In die jeweilige Abbildung ist der aus den unbearbeiteten Intensitätsverteilungen ermittelte Bereich eingetragen, innerhalb dessen der Primärionenstrahl noch vollständig auf das ²⁹Si-Glas trifft (Anreicherungsfaktor ca. 20). Zusätzlich ist der Bereich eingetragen, ab dem ein Anreicherungsfaktor von ca. 1 berechnet wurde. Ein Anreicherungsfaktor von ca. 1 berechnet sich für die natürliche Isotopenzusammensetzung (des Zements), daher für Bereiche in denen die CSH-Phasen kein ²⁹Si aus der Flugasche mehr enthalten und vollständig aus der Hydratation des Zements stammen. Zusätzlich wurden besonders charakteristische Punkte im Kurvenverlauf gekennzeichnet.

Zur Orientierung ist die jeweilige untersuchte Bindemittelzusammensetzung oben auf jeder Seite vermerkt. Die untersuchte Bindemittelzusammensetzung (Abkürzung: BM) ist zusätzlich bei jeder Abbildung aufgeführt.

100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)



SFA: natürliche Flugaschekugel, RS: Reaktionssaum. BM: 100 Z2

Abb. 61: Die REM-Aufnahme (RE) des untersuch- Abb. 62: Die REM-Aufnahme (SE) der Kontaktfläten Bereichs. UK: Unhydratisierter Klinker, R: Riß, che ²⁹Si-Glas / Matrix, die der Line-Scan schneidet. Die linke Linie kennzeichnet die Lage des Line-Scans. Die rechte Linie die Bereiche Matrix, abgebrochenes ²⁹Si-Glas (ca. 9 µm dick) und ²⁹Si-Glas. BM: 100 Z2

Die REM-Aufnahme zeigt, daß (wahrscheinlich beim Polieren des Dünnschnitts) ein schmaler Streifen des ²⁹Si-Glas vom Glassplitter abgebrochen ist. Innerhalb der Matrix ist ein größerer Riß (R), unerwarteterweise eine größere Flugaschekugel (SFA) sowie zwei größere unhydratisierte Klinker zu erkennen (UK). Die Abbildungen zeigen, daß sich zwischen dem abgebrochenen ²⁹Si-Glas und der Matrix ein dünner Reaktionssaum (RS) befindet.



Abb. 63: Vier Einzelbilder der Isotopenverteilung des in Abb. 61 gezeigten Bereichs: ²⁶Mg (links oben), ²⁷AI (rechts oben), ²⁸Si (links unten),²⁹Si (rechts unten). Hohe Konzentration des Isotops: rot, niedrige Konzentration: blau. BM: 100 Z2

Innerhalb des Bildes, das die ²⁶Mg-Isotopenverteilung zeigt (links oben) ist deutlich der Riß (R) sowie das abgebrochene ²⁹Si-Glas zu erkennen. Dafür verantwortlich ist die verwendete Polierpaste mit hohem Mg-Gehalt, die sich bevorzugt in Risse, Vertiefungen und Absätze setzte.

Innerhalb des Bildes, das die ²⁷Al-Isotopenverteilung zeigt (rechts oben), sind die unhydratisierten Klinkerkörner (UK) zu sehen. Aus unbekannten Gründen und im Gegensatz zu den Al-Scans der übrigen Bindemittelproben wird für das ²⁹Si-Glas (29 M.-% Al₂O₃) und die natürliche FA-Kugel (ca. 25 M.-% Al₂O₃) eine geringere Al-Konzentration angezeigt als für die unhydratisierten klinkerkörner (5 M.-% Al₂O₃).

In den Siliziumisotopenbildern ist die hohe 29Si Konzentration des ²⁹Si-Glas und die niedrige ²⁹Si-Konzentration der Matrix (rechts unten) zu erkennen. Für die ²⁸Si-Konzentration (links unten) verhält es sich umgekehrt.



Abb. 64: Die Isotopenverteilung entlang des Line-Scans. BM 100 Z2

Die gemessenen Intensitäten zeigen, daß der äußerste Bereich des Primärionenstrahls bei ca. 20,5 μ m auf den Übergang ²⁹Si-Glas / Spalt und bei ca. 29 μ m auf den Übergang abgebrochenes ²⁹Si-Glas / Matrix trifft.



Abb. 65: Die zweidimensionale Darstellung des
berechnetenAbb. 66: Die dreidimensionale Darstellung des
berechnetenDie dreidimensionale Darstellung des
berechneten29Si-Anreicherungsfaktors k
Meßfläche. BM: 100 Z2der berechneten29Si-Anreicherungsfaktors k
Meßfläche. BM: 100 Z2

Die Abbildungen zeigen über die gesamte Meßfläche einen zunächst steilen Abfall des Anreicherungsfaktors (AF) k an der ungefähren Lage der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix (Farbwechsel Orange / Blau), dem ein langsamer Abfall des AF bis in tiefere Bereiche der Matrix folgt. Der berechnete AF von ca. 20 für das künstliche ²⁹Si-Flugaschglas (blau) stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 20,3 überein.

Es zeigt sich, daß die Reaktionsprodukte der Matrix bis zu einem Abstand von ca. 40 bis 50 μ m von der ungefähren Lage der Kontaktfläche (Farbwechsel Orange / Blau) noch ²⁹Si aus der Flugasche enthalten. Erst ab einem Abstand > ca. 40 bis 50 μ m wird für die Matrix ein AF von 1, daher eine natürliche Isotopenverteilung berechnet.

In die Abbildungen sind zur Orientierung die Bereiche, in denen das ²⁹Si-Glas Kerben und Vertiefungen zeigt, jeweils mit 1, 2 und 3 gekennzeichnet. Es ist deutlich die Lage der großen natürlichen Flugaschekugel (SFA) zu erkennen, deren AF 1 beträgt, sowie der Abfall des AF zwischen dem ²⁹Si-Glas und dem abgebrochenen ²⁹Si-Glas



Abb. 67: Die graphische Darstellung des 29Si-Anreicherungsfaktors k entlang des Line-Scans. BM: 100 Z2

Abb. 67 zeigt, daß in einem Bereich von 0 bis 20,5 μ m (1) ein Anreicherungsfaktor (AF) von 20,3 berechnet wurde (theoretischer AF des ²⁹Si-Glas). Bei 25 μ m (2) befindet sich ein Minimum des AF von ca. 14, bei 29 μ m (3) ein weiteres Maximum von ca. 18. Im Bereich von 29 μ m (3) bis 37 μ m (5) fällt der AF steil von ca. 18 auf ca. 3 ab, wobei bei 35 μ m (4) ein kleineres Maximum des AF von 6,5 liegt. Im Bereich von 37 μ m (5) bis 87 μ m (6) fällt der AF gleichmäßig von ca. 3 auf 1 (natürliche Isotopenzusammensetzung). Der Bereich von 0 bis 20,5 μ m kann dem ungestörten ²⁹Si-Glas, das Minimum bei 25 μ m (2) dem Spalt zwischen ²⁹Si-Glas und abgebrochenem ²⁹Si-Glas, das Maximum bei 29 μ m (3) und 37 μ m (5)

liegen. Der Spalt / Reaktionssaum zwischen dem abgebrochenem ²⁹Si-Glas und der Matrix verursacht evtl. das Maximum bei 35 μ m, AF = 6,5 (4). Der Bereich von 37 μ m (5) bis 87 μ m (6) entspricht der Matrix.

70 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA S1 / 10 MS



Abb. 68: Die REM-Aufnahme (RE) des untersuch- Abb. 69 (oben rechts): Die REM-Aufnahme (SE) ten Bereichs. UK: Unhydratisierter Klinker, R: Riß. der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix, die der Line-SFA: natürliche Flugaschekugel. BM: 70 Z1 / 20 FA / Scan schneidet. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS 10 MS

Innerhalb der Matrix sind zwei große (SFA) und viele kleinere Flugaschekugeln zu erkennen. In der Mitte des Bildes ist ein großer Riß zu sehen (R), der durch eine Flugaschekugel verläuft und sich vor dem ²⁹Si-Glas Y-förmig teilt. Es sind zwei kleinere unhydratisierten Klinker vorhanden. Innerhalb des ²⁹Si-Glas verläuft ein Riß (R), der in der Mitte eine kleine Vertiefung besitzt.

Zwischen dem ²⁹Si-Glas und der Matrix ist kein Reaktionssaum wie bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) zu erkennen (siehe auch Abb. 69, Seite 90).



Abb. 70: Vier Einzelbilder der Isotopenverteilung des in Abb. 68 gezeigten Bereichs: ²⁶Mg (links oben), ²⁷Al (rechts oben), ²⁸Si (links unten),²⁹Si (rechts unten). Hohe Konzentration des Isotops: rot, niedrige Konzentration: blau. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS

Innerhalb des Bildes, das die ²⁶Mg-Isotopenverteilung zeigt (links oben) sind deutlich die Risse (R) und die zwei großen natürlichen Flugaschekugeln (SFA) zu sehen.

Innerhalb des Bildes, das die ²⁷Al-Isotopenverteilung zeigt (rechts oben), sind ebenfalls deutlich die zwei großen natürlichen Flugaschekugeln (SFA) zu erkennen. Im Gegensatz zu Abb. 63 wird hier korrekterweise für das ²⁹Si-Glas (29 M.-% Al₂O₃) und die natürliche FA-Kugel (ca. 25 M.-% Al₂O₃) eine höhere Al-Konzentration gemessen als für die Matrix (ca. 5 M.-% Al₂O₃).

Im ²⁸Si-Bild (links unten) und im ²⁶Mg-Bild (links oben) sieht man schwach die kleine Vertiefung im ²⁹Si-Glas in der Mitte des Risses (R).



Abb. 71: Die Isotopenverteilung entlang des Line-Scans. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS

Die gemessenen Intensitäten zeigen, daß der äußerste Bereich des Primärionenstrahls bei ca. 14 μ m auf den Übergang ²⁹Si-Glas / Matrix trifft.



Abb. 72: Die zweidimensionale Darstellung des Abb. 73: Die dreidimensionale Darstellung des berechneten ²⁹Si-Anreicherungsfaktors k der berechneten ²⁹Si-Anreicherungsfaktors k der Meßfläche mit eingezeichneter Lage des Line- Meßfläche. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS Scans. R: Vertiefung in der Mitte des Risses. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS

Die Abbildungen zeigen einen starken, über die gesamte Meßfläche gleichmäßigen Abfall des Anreicherungsfaktors (AF) k an der ungefähren Lage der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix (Farbwechsel Orange / Blau). Im Gegensatz zur Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) zeigt sich, daß die Reaktionsprodukte der Matrix schon in wenigen µm Abstand von der ungefähren Lage der Kontaktfläche kein ²⁹Si aus der Flugasche mehr enthalten (AF = 1). Es ist deutlich die Vertiefung in der Mitte des Risses (R) im ²⁹Si-Glas zu erkennen.



Abb. 74: Die graphische Darstellung des 29Si-Anreicherungsfaktors k entlang des Line-Scans. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS

Abb. 74 zeigt, daß in einem Bereich von 0 bis 14 μ m (1) ein Anreicherungsfaktor (AF) von 20,3 berechnet wurde (theoretischer AF des ²⁹Si-Glas). Im Bereich von 14 μ m (1) bis ca. 32 μ m (2) fällt der AF steil von 20,3 auf 1 (natürliche Isotopenzusammensetzung) ab. Im Gegensatz zur Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) ist bei der Bindemittelzusammensetzung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS kein langsamer gleichmäßiger Abfall des AF bis in tiefere Bereiche der Matrix vorhanden.

Die REM Aufnahme der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix (Abb. 69, Seite 90) zeigt, daß der Line-Scan durch zwei unhydratisierte Klinkerkörner gelegt wurde. In Abb. 72, Seite 91, ist jedoch zu sehen, daß der AF an der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix im gesamten untersuchten Bereich gleichmäßig abfällt, so daß die Lage des Line-Scans für den Kurvenverlauf keine Rolle spielt.

100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3)



Abb. 75: Die REM-Aufnahme (RE) des untersuch- Abb. 76: Die REM-Aufnahme (SE) der Kontaktfläten Bereichs mit eingezeichneter Lage des Line- che ²⁹Si-Glas / Matrix, die der Line-Scan schnei-Scans. UK: Unhydratisierter Klinker, R: Riß, K: Ker- det. BM: 100 Z1. be. BM: 100 Z1.

Im oberen Bilddrittel der Abb. 75 ist ein durch das gesamte Bild laufender Riß (R) sowie ein weiterer darunter liegender Riß (R) zu erkennen, der durch ein unhydratisiertes Klinkerkorn läuft. In unmittelbarer Nähe zum ²⁹Si-Glas liegen drei große unhydratisierte Klinkerkörner (UK). Im ²⁹Si-Glas ist ein größere Kerbe (K) sowie ein Bereich zu sehen, der durch zwei zusammenhängende Risse (R) von dem ²⁹Si-Glas getrennt ist. Zwischen dem ²⁹Si-Glas und der Matrix ist in Abb. 76 kein Reaktionssaum wie bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z II zu erkennen.



Abb. 77: Vier Einzelbilder der Isotopenverteilung des in Abb. 75 gezeigten Bereichs: ²⁶Mg (links oben), ²⁷Al (rechts oben), ²⁸Si (links unten), ²⁹Si (rechts unten). Hohe Konzentration des Isotops: rot, niedrige Konzentration: blau. BM: 100 Z1.

Innerhalb des Bildes, das die ²⁶Mg-Isotopenverteilung zeigt (links oben) sind deutlich die Risse (R), die zwei unhydratisierten Klinker (UK) sowie die Kerbe im ²⁹Si-Glas zu sehen.

Innerhalb des Bildes, das die ²⁷Al-Isotopenverteilung zeigt (rechts oben), ist eines der beiden unhydratatisierten Klinkerkörner (UK) sowie die Kerbe im ²⁹Si-Glas zu erkennen. Im Gegensatz zu Abb. 63 wird hier korrekterweise für das ²⁹Si-Glas (29 M.-% Al₂O₃) und die natürliche FA-Kugel (ca. 25 M.-% Al₂O₃) eine höhere Al-Konzentration gemessen als für die Matrix (ca. 5 M.-% Al₂O₃).

Im ²⁸Si-Bild (links unten) und ²⁹Si-Bild (rechts unten) sieht man jeweils die Kerbe (K) im ²⁹Si-Glas.



Abb. 78: Die Isotopenverteilung entlang des Line-Scans. BM 100 Z1

Die gemessenen Intensitäten zeigen, daß der äußerste Bereich des Primärionenstrahls bei ca. 18 µm auf den Übergang ²⁹Si-Glas / Matrix trifft.



Abb. 79: Die zweidimensionale Darstellung des Abb. 80 : Die dreidimensionale Darstellung des berechneten ²⁹Si-Anreicherungsfaktors k der berechneten ²⁹Si-Anreicherungsfaktors k der Meßfläche mit eingezeichneter Lage des Line- Meßfläche. BM: 100 Z1 Scans. BM: 100 Z1

Die Abbildungen zeigen einen starken, über die gesamte Meßfläche gleichmäßigen Abfall des Anreicherungsfaktors (AF) k an der ungefähren Lage der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix (Farbwechsel Orange / Blau), dem ein langsamer Abfall des AF bis in tiefere Bereiche der Matrix folgt. Es zeigt sich, daß die Reaktionsprodukte der Matrix bis zu einem Abstand von maximal ca. 30 µm von der ungefähren Lage der Kontaktfläche (Farbwechsel Orange / Blau) noch ²⁹Si aus der Flugasche enthalten.

Der Abstand, von der ungefähren Lage der Kontaktfläche bis zu dem Bereich der Matrix gemessen, in dem ²⁹Si aus der Flugasche nachgewiesen wird, unterscheidet sich innerhalb des Scanbereichs stark. Grund dafür sind die großen unhydratisierten Klinkerkörner (UK), die eine Barriere für das ²⁹Si der künstlichen Flugasche bilden.

In den Abbildungen sieht man deutlich die Kerbe (K) im ²⁹Si-Glas Bereich sowie den Bereich, der durch zwei zusammenhängende Risse (R) von dem ²⁹Si-Glas getrennt ist.



Abb. 81: Die graphische Darstellung des 29Si-Anreicherungsfaktors k entlang des Line-Scans. BM: 100 Z1

Der Line-Scan wurde aufgrund der Klinkerkörner, die eine Barriere für das ²⁹Si der künstlichen Flugasche bilden, zwischen die zwei unteren Klinkerkörner in Abb. 75 gelegt.

Abb. 81 zeigt, daß in einem Bereich von 0 bis 18 µm (1) ein Anreicherungsfaktor (AF) von 20,3 berechnet wurde (theoretischer AF des ²⁹Si-Glas). Im Bereich von 18 µm (1) bis 27 µm (2) fällt der AF steil von 20,3 auf ca. 3 ab. Im Bereich von 27 µm (2) bis 47 µm (3) fällt der AF langsam von ca. 3 auf 1 (natürliche Isotopenzusammensetzung) ab. Die Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix muß im Bereich zwischen 18 µm (1) und 27 µm (2) liegen, der Bereich von 27 µm (2) bis 47 µm (3) entspricht der Matrix, die von dem ²⁹Si-Glas beeinflußt wurde, der Bereich > 47 µm (3) der von dem ²⁹Si-Glas unbeeinflußten Matrix.

Die Kurve entspricht nahezu der Kurve, die bei der Probe BM 100 Z II (Na₂O-Äq. 0,6) ermittelt wurde. Innerhalb des steilen Abfalls (20 µm bis 26 µm) ist jedoch bei dieser Bindemittelzusammensetzung (Na₂O-Äquivalent 0,3) kein kleineres Maximum des AF bei k = 6,5 zu beobachten.

80 Z1 (Na2O-Äq. 0,3) / 20 FA S1



natürliche Flugaschekugeln, P: Pore in der Matrix, K: det. BM: 80 Z1 / 20 FA Kerbe im ²⁹Si-Glas. BM: 80 Z1 / 20 FA

Abb. 82: Die REM-Aufnahme (RE) des untersuch- Abb. 83: Die REM-Aufnahme (SE) der Kontaktflä-ten Bereichs. UK: Unhydratisierter Klinker, SFA: che ²⁹Si-Glas / Matrix, die der Line-Scan schnei-

Die Matrix enthält eine hohe Anzahl großer unhydratisierter Klinkerkörner (UK) und zeigt insgesamt eine inhomogenere Struktur als die anderen Proben mit einer großen und vielen kleinen Poren (P). Am Rand des ²⁹Si-Glas sieht man eine größere Kerbe. Zwischen dem ²⁹Si-Glas und der Matrix ist in Abb. 83

kein Reaktionssaum wie bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 zu erkennen.



Abb. 84: Vier Einzelbilder der Isotopenverteilung des in Abb. 82 gezeigten Bereichs: ⁶Mg (links oben), ²⁷Al (rechts oben), ²⁸Si (rinks unten),²⁹Si (rechts unten). Hohe Konzentration des Isotops: rot, niedrige Konzentration: blau. BM: 80 Z1 / 20 FA

Die Matrix ist so inhomogen, daß die meisten in Abb. 82 zu erkennenden Strukturen auch in den Isotopenscans zu erkennen sind. In allen Bildern ist deutlich die große Pore (P) sowie die Kerbe im ²⁹Si-Glas zu sehen.



Abb. 85: Die Isotopenverteilung entlang des Line-Scans. BM: 80 Z1 / 20 FA

Die gemessenen Intensitäten zeigen, daß der äußerste Bereich des Primärionenstrahls bei ca. 17 μ m auf den Übergang ²⁹Si-Glas / Matrix trifft.



Abb. 86: Die zweidimensionale Darstellung des Abb. 87 : Die dreidimensionale Darstellung des berechneten ²⁹Si-Anreicherungsfaktors k der berechneten ²⁹Si-Anreicherungsfaktors k der Meßfläche mit eingezeichneter Lage des Line- Meßfläche. BM: 80 Z1 / 20 FA Scans. BM: 80 Z1 / 20 FA

Die Inhomogenität der Matrix zeigt sich auch bei der Verteilung des Anreicherungsfaktors. Entsprechend der Probe mit der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) zeigt sich auch bei dieser Probe, daß sich der Abstand, von der ungefähren Lage der Kontaktfläche aus bis zu dem Bereich der Matrix gemessen, in dem ²⁹Si aus der Flugasche nachgewiesen wird, innerhalb des Scanbereichs stark unterscheidet. Grund dafür sind auch hier die großen unhydratisierten Klinkerkörner (UK), die eine Barriere für das ²⁹Si der künstlichen Flugasche bilden.

Der von den Klinkerkörnern und der Pore (P) ungestörte Bereich liegt zwischen den beiden großen Klinkerkörnern rechts von der Bildmitte in Abb. 82, Seite 96. Der Line-Scan wurde aufgrund dessen zwischen die zwei größeren Klinkerkörner gelegt.

Die Kerbe im ²⁹Si-Glas (K) ist in beiden Abbildungen schwach zu erkennen. Der Zacken des ²⁹Si-Glas, der ein Stück in die Matrix reicht (siehe Abb. 83, Seite 96), ist nicht zu sehen.



Abb. 88: Die graphische Darstellung des 29Si-Anreicherungsfaktors k entlang des Line-Scans. BM: 80 Z1 / 20 FA

Abb. 88 zeigt in einem Bereich von 0 bis 17 μ m (1) einen Anreicherungsfaktor (AF) von 20,3 (theoretischer AF des ²⁹Si-Glas). Im Bereich von 17 μ m (1) bis 71 μ m (3) zeigt der AF keine eindeutig zu unterscheidenden Bereiche. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß der AF im Bereich von 17 μ m bis ca. 40 μ m durch ²⁹Si beeinflußt wird, das von der Kerbe aus seitlich in den Bereich des Line-Scans diffundiert.

Im Bereich von 56 µm (2) bis 71 µm (3) liegt der AF ungefähr bei 1 (natürliche Isotopenzusammensetzung). Aus der graphischen Auswertung des Line-Scans aus Abb. 86 (Mitte) ergibt sich, daß die Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix ungefähr im Bereich zwischen 20 µm (1) und 27 µm (2) liegen muß, so daß der Bereich > ca. 27 µm der Matrix zugeordnet werden kann.

Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse der Untersuchung der polierten Dünnschnitte

Die untersuchten Proben unterscheiden sich sowohl im Aufbau der Reaktionsprodukte um das künstliche ²⁹Si-Glas (untersucht mit Hilfe des REM) als auch in der Tiefe, bis zu der die CSH-Phasen der Matrix ²⁹Si aus der Flugasche enthalten (untersucht mit Hilfe der SIMS).

Ergebnisse der REM-Untersuchung der polierten Dünnschnitte

Bei der Bindemittelzusammensetzung

• 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)

bildete sich direkt an der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix ein dünner Reaktionssaum (Duplex-Film) mit einer Dicke von ca. 1 µm aus (Abb. 62, Seite 87).

Bei den Bindemittelzusammensetzungen

- 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3)
- 70 Z1 / 20 FA S1 / 10 MS
- 80 Z1 / 20 FA S1

konnte kein solcher Reaktionssaum beobachtet werden.

Bei keiner der Proben zeigte sich eine weitere geordnete Struktur der Bindemittelmatrix in der Nähe der Kontaktfläche künstliche ²⁹Si-Flugasche / Matrix, demnach epitaktisch auf dem Reaktionssaum aufgewachsene CSH-Phasen (Übergangszone). Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß polierte Dünnschnitte aus Bindemittelleim untersucht wurden. Die auf dem Duplex-Film von natürlichen Flugaschekugeln epitaktisch aufwachsenden CSH-Phasen werden zumeist bei Mörtel- und Betonproben beobachtet. Ein weiterer Grund könnte der bei den Proben verwendete geringe w/z- bzw. w/b-Wert und damit die steife Konsistenz sein. Durch die Verwendung von Bindemittelleimen mit zudem niedrigen w/z-bzw. w/b-Werten ist die Packung der Teilchen offensichtlich von Beginn an so dicht, daß kein Freiraum zur Entstehung der Übergangszone zur Verfügung steht.

Die Matrix mit der Bindemittelzusammensetzung

• 80 Z1 / 20 FA S1

zeigte insgesamt eine inhomogenere Struktur sowie eine höhere Porosität als die anderen untersuchten Proben (siehe Abb. 82, Seite 96).

Ergebnisse der SIMS-Untersuchung der polierten Dünnschnitte

Für die Interpretation der SIMS-Daten ist es von entscheidender Bedeutung, daß der Übergang ²⁹Si-Glas / Matrix eindeutig erkannt und für jede Messung die Unschärfe der SIMS ermittelt wird. Dies kann mit Hilfe der gemessenen Intensitätsverteilung des Magnesiums an der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix erfolgen.

Wie in Kapitel 6.2.1.3, Seite 67, erläutert, kann die Unschärfe der SIMS und damit die Lage der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix mit Hilfe der entlang des Line-Scans gemessenen Intensität des Magnesiums bestimmt werden. Entsprechend der Abb. 42, Seite 61, entspricht der Abstand zwischen dem ersten Anstieg der Mg-Intensität und dem Maximum der Mg-Intensität der Unschärfe der SIMS. Die Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix befindet sich theoretisch genau in der Mitte zwischen Minimum und Maximum der gemessenen Intensität. Die jeweils linke Graphik in Abb. 89 bis Abb. 92 zeigt den gemessenen Intensitätsverlauf für Magnesium entlang des Line-Scans sowie die graphisch ermittelte Unschärfe in µm für die jeweilige Bindemittelzusammensetzung. Da die Geräteparameter der SIMS während der einzelnen Elementen-Scans einer Probe konstant blieben, entspricht die Unschärfe, die aus dem Kurvenverlauf der Magnesium-Intensität bestimmt wird, der Unschärfe für die gemessenen Intensitäten der Siliziumisotope und damit für den berechneten Anreicherungsfaktor.

Die jeweils rechte Graphik in Abb. 89 bis Abb. 92 zeigt den berechneten Anreicherungsfaktor entlang des Line-Scans für die jeweilige Bindemittelzusammensetzung.

Der Bereich mit einem Anreicherungsfaktor von 20,3 entspricht einem prozentualen ²⁹Si-Anteil von ca. 96 M.-% bezogen auf den Gesamt-Silizium-Gehalt und damit der künstlichen ²⁹Si-Flugasche.

Der erste zu messende Abfall des Anreicherungsfaktors kennzeichnet die Stelle, an der der Primärionenstrahl mit seinem äußersten Bereich die Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix erreicht. Diese Stelle entspricht dem ersten Anstieg der Mg-Intensität. Dementsprechend wurde der Bereich der Unschärfe eingezeichnet. In der Mitte des eingezeichneten Bereichs der Unschärfe der SIMS liegt theoretisch die Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix.

Außerhalb des eingezeichneten Bereichs der Unschärfe der SIMS (in Richtung Matrix) hat der Primärionenstrahl das ²⁹Si-Glas vollständig verlassen. Der berechnete Anreicherungsfaktor wird von diesem Punkt an alleine von dem Verhältnis der Siliziumisotope der Matrix bestimmt.

Die charakteristischen Bereiche der einzelnen Kurven des jeweiligen Anreicherungsfaktors sind gekennzeichnet.





Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) zeigt die Intensitätsverteilung des Magnesiums aufgrund des abgebrochenen Randbereichs des ²⁹Si-Glas (siehe Abb. 61 und Abb. 62, Seite 87) ein Minimum (bei ca. 28 µm) zwischen dem ersten und zweiten Maximum. Für die Ermittlung der Unschärfe wurde dieses Minimum vernachlässigt.

Dementsprechend kommt auch das erste Minimum des Anreicherungsfaktors (bei ca. 25 μ m) durch den Spalt zwischen dem abgebrochenen Randbereich des ²⁹Si-Glas und dem restlichen ²⁹Si-Glas zustande. Der Beginn des Unschärfebereichs wurde an die Stelle gelegt, an der der erste Abfall des Anreicherungsfaktors des zweiten Maximums bei ca. 29 μ m berechnet wurde.



Abb. 90: Links: Die Unschärfe der SIMS ermittelt mit Hilfe des Intensitätsanstiegs für Magnesium an der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix.

Rechts: Der berechnete Anreicherungsfaktor mit dem eingezeichnetem Bereich der Unschärfe im Bereich der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix. Bindemittel 70 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA S1 / 10 MS



Abb. 91: Links: Die Unschärfe der SIMS ermittelt mit Hilfe des Intensitätsanstiegs für Magnesium an der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix.
 Rechts: Der berechnete Anreicherungsfaktor mit dem eingezeichnetem Bereich der Unschärfe im Bereich der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix.
 Bindemittel 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3)



 Abb. 92: Links: Die Unschärfe der SIMS ermittelt mit Hilfe des Intensitätsanstiegs für Magnesium an der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix. Rechts: Der berechnete Anreicherungsfaktor mit dem eingezeichnetem Bereich der Unschärfe im Bereich der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix. Bindemittel 80 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA S1

Bei allen Bindemittelzusammensetzungen (außer bei der Bindemittelzusammensetzung 80 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA) ist eine Änderung der Steilheit der Kurven des berechneten Anreicherungsfaktor direkt an der Grenze des eingezeichneten Bereichs der Unschärfe (in Richtung Matrix) zu erkennen. Besonders deutlich ist dies bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 (Abb. 91). Eine Änderung der Steilheit ist eine logische Folge der Tatsache, daß der Ionenstrahl ab dieser Stelle das ²⁹Si-Glas mit seiner hohen ²⁹Si-Konzentration nicht mehr erfaßt.

Aus Abb. 83, Seite 96, ist ersichtlich, daß der Line-Scan bei der Bindemittelzusammensetzung 80 Z1 / 20 FA S1 aufgrund dreier direkt an das ²⁹Si-Glas grenzenden unhydratisierten Klinkerkörner in den Bereich einer Kerbe im ²⁹Si-Glas gelegt werden mußte. Es ist zu vermuten, daß der Anreicherungsfaktor im Bereich von 18 µm bis ca. 40 µm durch ²⁹Si beeinflußt wird, das von der Kerbe aus seitlich in den Bereich des Line-Scans diffundierte, so daß keine Änderung der Steilheit der Kurve zu erkennen ist.

Mit Hilfe der REM-Untersuchungen wurde bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) direkt an der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix ein hauchdünner Spalt zwischen dem ²⁹Si-Glas und der Matrix und darauf folgend ein Reaktionssaum mit einer Dicke von ca. 1 µm nachgewiesen (siehe Abb. 61 und Abb. 62, Seite 87).

Genau in der Mitte des eingezeichneten Bereichs der Unschärfe der SIMS, bei der theoretisch die Grenzfläche²⁹Si-Glas / Matrix liegt, ist ein kleines Minimum und darauf folgend ein kleines Maximum im ansonsten steil abfallenden Anreicherungsfaktor zu erkennen (siehe das in der rechten Graphik der Abb. 89 mit 2 gekennzeichnete rot umrandete Kästchen). Das Minimum entspricht damit dem hauchdünnen Spalt, das Maximum dem Reaktionssaum an der Kontaktfläche²⁹Si-Glas / Matrix. Dies zeigt, daß die bei dieser Bindemittelzusammensetzung aufgrund des abgebrochenen Randbereichs des²⁹Si-Glases gewählte Form der Auswertung zu einer korrekten Aussage bei der Ermittlung der Grenzfläche²⁹Si-Glas / Matrix führt.

(Es läßt sich nicht schlüssig erklären, wie es zu den ermittelten Unschärfen der SIMS von bis zu 10,5 µm kommt. Der theoretisch ca. 2 µm dicke Ionenstrahl der SIMS hätte zu Unschärfen im Bereich von maximal 2 bis 3 µm führen müssen. Für die Auswertung spielt diese Frage jedoch keine Rolle, da die Unschärfe aus den Daten ermittelt werden konnte.)

Durch die Kenntnis der Lage der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix ist es möglich, den Abstand von der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix zu ermitteln, bis zu dem die Matrix ²⁹Si aus der Flugasche und damit CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion enthält.

Abb. 93, Seite 103, zeigt die aus den SIMS-Daten berechneten Kurven der Anreicherungsfaktoren k entlang des Line-Scans für alle untersuchten Bindemittelzusammensetzungen. Die Kurven wurden so gelegt, daß der erste meßbare Abfall des jeweiligen Anreicherungsfaktors (AF) bei 0 µm liegt. Damit kann verglichen werden, bis zu welcher Tiefe, gemessen von dem unbeeinflußten ²⁹Si-Glas aus, die Matrix ²⁹Si aus der künstlichen ²⁹Si-Flugasche enthält. Um den korrekten Wert in Bezug auf den Abstand von der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix zu erhalten, muß von den Werten in Abb. 93 die Hälfte des für jede Bindemittelzusammensetzung ermittelten Bereichs der Unschärfe der SIMS abgezogen werden.



Abb. 93: Die aus den SIMS-Daten berechneten Anreicherungsfaktoren k für ²⁹Si für alle untersuchten Bindemittelzusammensetzungen entlang der Line-Scans

Aus Abb. 93 und der für jede Bindemittelzusammensetzung ermittelten Unschärfe der SIMS ergibt sich folgendes Ergebnis für die einzelnen Bindemittelzusammensetzungen:

- Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) enthält die Matrix bis zu einem Abstand von ca. 53 μm (58 μm bis 5 μm) ²⁹Si aus der künstlichen ²⁹Si-Flugasche (von der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix aus gesehen) und damit CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion.
- Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) enthält die Matrix bis zu einem Abstand von ca. 25 μm²⁹Si aus der künstlichen²⁹Si-Flugasche.
- Bei der Bindemittelzusammensetzung 80 Z1 / 20 FA enthält die Matrix bis zu einem Abstand von ca. 35 µm²⁹Si aus der künstlichen ²⁹Si-Flugasche.
- Bei der Bindemittelzusammensetzung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS enthält die Matrix lediglich bis zu einem Abstand von ca. 13 μm²⁹Si aus der künstlichen ²⁹Si-Flugasche.

Der ²⁹Si-Gehalt der Matrix zeigt, daß die Matrix nach drei Monaten Reaktionszeit bis zu den angegebenen Abständen (von der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix aus gesehen) CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion enthalten. Es ist damit eindeutig bewiesen, daß die Flugasche puzzolanisch reagiert.

Der Unterschied in den gemessenen Abständen zeigt, daß der Alkaligehalt des Zements einen entscheidenden Einfluß auf die puzzolanische Reaktion besitzt. Für den Zement 2 (Na₂O-Äq. 0,6) wurde eine mehr als doppelt so hoher Abstand von der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix gegenüber dem Zement 1 (Na₂O-Äq. 0,3) bestimmt, bis zu dem die Matrix CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion enthält.

Für die Mischung 80 Z1 / 20 FA wurde unerwartet ein ca. 1,5 mal so großer Abstand gegenüber der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 ermittelt, obwohl bei beiden Mischungen derselbe Zement verwendet wurde. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der beobachteten höheren Porosität der Matrix bei der Verwendung der Flugasche. Da das Silizium aus der künstlichen Flugasche aufgrund des Siliziumkonzentrationsgefälles in tiefere Bereiche der Matrix vordringt, die natürliche Flugasche jedoch in gleicher Weise Silizium freisetzt wie die künstliche Flugasche, wäre ein umgekehrtes Ergebnis zu erwarten gewesen. Bei der Mischung 90 Z1 / 10 MS zeigt sich, daß die Flugasche nur noch in geringem Maße puzzolanisch reagiert.

Aufgrund des wesentlich höheren Al₂O₃-Gehalts der künstlichen Flugasche (ca. 30 M.-%) gegenüber den verwendeten Zementen (ca. 5 M.-%) sollten sich aus den gemessenen Intensitäten für das Aluminium zusätzliche Informationen über den Verbleib der Bestandteile der Flugasche und damit über den Reaktionsmechanismus der Flugasche gewinnen lassen. Als Argument gegen die puzzolanische Reaktion der Flugasche wird oftmals angeführt, daß für die CSH-Phasen der Matrix, die die Flugasche in direkter Nähe umgeben, zumeist kein erhöhtes AI / Si-Verhältnis bestimmt wird.

Aus diesem Grund wurde für jede Bindemittelzusammensetzungen das Verhältnis AI / Gesamt-Si der mit Hilfe der SIMS gemessenen Intensitäten entlang des Line-Scans berechnet. Durch die Quotientenbildung werden wiederum Unregelmäßigkeiten der Oberfläche durch Poren oder Risse eliminiert. (Es ist zu beachten, daß im Gegensatz zu Isotopen des gleichen Elements aus dem berechneten Quotienten, der für verschiedene Elemente gemessenen Intensitäten, keine Aussage über das tatsächliche Konzentrationsverhältnis getroffen werden kann, da die Intensität der Sekundärionen elementenspezifisch ist. Die Ergebnisse sind demnach lediglich qualitativ zu betrachten.)

Den Ergebnissen ist in den Graphiken der folgenden Abb. 94 der jeweils errechnete Anreicherungsfaktor gegenübergestellt. Zudem wurde der Bereich der Unschärfe der Matrix eingetragen.


Abb. 94: Das Verhältnis AI / Gesamt-Si entlang des jeweiligen Line-Scans. Zusätzlich ist der Bereich der Unschärfe der SIMS sowie der Anreicherungsfaktor k eingetragen. Links oben: 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) Rechts oben: 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) Links unten: 70 Z1 / 20 FA S1 / 10 MS Rechts unten: 80 Z1 / 20 FA S1

Für die Bindemittelzusammensetzungen

- 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3), rechts oben,
- 70 Z1 / 20 FA / 10 MS, links unten,
- 80 Z1 / 20 FA, rechts unten,

zeigt sich, daß das Verhältnis AI / Gesamt-Si praktisch genau im Bereich der Unschärfe der SIMS abfällt. Da für keine der Bindemittelzusammensetzungen die Al-Intensität bei den Bruchproben gemessen wurde, läßt sich aus diesen Ergebnissen nicht weiter interpretieren, ob der Abfall des AI / Gesamt-Si-Verhältnisses im Bereich der Unschärfe der SIMS eine Folge der Bildung von Reaktionsprodukten ist oder durch die Unschärfe hervorgerufen wird.

Für die Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6), links oben, wird im Bereich der Grenzfläche sogar ein Anstieg des Verhältnis AI / Gesamt-Si gemessen. Dafür kann keine Erklärung gefunden werden. Es ist zu vermuten, daß es sich hier um einen Meß-fehler handelt, da die Al-Intensitätsverteilung der Meßfläche in Abb. 63, Seite 87, eine höhere Al-Intensität für die unhydratisierten Klinkerkörner anzeigt als für die Flugasche. Wie erläutert müßte die Intensitätsverteilung für die künstliche und ebenfalls auf dem Bild zu erkennenden natürlichen Flugasche höher sein.

Es kann zusammengefaßt werden, daß auch bei diesen Untersuchungen kein eindeutig erhöhtes AI / Si-Verhältnis außerhalb des Unschärfebereichs der SIMS gefunden wurde, obwohl für drei der vier untersuchten Bindemittelzusammensetzungen eine eindeutige puzzolanische Reaktion mit Hilfe des ²⁹Si nachgewiesen wurde.

6.3.1.2 Ergebnisse der Untersuchung der Bruchproben

Die Untersuchung der polierten Dünnschnitte sollte den (zeitlichen) Ablauf des Reaktionsmechanismus der Flugasche klären. Dafür war es nötig, den Aufbau, die chemische Zusammensetzung und das ²⁹Si / ²⁸Si Isotopenverhältnis der Reaktionsprodukte direkt um die Flugasche (des Duplex-Films) zu ermitteln (siehe Kapitel 5, Seite 46).

REM-Untersuchung der Kontaktfläche Matrix / Glas

An den Bruchproben der Dünnschnitte, deren Bruch entlang der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix verlief (siehe Abb. 50, Seite 71), wurde die Kontaktfläche mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Abbildungen sind durchgängig Sekundärelektronenbilder, die eine Information über die Topographie der Proben geben.

Die Abbildungen der Oberfläche des ²⁹Si-Glases bzw. der Matrix sind nach zunehmender Vergrößerung geordnet. Der Bereich eines Bildes, der in der folgenden Abbildung vergrößert abgebildet ist, ist mit einem Kästchen gekennzeichnet. In die Kästchen ist links oben jeweils eine Nummer eingetragen. Die Nummer findet sich links oben in der (zumeist folgenden) Abbildung wieder, die den vergrößerten Bereich des Kästchens zeigt.

Zur Orientierung ist die jeweilige Bindemittelzusammensetzung sowie die untersuchte Seite der Kontaktzone (²⁹Si-Glas bzw. Matrix) oben auf jeder Seite vermerkt. Die Bindemittelzusammensetzung (Abkürzung: BM) ist zusätzlich bei jeder Abbildung aufgeführt.

Das in die Matrix eingebettete ²⁹Si-Glas 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)







- Abb. 95 (oben): Der in die Matrix eingebettete Splitter des ²⁹Si-Glases. Die Bruchprobe wurde für die Aufnahme schräg gestellt. Zur Orientierung sind die Ecken numeriert. BM: 100 Z2
- Abb. 96 (Mitte): Dasselbe eingebettete ²⁹Si-Glas wie in Abb. 95 mit derselben Vergrößerung in der Aufsicht. Zur Orientierung sind die Ecken numeriert. BM: 100 Z2
- Abb. 97 (unten): Der vergrößerte Bereich des in Abb. 96 mit 1 gekennzeichneten Kästchens. BM: 100 Z2

Mit zunehmender Vergrößerung zeigt sich, daß auf der Oberfläche des ²⁹Si-Glases beim Bruch der Probe teilweise eine dünne Schicht aus Reaktionsprodukten haften blieb.

Das in die Matrix eingebettete ²⁹Si-Glas 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)





10 µm

- Abb. 98 (oben): Der vergrößerte Bereich des in Abb. 97, Seite 107, unten, mit 2 gekennzeichneten Kästchens. RP: Dünne Schicht aus Reaktionsprodukten, BM: 100 Z2
- Abb. 99 (Mitte): Der vergrößerte Bereich des in Abb. 98 mit 3 gekennzeichneten Kästchens. Die Bruchprobe ist für die Aufnahme schräg gestellt. RP: Dünne Schicht aus Reaktionsprodukten, BM: 100 Z2
- Abb. 100 (unten): Der vergrößerte Bereich des in Abb. 99 mit 4 gekennzeichneten Kästchens. Die Bruchprobe ist für die Aufnahme schräg gestellt. RP: Dünne Schicht aus Reaktionsprodukten, BM: 100 Z2

Mit zunehmender Vergrößerung zeigt sich deutlich eine beim Bruch der Probe entlang der Grenzfläche Matrix / Glas teilweise auf der Oberfläche des ²⁹Si-Glas haften gebliebene ca. 1 bis 2 µm dicke kompakte Reaktionsschicht.

Die Abb. 99 und Abb. 100 zeigen, daß die ansonsten sehr glatte Reaktionsschicht im jeweils linken Bereich der Bilder in der Mitte abgerissen ist.

Der Abdruck des ²⁹Si-Glases in der Matrix 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)



- Abb. 101 (oben): Der Abdruck des ²⁹Si-Glases in der Matrix. Die Bruchprobe wurde für die Aufnahme schräg gestellt. Zur Orientierung sind die Ecken in gleicher Weise wie in Abb. 96, Seite 107, oben, numeriert. BM: 100 Z2
- Abb. 102 (Mitte): Der vergrößerte Bereich des in Abb. 101 mit 1 gekennzeichneten Kästchens. RP: Dünne Schicht aus Reaktionsprodukten. BM: 100 Z2
- Abb. 103 (unten): Der vergrößerte Bereich des in Abb. 102 mit 2 gekennzeichneten Kästchens. RP: Dünne Schicht aus Reaktionsprodukten. BM: 100 Z2

Auch auf der Matrix ist deutlich die kompakte glatte Schicht aus Reaktionsprodukten (RP) zu erkennen. Unter der Reaktionsschicht zeigt sich die Struktur der herkömmlichen Bindemittelmatrix.

Da der Bruch immer entlang oder durch die dünne Reaktionsschicht verläuft, bildet die Reaktionsschicht offensichtlich eine Schwachstelle im Haftverbund ²⁹Si-Glas / Matrix.



10 µm

Die chemische Zusammensetzung der Reaktionsschicht wurde mit Hilfe des energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDX) analysiert. Abb. 104 zeigt den für die Analyse ausgewählten Bereich der Bruchprobe.



Abb. 104: Die analysierte Schicht aus Reaktionsprodukten (RP) auf dem ²⁹Si-Glas. Die Bereiche, die punktförmig mit Hilfe der EDX analysiert wurden, sind mit Nummern gekennzeichnet. Bindemittelzusammensetzung: 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6).

Für die Analyse wurde die Probe schräg gestellt, da die Röntgenphotonen aus tieferen Schichten emittiert werden als die Reaktionsschicht dick ist. Damit wurde erreicht, daß der Elektronenstrahl schräg in die Reaktionsschicht eindrang und die Glasmatrix im Röntgenspektrum nicht erfaßt wurde. Dies wurde durch den Vergleich der Röntgenspektren der Bereiche 1, 2 und 3 kontrolliert, die punktförmig analysiert wurden. Abb. 105 zeigt das Röntgenspektrum der Reaktionsschicht (Bereich 1):



Abb. 105: Das Röntgenspektrum der Reaktionsschicht. Gemessen an dem in Abb. 104, mit 1 gekennzeichneten Punkt.

Es zeigt sich, daß die Reaktionsschicht hauptsächlich aus Calcium und Silizium besteht. Es handelt sich demnach bei der Reaktionsschicht um eine sehr kompakte Schicht aus Calcium-Silikat-Hydrat. Die Reaktionsschicht entspricht dem bei natürlicher Flugasche zu beobachtenden sogenannten Duplex-Film.

Die Bruchprobe 70 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA S1 / 10 MS







Abb. 106 (oben): Die korrespondierenden Bruchhälften der Bruchprobe. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS

Im hinteren Bereich des Bildes ist das keilförmige ²⁹Si-Glas zu erkennen, das eine kugelförmige Vertiefung enthält. Die kugelförmige Vertiefung ist durch eine Luftblase in der Glasschmelze zustande gekommen. Im Vordergrund ist der korrespondierende Bereich der Matrix zu erkennen, der deutlich den kugelförmigen Abdruck zeigt.

Die Bruchfläche der Matrix ist teilweise von der Folie verdeckt, die zur Fixierung der Proben verwendet wurde.

Die Kästchen kennzeichnen jeweils den Bereich, bei dem beim Bruch der Probe ein Splitter aus dem ²⁹Si-Glas an der Matrix haften blieb. Das vordere Kästchen zeigt den an der Matrix haften gebliebenen Splitter, das hintere Kästchen die Vertiefung im ²⁹Si-Glas, aus der der Splitter herausgebrochen ist.

Abb. 107 (Mitte): Der Abdruck des ²⁹Si-Glas in der Matrix. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS

Die Aufnahme zeigt den kugelförmigen Abdruck der Luftblase im ²⁹Si-Glas in der Matrix. Im linken Bereich des Bildes ist der aus dem ²⁹Si-Glas herausgebrochene und an der Matrix haften gebliebene Splitter mit einem Kästchen gekennzeichnet.

Das mit 1 gekennzeichnete Kästchen an der Oberkante des kugelförmigen Abdrucks zeigt einen aus der Matrix herausgerissenen Bereich, der beim Bruch am ²⁹Si-Glas haften blieb (siehe mit 1 gekennzeichnetes Kästchen in Abb. 108). Die Oberkante des Kugelabdruckes erscheint hell, da an dieser Stelle durch das Abreißen der Matrix keine aufgedampfte Kohlenstoffschicht mehr vorhanden war und damit Aufladungserscheinungen im REM auftraten.

Abb. 108 (unten): Die kugelförmige Vertiefung des ²⁹Si-Glases senkrecht von oben aufgenommen. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS

Das mit 1 gekennzeichnete Kästchen zeigt den Bereich, bei dem beim Sprödbruch ein Teil der Matrix aus der Oberkante des Kugelabdruckes an der ²⁹Si-Glasoberfläche haften blieb (siehe mit 1 gekennzeichnetes Kästchen in Abb. 107).

Der aus dem ²⁹Si-Glas herausgerissene und an der Matrix haften gebliebene Splitter sowie der aus der Matrix herausgerissene und am ²⁹Si-Glas haften gebliebene Bereich deuten darauf hin, daß bei der Bindemittelzusammensetzung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS zwischen dem ²⁹Si-Glas und der Matrix ein starker Haftverbund besteht.

Das in die Matrix eingebettete ²⁹Si-Glas 70 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA S1 / 10 MS



100 µm



- Abb. 109 (links oben): Der vergrößerte untere Bereich des in Abb. 108, Seite 111, mit 1 gekennzeichneten Kästchen: Die auf dem Glas haften gebliebene Matrix. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS
- Abb. 110 (Mitte): Der vergrößerte Bereich des in Abb. 109 mit 1 gekennzeichneten Kästchens. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS
- Abb. 111 (links unten): Die Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix mit den an der Oberfläche des ²⁹Si-Glas haften gebliebenen CSH-Phasen (helle Bereiche auf der dunklen Glasoberfläche). Die Kante (K) der kugelförmigen Vertiefung im ²⁹Si-Glas ist rechts oben zu erkennen. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS
- Abb. 112 (rechts unten): Die Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix mit den an der Oberfläche des ²⁹Si-Glas haften gebliebenen CSH-Phasen an der Kante (K) der kugelförmigen Vertiefung in höherer Vergrößerung. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS

Es wird deutlich, daß bei der Bindemittelzusammensetzung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS keine Reaktionsschicht zwischen ²⁹Si-Glas und Matrix, daher kein Duplex-Film, entstanden ist. Die Matrix haftet direkt auf der Glasoberfläche.





Der Abdruck des ²⁹Si-Glases in der Matrix 70 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA S1 / 10 MS



- Abb. 113 (oben): Der Abdruck des ²⁹Si-Glases in der Matrix. Die Bruchprobe wurde für die Aufnahme leicht schräg gestellt BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS
- Abb. 114 (unten): Der vergrößerte Bereich des in Abb. 113 mit 1 gekennzeichneten Kästchens. BM: 70 Z1 / 20 FA / 10 MS

Die Abb. 113 und Abb. 114 zeigen, daß auch auf der Seite der Matrix keine Reaktionsschicht, daher kein Duplex-Film, wie bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) zu erkennen ist. Die scheinbar glatten Flächen bestehen aus Ca(OH)₂-Kristallen und nicht aus CSH-Phasen. Dies wurde mit Hilfe der EDX nachgewiesen. Die Auswertungen der REM Aufnahmen der Proben mit den Bindemittelzusammensetzungen 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) bzw. 80 Z1 / 20 FA S1 werden im folgenden auf jeweils einer Seite dargestellt. Die Abbildungen sind jeweils von links nach rechts in zunehmender Vergrößerung geordnet. Die Kästchen in den Abbildungen markieren den jeweils im rechten Bild vergrößert dargestellten Ausschnitt.



Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Probe mit der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Ausbildung der Schicht aus Reaktionsprodukten an der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix gegenüber der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6).

Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) ist die Schicht aus Reaktionsprodukten (RP) deutlich weniger kompakt und zudem poröser ausgeprägt. Die Schicht aus Reaktionsprodukten bleibt ausschließlich auf der Matrix haften (untere Reihe der REM-Aufnahmen auf dieser Seite). Auf der ²⁹Si-Glasoberfläche ist entsprechend der Bindemittelzusammensetzung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS lediglich direkt auf der ²⁹Si-Glasoberfläche haften gebliebene Matrix zu beobachten (obere Reihe der REM-Aufnahmen auf dieser Seite).



Bei der Bindemittelzusammensetzung 80 Z1 / 20 FA ist die Schicht aus Reaktionsprodukten ebenfalls deutlich weniger kompakt und zudem poröser ausgeprägt als bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6).

Auch hier ist die Schicht aus Reaktionsprodukten (RP) hauptsächlich auf der Matrix zu beobachten (untere Reihe der REM-Aufnahmen auf dieser Seite). Im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) sieht es jedoch so aus, als ob sich auf der Oberfläche des ²⁹Si-Glas an manchen Stellen eine hauchdünne Schicht aus Reaktionsprodukten (RP) gebildet hätte (rechtes Bild in der oberen Reihe der REM-Aufnahmen auf dieser Seite).

Zusammenfassung und Interpretation der REM-Untersuchung der Bruchproben

- Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) kann ein ca. 1 bis 2 μm dicker kompakter Reaktionssaum, ein sogenannter Duplex-Film, an der Reaktionszone ²⁹Si-Glas / Matrix beobachtet werden. Der Reaktionssaum bildet offensichtlich eine Schwachstelle im Haftverbund ²⁹Si-Glas / Matrix. Mit Hilfe der EDX wurde nachgewiesen, daß es sich bei dem Reaktionssaum um Calcium-Silikat-Hydrat handelt.
- Bei der Bindemittelzusammensetzung 70 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA / 10 MS kann kein entsprechender Reaktionssaum beobachtet werden. Die Matrix schließt direkt an die Glasoberfläche an. Zwischen der Matrix und dem ²⁹Si-Glas besteht ein starker Haftverbund.
- 3. Die Bindemittelzusammensetzungen 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) und 80 Z1 / 20 FA liegen in ihrem Verhalten zwischen den unter Punkt 1 und 2 beschriebenen Bindemittelzusammensetzungen. Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 ist die CSH-Schicht nur auf der Matrix zu erkennen, bei der Bindemittelzusammensetzung 80 Z1 / 20 FA an manchen Stellen auch hauchdünn auf dem ²⁹Si-Glas. Auf der ²⁹Si-Glasoberfläche ist bei beiden Bindemittelzusammensetzungen lediglich direkt auf der ²⁹Si-Glasoberfläche haften gebliebene Matrix zu beobachten.
- 4. Setzt man die Ausbildung der Reaktionsschicht als Maß für die Reaktivität der Flugasche bei der jeweiligen Bindemittelzusammensetzung, so entspricht dieses Ergebnis genau der Reihenfolge der Reaktivität, die bei der Untersuchung der polierten Dünnschnitte beobachtet wurde: Siehe Abb. 93, Seite 103 und folgende Erläuterungen.
- Trotzdem innerhalb der Untersuchung der polierten Dünnschnitte für drei der vier untersuchten Proben eindeutig eine puzzolanische Reaktion nachgewiesen wurde, kann keine Veränderung der Oberflächenstruktur des ²⁹Si-Glases bei der Untersuchung der Bruchproben erkannt werden.

Die SIMS-Untersuchung der Kontaktfläche Matrix / Glas der Probe mit der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)

An der Bruchprobe mit der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6), bei der die ca. 1 bis 2 µm dicke kompakte Schicht aus Reaktionsprodukten am deutlichsten ausgeprägt ist, wurde das ²⁸Si / ²⁹Si Isotopenverhältnis senkrecht zur ²⁹Si-Glasoberfläche innerhalb von fünf verschiedenen Bereichen (jeweils 100 µm * 100 µm) gemessen (siehe Abb. 50, Seite 71).

Für die untersuchten fünf Bereiche sind im folgenden jeweils als Bildpaar angeordnet: Links die REM-Aufnahme (SE) des untersuchten Bereichs, rechts die graphische Darstellung des errechneten Anreicherungsfaktors (AF) k. Gegenüber der Untersuchung der polierten Dünnschnitte wurde hier bei der graphischen Darstellung des Anreicherungsfaktors eine Farbskala mit feinerer Abstufung gewählt.



Zur Orientierung und Untersuchung des Anreicherungsfaktors k direkt an den Übergängen ²⁹Si-Glas / Schicht aus Reaktionsprodukten wurden die Abb. 127 und Abb. 128 maßstabsgetreu übereinandergelegt (Abb. 128 halbtransparent):



Abb. 129: Die maßstabsgetreu übereinandergelegten Abb. 127 (REM-Aufnahme) und Abb. 128 (berechneter AF, halbtransparent) des untersuchten Bereichs 1 (100 μm*100 μm).





Innerhalb der untersuchten Bereiche 1 bis 3 wird für die Oberfläche der künstlichen ²⁹Si-Flugasche ein AF k von ca. 19 bis 20,3 aus den SIMS-Daten berechnet. Dies entspricht einem ²⁹Si-Anteil von ca. 90 M.-% bis 96 M.-% bezogen auf den Gesamt-Silizium-Gehalt. (tatsächlicher ²⁹Si-Anteil der künstlichen ²⁹Si-Flugasche bezogen auf den Gesamt-Silizium-Gehalt: 96 M.-%). An den Stellen, an denen die REM-Aufnahmen einen scharfen Übergang ²⁹Si-Glas / Schicht aus Reaktionsprodukten zeigen, zeigen die Abbildungen des berechneten k-Werts einen langsamen Abfall des AF von der ²⁹Si-Flugasche zur Schicht aus Reaktionsprodukten innerhalb eines Bereichs von ca. 7 bis15 µm. Dies entspricht ungefähr der Unschärfe, die bei der Untersuchung der polierten Dünnschnitte ermittelt wurde.



BM: 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)

Bereichs 4. RP: Reaktionsprodukte. M: Matrix.



Innerhalb der untersuchten Bereiche 4 und 5 wird für die Oberfläche der künstlichen ²⁹Si-Flugasche ein AF k von ca. 14 bis 15 aus den SIMS-Daten berechnet. Dies entspricht einem ²⁹Si-Anteil aus der ²⁹Si-Flugasche von ca. 60 M.-% bis 65 M.-% bezogen auf den Gesamt-Silizium-Gehalt (²⁹Si-Anteil der künstlichen ²⁹Si-Flugasche bezogen auf den Gesamt-Silizium-Gehalt: 96 M.-%). Vergrößert man die REM-Bilder der untersuchten Bereiche 4 und 5 jedoch stark, so sieht man, daß die Oberfläche der ²⁹Si-Flugasche tatsächlich mit einer hauchdünnen Schicht aus Reaktionsprodukten überzogen ist. Der AF von ca. 14 bis 15 kann von daher ungefähr der direkt an die ²⁹Si-Flugasche grenzenden Kontaktfläche der Schicht aus Reaktionsprodukten zugeordnet werden.

Die der Matrix zugewandte sichtbare Seite der auf der ²⁹Si-Flugasche haften gebliebene Schicht aus Reaktionsprodukten besitzt in den Bereichen, die unbeeinflußt von dem Übergang "²⁹Si-Flugasche / Schicht aus Reaktionsprodukten" sind, einen AF k von ca. 6 bis 8. Dies entspricht einem ²⁹Si-Anteil aus der Flugasche von ca. 24 M.-% bis 33 M.-%

Zusammenfassung und Interpretation der SIMS Untersuchung der Bruchprobe der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6)

Die Untersuchungen zeigen, daß die Reaktionsschicht zwischen ²⁹Si-Glas und Matrix ein Mischprodukt aus der puzzolanischen Reaktion der Flugasche und der Hydratation des Zements ist. Innerhalb der nur 0,3 bis 1 µm dicken Reaktionsschicht (Duplex-Film) nimmt der Anteil der Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion in zunehmender Entfernung von der ²⁹Si-Flugascheoberfläche stark ab (von ca. 70 M.-% direkt an der Kontaktfläche "²⁹Si-Flugasche / Duplex-Film" bis ca. 30 M.-% bis 40 M.-% an der Kontaktfläche "Duplex-Film / Matrix")

Das Ergebnis bestätigt, daß die Unschärfe, die bei derselben Bindemittelzusammensetzung aus der Mg-Intensitätsverteilung entlang des Line-Scans bei der Untersuchung des polierten Dünnschnitts ermittelt wurde, korrekt ist.

Bei der Untersuchung des polierten Dünnschnitts wurde in der Mitte des Anreicherungsfaktors entlang des Line-Scans, bei der theoretisch die Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix liegt, ein kleines Minimum und darauf folgend ein kleines Maximum im ansonsten steil abfallenden Anreicherungsfaktor berechnet (siehe das in der rechten Graphik der Abb. 89 mit 2) gekennzeichnete rot umrandete Kästchen). Für das Maximum wurde ein k-Wert von 6,5 berechnet. Für den der Matrix zugewandten Seite des Duplex-Films wurde bei der Untersuchung der Bruchproben ein AF von 6 bis 8 ermittelt. Das Maximum entspricht damit eindeutig dem Reaktionssaum (Duplex-Film) an der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix. Die Unschärfe der SIMS und damit die Lage der Grenzfläche ²⁹Si-Glas / Matrix wurde korrekt ermittelt.

6.3.2 Ergebnisse der Untersuchung der Laugenlöslichkeit von SFA

Mit dieser Versuchsreihe wurde die Löslichkeit der Flugaschen in NaOH und KOH in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Die Löslichkeit der Flugaschen in der Porenlösung ist Voraussetzung für eine mögliche folgende puzzolanische Reaktion der Flugasche und damit entscheidend für den Reaktionsmechanismus der Flugasche mit und ohne Mikrosilika.

Die Graphiken in Abb. 138 zeigen die gelösten Anteile an AI_2O_3 (oben) und SiO_2 (unten) der Flugaschen in M.-% bezogen auf die Einwaage nach einem Monat Lagerung in NaOH (links) bzw. KOH (rechts) bei einem pH-Wert von 10 bis 13,5. Die Graphiken in Abb. 139, Seite 122, zeigen als Detailausschnitt die gelösten Anteile bei einem pH-Wert von 13 bis 13,5. Dies ist der pH-Wert-Bereich natürlicher Porenlösung.



Abb. 138: Die gelösten Anteile Al₂O₃ (oben) und SiO₂ (unten) der Flugaschen und des Quarzmehls nach einem Monat Lagerung in NaOH (links) bzw. KOH (rechts) in Abhängigkeit vom pH-Wert (10 bis 13,5).

Die Graphiken in Abb. 138 zeigen, daß die Löslichkeit der Flugaschen bei pH-Werten < ca. 13 bis 13,2 äußerst gering ist. Während die Löslichkeit der Flugaschen in NaOH (links) bei pH-Werten > ca. 13 bis 13,2 stark ansteigt, steigt die Löslichkeit in KOH (rechts) geringfügiger an. Bei einem pH-Wert von 13,5 ist der in NaOH gelöste Anteil an SiO₂ aus den Flugaschen (links unten) nach einem Monat ca. 8 mal so hoch wie in KOH (rechts unten). Bei einem pH-Wert von 13,5 ist der in NaOH gelöste Anteil an Al₂O₃ (links oben) aus den Flugaschen ca. 3 mal so hoch wie in KOH (rechts oben).

Der Anteil des in KOH bzw. NaOH gelösten Al_2O_3 aus dem Quarzmehl (oben) entspricht trotz des geringen Gesamt- Al_2O_3 -Gehalts des Quarzmehls (2 M.-% gegenüber ca. 25 M.-% bei den SFA) bis zu einem pH-Wert von ca. 13.2 dem gelösten Anteil der Flugaschen! Während der gelöste Anteil an Al_2O_3 der Flugaschen bei pH-Werten > ca. 13 bis 13,2 merklich ansteigt, ist dies bei Quarzmehl nicht der Fall. Bei einem pH-Wert von 13,5 ist

der in NaOH gelöste Anteil an Al₂O₃ der Flugaschen ca. 9 mal so hoch wie beim Quarzmehl (links oben) und der in KOH gelöste Anteil an Al₂O₃ der Flugaschen ca. 5 mal so hoch wie beim Quarzmehl (rechts oben). Bezieht man jedoch den gelösten Anteil an Al₂O₃ auf den Gesamt-Al₂O₃-Gehalt der Stoffe, so ist der in NaOH gelöste Al₂O₃-Anteil des Quarzmehls bis zu einem pH-Wert von ca. 13 bis 13,2 ca. 10 mal so hoch wie bei den Flugaschen (links oben). Bei einem pH-Wert von 13,5 entspricht der in NaOH gelöste Al₂O₃-Anteil des Quarzmehls bezogen auf den Gesamt-Al₂O₃-Gehalt ungefähr dem gelösten Anteil der Flugaschen.

Der Anteil des in NaOH gelösten SiO₂ aus dem Quarzmehl (links unten) liegt aufgrund des höheren Gesamt-SiO₂-Gehalts des Quarzmehls (95 M.-% gegenüber ca. 49 M.-% der SFA) bis zu einem pH-Wert von ca. 13,3 sogar höher als bei den Flugaschen. Erst ab einem pH-Wert von ca. 13,3 übertrifft der gelöste SiO₂-Anteil der Flugaschen den des Quarzmehls um das ca. 4 fache. In KOH ist der gelöste SiO₂-Anteil im gesamten untersuchten pH-Wert-Bereich höher als bei den Flugaschen (rechts unten).



Abb. 139: Die gelösten Anteile Al₂O₃ (oben) und SiO₂ (unten) der SFA nach einem Monat Lagerung in NaOH (links) bzw. KOH (rechts) in Abhängigkeit vom pH-Wert (13 bis 13,5).

Abb. 139 zeigt, daß der Anteil des in KOH gelösten SiO₂ (rechts unten) und Al₂O₃ (rechts oben) der Flugaschen bei pH-Werten > 13 gleichmäßig ansteigt. In KOH steigt der Anteil des gelösten Al₂O₃ (rechts oben) ab einem pH-Wert von 13,1 bis zu einem pH-Wert von 13,5 um das 5 bis 6 fache. Der gelöste SiO₂-Anteil steigt in KOH ab einem pH-Wert von 13,1 bis zu einem pH-Wert von 13,1 bis zu einem pH-Wert von 13,5 um das 4 fache (rechts unten).

In NaOH steigt der Anteil des gelösten Al_2O_3 ab einem pH-Wert von 13,1 bis zu einem pH-Wert von 13,5 ungefähr um das 10 fache (links oben). Der Anteil des in NaOH gelösten SiO₂ steigt ab einem pH-Wert von 13,1 bis zu einem pH-Wert von 13,5 um das 50 fache (links unten), wobei sich drei Abschnitte der Kurven unterscheiden lassen: Bis zu einem pH-Wert von 13,1 ist der Anteil des gelösten SiO₂ gering. Zwischen 13,1 und 13,3 steigt der Anteil des gelösten SiO₂ um das ca. 4 fache an. Erst ab einem pH-Wert von 13,3 steigt der Anteil des gelösten SiO₂ stark an.

Abb. 140 zeigt, daß das SiO₂ / Al₂O₃-Verhältnis der in NaOH gelösten Anteile (links) erst bei einem pH-Wert von 13,5 dem natürlichen (SiO₂ / Al₂O₃)-Verhältnis der Flugaschegläser von ca. 2 entspricht. Bei kleineren pH-Werten wird weniger SiO₂ und mehr Al₂O₃ gelöst, als es dem natürlichen SiO₂- bzw. Al₂O₃-Anteil der Flugaschen entspricht In KOH (rechts) liegt das (SiO₂ / Al₂O₃)-Verhältnis der gelösten Bestandteile bei pH 13 zwischen 1 und 1,5 und verringert sich sogar mit zunehmendem pH-Wert.



Abb. 140: Das SiO₂ / Al₂O₃-Verhältnis der gelösten Anteile nach einem Monat Lagerung in NaOH (links) bzw. KOH (rechts) in Abhängigkeit vom pH-Wert (13 bis 13,5). Die geraden Linien zeigen das natürliche SiO₂ / Al₂O₃ Verhältnis der Flugaschen ermittelt aus den Werten in Tab. 6, Seite 55.

Es kann zusammengefaßt werden, daß die Löslichkeit von Flugasche bis zu einem pH-Wert von 13,1 äußerst gering ist. Erst ab einem pH-Wert von ca. 13.3 wird Flugasche deutlich durch Alkalien gelöst. Die Löslichkeit der Flugaschen in NaOH ist wesentlich höher als in KOH. (Porenlösung besteht nach einem Tag hauptsächlich aus NaOH und KOH im Molverhältnis von ca. 1 zu 1,5 bis 2,5). Es wird mehr Al₂O₃ gelöst, als es dem natürlichen Anteil der Flugaschen entspricht.

Das untersuchte Quarzmehl zeigt bis zu einem pH-Wert von ca. 13,3 eine Löslichkeit, die in KOH im Bereich der Flugaschen und in NaOH sogar darüber liegt. Ab einem pH-Wert von 13,3, also im Bereich natürlicher Porenlösung, ist die Löslichkeit von Quarzmehl insgesamt niedriger als die Löslichkeit der Flugaschen. Auch beim Quarzmehl wird deutlich mehr Al₂O₃ gelöst, als es dem natürlichen Anteil des Quarzmehls entspricht. Die Ergebnisse zeigen, daß Quarzmehl entgegen den Literaturangaben kein inerter Zusatzstoff ist und besonders in der Anfangsphase der Hydratation, bei der die pH-Werte der Porenlösung < 13,3 sind, ähnliche Löslichkeiten wie die Flugasche besitzt.

Laugenlöslichkeit nach Vorlagerung in Laugen

Mit dieser Versuchsreihe wurde untersucht, ob sich die Laugenlöslichkeit der Flugaschen während des Kontakts mit der Lauge verändert.

Die Graphiken in Abb. 141 zeigen den gelösten Anteil der Flugaschen nach der ersten und der zweiten Laugenlagerung (Lagerung jeweils 1 Monat in KOH bei einem pH-Wert von 13,5). In den unteren Graphiken wurden die gelösten Anteil der ersten Laugenlagerung gleich 100% gesetzt und die gelösten Anteile der zweiten Laugenlagerung auf diesen Wert bezogen.



Abb. 141: Oben: Die gelösten Anteile Al₂O₃ (links oben) und SiO₂ (rechts oben) der SFA (bezogen auf die Einwaagen) nach der ersten und zweiten Laugenlagerung im Vergleich. (Lagerung jeweils 1 Monat in KOH pH-Wert 13,5.

Unten: Die gelösten Anteile Al_2O_3 (links unten) und SiO_2 (rechts unten) bezogen auf die gelösten Anteile nach der ersten Laugenlagerung (=100%).

Es zeigt sich, daß sich die Löslichkeit der Flugaschen während des Kontakts mit Lauge erhöht. Es wurde eine Erhöhung der Löslichkeit bei der zweiten Laugenlagerung gegenüber der ersten Laugenlagerung um ca. 10 bis 30% gemessen.

In Beton oder Mörtel ist eine noch höherer Anstieg der Löslichkeit der Flugaschen mit der Dauer des Kontakts mit der Porenlösung anzunehmen, da die Flugaschen für diesen Versuch nach der ersten Laugenlagerung bei 105°C getrocknet wurden. Durch die Trocknung wird das Flugascheglas gegenüber OH⁻-Ionen wieder dichter.

Nimmt man zudem an, daß ein Teil der kleinsten Flugaschepartikel, die einen großen Anteil an der spezifischen Oberfläche besitzen, bei der ersten Laugenlagerung gelöst wurden, so kann man schlußfolgern, daß die Löslichkeit bezogen auf die spezifische Oberfläche bei der zweiten Laugenlagerung stärker zunimmt, als die Graphiken in Abb. 141 zeigen.

Mikroskopische Untersuchung des Angriffsgrades der Flugaschekugeln

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Flugaschen nach der Laugenlagerung gibt Aufschluß darüber, ob eine Beurteilung des Angriffsgrades der Flugaschen durch die Mikroskopie alleine erfolgen kann. Mikroskopische Aufnahmen von Flugaschekugeln in Beton, die nach Jahren nahezu unangegriffen erscheinen, werden oft als Argument gegen eine puzzolanische Reaktion angeführt.

Die folgenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die Flugaschekugeln nach einem Monat Lagerung in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung, pH 12,6 (Abb. 142) bzw. Kalilauge, 50% NaOH / 50% KOH, pH 13,5 (Abb. 143).



Abb. 142: Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Flugaschekugeln nach einem Monat Lagerung in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung (pH 12,6)



Abb. 143: Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Flugaschekugeln nach einem Monat Lagerung in Mischlauge (50% NaOH / 50% KOH, pH 13,5)

Ca(OH)₂ (pH 12,6)

Sowohl bei der Lagerung in Ca(OH)₂ als auch in der Kalilauge können unbeeinflußte und angegriffene FA-Kugeln beobachtet werden, obwohl die Löslichkeit der Flugaschen beim pH-Wert der Kalilauge (pH 13,5) um Größenordnungen höher ist als bei dem pH-Wert der gesättigten Ca(OH)₂-Lösung (pH 12,6).

Sowohl bei der Lagerung in Ca(OH)₂ als auch in der Kalilauge können Oberflächenbeläge beobachtet werden. Die EDX Analyse zeigte, daß es sich bei beiden Lagerungsbedingungen um CSH-Phasen handelt. Bei der Lagerung der Flugasche in der Kalilauge wurden die CSH-Phasen offensichtlich aus dem wasserlöslichen Freikalkgehalt der Flugaschen gebildet.

Der Angriffsgrad erscheint aufgrund der optischen Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit der Flugaschen bei der Lagerung in der Kalilauge höher. Die letzte mikroskopische Aufnahme in Abb. 143 zeigt jedoch, daß es sich bei der rauhen Oberfläche, die in den beiden Bildern davor einen starken Angriff des Flugascheglases suggerieren, auch um Oberflächenbeläge handeln kann. Ohne EDX-Analyse läßt sich daher nur schwer unterscheiden, ob die rauhen Oberflächen der Flugaschen Beläge aus Reaktionsprodukten sind oder ob es sich um stark angelöstes Flugascheglas handelt.

Es läßt sich folgern, daß der Angriffsgrad von FA in Beton oder Mörtel mit Hilfe der Mikroskopie alleine sehr schwer und höchstens qualitativ beurteilt werden kann.

6.3.3 Ergebnisse der Untersuchung des Ca(OH)₂-Gehalts und des chemisch gebundenen Wassers

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt: Innerhalb der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluß des Alkaligehalts auf den Ca(OH)₂-Gehalt und das chemisch gebundene Wasser untersucht, innerhalb der zweiten Versuchsreihe der Einfluß von Flugasche und Mikrosilika bei gemeinsamer Verwendung als Zusatzstoff.

Versuchsreihe 1: Einfluß des Alkaligehalts auf den Ca(OH)₂-Gehalt und das chemisch gebundene Wasser (w/b-Wert 0,42, mit Fließmittel).

Die Graphiken in Abb. 144 zeigen den Ca(OH)₂-Gehalt (links) der Mörtelprobekörper (w/b 0,42) und das chemisch gebundene Wasser (rechts) ohne Alkaliendotierung (oben) und mit Alkaliendotierung (unten).



Abb. 144: Der Ca(OH)₂-Gehalt (links) der Mörtelprobekörper (w/b 0,42) und das chemisch gebundene Wasser (rechts) ohne Alkaliendotierung (oben) und mit Alkaliendotierung (unten) bezogen auf den Portlandzement.

Ca(OH)₂-Gehalt: Ohne Alkalienzusatz beträgt die Differenz des Ca(OH)₂-Gehalts der Mischung 100 Z1 und der Mischung 80 Z1 / 20 FA nach 180 Tagen ca. 1 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1. Nach 180 Tagen nimmt der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 80 Z1 / 20 FA ab, während der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 100 Z1 konstant bleibt. Nach 1 Jahr beträgt die Differenz des Ca(OH)₂-Gehalts der Mischungen ca. 2,5 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1. Wird gleichzeitig Mikrosilika eingesetzt, so entspricht der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung Flugasche (90 Z1 / 10 MS) nahezu der Mischung ohne mit Flugasche (70 Z1 / 20 FA / 10 MS). Die Differenz des Ca(OH)₂-Gehalts der Mischungen untereinander beträgt gleichbleibend ca. 0,5 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1. Gegenüber der Mischung 100 Z1

beträgt die Differenz des Ca(OH)₂-Gehalts der Mischungen mit Mikrosilika nach 1 Jahr ca. 8 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1.

Der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS nimmt nach 100 Tagen nur noch geringfügig ab (ca. 0,1 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1), während der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 80 Z1 / 20 FA um ca. 1,5 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1 abnimmt.

Mit Alkalienzusatz erhöht sich der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 100 Z1 gegenüber der Mischung ohne Alkalienzusatz um ca. 5 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1.

Der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischungen ohne Mikrosilika (100 Z1 bzw. 80 Z1 / 20 FA) durchläuft ein Minimum nach ca. 70 bis 90 Tagen. Ein Minimum ist in schwächerer Form auch bei der Mischung 100 Z1 ohne Alkalienzusatz zu beobachten. Es ist zu vermuten, daß dies eine Folge des Meßverfahrens ist (Franke Methode). Da der pH-Wert der Porenlösung kein Maximum in frühem Alter durchläuft (siehe Kapitel 6.3.4, Seite 131) müssen im frühen Alter der Proben zusätzlich OH⁻-Ionen aus den CSH-Phasen gelöst werden, die neben dem Ca(OH)₂ ein zusätzliches Alkalidepot darstellen. Dieses Ergebnis bestätigt die Beobachtungen der Vorversuche zur Franke Methode (siehe Kapitel 6.2.2.3, Seite 76). Mit Mikrosilika werden die Alkalien offensichtlich so stark in die CSH-Phasen eingebunden, daß es nicht zur Lösung kommt.

Mit Alkalienzusatz beträgt die Differenz des Ca(OH)₂-Gehalts der Mischung 100 Z1 und der Mischung 80 Z1 / 20 FA nach 180 Tagen ca. 3,5 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1. Nach 180 Tagen nimmt der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 80 Z1 / 20 FA ab, während der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 100 Z1 konstant bleibt. Nach 1 Jahr beträgt die Differenz des Ca(OH)₂-Gehalts der Mischungen ca. 5,5 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1. Mit Alkalienzusatz ist die Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts nach dem 180. Tag bis nach einem Jahr stärker (ca. 2,5 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1) als ohne Alkalienzusatz (ca. 1,5 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1).

Mit Alkalienzusatz nimmt der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischungen mit Mikrosilika (70 Z1 / 20 FA / 10 MS bzw. 90 Z1 / 10 MS) nach 100 Tagen nicht mehr weiter ab.

Mit Alkalienzusatz erhöht sich der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 90 Z1 / 10 MS gegenüber der Mischung ohne Alkalienzusatz lediglich um ca. 0,5 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1. Der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS mit Alkalien ist nach 1 Jahr sogar um ca. 1 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1 geringer ist als bei der Mischung ohne Alkalienzusatz.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischungen ohne Mikrosilika durch den Zusatz von Alkalien erhöht wird. Bei den Mischungen mit Mikrosilika wird der Ca(OH)₂-Gehalt nur geringfügig erhöht. Der Zusatz von Alkalien hat mit und ohne Mikrosilika eine verstärkte Umsetzung von Ca(OH)₂ durch die Flugasche zur Folge. Der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischungen mit Mikrosilika nimmt unabhängig, ob gleichzeitig Flugasche verwendet wird oder Alkalien zugegeben werden nach ca. 100 Tagen nicht mehr weiter ab.

Chemisch gebundenes Wasser: Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser der Mischungen untereinander ist sowohl mit als auch ohne Alkalizugabe ungefähr gleich. Lediglich die Mischung 90 Z1 / 10 MS hat jeweils einen geringfügig geringeren Anteil an chemisch gebundenem Wasser.

Mit Alkalienzusatz nimmt der Anteil an chemisch gebundenem Wasser bei allen Mischungen um ca. 1 bis 2 g chem. geb. Wasser / 100 g Z1 ab. Ab einem Zeitpunkt von ca. 30 bis 70 Tagen bleibt der Anteil an chemisch gebundenem Wasser bei allen an Mischungen nahezu konstant. Das Ergebnis zeigt, daß der Hydratationsgrad des Zements nahezu unabhängig ist von der Zugabe von Mikrosilika und Flugasche und die Hydratation schon nach ca. 30 bis 70 Tagen praktisch abgeschlossen ist.

Versuchsreihe 2: . Einfluß von Flugasche und Mikrosilika bei gemeinsamer Verwendung als Zusatzstoff auf den Ca(OH)₂- Gehalt und den Gehalt an chemisch gebundenem Wasser (w/b-Wert 0,5, ohne Fließmittel)

Die Graphiken in Abb. 145 zeigen den Ca(OH)₂-Gehalt (links) der Mörtelprobekörper (w/b 0,5) und das chemisch gebundene Wasser (rechts) bei konstantem Mikrosilikagehalt (10 M.-%) und unterschiedlichem Flugaschegehalt (oben) und bei konstantem Flugaschegehalt (20 M.-%) und unterschiedlichem Mikrosilikagehalt (unten).



Abb. 145: Der Ca(OH)₂-Gehalt (links) der Mörtelprobekörper (w/b 0,42) und das chemisch gebundene Wasser (rechts) bei konstantem Mikrosilikagehalt (10 M.-%) und unterschiedlichem Flugaschegehalt (oben) und bei konstantem Flugaschegehalt (20 M.-%) und unterschiedlichem Mikrosilikagehalt (unten) bezogen auf den Portlandzement.

Ca(OH)₂-**Gehalt:** Bei einem w/b-Wert (w/z-Wert) von 0,5 unterscheidet sich der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung 100 Z1 wesentlich deutlicher von den Mischungen mit Zusatzstoffen (siehe Abb. 146). Gegenüber der Mischung 100 Z1, die bei einem w/z-Wert von 0,42 gefertigt wurde, ist der Ca(OH)₂-Gehalt der Mischung mit einem w/z-Wert von 0,5 nach einem Jahr ca. 10 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1 höher. Bei den Mischungen mit Zusatzstoffen erhöht sich der Ca(OH)₂-Gehalt bei dem höheren w/b-Wert maximal um ca. 2 g / 100 g Z1. Die Mischungen mit konstantem Mikrosilikagehalt von 10 M.-% zeigen bei steigendem Flugaschegehalt eine geringe Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts. Die Zugabe von 20 M.-% Flugasche (Mischung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS) hat nach 1 Jahr lediglich eine Abnahme von ca. 2 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1 gegenüber der Mischung 90 Z1 / 10 MS zur Folge. Zum Vergleich: Der Ca(OH)₂-Verbrauch von 20 M.-% Flugasche ohne Mikrosilika (Mischung 80 Z1 / 20 FA) beträgt gegenüber der Mischung 100 Z1 nach 1 Jahr ca. 12 g Ca(OH)₂ / 100 g Z1, demnach das ca. 6 fache.

Die Mischungen mit konstantem Flugaschegehalt von 20 M.-% zeigen bei steigendem Mikrosilikagehalt eine stärkere Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts. Es ist zu erkennen, daß der Verbrauch des Ca(OH)₂ bei Mikrosilikagehalten > 5 M.-% nach ca. 100 Tagen abgeschlossen ist.

Abb. 146 zeigt zusammenfassend und zum direkten Vergleich die ermittelten Ca(OH)₂-Gehalte der Mischungen mit den Bindemittelzusammensetzungen, die innerhalb der ²⁹Si-Isotopenversuche untersucht wurden, bei beiden untersuchten w/b-Werten.



Abb. 146: Der Ca(OH)₂-Gehalt der Mörtelprobekörper mit einem w/b von 0,42 (links) und einem w/b-Wert von 0,5 (rechts) im Vergleich

Wichtigstes Ergebnis dieser Versuchsreihe ist, daß sich der $Ca(OH)_2$ -Verbrauch der Flugasche in Anwesenheit von 10 M.-% Mikrosilika (Mischung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS) um das ca. 6 fache gegenüber dem $Ca(OH)_2$ -Verbrauch der Flugasche ohne Mikrosilika reduziert (Mischung 80 Z1 / 20 FA).

Chemisch gebundenes Wasser: Die Werte liegen erwartungsgemäß dicht beisammen und etwas höher als bei dem w/b-Wert von 0,42. Auch bei einem w/b-Wert von 0,5 zeigt sich demnach, daß der Hydratationsgrad des Zements nahezu unabhängig von der Zugabe von Mikrosilika und Flugasche ist und die Hydratation des Zements nach ca. 30 bis 70 Tagen praktisch abgeschlossen ist.

6.3.4 Ergebnisse der Untersuchung der Porenlösung

Der pH-Wert (die OH⁻- Konzentration) der Porenlösung

Wie die Versuche in Kapitel 6.3.2, Seite 121, zeigen, ist die Löslichkeit der Flugaschen stark abhängig vom pH-Wert, also der OH⁻ Konzentration, der Porenlösung. Mit dieser Versuchsreihe wurde untersucht, ob der pH-Wert der Porenlösung der Mischungen mit Flugasche und Mikrosilika hoch genug ist, um Flugasche nennenswert zu lösen und damit eine puzzolanische Reaktion der Flugasche prinzipiell zu ermöglichen. Zusätzlich wurde der Einfluß des Alkaligehalts auf den pH-Wert der Porenlösung untersucht.

Die Graphiken in Abb. 147 zeigen den berechneten pH-Wert der Porenlösung (oben) sowie die gemessenen OH⁻-Konzentration (unten) der Mörtelprobekörper (w/b 0,5) ohne Alkalienzusatz (links) und mit Alkalienzusatz (rechts).



Abb. 148: Der berechnete pH-Wert der Porenlösung (oben) sowie die gemessene OH-Konzentration (unten) der Mörtelprobekörper (w/b 0,5) ohne Alkalienzusatz (links) und mit Alkalienzusatz (rechts)

Zur Beurteilung der Ergebnisse der ²⁹Si-Isotopenversuche ist der pH-Wert der dort verwendeten Bindemittelzusammensetzungen entscheidend. Die bei den ²⁹Si-Isotopenversuchen verwendete Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3), ohne Alkalienzusatz, besitzt zu einem Zeitpunkt > 120 Tagen einen pH-Wert der Porenflüssigkeit von 13,6. Die Mischung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS besitzt zu einem Zeitpunkt > 120 Tagen einen pH-Wert von 13,1, die Mischung 80 Z1 / 20 FA einen pH-Wert von 13,5. Abb. 149 zeigt den pH-Wert der Porenflüssigkeit dieser Mischungen für den Zeitraum der ²⁹Si-Isotopenversuche (ca. 3 Monate).



Abb. 149: Der pH-Wert der Porenlösung ohne Alkalienzusatz für den Zeitraum der ²⁹Si-Isotopenversuche (ca. 3 Monate)

Es zeigt sich, daß der pH-Wert der Mischung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS nach einem Tag bei ca. 13,2 liegt und im weiteren Verlauf bis auf ca. 13,07 absinkt.

Die Mischungen 100 Z1 und 80 Z1 / 20 FA haben nach einem Tag einen pH-Wert von ca. 13,4 bis 13,45, der im weiteren Verlauf auf ca. 13,6 ansteigt.

Die oberen Graphiken in Abb. 148 zeigen, daß der Zusatz von Alkalien einen relativ geringen Einfluß auf den pH-Wert der Porenlösung besitzt. Der pH-Wert wird bei den Mischungen ohne Mikrosilika nach 1 Jahr lediglich um ca. 0,07 erhöht, bei den Mischungen mit Mikrosilika im Mittel nur um 0,02.

Zur Beurteilung der Auswirkung der Alkalienzugabe oder des Verbrauchs an Alkalien durch die Zusatzstoffe kann der pH-Wert jedoch zu falschen Ergebnissen führen, da die pH-Werte durch die logarithmische Einteilung den tatsächlichen Gehalt an OH⁻Ionen verzerren. In diesen Fällen sind die OH⁻-Konzentrationen der Porenlösung zu betrachten Der pH-Wert-Differenz von 0,7 zwischen den jeweiligen Mischungen mit und ohne Alkalienzugabe entspricht z.B. bei der Mischung 100 Z1 eine Differenz der OH⁻-Konzentration von 75 mmol OH⁻/I. Dieselbe pH-Wert-Differenz entspricht bei der Mischung 80 Z1 / 20 FA einer Differenz der OH⁻-Konzentration von nur noch 60 mmol OH⁻/I. Die Zugabe von Alkalien hat bei den Mischungen mit Mikrosilika lediglich eine Erhöhung der

Zur Beurteilung des Verbrauchs an Alkalien durch die Zusatzstoffe muß der Verdünnungseffekt, also der unterschiedliche Zementgehalt, berücksichtigt werden. Die Graphiken in Abb. 150 zeigen die OH⁻-Konzentrationen, korrigiert um den Zementgehalt. (Beispiel: Die gemessenen OH⁻-Konzentrationen der Mischung 80 Z1 / 20 FA wurden um den Faktor 1 / 0,8 korrigiert).

OH-Konzentration von im Mittel 10 mmol OH / I zur Folge.



Abb. 150: Der pH-Wert (oben) sowie die OH-Konzentration (unten) der Porenlösung der Mörtelprobekörper (w/b 0,5) ohne Alkalienzusatz (links) und mit Alkalienzusatz (rechts) korrigiert um den Zementgehalt.

Es zeigt sich, daß der pH-Wert der Porenlösung nach einem Jahr nahezu ausschließlich durch den Mikrosilikagehalt bestimmt wird. Im Gegensatz zum Calciumhydroxidgehalt hat die Flugasche mit und ohne Alkalienzusatz und unabhängig vom Mikrosilikagehalt zu einem Zeitpunkt > 120 Tagen nahezu keinen Einfluß auf die OH⁻-Konzentration in der Porenlösung. Die Graphiken in Abb. 150 zeigen jedoch eine erhöhte OH⁻-Konzentration der Mischung 80 Z1 / 20 FA gegenüber der Mischung 100 Z1 bis zu einem Zeitpunkt von ca. 120 Tagen. Der Grund liegt in der bekannten Erhöhung der Anfangshydratation des Zements durch die Flugasche und in dem erhöhten w/z-Wert, der aus der Anrechnung der Flugasche mit einem k-Wert von 0,4 resultiert.

Die K⁺-, Na⁺-Konzentration der Porenlösung

Für die Beurteilung der Löslichkeit der Flugasche in der Porenlösung ist neben dem pH-Wert die Art der Lauge entscheidend. Die Versuche zur Löslichkeit der Flugaschen zeigten, daß die Löslichkeit in NaOH wesentlich höher ist als in KOH. Natürliche Porenlösung besteht bei Portlandzement nach einem Tag hauptsächlich aus NaOH und KOH im Molverhältnis von ca. 1 zu 1,5 bis 2,5. Es wurden die K⁺- und Na⁺-Konzentrationen der Porenlösungen bestimmt, um eine Veränderung des natürlichen Molverhältnisses der Laugen in der Porenlösung durch die Zusatzstoffe zu untersuchen. Nur wenn das Verhältnis der Laugen in der Porenlösung konstant bleibt, kann eine direkte Abschätzung der Löslichkeit der Flugasche über den pH-Wert der Porenlösung erfolgen. Abb. 152 zeigt die gemessenen K⁺- und Na⁺-Konzentrationen der Porenlösungen der Mörtelprobekörper (w/b 0,5) mit und ohne Alkalienzusatz.



Abb. 151: Die Na⁺-Konzentrationen (links) und K⁺-Konzentrationen (rechts) der Porenlösungen der Mörtelprobekörper (w/b 0,5) ohne und mit Alkalienzusatz.

Na⁺ (links): Die Zugabe von Alkalien hat bei allen Mischungen eine Erhöhung der Na⁺-Konzentration der Porenlösung zur Folge.

Die Mischungen mit Mikrosilika haben gegenüber den Mischungen 100 Z1 und 80 Z1 / 20 FA eine stärkere Verminderung der Na⁺-Konzentration zur Folge. Die geringsten Na⁺-Konzentrationen zeigen die Mischungen 70 Z1 / 20 FA / 10 MS.

Alle Mischungen außer den Mischungen 100 Z1 zeigen nach 70 bis 120 Tagen praktisch keine Veränderung der Na⁺-Konzentration. Die Na⁺-Konzentrationen der Mischungen 100 Z1 steigen auch nach 120 Tagen weiter an.

K⁺ (rechts): Die gemessenen K⁺-Konzentrationen zeigen dieselben Tendenzen wie die Na⁺-Konzentrationen. Der Unterschied in den K⁺-Konzentrationen der Mischungen mit Mikrosilika und den Mischungen ohne Mikrosilika ist hier noch deutlicher ausgeprägt. Außer bei den Mischungen 80 Z1 / 20 FA verringert sich der Unterschied zwischen den Mischungen mit und ohne Alkalienzusatz mit zunehmendem Probenalter. Nach einem Jahr sind die K⁺-Konzentrationen der Mischungen mit und ohne Alkalienzugabe außer bei den Mischungen 80 Z1 / 20 FA nahezu gleich.

Das Molverhältnis K⁺ / Na⁺ bleibt bei der Verwendung von Flugasche nahezu konstant, bei der Verwendung von Mikrosilika nimmt es leicht ab (Mischungen jeweils ohne Alkalienzugabe). Für die Mischung 100 Z1 wird nach einem Jahr ein K⁺ / Na⁺-Molverhältnis von 1,6 gemessen, für die Mischung 80 Z1 / 20 FA ein Verhältnis von 1,7, für die Mischung 75 Z1 / 20 FA / 5 MS ein Verhältnis von 1,5 und für die Mischungen 70 Z1 / 20 FA / 10 MS und 90 Z1 / 10 MS ein Verhältnis von 1,4.

Der Unterschied ist jedoch so gering, daß die Löslichkeit der Flugaschen mit ausreichender Genauigkeit mit Hilfe des pH-Werts abgeschätzt werden kann.

Die Ca²⁺-Konzentration der Porenlösung

Neben der Löslichkeit der Flugaschen müssen als Grundvoraussetzung für eine eventuelle puzzolanische Reaktion der Flugasche ausreichende Mengen Ca²⁺-Ionen in der Porenlösung vorhanden sein. Aus diesem Grund wurde untersucht, in welchem Maße die Ca²⁺-Konzentration in der Porenlösung durch die Zusatzstoffe gesenkt wird und ob der Alkaligehalt (des Zements) einen Einfluß auf die Ca²⁺-Konzentration besitzt. Abb. 152 zeigt die gemessenen Ca²⁺-Konzentrationen der Porenlösungen der Mörtelprobekörper (w/b 0,5) mit und ohne Alkalienzusatz.



Abb. 152: Die Ca²⁺-Konzentrationen der Porenlösungen der Mörtelprobekörper (w/b 0,5) ohne und mit Alkalienzusatz.

Die Ca²⁺-Konzentrationen aller Mischungen außer den Mischungen 70 Z1 / 20 FA / 10 MS durchlaufen nach 7 Tagen ein Minimum und nach 120 Tagen ein zweites Maximum. Nach

120 Tagen nehmen die Ca²⁺-Konzentrationen aller Mischungen außer bei den Mischungen 70 Z1 / 20 FA / 10 MS gleichmäßig ab. Bei den Mischungen 70 Z1 / 20 FA / 10 MS ist der Verlauf der Ca²⁺-Konzentration umgekehrt.

Der Einfluß der Alkalienzugabe ist nicht eindeutig. Die Zugabe von Alkalien führt nach einem Jahr bei den Mischungen 100 Z1 und den Mischungen mit Flugasche und Mikrosilika zu einer Erniedrigung der Ca²⁺-Konzentration, bei den Mischungen nur mit Flugasche oder Mikrosilika zu einer Erhöhung der Ca²⁺-Konzentration.

Außer bei den Mischungen 70 Z1 / 20 FA / 10 MS sinkt die Ca²⁺-Konzentration der Porenlösung mit zunehmendem Zusatzstoffgehalten, wobei Mikrosilika die Ca²⁺-Konzentration stärker senkt als Flugasche. Nach einem Jahr wurde für die Mischung 100 Z1 eine Ca²⁺-Konzentration von 3,2 mmol / I gemessen, für die Mischung 80 Z1 / 20 FA eine Ca²⁺-Konzentration von 1,7 mmol / I und für die Mischung 90 Z1 / 10 MS eine Ca²⁺-Konzentration von 0,5 mmol / I (jeweils ohne Alkalien). Entgegen diesem Trend wurde für die Mischung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS (ohne Alkalien) eine Ca²⁺-Konzentration von 3,6 mmol/I gemessen.

Die Sonderrolle der Mischungen 70 Z1 / 20 FA / 10 MS bei dem zeitlichen Verlauf und der Höhe der Ca²⁺-Konzentrationen der Porenlösung könnten ihre Ursache darin haben, daß durch die Flugasche einerseits zusätzliche Ca²⁺-Ionen durch die Oberflächenbeläge in die Matrix gelangen und andererseits das Porengefüge dieser Mischungen besonders bei Zusatz von Alkalien extrem dicht ist (siehe Kapitel 6.3.5, Seite 136). Transportprozesse innerhalb der Matrix, die für die Bildung von Reaktionsprodukten nötig sind, könnten damit stark verlangsamt werden.

6.3.5 Ergebnisse der Untersuchung des Porengefüges

Neben der Löslichkeit der Flugaschen und dem Ca²⁺-Gehalt der Porenlösung hat das Porengefüge entscheidenden Einfluß auf eine mögliche puzzolanische Reaktion. Je dichter die Matrix, also je geringer das (mittlere) Porenvolumen, desto stärker werden Transportprozesse von und zu den Zusatzstoffen erschwert. Mit dieser Versuchsreihe sollte besonders das Porengefüge bei gemeinsamer Verwendung von Mikrosilika und Flugasche sowie der Einfluß des Alkaligehalts auf das Porengefüge untersucht werden.

Mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie wurde das Porenvolumen < 100 μ m, der mittlere Porenradius (< 100 μ m) und die Porengrößenverteilung (< 100 μ m) der Mörtelprobekörper (w/b = 0,42) bestimmt.

Das Porenvolumen < 100 μm

Abb. 153 zeigt das Porenvolumen < 100 µm der Mörtelprobekörper (w/b 0,42) ohne Alkalienzusatz (links) und mit Alkalienzusatz (rechts) nach 7, 28 und 365 Tagen.



Abb. 153: Das Porenvolumen < 100µm der Mörtelprobekörper (w/b 0,42) ohne Alkalienzusatz (links) und mit Alkalienzusatz (rechts) nach 7, 28 und 365 Tagen.

Nach 7 Tagen wird für alle Mischungen mit Alkalien eine leicht erhöhte Gesamtporosität < 100 µm gegenüber den Mischungen ohne Alkalien gemessen.

Nach 1 Jahr zeigen alle Mischungen mit Mikrosilika mit zusätzlichen Alkalien gegenüber den Mikrosilikamischungen ohne Alkalien eine leicht niedrigere Gesamtporosität. Die Mischungen ohne Mikrosilika bleiben nahezu unbeeinflußt.

Ohne den Zusatz von Alkalien liegt die Gesamtporosität nach 1 Jahr zwischen 14,5 und 12,2 Vol.-%. Nach 28 Tagen und 1 Jahr weißt die Mischung 70 Z / 20 FA / 10 MS die geringsten Porositäten auf. Die höchsten Porositäten werden im Mittel für die Mischung 100 Z1 gemessen.

Der mittlere Porenradius

Abb. 154 zeigt den mittleren Porenradius der Mörtelprobekörper (w/b 0,42) ohne Alkalienzusatz (links) und mit Alkalienzusatz (rechts) nach 7, 28 und 365 Tagen.



Abb. 154: Der mittlere Porenradius der Mörtelprobekörper (w/b 0,42) ohne Alkalienzusatz (links) und mit Alkalienzusatz (rechts) nach 7, 28 und 365 Tagen.

Der mittlere Porenradius der Mischungen mit Alkalien ist bei allen Mischungen stark verringert. Den geringsten mittleren Porenradius besitzen auch hier die Mischungen mit Mikrosilika.

Da der Effekt bei allen Mischungen in ähnlicher Weise zu beobachten ist, müssen die Alkalien die Matrix bzw. den mittleren Porenradius zu einem Zeitpunkt < ca. 24 h beeinflussen. Zu einem späteren Zeitpunkt sind die Eigenschaften der Matrizes der einzelnen Bindemittelzusammensetzungen zu verschieden, als das die Alkalien das Porengefüge aller Bindemittelmischungen gleichmäßig beeinflussen könnten.

Der Grund für die durchgängig stark verringerte mittlere Porengröße liegt wahrscheinlich darin, daß die Alkalienzugabe (wie auch ein hoher Alkaligehalt des Zements) zu einem früheren Zeitpunkt zu pH-Werten > ca. 12,6 als ohne Alkalienzugabe führt. Bei pH-Werten > ca. 12,6 wird das Löslichkeitsprodukt des Ca(OH)₂. überschritten, wodurch Ca(OH)₂ ausfällt und sich die Ca²⁺-Konzentration in der Porenlösung stark verringert. Wenn Ca(OH)₂ zu einem früheren Zeitpunkt der Zementhydratation ausfällt und sich durch die Alkalienzugabe zudem die frühe Zusammensetzung der Porenlösung verändert und damit die Bedingungen unter den sich CSH-Phasen bilden, könnte sich die Struktur der CSH-Phasen und des Ca(OH)₂-Gefüges ändern. Eine veränderte Struktur der Matrix und ein unterschiedliches Porengefüge wäre die Folge. Zur Untersuchung der genauen Zusammenhänge müßten weiter Untersuchungen folgen.

Für die Beurteilung der Transportvorgänge ist entscheidend, daß durch die Zugabe von Alkalien der Anteil an offenen Kapillarporen (Poren > ca. 0,01 µm), die hauptsächlich für Transportvorgänge verantwortlich sind, stark vermindert wird.

Die Porengrößenverteilung

Alle Mischungen außer den Mischungen mit Mikrosilika und Alkalienzugabe zeigen einheitlich ein einzelnes Maximum des Porenvolumens bei ca. 0,07 μ m (Abb. 155, links).

Die Mischungen mit Mikrosilika und gleichzeitiger Alkalienzugabe zeigen im Gegensatz dazu genau im Bereich von 0,07 μ m ein Minimum des Porenvolumens, einen erhöhten Anteil an Poren zwischen 0,1 μ m und 1 μ m und ein höheren Anteil an Poren < 0,01 μ m (Abb. 155, rechts).



Abb. 155: Rechts: Die Porengrößenverteilung der Mischungen mit Mikrosilika und Alkalien. Links: Die Porengrößenverteilung aller anderen Mischungen

Die Tatsache, daß die starke Veränderung der Porengrößenverteilung nur bei gleichzeitiger Verwendung von Alkalien und Mikrosilika auftritt, zeigt, daß die Bildung von Alkali-Silikaten für die veränderte Porenstruktur verantwortlich ist. Die stark verminderten Alkaligehalte und pH-Werte der Porenlösung bei der Verwendung der Mikrosilika und die bei Zugabe von Alkalien nur geringfügig veränderten Ca(OH)₂-Gehalte der Mischungen mit Mikrosilika belegen dies.

Die Auswertung des mittleren Porenradius zeigt jedoch, daß bei Alkalienzugabe der mittlere Porenradius aller Mischungen ungefähr um den Faktor 2 bis 3 vermindert wird. Die veränderte Porengrößenverteilung der Mischungen mit Mikrosilika und Alkalien führt demnach zu keinem signifikant veränderten mittleren Porenradius gegenüber den Mischungen mit Alkalien jedoch ohne Mikrosilika, da sich der erhöhte Anteil an kleineren Poren sowie der erhöhte Anteil an großen Poren bei der Ermittlung des mittleren Porenradius ausgleichen.

(Dies entspricht den Ergebnissen der Untersuchungen, die innerhalb des im Vorwort erwähnten Projekts zur Dichtheit von Mikrosilikamischungen mit und ohne Alkalien gegenüber Flüssigkeiten, Gasen und Ionen durchgeführt wurden. Es konnte zum Beispiel keine nennenswerte Veränderung des Diffusionskoeffizienten von Cl⁻ und O₂ bei der Zugabe von Alkalien gemessen werden.)

Es läßt sich ableiten, daß die gegenüber allen anderen Mischungen stark veränderte Porengrößenverteilung der Mischungen mit Mikrosilika und Alkalien keinen entscheidenden Effekt auf die Transportvorgänge besitzt.

6.3.6 Ergebnisse der Untersuchung der Mikrostruktur

Die Belegung mikroskopischer Untersuchungsergebnisse mit vergleichenden Bildern ist schwierig und unterliegt oft dem Vorwurf subjektiver Auslegung, da die Ergebnisse zumeist nicht statistisch abgesichert werden können. Aus diesem Grund sollen die wichtigsten Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen nur qualitativ anhand eines Bildes erläutert werden:

Das dreidimensionale Ca(OH)₂-Gefüge

Bei Portlandzement stellt sich nahezu sofort nach der Zugabe des Zugabewassers ein pH-Wert von ca. 12,6 ein. Dieser pH-Wert entspricht dem pH-Wert gesättigter Ca(OH)₂-Lösung. Nach ca. 12-14 Stunden steigt der pH-Wert der Porenlösung durch die Alkalien an. Da bei pH-Werten > 12,6 das Löslichkeitsprodukt von Ca(OH)₂ überschritten wird, kristallisiert Ca(OH)₂ durch das Ansteigen des pH-Werts in großen Kristallen in den Bereichen aus, die zuvor von der Porenlösung eingenommen wurden. Es bildet sich ein dreidimensional vernetztes Calciumhydroxidgefüge zwischen den Klinkerkörnern sowie eine Calciumhydroxidschicht (Kontaktzone) auf den Oberflächen der Zuschläge aus. Abb. 156 zeigt das dreidimensionale Ca(OH)₂-Gefüge von Zementleim im Polarisationsmikroskop (zirkular polarisiertes Licht).



Abb. 156: Polarisationmikroskopische Aufnahme des dreidimensional vernetzten Calciumhydroxidgefüges. (Zirkular polarisiertes Licht, Aufnahme: Prof. Blaschke) CSH Phasen, Klinkerkörner: schwarz; Calciumhydroxid: hell

Die vergleichende Untersuchung des Ca(OH)₂-Gefüges von Bindemittelleimen mit 10 M.-% Flugasche bzw. 10 M.-% Quarzmehl im Polarisationsmikroskop zeigte, daß sich der sichtbare Anteil an Ca(OH)₂ bei der Zugabe von 10 M.-% Quarzmehl bzw. 10 M.-% Flugasche nach einem Tag stark verminderte. Zwischen dem Quarzmehl und der Flugasche konnte kein sichtbarer Unterschied beobachtet werden. Die Proben wurden nach einem Tag untersucht, um eine Verfälschung der Untersuchung durch eine puzzolanische Reaktion zu verhindern.

Die Verminderung erschien wesentlich deutlicher als es durch den Verdünnungseffekt des Zements um den Faktor 0,9 der Fall sein dürfte. Zur Quantifizierung der Ergebnisse müßten jedoch automatisierte optische Auswerteverfahren angewendet werden.

Qualitativ kann jedoch gefolgert werden, daß das Ca(OH)₂ bei der Verwendung von Flugasche oder Quarzmehl durch die Wirkung der Flugasche und des Quarzmehls als Kristallisationskeime gegenüber den Mischungen mit reinem Portlandzement in feineren gleichmäßiger in der Matrix verteilten Kristallen kristallisiert, die durch ihre Feinheit zum Großteil im Polarisationsmikroskop nicht mehr sichtbar sind. Flugasche und Quarzmehl verändern damit besonders bei höheren Zugabemengen die Struktur der Matrix zu Beginn der Hydratation entscheidend, da die Ca(OH)₂-Kristalle kein zusammenhängendes Gefüge mehr ausbilden und durch die erhöhte Feinheit eine stark erhöhtes Oberflächen / Volumen-Verhältnis besitzen.

Die ähnliche kristallkeimbildende Wirkung der Flugasche und des Quarzmehls zu Beginn der Hydratation wird auch dadurch verursacht, daß die Löslichkeit der Flugasche und des Quarzmehls bei pH-Werten < 13,3, wie sie bis zu einem Tag in der Porenlösung gemessen werden, nahezu gleich ist. Die sich in direkter Nähe der Flugasche und des Quarzmehls ausbildenden CSH-Phasen aus den gelösten Bestandteilen bilden den eigentlichen Kristallisationskeim für die CSH-Phasen aus der Zementhydratation. Durch die kristallisationskeimbildende Wirkung kommt es zu der beschleunigten Anfangshydratation des Zements, die sowohl für Flugasche als auch für Quarzmehl beobachtet wird.

Die CSH-Bildung auf den Ca(OH)₂-Kristallen

Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß sich nicht nur in der Nähe der Klinkerkörner und der Flugasche CSH-Phasen bilden, sondern auch auf der Oberfläche von Ca(OH)₂-Kristallen mikrofeine CSH-Phasen entstehen. Damit spielt nicht nur die Feinheit der Zusatzstoffe, sondern auch die Feinheit der Ca(OH)₂-Kristalle eine entscheidende Rolle für die Umsetzung von Ca(OH)₂ zu CSH-Phasen.

Die Bildung von CSH-Phasen auf Ca(OH)₂-Kristallen ist auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen als unscharf erscheinende Oberfläche der Ca(OH)₂-Kristalle zu erkennen (Abb. 157). Da das Rasterelektronenmikroskop eine hohe Tiefenschärfe besitzt und demnach eine falsche Scharfeinstellung nahezu ausgeschlossen ist, kommt die Unschärfe durch die CSH-Phasen zustande, deren Größe unterhalb des Auflösungsvermögens des REM liegt. Der Nachweis, daß sich auf den unscharf erscheinenden Oberflächen tatsächlich CSH-Phasen gebildet hatten, erfolgte mit Hilfe des energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDX).



Abb. 157: Oberfläche eines Ca(OH)₂-Kristalls mit aufgewachsenen mikrofeinen CSH-Phasen.
Das Mikrorißgefüge

Die mikroskopische Untersuchung der Mischungen mit 10 M.-% Mikrosilika nach 70 Tagen zeigte, daß die Matrix in hohem Maße mit Mikrorissen durchsetzt und die meisten Klinkerkörner mit Schwindsäumen umgeben waren (Abb. 158). Die Untersuchung von Mischungen mit Mikrosilika und unterschiedlichem w/z-Werten zeigte, daß die Ausbildung dieses Mikrorißgefüges und der Schwindsäume um so stärker war, je niedriger der w/z-Wert gewählt wurde. Die Untersuchung von Mischungen mit Mikrosilika und zusatz von Alkalien zeigte, daß die Größe der Schwindsäume jedoch im besonderen die Häufigkeit und Größe der Mikrorisse bei Zusatz von Alkalien stark anstieg.



Abb. 158: Das Mikrorißgefüge und die Schwindsäume um die unhydratisierten Klinker (UK) bei der Verwendung von 10 M.-% Mikrosilika ohne Flugasche

Bei gleichzeitiger Verwendung von 20 M.-% Flugasche und 10 M.-% Mikrosilika konnten das Mikrorißgefüge und die Schwindsäume um die Klinker in deutlich geringerem Maße beobachtet werden. Zudem zeigte sich, daß die sich trotzdem ausbildenden jedoch wesentlich feineren Risse zumeist nur bis zur Oberfläche einer Flugaschekugel liefen und dort gestoppt wurden.

Eine mögliche Erklärung für die Schwindsaum- und Mikroriß-vermindernde Wirkung der Flugasche ist, daß die Flugasche als Kristallisationskeim für die CSH-Phasen aus der Reaktion der Mikrosilika wirkt, so daß kleinere Bereiche aus zusammenhängenden CSH-Phasen entstehen. Das bei der Verwendung von Mikrosilika bekannte starke Schwinden wird damit gleichmäßiger auf die Matrix verteilt, so daß eine Verminderung der Schwindsäume um die Klinkerkörner und eine Verminderung der großen Schwindrisse auftritt. Ein weiterer Grund könnte die auch mit 10 M.-% beobachtete geringfügige puzzolanische Reaktion der Flugasche sein, die zu einer "Ausheilung" der früh entstehenden Risse führen könnte. Unter Umständen könnte auch das aus der Flugasche freigesetzte Aluminium die chemische Zusammensetzung der CSH-Phasen bzw. der Alkali-Silikat-Gele aus der Reaktion der Mikrosilika verändern, so daß die Neigung zum Schwinden verringert wird. Weitere Forschung ist zur genauen Klärung der Ursache nötig.

7 Diskussion

7.1 Diskussion der Ergebnisse zum Wirkungsmechanismus der SFA

Flugasche wirkt eindeutig puzzolanisch

Die Untersuchung der polierten Dünnschnitte (Bindemittelleim) zeigte nach drei Monaten Reaktionszeit unter Berücksichtigung der Unschärfe der SIMS das folgende Ergebnis:

- Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) enthielt die Matrix bis zu einem Abstand von ca. 53 µm²⁹Si aus der künstlichen²⁹Si-Flugasche (von der Kontaktfläche²⁹Si-Glas / Matrix aus gesehen) und damit CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen²⁹Si-Flugasche.
- Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) enthielt die Matrix bis zu einem Abstand von ca. 25 μm CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen ²⁹Si-Flugasche.
- Bei der Bindemittelzusammensetzung 80 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA enthielt die Matrix bis zu einem Abstand von ca. 35 µm CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen ²⁹Si-Flugasche.
- Bei der Bindemittelzusammensetzung 70 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA / 10 MS enthielt die Matrix lediglich bis zu einem Abstand von ca. 13 μm CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen ²⁹Si-Flugasche.

Der Nachweis, daß die CSH-Phasen (bei den Bindemittelzusammensetzungen ohne Mikrosilika) in tieferen Bereichen der Matrix ²⁹Si aus der Flugasche enthalten, ist ein eindeutiger Beweis für die puzzolanische Reaktion der Flugasche.

Der Unterschied in den gemessenen Abständen zeigt, daß der Alkaligehalt des Zements einen entscheidenden Einfluß auf die puzzolanische Reaktion besitzt. Für den Zement 2 (Na₂O-Äquivalent 0,6) konnte eine mehr als doppelt so hoher Abstand von der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix gegenüber dem Zement 1 (Na₂O-Äquivalent 0,3) bestimmt werden, bis zu dem die Matrix CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion enthielt.

Für die Mischung mit Flugasche (80 Z1 / 20 FA) wurde unerwartet ein ca. 1,5 mal so großer Abstand gegenüber der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 ermittelt, obwohl bei beiden Mischungen derselbe Zement verwendet wurde. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der mikroskopisch beobachteten höheren Porosität der Matrix mit Flugasche. Da das Silizium aus der künstlichen Flugasche aufgrund des Siliziumkonzentrationsgefälles in tiefere Bereiche der Matrix vordringt, die natürliche Flugasche jedoch in gleicher Weise Silizium freisetzt wie die künstliche Flugasche, wäre ein umgekehrtes Ergebnis zu erwarten gewesen.

Bei der Mischung mit 10 M.-% Mikrosilika (90 Z1 / 10 MS) zeigt sich, daß die Flugasche nur noch in geringem Maße puzzolanisch reagiert.

Obwohl innerhalb der Untersuchung der polierten Dünnschnitte für drei der vier untersuchten Proben eindeutig eine puzzolanische Reaktion nachgewiesen wurde, konnte keine Veränderung der Oberflächenstruktur des ²⁹Si-Glases bei der Untersuchung der Bruchproben erkannt werden. Die mikroskopische Untersuchung der Oberflächenstruktur des Flugascheglases alleine kann demnach nur bedingt für die Beurteilung des Reaktionsmechanismus herangezogen werden. Die Ausbildung des bei den Bruchproben untersuchten direkt an der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix entstehenden Duplex-Films korreliert jedoch sehr gut mit den Ergebnissen der Untersuchung der polierten Dünnschnitte. Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) konnte deutlich der ca. 1 bis 2 µm dicke kompakte Duplex-Film an der Reaktionszone ²⁹Si-Glas / Matrix beobachtet werden. Bei der Bindemittelzusammensetzung 80 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA bildete sich der Duplex-Film in geringerem Maße aus, bei der Bindemittelzusammensetzung 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) in nochmals geringerem Maße. Bei der Bindemittelzusammensetzung 70 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) / 20 FA / 10 MS konnte kein entsprechender Reaktionssaum beobachtet werden. Die Matrix schloß direkt an die ²⁹Si-Glasoberfläche an. Die Ausbildung des Duplex-Films kann von daher für die Beurteilung der Reaktivität der Flugasche bei verschiedenen Bindemittelzusammensetzungen herangezogen werden.

Bei den REM-Untersuchungen der Bruchproben zeigte sich, daß der Haftverbund zwischen CSH-Säumen und Flugasche ohne Mikrosilika gering ist. Bei der Verwendung von 10 M.-% Mikrosilika als Zusatzstoff wurde ein starker Haftverbund zwischen Matrix und Flugascheoberfläche beobachtet.

Die stark verringerte puzzolanische Reaktion der Flugasche bei gleichzeitiger Anwesenheit von 10 M.-% Mikrosilika zeigte sich auch bei den Untersuchungen des Ca(OH)₂-Gehalts.

Der Ca(OH)₂-Verbrauch von 20 M.-% Flugasche (Bindmittelzusammensetzung 80 Z1 / 20 FA) wurde nach einem Jahr mit ca. 12 g Ca(OH)₂ / 100 g Zement ermittelt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von 10 M.-% Mikrosilika (Bindmittelzusammensetzung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS) betrug der Ca(OH)₂-Verbrauch von 20 M.-% Flugasche nach 1 Jahr lediglich noch ca. 2 g Ca(OH)₂ / 100 g Zement. Die puzzolanische Reaktion der Flugasche verringert sich demnach durch die Zugabe von 10 M.-% Mikrosilika um das ca. 6 fache.

Zudem zeigte die Flugasche in Anwesenheit von 10 M.-% Mikrosilika (Bindmittelzusammensetzung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS) keine späte puzzolanische Reaktion wie sie ohne Mikrosilika (Bindmittelzusammensetzung 80 Z1 / 20 FA) am Ende der Versuchsdauer (1Jahr) noch beobachtet wurde. Bei gleichzeitiger Verwendung von Flugasche und Mikrosilika war die Umsetzung von Ca(OH)₂ nach ca. 90 Tagen praktisch abgeschlossen.

Bestimmender Parameter für die puzzolanische Reaktion der Flugasche ist der unterschiedliche pH-Wert der Porenlösung.

Die Untersuchung der Löslichkeit der Flugasche in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigte, daß die Löslichkeit der Flugasche stark vom pH-Wert der Porenlösung abhängt. Bis zu einem pH-Wert der Porenlösung von ca. 13,1 ist Flugasche nahezu unlöslich. Erst ab einem pH-Wert von ca. 13,3 steigt die Löslichkeit merklich an.

Bei der Untersuchung der Porenlösungen wurde für die Mischungen 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) und 80 Z1 / 20 FA nach einem Tag ein pH-Wert von ca. 13,4 ermittelt, der im weiteren Verlauf der Versuchsdauer der SIMS-Versuche (3 Monate) auf ca. 13,6 anstieg.

Für die Mischung 70 Z1 / 20 FA / 10 MS wurde nach einem Tag ein pH-Wert von ca. 13,2 und nach 3 Monaten ein pH-Wert von ca. 13,05 gemessen.

Ursache der stark verringerten puzzolanischen Reaktion der Flugasche bei gleichzeitiger Verwendung von 10 M.-% Mikrosilika ist damit ein pH-Wert, der im Mittel < 13,1 beträgt und damit nicht ausreicht, um die Flugasche merklich zu lösen. Gleichzeitig sind Mischungen mit Mikrosilika zu einem frühen Zeitpunkt schon sehr dicht, so daß Transportprozesse innerhalb der Matrix und damit auch die puzzolanische Reaktion behindert werden.

Die Untersuchung der Porenlösungen zeigte zwar, daß der Zusatz von Alkalien einen relativ geringen Einfluß auf den pH-Wert der Porenlösung besitzt (dies wird auch von MENG, WIENS & SCHIEßL (1998) nachgewiesen), doch scheint dieser Einfluß auszureichen, um den doch deutlichen Unterschied in der puzzolanischen Reaktion zu erklären, der sich aus den unterschiedlichen Na₂O-Äquivalenten der Zemente ergibt.

Es ist zu beachten, daß der maximale Abstand von ca. 53 µm (von der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix aus gesehen) bis zu dem die Matrix CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen ²⁹Si-Flugasche enthielt, an Probekörpern gemessen wurde, die mit einem NA-Zement (Na₂O-Äquivalent: 0,6) mit Bindemittelleim und nach nur drei Monaten Reaktionszeit ermittelt wurde. Bei der Verwendung eines Zements mit höherem Na₂O-Äquivalent, bei längerer Versuchsdauer und bei Probekörpern aus Mörtel oder Beton, die eine höhere Porosität gegenüber Probekörpern aus Bindemittelleim besitzen, ist mit Reaktionsprodukten aus der puzzolanischen Reaktion in Bereichen zu rechnen, die noch weiter von der Flugasche entfernt sind.

Die Kurvenverläufe der ermittelten Anreicherungsfaktoren entlang der Line-Scans sowie die Angaben, bis zu welchem Abstand (von der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Matrix aus gesehen) die Matrix CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion enthält, verfälschen die tatsächlich freigesetzten Mengen an ²⁹Si und damit die tatsächlichen Unterschiede der puzzolanischen Reaktion bei den unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen, da das Volumen der Matrix nicht berücksichtigt wurde.

Berechnet man den prozentualen Massenanteil der Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen ²⁹Si-Flugasche in der Matrix in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche der künstlichen ²⁹Si-Flugasche (V_{Kugel} = 4/3 Π r³) und multipliziert mit dem Volumen der Matrix bei dem jeweiligen Abstand, so ergibt sich ein Maß für die insgesamt in dem jeweiligen Volumen enthaltenen Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion. Dies wurde in Abb. 159 für einen Kugeldurchmesser einer Flugaschekugel von 10 µm und unter der Annahme berechnet, daß die Anreicherungsfaktoren bei einer Flugaschekugel dieses Durchmessers dieselben wären.



Abb. 159: Die Menge an freigesetztem ²⁹Si in Abhängigkeit vom Abstand ²⁹Si-Glas bei der Bindemittelzusammensetztung 100 Z1 (Na₂O-Äq. 0,3) berechnet für eine Flugaschekugel mit 10 μm Durchmesser.

Unter der getroffenen Annahme zeigt sich qualitativ, daß die Matrix bei einer natürlichen Flugaschekugel in größerer Entfernung zur Flugascheoberfläche insgesamt große Mengen an Reaktionsprodukten aus der Flugasche enthält. Die Matrix in direkter Nähe zur Flugaschekugel hat trotz der hohen Anreicherungsfaktoren einen nur geringen Anteil an der Gesamtmenge der Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion.

Bei der Verwendung natürlicher Flugasche überschneiden sich diese Volumina der einzelnen Flugaschekugeln vielfach, so daß die Matrix bei der Verwendung natürlicher Flugasche insgesamt in hohem Maße Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion enthalten muß.

Flugasche wirkt auch als Kristallisationskeim.

Die Untersuchung der Mikrostruktur mit Hilfe der Mikroskopie zeigt, daß CSH-Phasen nicht nur aus der Porenlösung ausfallen, sondern auch direkt auf der Oberfläche von Ca(OH)₂-Kristallen entstehen.

Bei Portlandzement ohne Zusatz von Flugasche kristallisiert $Ca(OH)_2$ nach ca. 20 Stunden in großen Kristallen in den Bereichen aus, die zuvor von der Porenlösung eingenommen wurden, da bei pH-Werten > 12,6 das Löslichkeitsprodukt von $Ca(OH)_2$ überschritten wird.

Bei der Verwendung von Flugasche kristallisiert das Ca(OH)₂ durch die Wirkung der Flugasche als Kristallisationskeim gegenüber Portlandzement in feineren gleichmäßiger in der Matrix verteilten Kristallen. Dadurch wird die Gesamtoberfläche der Ca(OH)₂-Kristalle vergrößert, so daß sich in erhöhtem Maße CSH-Phasen aus dem Silizium des Zements oder der Flugasche bilden können. Die puzzolanische Reaktion der Flugasche wird demnach auch durch die wesentlich größeren Oberflächen der Ca(OH)₂-Kristalle bestimmt.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Wirkung der Flugasche als Kristallisationskeim auch bei Flugasche-/Mikrosilikamischungen eine wichtige Rolle spielt, obwohl die Flugasche nur noch in geringem Maße puzzolanisch reagiert. Bei gemeinsamer Verwendung von Flugasche und Mikrosilika wurden das Mikrorißgefüge in der Matrix und die Schwindsäume um die Klinker, die sich bei den Mischungen mit Mikrosilika ohne Flugasche ausbildeten, in deutlich geringerem Maße beobachtet (Untersuchungszeitpunkt: nach ca. 70 Tagen).

Eine mögliche Erklärung für die Schwindsaum- und Mikroriß- vermindernde Wirkung der Flugasche ist, daß die Flugasche als Kristallisationskeim für die CSH-Phasen aus der Reaktion der Mikrosilika wirkt, so daß kleinere Bereiche aus zusammenhängenden CSH-Phasen entstehen. LILKOV, DIMITROVA & PETROV (1997) bzw. LILKOV, DIMITROVA & GAIDARDZHIEV (1999) fanden in ihren Untersuchungen, daß Mikrosilika sich bevorzugt an die Oberflächen der Flugaschekugeln bindet. Für Zementklinker wurde dies von den Autoren nicht beobachtet. Damit wird die Mikrosilika bei gleichzeitiger Anwesenheit von Flugasche homogener in der Matrix verteilt und die ohne Flugasche häufig vorkommende Clusterbildung der Mikrosilika minimiert.

Weiterhin wurde beobachtet, daß die sich bei den Mischungen mit Mikrosilika und Flugasche trotzdem ausbildenden feineren Risse zumeist nur bis zur Oberfläche einer Flugaschekugel liefen und dort gestoppt wurden, wenn durch geeignete Zugabemengen der Zusatzstoffe ein fester Haftverbund der Flugasche mit der Matrix erreicht wurde.

Ein weiterer Grund für die Schwindsaum- und Mikroriß- vermindernde Wirkung der Flugasche könnte die geringfügige puzzolanische Reaktion der Flugasche sein, die auch mit 10 M.-% Mikrosilika beobachtet wurde. Die sich bildenden CSH-Phasen könnten zu einer "Ausheilung" der früh entstehenden Risse führen bzw. das freigesetzte Aluminium der Flugasche die Alkali-Silikat-Gele bzw. CSH-Phasen aus der Reaktion der Mikrosilika soweit verändern, daß die Neigung zum Schwinden verringert wird.

JUSTNES et al. (1998) weisen in ihren Untersuchungen nach, daß das Schwinden bei Mischungen mit Mikrosilika hauptsächlich durch den pH-Wert bestimmt wird und um so geringer wird, um so geringer der pH-Wert der Lösung ist. Flugasche verringert in Anwesenheit von Mikrosilika den pH-Wert jedoch nur geringfügig und hauptsächlich aufgrund des Verdünnungseffekts, wie in den Untersuchungen dieser Arbeit gezeigt wurde. Zudem wurde in den mikroskopischen Untersuchungen ein Anstieg der Größe und Ausbildung des Mikrorißgefüges und der Schwindsäume um unhydratisierte Klinker bei höheren Alkaligehalten (pH-Werten) beobachtet. Weitere Forschung in diesem Bereich ist zur genauen Klärung der Ursache nötig.

Diskussion der Theorien zum Wirkungsmechanismus der Flugasche

Keines der Modelle, die die puzzolanische Reaktion beschreiben (FRAAY 1990), (OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO 1980) bzw. (UCHIKAWA & UCHIDA 1980) berücksichtigen die Wirkung der Flugasche bzw. der Reaktionssäume aus CSH-Phasen um die Flugasche als Kristallisationskeim für die nach ca. 10 bis 24 Stunden massiv ausfallenden Ca(OH)₂-Kristalle und damit die Bedeutung der stark erhöhten Oberflächen der entstehenden Ca(OH)₂-Kristalle für die fortschreitende späte puzzolanische Reaktion der Flugasche.

Das Ergebnis, daß Flugasche durch ihre Wirkung als Kristallisationskeim zu feineren Ca(OH)₂-Kristallen und damit wesentlich größeren Oberflächen führt, entspricht der Theorie nach BLASCHKE (1985). BLASCHKE (1985) erklärt die strukturverändernde und damit dichtheits- und festigkeitsbildende Wirkung der Flugasche, indem er nicht nur die CSH-Phasen betrachtet, die sich aus gelöstem CaO und gelöstem SiO₂ zumeist in direkter Nähe der FA bilden, sondern den Einfluß der CSH-Phasen betont, die sich epitaktisch auf den Ca(OH)₂-Kristallen in tieferen Bereichen der Matrix bilden. Es erscheint schlüssig, daß neben der Feinheit der Flugasche auch die Feinheit des Reaktionspartners Ca(OH)₂, der nach einem Tag zum größten Teil kristallin vorliegt, entscheidend für die Umsetzung in CSH-Phasen ist.

Im Gegensatz zur Theorie von BLASCHKE (1985) stammt das Silizium für die auf den Ca(OH)₂ aufwachsenden CSH-Phasen jedoch nicht hauptsächlich aus dem Zement sondern hauptsächlich aus der Flugasche. Nach TAYLOR (1997) liegt die Konzentration an freiem SiO₂ in der Porenlösung bei Portlandzement als Bindemittel bei ca. 0.03 bis 0,05 mmol / I Porenlösung. Bedenkt man, daß bei der vollständigen Hydratation von Zement ca. 25 M.-% Ca(OH)₂ entstehen, so ist eine merkliche Umsetzung dieser Mengen an Ca(OH)₂ durch die äußerst geringe Menge an gelöstem SiO₂ alleine durch die Zementhydratation ausgeschlossen. Vor allem wird eine Steigerung der Dichtheit der Matrix und der Festigkeit durch Flugasche auch noch in hohem Alter der Proben gemessen (> 1 Jahr). Nach einem Jahr ist jedoch die Zementhydratation rahezu abgeschlossen, so daß kein weiteres SiO₂ mehr durch die Zementhydratation freigesetzt wird.

Hauptargument der Theorien der Kristallkeimbildung von BLASCHKE (1985) und RU-DERT (1996) bzw. RUDERT, STRUNGE & WIHLER (1994), die die puzzolanische Reaktion ausschließen, sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von bis zu 30 Jahre altem Flugaschebeton. Viele der Aufnahmen zeigen völlig unbeeinflußt erscheinende Flugaschekugeln, auf deren nach wie vor glatten runden Oberfläche weder Ätzreliefe noch aufgewachsene Reaktionsprodukte zu erkennen sind. Chemische Reaktionen scheinen nicht stattgefunden zu haben. In gleicher Weise wird die Beobachtung interpretiert, daß im Elektronenmikroskop bei der Untersuchung der Oberfläche eines Sprödbruchs einer Probe fast nie ein Bruch durch eine Flugaschekugel vorzufinden ist. Es sind entweder ganze Flugaschekugeln zu beobachten, die wie Kuppeln aus der Bindemittelmatrix herausragen oder Abdrücke von Flugaschekugeln, die beim Bruch herausgefallen sind oder sich in der zweiten Bruchhälfte befinden. Es scheint demnach keinen festen Verbund zwischen Flugaschekugel und Matrix durch entstehende Reaktionsprodukte der Flugasche zu geben.

Dabei wird vorausgesetzt, daß Reaktionsprodukte aus Bestandteilen des Flugascheglas und Calciumhydroxid zu einem direkten Haftverbund zwischen Matrix und Flugasche führen.

Die REM-Untersuchungen der Bruchproben dieser Arbeit zeigen jedoch, daß gerade der Haftverbund zwischen dem beobachteten Duplexfilm und den Flugaschekugeln gering ist, so daß er bei einem Bruch der Probe zerstört wird und die Oberflächen der Flugaschekugeln freigelegt werden. Die Bildung von Reaktionsprodukten durch eine puzzolanische Reaktion der Flugasche führt demnach nicht zu einem festen Haftverbund zwischen Flugascheoberfläche und den sich bildenden CSH-Phasen, sondern umgekehrt zu einem geringen Haftverbund. Auch OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) geben an, daß der Haftverbund zwischen CSH-Säumen und Puzzolanen generell gering und abhängig vom Alkaligehalt der Puzzolane ist. Mit steigendem Alkaligehalt der Puzzolane wird der Haftverbund nach OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) geringer.

Zudem sind die chemischen Reaktionen bei mineralischen Baustoffen fast ausschließlich Reaktionen, die über die Lösung stattfinden. Als Beispiel sei der Löseprozeß und Kristallisationsprozeß bei der Hydratation von Zement genannt. Die Hydratationsprodukte entstehen zu Beginn der Reaktion nicht direkt auf der Klinkerkornoberfläche. Vielmehr befindet sich eine hochkonzentrierte Lösung zwischen den Klinkerkörnern und der sich bildenden Hülle aus Reaktionsprodukten. Diese Hülle wird im englischen: "Hadley-grain" genannt.



971270 20.0k V X4.00K 4.50 بر Abb. 160: Hadley-Grain um Klinkerkorn.

Die Flugasche könnte von daher ebenfalls durch einen dünnen Flüssigkeitsfilm von den sich bildenden Reaktionsprodukten getrennt sein, die entweder erst in einem bestimmten Abstand von der Flugaschekugel ausfallen oder nachträglich durch den Volumenverlust der Flugasche durch eine langsam fortschreitende Anlösung des Flugascheglas von der Oberfläche getrennt werden. Dies wurde auch OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) bzw. UCHIKAWA & UCHIDA (1980) beobachtet.

Mikrosilika verhindert die Ausbildung eines Duplex-Films um die Flugasche in gleicher Weise wie die Ausbildung der Kontaktzone um Zuschlagkörner, so daß es zu einem festen Haftverbund der Flugasche zur Matrix kommt. Unterstützt wird diese Beobachtung durch die Untersuchungen von LILKOV, DIMITROVA & PETROV (1997) bzw. LILKOV, DI-MITROVA & GAIDARDZHIEV (1999), die wie erläutert nachweisen, daß sich Mikrosilika bevorzugt an die Oberflächen der Flugaschekugeln bindet, so daß kleinere Flugaschekugeln teilweise komplett von Mikrosilikapartikeln umgeben sind.

Auch die mikroskopische Beurteilung des Reaktionsgrades der Flugasche über die Oberflächenstruktur erscheint aufgrund der REM-Untersuchungen von Flugasche, die einen Monat in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung (pH 12,6) bzw. KOH-Lösung (13,5) gelagert wurde, fraglich. Sowohl bei der Lagerung in Ca(OH)₂ als auch in der Mischlauge konnten unbeeinflußte und angegriffene FA-Kugeln beobachtet werden, obwohl die Löslichkeit der Flugaschen beim pH-Wert der Mischlauge um Größenordnungen höher ist als bei dem pH-Wert der gesättigten Ca(OH)₂-Lösung.

Wie auf Seite 142 erwähnt, konnte zudem keine Veränderung der Oberflächenstruktur des ²⁹Si-Glases bei der Untersuchung der Bruchproben erkannt werden, obwohl innerhalb der Untersuchung der polierten Dünnschnitte für drei der vier untersuchten Proben eindeutig eine puzzolanische Reaktion nachgewiesen werden konnte. Eine Beurteilung des Angriffsgrades von Flugasche mit Hilfe der Mikroskopie erscheint damit fraglich und kann höchstens qualitativ und in positiver Hinsicht durch die Beobachtung von unlöslichen kristallinen Bereichen wie z.B. Mullit erfolgen, die durch eventuelle Löseprozesse freigelegt werden.

Die Beobachtung, daß nach bis zu 30 Jahren Flugaschekugeln hauptsächlich unangegriffen in der Matrix vorliegen, kann zudem aus der Inhomogenität der Flugasche resultieren. Die Flugaschekugeln, die gelöst werden, können mikroskopisch nicht mehr beobachtet werden. Dementsprechend wird von REGOURD (1987) festgestellt, daß Flugaschekugeln sehr wohl auf ihrer Oberfläche angelöst werden und kristalline unlösliche Phasen wie z.B. Mullite, Quartz und Magnetit beobachtet werden können, wenn sich das Glas löst.

Als weiteres Argument für die Kristallisationskeimtheorie werden Untersuchungen des Aluminium-Gehalts der die Flugasche umgebenden CSH-Phasen mit Hilfe der EDX aufgeführt. Diese zeigen zumeist einen der umliegenden Matrix entsprechenden Al-Gehalt auf. Da Aluminium in gleicher Weise mit dem Flugascheglas gelöst wird wie das Silizium, wird angenommen, daß die Aluminiumkonzentration der die Flugasche umgebenden CSH-Phasen bei einer puzzolanischen Reaktion gegenüber dem Al-Gehalt der CSH-Phasen der Matrix stark erhöht sein müßte. Denn während deutsche Steinkohlenflugasche einen Aluminiumoxidanteil (Al₂O₃)-Anteil von ca. 30 M.-% besitzt, hat Portlandzementklinker lediglich einen Anteil von 3 bis 8 M.-% Al₂O₃.

Auch bei den Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit wurde jedoch kein eindeutig erhöhtes AI / Si-Verhältnis außerhalb des Unschärfebereichs der SIMS gefunden, obwohl für drei der vier untersuchten Bindemittelzusammensetzungen eine eindeutige puzzolanische Reaktion mit Hilfe des ²⁹Si nachgewiesen wurde.

Dieses Ergebnis kann unterschiedlich interpretiert werden: Das Aluminium könnte vollständig direkt in der Nähe der Flugascheoberfläche und damit im Bereich der Unschärfe der SIMS zu Reaktionsprodukten reagieren, so daß außerhalb des Unschärfebereichs kein Abfall der Intensität mehr gemessen werden konnte. In diesem Fall müßte der Duplex-Film jedoch in hohem Maße aus Calcium-Aluminat-Hydraten bestehen. Die EDX-Analyse des Duplex-Film zeigte jedoch, daß dieser fast ausschließlich aus Calcium-Silikat-Hydrat besteht.

Die zweite wahrscheinlichere Annahme ist, daß die hohen Mengen an gelöstem Aluminium umgekehrt sehr tief in die Matrix vordringen ohne sofort Reaktionsprodukte zu bilden. Damit würde es zu einer hohen Al-Anreicherung bis in weite Bereiche der Matrix kommen, so daß kein entscheidender Abfall der Intensität außerhalb des Unschärfebereichs der SIMS gemessen werden konnte. Diese Annahme wird durch die Untersuchungen zur Löslichkeit des Flugascheglas unterstützt. Es wurde nachgewiesen, daß in Abhängigkeit von der Lauge und dem pH-Wert bis zu zweimal mehr Aluminium im Verhältnis zum Silizium aus der Flugasche gelöst wird, als es dem natürlichen AI / Si-Verhältnis des Flugascheglas entspricht.

Unterstützt wird diese Annahme auch durch Untersuchungen von GOTO, AKAZAWA & DAIMON (1992). GOTO, AKAZAWA & DAIMON (1992) weisen nach, daß die Löslichkeit von Silicat-Aluminat-Gelen sehr stark vom pH-Wert der Porenlösung und vom Si / Al-Verhältnis abhängt. Für pH-Werte > 13 (NaOH) finden GOTO, AKAZAWA & DAIMON (1992) eine stark erhöhte Löslichkeit des Aluminiums aus den Gelen. Für die Löslichkeit von Al₂O₃ in Abhängigkeit vom Si / Al-Verhältnis finden GOTO, AKAZAWA & DAIMON (1992) eine stark erhöhte Löslichkeit, wenn das Verhältnis Al / (Si+Al) < 0,7 ist.

Für die drei untersuchten Flugaschen wurde in dieser Arbeit ein gelöstes Si / Al-Verhältnis von 0,5 bis 1 gefunden. Unter der Annahme, daß die aus der Flugasche zuerst gebildeten Gele dasselbe Si / Al-Verhältnis besitzen, errechnet sich ein Al / (Si+Al)-Verhältnis der Gele aus der Flugasche von 0,5 bis 0,7. Nimmt man an, daß die Gele ein Al / (Si+Al)-Verhältnis besitzen, das der natürlichen Zusammensetzung der untersuchten Flugaschen entspricht, so ergibt sich ein Al / (Si+Al)-Verhältnis von 0,35. Selbst unter der Annahme, daß sich tatsächlich Silicat-Aluminat-Gele aus der puzzolanischen Reaktion der Flugasche bilden und gelöstes Aluminium nicht direkt in tiefere Bereiche Matrix vordringt, müssen diese demnach ein Al / (Si+Al)-Verhältnis < 0,7 und damit eine hohe Löslichkeit für Aluminium besitzen.

Die Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit sowie die Untersuchungen von GOTO, AKAZAWA & DAIMON (1992) zeigen, daß das Aluminium sich nicht zwangsweise wie das Silizium bevorzugt in der Nähe der Flugasche anreichern muß. Aus den Vorgängen der Bildung von Silikathydratphasen kann nicht direkt auf die Vorgänge bei der Bildung der Aluminathydratphasen geschlossen werden.

Von den Gegnern der puzzolanischen Reaktion wird weiterhin angeführt, daß durch Quarzmehl ebenfalls eine geringe Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts sowie eine Steigerung der Festigkeit gemessen wird. Angeführt werden dabei die Untersuchungen von HOLZAPFEL (1981), der eine bimodale Korngrößenverteilung nachweist, bei der Flugasche zwei Maxima in der Kornverteilung bei ca. 1 µm und bei ca. 0,3 µm besitzt, die für Quarzmehl nicht gemessen wird. Nach der Theorie der Kristallkeimbildung ist die stärkere Abnahme im Ca(OH)₂-Gehalt damit zum Teil eine Folge der größeren spezifischen Oberfläche der Flugasche, die überproportional von den feinsten Korngrößen bestimmt wird.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen jedoch, daß Quarzmehl bei pH-Werten < ca. 13,3 eine ähnliche bzw. sogar höhere Löslichkeit besitzt, so daß umgekehrt der Beitrag des Quarzmehls gerade zu Beginn der Hydratation eine Folge der "puzzolanischen Reaktion" des Quarzmehls sein könnte. RUDERT (1996) erklärt die verstärkte Umsetzung des Ca(OH)₂ bei Verwendung von Flugasche damit, daß die aus einer gesättigten Calciumhydroxidlösung gefällten frühen Calcium-Silikat-Hydrate ein höheres Ca / Si-Verhältnis aufweisen, als die später gebildeten. Je größer die Anzahl der Kristallisationskeime z.B. durch Flugasche, desto größer die Anzahl der früh gebildeten Calcium-Silikat-Hydrate, desto stärker die Abnahme an Ca(OH)₂. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch einen hohen Siliziumgehalt aus der Flugasche der gerade zu Beginn gebildeten CSH-Phasen (des Duplex-Films) bei der Verwendung von Flugasche. Die Untersuchungen von HÄRDTL (1995) zeigen ebenfalls ein erhöhtes Si / Ca-Verhältnis der CSH-Phasen bei der Verwendung von Flugasche. Auch OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) weisen in ihren Untersuchungen (Untersuchungszeitraum 1 bis 3 Tage) nach, daß das Si / Ca-Verhältnis um so höher ist, je näher man sich der Oberfläche von Puzzolanen nähert. GLASSER, LUKE & ANGUS (1988) sprechen ebenfalls von einer Erhöhung des Ca / Si durch die Zugabe von Puzzolanen.

Obwohl der Wirkungsmechanismus der puzzolanischen Reaktion durch die Untersuchungen dieser Arbeit eindeutig bewiesen wurde, liegt die herausragende Bedeutung der Modelle von BLASCHKE (1985) und RUDERT (1996) darin, daß sie als einzige die Bedeutung der Mikrostruktur der Matrix, also die kristallkeimbildenden Wirkung der Flugasche, in ihre Überlegungen (zur Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts bei der Verwendung von Flugasche) mit einbeziehen.

Der Begriff "puzzolanische Reaktion" der Flugasche

Der Begriff "puzzolanische Reaktion" trifft in seiner ursprünglichen Bedeutung auf den Reaktionsmechanismus der Flugasche nicht exakt zu. Während Mikrosilika bei dem pH-Wert einer gesättigten Calciumhydroxidlösung (ca. 12,6) mit Calciumhydroxid zu CSH-Phasen reagiert, reagiert Flugasche unter denselben Bedingungen nahezu nicht. Erst bei pH-Werten > 13,3, die jedoch nicht durch Calciumhydroxid erreicht werden können, sondern nur durch Alkalien (NaOH, KOH), wird Flugasche merklich gelöst und reagiert mit Calciumhydroxid. Im Sinne der Definition des Begriffs "Puzzolan" ist Flugasche demnach kein "echter" puzzolanischer Zusatzstoff.

Ich schlage vor, den Begriff "puzzolanische Reaktion" durch den Begriff "Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion" bei der Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff zu ergänzen.

Der Begriff "Wirkungsweise" der Flugasche

Desweiteren schlage ich vor, bei dem Begriff "Wirkungsweise" der Flugasche als Betonzusatzstoff zwischen dem Einfluß der Zusatzstoffe auf die mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim und den Wirkungsmechanismen der Zusatzstoffe zu unterscheiden, der diesen Einflüssen zugrunde liegt. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß der Wirkungsmechanismus der Flugasche, der für die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen verantwortlich ist, gleichzeitig in der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion und in der Feinstverteilung der Ca(OH)₂ Kristalle in der Anfangsphase der Hydratation liegt. Die rheologische Wirkung sowie der Zwickelfüllereffekt der Zusatzstoffe sind rein physikalische Wirkungsmechanismen, die bei jedem Feinststoff beobachtet werden. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, die rein physikalischen Effekte der Flugasche zusammenzufassen und nicht wie üblich die Beeinflussung der Anfangshydratation und den Zwickelfüllereffekt unter dem Begriff des Füllereffekts. Abb. 161 zeigt den Vorschlag zur Unterteilung des Begriffs der "Wirkungsweise" der Flugasche:

| | Die Wirkungsweise der Flugasche | | | | |
|---|---|---|---|--|--|
| | Die Wirkungsmechanismen | | Der Einfluß auf Beton, Mörtel oder Bindemittelleim | | |
| • | Physikalisch Rheologischer Effekt Zwickelfüllereffekt | Chemisch / physikalisch Alkali-induzierte puzzo- lanische Reaktion Beeinflussung der Ma- trixstruktur in der An- fangsphase der Hydra- tation | rheologische Eigenschaften mechanische Eigenschaften chemische Parameter Porengefüge Mikrostruktur der Matrix | | |

Abb. 161: Die Wirkungsweise der Flugasche

7.2 Diskussion der Ergebnisse zum zeitlichen Ablauf des Wirkungsmechanismus der SFA

Der zeitliche Ablauf des Wirkungsmechanismus der Flugasche ohne Mikrosilika

Die SIMS Untersuchung der Bruchprobe der Bindemittelzusammensetzung 100 Z2 (Na₂O-Äq. 0,6) zeigte, daß die Reaktionsschicht (der Duplex-Film) zwischen ²⁹Si-Glas und Matrix ein Mischprodukt aus der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion der Flugasche und der Hydratation des Zements ist.

Innerhalb des nur 0,3 bis 1 µm dicken Duplex-Films nahm der Anteil der Reaktionsprodukte aus der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion in zunehmender Entfernung von der Flugascheoberfläche stark ab. Direkt an der Kontaktfläche ²⁹Si-Glas / Duplex-Film wurde ein Anreicherungsfaktor von ca. 14 bis 15 gemessen. Dies entspricht einem Anteil des Calcium-Silikat-Hydrats aus der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion von ca. 60 bis 65 M.-%. An der Kontaktfläche Duplex-Film / Matrix wurde ein Anreicherungsfaktor von ca. 6 bis 8 gemessen. Dies entspricht einem Anteil des Calcium-Silikat-Hydrats aus der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion von ca. 24 bis 33 M.-%.

Direkt außerhalb des Bereichs der Unschärfe der SIMS wurde bei der Untersuchung des polierten Dünnschnitts ein Anreicherungsfaktor von ca. 3 gemessen (ca. 10 M.-% Reaktionsprodukte aus der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion), der bis ca. 53 µm gleichmäßig bis auf 1 abfiel (natürliche Isotopenzusammensetzung der CSH-Phasen aus der Hydratation des Zements).

Daraus läßt sich eine Theorie zum zeitlichen Ablauf des Reaktionsmechanismus der Flugasche herleiten. Im folgenden werden die einzelnen Phasen des Wirkungsmechanismus der Flugasche (bezogen auf den Zeitpunkt der Wasserzugabe) im Zusammenhang mit den Vorgängen der Zementhydratation erläutert. Die Zeitangaben sind lediglich als Anhaltspunkte zu betrachten, da der zeitliche Ablauf sich z.B. in Abhängigkeit vom Alkaligehalt des Zements verschieben kann.

| Phase 1: | Zeit | 0 bis 10 Stunden | |
|-------------|---|---|--|
| Porenlösung | | pH 12,6 (gesättigte Ca(OH)₂-Lösung) (OH⁻-Konzentration ca. 40 mmol / I) Hohe Ca²⁺-Konzentration | |
| | Wirkungsmecha- nismus der Flug- asche | Nahezu keine Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion | |

Kommen Portlandzement- / Flugaschemischungen mit dem Zugabewasser in Kontakt, so beginnen die Klinkerphasen zu hydratisieren und der Gips fängt an sich zu lösen. Während der ersten 10 min bilden sich die ersten Reaktionsprodukte. Durch die Hydratation des C₃A und C₄AF bildet sich ein amorphes aluminatreiches Gel auf der Oberfläche der Klinker. Gelöstes Aluminat reagiert zudem mit dem gelöstem $SO_4^{2^-}$ aus dem Gips zu AFt-Nadeln (Ettringit) auf der Oberfläche oder in der Nähe der Klinker (Abb. 162, Seite 153). Aufgrund der hohen Ca²⁺-Konzentration der Porenlösung (Phase 1, Abb. 163, Seite 153) fallen die Reaktionsprodukte fast ausschließlich auf bzw. in direkter Nähe zu den Klinkerkörnern aus



Abb. 162: Die Hydratation nach ca. 10 min. Aus (TAYLOR 1997) nach (SCRIVENER 1984)

Die Reaktion der C₃A und C₄AF-Phasen, bei der Wärme frei wird, kann calorimetrisch in den ersten Minuten gemessen werden (1 in Abb. 164, Seite 154).

Durch die Hydratation des C₃S wird Ca(OH)₂ gebildet und geht in Lösung. Wenige Minuten nach Beginn der Zementhydratation wird der pH-Wert einer gesättigten Ca(OH)₂-Lösung von ca. 12,6 erreicht (\approx ca. 40 mmol OH⁻/I Porenlösung) und die Porenlösung enthält durch den Gips große Mengen Ca²⁺ und SO₄²⁻ (Phase 1, Abb. 163).



Abb. 163: Die Zusammensetzung der Porenlösung von Portlandzementleim (w/z=0,5) innerhalb der ersten 20 h. Nach (LAWRENCE 1966)

Die weitere Hydratation wird durch das Aluminatgel stark verlangsamt. Nach ca. einer Stunde startet die Hydratation langsam wieder, was sich in einem Ansteigen der Hydratationswärme bemerkbar macht (Phase 1, Abb. 164, Seite 154).



Abb. 164: Wärmeentwicklung bei der Hydratation des Zements. Nach (PRATT & GHOSE 1983)

Bis zu einem Zeitpunkt von ca. 10 bis 12 Stunden nach der Zugabe des Wassers steigt die Hydratation und damit die Wärmeentwicklung langsam wieder an. Der Anstieg in der Wärmeentwicklung wird hauptsächlich durch die Hydratation von C₃S verursacht. C₃S reagiert unter Bildung von Ca(OH)₂ und CSH-Phasen. Die CSH-Phasen kristallisieren aufgrund der hohen Ca²⁺-Konzentration der Porenlösung hauptsächlich in unmittelbarer Nähe der Klinkerkörner an den vorhandenen AFt-Kristallen, wobei sich eine Hülle aus CSH-Phasen (outer CSH) um die Klinkerkörner bildet. Zwischen dieser Hülle und der Oberfläche der Klinkerkörner verbleibt ein Spalt aus hochkonzentrierter Porenlösung.



Abb. 165: Die Hydratation nach ca. 10 h. Aus (TAYLOR 1997) nach (SCRIVENER 1984)

Innerhalb des Zeitraums zwischen 0 bis 10 h, in dem die Porenlösung einen pH-Wert von ca. 12,6 besitzt (Phase 1, Abb. 163, Seite 153), reagiert die Flugasche nahezu nicht, da der pH-Wert der Porenlösung nicht ausreicht, das Flugascheglas nennenswert zu lösen. Die dennoch gelösten äußerst geringen Mengen an Bestandteilen der Flugasche müssen aufgrund der hohen Ca²⁺-Konzentration der Porenlösung direkt auf der Oberfläche als CSH-Phasen ausfallen und könnten evtl. einen ersten hauchdünnen Duplex-Film bilden.

| Phase 2: | Zeit | • 10 bis ca. 18 Stunden | |
|----------|--|---|--|
| | Porenlösung | pH steigt auf ca. 13 (OH⁻-Konzentration ca. 100 mmol / I) Ca(OH)₂ beginnt auszufallen (Überschreitung des Löslichkeitsprodukts) Ca²⁺-Konzentration sinkt in gleichem Maße CSH aus der Zementhydratation beginnt auszufallen | |
| | Wirkungsmechanis- mus der Flugasche | • Ausbildung des Duplex-Films (0,5 bis 1 µ mit einem hohen Anteil an CSH-Phasen aus frühen Alkali-induzierten puzzolanischen Rea on der Flugasche (ca. 65 bis 35 M%) | |

Nach ca. 12 h erreicht die Hydratation des C₃S und damit auch die Wärmeentwicklung ihr Maximum (2 in Abb. 164, Seite 154). Durch die Hydratation werden kontinuierlich Alkalien (NaOH, KOH) freigesetzt, deren Konzentration in der Porenlösung langsam ansteigt (Phase 2, Abb. 163, Seite 153, dort angegeben als Na₂O und K₂O). Durch die Freisetzung der Alkalien gelangen OH⁻-Ionen in die Porenlösung. Nach ca. 10-12 h wird der pH-Wert der Porenlösung von 12,6 und damit das Löslichkeitsprodukt von Ca(OH)₂ in der Lösung überschritten, wodurch Ca(OH)₂ beginnt, in größeren Mengen auszufallen. Die OH⁻-Konzentration der Porenlösung steigt, während sich die Ca²⁺-Konzentration verringert. Da Ca(OH)₂ Kristallisationskeime zur Kristallisation benötigt, fallen die Ca(OH)₂-Kristalle zunächst überwiegend in der Nähe der Klinkerkörner aus, da sie die CSH-Phasen als Kristallisationskeime nutzen.

Nach ca. 10 bis 12 h startet gleichzeitig die sekundäre Hydratation der C₃A-Phase, wodurch auf den Oberflächen der Klinkerkörner große lange AFt-Nadeln entstehen (Abb. 166).



Abb. 166: Die Hydratation nach ca. 18 h. Aus (TAYLOR 1997) nach (SCRIVENER 1984)

Durch die Bildung der AFt-Phasen sinkt der SO₄²⁻-Gehalt in der Porenlösung ((Phase 2, Abb. 163, Seite 153). Die sekundäre Hydratation der C₃A-Phase erreicht ihr Maximum

nach ca. 18 h, was in der Calorimetrie als kleines Maximum in der Wärmeentwicklung gemessen wird (3 in Abb. 164, Seite 154). Dieses Maximum wird oft fälschlich der Umwandlung von AFt in AFm Phasen zugeordnet. PRATT & GHOSE (1983) zeigen jedoch, daß dies nicht korrekt ist.

Innerhalb des Zeitraums von 10 bis 20 h entsteht der ca. 0,3 bis 1 µm dicke dichte und kompakte Reaktionssaum aus CSH-Phasen (Duplex-Film) um die Flugasche:

Nach ca. 10 h fängt der pH-Wert an zu steigen, so daß das Flugascheglas zunehmend angegriffen wird und SiO₂ und Al₂O₃ aus der Flugasche in Lösung gelangen. Der Ca²⁺-Gehalt der Porenlösung ist nach 10 bis 18 h noch so hoch, daß das freigesetzte SiO₂ der Flugasche direkt auf der Flugascheoberfläche oder in direkter Nähe der Flugascheoberfläche zu Calcium-Silikat-Hydrat reagiert. (Wie erläutert bildet das Aluminium evtl. mobilere Verbindungen, die nicht in direkter Nähe umgewandelt werden.)

Durch die noch hohen Calcium- und Sulfationen- Konzentrationen der Porenlösung (Phase 2, Abb. 163, Seite 153) und das freigesetzte Aluminium können sich auch auf der Flugascheoberfläche Aft-Phasen bilden. Die entstehende sehr dichte und kompakte CSH-Schicht schließt die auf der Oberfläche sitzenden AFt-Phasen bzw. die von benachbarten Klinkerkörnern auf die Flugascheoberfläche stoßenden Aft-Nadeln ein.

Die Reaktionsschicht behindert mit zunehmender Dicke die Diffusion der Flugaschebestandteile, so daß die Reaktionsschicht nach außen in zunehmendem Maße CSH aus der Zementhydratation enthält sowie Ca(OH)₂-Kristallplättchen, die bei steigendem pH-Wert in steigendem Maße auf der Oberfläche der Flugasche ausfallen. Diese Ca(OH)₂-Plättchen werden durch die hohe Si-Konzentration in der Nähe der Flugasche jedoch schnell in CSH-Phasen ungewandelt. Die ²⁹Si-SIMS-Untersuchung des Duplex-Films zeigte dementsprechend eine Abnahme der CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen Flugasche von ca. 60 bis 65 M.-% direkt an der Kontaktzone zur Flugasche bis ca. 24 bis 33 M.-% an der Kontaktfläche des Duplex-Films zur Matrix.

Die Möglichkeit einer frühen Reaktion von Flugasche mit Laugen bei pH-Werten < 13 wird auch von NÄGELE & GERHARD (1984) aus ihren Untersuchungen gefolgert. Von NÄGELE & GERHARD (1984) werden die Konzentrationsänderungen der Elemente K, Al, Fe, Si, Ti und Ba mit dem Abstand von der Oberfläche der Flugasche im Bereich von 100 nm nach 10 minütiger Reaktionszeit in 10^{-2} n Ca(OH)₂-Lösung bestimmt. Für Silizium wird nach 10 minütiger Reaktionszeit keine Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche gemessen. Für die Calcium-Konzentration wird eine kontinuierlich Abnahme nach außen hin gemessen. Aus den Tiefenprofilen folgern NÄGELE & GERHARD (1984), daß Flugasche schon nach 10 Minuten Reaktionszeit mit der Lauge reagiert, wobei die Reaktion ca. 5 bis 7 nm in die Partikel fortgeschritten ist.

| Phase 3: | Zeit | • 18 bis ca. 24 Stunden |
|----------|--|---|
| | Porenlösung | pH steigt auf ca. 13,4 (OH⁻-Konzentration ca. 250 mmol / I) Ca(OH)₂ fällt massiv aus (Überschreitung des Löslichkeitsprodukts) CSH aus der Zementhydratation fällt massiv aus Niedrige Ca²⁺-Konzentration |
| | Wirkungsmechanis- mus der Flugasche | Der epitaktisch auf dem Duplex-Film auf- wachsende CSH-Saum (5 bis 15 μm) beginnt sich auszubilden, mit einem hohen Anteil an CSH-Phasen aus der Zementhydratation. Wirkung der CSH-Säume um die Flugaschen als Kristallisationskeim für Ca(OH)₂. Es entstehen kleinere und homogener in der Ma- trix verteilte Ca(OH)₂-Kristalle mit einer insgesamt wesentlich erhöhten Oberfläche. Die Folge ist ein erhöhtes Gesamtporenvolumen der Matrix |

Bei weiterer Hydratation fallen auf allen Oberflächen, die einen Kristallisationskeim darstellen, massiv Ca(OH)₂-Kristalle sowie CSH-Phasen aus der Zementhydratation aus. Dementsprechend wachsen auf dem kompakten Duplex-Film epitaktisch CSH-Phasen sowie in geringerem Maße (siehe folgende Erläuterung) Ca(OH)₂-Kristalle aus der Porenlösung aus.

Durch die fortschreitende Reaktion der C₃A Phase des Zements und die geringe Calciumund Sulfationen- Konzentration der Porenlösung (Phase 3, Abb. 163, Seite 153) werden die AFt-Phasen gleichzeitig langsam in AFm-Phasen umgewandelt, wodurch einige und besonders kleinere AFt-Nadeln unter Zurücklassung von Löchern bzw. Fehlstellen in dem kompakten Reaktionssaum verschwinden. Die Umwandlung von Aft-Nadeln auf den Oberflächen der Puzzolane bzw. auf dem Duplex-Film in dieser Phase der Reaktion wird auch von UCHIKAWA & UCHIDA (1980) beobachtet (siehe Abb. 23, Seite 30). Durch diese Löcher bzw. Fehlstellen im kompakten Reaktionssaum kann Porenlösung an die Flugasche und Bestandteile der Flugasche in die Porenlösung gelangen und die Alkaliinduzierte puzzolanische Reaktion fortschreiten. Das dadurch freigesetzte Aluminium der Flugasche verstärkt die Umsetzung der AFt-Phasen in AFm-Phasen, so daß sich der Prozeß selbst beschleunigt.

Das gelöste SiO₂ aus der Flugasche sorgt für eine hohe SiO₂ Konzentration in der Nähe der Flugascheoberfläche. Aus diesem Grund entstehen direkt auf dem Duplex-Film um die Flugaschekugeln in dieser Phase hauptsächlich CSH-Phasen und keine massiven Ca(OH)₂-Schichten wie auf der Oberfläche der inerten Zuschlagkörner (Kontaktzone). Die CSH-Phasen um die Flugaschekörner bilden jedoch einen Kristallisationskeim für Ca(OH)₂, so daß in direkter Nähe der Flugaschekörner ebenfalls massiv Ca(OH)₂-Kristalle ausfallen. (Manchmal werden die Flugaschekugeln dabei durch die schnell wachsenden Ca(OH)₂-Kristalle völlig eingeschlossen.)

Die bevorzugte Kristallisation der Ca(OH)₂-Kristalle in direkter Nähe der Flugasche vermindert die Anzahl der großen Ca(OH)₂-Kristalle, die ohne Flugasche mangels Kristallisationskeimen in dem mit Porenflüssigkeit gefüllten Porenraum zwischen den Klinkern kristallisieren würden. Es entstehen kleinere und homogener in der Matrix verteilte Ca(OH)₂-Kristalle mit einer insgesamt wesentlich erhöhten Oberfläche. Die Anwesenheit von Flugaschekugeln in der Nähe der Zuschlagkörner verringert auf gleiche Weise die Ausbildung des Ca(OH)₂-Saums (der Kontaktzone) um die Zuschläge

Da der Raum, den die Porenlösung einnimmt, nicht mehr in dem hohen Maße mit großen Ca(OH)₂-Kristallen ausgefüllt wird, besitzen Mischungen mit Flugasche ein größeres Gesamtporenvolumen gegenüber Mischungen mit Portlandzement ohne Flugasche.

| Phase 4: | Zeit | • > 24 Stunden |
|----------|--|---|
| | Porenlösung | pH steigt auf ca. 13,6 (OH⁻-Konzentration ca. 400 mmol / I) Niedrige Ca²⁺-Konzentration |
| | Wirkungsmechanis- mus der Flugasche | Späte puzzolanische Reaktion Weiteres Wachstum der CSH-Säume um die Flugaschekugeln durch die fortschreitende puzzolanischen Reaktion der Flugasche und die Hydratation des Zements: CSH-Säume um benachbarte Flugaschekugeln oder Klinker wachsen zusammen und schließen Porenräume ein. Eine Verringerung der mit Hilfe der Quecksil- berdruckporosimetrie zu messenden mittleren Porengröße ist die Folge (Flaschenhalseffekt) Ausbildung von CSH-Phasen aus der puzzo- lanischen Reaktion in tieferen Bereichen der Matrix. CSH-Phasen fallen aus der Porenlösung an vorhandenen CSH-Phasen aus oder bilden sich durch Umsetzung des Ca(OH)₂ der Ca(OH)₂- Kristalle auf deren Oberfläche. Die stark erhöhte Oberfläche der Ca(OH)₂-Kristalle und damit der frühe kristallisationskeimbildende Effekt der Flug- asche hat damit großen Anteil an der zu beo- bachtenden späten Abnahme des Ca(OH)₂- Gehalts. |

Die CSH-Säume um benachbarte Flugaschekugeln oder Klinker bzw. die Ca(OH)₂-Kristalle, die an benachbarten CSH-Säumen der Flugaschekugeln oder Klinker kristallisieren, wachsen langsam zusammen und schließen den mit Porenflüssigkeit gefüllten Raum zwischen den Partikeln ein. Aus diesem Grund wird bei der Untersuchung der Porengrößenverteilung mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie trotz erhöhter Gesamtporosität eine Verschiebung der Porengrößenverteilung hin zu kleineren Poren gemessen (Flaschenhalseffekt).

Die nun geringere Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung erlaubt dem SiO₂ aus der Flugasche bzw. aus den Klinkerkörnern auch in tiefere Bereiche der Matrix vorzudringen. Es bilden sich weitere CSH-Phasen aus dem SiO₂ und dem Ca²⁺ der Porenlösung oder wie im REM beobachtet auf der Oberfläche der Ca(OH)₂ Kristalle. Dabei werden die Ca(OH)₂-Kristalle, die durch die Kristallisationskeimwirkung des CSH-Saums um die Flugaschekugeln im Mittel wesentlich kleiner sind, teilweise vollständig in CSH-Phasen umgewandelt, so daß eine Pore zurückbleibt, die von CSH-Phasen umgeben ist. Auch dies führt zu der erhöhten Gesamtporosität der Matrix bei der Verwendung von Flugasche. Als Folge der langsam fortschreitenden puzzolanischen Reaktion (auch auf der großen Oberfläche der feineren Ca(OH)₂-Kristalle) kann eine langsame Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts der Matrix gemessen werden.

Diskussion der Theorien zum zeitlichen Ablauf der puzzolanischen Reaktion

Im Gegensatz zu den Modellen von OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) bzw. UCHIKAWA & UCHIDA (1980), FRAAY (1990) und RUDERT (1996) kommt es zu einer frühen puzzolanischen Reaktion der Flugasche, so daß der Duplex-Film zu einem großen Anteil aus Reaktionsprodukten aus der frühen puzzolanischen Reaktion der Flugasche stammt. Die Modelle beschreiben die Wirkung der Flugasche in der ersten Zeit der Hydratation hauptsächlich als Kristallisationskeim für CSH-Phasen und Ca(OH)₂ aus der Zementhydratation. Würde jedoch die Flugasche innerhalb des ersten Tages lediglich als Kristallisationskeim wirken, müßte sich auf der Oberfläche der Flugaschekugeln eine kompakte Schichte aus Ca(OH)₂ wie auf den Oberflächen der Zuschläge bilden.

Lediglich BLASCHKE (1985) beschreibt die Ausbildung des Duplex-Films als Reaktionsprodukt einer frühen puzzolanischen Reaktion. Im Gegensatz zum Modell von BLASCH-KE (1985) bzw. SCHOLZ & BLASCHKE (1994) besteht (unter den in dieser Arbeit gewählten Versuchsbedingungen) der Duplex-Film jedoch nicht aus einem Kalium-stabilisierten Aluminat-Silikat-Hydrat sondern aus einem Calcium-Silikat-Hydrat.

Neben dem Modell von OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO (1980) bzw. UCHIKAWA & UCHIDA (1980), die das Platzen der zuerst gebildeten Reaktionssäume durch osmotische Drücke für die fortschreitende puzzolanische Reaktion verantwortlich machen, wird ein weiterer Mechanismus vorgeschlagen. Nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell kann es zu einer weiteren puzzolanischen Reaktion kommen, indem AFt-Kristalle, die sich auch um die Flugasche bilden und durch den Duplex-Film eingeschlossen werden, bei der Umwandlung in Afm-Phasen unter Zurücklassung von Löchern und Fehlstellen im Duplex-Film einen Stoffaustausch von Porenlösung und Flugaschekugeloberfläche zulassen.

In manchen Literaturstellen (HÄRDTL 1995) wird angegeben, daß die puzzolanische Reaktion erst nach 7 bis 28 Tagen startet, da erst innerhalb dieses Zeitraums eine deutliche Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts und ein Unterschied im Ca(OH)₂-Gehalt gegenüber "inerten" Füllern wie z.B. Quarzmehl gemessen werden kann. Der Grund, weswegen man erst nach 7 bis 28 Tagen eine Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts messen kann, liegt jedoch darin, daß innerhalb dieses Zeitraums die Neubildung von Ca(OH)₂ merklich nachläßt.

Der zeitliche Ablauf des Wirkungsmechanismus SFA mit Mikrosilika

Durch die sofortige Reaktion der Mikrosilika wird der pH-Wert der Porenlösung stark gesenkt. Bei der Verwendung von 10 M.-% Mikrosilika steigt der pH-Wert nie über 13,1. Flugasche wird jedoch erst bei pH-Werten > ca. 13,3 nennenswert gelöst.

Es bildet sich weder ein Duplex-Film noch ein epitaktisch auf der Flugasche wachsender CSH-Saum aus, da die in der gesamten Matrix vorliegenden feinsten Mikrosilikapartikel nahezu sofort ein Alkalisilikatgel bzw. sehr schnell CSH-Phasen ausbilden. Die sich ausbildende sehr dichte Matrix schließt vielmehr direkt an die Flugascheoberfläche an, wodurch sich ein fester Haftverbund zwischen Matrix und Flugascheoberfläche ausbildet.

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, den seit langem strittigen Wirkungsmechanismus von Flugasche eindeutig zu klären, der Hauptursache für die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen ist. Es sollte eindeutig nachgewiesen werden, ob Flugasche tatsächlich chemisch (puzzolanisch) oder hauptsächlich physikalisch als Kristallisationskeim wirkt.

Weiterhin sollte der (zeitliche) Ablauf der Vorgänge ermittelt werden sowie der Einfluß der reaktionsbestimmenden Parameter. Untersucht werden sollte dabei auch, welchen Einfluß Mikrosilika auf den Wirkungsmechanismus der Flugasche besitzt.

Mit den üblichen Analysemethoden, nämlich der Analyse der mechanischen Kennwerte, der chemischen Parameter, des Porengefüges und der Mikrostruktur können keine "direkten" Aussagen über Art und vor allem (zeitlichen) Ablauf der Reaktionsmechanismen getroffen werden, da man mit diesen Methoden lediglich den Einfluß nachweisen kann, den die Umwandlung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim besitzt. Eine eindeutige Aussage über den tatsächlichen Reaktionsmechanismus ist nur dann möglich, wenn man eindeutig nachweisen kann, ob die CSH-Phasen, die sich durch die Verwendung von Flugasche durch Umsetzung des Ca(OH)₂ zusätzlich bilden, aus Bestandteilen (Silizium, Aluminium) der Flugasche oder aus Bestandteilen des Zements bestehen. Dazu wurde eine neue Untersuchungsmethode entwickelt:

Es wurde eine künstliche Flugasche hergestellt, deren Siliziumanteil zu 96 M.-% aus dem Silizium-Isotop ²⁹Si bestand. Das Silizium natürlich vorkommender Siliziumverbindungen besteht zu 92,2 M.-% aus dem Silizium-Isotop ²⁸Si und lediglich zu 4,7 M.-% aus dem Silizium-Isotop ²⁹Si (neben 3,1 M.-% ³⁰Si).

Anschließend wurde jeweils ein Splitter der künstlichen ²⁹Si-Flugasche in vier verschiedene Bindemittelleime eingebettet (zwei Mischungen mit jeweils 100 M.-% Portlandzement mit unterschiedlichem Na₂O-Äquivalent von 0,3 und 0,6, eine Mischung mit 80 M.-% Portlandzement und 20 M.-% Flugasche und eine Mischung mit 70 M.-% Portlandzement, 20 M.-% Flugasche und 10 M.-% Mikrosilika).

Nach drei Monaten Reaktionszeit wurden die Bindemittelleim-Probekörper mit Hilfe eines Sägemikrotoms in dünne Scheiben (Dünnschnitte) zersägt. Für die weiteren Untersuchungen wurde jeweils eine Scheibe jeder Bindemittelzusammensetzung poliert und aus einer weiteren eine Bruchprobe hergestellt.

Der Nachweis des Silizium-Isotopenverhältnis der CSH-Phasen in direkter Nähe der Flugasche (an den Bruchproben) und in tieferen Bereichen der Matrix (an den polierten Dünnschnitten) erfolgte mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS). Innerhalb der SIMS wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mit einem hochenergetischem Ionenstrahl abgerastert. Die Fragmente bzw. Isotope der Oberflächenschicht, die durch den Ionenstrahl abgetragen wird (je nach Betriebsbedingungen wenige nm bis einige µm pro Stunde), werden mit Hilfe eines Massenspektrometers entsprechend ihrer Masse aufgeteilt und analysiert.

Durch die Bestimmung des ²⁹Si-Anteils der CSH-Phasen der Matrix um die künstliche ²⁹Si-Flugasche konnte der prinzipielle Reaktionsmechanismus der Flugasche geklärt werden. Durch den Vergleich der Ergebnisse bei den unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzung konnte der Einfluß des Alkaligehalts des Zements und der Mikrosilika auf den Reaktionsmechanismus bestimmt werden. Durch die Bestimmung des Aufbaus und der chemischen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte (des nur 0,5 bis 1 µm dicken Duplex-Films) direkt an der Kontaktzone ²⁹Si-Flugasche / Matrix mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersivem Röntgenspektrometer sowie des ²⁹Si-Anteils mit Hilfe der SIMS konnte ein Modell zum zeitlichen Ablauf des Reaktionsmechanismus entwickelt werden.

Mit Hilfe der üblichen Untersuchungsmethoden wurde gleichzeitig an Probekörpern, die die gleiche Bindemittelzusammensetzung hatten, wie die Probekörper des ²⁹Si-Isotopenversuchs, die "äußeren Bedingungen" nachgewiesen, unter denen der Reaktionsmechanismus ablief. Dazu wurden die Parameter untersucht, die den Reaktionsmechanismus der Flugasche bestimmen bzw. durch den Alkaligehalt des Zements und den Einsatz von Mikrosilika verändert werden: Die Zusammensetzung und der pH-Wert der Porenlösung, die Löslichkeit der Flugasche in Abhängigkeit vom pH-Wert sowie der Ca(OH)₂-Gehalt, das chemisch gebundene Wasser, das Porengefüge und die Mikrostruktur der Bindemittelmatrix.

8.1 Wirkungsmechanismus der SFA

Die ²⁹Si-Isotopenversuche an den polierten Dünnschnitten beweisen eindeutig, daß Flugasche puzzolanisch reagiert. Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 M.-% Zement (Na₂O-Äquivalent: 0,6) enthielt die Matrix bis zu einem Abstand von ca. 53 µm ²⁹Si aus der künstlichen ²⁹Si-Flugasche (von der Kontaktfläche ²⁹Si-Flugasche / Matrix aus gesehen) und damit CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion. Bei der Bindemittelzusammensetzung 100 M.-% Zement (Na₂O-Äquivalent: 0,3) enthielt die Matrix bis zu einem Abstand von ca. 25 µm CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion der künstlichen ²⁹Si-Flugasche.

Die Ergebnisse bestätigen, daß der Grad der puzzolanischen Reaktion hauptsächlich durch den pH-Wert der Porenlösung (und die Dichtheit der Matrix) bestimmt wird. Löslichkeitsversuche mit drei Flugaschen (Trockenfeuerung und Schmelzkammerfeuerung) bei pH-Werten zwischen 10 und 13,5 zeigten, daß Flugasche erst bei pH-Werten > 13,3 merklich gelöst wird und die Löslichkeit der Flugaschen bei pH-Werten > 13,3 stark pH-Wert abhängig ist.

Der pH-Wert der Porenlösung wird durch den Alkaligehalt des Zements bestimmt. Bei beiden verwendeten Zementen handelte es sich um Zemente mit einem niedrigem Na₂O-Äquivalent (NA-Zemente). Bei der Verwendung eines Zements mit höherem Na₂O-Äquivalent, bei längerer Versuchsdauer und bei Mörtel und Beton, die eine höhere Porosität als Bindemittelleim besitzen, ist mit Reaktionsprodukten aus der puzzolanischen Reaktion in Bereichen zu rechnen, die noch wesentlich weiter von der Flugascheoberfläche entfernt sind. Bei der Verwendung natürlicher Flugasche überschneiden sich zudem die Volumina der einzelnen Flugaschekugeln, die CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion enthalten, vielfach, so daß die Matrix bei der Verwendung natürlicher Flugasche muß.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen weiter, daß die Umsetzung von Ca(OH)₂ in CSH-Phasen durch die Flugasche nicht nur eine Folge der puzzolanischen Reaktion sondern auch eine Folge der Wirkung der Flugasche als Kristallisationskeim ist. Durch die Wirkung der Flugasche als Kristallisationskeim fällt das Ca(OH)₂ in einer frühen Phase der Hydratation (18 bis 24 Stunden) gegenüber Portlandzement in feineren gleichmäßiger in der Matrix verteilten Kristallen aus, wodurch sich das Oberflächen-Volumenverhältnis der $Ca(OH)_2$ -Kristalle stark erhöht. Da sich CSH-Phasen nicht nur aus gelösten Bestandteilen in der Porenlösung bilden sondern auch auf der Oberfläche der $Ca(OH)_2$ -Kristalle, ist die langsame Umsetzung des $Ca(OH)_2$ zu CSH-Phasen demnach gleichzeitig eine Folge der langsamen puzzolanischen Reaktion der Flugasche und der großen spezifischen Oberfläche der Ca $(OH)_2$ -Kristalle.

Die ²⁹Si-Isotopenversuche ergaben, daß Flugasche bei gleichzeitiger Verwendung von 10 M.-% Mikrosilika aufgrund des geringen pH-Werts der Porenlösung (< 13,3) nur noch in geringem Maße puzzolanisch reagiert. Bei gleichzeitiger Verwendung von 10 M.-% Mikrosilika und 20 M.-% Flugasche konnte anhand der ²⁹Si-isotopenversuche und der Ergebnisse der Untersuchung des Ca(OH)₂-Gehalts eine um das 5 bis 6 fache verringerte puzzolanische Reaktion der Flugasche gegenüber der Mischung ohne Mikrosilika nachgewiesen werden. Zudem zeigte die Flugasche in Anwesenheit von 10 M.-% Mikrosilika keine späte puzzolanische Reaktion. Bei gleichzeitiger Verwendung von Flugasche und 10 M.-% Mikrosilika war die Umsetzung von Ca(OH)₂ nach ca. 90 Tagen praktisch abgeschlossen.

Die Untersuchungen zeigen jedoch, daß die geringe puzzolanische Reaktion bzw. die Wirkung der Flugasche als Kristallisationskeim bei Flugasche-/Mikrosilikamischungen eine wichtige Rolle spielt. Bei gemeinsamer Verwendung von Flugasche und Mikrosilika konnten das Mikrorißgefüge in der Matrix und die Schwindsäume um die Klinker, die sich bei den Mischungen mit Mikrosilika ohne Flugasche ausbildeten, in deutlich geringerem Maße beobachtet werden (Untersuchungszeitpunkt: nach ca. 70 Tagen).

Bei den Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit wurde kein eindeutig erhöhtes AI / Si-Verhältnis außerhalb des Unschärfebereichs der SIMS gefunden, obwohl für drei der vier untersuchten Bindemittelzusammensetzungen eine eindeutige puzzolanische Reaktion mit Hilfe des ²⁹Si nachgewiesen wurde. Die Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit sowie die Untersuchungen von GOTO, AKAZAWA & DAIMON (1992) zeigen jedoch, daß das Aluminium sich nicht zwangsweise wie das Silizium bevorzugt in der Nähe der Flugasche anreichern muß. Aus den Vorgängen der Bildung von Silikathydratphasen kann nicht direkt auf die Vorgänge bei der Bildung der Aluminathydratphasen geschlossen werden.

Flugasche ist bei dem pH-Wert einer gesättigten $Ca(OH)_2$ Lösung von ca. 12,6 nahezu unlöslich, so daß mit einer $Ca(OH)_2$ -Lösung alleine nahezu keine puzzolanische Reaktion stattfindet. Im strengen Sinne der Definition des Begriffs puzzolanische Reaktion ist Flugasche daher kein puzzolanischer Zusatzstoff. Flugasche wird erst bei pH-Werten > ca. 13,3 nennenswert gelöst und kann mit dem Ca²⁺ der Porenlösung zu CSH-Phasen reagieren. PH-Werte > 12,6 können jedoch nur durch Alkalien (NaOH, KOH) erreicht werden. Aus diesem Grund schlage ich vor, bei Flugasche den Begriff "puzzolanische Reaktion" durch den Begriff "Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion" zu ersetzen.

8.2 Zeitlicher Ablauf des Wirkungsmechanismus der SFA

Mit Hilfe des energiedispersiven Röntgenspektrometers des Rasterelektronenmikroskops wurde nachgewiesen, daß der Duplex-Film direkt um die Flugasche fast ausschließlich aus Calcium-Silikat-Hydrat besteht.

Die ²⁹Si-Isotopenversuche zeigten, daß der Duplex-Film zu einem hohen Anteil aus der puzzolanischen Reaktion der Flugasche stammt, wobei der Anteil der CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion innerhalb der Schicht von innen (Kontaktfläche zur ²⁹Si-Flugasche) nach außen (Kontaktfläche zur Porenlösung bzw. Matrix) stark abnahm. Innen bestand der Duplex-Film zu ca. 60 bis 65 M.-% aus CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion, außen zu ca. 24 bis 33 M.-%.

Da der Duplex-Film nach ca. 12 bis 18 Stunden entsteht, beweist dieses Ergebnis, daß die Flugasche schon wesentlich früher puzzolanisch reagiert als weithin angenommen. In den meisten Literaturstellen, in denen die puzzolanische Reaktion untersucht wurde, wird davon ausgegangen, daß Flugasche frühestens nach 1 bis 3 Tagen anfängt, puzzolanisch zu reagieren (FRAAY 1990), (SYBERTZ 1993), (HÄRDTL 1995), (OGAWA, UCHIKAWA & TAKEMOTO 1980) bzw. (UCHIKAWA & UCHIDA 1980).

Direkt außerhalb des Bereichs der Unschärfe der SIMS (ca. 5 µm von der Oberfläche der künstlichen ²⁹Si-Flugasche entfernt) wurde bei der Untersuchung des polierten Dünnschnitts der Bindemittelzusammensetzung 100 M.-% Zement 2 (Na₂O-Äquivalent: 0,6) ein Anteil der Calcium-Silikat-Hydrate aus der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion der ²⁹Si-Flugasche von ca. 10 M.-% gemessen, der bis ca. 53 µm gleichmäßig bis auf 0 M.-% abfiel. Daraus wurde ein Modell entwickelt, das aus vier Phasen besteht, wobei zwischen der genannten frühen Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion und der späten Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion und der späten Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion und der späten Alkali-induzierten puzzolanischen Keaktion und späten Alkali-induzierten puzzolanischen Keaktion und späten Alkali-induzierten puzzolanischen Keaktion und späten Alkali-induzierten puzzolanischen kant der Zugabe des Zugabewassers und sind als Anhaltspunkte zu betrachten, da der zeitliche Ablauf sich z.B. in Abhängigkeit vom Alkali-gehalt des Zements verschieben kann

• Phase 1: 0 bis 10 Stunden

Durch den niedrigen pH-Wert der Porenlösung von ca. 12,6 (gesättigte Ca(OH)₂-Lösung) findet nahezu keine Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion statt.

• Phase 2: 10 bis ca. 18 Stunden: Frühe Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion der Flugasche: Der Duplex-Film wird gebildet.

Der pH-Wert der Porenlösung steigt in dieser Zeit auf ca. 13. Da das Löslichkeitsprodukt von Ca(OH)₂ überschritten wird, fängt Ca(OH)₂ an auszufallen und die Ca²⁺-Konzentration sinkt langsam. Gleichzeitig bilden sich CSH-Phasen aus der Zementhydratation, die jedoch aufgrund der noch ausreichend hohen Ca²⁺-Konzentration der Porenlösung bevorzugt in der Nähe der Klinker ausfallen.

Durch den steigenden pH-Wert wird die Flugasche leicht gelöst, die frühe Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion beginnt. Durch die noch hohe Ca²⁺-Konzentration fallen die gebildeten CSH-Phasen aus der Alkali-induzierten puzzolanische Reaktion direkt an der Flugaschekugeloberfläche aus. Es bildet sich der Duplex-Films mit einem hohen Anteil an CSH-Phasen aus der frühen Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion der Flugasche.

Nach ca. 10 bis 12 Stunden startet gleichzeitig die sekundäre Hydratation der C₃A-Phase, wodurch auf den Oberflächen der Klinkerkörner und in wesentlich feinerer Form auch auf den Oberflächen der Flugaschekugeln AFt-Kristalle entstehen. Die auf der Flugascheoberfläche sitzenden AFt-Phasen bzw. die von benachbarten Klinkerkörnern auf die Flugascheoberfläche stoßenden Aft-Nadeln werden von dem Duplex-Film eingeschlossen bzw. in den Duplex-Film eingebaut. • Phase 3: 18 bis ca. 24 Stunden: Beginn der späten Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion der Flugasche. Feinstverteilung des Ca(OH)₂ durch die Wirkung der Flugasche als Kristallisationskeim.

Der pH-Wert der Porenlösung steigt in dieser Zeit auf ca. 13,4. Ca(OH)₂ und CSH aus der Zementhydratation kristallisieren an allen zur Verfügung stehenden Kristallisationskeimen massiv aus.

Durch die fortschreitende Reaktion der C₃A Phase des Zements und die geringen Calcium- und Sulfationen- Konzentrationen in der Porenlösung werden die AFt-Phasen zunehmend instabil und langsam in AFm-Phasen umgewandelt, wodurch ein Teil der AFt-Phasen unter Zurücklassung von Löchern und Fehlstellen in dem kompakten Duplex-Film verschwindet. Durch die entstehenden Löcher bzw. Fehlstellen im kompakten Reaktionssaum kann Porenlösung an die Flugasche und Bestandteile der Flugasche in die Porenlösung gelangen und die späte Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion beginnt.

Das gelöste SiO₂ aus der Flugasche sorgt für eine hohe SiO₂ Konzentration in der Nähe der Flugascheoberfläche. Aus diesem Grund entstehen direkt auf dem Duplex-Film um die Flugaschekugeln in dieser Phase hauptsächlich CSH-Phasen und keine massiven Ca(OH)₂-Schichten wie auf der Oberfläche der inerten Zuschlagkörner (Kontaktzone).

Die epitaktisch (gerichtet) auf dem Duplex-Film aufwachsenden CSH-Säume (gemischt mit Ca(OH)₂-Kristallen) bilden sich aus CSH-Phasen der Zementhydratation und der Alkali-induzierten Reaktion. Die CSH-Säume (Übergangszone) bilden einen Kristallisationskeim für das ausfallende Ca(OH)₂, so daß sich kleinere und homogener in der Matrix verteilte Ca(OH)₂-Kristalle mit einer insgesamt wesentlich erhöhten Oberfläche gegenüber reinem Portlandzement als Bindemittel bilden. Da das Ca(OH)₂ nicht mehr hauptsächlich große Kristalle in dem Raum bildet, der von der Porenlösung eingenommen wird, steigt das Gesamtporenvolumen.

 Phase 4: > 24 Stunden: Späte Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion der Flugasche: Langsame Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts durch die späte Alkaliinduzierte puzzolanische Reaktion und die großen Oberflächen der Ca(OH)₂-Kristalle.

Der pH-Wert der Porenlösung steigt auf ca. 13,6. Die Porenlösung besteht von diesem Zeitpunkt an fast ausschließlich aus Alkalilauge. Die CSH-Säume um die Flugaschekugeln wachsen durch die fortschreitende Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion der Flugasche und die Hydratation des Zements, so daß die CSH-Säume um benachbarte Flugaschekugeln oder Klinker zusammenwachsen. Dadurch werden Porenräume eingeschlossen. Eine Verringerung der mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie zu messenden mittleren Porengröße ist die Folge (Flaschenhalseffekt).

Aufgrund des niedrigen Ca²⁺-Gehalts der Porenlösung können sich CSH-Phasen aus der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion in tieferen Bereichen der Matrix ausbilden. CSH-Phasen fallen aus der Porenlösung an vorhandenen CSH-Phasen aus oder bilden sich durch Umsetzung der Ca(OH)₂-Kristalle auf deren Oberfläche. Die stark erhöhte Oberfläche der Ca(OH)₂-Kristalle und damit der frühe kristallkeimbildende Effekt der Flugasche hat damit großen Anteil an der zu beobachtenden späten Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts.

8.3 Methodik

Die Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus der Flugasche und die daraus abgeleiteten Folgen für die Praxis, die im nächsten Kapitel dargelegt werden, konnten letztlich nur mit Hilfe der neu entwickelten Untersuchungsmethode gewonnen werden.

Die Chemie zementgebundener Bindemittel ist zum Großteil Silikatchemie. Durch ²⁹Si-Anreicherung bzw. –Dotierung und nachfolgende SIMS-Untersuchung ist es möglich, CSH-Phasen und andere Silikatphasen unterschiedlicher Herkunft voneinander zu unterscheiden und damit Reaktionsmechanismen entsprechend den in der Biologie üblichen Tracerversuchen in ihren einzelnen Stufen aufzuklären. Damit eröffnen sich neue Perspektiven bei der Untersuchung zementgebundener Bindemittel.

9 Folgerungen für die Praxis

In Kapitel 1, Einführung in die Problemstellung, wurde erläutert, daß die Kenntnis der Mikrostruktur der Matrix sowie der Reaktions- bzw. Wirkungsmechanismen der Zusatzstoffe und deren Wechselwirkungen die Voraussetzung zum gezielten "Baustoffdesign" bildet, die Grundlage zum Verständnis und zur Vermeidung von Schädigungsmechanismen und damit einen gesicherten Schritt zur Planung der Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbetonen.

Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit und einiger ausgewählter Ergebnisse des im Vorwort genannten Projekts werden grundlegende Erkenntnisse zur Betonkorrosion, Schlußfolgerungen für die Erhöhung der Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbetonen auf der Basis von Flugasche- und Flugasche-Mikrosilika-Mischungen sowie Anmerkungen zu bestehenden Regelwerken / Normen aufgeführt.

Erhöhte Beständigkeiten von Beton durch den Einsatz von Flugasche: Neben der puzzolanischen Reaktion eine Folge der Unterbrechung des dreidimensional vernetzten Calciumhydroxidgefüges

Fast alle Schädigungsmechanismen greifen das bei der Hydratation von Zement zu 15 bis 25 M.-% (bezogen auf den Zement) gebildete Ca(OH)₂ an. Calciumhydroxid kristallisiert vorzugsweise in den Bereichen aus, die zuvor vom Zugabewasser eingenommen wurden, sowie auf der Oberfläche der Zuschlagkörner. Dadurch entsteht eine dreidimensional vernetzte Ca(OH)₂-Struktur (siehe Abb. 156, Seite 139), die den gesamten Beton durchzieht. Die betonkorrosiven Prozesse dringen entlang dieser Ca(OH)₂-Struktur in die Tiefe der Bindemittelmatrix vor. Abb. 167 zeigt z.B. die Schädigung eines Mörtelprobekörpers in 4 mm Tiefe des Probekörpers durch Schwefelsäure entlang der dreidimensional vernetzten Ca(OH)₂-Struktur und um die Zuschlagkörner. Die geschädigten Bereiche sind schwarz.



Abb. 167: REM-Aufnahme eines durch Schwefelsäure geschädigten Mörtelprobekörpers in 4 mm Tiefe des Probekörpers. Das Ca(OH)₂ ist gelöst (dunkle Bereiche).

 Der Verlauf der Schädigung entlang der Ca(OH)₂-Struktur ist besonders gefährlich, weil er eine lange "Inkubationszeit" besitzt und meist erst kurz vor der Totalzerstörung sichtbar wird. Es findet eine Tiefenschädigung der Matrix statt, die zu einem "schlagartigen" Versagen des Betons führt.

Die Schädigung entlang der Ca(OH)₂-Struktur kann durch eine noch so dichte Matrix

nicht verhindert werden. Bei der Beurteilung der Beständigkeit von Betonen ist demnach nicht der Ca(OH)₂-Gehalt alleine entscheidend, sondern in hohem Maße die Struktur des Ca(OH)₂-Gefüges.

Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Flugasche nicht nur Ca(OH)₂ in beständigere CSH-Phasen umwandelt, sondern innerhalb des ersten Tages der Hydratation das bei Portlandzement entstehende dreidimensionale Ca(OH)₂-Gefüge in unzusammenhängende feinere Einzelkristalle unterteilt und die bei Portlandzement aus Ca(OH)₂ bestehende Kontaktzone zwischen Zuschlag und Matrix verkleinert. Die Beständigkeit von Betonen mit SFA ist damit neben der Umwandlung des Ca(OH)₂ in CSH-Phasen in hohem Maße eine Folge der Veränderung der Struktur der Bindemittelmatrix (und der Kontaktzone).

Die Wahl des Alkaligehalt des Zements für Betone mit Flugasche bzw. Flugasche und Mikrosilika. Die Mischreihenfolge bei der Verwendung von Mikrosilika

- Bei der Verwendung von Flugasche sollte ein Zement mit möglichst hohem Alkaligehalt verwendet werden, da die Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion in hohem Maße abhängig ist vom pH-Wert der Porenlösung.
- Bei der gleichzeitigen Verwendung von Flugasche und Mikrosilika sollte ein Zement mit möglichst niedrigem Alkaligehalt verwendet werden. Die Flugasche reagiert durch die pH-Wert senkende Wirkung der Mikrosilika überwiegend als Kristallisationskeim, so daß der Alkaligehalt des Zements für den Reaktionsmechanismus der Flugasche in Anwesenheit von Mikrosilika keine entscheidende Rolle spielt.

Durch einen niedrigen Alkaligehalt kann jedoch die Gefahr einer treibenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion durch die Mikrosilika minimiert werden. Die Gefahr ist dann besonders hoch, wenn durch Risse im Beton oder das Mikrorißgefüge Wasser in den erhärteten Beton eindringt und unhydratisierte Klinker, die bei der Verwendung von Mikrosilika durch die dichte Matrix in hohem Maße vorliegen, nachträglich hydratisieren. Die freigesetzten Alkalien können zu einer AKR-Reaktion mit "Mikrosilikaclustern" führen, die durch einen unzureichenden Mischvorgang oder eine falsche Mischreihenfolge entstehen. Zudem ist die Hydratation der Klinker mit einem Volumenschwund verbunden (Powers), so daß es neben einem treibendem Angriff durch eine AKR-Reaktion zu einer Mikrorißbildung durch den Volumenschwund kommen kann.

Die bei hohen Alkaligehalten und Mikrosilika innerhalb dieser Arbeit beobachtete starke Veränderung der Porengrößenverteilung, kann als erstes Anzeichen eines Quellens durch entstehende Alkali-Silikat-Gele interpretiert werden. Unterstützt wird dies durch die Beobachtung, daß die Mischungen mit Mikrosilika und hohen Alkaligehalten ein wesentlich erhöhtes Mikrorißgefüge aufzeigten.

Durch eine Mischreihenfolge, bei der die Mikrosilikazugabe direkt auf den Zuschlag und vor der Zement- und Flugaschezugabe erfolgt, kann die Clusterbildung der Mikrosilika stark reduziert werden.

Maximale Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbetonen mit Flugasche und Mikrosilika durch gezielte Steuerung der Reaktivität der Flugasche

 Versuche zur Beständigkeit innerhalb des im Vorwort genannten Projekts bestätigen, daß der zentrale Punkt für die Beständigkeit von Betonen mit Flugasche und Mikrosilika die feste Einbindung der Flugasche in die Bindemittelmatrix ist. Ohne Mikrosilika bildet die Kontaktzone FA / Matrix eine Schwächezone im Haftverbund Flugasche / Matrix, so daß die Flugaschekugeln von Schadstoffen oder Rissen umlaufen werden können. Über den Alkaligehalt des Zements und die Zugabe der Mikrosilika kann die Reaktivität der Flugasche gezielt beeinflußt werden, um die Kontaktzone FA / Matrix in Richtung eines festen Haftverbunds zu verändern. Die Beständigkeit kann damit entscheidend erhöht werden. Das richtige Mengenverhältnis Flugasche / Mikrosilika muß auf die Eigenschaften der verwendeten Stoffe angepaßt werden.

Hochleistungsbetone: Nur mit Mikrosilika <u>und</u> Flugasche und w/b-Werten > 0,38

 Die REM-Untersuchungen der Bindemittelmatrix sowie innerhalb des im Vorwort genannten Projekts durchgeführte Untersuchungen legen nahe, Hochleistungsbetone grundsätzlich nur mit Mikrosilika und Flugasche und NA-Zementen herzustellen und w/b-Werte < 0,38 zu vermeiden.

Die mikroskopische Untersuchung der Mischungen mit 10 M.-% Mikrosilika nach 70 Tagen zeigte, daß die Matrix in hohem Maße mit Mikrorissen durchsetzt und die meisten Klinkerkörner mit Schwindsäumen umgeben waren (Abb. 158, Seite 141). Die Untersuchung von Mischungen mit Mikrosilika und unterschiedlichen w/z-Werten zeigte, daß die Ausbildung dieses Mikrorißgefüges und der Schwindsäume um so stärker war, je niedriger der w/z-Wert gewählt wurde. Drastisch stieg die Anzahl und Größe der Mikrorisse sowie die Größe der Schwindsäume bei w/z-Werten < 0,38 an. Dies wurde auch von HILLEMEIER & SCHRÖDER (1994) nachgewiesen. Die Untersuchung von Mischungen mit Mikrosilika und Zusatz von Alkalien zeigte, daß die Größe der Schwindsäume, jedoch im besonderen die Häufigkeit und Größe der Mikrorisse, auch bei hohen Alkaligehalten stark anstieg.

Bei gleichzeitiger Verwendung von 20 M.-% Flugasche und 10 M.-% Mikrosilika konnten das Mikrorißgefüge und die Schwindsäume um die Klinker wie erläutert in deutlich geringerem Maße mikroskopisch beobachtet werden.

Innerhalb des im Vorwort genannten Projekts durchgeführte Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit von Betonen mit Mikrosilika mit und ohne Flugasche bestätigen den negativen Einfluß eines solchen Mikrorißgefüges und der Schwindsäume auf die Langzeitbeständigkeit. Mischungen mit 10 M.-% Mikrosilika zeigten z.B. trotz anfänglich sehr guter Werte nach ca. 250 Frost-Tausalzzyklen schlagartig starke Zerfallserscheinungen, während die Mischungen mit 20 M.-% Flugasche und 10 M.-% Mikrosilika nach nunmehr über 600 Frost-Tausalzzyklen Masseverluste von ca. 4 kg / m² aufweisen.

Da die Flugasche bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mikrosilika eine nur geringe puzzolanische Reaktion zeigt, wird das Ca(OH)₂-Depot, das zur Gewährleistung des Korrosionsschutzes der Stahlbewehrung nötig ist, demgegenüber durch die Flugasche nur geringfügig vermindert.

W/z-Werte < 0,38, wie sie bei Hochleistungsbetonen zur Erzielung einer hohen Druckfestigkeit oft verwendet werden, erscheinen aufgrund der hohen Druckfestigkeiten, die Betonen mit Flugasche und Mikrosilika im richtigen Verhältnis aufgrund der Dichtheit zueigen ist, nicht nötig. Auf Beständigkeit und nicht auf Druckfestigkeit optimierte Betone mit 20 M.-% Flugasche und 10 M.-% Mikrosilika zeigten bei w/b-Werten von 0,42 (k_{Flugasche} = 0,4) Seriendruckfestigkeiten von 95 bis 100 N / mm². Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit zeigen demgegenüber, daß die Langzeitbeständigkeit bei w/z bzw. w/b-Werten < 0,38 mit kleiner werdendem w/z bzw. w/b-Wert abnimmt.

Maximale Langzeitbeständigkeit durch gezielt auf die Anforderungen optimierten Beton: Auch eine Frage der Mischungsberechnung

 Für eine maximale Dauerhaftigkeit muß es das Ziel sein, die Eigenschaften des Betons gezielt den jeweiligen Anforderungen anzupassen. Voraussetzung für den Entwurf eines auf die Anforderungen "maßgeschneiderten" Betons ist jedoch neben einem "maßgeschneiderten" Bindemittelchemismus eine Mischungsberechnung, die nicht allgemein die Konsistenz des Betons und die Festigkeit als Zielgrößen hat.

Dazu ist es nötig, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe zu berücksichtigen und neben der Zuschlagsieblinie auch die Granulometrie des Feinstbereichs < 0,125 mm zu optimieren, z.B. mit Hilfe des Puntke Verfahrens (PUNTKE 1996) oder den Verfahren, die von JOHANSEN & ANDERSEN (1989) bzw. LARRARD & SEDRAN (1994) verwendet werden. Für eine maximale Beständigkeit ist es besonders wichtig, die Bindemittelmenge unabhängig vom Wasserbedarf des Zuschlags und des w/z-Werts in Hinsicht auf eine optimale Gesamtgranulometrie zu wählen. Neuere Entwicklungen in der Betontechnologie eröffnen zudem die Möglichkeit, die Festigkeit unabhängig vom w/z-Wert und damit ohne Beeinflussung der Beständigkeit einzustellen (HILLEMEIER & HÜTTL 2000).

Anmerkungen zu bestehenden Regelwerken / Normen

- Die Untersuchung des k-Faktors von Flugasche- / Mikrosilikamischungen in dieser Arbeit zeigt, daß die DAfStb-Anwendungsregel, die Flugasche bis zu einer Menge von 25 M.-% (bezogen auf das Bindemittel) mit einem k-Faktor von 0,4 anzurechnen und die darüber liegende Menge mit einem k-Faktor von 1 zu berücksichtigen auch bei gleichzeitigem Einsatz von Flugasche und Mikrosilika zutrifft. Wird demgegenüber Zement durch Flugasche ausgetauscht und der Wassergehalt konstant gelassen, erhöht sich der w/z-Wert stark, wodurch die Dichtheit der Mischungen abnimmt. Dies wird auch von BAYASI (1992) an Mischungen mit Flugasche und Mikrosilika nachgewiesen.
- Bei der Methode der Bestimmung der reagierten Flugasche mittels selektivem Lösen nach DIN ENV 196 wird vorausgesetzt, daß der unreagierte Anteil der Flugasche durch das selektive Lösungsmittel nicht angegriffen wird, da unbehandelte Flugasche durch das Lösemittel nicht gelöst wird. Die Versuche zur Löslichkeit von Flugasche nach zweimaliger Laugenlagerung zeigen jedoch, daß das Flugascheglas durch den hohen pH-Wert der Porenlösung strukturell soweit verändert wird, daß es im Gegensatz zum unbeeinflußten Flugascheglas laugenlöslicher wird. Zur Überprüfung der Methode des selektiven Lösens muß demnach untersucht werden, ob sich die Säurelöslichkeit der Flugasche durch Laugenlagerung eventuell ebenfalls erhöht, so daß durch die Methode der Bestimmung der reagierten Flugasche mittels selektivem Lösen zu hohe Werte an gelöster Flugasche ermittelt werden.
- Die Untersuchungen bestätigen die maximal zulässigen Gehalte von Flugasche und Mikrosilika nach MANNS (1997).
 Von MANNS (1997) wird zur Sicherstellung einer ausreichenden Alkalität zum Korrosionsschutz der Stahlbewehrung ein minimaler CaO-Gehalt der Zementsteinmatrix von 2 M.-% (bezogen auf den Zement) gefordert. Rechnerisch werden die in Tab. 17 angegebenen Werte für die maximal zulässigen Gehalte an Zusatzstoffen ermittelt, bei denen der minimale Ca(OH)₂ Gehalt bestehen bleibt. Die Mikrosilikazugabe wird dabei entsprechend der in Deutschland maximal zulässigen Zugabemenge auf 10 M.-% beschränkt.

| Tab. 17: | Die maximal zulässigen Zugabemengen an Flugasche und Mikrosilika zur |
|----------|--|
| | Aufrechterhaltung des Korrosionsschutzes der Stahlbewehrung (MANNS 1997) |

| Zementart Kennzeichen | Silicastaub- äquivalent | Silicastaubzugabe SF | Flugaschezugabe FA |
|--|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | M% bez. auf Zement z | M% bez. auf Zement z | M% bez. auf Zement z |
| CEMI | 22 | ≤ 10 | (22 – SF) · 3 |
| CEM II/A-S CEM II/A-P CEM II/A-T CEM II/A-L | 19 | ≤ 10 | (19 – SF) · 3 |
| CEM II/A-V | 19 | ≤ 10 | (14 – SF) · 3 |
| CEM II/B-S CEM II/B-P CEM II/B-T | 16 | ≤ 10 | (16 – SF) · 3 |
| CEM II/B-SV | 16 | ≤ 10 | (11 – SF) · 3 |
| CEM III/A | 13 | ≤ 10 | (13 – SF) · 3 |

Aus den Ergebnissen der Untersuchung des Ca(OH)₂-Gehalts von Mörtelmischungen mit unterschiedlichem Flugaschegehalten und 10 M.-% Mikrosilika innerhalb dieser Arbeit errechnet sich aus dem Ca(OH)₂ der Mischung mit 20 M.-% Flugasche und der Mischung mit 30 M.-% Flugasche für eine Mischung mit 40 M.-% genau der minimal zulässige Gehalt an Ca(OH)₂ Wert von 2,6 g / 100 g Zement (2 g CaO / 100 g Zement) (unter der Voraussetzung, daß der Grad der puzzolanischen Reaktion konstant bleibt.) Rechnerisch ergibt sich dieser Wert nach MANNS (1997) für 36 M.-% Flugasche (und 10 M.-% Mikrosilika). Es ist jedoch zu beachten, daß die Flugasche bei den Versuchen innerhalb dieser Arbeit vollständig mit einem k-Wert von 0,4 angerechnet wurde.

Ich möchte jedoch in Frage stellen, ob es sinnvoll ist, die höchstzulässigen Mengen Flugasche generell zu begrenzen. Die Möglichkeiten, die Mischungen mit hohen Zusatzstoffgehalten bieten, sind noch weitgehend unbekannt und werden durch eine Anwendungsregel von vornherein eingeschränkt.

Als Bezugsgröße für eine obere Grenze der Zusatzstoffgehalte, die einen ausreichenden Schutz der Stahlbewehrung gewähren, wird in dieser Anwendungsregel die Karbonatisierungstiefe und damit der CaO-Gehalt gewählt. Dem CaO-Grenzwert wird die CaO-Menge zugrunde gelegt, die bei der Verwendung von Hochofenzement mit 74 M.-% Hüttensand üblicherweise nach langen Hydratationszeiten gemessen wird (HÄRDTL 1995). Dabei werden Erfahrungswerte angeführt, nach denen bei Hochofenzement mit 74 M.-% Hüttensand ein ausreichender Schutz gegenüber der Karbonatisierung gewährleistet ist.

Die Karbonatisierungsgeschwindigkeit sowie generell der Schutz der Stahlbewehrung hängen jedoch nicht nur vom CaO-Gehalt, sondern in hohem Maße von der Dichtheit der Matrix und von der Struktur des Ca(OH)₂-Gefüges ab, so daß fraglich ist, ob die Erfahrungswerte mit Hochofenzement mit 74 M.-% Hüttensand für die extrem dichten und beständigen Mischungen mit Mikrosilika und Flugasche herangezogen werden können. Innerhalb des im Vorwort angeführten Untersuchungsprogramms wurden bei Mischungen mit 30 M.-% Flugasche und 10 .M.-% Mikrosilika nach 2 ½ Jahren Carbonatisierungstiefen unter 0,1 mm gemessen (Lagerung bei 20 °C, 65% LF). Die Obergrenzen der Zugabemengen von Zusatzstoffen sollten demnach durch Versuche aufgezeigt werden, die nicht den CaO-Gehalt, sondern den pH-Wert der Porenlösung sowie tatsächliche Karbonatisierungs- und Eindringtiefen von schädigenden Stoffen messen. Für die Eindringtiefe von Chloriden wurden z.B. bei Mischungen mit 20 M.-% Flugasche und 10 M.-% Mikrosilika Werte gemessen, die 250mal geringer waren als bei Mischungen mit reinem Portlandzement als Bindemittel.

Die Untersuchungen dieser Arbeit und die Erkenntnisse, die innerhalb des von der RWE Energie AG finanzierten Forschungsprojekts "Entwicklung eines dauerhaften Kühlturmbetons" gewonnen wurden, zeigen, daß der Zusatz von Flugasche zu Mikrosilikamischungen weit mehr als nur eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit zur Folge hat. Flugasche ist auch mit Mikrosilika mehr als nur ein Füllstoff.

10 Literaturverzeichnis

- BAYASI, Z. (1992): Effects of fly ash on the properties of silica-fume concrete. Concrete International 1992, H. 4, S. 52-54.
- BECHTHOLD, R. & WAGNER, J.-P. (1996): Verwendung von Silikatzusätzen im Beton. Beton 46, H. 4, S. 216-221.
- BENTZ, D. P.& STUZMAN, P. E. (1994): Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratory concretes containing silica fume. Cement and Concrete Research 24, H. 6, S. 1044-1050.
- BERUBE, M. A.; DUCHESNE, J. & FRENETTE, J. (1998): Influence of storage conditions and concrete composition on the effectiveness of different silica fumes against ASR. Proceedings 6th CANMET/ACI/JCI International Conference 178, Vol. 2, S. 1127-1147.
- BLASCHKE, R. (1985): Zur Einbindung der Flugasche in den Bindemittelstein. VGB-Sondertagung 1984, VGB-Bericht TB 203, S. 80-88, Essen.
- BÖSCH, P.; HOLZAPFEL, TH. & SCHOLZ, H. (1986): Röntgenographische Untersuchungen an Steinkohlenflugstäuben. Zement Kalk Gips 39, H. 1, S. 36-38.
- BOSBACH, D. & ENDERS, M. (1998): Microphotography of high-calcium fly ash particle surfaces. Advances in Cement Research 10, H. 1, S. 17-23.
- BÜCHEL (1991): Steinkohlenflugasche im Beton. Rolle als Füller oder Puzzolan. Beton 41, H. 5, S. 245-246,249-250.
- BUIL, M. & DELAGE, P. (1987): Some further evidence on a specific effect of silica fume on the pore structure of Portland cement mortars. Cement and Concrete Research 17, S. 65-69.
- DELAGE, P. & AITCIN, P. C. (1983): Influence of condensed silica fume on the pore size distribution of concretes. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, S. 286-290.
- DIAMOND, S. (1986): The microstructures of cement paste in concrete. In: Proc. 8th Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Stockholm, 1, S. 122-147.
- DIAMOND, S.; SHENG, Q.; OLEK, J.: Evidence for minimal pozzolanic reaction in a fly ash cement during the period of major strength development.
- FELDMAN, R. F. (1986): Pore structure, permeability and diffusivity as related to durability. Proceedings 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. I, 1986, S. 337-356.

- FIP (1988): State of art report: Condensed silica fume in concrete. London: Thomas Telford.
- FRAAY, ALEX L. A. (1990): Fly ash a pozzolan in concrete. Dissertation Technische Universität Delft (NL).
- FRANKE, B. (1941): Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 247, S. 180-184.
- GLASSER, F. P.; LUKE, K. & ANGUS, M. J. (1988): Modification of cement pore fluid compositions by pozzolanic additives. Cement and Concrete Research 18, H. 2, S. 165-178.
- GOTO, S.; AKAZAWA, K. & DAIMON, M. (1992): Solubility of silica-alumina gels in different pH solutions - discussion on the hydration of slags and fly ashes in cement. Cement and Concrete Research 22, H. 6, S. 1216-1223.
- GRASSERBAUER, M.; DUDEK, H. J. & EBEL, M. F. (1985): Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES, XPS. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer-Verlag.
- GUOZHU, LI (1992): Untersuchungen über die Erhöhung der Frühfestigkeit und der Dauerhaftigkeit von Flugaschebeton durch Zugabe von Quarzpulver (Microsilica). Betonwerk + Fertigteil-Technik 58, H. 1,S. 68-71.
- HÄRDTL, R. (1995): Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften. DAfStb Heft 448, Berlin: Beuth Verlag.
- HEINZ, D. & HUDALES, J. B. M. (1996): Steinkohlenflugasche ein wertvoller Betonzusatzstoff in Deutschland und in den Niederlanden. VGB-Kraftwerkstechnik 76, H. 10, S. 869-873.
- HEKAL, E. E. (1997): Effect of silica fume on physicochemical and mechanical properties of hardened cement pastes: I-hydration kinetics and microstructure of the hydrates. Proceedings 19th International Conference On Cement Microscopy, S. 103-117.
- HELMUTH, R. (1987): Fly ash in cement and concrete. Smokie, Illinois, USA: Portland Cement Association.
- HEMMINGS, R. T. & BERRY, E. E. (1988): On the glass in coal fly ashes: Recent advances. Proceedings Materials Research Society Symposium 113, S. 3-38.
- HEUVEL, E. V.D. & HEYDEN, L. V.D. (1981): Vliegas in konstruktiebeton (Fly ash in concrete). K.U.-Leuven, Report E1981-1982.

- HILLEMEIER, B. & SCHRÖDER, M. (1994): Poor durability of high performance concrete with water-cement ratio ≤ 0.30? RILEM-3C-Workshop "Durability of HPC".
- HILLEMEIER, B. & HÜTTL, R. (1999): Abschlußbericht des Forschungsvorhabens "Entwicklung eines dauerhaften Betons für Kühltürme", Technische Universität Berlin, Institut für Baustoffkunde, unveröffentlicht.
- HILLEMEIER, B. & HÜTTL, R. (2000): Hochleistungsbeton Beispiel Säureresistenz. Betonwerk + Fertigteil-Technik 66, H. 1, S. 52-60.
- HOLZAPFEL, T. (1981): Mineralogische Analyse des Flugstaubes eines Steinkohlenkraftwerks (Hochtemperatur-Schmelzfeuerung). Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 14, S. 161-168.
- HOLZAPFEL, TH. (1986): Phasen- und Spurenelementuntersuchungen an Reingasstäuben aus Kohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen. Dissertation Universität Münster.
- JACOBS, J. (1982): Einsatz von Flugstaub aus Steinkohlenfeuerungen im Betonbau. VGB-Kraftwerkstechnik 62, H. 12, S. 1099-1105.
- JOHANSEN, V. & ANDERSEN P. J. (1989): Particle Packing and Concrete Properties. In: Skalny, J. P. (Hrsg.): Materials science of concrete III. American Ceramic Society, S. 111-148.
- JUSTNES, H.; ARDOULLIE, B.; HENDRIX, E.; SELLEVOLD, E. J. & GEMERT, D. VAN (1998): The chemical shrinkage of pozzolanic reaction products. Proceedings 6th CAN-MET/ACI/JCI International Conference 178, Vol. 1, S. 191-205.
- KAUTZ, K. (1982): Zur Bedeutung des Mazeralbestandes im Rahmen der Eigenschaften von Steinkohlen weltweiter Herkunft und dessen Einflüsse auf die Feuerraumauslegung großer Trockenfeuerungen. VGB-Kraftwerkstechnik 62, H. 3, S. 205-210.
- KAUTZ, K., et al. (1985): Zur Bestimmung der Aktivität von Steinkohlenflugasche mit Aktimet oder über Mörteldruckfestigkeiten. VGB-Kraftwerkstechnik 65, VII, S. 1044-1051.
- KAUTZ, K. & ZOBEL, W. (1984): Zur Frage der Abhängigkeit der Flugascheeigenschaften von Kohle- und Feuerungsart. In: Welten, G. (Hrsg.): 25 Jahre Beton mit Flugasche.
 VGB-Sondertagung 1984, VGB-Bericht TB 203, Essen 1985, S. 89-106.
- KRELL, J. (1985): Die Konsistenz von Zementleim, Mörtel und Beton und ihre zeitliche Veränderung. Schriftenreihe der Zementindustrie, H. 46. Düsseldorf: Beton-Verlag.

- KRELL, J. (1987): Einfluß der Feinststoffe im Beton auf die Frischbetonkonsistenz. In: Mitteilungen des Instituts für Baustoffkunde und Materialprüfung der Universität Hannover, H. 55: Berichte vom Fachkolloquium Zementleim, Frischmörtel, Frischbeton, S. 160-176.
- LARBI, J. A. & BIJEN, J.(1989): Evolution of lime and microstructural development in fly ash-portland cement systems. Proceedings Materials Research Society Symposium 178, S. 127-138.
- LARBI, J. A. (1991): The cement paste-aggregate interfacial zone in concrete. Dissertation Technische Universität Delft (NL).
- LARRARD, F. DE & SEDRAN, T. (1994): Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model. Cement and Concrete Research 24, H. 4, S.997-1009.
- LAWRENCE, C. D. (1966): in Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, S. 378, Sp. Rpt, Highway Research Board, Washington, DC.
- LILKOV, V.; DIMITROVA, E. & GAIDARDZHIEV, S. (1999): Microscopic and laser granulometric analyses of hydrating cement suspensions. Cement and Concrete Research 29, S. 3-8.
- LILKOV, V.; DIMITROVA, E. & PETROV, O. E. (1997): Hydration process of cement containing fly ash and silica fume: The first 24 hours. Cement and Concrete Research 27, H. 4, S. 577-588.
- LOHAUS, L. (1996): High-performance concrete an alternative to coatings? In: Wittek & Krätzig (Hrsg.): Natural Draught Cooling Towers. Rotterdam: Balkema.
- MANNS, W. (1997): Gemeinsame Anwendung von Silicastaub und Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff. Beton 47, H. 12, S. 716-720.
- MARSH, B. K. & DAY, R. L. (1985): Some difficulties in the assessment of porestructure of high performance blendet cement pastes. Proceedings Materials Research Society Symposium 42, S. 113-122.
- MASO, J. C. (1980): The bond between aggregates and hydrated cement paste. Proceedings 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. I, S. VII-1/3-VII-1/15.
- MATKOVIC, B.; GRZETA, B. & PALJEVIC, M. (1990): Hydrated fly ash with SiO₂ fume and/or portland cement addition. Reactions in pastes and strength development in mortars. Cement and Concrete Research 20, H. 3, S. 475-483.

- MENG, B.; WIENS, U. & SCHIEBL, P. (1998): Significance of the type of cement on the reaction mechanisms of pozzolans. Proceedings 6th CANMET/ACI/JCI International Conference 178, Vol. 1, S. 109-128.
- MONTEIRO, P. J. M.; MASO, J. C. & OLLIVIER, J.P. (1985): The aggregate mortar interface. Cement and Concrete Research 15, S. 953-958.
- MONTEIRO, P. J. M. & MEHTA, P. K. (1986): Improvement of the aggregate-cement paste transition zone by grain refinement of hydration products. Proceedings 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. III, S. 433-437.
- NÄGELE, E. & GERHARD, W. (1984): Untersuchung von Zement und seinen Hydratationsprodukten mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS). Zement-Kalk-Gips 37, H. 3, S.152-156.
- NAGATAKI, S.; MIYAZATO, S. & SAITOH, T. (1998): Effects of fly ash and silica fume on high performance concrete. Proceedings 6th CANMET/ACI/JCI International Conference 178, Vol. 1, S. 307-330.
- ODLER I. & BORSTEL, TH. VON (1989): Laser granulometer study of cement suspensions. Cement and Concrete Research 19, H. 2, S. 295-305.
- OGAWA, K.; UCHIKAWA, H. & TAKEMOTO, K. (1980): The mechanism of the hydration in the system C₃S-pozzolana. Cement and Concrete Research 10, H. 5, S.683-696.
- OLLIVIER, J. P. (1986): Role des additions minerales sur la formation de l'aureole de transition entre les gros granulate et mortier. Proceedings 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. VI, S. 189-197.
- OLUOKUN, F. A. (1994): Fly ash concrete mix design and the water-cement ratio law. ACI Materials Journal 91, H.4, S. 362-371.
- OZYILDIRIM, C. & HALSTEAD, W.J. (1994): Improved concrete quality with combinations of fly ash and silica fume. ACI Materials Journal 91, H. 6, S. 587-594.
- PADIA, A. S. (1976): The behaviour of ash in pulverized coal under simulated combustion conditions. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology.
- PAVLENKO, S. I.; MYSHLYAEV, L. P.; EVTUSHENKO, V. F.; SOIN, A. V. & BAZHENOV, Y. M. (1998): High calcium fly ash-to silica fume-to slag sand ratio versus compressive strength and density of cementless concrete. Proceedings 6th CANMET/ACI/JCI International Conference 178, Vol. 2, S. 1117-1126.
- PRATT, P. L. & GHOSE, A. (1983): In: Phil. Trans. R. Soc. London A310, S. 93.
- PRAUSE, B. J. (1987): Die Reaktion von Steinkohlen-Flugaschen in hydraulisch und karbonatisch aushärtenden Bindemitteln, Dissertation Technische Universität Clausthal.
- PUNTKE, W. (1996): Mix design considerations for granulometric optimisation of the matrix of high performance concrete. Proceedings International Conference Radical Concrete Technology, University of Dundee, UK.
- QIAN, J. C.; LACHOWSKI, E. E. & GLASSER, F. P. (1988): Microstructure and chemical variation in class F fly ash glass. Proceedings Materials Research Society Symposium 113, S. 45-53.
- RANKERS, R. (1985): Untersuchungen zur Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen mit Prüfzeichen als Betonzusatzstoff nach DIN 1045, Abschlußbericht R. Institut für Bauforschung, Rhein.-Westf. Technische Universität Aachen.
- RATTANUSSORN, M.; ROY, D. M. & MALEK, R. I. A. (1987): Effect of fly ash incorporation on rheology of cement pastes. Proceedings Materials Research Society Symposium 86, S. 229-237.
- RAVINA, D. (1981): Production and collection of fly ash for use in concrete, in: Effects of fly ash incoration in cement and concrete 2. Material Research Society, S. 2-11.
- REGOURD, M. (1987): Microstructure of cement blends containing fly ash, silica fume, slag and fillers. Proceedings Materials Research Society Symposium 85, S. 187-200.
- REGOURD, M. et al. (1981): Hydraulic reactivity of various pozzolanas. Proceedings 5th International Symposium on Concrete Technology.
- REGOURD, M. et al. (1983): Microstructure of field concretes containing silica fume. Proceedings 4th International Conference on Cement Microscopy.
- RICHARTZ, W. (1984): Zusammensetzung und Eigenschaften von Flugaschen. Zement Kalk – Gips 37, H. 2, S. 62-71.
- ROBERTS, L. R. (1989): Microsilica in Concrete, I. In: Skalny, J. P. (Hrsg.): Materials science of concrete I. American Ceramic Society, S. 197-222.
- RUDERT, V. (1996): Wie puzzolanisch ist Steinkohlen-Flugasche? In: Böttger, K. G. (Hrsg.): Bauchemie heute: Fakten, Modelle, Anwendungen. Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. D. Knöfel. Darmstadt: Dissertations Druck Darmstadt, S. 117-120.
- RUDERT, V.; STRUNGE, J. & WIHLER, H.-D. (1994): Beton aus anderer Sicht filigranes Mikrogefüge. Betonwerk + Fertigteil-Technik 60, H. 9, S. 86-93.

- SCHIEßL, P. (1995): Steinkohlenflugasche ein Baustoff im Spiegel der neuen Regelwerke DIN EN 450 und EN 206. Tagungsband VGB-Konferenz "Nebenprodukte aus Kohlekraftwerken", Essen, 13./14. März 1995.
- SCHIEßL, P. (1997): Gutachterliche Stellungnahme für eine Anwendungsregel in einer "Allgemeinen Bauaufsichtlichen Zulassung" zur gemeinsamen Verwendung von Silicastaub und Steinkohlenflugasche B2156. Institut für Bauforschung (ibac), Rhein.-Westf. Technische Hochschule Aachen.
- SCHIEßL, P. & MENG, B. (1996): Grenzen der Anwendbarkeit von Puzzolanen im Beton, Forschungsbericht F 405. Institut für Bauforschung (ibac), Rhein.-Westf. Technische Hochschule Aachen.
- SCHIEßL, P.; WIENS, U. & BREIT, W. (1994): Reduzierung des Alkalidepots durch Puzzolane, Abschlußbericht F 397. Institut f
 ür Bauforschung (ibac), Rhein.-Westf. Technische Hochschule Aachen.
- SCHOLZ, H. & BLASCHKE, R. (1994): KASH-hydrogel: the durable mineral phase of fly-ash blended concrete. 2nd International Symposium ASH, Vol. 2, S. 607-621.
- SCRIVENER, K. L. (1984): PhD thesis, University of London.
- SELLEVOLD, E. J. et al. (1982): Silica fume cement pastes: hydration and pore structure. Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Report BML 82.610, S. 19-50.
- SELLEVOLD, E. J. & RADJY, F. F. (1983): Condensed silica fume (microsilica) in concrete: water demand and strength development. Publication SP-79. American Concrete Institute Vol. II, S. 677-694.
- SHARARA, A. M.; EL-DIDAMONY, H.; EBIED, E. & EL-ALEEM, A. (1994): Hydration characteristics of beta-C₂S in the presence of some pozzolanic materials. Cement and Concrete Research 24, H. 5, S. 966-974.
- SHARP, J. W. (1944): Silica modified cement. US Patent Nr. 2 410 954.
- STOITCHKOV, V.; ABADJIEV, P.; LILKOV, V. & VASILEVA, V. (1996): Effect of the "Pozzolit" active mineral admixture on the properties of cement mortars and concretes. Part 1: Physical and mechanical properties. Cement and Concrete Research 26, H. 7, S. 1065-1071.
- SÜDDEUTSCHE ZEITUNG. (1999): Die Chemie stimmt. Pfingsten, 22. / 23. / 24. Mai.
- SYBERTZ, F. (1993): Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff. DAfStb Heft 434, Berlin: Beuth Verlag.

- TAUBER, C. (1988): Spurenelemente in Flugaschen: Kohle Kraftwerk Umwelt. Köln: Verlag TÜV Rheinland.
- TAYLOR, H. F. W. (1997): Cement Chemistry. 2. Aufl. London: Thomas Telford.
- THOMAS, M. (1997): Cementing efficiency factors for fly ash: have they any value?. Proceedings Inernational ECSN Symposium, S. 103-112.
- TRÆTTEBERG, A. (1979): Silikastøv i fabrikkbetong. Vurdering av hydratasjonsforløp. FCB/SINTEF, Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Report STF65 A79014.
- UCHIKAWA, H. & UCHIDA, S. (1980): Influence of pozzolana on hydration of C₃A. Proceedings 7th International Conference on the Chemistry of Cement, Vol. III, S. IV.24-IV.29.
- UCHIKAWA, H.; UCHIDA, S. & HANEHARA, S. (1986): Effect of character of glass phase in blending components on their reactivity in calcium hydroxide mixture. Proceedings 8th International Conference on the Chemistry of Cement, Vol. IV, S. 245-250.
- URHAN, S. (1987): Alkali, silica and pozzolanic reactions in concrete. Part I. Cement and Concrete Research 17, S. 141-152.
- VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE (1990): Tätigkeitsbericht 1987-1990. Düsseldorf: VDZ.
- WAGNER, J.-P. & HAUCK, H. G. (1994): Nanosilica ein Zusatz für dauerhaften Beton. Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes. – Weimar 40, 5/6/7, S. 183-187.
- YUAN, C. Z. & ODLER, I. (1987): The interfacial zone between marble and tricalcium silicate paste. Cement and Concrete Research 17, S. 784-792.
- YUAN, C. Z. & ZHONG, Z. X. (1986): Distribution of Ca(OH)₂ and of the CSH phase in the oolithic marble/hydrated cement paste interfacial zone. Proceedings 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. III, S. 450-453.

Zitierte Normen

| DIN EN 196-1 | 05.95: | Prüfverfahren für Zement: Bestimmung der Festigkeit |
|-----------------|--------|--|
| DIN EN 196-2 | 05.95: | Prüfverfahren für Zement: Chemische Analyse von Zement |
| DIN V ENV 196-4 | 11.93: | Prüfverfahren für Zement: Quantitative Bestimmung der Bestandteile |
| DIN EN 196-6 | 03.90: | Prüfverfahren für Zement: Bestimmung der Mahlfein- heit |
| DIN EN 196-21 | 03.90: | Prüfverfahren für Zement: Bestimmung des Chlorid- Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement |
| DIN EN 206 | 08.97: | Beton: Eigenschaften, Herstellung und Konformität |
| DIN EN 450 | 01.95: | Flugasche für Beton: Definitionen, Anforderungen und Güteüberwachung |
| DIN EN 451-1 | 01.95: | Prüfverfahren für Flugasche: Bestimmung des freien Calciumoxidgehalts |
| DIN 1045 | 07.88: | Beton und Stahlbeton: Bemessung und Ausführung |
| E DIN 1045-2 | 07.99: | Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton: Leistungsbeschreibung, Eigenschaften, Herstellung und Übereinstimmung |
| DIN 66126-2 | 02.89: | Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Feststoffe mit Durchströmungsverfahren; Verfahren und Gerät nach Blaine |
| DIN 66144 | 03.74: | Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen; Logarithmisches Normalverteilungsnetz |
| DIN 18555-2 | 09.82: | Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln; Frischmörtel mit dichten Zuschlägen; Bestimmung der Konsistenz, der Rohdichte und des Luftgehalts |