

Reduzierung des Alkalitätsdepots durch  
Puzzolane

**T 2647**

T 2647

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,  
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

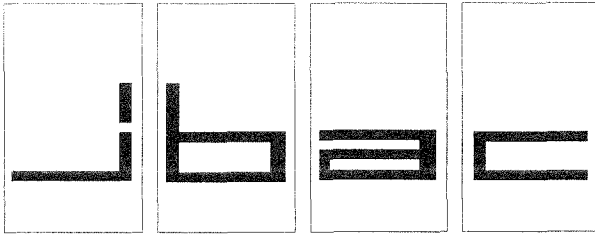
Postfach 80 04 69  
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12  
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00  
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail [irb@irb.fraunhofer.de](mailto:irb@irb.fraunhofer.de)

[www.baufachinformation.de](http://www.baufachinformation.de)



# INSTITUT FÜR BAUFORSCHUNG

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Direktoren: Professor Dr.-Ing. H. R. Sasse · Professor Dr.-Ing. P. Schießl

Schinkelstraße 3, D-52056 Aachen

Telefon (02 41) 80-51 00 · Telex 8 32 704 thac d · Telefax (02 41) 88 88-139

Ws/Fo

4. Ausfertigung

## THEMA

Reduzierung des Alkalitätsdepots durch  
Puzzolane

---

### ABSCHLUSSBERICHT

Forschungsbericht Nr.

F 397

vom 31.05.1994

Projektleiter

Prof. Dr.-Ing. P. Schießl

Sachbearbeiter

Dipl.-Ing. U. Wiens

Dipl.-Ing. W. Breit

Auftraggeber/  
Förderer

Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt)  
Reichpietschufer 74-76

D-10785 Berlin

Auftragsdatum

06.05.1991

Aktenzeichen

-

Dieser Bericht umfaßt 177 Seiten, davon 166 Textseiten.

Soweit Versuchsmaterial nicht verbraucht ist, wird es nach 4 Wochen vernichtet.

Eine längere Aufbewahrung bedarf einer schriftlichen Vereinbarung.

Die auszugsweise Veröffentlichung dieses Berichtes, seine Verwendung für Werbezwecke sowie die inhaltliche Übernahme in Literaturdatenbanken bedürfen der Genehmigung des ibac.

<b><u>INHALTSVERZEICHNIS</u></b>		<b>Seite</b>
1	KURZFASSUNG.....	1
2	ABSTRACT.....	3
3	RESUME.....	4
4	ZIEL UND ABLAUF DES FORSCHUNGSVORHABENS .....	5
5	LITERATURAUSWERTUNG.....	6
5.1	Puzzolane - Übersicht .....	6
5.1.1	Herkunft und chemische Zusammensetzung von künstlichen Puzzolanen....	7
5.1.1.1	Steinkohlenflugasche .....	7
5.1.1.2	Silicastaub .....	9
5.2	Hydratationsvorgänge und Zusammensetzung der Porenlösung im Zementstein ohne Puzzolane .....	10
5.3	Puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche .....	13
5.3.1	Allgemeines.....	13
5.3.2	Beeinflussung der Zementhydratation durch Steinkohlenflugasche.....	14
5.3.3	Lösungsverhalten der Steinkohlenflugasche in der Porenlösung.....	15
5.3.4	Reaktion mit Calciumhydroxid.....	17
5.3.5	Ablauf und Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion .....	21
5.3.6	Einflußgrößen auf die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche ....	24
5.3.7	Hydratationsprodukte bei der Reaktion von Steinkohlenflugasche mit Calciumhydroxid.....	28
5.3.8	Alkalität der Porenlösung in Zementstein mit Steinkohlenflugasche.....	30
5.3.9	Zusammenfassung.....	33
5.4	Puzzolanische Reaktion des Silicastaubes .....	34
5.4.1	Beschleunigung der Zementhydratation durch Silicastaub.....	34
5.4.2	Lösungsverhalten des Silicastaubes in der Porenlösung.....	35
5.4.3	Reaktion mit Calciumhydroxid .....	36
5.4.4	Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion .....	38
5.4.5	Reaktivität des Silicastaubes .....	39

**INHALTSVERZEICHNIS**
**Seite**

5.4.6	Hydratationsprodukte bei der Reaktion von Silicastaub mit Calciumhydroxid .....	41
5.4.7	Alkalität der Porenlösung in Zementstein mit Silicastaub .....	41
5.4.8	Zusammenfassung .....	44
5.5	Einfluß von puzzolanischen Zusatzstoffen auf die Porenstruktur des Zementsteins .....	45
5.5.1	Allgemeines .....	45
5.5.2	Steinkohlenflugasche .....	46
5.5.3	Silicastaub .....	50
6	EINFLUSS VON PUZZOLANISCHEN ZUSATZSTOFFEN AUF DIE CHLORIDINDUZIERTE KORROSION IM STAHLBETON .....	52
6.1	Einfluß von puzzolanischen Zusatzstoffen auf den Chloridgehalt im Zementstein .....	52
6.1.1	Allgemeines .....	52
6.1.2	Chloridgehalt in Zementstein ohne Puzzolane .....	52
6.1.3	Einfluß von Silicastaub auf den Chloridgehalt im Zementstein .....	53
6.1.4	Einfluß von Steinkohlenflugasche auf den Chloridgehalt im Zementstein ...	56
6.1.5	Zusammenfassung .....	58
6.2	Elektrochemische Vorgänge bei der chloridinduzierten Korrosion der Bewehrung .....	59
6.2.1	Allgemeines .....	59
6.2.2	Meßtechnische Beschreibung von Korrosionsvorgängen .....	62
6.3	Der Einsatz von Silica-Staub im Beton .....	66
6.4	Der Einsatz von Steinkohlenflugasche im Beton .....	69
7	ZUSAMMENFASSUNG DER LITERATURERGEBNISSE .....	73
8	VERSUCHSPROGRAMM .....	76
8.1	Allgemeine Überlegungen .....	76

<b><u>INHALTSVERZEICHNIS</u></b>		<b>Seite</b>
8.2	Ausgangsstoffe .....	77
8.2.1	Zemente und Zusatzstoffe .....	77
8.2.2	Zuschlag .....	78
8.3	Mischungszusammensetzungen, Herstellung und Nachbehandlung .....	78
8.3.1	Zementsteinversuche .....	78
8.3.2	Betonversuche .....	81
9	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	83
9.1	Ausgangsstoffe .....	83
9.2	Zementsteinversuche .....	85
9.2.1	Gesamtporosität und Porengrößenverteilung .....	85
9.2.2	Zusammensetzung der Porenlösung.....	86
9.2.3	Calciumhydroxidgehalt im Zementstein .....	87
9.2.4	Reagierter Flugascheanteil .....	89
9.3	Betonversuche .....	91
9.3.1	Druckfestigkeit.....	91
9.3.2	Karbonatisierung .....	91
9.3.3	Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Bewehrung in Betonen mit hohen Puzzolangehalten.....	92
9.3.3.1	Aufbau der Korrosionszellen .....	92
9.3.3.2	Allgemeines zum angewendeten Strommeßverfahren.....	94
9.3.3.3	Ermittlung des Elektrolytwiderstandes .....	96
9.3.3.4	Multi-Ring-Elektrode .....	97
10	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER ZEMENTSTEINVERSUCHE ..	99
10.1	Gesamtporosität und Porengrößenverteilung.....	99
10.2	Verbrauch von Calciumhydroxid im Zementstein .....	109
10.3	Zusammensetzung der Porenlösung.....	118
11	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER BETONVERSUCHE.....	127
11.1	Druckfestigkeit.....	127

<b><u>INHALTSVERZEICHNIS</u></b>		<b>Seite</b>
11.2	Karbonatisierung.....	129
11.3	Ergebnisse zum Korrosionsverhalten der Bewehrung in Betonen mit hohen Puzzolangehalten.....	130
11.3.1	Ergebnisse der Elementstrommessungen.....	130
11.3.2	Ergebnisse der Untersuchungen zum Elektrolytwiderstand .....	134
11.3.2.1	Ergebnisse der Elektrolytwiderstandsmessungen der Korrosionsprüfkörper	134
11.3.2.2	Ergebnisse der Elektrolytwiderstandsmessungen mit der Multi-Ring- Elektrode .....	138
11.3.3	Zusammenhang zwischen Elementstrom und Elektrolytwiderstand .....	142
11.3.4	Visuelle Beurteilung der Stahloberflächen .....	144
12	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	147
13	FORSCHUNGSBEDARF.....	151
14	LITERATUR.....	152
	Tabellen.....	A1-A11

## 1 KURZFASSUNG

Die Alkalität der Porenlösung von Beton spielt für Dauerhaftigkeitseigenschaften, wie z. B. das Korrosionsverhalten des Betonstahls eine entscheidende Rolle. Bei den in der Porenlösung von Zementsteinen normalerweise vorliegenden sehr hohen pH-Werten bildet sich auf der Oberfläche des Betonstahls eine dichte, lückenlose Oxidschicht (Passivschicht) aus, die die Korrosion des Stahles praktisch vollständig verhindert. Die Zerstörung der Passivschicht wird als Depassivierung bezeichnet. Nach der Depassivierung ist der Stahl aktiv, d. h. korrosionsbereit. Eine Depassivierung der Stahloberfläche tritt z. B. dann ein, wenn durch Karbonatisierung bis zur Stahloberfläche der pH-Wert der Porenlösung auf Werte unter  $\text{pH} = 10$  absinkt, oder wenn ein kritischer Grenzwert für den Chloridgehalt überschritten wird. Aus einigen Literaturergebnissen ist bekannt, daß sich in Zementsteinen mit hohen Silicastaubgehalten die Alkalität der Porenlösung verringert. Durch den geringeren pH-Wert in Betonen mit hohen Silicastaubgehalten kann es also ebenfalls zur Depassivierung der Stahloberfläche und damit zur Erhöhung des Korrosionsrisikos kommen.

Auf der anderen Seite führt die Zugabe von Zusatzstoffen wie Steinkohlenflugasche und Silicastaub aufgrund ihrer Feinheit und der puzzolanischen Reaktion zu einer feineren Porenstruktur im Zementstein, so daß Dauerhaftigkeitseigenschaften verbessert werden. Der elektrolytische Widerstand des Betons, der bei Korrosionsprozessen eine entscheidende Rolle spielt, kann durch puzzolanische Zusatzstoffe derart erhöht werden, daß Korrosionsgeschwindigkeiten entscheidend verringert werden.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde daher schwerpunktmäßig der Einfluß von hohen Puzzolangehalten auf die Alkalität der Porenlösung untersucht. Dazu wurden über einen Hydratationszeitraum von 730 d der Calciumhydroxidgehalt von Zementsteinproben ohne und mit hohen Puzzolangehalten ermittelt, die Zusammensetzung der Porenlösung dieser Zementsteine bestimmt und Untersuchungen zum Porengefüge der Zementsteine angestellt. Der Flugaschegehalt betrug bis zu 60 M.-%, der Silicastaubgehalt bis zu 25 M.-% bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt. Die Zementsteine wurden mit einem Portlandzement 35 F und einem Hochofenzement 35 L (50 M.-% Hüttensand) mit unterschiedlichen Wasserbindemittelwerten hergestellt. Bei einer Mischung wurde eine Kombination aus 45 M.-% Portlandzement 35 F, 15 M.-% Silicastaub und 40 M.-% Steinkohlenflugasche gewählt.

Das Versuchsprogramm umfaßte neben den Zementsteinprüfungen auch Betonversuche zur Ermittlung des Einflusses von Betonrezepturen mit hohen Puzzolangehalten auf die chlorid-



induzierte Korrosion von Stahl in Beton. Dazu wurde dem Frischbeton zweier ausgewählter Betonrezepturen mit Silicastaub und Steinkohlenflugasche in Verbindung mit Portland- und Hochofenzement Chlorid (bis 5 M.-% von der Zementmasse) zugegeben und anschließend Korrosionszellen zur Erfassung von Elementströmen und Elektrolytwiderständen betoniert. Darüber hinaus wurde mit einem im Institut für Bauforschung entwickelten Sensor der Elektrolytwiderstand in unterschiedlichen Tiefenlagen der Betonrandzone ermittelt. Dadurch können Erkenntnisse über die Qualität der Betonrandzone gewonnen werden, die beim Eindringen von schädigenden Stoffen (Chloride, CO<sub>2</sub>) eine entscheidende Rolle spielen.

## 2 ABSTRACT

With respect to corrosion behaviour of steel in concrete, the alkalinity of the pore solution plays an important role. At high pH (pH  $\approx$  12-13) usually found in concrete a stable and impermeable layer of oxides (passive layer) on the steel surface is formed. Corrosion processes under these passive conditions are rather unlikely. Depassivation of the steel surface will occur if the pH of the pore solution drops below 10 by carbonation of concrete or if a critical chloride content is exceeded. It is known from several investigations that with increasing amount of silica fume in concrete the alkalinity of pore solution decreases. Hence, the lower pH in concretes with high amounts of silica fume may raise the corrosion risk.

On the other hand the addition of sf and pfa leads to a densification of concrete structure due to filler effect and pozzolanic reaction providing additional CSH gel. Hence, electrolytic conductivity of concrete which is one of the requirements for corrosion processes decreases to very low values resulting in very low corrosion currents.

This research project is intended to investigate the effect of silica fume (sf) and pulverized fly ash (pfa) on alkalinity of pore solution. For this purpose amount of free calcium hydroxide (DTG), pore solution composition and pore size distribution have been determined at different curing ages using cement pastes with high amounts of pozzolans. Fly ash contents up to 60 % and silica fume contents up to 25 % were used in combination with portland cement and slag cement (50 % slag). Furthermore, a mixture of 15 % silica fume and 40 % pfa was tested. The experimental program includes the measurement of corrosion currents and resistivities performed on concretes with portland cement and slag cement blended with pulverized fly ash (pfa) and silica fume (sf). Up to 5 % Chloride by weight of cement was added to these concretes.

A measurement technique developed at the institute for building research (Aachen) was used to determine the electrolytical resistance in dependance of depth of these concretes, since the results of these test give information about quality of concrete cover.

### 3 RESUME

L'alcalinité de l'eau interstitielle dans le béton joue un rôle important quant à la durabilité du béton et la corrosion des armatures. Pour les valeurs du pH de l'eau interstitielle très élevées, l'acier est protégé par la pellicule d'oxyde de fer passive. Cette pellicule est détruite (dépassivation) lorsque la valeur du pH tombe en dessous de 10 en raison de carbonatation du béton ou si des ions du chlorure atteignent en concentrations suffisamment élevées la surface de l'acier.

Il est connu que des teneurs en fumées de silice élevées dans le béton réduisent l'alcalinité des eaux interstitielles. Cette alcalinité réduite dans les bétons à fortes teneurs en fumées de silice peut mener à la dépassivation de l'acier et par cela à un fort risque de corrosion de l'acier.

De l'autre côté, les ajouts pouzzolaniques comme les cendres volantes et les fumées de silice mènent à une structure affinée des pores d'où une amélioration de la durabilité. La résistance électrolytique du béton, jouant un rôle primordial pour la corrosion de l'acier dans le béton, peut être augmentée en présence d'ajouts pouzzolaniques de façon à réduire sensiblement la vitesse de corrosion.

Dans ce projet, l'effet des fortes teneurs en pouzzolanes sur l'alcalinité des eaux interstitielles a été étudié. Pour une durée d'hydratation de 730 jours, on a déterminé la teneur d'hydroxyde de calcium de pâtes de ciment sans et à forte teneur de pouzzolanes, la composition de l'eau interstitielle et la structure des pores de ces ciments.

Les teneurs de cendres volantes allaient jusqu'à 60 % en poids, les fumées de silices jusqu'à 25 % en poids de la masse totale de liant. Les pâtes étaient préparées à base d'un ciment Portland 35 F et un ciment de haut-fourneau 35 L (50 % de laitier) avec des valeurs eau/liant différentes. Un essai a été fait avec une combinaison de 45 % de ciment Portland 35 F, 15 % de fumées de silice et 40 % de cendres volantes.

Le programme expérimental visait à trouver l'influence de différents bétons à teneur élevée de pouzzolanes sur la corrosion des armatures suite à l'action de chlorures. A cette fin, des chlorures ont été ajoutés au béton frais (jusqu'à 5 % en poids du ciment) pour réaliser ensuite des piles de corrosion sur lesquelles pouvaient être mesurés le courant de corrosion et la résistance électrolytique du béton. A l'aide d'une sonde conçue pour mesurer la résistance électrolytique du béton à différentes profondeurs à partir de la surface, la qualité du béton

proche de la surface peut être évaluée, donnant des informations importantes quant à l'infiltration de substances nocives (chlorures, CO<sub>2</sub>).

#### **4 ZIEL UND ABLAUF DES FORSCHUNGSVORHABENS**

Ziel des Forschungsvorhabens ist die Untersuchung des Einflusses hoher Puzzolangehalte auf die Alkalität des Betons und die daran gekoppelten Veränderungen von Dauerhaftigkeitseigenschaften (Korrosionsverhalten bei Chloridangriff). Dazu wird in den Abschnitten 5 und 6 die relevante Literatur gesichtet und ausgewertet. Diese umfaßt nach einer allgemeinen Einführung in die Mechanismen der puzzolanischen Reaktion die Erläuterung der Entstehung und Bedeutung der Alkalität für die Dauerhaftigkeit des Baustoffes "Beton" und die Veränderung der Alkalität durch die Zugabe von Silicastaub und Steinkohlenflugasche zum Beton. Einige Teile der Literatursichtung wurden dabei aus zwei im Institut für Bauforschung der RWTH Aachen angefertigten Sachstandsberichte zu dem Thema "Verwendung von künstlichen Puzzolanen als Zusatzstoff im Beton" übernommen /S3, S16/. In Abschnitt 6 wird die Bedeutung der Alkalität für Prozesse bei der chloridinduzierten Korrosion erläutert.

Anhand vorliegender Ergebnisse aus einer früheren Untersuchung /S15, W3/ werden im Abschnitt 10 zunächst grundsätzliche Erläuterungen zu den Mechanismen der puzzolanischen Reaktion gegeben. Wichtig für die anschließende Beschreibung der Versuche an Zementsteinproben mit hohen Puzzolangehalten waren Erkenntnisse über den Reaktionsgrad der Flugasche und die Abbaugeschwindigkeit des bei der puzzolanischen Reaktion verbrauchten Calciumhydroxids. Um eine Abschätzung des Calciumhydroxidgehaltes in Mischungen mit hohen Puzzolangehalten zu einem späteren Zeitpunkt als den hier untersuchten 730 d machen zu können, wurde ein Teil der Zementsteinproben bei 40 °C gelagert. Die Porenwasseranalysen ergeben Auskunft über die zeitliche Entwicklung der Alkalität und über die mögliche Einbindung von Alkalien in Reaktionsprodukte, was zu einem Verlust der Basisität der Porenlösung führt. In Betonversuchen (Abschnitt 11) wird punktuell das Karbonatisierungsverhalten dieser Betone untersucht. Wesentlicher Bestandteil des 11. Abschnittes ist die Diskussion der Ergebnisse zum Korrosionsverhalten von flugasche- und silicastaubhaltigen Betonen bei Zugabe großer Chloridmengen zum Frischbeton.

In den Abschnitten 12 und 13 dieses Forschungsberichtes werden abschließend die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefaßt und ein Ausblick auf weiteren Forschungsbedarf gegeben.

## 5 LITERATURAUSWERTUNG

### 5.1 Puzzolane - Übersicht

"Puzzolane sind kieselsäurehaltige oder kieselsäure- und tonerdehaltige natürliche oder künstliche Stoffe ohne selbständiges Bindevormögen, die zusammen mit Wasser und Kalk wasserunlösliche Verbindungen mit zementartigen Eigenschaften bilden /W2/." Wie Wesche /W2/ in dieser Definition bereits andeutet, benötigen Puzzolane aufgrund ihres geringen CaO-Gehaltes Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) als Anreger und Reaktionspartner.  $\text{Ca(OH)}_2$  wird bei der Zementhydratation abgespalten und liegt in Porenlösung des Zementsteins in großen Mengen als Bodenkörper vor. Im Gegensatz zu den Puzzolanen besitzen feingemahlene latent-hydraulische Stoffe wie z. B. Hüttensand wegen ihres eigenen, ausreichenden CaO-Gehaltes bei Wasserzugabe weitgehend selbständiges Erhärtungsvermögen.  $\text{Ca(OH)}_2$  dient bei der Reaktion von latent-hydraulischen Stoffe lediglich als Anreger.

Natürliche Puzzolane sind in der Regel aus vulkanischen Auswurfmassen bzw. erhärteten Lavaschlammströmen entstanden. Vulkanische Puzzolane sind z. B. Traß, Phonolit, Lava, Santorinerde und Puzzolanerde. Künstliche Puzzolane entstehen i. w. als Nebenprodukte bei industriellen Herstellungsprozessen oder bei der Verfeuerung von Kohle zur Energiegewinnung. Für den Einsatz als Baustoff in den Bereichen "Zement", "Mörtel", "Beton" und "Betonwaren", haben sich seit langem Steinkohlenflugasche und Silicastaub als künstliche Puzzolane bewährt.

Steigende Deponiekosten werden in den kommenden Jahren zu einem noch größeren Verwertungsdruck führen. Für den Einsatz von industriellen Nebenprodukten als Baustoffkomponente müssen nicht nur Anforderungen hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit, Gleichmäßigkeit und Unschädlichkeit eingehalten werden. Nach Möglichkeit soll durch den Einsatz von industriellen Nebenprodukten auch eine Verbesserung des Baustoffs erzielt werden. Eine sachgerechte Anwendung von künstlichen Puzzolanen wie Steinkohlenflugasche und Silicastaub setzt aber eine genaue Kenntnis der Wirkungsweise dieser Stoffe voraus. Eine mögliche Veränderung des Alkalitätsdepots im Beton durch Puzzolane darf zu keiner Ver-

schlechterung der Dauerhaftigkeitseigenschaften von Beton führen. Über den Einfluß von künstlichen Puzzolanen auf das Betongefüge und das Alkalitätsdepot im Hinblick auf Anwendungsgrenzen für diese beiden Stoffe im Beton soll dieses Forschungsvorhaben Aufschluß geben.

## **5.1.1 Herkunft und chemische Zusammensetzung von künstlichen Puzzolanen**

### **5.1.1.1 Steinkohlenflugasche**

Steinkohlenflugasche (SFA) ist ein Verbrennungsrückstand, der bei der Verfeuerung fein gemahlener Kohle in Elektrofiltern von Kohlekraftwerken anfällt. Bei Feuerungstemperaturen zwischen 1100 und 1600°C verbrennt der Kohlenstaub, während begleitende Gesteinspartikel je nach Feuerungstemperatur mehr oder weniger vollkommen aufgeschmolzen werden. Durch die relativ schnelle Abkühlung erstarren die Partikel zum großen Teil glasig (amorph) /B7/. Vom Rauchgas getrennt werden die Flugaschepartikel durch Elektrofilter /F5/. Neben der Flugasche fällt auf dem Boden der Brennkammer auch sogenannte Grob- asche an, die einen Anteil von 10 bis 15% am Gesamtaschenanfall ausmacht /F5/.

Das Aufkommen an SFA in der Bundesrepublik belief sich im Jahr 1980 auf rd. 2.0 Mio. t. Im Jahr 1990 betrug der Anfall an Steinkohlenflugasche rd. 3.5 Mio. t, was einer Steigerung des Aufkommens um 75 % gegenüber dem Jahr 1980 entspricht (nur alte Bundesländer). Die Verwertungsquote lag im Jahr 1980 noch bei 64 %. Im Jahr 1990 wurden bereits 87 % der anfallenden Flugaschemengen aus Steinkohlefeuerungen überwiegend im Bereich Beton-, Mörtel- und Zementherstellung eingesetzt /V2/.

In den Kraftwerken der Bundesrepublik werden im wesentlichen Steinkohlen aus dem Ruhrgebiet und dem Saargebiet verfeuert. In küstennah gelegenen Kraftwerken wird häufig auch auf Importkohle aus Kanada, Polen, den Vereinigten Staaten und anderen Ländern zurückgegriffen. Nicht nur Unterschiede in der verwendeten Kohle beeinflussen die chemische und mineralogische Zusammensetzung von SFA, sondern auch die verschiedenen Arten der Kohleverfeuerung /F5, R9, S13/. Eine detaillierte Beschreibung der Feuerungsarten und Verbrennungsprozesse gibt Helmuth in /H4/. Zusammenfassend lassen sich drei wichtige Arten der Kohleverfeuerung angeben /R9/

- Schmelzfeuerungen,
- Trockenfeuerungen,
- Wirbelschichtfeuerungen.

Der Unterschied zwischen den o. g. Feuerungsarten besteht im wesentlichen in den verschiedenen Brennkammertemperaturen. In Schmelzfeuerungen mit Temperaturen von etwa 1600 bis 1700°C wird der Verbrennungsrückstand fast vollständig glasig aufgeschmolzen. Die Partikel sind dabei überwiegend kugelförmig und enthalten wenig kristalline Bestandteile. Die Temperaturen in der Trockenfeuerung liegen i. a. um einige hundert Grad tiefer. So können neben kugelförmigen Partikeln auch unregelmäßig geformte Teilchen und Agglomerate entstehen, die einen höheren kristallinen Anteil aufweisen. So können z. B. Quarzkörner nicht mehr vollständig aufgeschmolzen werden. Auch reichern sich unverbrannte Kohlepartikel im Grobgut der SFA an. Das kann zu einer Erhöhung des Glühverlustes bei SFAn aus Trockenfeuerungen führen, da dieser größtenteils durch den Kohlenstoffgehalt der Flugasche bestimmt wird. Als besonders umweltschonend gilt die Kohlefeuerung in der zirkulierenden Wirbelschicht, nicht zuletzt wegen der im Vergleich zu den oben beschriebenen Feuerungsarten niedrigen Feuerraumtemperatur von etwa 800 bis 900°C. Der Verbrennungsrückstand wird nur unvollständig aufgeschmolzen. Bei etwa gleicher, chemischer Zusammensetzung sind die Partikel dieser Flugasche nicht mehr kugelförmig, sondern ausschließlich unregelmäßig geformt.

Der überwiegende Teil der SFA besteht aus Kieselsäure  $\text{SiO}_2$ , Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Diese drei Hauptbestandteile machen im Mittel rd. 80 bis 85 M.-% der SFA aus (s. Tabelle 1, Ergebnisse aus /B7/). Zu ähnlichen Mittelwerten kommen Richartz, der in /R9/ die chemische Zusammensetzung von 30 deutschen SFAn wiedergibt und Sybertz /S14/ für 28 SFA mit Prüfzeichen als Betonzusatzstoff nach DIN 1045 sowie Helmuth /H4/, der die Ergebnisse von Abdun-Nur (1961), Jarrige (1970) und Sersale (1980) zusammenfaßt.

**Tabelle 5.1:** Chemische Zusammensetzung von 14 deutschen SFAn mit Prüfzeichen, Analyseenergebnisse aus der Güteüberwachung /B7/.

Bestandteil	Anzahl n	Min	Max	MW	s	v
1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	115	42,2	55,1	51,2	2,20	4,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115	24,6	32,6	27,3	1,50	5,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115	5,38	12,5	8,78	1,34	15,2
CaO	115	0,59	8,27	3,04	1,27	41,8
MgO	115	0,62	4,27	2,61	0,66	25,1
PbO	90	0,03	1,70	0,42	0,42	101,2
ZnO	90	0,01	0,63	0,14	0,14	95,2
K <sub>2</sub> O	90	1,05	5,57	4,04	0,92	22,9
Na <sub>2</sub> O	90	0,24	1,27	0,66	0,26	39,7
SO <sub>3</sub>	113	0,04	1,88	0,62	0,37	60,5

Min. = kleinster Wert; Max. = größter Wert; MW = Mittelwert; s = Standardabweichung; v = Variationskoeffizient

Die Gehalte SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lassen noch keine Aussage über das Reaktionsvermögen der Steinkohlenflugasche zu. Die Reaktivität wird vor allem durch die vorliegenden Mineralphasen bestimmt.

### 5.1.1.2 Silicastaub

Silicastaub (SF = Silica Fume) entsteht bei der Herstellung von Silicium oder Siliciumlegierungen und gehört damit, wie Steinkohlenflugasche, zur Gruppe der industriellen Nebenprodukte. Die puzzolanischen Eigenschaften des Silicastaubes sind seit den frühen 50er Jahren dieses Jahrhunderts bekannt. Als Betonzusatz erhöht Silicastaub z. B. die Druckfestigkeit des Betons und steigert aufgrund der hohen Feinheit und puzzolanischen Reaktivität die Dichtigkeit und damit die Dauerhaftigkeit von Beton.

Silicastaub besteht aus sehr feinen, kugelförmigen Partikeln, die zu 85 bis 98 % aus amorpher Kieselsäure SiO<sub>2</sub> (= Glas) zusammengesetzt sind. Der mittlere Korndurchmesser liegt mit 0,1 µm um das rd. hundertfache niedriger als der von Zement oder Flugasche. Dementsprechend hoch liegt auch die spezifische Oberfläche des Silicastaubes, die mit 20 m<sup>2</sup>/g angegeben werden kann /S9/. Die Dichte liegt im Mittel bei rd. 2200 kg/m<sup>3</sup> und damit etwa im



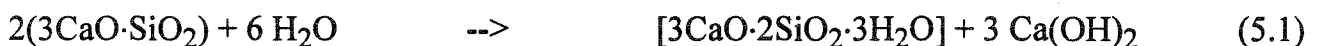
unteren Drittel der Dichten für Steinkohlenflugaschen. Unter anderem wegen der hohen Feinheit des Silicastaubes werden drei verschiedene Handling-Formen unterschieden: Unkompaktiert, verdichtet und als Wassersuspension (Slurry).

## 5.2 Hydratationsvorgänge und Zusammensetzung der Porenlösung im Zementstein ohne Puzzolane

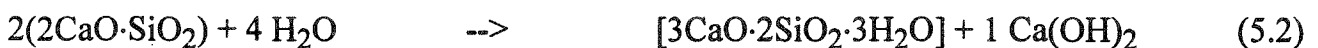
Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche (SFA) und Silicastaub (SF) ist unmittelbar von den Vorgängen bei der Zementhydratation abhängig. Deshalb soll zunächst eine Übersicht über den Ablauf der Zementhydratation gegeben werden.

Wird dem gemahlene Klinker Wasser zugegeben, so beginnt er sofort zu hydratisieren, d. h. Wasser zu binden. Dabei zerfallen die beiden kalkübersättigten Silikate  $C_2S$  und  $C_3S$  unter Bildung von kalkärmeren Silikaten und Calciumhydroxid  $Ca(OH)_2$ :

$C_3S$ :



$C_2S$ :



Wie man sieht, entsteht bei der Hydratation von  $C_2S$  und  $C_3S$  die gleiche Verbindung, Tricalciumdisilikathydrat  $C_3S_2 \cdot 3H_2O$ , mit dem Unterschied, daß beim  $C_3S$  3 Moleküle  $Ca(OH)_2$  abgespalten werden, beim  $C_2S$  dagegen nur 1 Molekül.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des  $C_3S$  ist dabei größer und bewirkt eine schnelle Erhärtung desselben. Die Wasserbindung des  $C_3S$  trägt damit wesentlich zur Frühfestigkeit des Zementes bei. Das freiwerdende  $Ca(OH)_2$  wandert in die wässrige Phase, wo es sich in Form von großen hexagonalen Kristallen geringer Festigkeit als Bodenkörper abscheidet /W2/.

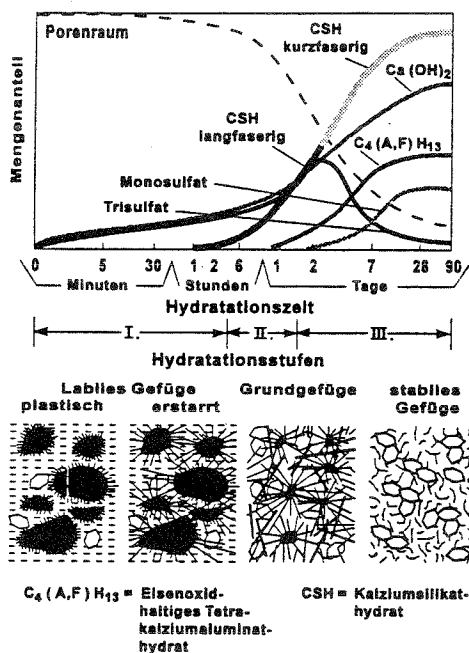
Das zurückbleibende Tricalciumdisilikat  $C_3S_2$  zerfällt unter Aufnahme von Wasser in feinste, kolloidale Teilchen, die die 500- bis 1000-fache Oberfläche des Zementes haben /V1/.

Nach der Art der Bindung wird das Wasser wie folgt unterteilt /P8, W2/:

- Chemisch gebundenes Wasser oder -Kristallwasser,
- adsorptiv gebundenes Wasser oder Gelwasser,

- Kapillarwasser oder freies Wasser

Die chemische Bindung des Wassers beruht, wie man der Reaktionsgleichung (5.1) entnehmen kann, auf dem Einbau von 3 Molekülen Wasser in die Hydratphase (Kristallwasser). Die Bezeichnung für diese Verbindung ist Tricalciumdisilikathydrat  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die CSH-Phasen bilden sich als schichtförmig aufgebaute Kristalle, in Form von Nadeln oder Leisten aus, die anfangs langfaserig sind und mit zunehmender Dichte des Gefüges kurzfasrig werden  $/W2/$ . Durch die gegenseitige Verflechtung und Durchdringung entsteht somit ein festes, mikrokristallines Gestein, der sogenannte Zementstein. Die Entwicklung vom labilen zum stabilen Gefüge ist in Bild 5.1 dargestellt.



**Bild 5.1:** Schematische Darstellung der Bildung von Hydratphasen  $/W2/$ .

Die neugebildeten CSH-Phasen nehmen jedoch Wasser nicht nur als sogenanntes Hydratwasser auf, sondern binden an ihre große Oberfläche weitere Mengen Wasser durch Adsorption, wodurch das Volumen des ursprünglichen CSH-Teilchens stark zunimmt. Derartige Systeme aus kleinsten, festen Teilchen, bei denen Wasser adsorptiv in Schichten auf dem Partikel gebunden ist, werden Gele genannt. Sie können 90% und mehr Wasser enthalten und trotzdem steife Konsistenz aufweisen.

Wasser, das keinen oder nur geringen Adsorptionskräften unterliegt, wird als freies Wasser angesehen, das sich in den Kapillarporen des Zementsteins befindet /L4/.

Die beiden Klinkermineralien  $C_3A$  und  $C_4AF$  reagieren mit einem Teil des  $Ca(OH)_2$ , das bei der Umsetzung von  $C_3S$  und  $C_2S$  freigesetzt wird, zu folgender Verbindung:

$C_3A$ :



$C_4AF$ :



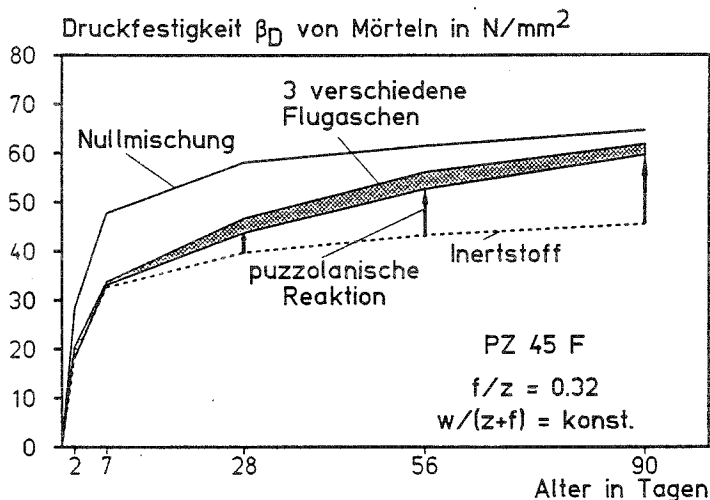
Von Bedeutung bei der Erhärtung zementgebundener Werkstoffe ist nicht nur das Feststoffgerüst, sondern auch die Porenlösung. Die Porenlösung, die sich während der Hydratation von Zementen in den Poren des erhärtenden Zementsteins bildet, stellt die Gleichgewichtslösung über der Vielzahl fester Phasen sowohl der noch nicht reagierten Bestandteile des Zements als auch der neugebildeten Hydratationsprodukte dar. Ihre chemische Zusammensetzung hat wesentlichen Einfluß auf wichtige Betoneigenschaften, wie unter anderem das Erstarrungsverhalten, den Korrosionsschutz der Bewehrung oder auf die Alkali-Zuschlag-Reaktion /G5/.

Im Anmachstadium stellt sich wenige Minuten nach dem Mischen eine Lösung aus  $Na^+$ ,  $K^+$  und  $Ca^{2+}$ -Kationen sowie  $OH^-$  und  $SO_4^{2-}$ -Anionen ein. Der pH-Wert der Lösung liegt in dieser Phase zwischen 12,7 und 13,0. Im Zeitraum von etwa 6 bis 48 h verschwinden die Calcium- und Sulfationen aufgrund der beim Erstarren und Erhärten ablaufenden Hydratationsreaktionen bis auf eine geringe Restkonzentration fast völlig. Die verbleibende hochalkalische Porenlösung mit pH-Werten zwischen 13 und 14 besteht zum größten Teil nur noch aus gelösten Alkalihydroxiden (NaOH, KOH). Gelöstes  $Ca(OH)_2$  ist nur in Spuren vorhanden und spielt für die Eigenschaften dieser Lösung keine Rolle. Es liegt vielmehr als ungelöster Bodenkörper vor hält durch seinen großen Vorrat die Alkalität der Porenlösung aufrecht /G5, O2/. Tendenziell liegt die Alkalität der Porenlösung von Hochofenzementen auf einem geringeren Niveau als bei Portlandzementen /O2/.

### 5.3 Puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche

#### 5.3.1 Allgemeines

Die prinzipielle Entwicklung der puzzolanischen Reaktion läßt sich sehr einfach durch den Vergleich der Festigkeitsentwicklung von Mischungen mit und ohne Steinkohlenflugasche verfolgen (Bild 5.2). Gegenübergestellt ist der Festigkeitsverlauf einer Nullmischung mit einem PZ 45 F ohne Flugasche sowie von drei Flugaschemischungen, bei denen ein Teil des Zementes durch 3 verschiedene Steinkohlenflugaschen ersetzt wurde. Bei einer weiteren Mischungen wurde die gleiche Austauschmenge durch ein nicht reaktionsfähiges Quarzmehl mit etwa der gleichen Korngrößenverteilung wie die Steinkohlenflugaschen ersetzt.



**Bild 5.2:** Entwicklung der puzzolanischen Reaktion, beispielhaft dargestellt anhand des Festigkeitsverlaufs /S8/

Bis zu einem Alter von 7 d entspricht die Festigkeit der Flugaschemischungen noch der Festigkeit der Quarzmehlmischung. Eine puzzolanische Reaktion oder ein Beitrag der puzzolanischen Reaktion zur Festigkeit ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht erkennbar. Deshalb liegen die Festigkeiten deutlich unter dem Wert des schnell erhärtenden Portlandzementes PZ 45 F. Nach 28 d zeichnet sich ein Festigkeitszuwachs der Flugaschemischungen im Vergleich zur Quarzmehlmischung ab, der auf die puzzolanische Reaktion zurückzuführen ist. Mit zunehmendem Alter wird der Einfluß der puzzolanischen Reaktion durch eine Steigerung der Festigkeit auch im Vergleich zur Nullmischung deutlich. Die Festigkeitssteigerung kann auch bei ausreichendem Feuchteangebot über den hier dargestellten Zeitraum von 90 d fortlaufen. Die Höhe des Festigkeitszuwachses hängt u.a. von den Eigenschaften der Steinkohlenflugasche, der Art des Zementes (Eigenschaften des PZ-Klinkers, Hüttensand-

Gehalt), der Mischungszusammensetzung (w/z-Wert, Flugaschegehalt) sowie der Dauer und Qualität der Nachbehandlung ab.

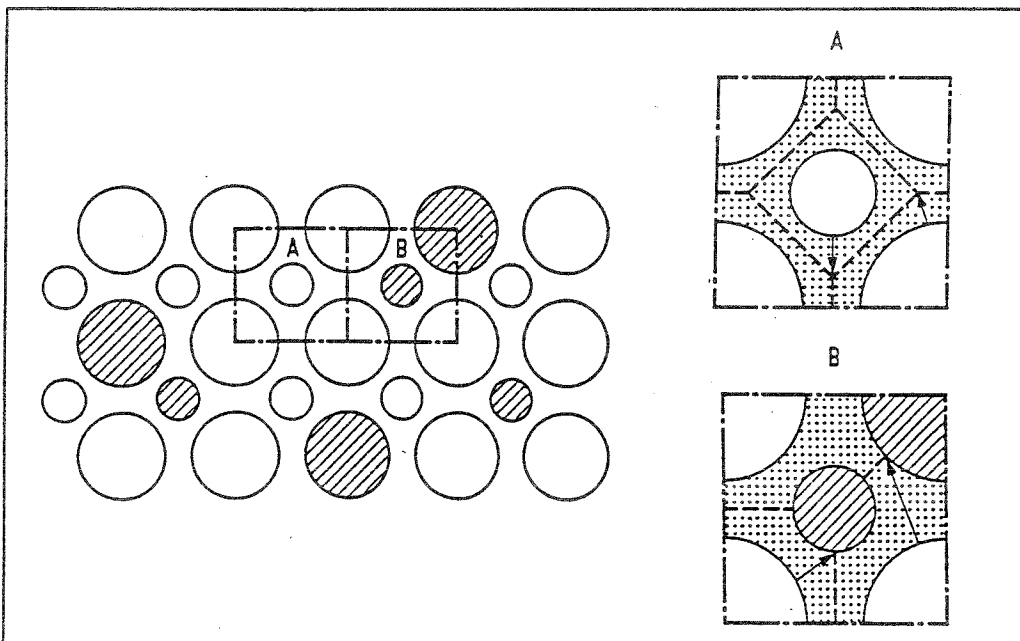
Aufgrund unterschiedlicher Reaktionscharakteristiken laufen Zementhydratation und puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche zu unterschiedlichen Zeitpunkten ab. Besonders in der Frühphase der Zementhydratation besteht noch keine Wechselwirkung mit der puzzolanischen Reaktion. Trotzdem übt Steinkohlenflugasche bereits zu diesem Zeitpunkt Einfluß auf die Zusammensetzung der Porenlösung und die Reaktion der einzelnen Klinkerminerale aus. Die Aussagen reichen von einer deutlichen Beschleunigung bis zu einer Verzögerung der Zementreaktion. Ursachen für die Diskrepanzen in der Literatur sind in der Verwendung von Flugaschen mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften (Herkunft der Kohle, Feuerungsart etc.) sowie in der Wahl der Mischungszusammensetzung (w/z-Wert, Flugaschegehalt) und in dem Einsatz unterschiedlichen Analyseverfahren zu suchen. Der nun folgende Abschnitt soll einen kurzen Überblick über den Einfluß von Steinkohlenflugasche auf den Verlauf der Zementhydratation geben.

### 5.3.2 Beeinflussung der Zementhydratation durch Steinkohlenflugasche

Bei der Hydratation von Portlandzementklinker entsteht neben den CSH-Phasen als wesentliches Reaktionsprodukt  $\text{Ca(OH)}_2$ . Die Menge an freiwerdendem  $\text{Ca(OH)}_2$  ist dabei näherungsweise proportional zum Hydratationsgrad des Zementes. Ab einem Alter von 24 h wird in verschiedenen Arbeiten ein höherer  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt bezogen auf den Klinkeranteil in Mischungen mit Steinkohlenflugasche festgestellt /D2, L3, S12, T3/. Als Ursache hierfür wird die Wirkung der Flugaschepartikel als Keimsubstrat, auf dem sich  $\text{Ca(OH)}_2$  und CSH-Gel niederschlagen und das Wachstum von faserigen CSH-Strukturen beginnt, angegeben. Diese zusätzlichen CSH-Produkte, die aus der Zementhydratation herrühren, können ebenfalls die Ursache für einen höheren Reaktionsgrad von  $\text{C}_3\text{S}$  in Mischungen mit Flugasche gegenüber reinen Portlandzementen sein. Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt nimmt in der Anfangsphase mit steigendem Flugaschegehalt /T3/ und tendenziell mit steigender Flugaschefeinheit zu /S12/.

Richartz stellt in /R8/ ein Modell vor, wonach die Steigerung der Hydratationsgeschwindigkeit auf ein erhöhtes Platzangebot für die Hydratprodukte in Flugaschezementen zurückzuführen ist (Bild 5.3). Die offenen Kreise stellen Klinkerpartikel, die schraffierten Kreise Flugaschepartikel dar. Ausschnittsvergrößerung A zeigt einen Bereich im Flugaschezement,

in dem ein kleines Klinkerpartikel von mehreren größeren eingeschlossen ist. Nach Zugabe von Wasser reagieren die Klinkerpartikel unter Bildung von CSH-Phasen, die von der Oberfläche in den mit Wasser gefüllten Porenraum wachsen (punktiertes Gebiet). Die Wachstumsfronten (gestrichelte Linie) der Hydratationsprodukte stoßen bald zusammen und verhindern den schnellen Abbau des  $C_3S$  und  $C_3A$ .



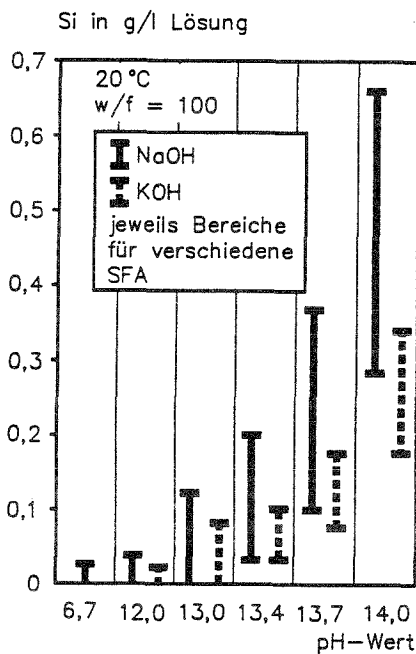
**Bild 5.3:** Schematische Darstellung des Wachstums der Hydratationsprodukte im Mikrogefüge des Zementsteins aus reinem Portlandzement (A) und aus flugaschehaltigen Zementen (B), /R8/.

Da in den ersten Tagen bis Wochen die Flugasche mehr oder weniger inert ist und überwiegend den Kornaufbau des Zementes mit Flugasche verbessert, steht den Hydratationsprodukten für das freie Längenwachstum bei gleichem w/z-Wert mehr Raum zur Verfügung als im reinen Portlandzement (s. Ausschnittsvergrößerung B).

### 5.3.3 Lösungsverhalten der Steinkohlenflugasche in der Porenlösung

Eine wesentliche Voraussetzung für die puzzolanische Reaktion mit  $Ca(OH)_2$  ist das Anlösen der glasigen Flugaschebestandteile im alkalischen Milieu der Porenlösung im Zementstein. Durch den Angriff der Hydroxylionen wird die Netzwerkstruktur der Gläser zerstört. Die Lösungsgeschwindigkeit des Glases ist dabei ein bestimmender Einflußparameter zur Abschätzung der Reaktionsfähigkeit einer Steinkohlenflugasche.

Nach Fraay /F1/ setzt die puzzolanische Reaktion erst dann ein, wenn im Porenwasser eine gewisse Alkalität vorliegt, da die Löslichkeit des Flugascheglasses in starkem Maße vom pH-Wert der Lösung abhängt. Besitzt ein Zement einen hohen Anteil an Alkalien, die sich im Porenwasser lösen, so steigt der pH-Wert schneller an und die puzzolanische Reaktion kann eher einsetzen. Bild 5.4 zeigt die Menge des gelösten Si in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösungsflüssigkeit nach einer Lagerungsdauer von einer Woche /F5/. Der pH-Wert der Lösungen wurde durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Natronlauge bzw. Kalilauge eingestellt. Mit steigender Alkalität nimmt die Löslichkeit deutlich zu. Dies ist besonders ausgeprägt im typischen Bereich der pH-Werte von Porenlösung im Zementstein, der zwischen 13 und 14 liegt. Bei Portlandzementen ist der pH-Werten tendenziell etwas höher als bei Hochofenzementen /G5/; er steigt mit abnehmendem w/z-Wert leicht an /O2/. Die Bandbreite der Ergebnisse bei einem bestimmten pH-Wert weisen auf signifikante Unterschiede in der Löslichkeit verschiedener Steinkohlenflugaschen hin. Die Unterschiede zwischen Natron- und Kalilauge bei gleichem pH-Wert deuten weiter darauf hin, daß zusätzlich auch die Zusammensetzung der Porenlösung eine Rolle spielt.



**Bild 5.4:** Löslichkeit von Steinkohlenflugaschen in Abhängigkeit von der Alkalität der Lösung /F5/

Die Löslichkeit des Flugascheglasses ist weiterhin sehr stark abhängig von der Temperatur. So kann ein Temperaturunterschied von etwa 20 °C eine Änderung der Löslichkeit von etwa einer Zehnerpotenz bewirken /F5/. Insgesamt gesehen haben die Temperatur und der pH-Wert der Porenlösung einen wesentlich größeren Einfluß auf die Löslichkeit des Flugascheglasses als die chemische Zusammensetzung /P7/.

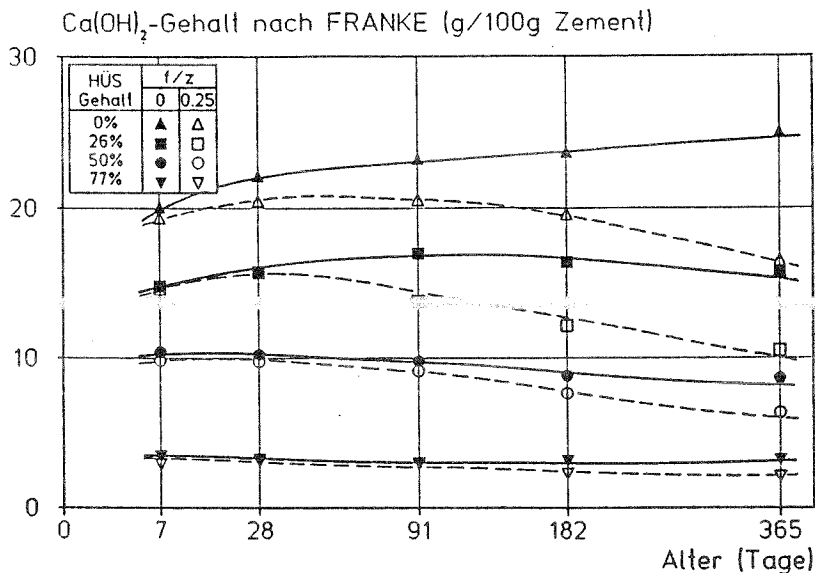
#### 5.3.4 Reaktion mit Calciumhydroxid

Der Reaktionspartner für die gelösten kiesel säurehaltigen Bestandteile der Steinkohlenflugasche ist Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Voraussetzung für die puzzolanische Reaktion ist daher ein ausreichendes Angebot an  $\text{Ca(OH)}_2$  im Zementstein. Dieses  $\text{Ca(OH)}_2$  entsteht als Reaktionsprodukt bei der Hydratation des Portlandzementklinkers. Die Menge des freigesetzten  $\text{Ca(OH)}_2$  hängt deshalb im wesentlichen von zwei Einflußgrößen ab:

Zum einen bestimmt der Hydratationsgrad des Portlandzementklinkers den Gehalt an freigesetztem  $\text{Ca(OH)}_2$ . Da zu Beginn der puzzolanischen Reaktion, der im wesentlichen lösungsgebunden ist, die Zementhydratation in der Regel schon weit fortgeschritten ist, ist dieser Parameter meist nicht maßgeblich.

Durch die Verwendung von Zumahlstoffen wird der Klinkergehalt im Zement reduziert. Da Zementzumahlstoffe wie Hüttensand bei ihrer Reaktion kaum  $\text{Ca(OH)}_2$  freisetzen oder sogar noch etwas verbrauchen, kann sich der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt deutlich verringern. Bild 5.5 zeigt den Einfluß des Zumahlstoffanteils anhand von 4 Zementen mit unterschiedlichen Hüttensandgehalten. Verwendet wurden jeweils ein handelsüblicher PZ 35 F (0 % HÜS), ein EPZ 35 F (26 % HÜS), ein HOZ 35 L (50 % HÜS) und ein HOZ 35 L-NW/HS (77 % HÜS). Mit steigendem Hüttensandgehalt der Zemente sinkt der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt deutlich.





**Bild 5.5:** Entwicklung des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes in Abhängigkeit vom Hüttensandgehalt des Zementes von Mörteln ohne ( $f/z = 0$ ) und mit Steinkohlenflugasche ( $f/z = 0,25$ ) /H7/

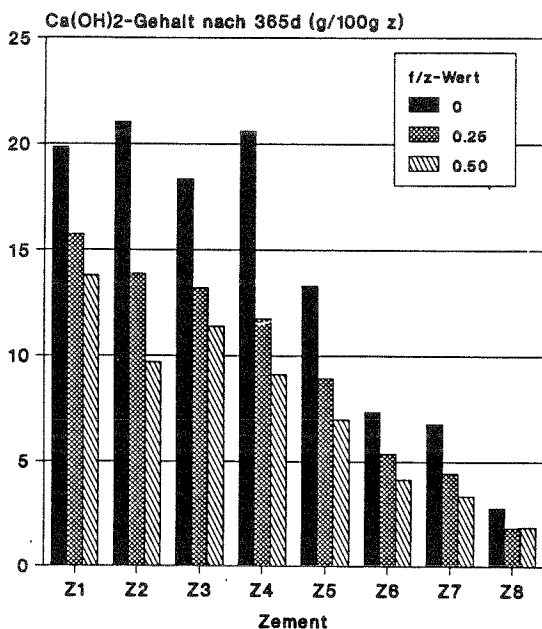
Wird ein Teil des Zementes durch Steinkohlenflugasche ersetzt, sinkt der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt etwa entsprechend der Austauschmenge /H7/. Wird die Flugasche dagegen dem Zement hinzugegeben, tritt dieser Verdünnungseffekt nicht auf. Will man den Einfluß der Steinkohlenflugasche unabhängig von der Mischungszusammensetzung studieren, ist der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt bezogen auf den Zementgehalt zu betrachten.

Im Alter von 7 d besteht bei Verwendung von Steinkohlenflugasche kein signifikanter Unterschied im Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt bezogen auf den Zementgehalt im Vergleich zu den zugehörigen Nullmischungen ohne Flugasche. Nach diesem Zeitpunkt tritt eine Reduzierung des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes ein, die mit zunehmender Reaktionsdauer fortschreitet. Die Differenz der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalte zwischen der Nullmischung und der Mischung mit Flugasche charakterisiert den Ca(OH)<sub>2</sub>-Verbrauch durch die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche.

Am ausgeprägtesten ist dieser Verbrauch für den Portlandzement. Bei diesen Zementen ist ein Beginn der puzzolanischen Reaktion nach etwa 7 d zu erkennen. Mit steigendem Hüttensandgehalt schwächt sich die Ca(OH)<sub>2</sub>-Reduzierung ab und beginnt erst zu späteren Zeitpunkten. Bei sehr hohem Hüttensandgehalt (HOZ 35 L-NW/HS) wird nur noch sehr wenig Ca(OH)<sub>2</sub> verbraucht.

Mit steigendem Flugaschegehalt wird entsprechend auch mehr Ca(OH)<sub>2</sub> verbraucht. In Bild 5.6 ist der Calciumhydroxidgehalt für Mörtelproben ohne und mit 20 ( $f/z = 0,25$ ) bzw.

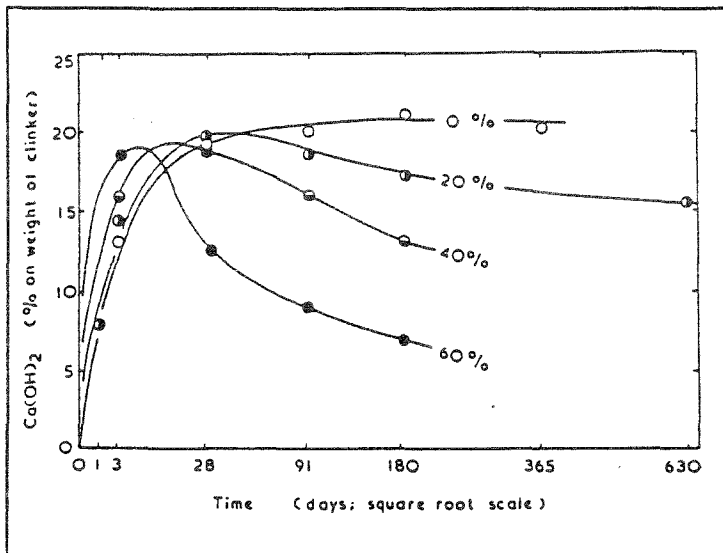
33 M.-% Flugasche ( $f/z = 0,50$ ) nach einer Hydratationsdauer von 365d dargestellt. Auch bei relativ hohen  $f/z$ -Werten von 0,50 sinken die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte der Zemente Z1 bis Z7 (bei denen Steinkohlenflugasche augenblicklich angerechnet werden darf) nicht unter den Wert eines hochgeschlackten HOZ 35 L-NW/HS (Z8) ohne Steinkohlenflugasche, dessen Dauerhaftigkeitseigenschaften aufgrund langjähriger Erfahrungen nachgewiesen sind.



**Bild 5.6:**  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt nach Franke im Alter von 365 d in Abhängigkeit vom  $f/z$ -Wert (eine Trockenfeuerungsasche)

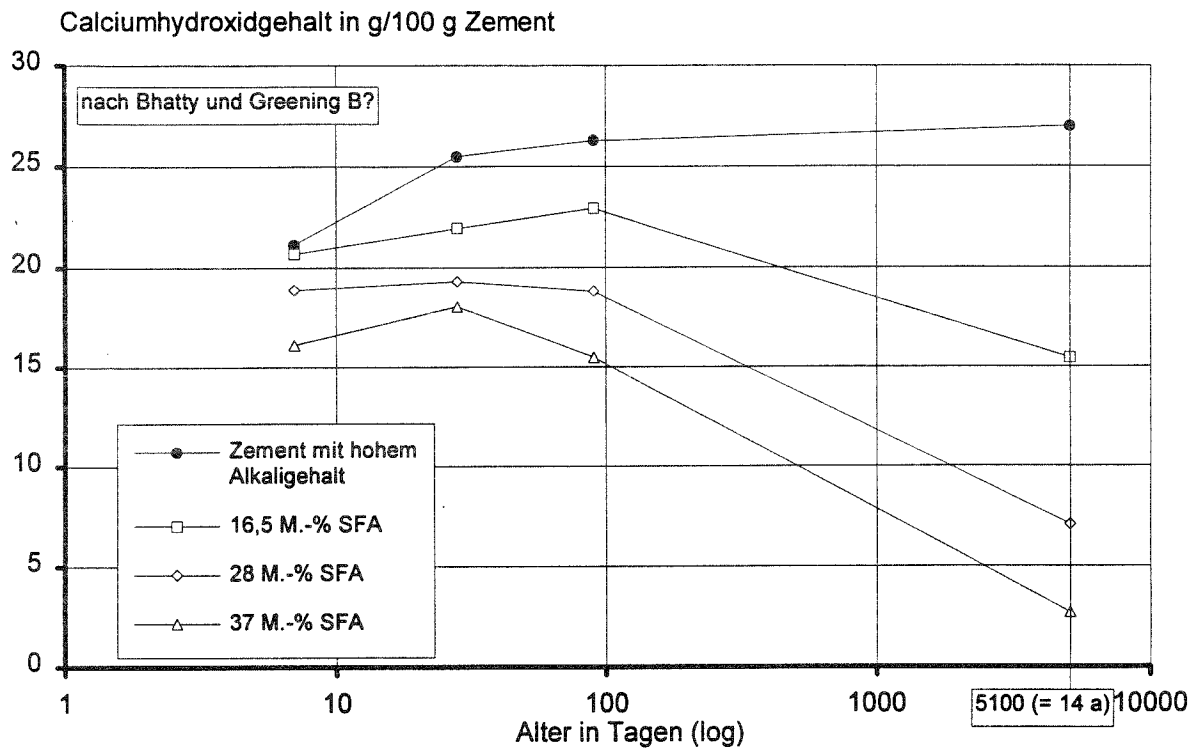
Taylor untersucht in /T3/ den Einfluß des Austausches von bis zu 60 M.-% Zement gegen die gleiche Menge Flugasche auf die Entwicklung von Calciumhydroxid in Zementsteinproben mit einem Wasserbindemittelwert ( $w/(z+f)$ ) von 0,50. Bild 5.7 zeigt die Ergebnisse, die mittels thermogravimetrischer Analyse gewonnen wurden. Die puzzolanische Reaktion setzt umso früher ein, je mehr Zement durch Flugasche ausgetauscht wird. Die maximalen  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte sind, unabhängig vom  $f/z$ -Wert, etwa gleich (ca. 19 bis 20 M.-%). Selbst bei einem Austausch von 60 M.-% Zement gegen die gleiche Menge Flugasche liegt der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt im Alter von 180 d noch deutlich über 5 M.-%. Der Abbau des Calciumhydroxids verläuft für alle Flugaschegehalte mit zunehmendem Hydratationsalter degressiv,

wodurch auch in höherem Alter ein ausreichender Alkalitätspuffer in der Porenlösung des Zementstein vorhanden sein dürfte.



**Bild 5.7:** Calciumhydroxid-Gehalt in Zementsteinproben mit 0, 20, 40 und 60 Massanteilen Flugasche, aus /T3/.

Der Verbrauch von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kann bei entsprechenden Feuchtigkeitsbedingungen noch Jahre fortschreiten. Langzeitversuche über ein Zeitraum von 14 a /B8/ zeigen, daß die Kalkbindung und damit die puzzolanische Reaktion noch nicht vollständig zum Stillstand gekommen ist. In Bild 5.8 sind diese Ergebnisse dargestellt. Bei einem Flugaschegehalt von 37 M.-% in Kombination mit einem Portlandzement mit hohem Alkaligehalt ist nach 5100 d nur noch rd. 3 M.-% Calciumhydroxid bezogen auf den Zementgehalt vorhanden. Bei Verwendung eines Zementes mit einem geringen Alkaligehalt ( $\text{Na}_2\text{O}\text{-äqui} = 0,21 \text{ M.-}$ ) war nach 14 a sogar das gesamte zur Verfügung stehende Calciumhydroxid aufgebraucht. Die Ermittlung des Zeitpunktes über die dargestellten Werte, an dem kein Calciumhydroxid in den Mischungen mit Flugasche mehr zur Verfügung steht, ist kritisch, da zwischen 90 und 5100 d keine Meßwerte vorliegen.



**Bild 5.8:** Entwicklung des  $(Ca(OH)_2)$ -Gehaltes in Zementstein ohne und mit Steinkohlenflugasche bis zu einem Alter von 14 a /B8/.

### 5.3.5 Ablauf und Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion

Der Ablauf der puzzolanischen Reaktion ist sehr komplex. Er hängt jedoch im wesentlichen von 3 Grundvoraussetzungen ab:

- Die glasigen Bestandteile der Steinkohlenflugasche müssen angelöst werden, um für die Reaktion zugänglich zu sein.
- Es muß ausreichend  $Ca(OH)_2$  als Reaktionspartner vorhanden sein.
- Es ist eine Mindestmenge an Feuchtigkeit als Lösungs- und Transportmedium sowie als Reaktionspartner notwendig.

Anfänglich wirkt die Steinkohlenflugasche als Reaktionskeim für das Niederschlagen von Hydratationsprodukten des Zementes aus der Porenlösung. Dadurch bildet sich relativ schnell eine etwa 1  $\mu m$  dicke Schicht auf der Flugascheoberfläche, die aus  $Ca(OH)_2$ -Kristallen und darauf aufgewachsenen CSH-Phasen besteht /D3/. Diese Schicht wird als "Duplex-Film" bezeichnet und ist z. B. auch auf Zuschlagoberflächen zu beobachten.

Durch das alkalische Milieu der Porenlösung werden die Bestandteile des Flugascheglasses langsam gelöst. Unklar ist dabei, inwieweit der Duplex-Film den Reaktionsvorgang beeinflusst. Nach /P9, T7/ entsteht durch einen Konzentrationsunterschied der Lösung ein osmotischer Druck, wodurch der Duplex-Film in regelmäßigen Abständen "zerplatzt" und das gelöste  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den Porenraum gelangt. Nach /D3/ ist der Duplex-Film häufig unvollständig und enthält Löcher und Fehlstellen, so daß die Lösung vermutlich leicht weitertransportiert werden kann. /B9/ berichtet dagegen von sehr dünnen Hydrogelschichten aus CaO-armen Alumosilikaten, die die Flugaschepartikel umhüllen. Die Außenseite dieser Gelhüllen dient den CSH-Phasen als stabile Keimfläche.

Das gelöste  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagiert im Porenraum mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vereinfacht nach folgender Reaktionsgleichung /H4/:



Da sich die frühen Reaktionsprodukte der Steinkohlenflugasche vorwiegend entfernt von den Flugaschepartikeln bilden /J1/, entsteht, wegen des damit verbundenen Substanzverlustes des Flugaschekorns, unter dem Duplex-Film eine Hohlschale /D3, P9/. Dies erklärt den häufig bei Aufnahmen unter dem Rasterelektronenmikroskop beobachteten Spalt zwischen Flugaschekorn und umgebenden Zementstein. Mit zunehmender Zeit wird dann der Zementstein dichter und die Mobilität der gelösten Kieselsäure geringer. Daher bilden sich später auch CSH-Phasen im Inneren des ursprünglichen Flugaschekorns; die Hülle aus Hydratationsprodukten um die Flugasche wird damit zunehmend dichter /J1, P9/. Nach /J1/ bildet dagegen das im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  mobilere  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch dann noch vorwiegend Reaktionsprodukte in den Poren und an Stellen, die ursprünglich mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gefüllt waren. Insgesamt wird der diffusionsgebundene Reaktionsvorgang jedoch dadurch verlangsamt. Der Reaktionsverlauf kann jedoch für die einzelnen Flugaschekörner sehr unterschiedlich sein.

Reaktionskinetische Überlegungen /S15/ zeigen, daß die puzzolanische Reaktion sehr langsam verläuft und besonders bei groben Körnern selbst in höherem Alter nur oberflächennahe Bereiche der glasigen Außenschicht der Flugaschekörner reagiert haben. Die kristallinen Bestandteilen konzentrieren sich vor allem im Kern der Flugaschepartikel. Solange die Reaktionsfront nicht bis zu diesem Kern vorgedrungen ist, spielt der Gehalt an kristallinen Bestandteilen in der Flugasche nur eine untergeordnete Rolle. Inwieweit Unterschiede und Inhomogenitäten in der Glaszusammensetzung einen Einfluß auf die Löslichkeit und damit die Reaktivität der Steinkohlenflugasche haben, kann derzeit noch nicht beurteilt werden.

Bei Zementen läßt sich z. B. aus der Menge an chemisch gebundenem Wasser oder anderen Größen relativ einfach der Hydratationsgrad ermitteln. Für Flugaschen läßt sich aus der Menge an durch die puzzolanische Reaktion gebundenem  $\text{Ca(OH)}_2$  nicht sofort auf den Reaktionsgrad, d. h. auf den Anteil an reagierter Flugasche schließen. Hierzu müßte bekannt sein, wieviel  $\text{Ca(OH)}_2$  bei vollständiger Flugaschereaktion umgesetzt würde. Theoretische Überlegungen führen unter der Annahme vereinfachter Randbedingungen hinsichtlich der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Flugasche und der Stöchiometrie der Reaktionsprodukte zu dem Schluß, daß 1 g vollständig reagierte Steinkohlenflugasche etwa 0,83 g  $\text{Ca(OH)}_2$  bindet /H4/.

Der reagierte Anteil einer Flugasche kann versuchstechnisch nur über indirekte Verfahren bestimmt werden. Dies geschieht hauptsächlich mit Hilfe eines modifizierten selektiven Lösungsverfahrens, ähnlich wie es in ENV 196 T.4 11.93 beschrieben ist. Durch Behandlung mit Salicylsäure, Methanol und Salzsäure werden unreaktierte Klinkerbestandteile sowie die Reaktionsprodukte der Zementhydratation und der puzzolanischen Reaktion aus der zuvor gemahlten Zementsteinprobe gelöst. Als unlöslicher Rückstand bleibt im wesentlichen nur der noch nicht reagierte Flugascheanteil zurück. Danach haben bei einem Portlandzement mit einem Flugaschegehalt von rd. 25 M.-% nach 28 d etwa 15 %, nach 90 d etwa 25 %, nach 180 d etwa 30 % und nach 365 d etwa 40 - 50 % der Steinkohlenflugasche reagiert /D2, M5/.

Die so ermittelten Reaktionsgrade der Steinkohlenflugasche können z. B. gegen den parallel gemessenen  $\text{Ca(OH)}_2$ -Verbrauch aufgetragen werden. Aus diesem Zusammenhang kann das Kalkbindevermögen der Flugasche bei der Reaktion im Zementstein angegeben werden. In der Literatur lassen sich aus der Gegenüberstellung dieser beiden Größen für Flugaschegehalte zwischen 20 und 30 M.-% und einem Alter der Proben von 180 bis 365 d folgende Werte finden:

/T5/: 0,40 - 0,50 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / g reagierte Flugasche

/W4/: 0,55 - 0,65 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / g reagierte Flugasche

/M5/: 0,60 - 0,70 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / g reagierte Flugasche

/D2/: 0,60 - 0,70 g  $\text{Ca(OH)}_2$  / g reagierte Flugasche

Tendenziell wurde mit zunehmender Reaktionsdauer, d. h. mit höherem Reaktionsgrad der Flugasche eine leicht abnehmende Kalkbindung der Flugasche beobachtet. Es wurde jedoch auch eine gegensätzliche Tendenz festgestellt /S1/.

### 5.3.6 Einflußgrößen auf die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche

Zahlreiche Einflußgrößen können für die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion bestimmend sein. Im wesentlichen sind dies:

- Die Eigenschaften der Steinkohlenflugasche,
- die Eigenschaften des verwendeten Zementes,
- die Mischungszusammensetzung und
- die Umgebungsbedingungen, unter denen die Reaktion abläuft.

#### Eigenschaften der Steinkohlenflugasche

Es wurden bisher zahlreiche Untersuchungen zur Frage durchgeführt, welche ihrer chemischen, mineralogischen und physikalischen Eigenschaften maßgebend für die puzzolanische Reaktivität einer Steinkohlenflugasche ist. Bisher konnte jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zu einem bestimmten Parameter festgestellt werden, was darauf hinweist, daß verschiedene Eigenschaften von Bedeutung sind.

Die wichtigsten Einflußgrößen sind die Feinheit, der Glasgehalt und die Reaktivität der Glasphase /F5, H4/. Richartz /R8/ hat diese Einflußgrößen in einem Puzzolanitätsfaktor P zusammengefaßt:

$$P = F_g \cdot G \cdot C$$

mit:  $F_g$  = Kornanteil  $< 8 \mu\text{m}$  der Flugasche

$G$  = Glasgehalt

$C$  = chemische Zusammensetzung, erfaßt durch den Kennwert  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{äqu}} / \text{SiO}_2$

In seinen Versuchen konnte ein enger Zusammenhang zwischen diesem Puzzolanitätsfaktor und Reaktivitätskenngrößen gefunden werden, wobei die Feinheit der Steinkohlenflugasche mit Abstand am stärksten in den Puzzolanitätsfaktor eingeht. Eine große Anzahl weiterer Untersuchungen bestätigen den maßgeblichen Einfluß der Feinheit auf die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion (Literaturübersicht siehe /W1/). Vor allem die feinen Flugaschepartikel bestimmen über ihre hohe spezifische Oberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend.

Der besondere Einfluß der Flugaschefeinheit wirkt sich auch bei möglichen Aufbereitungsmaßnahmen wie z. B. Mahlen oder Sichten aus. Die Erhöhung der Feinheit durch Sichten und Mahlen der Flugasche kann zu einer deutlichen Erhöhung der puzzolanische Reaktivität führen, ohne daß die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Flugasche (vor allem beim Mahlen) signifikant verändert wird /H6, S2/.

Andere Bestandteile der Steinkohlenflugasche beeinflussen die puzzolanische Reaktion offenbar nur geringfügig. Der Gehalt an Unverbranntem in der Flugasche, ausgedrückt durch den Glühverlust, hat, sofern er sich im Bereich der zulässigen Menge von maximal 5 M.-% bewegt, keinen Einfluß auf die chemische Reaktion und damit den Festigkeitsbeitrag von Steinkohlenflugaschen /O3, L7/.

### Eigenschaften des Zementes

Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche hängt in sehr starkem Maße von den Eigenschaften des Zements ab. Die wesentlichen Einflußgrößen des Zements, die hierfür von Bedeutung sind, sind die chemisch-mineralogische Zusammensetzung des Portlandzementklinkers, die Feinheit des Zementes, die Festigkeitsentwicklung und die Festigkeitsklasse, sowie der Gehalt und die Eigenschaften möglicher Zementzumahlstoffe.

Portlandzemente können vor allem durch ihre Alkalien, meist ausgedrückt als  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent, die puzzolanische Reaktion und damit den Festigkeitsbeitrag einer Steinkohlenflugasche beeinflussen /S15/. Mit steigendem Gehalt an Alkalien, die während der Zementhydratation sehr schnell in Lösung gehen, wird die OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration und damit der pH-Wert der Porenlösung im Zementstein erhöht /O2/. Die anfängliche puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche hängt in starkem Maße von der Löslichkeit des Flugascheglasses ab (siehe Abschnitt 5.3.3). Dementsprechend wird mit zunehmendem Alkaligehalt des Zements zumindest tendenziell die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche beschleunigt. Weitere Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung des Portlandzementklinkers und der Geschwindigkeit der Flugaschereaktion sind bisher nicht bekannt.

Neben der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung wird die Festigkeitsentwicklung und die Festigkeitsklasse eines Zements hauptsächlich durch die Mahlfeinheit gesteuert. Sybertz /S15/ stellt fest, daß die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugaschen bei PZ 45 F schneller wirksam wird als bei einem PZ 35 F. Dieses Verhalten wird damit erklärt, daß Zemente mit einer höheren Feinheit, wohl durch ihre schnellere Anfangshydratation,



einen höheren pH-Wert der Porenlösung bewirken /F5, O2/. Dadurch wird wiederum die Löslichkeit des Flugascheglasses gefördert und die puzzolanische Reaktion beschleunigt.

Von wesentlich größerem Einfluß ist die Zementart. In Deutschland wird verbreitet gemahlener Hüttensand als Zementzumahlstoff verwendet. Der Hüttensandgehalt der hergestellten Eisenportland- und Hochofenzementen nach DIN 1164 Teil 1 beträgt zwischen 25 und 80 M.-%. Wie bereits in Abschn. 5.3.4 beschrieben, verringert sich mit steigendem Hüttensandgehalt der durch die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche verbrauchte Anteil Calciumhydroxid in der Zementsteinmatrix. Als Ursache für dieses Verhalten sind im Prinzip zwei Mechanismen möglich. Einerseits ist der pH-Wert der Porenlösung von Hochofenzementen niedriger als bei Portlandzementen, wodurch die Löslichkeit der Flugasche vermindert würde. Andererseits ist der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt entsprechend des Hüttensandgehaltes niedriger (siehe Bild 5.5). Der Einfluß des pH-Wertes und damit der Löslichkeit müßte sich durch erhöhte Temperaturen kompensieren lassen (siehe Abschnitt 5.3.3). Entsprechende Versuche bei höheren Lagerungstemperaturen bestätigen dies jedoch nicht /S15/. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die geringere Wirksamkeit von Steinkohlenflugasche bei Hochofenzementen vor allem auf das geringere Angebot an  $\text{Ca(OH)}_2$  zurückzuführen ist.

### Mischungszusammensetzung

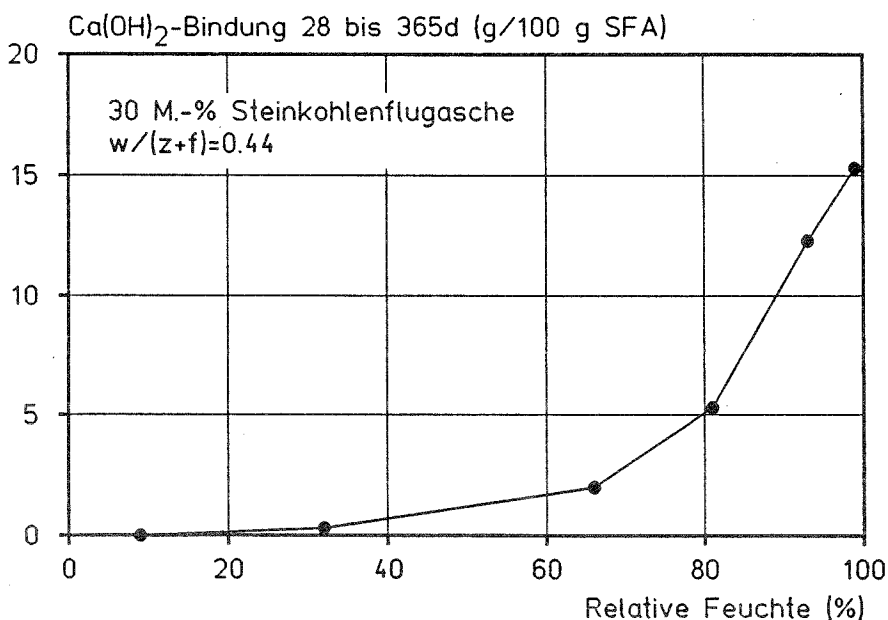
Der Wasserbindemittelwert  $w/(z+f)$  ist die betontechnologische Größe, durch die Betoneigenschaften am maßgeblichsten beeinflußt und gesteuert werden. Entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit der Flugasche im Anfangsstadium ist, wie vorher bereits beschrieben, die Löslichkeit des Flugascheglasses in der Porenlösung. Untersuchungen von Fraay /F5/ zeigen, daß die Löslichkeit des Flugascheglasses auch in starkem Maße von dem Wasserbindemittelwert  $w/(z+f)$  abhängt. Nach diesen Untersuchungen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Flugasche mit fallendem  $w/(z+f)$ -Wert. Fraay gibt als Ursache hierfür die steigende Alkalität der Porenlösung mit abnehmendem Wassergehalt an, was ein schnelleres Anlösen des Flugascheglasses zur Folge hat. Untersuchungen von Härdtl /H8/ dagegen bestätigen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Flugasche vom Wasserbindemittelwert in der Anfangsphase (bis 28 d) nicht.

Der Einfluß des **Flugaschegehaltes** auf die puzzolanische Reaktion wurde bereits in Abschnitt 5.3.4 ausführlich erläutert.

### Umgebungsbedingungen

Grundlegende Voraussetzung für die Zementhydratation wie für die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche ist das Vorhandensein von Wasser. Das Wasser dient dabei sowohl als Reaktionspartner als auch als Lösungs- und Transportmedium. Aus diesem Grund ist immer eine Mindestmenge an **Feuchtigkeit** erforderlich, damit die gewünschten Reaktionen auch stattfinden können. Da die puzzolanische Reaktion wesentlich langsamer abläuft als die Zementhydratation, ist dies für Steinkohlenflugasche besonders in höherem Alter sehr wichtig.

Thomas /T5/ hat den Einfluß der relativen Feuchte während der Lagerung von Prüfkörpern auf die puzzolanische Reaktion einer Steinkohlenflugasche untersucht. 3 mm dicke Zementsteinscheiben wurden nach eintägiger Wasservorlagerung bei Luftfeuchtigkeiten von 9, 32, 66, 81, 93 und 100 % bis zur Prüfung gelagert. Bild 5.9 zeigt die aus diesen Ergebnissen berechnete Menge an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , die zwischen 28 und 180 d durch die puzzolanische Reaktion gebunden wurde.



**Bild 5.9:** Menge an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , die zwischen 28 und 365 d durch die puzzolanische Reaktion in Abhängigkeit von der relativen Feuchte gebunden wurde /T5/

Bei relativen Feuchten bis etwa 50 % ist fast keine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bindung zu erkennen. Das bedeutet, eine Reaktion der Steinkohlenflugasche hat unter diesen Randbedingungen im Prinzip nicht stattgefunden. Eine deutliche Zunahme der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bindung in einer Größenordnung, bei der mit einem signifikanten Beitrag der reagierenden Flugasche zu den Betoneigenschaften zu rechnen ist, tritt erst bei Feuchtigkeiten von über 80 % auf. Diese Feuchtigkeit war aber auch in Vergleichsversuchen für die Hydratation von Portlandzement erforderlich, um höherer Hydratationsgrade zu erreichen. Das langfristige Sicherstellen dieser notwendigen Feuchtigkeitsmenge muß durch abgestimmte Nachbehandlungsmaßnahmen gewährleistet sein.

Neben der Alkalität der Porenlösung hängt die Löslichkeit des Flugascheglasses und damit auch die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion sehr stark von der **Temperatur** ab. Durch eine Erhöhung der Lagerungstemperatur von 20 auf 40 °C wird bereits eine deutliche Beschleunigung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bindung erreicht /S15, F5/. Liegen dagegen niedrigere Temperaturen vor, läuft die puzzolanische Reaktion langsamer ab. Messungen bei Temperaturen von 8 °C ergaben, daß nur noch sehr wenig  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durch eine puzzolanische Reaktion umgesetzt wurde /J1/.

### **5.3.7 Hydratationsprodukte bei der Reaktion von Steinkohlenflugasche mit Calciumhydroxid**

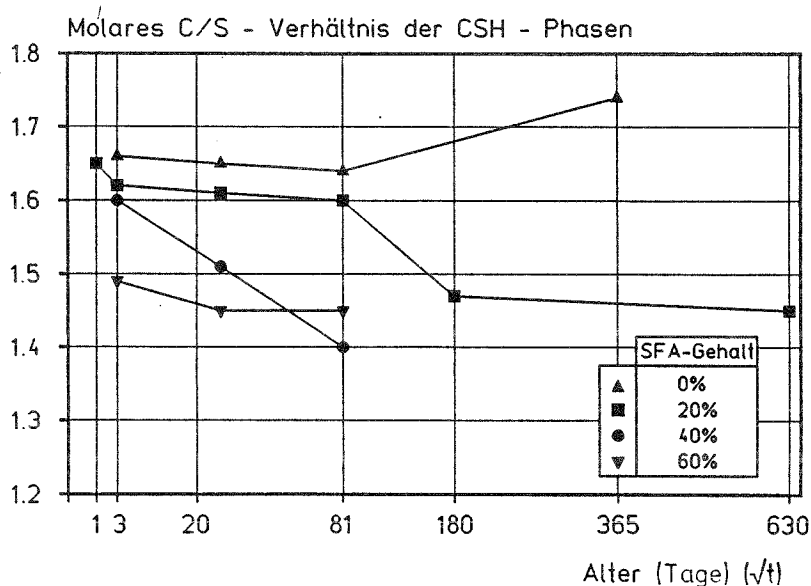
Bei der Hydratation von Portlandzementklinker bildet sich im wesentlichen ein Gel aus Calciumsilikathydraten (CSH-Phasen) sowie kristallines Calciumhydroxid. Durch die Reaktion des Sulfatträgers vornehmlich mit  $\text{C}_3\text{A}$  in der Frühphase entstehen zusätzlich bestimmte Mengen an Monosulfat und Ettringit. Die Bezeichnung "CSH-Phasen" ist als eine Zusammenfassung einer Vielzahl von möglichen Hydratationsprodukten zu verstehen, die eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung und Morphologie haben können. Sie beinhaltet u. a. auch Calciumaluminathydrate (CAH) und Calciumaluminatferrithydrate (CAFH) sowie Mischformen. Außerdem können z. B. Alkalien oder andere Elemente eingebunden sein.

Aufgrund dieser heterogenen Struktur der CSH-Phasen hydratisierter Zemente können in der Regel nur Durchschnittswerte für ihre chemische Zusammensetzung angegeben werden. Von besonderem Interesse für die Betoneigenschaften ist das molare Verhältnis von  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (C/S) der CSH-Phasen. Durch das Verhältnis C/S wird vor allem die Dauerhaftigkeit des Betons beeinflusst. Dies gilt z. B. für die Karbonatisierung, wo die Menge an kar-

bonatisierbarer Substanz (CaO) ein entscheidender Faktor ist; bei chemischen Angriffen wird die Widerstandsfähigkeit der Hydratationsprodukte durch ihre Zusammensetzung bestimmt; durch unterschiedliches Alkalibindevermögen kann das C/S-Verhältnis Einfluß auf die Alkali-Zuschlag-Reaktion haben.

Über die Größe des Verhältniswertes C/S von Portlandzementen gibt es keine einheitlichen Ergebnisse. Die Werte können zwischen 0,5 und über 2,0 liegen /H5/, was auf Unterschiede in der Zementzusammensetzung, im w/z-Wert, im Hydratationsgrad, im lokalen Entstehungsort im Zementstein sowie in verschiedenen Bestimmungsverfahren zurückzuführen ist /B6, O1/. Übliche C/S-Werte von Portlandzementen liegen je nach Meßverfahren zwischen 1,4 und 1,9 /L8/ mit dem Schwerpunkt zwischen 1,5 und 1,7 /T3/.

Bei der puzzolanischen Reaktion von Steinkohlenflugasche bilden sich wie bei Zementhydratation CSH-Phasen. Sie unterscheiden sich von diesen aber in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung. Bild 5.10 zeigt beispielhaft die Entwicklung des C/S-Verhältnisses in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt und der Reaktionsdauer /T3/. In dieser Darstellung ist nicht in allen Fällen der gleiche Zement und die gleiche Steinkohlenflugasche verwendet worden, die wesentlichen Tendenzen gehen jedoch aus ihr hervor.



**Bild 5.10:** C/S-Verhältnis in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt und der Reaktionsdauer /T3/

Bereits in jungem Alter tritt eine Reduzierung des C/S-Verhältnisses in den flugaschehaltigen Mischungen ein, obwohl die puzzolanische Reaktion erst in ihrer Anfangsphase steckt. Andere Untersuchungen ergaben eine Reduzierung von C/S nach 8 d von 1,71 der Portland-

zementmischung auf 1,55 bei einem Flugaschegehalt von 20 M.-% /R6/ bzw. von 1,70 auf 1,50 nach 28 d (30 M.-%) /R7/. Mit steigendem Flugaschegehalt nimmt C/S tendenziell ab /T5/. Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt sinkt das C/S-Verhältnis der CSH-Phasen in Mischungen mit Steinkohlenflugasche in starkem Maße /L6/. Bei einem Flugaschegehalt von 40 M.-% reduzierte sich C/S nach 56 d (35 °C) von 1,90 bei reinem PZ auf 1,32 /U2/, nach 4 a (20 °C) von 2,03 auf 1,01 /T3/.

Der molare Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist in CSH-Phasen aus Mischungen mit Steinkohlenflugasche etwas höher als in reinen Portlandzementmischungen. Die Gehalte steigen tendenziell mit zunehmendem Flugaschegehalt und höherer Reaktionsdauer /T3, U2/.

Der Gehalt an Alkalien ( $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ ) ist in CSH-Phasen, die bei der puzzolanischen Reaktion entstehen, höher als bei Portlandzement /R6, T3/. Zurückgeführt wird dies auf das geringere C/S-Verhältnis und die daraus resultierende höhere spezifische Oberfläche /U2/. Hierdurch soll die chemische und adsorptive Bindekapazität von Alkalien erhöht werden.

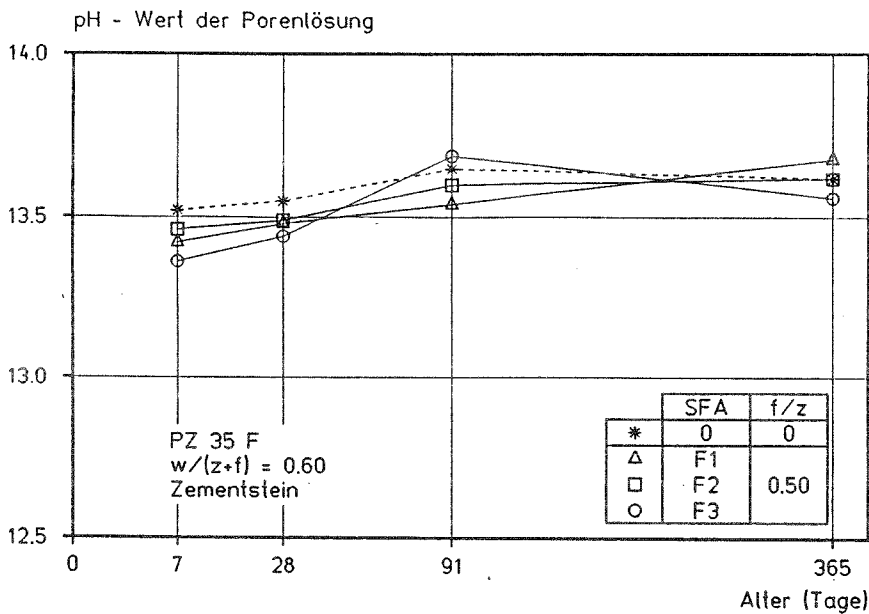
### **5.3.8 Alkalität der Porenlösung in Zementstein mit Steinkohlenflugasche**

Wichtig für einen ausreichenden Korrosionsschutz der Bewehrung ist das Aufrechterhalten einer hohen  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementsteins. Durch die hohe Alkalität der Porenlösung (pH-Werte zwischen 12,5 und 13,5) entsteht auf der Stahloberfläche eine submikroskopisch dünne, lückenlos festhaftende Oxidschicht (Passivschicht). Durch die Passivschicht wird die Eisenauflösung so stark gehemmt, daß die Korrosion praktisch zum Stillstand kommt /S10/.

Die Veränderung des pH-Wertes der Porenlösung in Zementstein mit Steinkohlenflugasche ist unabhängig vom Flugaschegehalt relativ gering /B10, D4/. In Bild 5.11 wird die Entwicklung des pH-Werts von Mischungen mit und ohne Steinkohlenflugasche verglichen /S17/. Gegenübergestellt sind Meßergebnisse von 3 deutschen Steinkohlenflugaschen mit Prüfzeichen in Kombination mit einem PZ 35 F bei einem Flugaschegehalt von 33 M.-% ( $f/z = 0,50$ ). Die Porenlösung wurden aus Zementsteinproben mit  $w/(z+f) = 0,60$  ausgepreßt. Die pH-Werte wurden über die gemessene Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen <sup>1)</sup> berechnet.

---

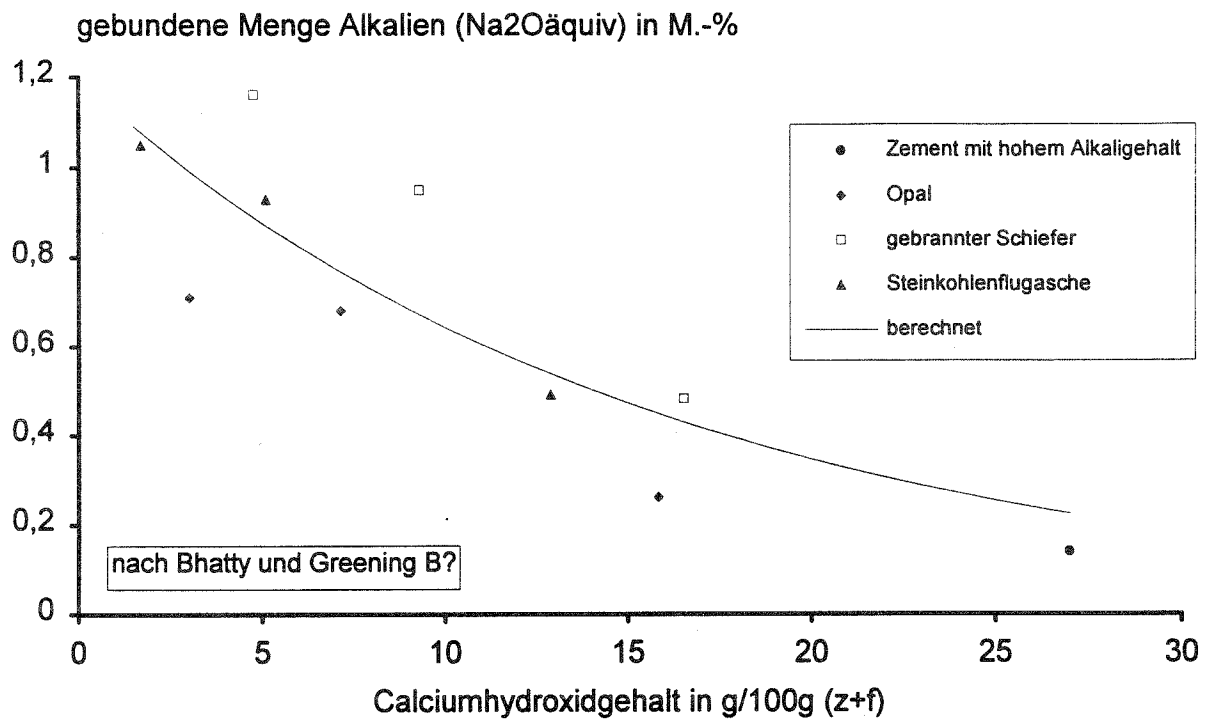
1)  $\text{pH} = 14,16 - \log(\text{OH}^-)$  bei 20 °C



**Bild 5.11:** Entwicklung des pH-Werts von Porenlösung im erhärteten Zementstein (PZ 35 F, f/z = 0,50, w/(z+f) = 0,60) /S17/

Nach 7 d weist die flugaschefreie Referenzmischung einen pH-Wert von 13,52 auf. Die entsprechenden Werte der SFA liegen etwa um 0,1 bis 0,15 niedriger. Ursache für die geringfügig niedrigeren Werte ist der deutlich reduzierte Zementgehalt dieser Mischungen. Die Alkalität der Porenlösung wird in etwa um den Verdünnungseffekt durch den Flugascheaustausch reduziert /C3, D4/. Mit zunehmender Reaktionsdauer nehmen die pH-Werte aller Mischungen noch leicht zu. Nach Beginn der puzzolanischen Reaktion der SFA wird die Alkalität der Porenlösung nicht reduziert, obwohl ein deutlicher Verbrauch an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eintritt.

Die in der Literatur häufig zu findende leichte Abnahme der Alkalität in Mischungen mit Flugasche über einen langen Hydratationszeitraum wird durch eine erhöhte Bindekapazität von Alkalien in CSH-Phasen mit einem geringen C/S-Verhältnis, wie sie in flugaschehaltigen Mischungen häufig gefunden werden, erklärt /C3, G1/.



**Bild 5.12:** Zusammenhang zwischen Calciumhydroxidgehalt und Alkaligehalt in Zementstein ohne und mit puzzolanischen Zusatzstoffen; Alter: 14 a; nach /B8/

Bhatti und Greening finden in /B8/ nach einer Hydratationsdauer von 14 a den in Bild 5.12 dargestellten Zusammenhang zwischen dem Alkaligehalt und dem Calciumhydroxidgehalt von Zementsteinproben mit unterschiedlichen puzzolanischen Zusatzstoffen. Unter dem hier dargestellten Alkaligehalt (Na<sub>2</sub>O-äquivalent) wird die Menge an Alkalien verstanden, die im Feststoff gebunden ist. Mit abnehmendem Calciumhydroxidgehalt im Zementstein steigt der Gehalt an gebundenen Alkalien. Die beiden Autoren führen dies auf die Einbindung der Alkalien in Hydratationsprodukte, die bei der puzzolanischen Reaktion zwischen dem Calciumhydroxid und der amorphen Kieselsäure entstehen, zurück.

Über den Einfluß der durch Flugasche in die Porenlösung des Zementsteins eingetragenen Alkalianteiles auf den pH-Wert der Porenlösung ist in der Literatur Widersprüchliches zu finden. So finden Canham et al. /C3/ mit zunehmendem Na<sub>2</sub>O<sub>äqui</sub>-Gehalt der Flugasche tendenziell eine Zunahme des pH-Wertes in Mischungen mit 20 bzw. 40 M.-% Flugasche bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt, während Diamond /D4/ keine Abhängigkeit der pH-Wertentwicklung vom Na<sub>2</sub>O<sub>äqui</sub>-Gehalt der Flugasche findet (Austausch von 30 M.-% Zement durch 2 dänische Flugaschen).

Berry et al. untersuchen in /B11/ die Zusammensetzung von Porenlösungen, die aus Zementsteinproben ohne und mit einem hohen Anteil Steinkohlenflugasche unter hohem Druck ausgepreßt wurden. Bei einem  $w/(z+f)$ -Wert der Zementsteinproben von 0,30 ( $w/z = 0,71$ ) und einem Flugaschegehalt von 58 M.-% ( $f/z = 1,38$ ) liegt der pH-Wert der Porenlösung nach einer Hydratationsdauer von 7 d bei 14,0 und fällt im weiteren Verlauf der Hydratation nur noch geringfügig auf einen Wert von 13,7 im Alter von 365d ab. Bei einem Wasserzementwert von 0,30 für die gleichzeitig untersuchte Referenzmischung war die Entnahme der Porenlösung lediglich bis zu einem Alter von 7 d möglich. Der pH-Wert der Porenlösung in dieser Mischung beträgt zu diesem Zeitpunkt 14,2. Eine Depassivierung der Stahloberfläche bei Einsatz von bis zu 60 M.-% Steinkohlenflugasche, bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt, ist diesen Angaben zu Folge unwahrscheinlich, da die Passivität von nicht legiertem Stahl in wässrigen alkalischen Lösungen bei pH-Werten größer als  $pH \approx 11,5$  gesichert ist /G3/.

Die für die Alkalität der Porenlösung verantwortliche Alkalikonzentration hängt außer von dem zur Lösung zur Verfügung stehenden Wasservolumen ( $w/z$ -Wert, Hydratationsgrad) vom Gesamtgehalt der löslichen Alkalien des Zementes ab /G5/. Mit ansteigendem äquivalenten  $Na_2O$ -Gehalt des Zementes nimmt der pH-Wert der Porenlösung tendenziell zu /P4/. Die für den Korrosionsschutz der Bewehrung wichtige hohe Alkalität der Porenlösung rührt zwar ausschließlich vom gelösten Alkalihydroxid her, wird jedoch von dem sehr viel größeren Vorrat des Zementsteins an  $Ca(OH)_2$  wirksam aufrechterhalten.

### 5.3.9 Zusammenfassung

Die Einwirkungen von Steinkohlenflugasche auf die Zementhydratation und die Zusammensetzung der Porenlösung sowie Mechanismen der puzzolanischen Reaktion von Steinkohlenflugasche können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Durch Steinkohlenflugasche wird die Zementhydratation beschleunigt. Im Alter zwischen 4 und 7 d beginnt die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche. Nach 28 d ist bereits ein deutlicher Abbau von Calciumhydroxid festzustellen.
- Mit zunehmend dichter werdender Porenstruktur infolge der puzzolanischen Reaktion verlangsamt sich Abbaugeschwindigkeit der Alkalitätsreserve ( $Ca(OH)_2$ ) deutlich. Der Abbau von Calciumhydroxid kann bei entsprechenden Umgebungsbedingungen aber noch Jahre fortschreiten.



- Selbst hohe Flugaschegehalte führen nicht zu einer signifikanten Veränderung der Alkalität der Porenlösung. Der pH-Wert der Porenlösung ist in größerem Maße von dem Gehalt an löslichen Alkalien im Zement als von dem Flugaschegehalt abhängig. Eine Depassivierung der Stahloberfläche in chloridfreien Betonen mit hohen Flugaschemengen ist daher nicht zu erwarten.

## **5.4 Puzzolanische Reaktion des Silicastaubes**

### **5.4.1 Beschleunigung der Zementhydratation durch Silicastaub**

Die Beeinflussung der Zementhydratation durch silikatreiche Feinststoffe, d. h. synthetische  $\text{SiO}_2$ -Stäube, wurde bereits in den 60er Jahren von Stein & Stevels /S11/ untersucht. Die Untersuchungen erfolgten mit dem Klinkermineral  $\text{C}_3\text{S}$  ( $3\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) und mit Portlandzement. Stein & Stevels /S11/ stellten eine Beschleunigung der Hydratation fest und erklärten den Wirkungsmechanismus mit folgender Hypothese: In der Anfangsphase der  $\text{C}_3\text{S}$ -Hydratation (ohne Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$ -Stäuben) wird auf der Oberfläche des  $\text{C}_3\text{S}$  ein dichter Hydratüberzug gebildet. Während der Induktionsperiode wird dieses Hydrat in ein weniger dichtes Hydrat umgewandelt. Erst dann beginnt der im wesentlichen der Hydratationsprozeß, was durch Hydratationswärmemessungen deutlich wird. Nach der Auffassung von /S11/ wird der Umwandlungsprozeß des Hydrates durch synthetischen  $\text{SiO}_2$ -Staub aufgrund der Reduzierung von Calcium- und Hydroxyl-Ionen beschleunigt. Die Induktionsperiode der  $\text{C}_3\text{S}$ -Hydratation wird dadurch verkürzt und die Hydratation wird beschleunigt.

Der Einfluß von verschiedenen amorphen und inerten Feinststoffen auf die  $\text{C}_3\text{S}$ -Hydratation wurde auch von Beedle, Groves & Rodger /B2/ untersucht. In die vergleichenden Untersuchungen wurden neben synthetischen  $\text{SiO}_2$ -Stäuben (spezifische Oberfläche 20 bis  $380 \text{ m}^2/\text{g}$ ) Aluminiumoxid, Titanoxid, Graphit und Ton einbezogen. Die Versuchsergebnisse zeigen eine Beschleunigung der  $\text{C}_3\text{S}$ -Hydratation an. Da feine Graphit- und Aluminiumoxid-Partikel nicht zu einer Beschleunigung der  $\text{C}_3\text{S}$ -Hydratation führte, folgerten /B2/, daß die Wirkung von  $\text{SiO}_2$ -Staub wie in /S11/ angenommen auf einem lösungs-chemischem Effekt im sehr frühen Stadium (Reduzierung des Ca-Ionen-Potentials in der Lösung) und nicht auf einem Füllereffekt beruht.

Zu ähnlichen Ergebnissen wie /S11/ und /B2/ jedoch mit anderer Hypothese des Wirkungsmechanismus kamen Wu & Young /W5/, die mithilfe von Kalorimeter-Versuchen die Hydratation von  $\text{C}_3\text{S}$  untersuchten. Verwendet wurden dabei drei Silicastäube mit spezifischen

Oberflächen von 20, 90 und 200 m<sup>2</sup>/g, wobei die zwei Stäube mit den höheren Oberflächen synthetisch waren. Wu & Young /W5/ fanden wie auch /S11/ und /B2/ eine Beschleunigung der C<sub>3</sub>S-Hydratation heraus. Der Grund wurde jedoch nicht in einer Beschleunigung des Umwandlungsprozesses der Hydrathüllen gesehen, sondern darin, daß die großen Oberflächen der Silicapartikel zur Abscheidung von CSH-Phasen führen und als Kristallisationskeime wirken.

#### **5.4.2 Lösungsverhalten des Silicastaubes in der Porenlösung**

Der Kontakt von Silicapartikel mit einem Zement-Wasser-Gemisch führt nach Urhan /U1/ zu einer Adsorption von OH<sup>-</sup>, Ca<sup>++</sup>-Ionen und Alkalien (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) auf der Oberfläche der Silicapartikel. Die Ca<sup>++</sup>-Ionen werden dabei am stärksten adsorbiert, so daß diese mit den sich auflösenden Silicapartikeln zu CSH-Phasen reagieren. Der Auflösungsprozess der Silicapartikel in Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösungen verläuft nach experimentellen Untersuchungen von Grutzeck, Atkinson & Roy /G4/ sehr schnell. Zunächst lösen sich dabei ganz feine Silicapartikel mit Durchmessern von << 0.1 µm auf. In der Lösung wird eine Übersättigung mit Silicapartikeln erreicht, was zu einer Abscheidung der feinsten Silicapartikel auf den Oberflächen der größeren, ca. 0.1 µm großen Silicapartikel führt. Dieses Abscheiden von silica-reichen, calciumarmen Schichten auf den Feinststaub-Oberflächen erfolgt innerhalb der ersten 5 bis 15 Minuten. Die silica-reichen, gelartigen Schichten gehen teils wieder in Lösung und wirken andernteils als Substrat für die CSH-Phasenbildung der Silicapartikel mit dem bei der Zementhydratation freigesetzten Calciumhydroxid.

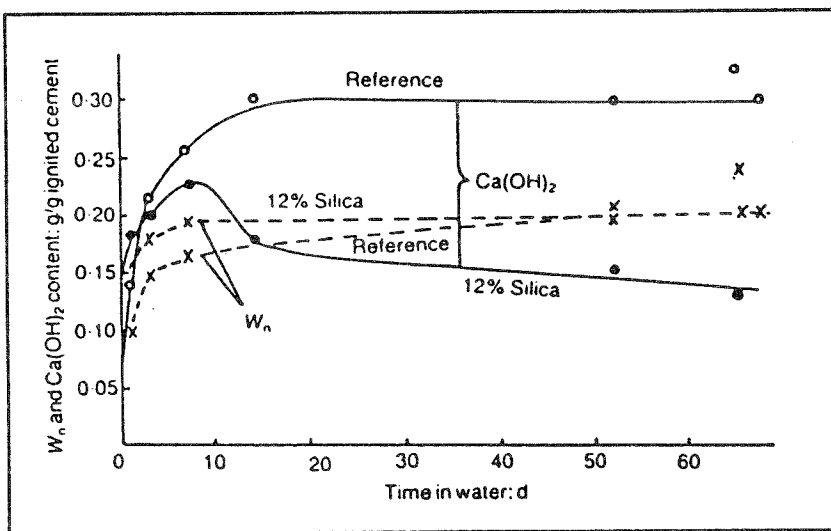
Übertragen auf Mörtel und Beton kann damit eine mögliche Erklärung für die wasseranspruchserhöhende und anstefende Wirkung von Silicastaub gegeben werden /G4/. Da sich das silica-reiche Gel in den ersten Minuten bildet, wird durch die hohe Oberfläche des Gels Wasser gebunden und die Mischung steift an.

In der Bildung der CSH-Phasen in den Zwickeln zwischen den Zementpartikeln und damit fern ab von den Zementkörnern sehen Grutzeck et al. /G4/ den Grund für die hohe Frühfestigkeit von Mörteln oder Betonen mit Silicastaub. Nachteilig ist das silica-reiche Gel dagegen im Hinblick auf das Schwinden, da das Gel leicht Wasser abgibt /G4/.

### 5.4.3 Reaktion mit Calciumhydroxid

Zement setzt bei der Reaktion mit Wasser Calciumhydroxid frei. Von besonderer Bedeutung ist dies hinsichtlich der Bewehrungskorrosion, da das Calciumhydroxid als Puffer für die Aufrechterhaltung des hochalkalischen Milieus und damit zur Sicherstellung der Passivierung der Bewehrung dient.

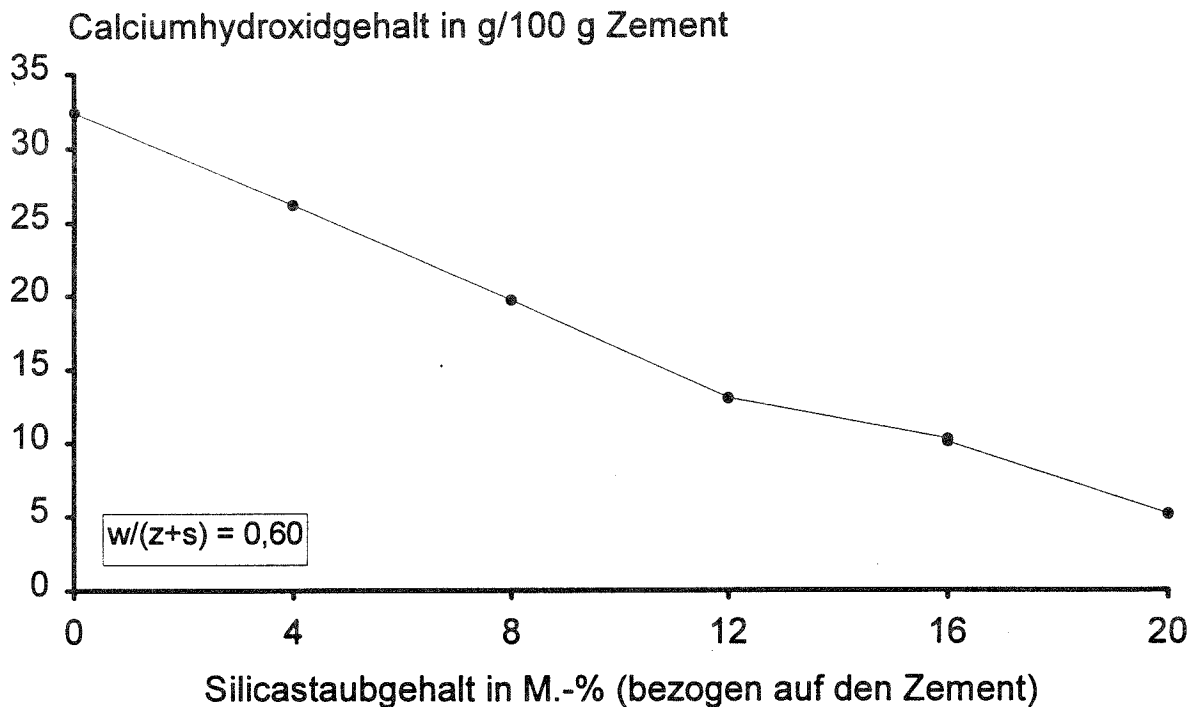
Charakteristikum der Puzzolane ist die Reaktion mit dem Calciumhydroxid im Zementstein. Aufgrund der hohen Feinheit und des hohen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Anteils ist bei Silicastaub eine starke Reduktion des Calciumhydroxidgehalts zu erwarten (vgl. auch Glasser /G2/). Von Sellevold et al. /S9/ wurden dazu Untersuchungen an Zementstein ohne und mit 12 % Silicastaub vorgenommen. Die Ergebnisse sind als zeitliche Entwicklung in Bild 5.13 dargestellt.



**Bild 5.13:** Zeitliche Entwicklung des Gehalts an Calciumhydroxid und an gebundem Wasser /S9/

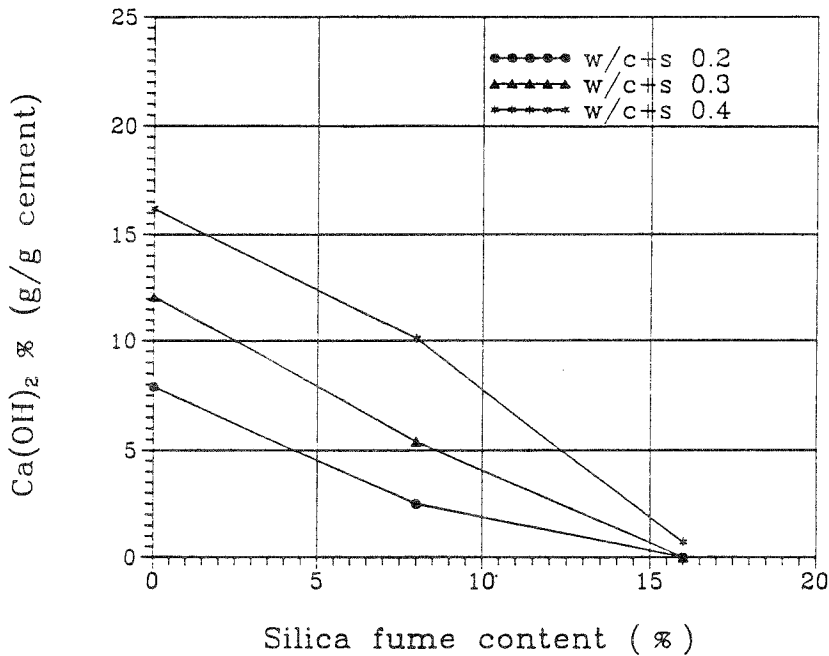
Nach 1 d ergibt sich im silicahaltigen Zementstein ein etwas höherer Calciumhydroxidgehalt als im reinen Zementstein. Dies liegt an der beschleunigten Zementhydratation infolge des Füllereffektes von Silicastaub. Ab 1 d Erhärtungszeit nimmt dann der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt im silicastaubhaltigen Zementstein langsamer zu als im reinen Zementstein. Nach einer Woche erreicht der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt im silicahaltigen Zementstein seinen Höchstwert und sinkt infolge der puzzolanischen Reaktion ab. Der Endwert des Calciumhydroxid-Gehaltes im

Zementstein nimmt, wie Bild 5.14 zeigt, proportional zum Silicastaubgehalt ab. Die Extrapolation ergibt, daß bei einem  $w/(z+s)$ -Wert von 0,60 bei 24 M.-% Silicastaub bezogen auf den Zementgehalt (Portlandzement) das gesamte Calciumhydroxid verbraucht ist.



**Bild 5.14:** Calciumhydroxid-Gehalt in Abhängigkeit vom Silicastaubgehalt /S9/

Untersuchungen von Huang et al. /H2/ mit 30 M.-% Silikastaub bezogen auf (z+s) zeigen, daß bei einem  $w/(z+s)$ -Wert von 0,45 nach 3 d und bei einem  $w/(z+s)$ -Wert von 0,60 nach 14 d kein  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mehr im Zementstein zu finden ist (Portlandzement). Nach Zhang /Z1/ reichen in Zementsteinen mit geringen  $w/(z+s)$ -Werten zwischen 0,20 und 0,40 bereits 16 M.-% Silicastaub bezogen auf (z+s) aus, um das gesamte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aufzubreuchen. Unabhängig vom Wasserbindemittelwert beträgt die Zeitspanne nach den Untersuchungen von Zhang 550 d (s. Bild 5.15).



**Bild 5.15:** Einfluß des Silicastaubgehaltes und des  $w/(z+s)$ -Wertes auf den Calciumhydroxid-Gehalt in Zementstein nach 550 d /Z1/

#### 5.4.4 Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion

Aufgrund der hohen Feinheit und des hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteils in amorpher Form ist - verglichen mit anderen Puzzolanen - eine hohe Reaktivität des Silicastaubes zu erwarten. Untersuchungen wurden dazu von Li, Roy & Kumar /L2/ an silicahaltigem Zementstein, bestehend aus 90 % Portlandzement und 10 % Silicastaub mit einem  $w/(z+sf)$ -Wert von 1.0 unter Lagerung bei 38 °C vorgenommen. Bestimmt wurde die Hydratationsgeschwindigkeit durch selektives Lösen mittels Pikrinsäure nach verschiedenen Erhärtungszeiten. Bei diesem Verfahren werden sowohl die gebildeten CSH-Phasen als auch der Anteil nichthydratisierten Zementklinkers in der Säure gelöst und der reagierte Silicastaubanteil kann über den verbleibenden unlöslichen Rückstand berechnet werden. Die Untersuchungen ergaben, daß nach 1 d bereits über 50 % und nach 3 d rund 2/3 des Silicastaubes reagiert hatte. Im Alter von 90 d war 78 % des Silicastaubes gebunden, ein Teil bleibt also noch unhydratisiert.

Bedeutung hat diese hohe Hydratationsgeschwindigkeit des Silicastaubes für die Festigkeitsentwicklung im Beton. Während die Flugasche beispielsweise einen nennenswerten Festigkeitsbeitrag erst ab einem Alter von 28 d liefert, erfolgt der Festigkeitsbeitrag des Silicastaubes bereits in hohem Maße in den ersten Stunden und Tagen des Erhärtens.

Bei hochfesten Betonen verläuft nach rasterelektronenmikroskopischen und analytischen, transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen von Sarkar & Aitcin /S1/ die puzzolanische Reaktion des Silicastaubes wesentlich langsamer als im Normalbeton. Dies hängt damit zusammen, daß im hochfesten Beton aufgrund der geringen w/z-Werte wenig Wasser vorhanden ist. Die Zeitdauer der Auflösung der Silicapartikel (w/z = 0.24, Silicastaubzusatz 6.4 % der Zementmasse) betrug etwa 7 d /S1/.

#### 5.4.5 Reaktivität des Silicastaubes

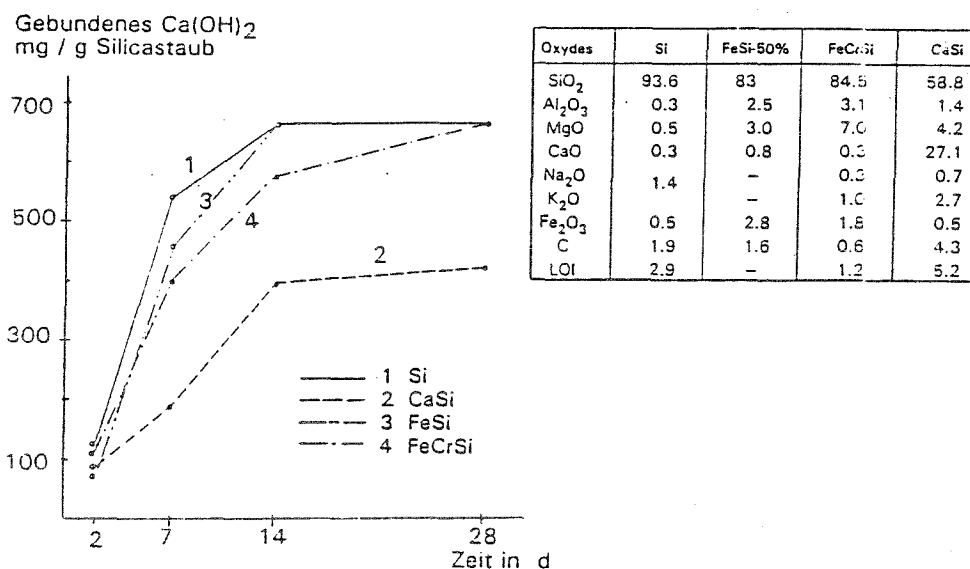
Die Reaktivität eines puzzolanischen Stoffes wird durch das Zusammenwirken von chemischer Zusammensetzung, chemischer Reaktionsfähigkeit und physikalischer Beschaffenheit bestimmt. Bei Silicastaub ist die chemische Zusammensetzung mit der Herkunft verbunden. Die Art der Metallschmelze, aus der Siliziummonoxid sowie andere chemische Stoffe entweichen, oxidieren und dann kondensieren, entscheidet über die mineralische Zusammensetzung dieses künstlichen Puzzolans. Da Siliziumdioxid sowohl in kristalliner als auch in amorpher Modifikation vorkommt, wird die chemische Reaktionsfähigkeit (Reaktionskinetik) eines Puzzolans von seiner Glasigkeit bestimmt, d. h. wie hoch der amorphe und damit reaktive SiO<sub>2</sub>-Anteil ist. Bei Silicastaub entfällt diese Unterscheidung, da das Siliziumdioxid praktisch vollständig in amorpher Form vorliegt.

Die puzzolanische Reaktivität von Silicastaub wird in der Literatur sehr oft durch das Kalkbindevermögen (Calciumhydroxid) dargestellt /C2, C4, K2, R3, R4, T8/. Die sich daraus ergebende Beurteilung des Silicastaubes reicht von geringer /C2/ bis zu großer puzzolanischer Aktivität /T8/. Da die chemische Kalkbindung jedoch nur die erste Stufe der puzzolanischen Reaktion ist, und die zweite Stufe aus der Kristallbildung besteht /R3/, ergibt sich nicht bei allen Puzzolanen eine gute Korrelation zwischen Kalkbindung und Druckfestigkeit von ISO-Mörteln /R4/. Die Morphologie der gebildeten CSH-Phasen ist also von Bedeutung für den Festigkeitsbeitrag des Puzzolans. Daher läßt sich durch Festigkeitsprüfung die sicherste Beurteilung der Reaktivität von Puzzolanen erreichen /R3/. Eine gute Abschätzung der Festigkeit in kurzer Zeit ergibt sich an warmbehandelten ISO-Mörteln (40 h bei 80°C). Festigkeitsuntersuchungen, auf die in Teil 2 B dieses Berichtes eingegangen wird, zeigen, daß Silicastäube sehr wirksame Puzzolane sind.

Nach Regourd /R4/ wird die Reaktivität von Puzzolanen in erster Linie von der spezifischen Oberfläche (Feinheit) und in zweiter Linie durch den Silicagehalt (und Aluminatgehalt)

bestimmt. Untersuchungen von Wu & Young /W5/ an synthetischem SiO<sub>2</sub>-Staub zeigen, daß die Oberfläche hinsichtlich der Reaktivität eine Rolle spielt. Bei den Untersuchungen wurden Feinststäube mit spezifischen Oberflächen von 20, 90 und 200 m<sup>2</sup>/g verwendet. Als Beurteilungskriterium für die Reaktivität wurde die Hydratationswärme-Menge, d. h. die Fläche unter der Temperatur-Zeit-Kurve, gewählt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß sich zwischen der Wärme-Menge und der eingebrachten Oberfläche ein linearer Zusammenhang ergab /W5/. Dabei war unbedeutend, ob die eingebrachte Oberfläche durch einen großen Anteil von grobem synthetischem SiO<sub>2</sub>-Staub oder einen kleinen Anteil von feinem synthetischem SiO<sub>2</sub>-Staub erzeugt wurde.

Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung, besonders des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes, auf die Reaktionsfähigkeit mit Calciumhydroxid wurde von Regourd /R4/ untersucht. Die SiO<sub>2</sub>-Gehalte der Silicastaube verschiedener Herkunft lag zwischen 59 % und 94 %. Die zeitliche Entwicklung des gebundenen Ca(OH)<sub>2</sub> in Bild 5.16 zeigt, daß mit zunehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt die Geschwindigkeit der Kalkbindung zunimmt. Nach 28 d ist bei den Filterstäuben mit hohen SiO<sub>2</sub>-Werten, d. h. über 83 %, jeweils die gleiche Menge an Ca(OH)<sub>2</sub> gebunden ist.



**Bild 5.16:** Puzzolanische Reaktivität von verschiedenen Silicastauben in Abhängigkeit von der Zeit /R4/

#### 5.4.6 Hydratationsprodukte bei der Reaktion von Silicastaub mit Calciumhydroxid

Wie schon definitionsgemäß im Begriff Puzzolan, zu dem auch Silicastaub gehört, beinhaltet, reagiert der aorphe Elektrofilterstaub mit dem Calciumhydroxid, das der Zement bei seiner Hydratation freisetzt. Es werden ähnlich der Zementhydratation Calciumsilikathydrate (CSH-Phasen) gebildet, die sich jedoch in der Morphologie von den CSH-Verbindungen des Zementes durch ein anderes Verhältnis von eingebundenem Siliziumdioxid zu Calciumoxid unterscheiden. In der Literatur bezeichnet man das Verhältnis von CaO zu SiO<sub>2</sub> kurz mit C/S-Verhältnis. Das C/S-Verhältnis wird dabei in der Regel als molares Verhältnis angegeben, d. h. die Masse wird auf das Atomgewicht bezogen.

Von Bedeutung ist dieses C/S-Verhältnis wie auch bei der Steinkohlenflugasche /S3/ zum Beispiel für die Karbonatisierung. Je höher der CaO-Gehalt in den Hydratphasen ist, desto mehr karbonatisierbare Substanz steht zu Verfügung. Bei zu geringen C/S-Verhältnissen (unter 0.8) sind nach Roy /R5/ die Hydratphasen thermodynamisch instabil.

Untersuchungen von Traetteberg /T8/ und Sellevold /S9/ ergaben ein C/S-Verhältnis in den Hydratphasen des Silicastaubes von etwa 1,1 bzw. 1,2. Regourd /R4/ fand ein C/S-Verhältnis von 0,9 in wärmebehandeltem Mörtel (40 h bei 80°C) mit 30 % Silicastaubzusatz. Das C/S-Verhältnis in den Hydratationsprodukten des Portlandzementes betrug unter sonst gleichen Bedingungen 1,8. Verglichen mit Portlandzement wird also wegen des Überangebots von SiO<sub>2</sub> in den Hydratphasen des Silicastaubes verhältnismäßig wenig CaO eingebaut. Geringe C/S-Verhältnisse in Baustellen-Beton mit Silicastaub ergaben sich nach einem kalten Winter. Mit zunehmendem Silicastaub-Gehalt stellte sich ein abnehmendes C/S-Verhältnis ein: bei reinem Zementbeton 1,6, bei 13% Silicastaubzusatz 1,3 und bei 28% Silicastaubzusatz 0,9 /R4/. Mit zunehmendem Angebot von SiO<sub>2</sub> wird also relativ gesehen weniger CaO in die Hydratphasen eingebaut. Dies zeigt sich auch an den Untersuchungen von Groves & Rodger /G7/ mit extrem hohen Silicastaubgehalten. Bei sf/z-Werten von 1,4 (w/z = 0.70) ergaben sich C/S-Verhältnisse unter 1.

#### 5.4.7 Alkalität der Porenlösung in Zementstein mit Silicastaub

Die Porenlösung im Zementstein ist wie in Abschnitt 5.2 beschrieben im wesentlichen eine Alkalihydroxidlösung. Von Bedeutung ist die Porenlösung besonders im Hinblick auf die Korrosion von Stahl in Beton. Um einen sicheren Korrosionsschutz zu gewährleisten, ist



eine ausreichend hohe Hydroxilionenkonzentration in der Porenlösung des Zementstein aufrechtzuerhalten. Durch die hohe Alkalität der Porenlösung (pH-Werte zwischen 12,5 und 13,5) entsteht auf der Stahloberfläche eine submikroskopisch dünne, lückenlos festhaftende Oxidschicht (Passivschicht). Durch die Passivschicht ist die Eisenauflösung so stark gehemmt, daß die Korrosion praktisch zum Stillstand kommt /S10/. Auch für die Alkali-Silica-Reaktion von Zuschlägen ist die Zusammensetzung der Porenlösung von Bedeutung, da bestimmte Zuschläge mit den gelösten  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen reagieren /G2/.

Systematische Untersuchungen zum Einfluß von Silicastaub auf die Porenlösung im Zementstein wurden von Page & Vennesland /P2/ durchgeführt. Die Porenlösung wurde dabei durch Auspressen von Zementstein-Proben unter hohem Druck gewonnen. Der Wasserbindemittelwert ( $w/(z+sf)$ -Wert) betrug 0.50. Der Austausch von Portlandzement gegen Silicastaub erfolgte zu 10, 20 oder 30 %. Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß durch Silicastaub die  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentrationen stark reduziert werden. Bei Austausch von 30 % Zement durch Silicastaub ergibt sich ein leichter Anstieg der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen. Der sich gleichzeitig erhöhende  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anteil läßt darauf schließen, daß calciumsulfathaltige Verbindungen (Monosulfat) in Lösung gehen. Möglicherweise hängt diese Ionen-Freisetzung mit dem niedrigen pH-Wert der Porenlösung zusammen, der sich bei 30 % Silicastaub im Zementstein zu etwa 12,2 ergibt (siehe Bild 5.17).

Glasser & Marr /G2/ fanden durch ihre Versuche ebenfalls ähnlich starke Reduktionen von Ionen infolge Silicastaub. Bei einem Wasserzementwert von 0,60 und 15 % Ersatz des Zementes durch Silicastaub ergab sich nach 180 d Erhärtungszeit eine Reduktion der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen auf 37 % bzw. 28 %. Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen wurden auf 44 % reduziert. Bestätigt wird die starke Reduzierung von  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen beim Austausch von Zement durch Silicastaub auch in dem zusammenfassenden Bericht von Altner, Schmidt & Ettl /A2/.

**Tabelle 5.2:** Veränderung der Porenlösung im Zementstein durch Silicastaub; Austausch von Portlandzement;  $w/(z + sf) = 0.50$ ; Prüfalter 84 d; /P3/

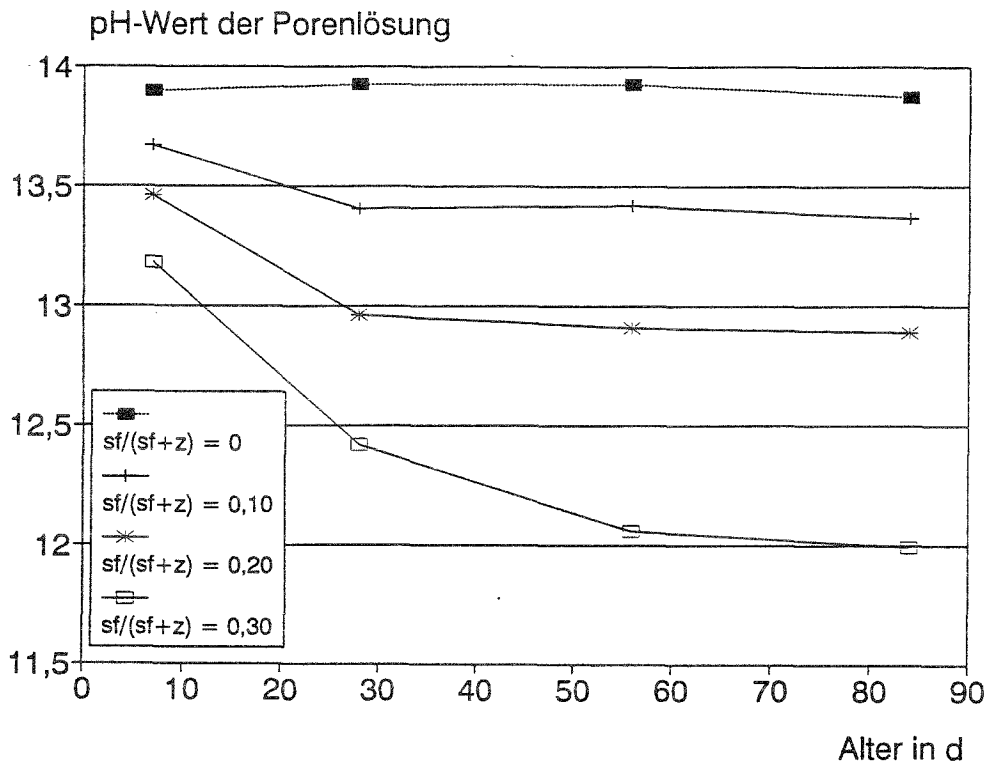
SF-gehalt <sup>1)</sup>	Ionen-Konzentrationen					Bilanz	
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	OH <sup>-2)</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Kationen	Anionen
%	mmol/l					mgäquival. / l	
1	2	3	4	5	6	7	8
0	323	639	2	743 (13,9)	27	966	797
10	107	192	2	228 (13,4)	27	303	282
20	51	69	2	78 (12,9)	25	124	128
30	30	30	7	9,8 (12,0)	32	74	74

1) SF = Silicastaub

2) ( ) = pH-Wert

Verbunden mit der Reduktion der OH<sup>-</sup>-Ionen ist auch die Absenkung des pH-Wertes. Während in Tabelle 5.2 nur der pH-Wert im Alter von 84d angegeben ist, zeigt Bild 5.17 die zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in Abhängigkeit vom Silicastaubgehalt /P2/. Der pH-Wert der Porenlösung nimmt mit zunehmender Hydratationsdauer und zunehmendem Silicastaub-Gehalt deutlich ab, stabilisiert sich aber nach rd. 56 d auf einem Minimum. Interessant ist, daß die minimalen pH-Werte von Porenlösungen aus Zementstein mit 10 und 20 M.-% Silicastaub bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt noch deutlich über dem pH-Wert einer gesättigten Calciumhydroxidlösung liegen, der mit rd. pH = 12,5 angegeben werden kann. Zu diesem Ergebnis kommen auch Byfors in /B10/ und Zhang in /Z1/. Nach Zhang /Z1/ sank in hochfestem Zementstein mit w/z-Werten zwischen 0,20 und 0,40 der pH-Wert bei 16 % Silicastaubzusatz nicht unter einen Wert von 12,7. Erst bei einem Austausch von 30 M.-% Zement durch Silicastaub sinkt der pH-Wert innerhalb von 28 d auf Werte unter pH = 12,5.

Diese Erkenntnisse stehen im Einklang mit Untersuchungen von Sellevold et al. /S9/, nach denen das gesamte Calciumhydroxid, das bei der Zementhydratation abgespalten wird, bei der puzzolanischen Reaktion von Silicastaub verbraucht wird, wenn im Zementstein etwa 24 M.-% Silicastaub, bezogen auf die Zementmasse, enthalten ist.



**Bild 5.17:** Einfluß des Silicastaub-Gehaltes auf die pH-Wertentwicklung in der Porenlösung von Zementstein nach /P2/

Eine Depassivierung der Stahloberfläche bei Einsatz von 10, 20 und 30 M.-% Silicastaub, bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt ist dennoch unwahrscheinlich, da der kritische pH-Wert von 11,5 für die Depassivierung von nicht legiertem Stahl in alkalischen Lösungen nicht unterschritten wird. /G3/.

### 5.4.8 Zusammenfassung

Die Einwirkungen von Silicastaub auf die Zementhydratation und die Zusammensetzung der Porenlösung sowie Vorgänge bei der puzzolanischen Reaktion von Silicastaub können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Aufgrund der hohen Feinheit und des hohen  $SiO_2$ -Anteiles in amorpher Form verläuft die puzzolanische Reaktion von Silicastaub sehr schnell. Bereits nach 1d liegt der reagierte Silicastaubanteil bei über 50%. Die Reaktivität des Silicastaubes steigt mit zunehmender Feinheit und zunehmendem  $SiO_2$ -Gehalt.
- Die großen Oberflächen der Silicastaubpartikel dienen den CSH-Phasen als Kristallisationskeime, wodurch eine Beschleunigung der Zementhydratation zu beobachten ist.

- Mit zunehmendem Silicastaubgehalt kommt es im Verlauf der Hydratation zu einer deutlichen Verringerung des pH-Wertes in der Porenlösung. Allerdings liegt der pH-Wert der Porenlösung auch bei Austausch von 30 M.-% Portlandzement durch Silicastaub noch deutlich über  $\text{pH} = 11,5$ , so daß mit einer Depassivierung der Stahloberfläche im Beton nicht zu rechnen ist.
- Der Zeitpunkt und die Menge Silicastaub, die zu einem vollständigen Abbau des Calciumhydroxids in der Porenlösung führt, ist entscheidend vom Wasserbindemittelwert abhängig. Bei einem Wasserbindemittelwert ( $w/(z+s)$ ) von 0,60 liegt in Mischungen mit Portlandzement die Zugabemenge, die zum vollständigen Abbau führt bei etwa 20 M.-% bezogen auf den Bindemittelgehalt ( $z+s$ ), während bei geringeren Wasserbindemittelwerten (von rd. 0,20 bis 0,40 bereits 16 M.-% ausreichen).

## **5.5 Einfluß von puzzolanischen Zusatzstoffen auf die Porenstruktur des Zementsteins**

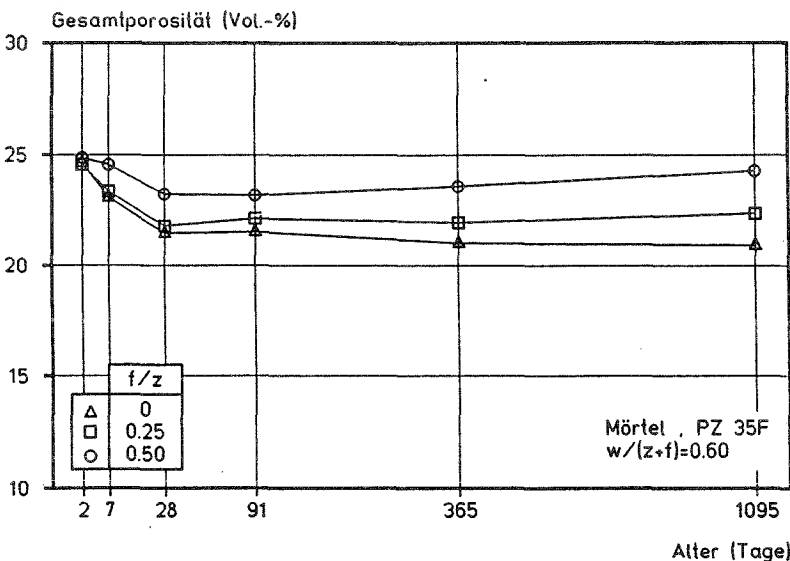
### **5.5.1 Allgemeines**

Das Betongefüge setzt sich aus Zuschlag, Zementstein sowie dem Übergangsbereich zwischen Zuschlag und Zementstein zusammen. Die Gesamtporosität ist die Summe des Volumens aller im Beton enthaltenen Poren. Aufgrund ihrer Art der Entstehung lassen sie sich in Luft- oder Verdichtungsporen, Kapillarporen, Gelporen und Schrumpfporen unterteilen. Die Poren umfassen den Hohlraum, der im Anmachzustand entsprechend der Mischungszusammensetzung ursprünglich vom Anmachwasser und den Luftporen eingenommen wird. Durch die Volumenvergrößerung der Hydratationsprodukte, die in diesen Hohlraum hinein wachsen, verringert sich die Gesamtporosität mit zunehmendem Reaktionsgrad des Zements.

Die Gesamtporosität ist aber nur ein Strukturkennwert des Zementsteins. Wichtig für fast alle Dauerhaftigkeitseigenschaften ist die Porengrößenverteilung im Beton, da diese alle Transportvorgänge maßgeblich beeinflusst. Bei sonst gleichen Randbedingungen weist ein System mit einer Vielzahl feiner, verästelter Poren einen wesentlich höheren Transportwiderstand auf als wenige grobe, durchgehende Poren. Über den Einfluß von Silicastaub und Steinkohlenflugasche auf die Veränderung der Porenstruktur im Zementstein soll im folgenden berichtet werden

### 5.5.2 Steinkohlenflugasche

Bild 5.20 zeigt exemplarisch die Entwicklung der Gesamtporosität von Zementmörteln in Abhängigkeit von Flugascheanteil /S17/. Die Gesamtporosität der Mörtel wurde wie beim Beton über die Wasseraufnahme bei einem Druck von 150 bar bestimmt. Mit diesem Verfahren werden alle offenen Poren eines Prüfkörpers, die für Wassermoleküle zugänglich sind, erfaßt. Da in zementgebundenen Baustoffen in Prinzip ausschließlich offenen Poren vorliegen, wird durch das angewendete Prüfverfahren die tatsächliche Gesamtporosität ermittelt.



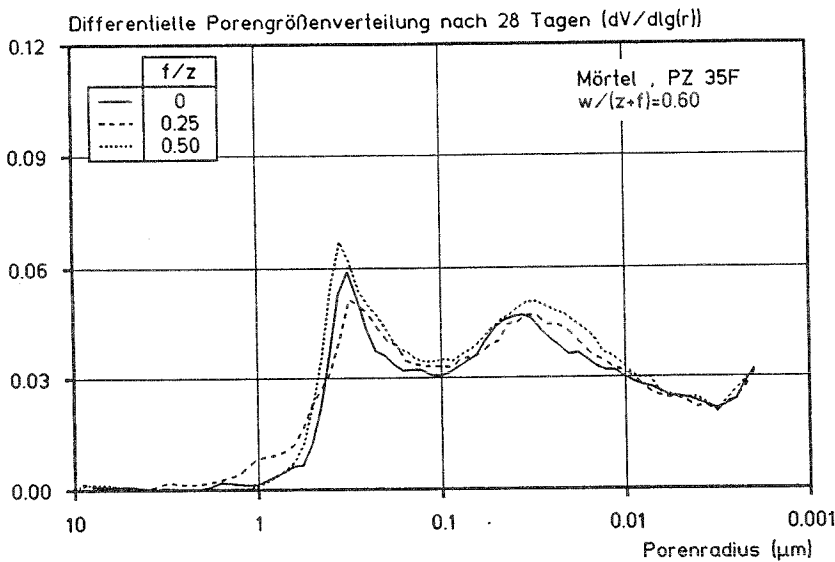
**Bild 5.18** Entwicklung der Gesamtporosität in Abhängigkeit vom f/z-Wert (PZ 35 F,  $w/(z+f) = 0,60$ , Wasserlagerung) /S17/

Im Alter von 2 d sind die Gesamtporositäten der Mischungen mit und ohne SFA, die alle mit dem gleichen  $w/(z+f)$ -Wert hergestellt wurden, etwa gleich. Die Gesamtporosität sinkt mit zunehmender Reaktionsdauer. Durch die Einbindung von Wasser in neu entstehende Hydratationsprodukte wird das Gesamtporenvolumen reduziert. Diese Reduzierung ist für die flugaschefreie Nullmischung ( $f/z = 0$ ) entsprechend dem Hydratationsgrad im Zeitraum bis 28 d am deutlichsten ausgeprägt. Mit zunehmenden Alter fällt die Reduzierung der Gesamtporosität in den flugaschehaltigen Mischungen geringer aus als in der zugehörigen Nullmischung. D.h., die Gesamtporosität ist mit zunehmendem f/z-Wert immer größer als der Wert der entsprechenden Vergleichsmischung. Für dieses Verhalten sind 2 Gründe maßgebend.

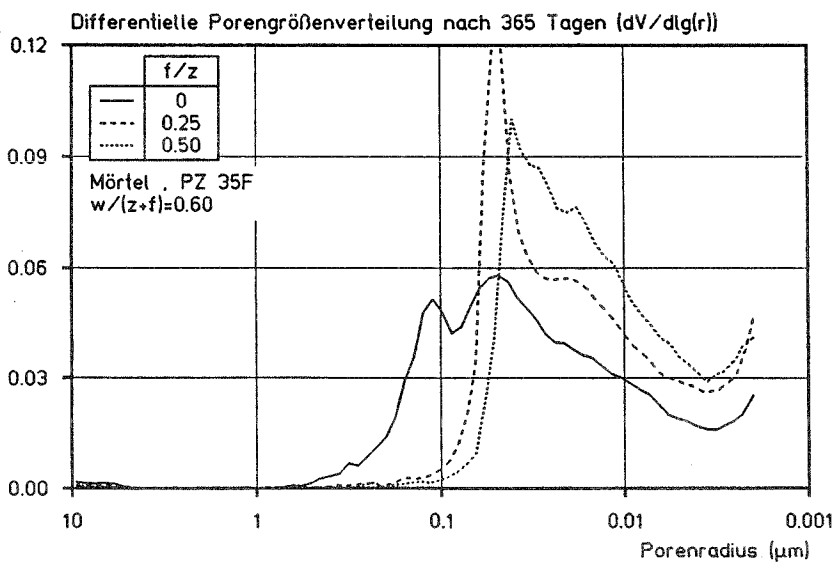
Zum einen wird durch den hier durchgeführten Austausch von Zement gegen die gleiche Menge Steinkohlenflugasche der Anteil an Zement in der Mörtelmischung reduziert. Solange die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche noch nicht begonnen hat, werden während der Zementhydratation entsprechend auch weniger Reaktionsprodukte gebildet. Bei unverändertem Wassergehalt wird die Gesamtporosität dadurch in einem geringeren Maße reduziert /L5, T2, T4/. Um dies in der Praxis auszugleichen, muß der  $w/(z+f)$ -Wert im Vergleich zum  $w/z$ -Wert der Vergleichsmischung um einen bestimmten Betrag verringert werden. Aber auch zu Zeitpunkten, an denen z. B. ein eindeutiger Festigkeitsbeitrag durch die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche zu erkennen ist, wird die Gesamtporosität flugaschehaltiger Mörtel nicht signifikant reduziert. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die bei der Reaktion von Steinkohlenflugasche mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entstehenden Reaktionsprodukte (vornehmlich CSH-Phasen) kein größeres Volumen einnehmen als das Volumen der Ausgangsprodukte /H7/.

In manchen Veröffentlichungen /F3, M4/ wird auch von der Reduzierung der Gesamtporosität bei gleichem  $w/(z+f)$  berichtet. Die Messungen wurden dabei jedoch mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie durchgeführt. Mit diesem Verfahren können aber Feinstporen im Bereich von etwa 2 bis 4 nm und kleiner, d. h. im wesentlichen Gelporen, nicht erfaßt werden. Das deutet darauf hin, daß die höhere Gesamtporosität flugaschehaltiger Mischungen im höheren Alter vor allem auf einen größeren Gelporenanteil zurückzuführen ist.

Mit zunehmender puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche tritt eine Verdichtung des Porengefüges ein. Dies schlägt sich nieder in der Reduzierung des Anteils an größeren Kapillarporen und einer gleichzeitigen Erhöhung des Gelporenanteils /H7, H9, P6/. Dieses Verhalten ist exemplarisch in Bild 5.21 und 5.22 anhand der Entwicklung der Porengrößenverteilung von Mörteln mit unterschiedlichen Flugascheanteilen dargestellt.



**Bild 5.19:** Einfluß des  $f/z$ -Wertes auf die Porengrößenverteilung im Alter von 28 d (PZ 35 F,  $w/(z+f) = 0,60$ , Wasserlagerung) /S17/

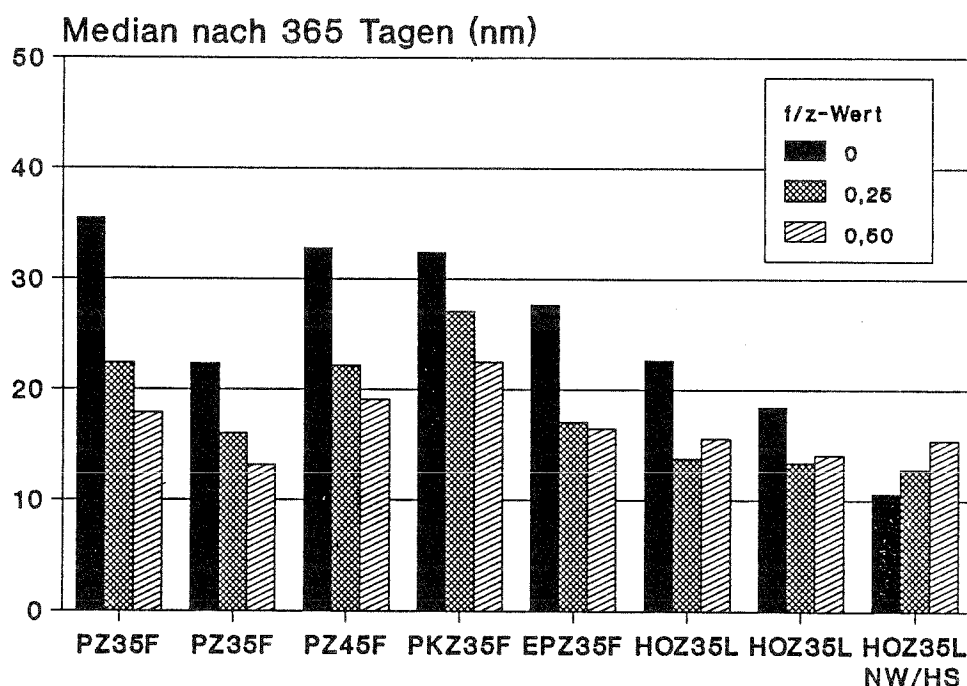


**Bild 5.20:** Einfluß des  $f/z$ -Wertes auf die Porengrößenverteilung im Alter von 365 d (PZ 35 F,  $w/(z+f) = 0,60$ , Wasserlagerung) /S17/

Im Alter von 28 d ist die Porengrößenverteilung noch weitgehend unabhängig vom Flugaschegehalt. Alle Mischungen weisen jeweils einen lagegleichen Peak im Bereich zwischen 0,1 und 1  $\mu\text{m}$  und zwischen 0,01 und 0,1  $\mu\text{m}$  auf. Nach einem Jahr wird durch die Wirkung der Steinkohlenflugasche der Kapillarporengehalt im Porenbereich zwischen 0,1 und 1  $\mu\text{m}$

deutlich reduziert, der Anteil an Poren im Feinstbereich hat dafür deutlich zugenommen. Die Lage der Peaks wird mit zunehmendem  $f/z$ -Wert hin zu kleineren Porenradien verschoben.

Die Wirkung der Steinkohlenflugasche auf das Porengefüge wird wesentlich beeinflusst durch die Art des Zements. Um verschiedene Porenverteilungen besser und übersichtlich miteinander vergleichen zu können, wird in der folgenden Abbildung (Bild 5.23) der Medianwert der Porengrößenverteilungen als Kenngröße verwendet. Dieser Wert kennzeichnet den Porenradius, der genau 50 Vol.-% des mit der Quecksilberdruckporosimetrie gemessenen Gesamtporenvolumens entspricht.



**Bild 5.21:** Einfluß der Zementart auf den Medianwert der Porengrößenverteilung im Alter von 365 d ( $w/(z+f) = 0,60$ ) /S17/

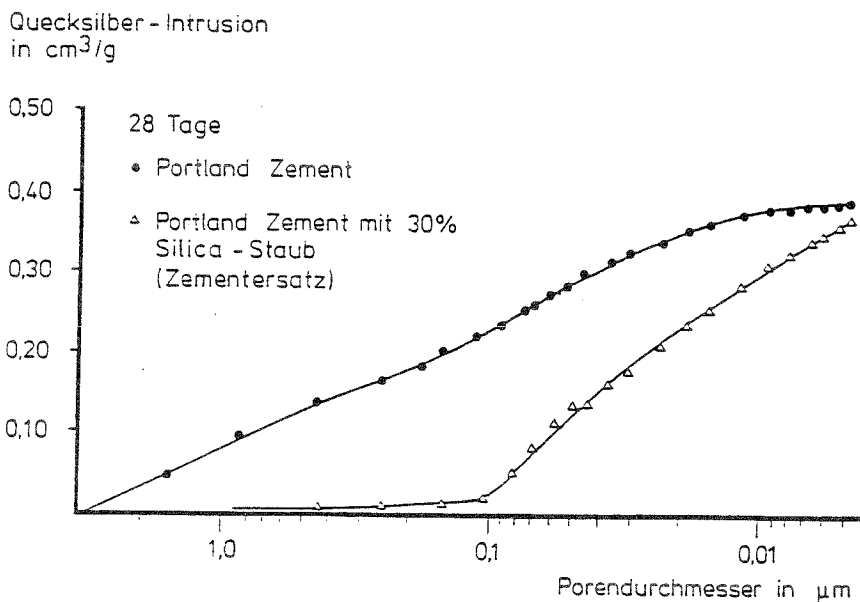
Mit steigendem Hüttensandgehalt der Zemente sinkt tendenziell der Medianwert der Porengrößenverteilung, d. h. das Porengefüge wird dichter /R10/. Allerdings können innerhalb einer Zementart bei gleicher Festigkeitsklasse nicht unbeträchtliche Unterschiede bestehen, was am Unterschied zwischen den beiden PZ 35 F zu erkennen ist. Durch den Austausch eines Teil des Zements durch Steinkohlenflugasche wird der Medianwert noch einmal deutlich reduziert. Dabei sinkt der Medianwert bei den Portlandzementen und Kompositzementen mit steigendem Flugaschegehalt. Lediglich bei sehr hohen Hüttensandgehalten (HOZ 35 L-NW/HS) kann die Steinkohlenflugasche keinen zusätzlichen Beitrag zur Porenverdichtung liefern, da dieser Zement bereits ein sehr dichtes Porengefüge besitzt.



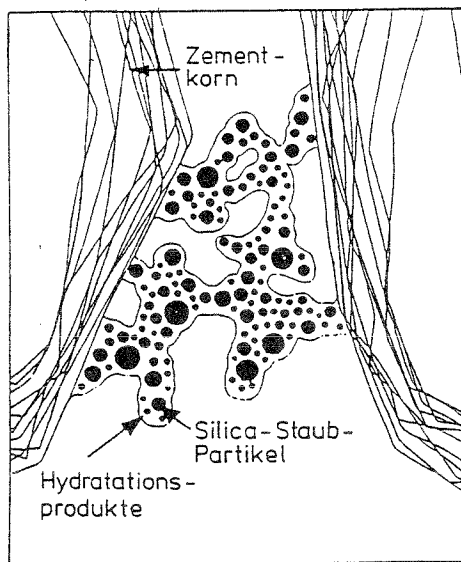
### 5.5.3 Silicastaub

Untersuchungen von Sellevold et al. /S9/ mit Austausch von 4 bis 20 % Zement durch Silicastaub ( $w/(z+sf) = \text{const.}$ ) ergaben, daß die **Gesamtporosität** unabhängig vom Silicastaub-Gehalt war. Wird jedoch Silicastaub unter Verwendung von wirksamen Fließmitteln als Zusatzstoff im Mörtel oder Beton eingesetzt, so wird aufgrund des Mikrofüller-Effektes die Packungsdichte deutlich verbessert und die Gesamtporosität herabgesetzt /B5/.

Während bei Zementaustausch durch Silicastaub die Porosität unverändert bleibt, wird die **Porengrößenverteilung** wie Bild 5.18 zeigt deutlich beeinflusst /M2, S9/. Der Gelporenanteil (nach /W2/ der Bereich 0,5 nm bis 30 nm) nimmt zu und der Kapillarporenanteil (nach /W2/ 30 nm bis 50 µm) wird reduziert /S9/.



**Bild 5.22:** Porengrößenverteilung in Zemenstein ohne und mit Silicastaub /M2/



**Bild 5.23:** Abschottung des Porenraumes im Zementstein infolge der als Kristallisationkeime wirkenden Silicastaub-Partikel /H1/

Vergleicht man die Porenstruktur von Zementstein mit Silicastaub einerseits und einem inerten Füller gleicher Feinheit andererseits, so läßt sich die Porenstrukturverfeinerung bei Silicastaub im wesentlichen auf die puzzolanische Reaktion zurückführen /S9/. Die Hydratationsprodukte des Zementes scheiden sich auf der Oberfläche der Silicastaub-Partikel ab, die zunächst als Kristallisationskerne wirken /S9, H1/ und die Kapillarporensysteme unterbrechen. Zusätzlich zu diesem Effekt führen die bei der puzzolanischen Reaktion des Silicastaubes entstehenden Hydratationsprodukte zu einer weiteren Verringerung des Kapillarporenraumes zugunsten von Gelporenraum (Bild 5.19).

## **6 EINFLUSS VON PUZZOLANISCHEN ZUSATZSTOFFEN AUF DIE CHLORIDINDUZIERTE KORROSION IM STAHLBETON**

### **6.1 Einfluß von puzzolanischen Zusatzstoffen auf den Chloridgehalt im Zementstein**

#### **6.1.1 Allgemeines**

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Einfluß von künstlichen Puzzolanen auf die Zusammensetzung der Porenlösung und die Porenstruktur im Zementstein erläutert. Beide Parameter spielen bei Betrachtungen zum Thema der chloridinduzierten Korrosion des Stahls in Beton eine entscheidende Rolle. Die nunfolgenden Ausführungen zum Einfluß von Puzzolanen auf Korrosionsvorgänge bauen daher auf den gewonnenen Erkenntnissen aus diesen Abschnitten auf. Wesentliche Bestandteile der folgenden Betrachtungen werden der Einfluß von Puzzolanen auf das Chloridbindevermögen im Zementstein sowie auf Transportphänomene sein, die letztendlich maßgeblich für Korrosionsgeschwindigkeiten von Stahl im Beton sind. Dazu sind zunächst Überlegungen zur Chloridbindung in Zementstein ohne Puzzolane nötig.

#### **6.1.2 Chloridgehalt in Zementstein ohne Puzzolane**

Die chemische Bindung von Chlorid durch die Klinkerphasen  $C_3A$  und im Zementstein unter Bildung des schwerlöslichen Friedelschen Salzes ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl \cdot 10H_2O$ ) ist schon seit langem bekannt /F2/. Während der ersten Phase der Zementhydratation entsteht durch die Reaktion zwischen  $C_3A$  und Gips Ettringit, der je Molekül  $C_3A$  drei Sulfatmoleküle enthält. Erst nach beendeter Sulfatbindung kann  $C_3A$  mit dem Chlorid zu Friedelschem Salz reagieren, wenn dann noch unverbrauchtes  $C_3A$  vorhanden ist /T1, R11/. Demnach können Portlandzemente um so mehr Chlorid binden, je höher ihr  $C_3A$ -Gehalt und je geringer ihr Gipsgehalt ist /R11, G6, M3/. Andere Autoren finden diesen klaren Zusammenhang zwischen Chloridbindung und  $C_3A$ -Gehalt nicht bestätigt. Vielmehr scheint die Summe aus  $C_3A$ - und  $C_4AF$ -Gehalt im Zement sowie der Gehalt an löslichen Alkalien die Chloridbindung entscheidend zu beeinflussen /B3, B4, G1/. Das Aluminatferrit  $C_4AF$  ist nach /R11/ ebenfalls an der Bildung von Friedelschem Salz beteiligt. Die unterschiedlichen Aussagen zum Einfluß des  $C_3A$ -Gehaltes können daherrühren, daß zum Teil sehr große Abweichungen zwischen dem errechneten  $C_3A$ -Gehalt aus der chemischen Zusammensetzung des Zementes nach Bogue und dem experimentell bestimmten  $C_3A$ -Gehalt aus der Klinkerphasenanalyse mittels Röntgenbeugung bestehen.

Versuche von verschiedenen Autoren bestätigen die Annahme, daß auch in die Calciumsilikathydratphasen (CSH), die bei der Hydratation der Klinkerminerale  $C_3S$  und  $C_2S$  im Zementstein entstehen, Chlorid eingebunden wird /G6, R1, S10/. Dabei wird die Chloridbindung dieser beiden Klinkerminerale durch Sulfat- und Hydroxylionen stark gehemmt. Die Hydroxylionenkonzentration in der Porenlösung ist in sehr starkem Maße von der chemischen Zusammensetzung des Zementes, insbesondere von dem Alkaligehalt des Zementes abhängig.

Lambert et al. stellen in /L1/ fest, daß die Aktivierungsenergien für die Chloriddiffusion in hydratisiertem  $C_3S$  und Zementstein aus Portlandzement deutlich höher liegen als vergleichsweise die Aktivierungsenergien bei der Diffusion von Chloriden in einer verdünnten elektrolytischen Lösung. Daraus läßt sich schließen, daß bei der Diffusion von Chlorid im Zementstein eine Wechselwirkung zwischen der großen Oberfläche des CSH-Gels und den Chloridionen stattfindet, die für die Diffusion von Chlorid im Zementstein geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Mechanismus für diese Wechselwirkung ist jedoch nicht eindeutig geklärt.

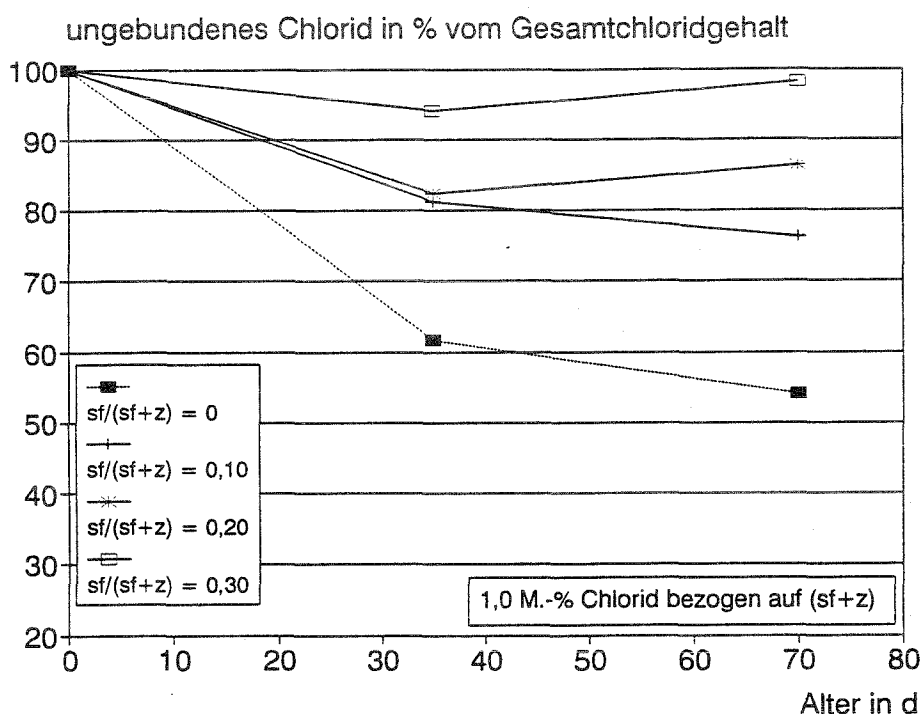
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Bindevermögen von  $C_3S$  und  $C_2S$  für Chlorid kleiner ist als das der Aluminate  $C_3A$  und  $C_4AF$  /R11/.

### 6.1.3 Einfluß von Silicastaub auf den Chloridgehalt im Zementstein

Der Austausch von Zement durch zunehmende Mengen Silicastaub führt im hydratisierten Zementstein zu einer markanten Abnahme der Chloridbindefähigkeit, wenn dem Anmachwasser zwischen 0,4 und 1,0 M.-% Chlorid (als NaCl) bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt zugegeben wird /P2/. Bild 6.1 zeigt den prozentualen Anteil an freiem Chlorid in der Porenlösung von Zementstein mit einem  $w/(z+sf)$ -Wert von 0,50 und einer Chloridzugabe von 1,0 M.-%. So liegt bei einem Austausch von 30 M.-% Zement durch die gleiche Menge Silicastaub auch nach einer Hydratationsdauer von 70 d noch über 95 % der anfänglich zugegebenen Chloridmenge in der Porenlösung vor. Bei der Darstellung der Ergebnisse in Bild 6.1 wurde die unterschiedliche Wasserbindung der einzelnen Mischungen berücksichtigt und die Chloridkonzentration in der ausgepreßten Porenlösung auf den Ausgangswassergehalt umgerechnet.

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, entsteht bei der Reaktion des Klinkerminerals  $C_3A$  mit Chloriden das schwerlösliche Friedelsche Salz, wodurch Chlorid fest einge-

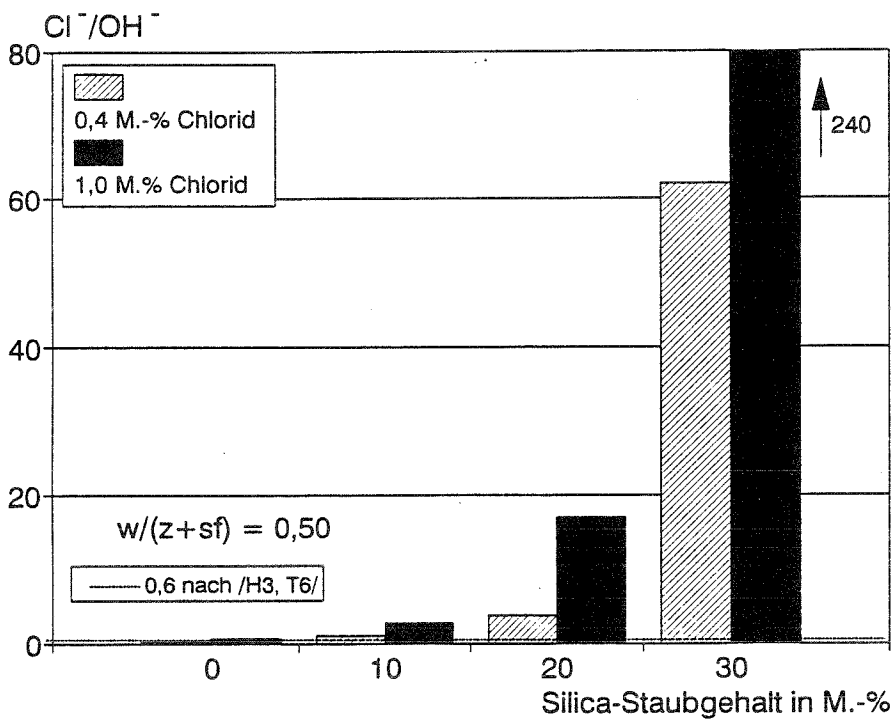
bunden wird und für die Stahlkorrosion unwirksam wird. Die Löslichkeit dieses Salzes ist in hohem Maße von der Alkalität der Porenlösung abhängig und nimmt mit abnehmendem pH-Wert der Lösung zu. Wie in Abschnitt 5.4.7 beschrieben, führt der Einsatz von Silicastaub im Zementstein zu einer drastischen Senkung des pH-Wertes, was zwangsläufig zu einer deutlich höheren Chloridkonzentration in der Porenlösung führen muß.



**Bild 6.1:** Prozentualer Anteil vom Ausgangschloridgehalt in der Porenlösung von Zementstein mit unterschiedlichen Silicastaub-Gehalten nach /P2/;  $w/(z+sf) = 0,50$  (Chloridkonzentration in der Porenlösung wurde auf den Ausgangswassergehalt umgerechnet)

Das Konzentrationsverhältnis zwischen aggressiven  $Cl^-$ -Ionen und inhibierenden  $OH^-$ -Ionen wird in der Literatur als Anhaltswert für das Auslösen der chloridinduzierten Korrosion angesehen, wobei der Grenzwert für das Auslösen in der Literatur nicht eindeutig festliegt. Hausmann und Tuutti z. B. /H3 und T6/ geben den kritischen korrosionsauslösenden Grenzwert für das Verhältnis  $Cl^-/OH^-$  in alkalischen Lösungen mit rd. 0,6 an. Bezieht man nun den freien Chloridgehalt in der Porenlösung auf die freie  $OH^-$ -Ionenkonzentration in Zementstein mit Silicastaub, so müßte gemäß dieser Literaturangaben und den o. g. Ausführungen über den Einfluß von Silicastaub auf den pH-Wert der Porenlösung und die Chloridbindekapazität der Einsatz von zunehmenden Gehalten an Silicastaub im Zement-

stein das Korrosionsrisiko dramatisch erhöhen. Bild 6.2 zeigt die Abhängigkeit des  $Cl^-/OH^-$ -Verhältnis vom Silicastaub-Gehalt von 70 d alten Zementsteinproben nach /P5/. Der  $w/(z+sf)$ -Wert beträgt 0,50, der Chloridgehalt 0,4 und 1,0 M.-% bezogen auf  $(z+sf)$ . Ab einem Silicastaubanteil von 10 M.-% bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt und einer Chloridzugabe von 1,0 M.-% wird der Grenzwert von 0,6 bereits überschritten. Page und Havdahl /P5/ kommen zu dem Schluß, daß das Verhältnis von freien  $Cl^-$ -Ionen zu freien  $OH^-$ -Ionen kein zuverlässiger Parameter zur Einschätzung des Korrosionsrisikos für Zementsteinproben mit unterschiedlichem Silicastaub-Gehalt ist, was sie aus den Ergebnissen von elektrochemischen Versuchen folgern.



**Bild 6.2:** Verhältnis der freien  $Cl^-$ -Ionenkonzentration zur freien  $OH^-$ -Ionenkonzentration in der Porenlösung von Zementsteinproben nach einer Hydratationsdauer von 70 d in Abhängigkeit vom Silicastaub-Gehalt der Proben nach /P5/

In der ersten Phase der Hydratation besteht zwar mit zunehmendem Silicastaub-Gehalt die Gefahr der Destabilisierung der Passivschicht auf der Stahloberfläche, mit Fortschreiten der Hydratation erfolgt aber eine Repassivierung. Das Wachstum der Lochfraßnarbe an der Anode ist nur unter der Bedingung möglich, daß eine ausreichende Menge  $Cl^-$ -Ionen in die Narbe nachdiffundieren kann. Durch zunehmende Silicastaub-Gehalte ergibt sich etwa ein lineares Anwachsen der Gelporosität, was zu einer merklichen Verfeinerung des Porenge-

füges führt /F4, S9/. Damit wird die Beweglichkeit für Chloridionen in die Lochfraßnarbe drastisch verringert und die anodische Eisenauflösung gebremst.

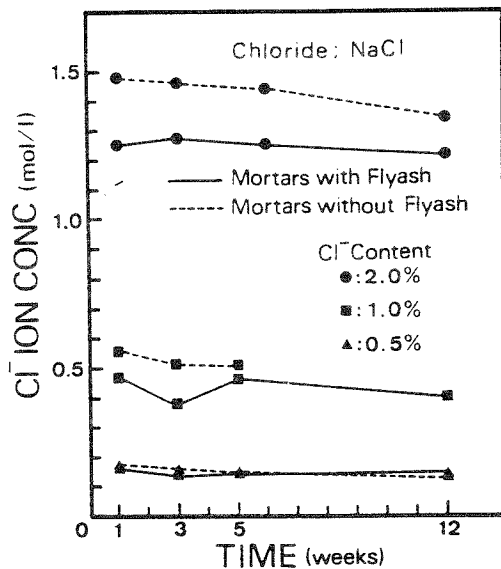
Neben der zunehmenden Löslichkeit des Friedelschen Salzes mit abnehmendem pH-Wert der Porenlösung spielt das C/S-Verhältnis in den Calciumsilicathydratphasen (CSH) eine entscheidende Rolle bei der Chloridbindung. Beaudoin et al. stellen fest, daß die sorptive Chloridbindekazazität von CSH-Phasen mit abnehmendem C/S Verhältnis in den CSH-Phasen niedriger ausfällt /B1/. Nun ist bekannt, daß in Zementstein mit Silica-Staub das C/S Verhältnis der CSH-Phasen niedriger ist und daher weniger Chlorid sorptiv in den CSH-Phasen gebunden wird, als in Zementstein ohne Silicastaub.

#### **6.1.4 Einfluß von Steinkohlenflugasche auf den Chloridgehalt im Zementstein**

Wie sich der Einfluß von SFA auf die Chloridkonzentration in der Porenlösung von chloridhaltigen Mörteln auswirkt, ist in Bild 6.3 dargestellt /K1/. Danach wird durch den Austausch von Zement durch Steinkohlenflugasche in Mörteln mit 1,0 bzw. 2,0 M.-% Chlorid als NaCl bezogen auf (z+f) die Chloridkonzentration in der Porenlösung verringert. Byfors et al. finden in /B3/ eine ähnliche Verringerung der Chloridkonzentration in der ausgepreßten Porenlösung von Zementsteinproben mit einer dänischen Flugasche bei einer Chloridzugabe von 1,0 M.-% als NaCl bezogen auf die Zementmasse zum Anmachwasser.

Bei Zugabe von 0,5 M.-% Chlorid (s. Bild 6.13) entspricht die Chloridkonzentration etwa der der flugaschefreien Mischung.

Versuche von Page et al. an Zementsteinproben mit einem Chloridgehalt von 0,4 M.-% bezogen auf den Zement und einem Flugaschegehalt von 30 M.-% von (z+f) bestätigen dieses Ergebnis /P1/.

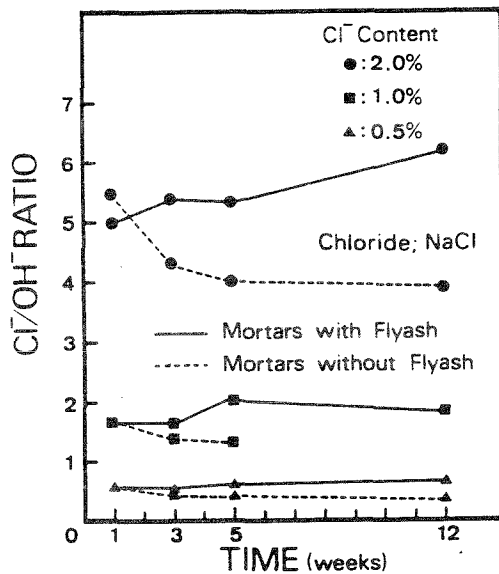


**Bild 6.3:** Cl<sup>-</sup>-Ionenkonzentration in Porenlösungen von Mörteln mit und ohne SFA;  $f/z = 0,43$ ,  $w/(z+f) = 0,475$ , Chloridzugabe zum Anmachwasser als NaCl nach /K1/

Berücksichtigt man in Bild 6.3 die Tatsache, daß der Anteil an freiem, verdunstbarem Wasser in Mörteln mit Steinkohlenflugasche höherliegt als in den Nullmischungen, so nähern sich die nicht gebundenen Chloridmengen der flugaschehaltigen Mischung an die der flugaschefreien Mischung an. Tendenziell liegen die Chloridkonzentrationen in der flugaschehaltigen Mischung aber immer noch unter denen der Nullmischung.

Wie bereits in Abschnitt 6.1.3 berichtet, kann das Konzentrationsverhältnis zwischen aggressiven Cl<sup>-</sup>-Ionen und inhibierenden OH<sup>-</sup>-Ionen als Anhaltswert für das Auslösen der chloridinduzierten Korrosion angesehen werden. In Bild 6.4 ist die zeitliche Entwicklung des Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnisses in Mörtelmischungen ohne und mit 30 M.-% Steinkohlenflugasche vom Gesamtbindemittelgehalt dargestellt. Bei Zugabe von 0,5 M.-% Chlorid als NaCl liegt das Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis zu jedem Zeitpunkt etwa im Bereich des in Abschnitt 6.1.3 genannten Wertes von 0,6, und zwar sowohl für die flugaschefreie als auch für die flugaschehaltige Mischung. Dieses wird u. a. auch durch Versuche von /P1/ bestätigt. Mit zunehmendem Chloridgehalt steigt das Verhältnis über diesen Wert, wobei die Werte für die Mischung mit Steinkohlenflugasche deutlich über denen der Nullmischung liegen.





**Bild 6.4:** Verhältnis der Ionenkonzentration  $Cl^-/OH^-$  in Porenlösungen von Mörteln mit und ohne SFA;  $f/z = 0,43$ ,  $w/(z+f) = 0,475$ , Chloridzugabe zum Anmachwasser als NaCl nach /K1/

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß zumindest theoretisch das Depassivierungsrisiko für den Stahl im Beton durch den Austausch von Zement durch Steinkohlenflugasche im allgemeinen erhöht werden kann, wenn sehr hohe Chloridgehalte im Beton vorliegen. Das Korrosionsrisiko in flugaschehaltigen Betonen mit Chloridgehalten bis 0,5 M.-% Chlorid kann als gering eingestuft werden.

Zudem ist nicht nur das  $Cl^-/OH^-$ -Verhältnis in der Porenlösung für das Hervorrufen der Korrosion des Stahls ausschlaggebend, sondern auch die Beweglichkeit der Chloridionen in der Zementsteinmatrix, die durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche entscheidend verringert wird.

### 6.1.5 Zusammenfassung

Über den Einfluß von Silicastaub und Steinkohlenflugasche auf den Chloridgehalt im Zementstein lassen sich zusammenfassend folgende Aussagen treffen:

- Durch die Verringerung des pH-Wertes in der Porenlösung kommt es mit wachsendem Silicastaubgehalt zu einer Abnahme der Chloridbindekapazität und zu einer drastischen Erhöhung des Verhältnisses von aggressiven Chlorid- zu hemmenden Hydroxilionen in der Porenlösung.
- Das Verhältnis von aggressiven Chloridionen zu hemmenden Hydroxilionen in der Porenlösung liegt bei Chloridgehalten im Anmachwasser von 1,0 bzw. 2,0 M.-% bezogen auf (z+f) in Mischungen mit Steinkohlenflugasche höher als in vergleichbaren Nullmischungen und oberhalb des kritischen Verhältniswertes  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  von 0,6. Bei einer Zugabe von 0,5 M.-% Chlorid zum Anmachwasser bezogen auf (z+f) wird der kritische Verhältniswert  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  von 0,6 auch bei Austausch von 30 M.-% Zement durch Steinkohlenflugasche nicht wesentlich überschritten.

Der Einfluß von Puzzolanen auf die chloridinduzierte Korrosion im Beton soll in den folgenden Abschnitten anhand elektrochemischer Korrosionsversuche mit Stahlbeton erläutert werden.

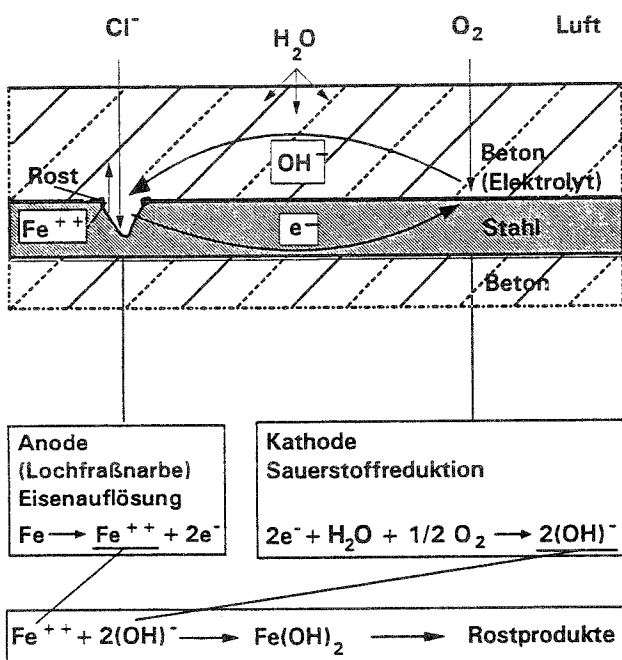
## **6.2 Elektrochemische Vorgänge bei der chloridinduzierten Korrosion der Bewehrung**

### **6.2.1 Allgemeines**

Ein Korrosionselement kann vereinfacht als eine kurzgeschlossene Batterie betrachtet werden, die aus Anode und Kathode, die metallisch und elektrolytisch miteinander verbunden sind, besteht. Die Spannung eines Korrosionselementes entsteht durch Potentialunterschiede auf der Stahloberfläche. Die zur Korrosion der Bewehrung erforderlichen Potentialunterschiede sind auf die Überlagerung örtlicher Unterschiede in der chemische Zusammensetzung des Betons, unterschiedlicher Belüftungsverhältnisse, Inhomogenitäten in der Stahloberfläche, unterschiedliche Depassivierungsverhältnisse oder ungleichmäßige Belegung der Stahloberfläche mit Korrosionsprodukten zurückzuführen /D1/. Im Fall von Stahl im Beton sind immer Potentialunterschiede vorhanden. Der Korrosionsvorgang läuft, wie in Bild 6.5 skizziert, in zwei Teilprozessen ab:

- An der Anode gehen Eisenionen unter Abspaltung von Elektronen in Lösung. Sie werden durch weitere Reaktionen in Rostprodukte umgewandelt.
- An der Kathode werden Elektronen, Wasser und Sauerstoff zu Hydroxilionen umgewandelt.

Diese negativ geladenen Ionen wandern im Elektrolyten im zwischen Anode und Kathode entstandenen elektrischen Feld in Richtung Anode. In der Nähe der Anode reagieren sie in der Regel mit den in Lösung gegangenen Eisenionen, da letztere im Beton nicht so beweglich sind wie Hydroxylionen. Damit dieser Korrosionsprozeß ablaufen kann, müssen mehrere Voraussetzungen für das Ablaufen der anodischen und kathodischen Teilreaktion zugleich erfüllt sein.



**Bild 6.5:** Schematische Darstellung der chloridinduzierten Korrosion von Stahl im Beton.

Diese lassen sich wie folgt angeben:

- Vorhandensein von Potentialdifferenzen. Dies ist im Beton praktisch immer gegeben, sie können im Fall der chloridinduzierten Korrosion einige 100 mV betragen.
- Anodisch und kathodisch wirkende Oberflächenbereiche des Stahls müssen elektrisch und elektrolytisch miteinander verbunden sein, d. h. zwischen ihnen muß auch ein Ionenfluß möglich sein.
- Die metallische Verbindung zwischen Anode und Kathode ist durch den Bewehrungsstahl gewährleistet, die elektrolytische Verbindung stellt der Beton dar. Dieser muß ausreichend feucht sein, damit ein Ionentransport möglich ist. In trockenen Innenräumen bei-

spielsweise ist die elektrolytische Leitfähigkeit des Betons zu gering, um Korrosion der Bewehrung zu ermöglichen, auch wenn der alkalische Schutz der Bewehrung verlorengegangen ist.

- Die anodische Eisenauflösung muß durch Depassivierung der Stahloberfläche möglich sein. Der kathodische Teilprozeß kann dagegen auch in Bereichen mit passiver Stahloberfläche ablaufen.
- An der Kathode muß genügend Sauerstoff vorhanden sein, d. h. es muß die Möglichkeit des Sauerstofftransportes von der Betonoberfläche nach innen gegeben sein, da die Sauerstoffreserven im Beton begrenzt sind. Stahl im Beton ist bei dauernder Wasserlagerung nicht korrosionsgefährdet, da kein Sauerstoffnachschub gewährleistet ist.

Sind alle diese Korrosionsbedingungen erfüllt, so kommt es zur Korrosion der Bewehrung. Wenn es gelingt, nur eine der Korrosionsbedingungen auszuschalten, kann Korrosion verhindert bzw. zum Stillstand gebracht werden.

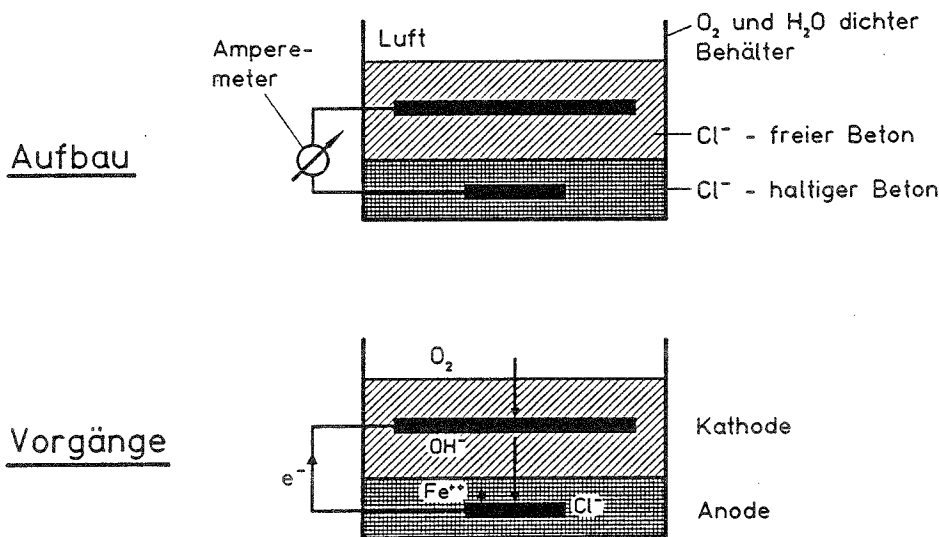
Man kann Korrosionserscheinungen äußerlich in gleichmäßig abtragende Korrosion und örtlichen Lochfraß unterteilen. Unter Lochfraß versteht man dabei eine Korrosionsform, bei der kraterförmige, die Oberfläche unterhöhle oder nadelstichartige Vertiefungen auftreten, während außerhalb der Lochfraßstellen kein Abtrag vorliegt. Lochfraß entsteht in der Regel bei der chloridinduzierten Korrosion. Es bilden sich hierbei sogenannte Makroelemente aus, wobei die Lochfraßnarben als Anoden und die benachbarten Bereiche der Bewehrung als Kathoden reagieren. Voraussetzung dafür ist, daß an der Anode ein kritischer Chloridgehalt überschritten ist, der die örtliche Depassivierung der Stahloberfläche verursacht. Anoden und Kathoden müssen nicht unmittelbar nebeneinander liegen, sondern können unter Umständen auch sehr weit auseinander liegen. Die Abtragungsraten bei Makroelementen können sehr hoch sein, wenn die Anoden eines Makroelementes im Verhältnis zu den Kathoden sehr klein sind und daher große Stromdichten und somit auch Korrosionsgeschwindigkeiten auftreten. Die mögliche Größe eines Makrokorrosionselementes wird durch die elektrolytische Leitfähigkeit des Betons, d. h. durch den Wassergehalt, die Permeabilität und die chemische Zusammensetzung der Porenlösung des Betons bestimmt. Bei trockenen, sehr dichten Betonen können sich nur örtlich begrenzte Makrokorrosionselemente ausbilden. Makroelemente können auch in Bereichen mit örtlicher Depassivierung, z. B. in Kiesnestern oder Rissen, entstehen.

Die meßtechnische Erfassung von Korrosionsströmen wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 6.2.2 Meßtechnische Beschreibung von Korrosionsvorgängen

Die Messung von Korrosionsströmen kann mit Hilfe sogenannter Korrosionszellen durchgeführt werden. Die Ausbildung der Grundform einer im ibac entwickelten Korrosionszelle zeigt Bild 6.6. In einen luft- und wasserdichten Behälter wird zunächst eine etwa 5 cm dicke Schicht mit chloridhaltigem Beton eingebracht. Als zweite Schicht wird frisch in frisch eine chloridfreie Betonschicht aufbetoniert. In beiden Betonschichten befinden sich Betonstahlstücke, die miteinander verbunden sind. Diese Verbindung ermöglicht die Messung des Elementstroms zwischen den beiden Elektroden. Unter "Elementstrom" versteht man den elektrischen Strom, der zwischen Anode und Kathode fließt und sich direkt proportional zur Abtragungsgeschwindigkeit des Metalls verhält.

Das im chloridfreien Beton angeordnete Stahlstück ist durch die Alkalität des Betons vor Korrosion geschützt, es kann daher nur kathodisch wirken, da die Karbonatisierung die Stahloberfläche während der Versuchsdauer nicht erreicht. Da die Sauerstoffzufuhr zu der unteren, chloridhaltigen Betonschicht vernachlässigbar ist, findet an der untenliegenden Elektrode fast ausschließlich die anodische Teilreaktion statt /S5/.



**Bild 6.6:** Aufbau und Vorgänge bei der Korrosionszelle nach /S5/

Durch diese Versuchsanordnung werden extreme Korrosionsbedingungen simuliert, da an der Anode nahezu kein Sauerstoffangebot besteht und an der Kathode keine Chloride vorhanden sind. Solche Verhältnisse findet man häufig bei Meerwasserbauwerken oder im Bereich von Rissen, in die chloridhaltiges Wasser eindringen kann (z. B. Parkdecks).

Über die nach außen geführte elektrisch leitende Verbindung zwischen den Elektroden kann der Elementstrom direkt gemessen werden. Eine schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Elementstroms bei einer Betonkorrosionszelle zeigt Bild 6.7. Dabei lassen sich 4 Phasen angeben:

- Phase 1:

Zeitraum vor Beginn der chloridinduzierten Korrosion, in dem sich die zur Entstehung einer Lochfraßnarbe notwendigen Potentialunterschiede ausbilden. Die gemessenen Elementströme werden zunächst durch die unmittelbar nach dem Herstellen der Korrosionszellen vorhandenen Potentialunterschiede und anschließend durch die Passivierung der Stahloberfläche bestimmt.

- Phase 2:

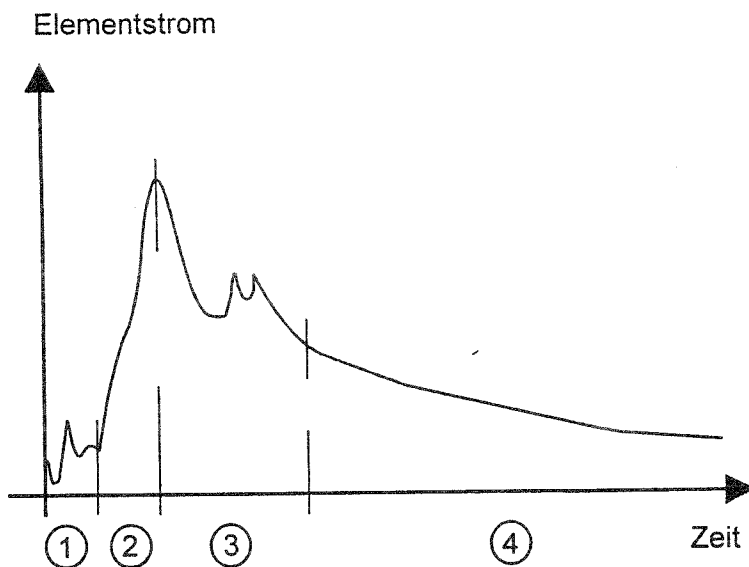
Diese Phase beginnt mit der örtlichen Depassivierung der Stahloberfläche durch die Chloride und kann als Lochbildungsphase bezeichnet werden. Sie ist durch einen steilen Anstieg des Elementstroms bis zum Erreichen eines Maximalwertes gekennzeichnet.

- Phase 3:

Im folgenden Zeitraum findet eine Stabilisierung der Verhältnisse in der Lochfraßnarbe statt. Der Elementstrom verkleinert sich dabei, was darauf zurückzuführen ist, daß einerseits nicht unbegrenzt viele Chloridionen in die Narbe diffundieren können und andererseits an den Lochfraßrändern eine Repassivierung der Stahloberfläche erfolgt. Das Ende dieser Stabilisierungsphase kann zeitlich nicht genau angegeben werden.

- Phase 4:

Die Stabilisierungsphase geht in eine Phase mit langsamer, gleichmäßiger Verringerung des Elementstroms über, was im wesentlichen auf den Anstieg von Elektrolytwiderstand und Polarisationswiderstand infolge fortschreitender Hydratation und Austrocknung des Betons zurückgeführt werden kann.



**Bild 6.7:** Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Elementstroms bei einer Betonkorrosionszelle und Einteilung in vier Phasen nach /S5/

Zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens älterer Stahlbetonbauteile sind dementsprechend die Elementströme älterer Korrosionszellen maßgebend. Aus dem zweiten Faradayschen Gesetz folgt, daß eine Amperestunde einer Korrosionsabtragung an der Anode von 1,04 g entspricht, das bedeutet, bei einem Elementstrom von 100  $\mu\text{A}$  kommt es pro Jahr zu einer Eisenabtragung von 911 mg. Diese ist bei der chloridinduzierten Korrosion nicht gleichmäßig über den Stahl verteilt, sondern lokal konzentriert, was zu einem erheblichen örtlichen Querschnittsverlust des Stahls führen kann.

Mit Hilfe der beschriebenen Betonkorrosionszelle können nun verschiedene Einflußgrößen auf die Elementstromentwicklung im Beton untersucht werden. Die Erkenntnisse aus den Betrachtungen an Zementstein- und Mörteluntersuchungen in den vorangegangenen Abschnitten lassen sich dabei im wesentlichen auf das Korrosionsverhalten von Stahl im Beton übertragen /S4, S6/:

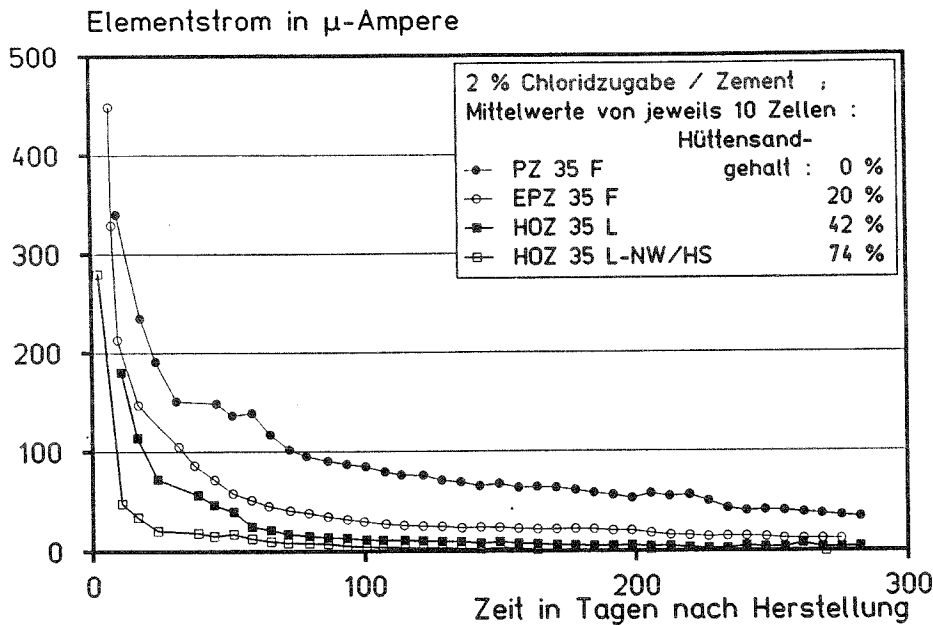
- Mit steigendem Chloridgehalt im Beton nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit deutlich zu.
- Mit steigendem Hüttensandgehalt des Zementes (EPZ, HOZ) und bei der Verwendung von Flugaschezement oder Silikastaub als Betonzusatzstoff anstelle von Portlandzement sinkt bei ausreichender Nachbehandlung des Betons die elektrolytische Leitfähigkeit des

Betons und damit auch die Geschwindigkeit der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion.

- Mit abnehmendem  $C_3A$ -Gehalt des Zementes nehmen die Korrosionsgeschwindigkeiten deutlich zu.
- Mit steigender Temperatur steigt die Korrosionsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen erheblich (Verdopplung der Korrosionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur um 10 °C).
- Mit zunehmender Luftfeuchte nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit zu, da die elektrolytische Leitfähigkeit des Betons anwächst. Das Maximum der Korrosionsgeschwindigkeit liegt vermutlich bei 95 % relativer Luftfeuchte. So kann bei Bauwerken im Freien bei kurzzeitiger Wasserbeaufschlagung die Korrosionsgeschwindigkeit deutlich ansteigen. In trockenen Innenräumen dagegen kann die Korrosion wegen der fehlenden Feuchtigkeit vollständig zum Stillstand kommen.

Exemplarisch für den gemessenen Bereich von Elementströmen und damit Korrosionsgeschwindigkeiten ab etwa der Phase 3 (s. Bild 6.7) ist in Bild 6.8 der Einfluß des Hüttensandgehaltes auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Stahls im Beton dargestellt /S4/. Die Kurven stellen jeweils Mittelwerte der Elementströme aus einer Versuchsserie (= 10 Korrosionszellen) dar. Die Zementart wurde in der jeweiligen Versuchsserie nicht verändert. Variiert wurde dagegen der Zementgehalt, die w/z-Werte, die Nachbehandlung, die Sieblinie und die Betondeckung.





**Bild 6.8:** Einfluß des Hüttensandgehaltes im Zement auf die Korrosionsgeschwindigkeit nach /S4/

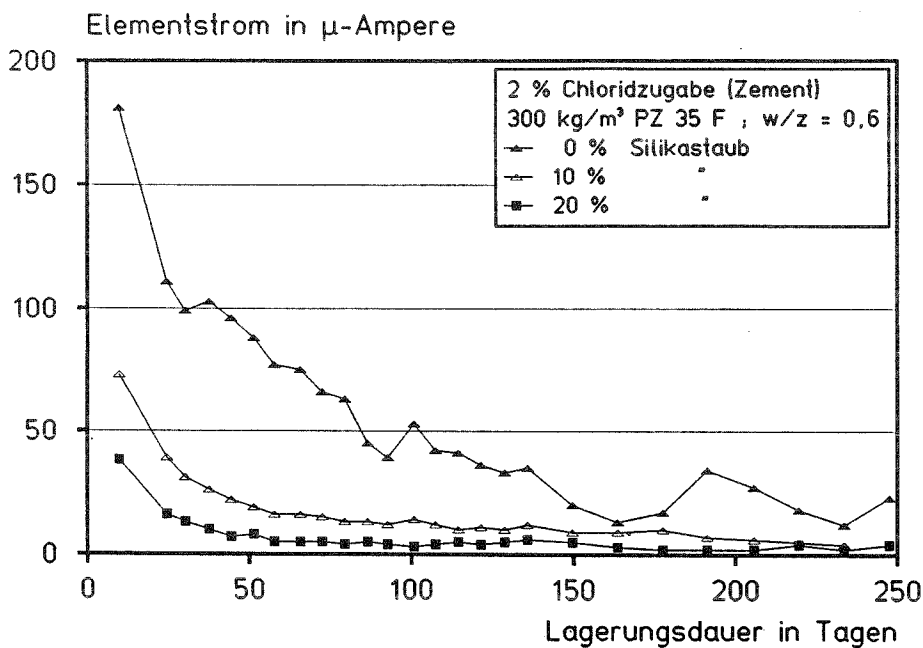
Die Korrosionsgeschwindigkeiten nehmen mit zunehmendem Hüttensandgehalt ab. Trotz 2 M.-% Chloridzugabe kommt die Korrosion bei den Prüfkörpern mit hohem Hüttensandgehalt nach mehreren Monaten unter den Prüfbedingungen - 80 % relative Luftfeuchte während der Elementstrommessung - praktisch zum Stillstand. Grund für diese drastische Herabsetzung der Korrosionsgeschwindigkeit ist die mit zunehmendem Hüttensandgehalt wachsende Verdichtung der Porenstruktur. Diffusionsvorgänge im Zementstein werden dadurch erheblich erschwert (Cl<sup>-</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionendiffusion).

Die anschließenden Abschnitte sollen verstärkt die Rolle von puzzolanischen Zusatzstoffen auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Stahls im Beton erklären.

### 6.3 Der Einsatz von Silica-Staub im Beton

Bild 6.9 zeigt den Einfluß des Silicastaubgehaltes (SF) auf den Elementstrom /S7/. Dabei wurden dem Beton bei einem w/z-Wert von 0,60 10 bzw. 20 M.-% Silicastaub bezogen auf den Zementgehalt zugegeben. Der Chloridgehalt betrug 2 M.-% vom Zement. Trotz der drastischen Erhöhung des Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnisses durch den Einsatz von Silicastaub im Zementstein (s. Abschn. 6.1.3) verringert sich der Elementstrom mit zunehmendem Silicastaubgehalt merklich. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird praktisch auf Null gesenkt, da

kaum noch Elementströme gemessen werden können. Der porenstrukturverdichtende Einfluß von Silicastaub scheint den negativen Einfluß auf die Zusammensetzung der Porenlösung im Zusammenhang mit der chloridinduzierten Korrosion zu überdecken.



**Bild 6.9:** Einfluß des SF-Gehaltes im Beton auf die Korrosionsgeschwindigkeit nach /S7/

Cao und Sirivivatnanon untersuchen in /C1/ die Wirkung von SF auf den Elektrolytwiderstand von Beton. Sie stellen Betone mit unterschiedlichem SF-Gehalt und gleicher 28-d Festigkeit her. Die Zementgehalte der Betone betragen bei den Versuchen mit 10 und 20 M.-% SF bezogen auf (z+sf) 400 bzw. 280 kg/m<sup>3</sup>. Die w/(z+sf)-Werte lagen mit 0,37 und 0,39 relativ nahe beieinander. Der Versuchsaufbau unterscheidet sich insofern von dem bisher beschriebenen, daß die Probekörper nach einer 7-tägigen Feuchtlagerung in eine 4-%ige NaCl-Lösung getaucht wurden.

Zum Zweck der Referenzmessung wurde ein Teil der Prüfkörper in eine gesättigte Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung gestellt. Gemessen wurde der elektrische Widerstand dieser Betone.

Bild 6.10 zeigt den Verlauf des elektrischen Widerstands mit zunehmender Lagerungsdauer in der Chloridlösung.

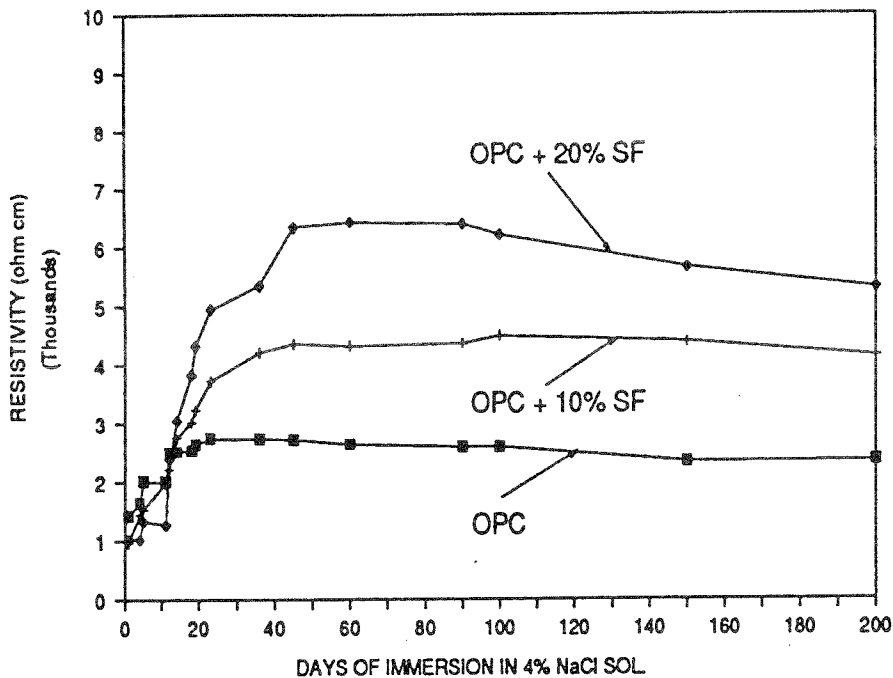


Bild 6.10: Einfluß des SF-Gehaltes im Zement auf den Elektrolytwiderstand von Beton nach /C1/

Es zeigt sich, daß der Elektrolytwiderstand mit zunehmendem SF-Gehalt des Betons deutlich zunimmt. Der Einsatz von 20 M.-% SF im Beton vergrößert den Elektrolytwiderstand etwa um das 2,5-fache gegenüber dem Referenzbeton gleicher 28-d-Festigkeit. Im Alter von ca. 40 d stellt sich nach einer anfänglich schnellen Zunahme bei allen Betonen ein etwa konstanter Elektrolytwiderstand ein. Ursache hierfür ist die dramatische Verdichtung der Porenstruktur durch die puzzolanische Reaktion von SF.

Parallel zu der Bestimmung des Elektrolytwiderstands wurde nach Messungen von Elementströmen auch der Masseverlust der Anoden bestimmt. Hier stellte sich heraus, daß der Masseverlust der Anode in Beton mit 10 M.-% SF geringer ausfiel als derjenige in Beton mit 20 M.-% SF, was zwar mit den gemessenen Elementströmen übereinstimmte, aber den deutlichen Ergebnissen der Widerstandsmessung widerspricht. Die Streuungen der Elementströme waren relativ groß und die Unterschiede in den Elementströmen relativ gering, so daß diese Ergebnisse wenig aussagekräftig sind.

#### 6.4 Der Einsatz von Steinkohlenflugasche im Beton

Eine wesentliche Eigenschaft von SFA im Zusammenhang mit der chloridinduzierten Korrosion ist die Verbesserung des Elektrolytwiderstandes des Betons. Bild 6.11 zeigt den Einfluß von Flugaschezement auf den Verlauf des elektrischen Widerstands des Betons (Versuchsserie wie für Bild 6.8 beschrieben) /S4/. Dieser wird, um Polarisierungseffekte zu vermeiden, mit Hilfe einer an die beiden Elektroden der in Bild 6.6 dargestellten Betonkorrosionszelle angelegten Wechselspannung mit einer Frequenz von 50 bzw. 1000 Hz ermittelt. Gemessen wird der sich durch die Wechselspannung einstellende Wechselstrom. Nach dem Ohmschen Gesetz kann durch Division der angelegten Spannung durch den Wechselstrom der elektrische Widerstand des Betons errechnet werden. In Bild 6.11 sind zum Vergleich mit dem Flugaschezementbeton die Elektrolytwiderstände von Portland-, Eisenportland- und Hochofenzementbeton dargestellt. Der Flugascheanteil im Flugaschezementbeton beträgt 26 M.-%. Der Anstieg der Elektrolytwiderstände mit zunehmender Lagerungsdauer hat mehrere Ursachen:

- Austrocknung des Betons (Lagerung bei 80 % r. F.),
- zunehmende Dichte des Zementsteins durch steigenden Hydratationsgrad,
- Änderung der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung mit der Zeit.

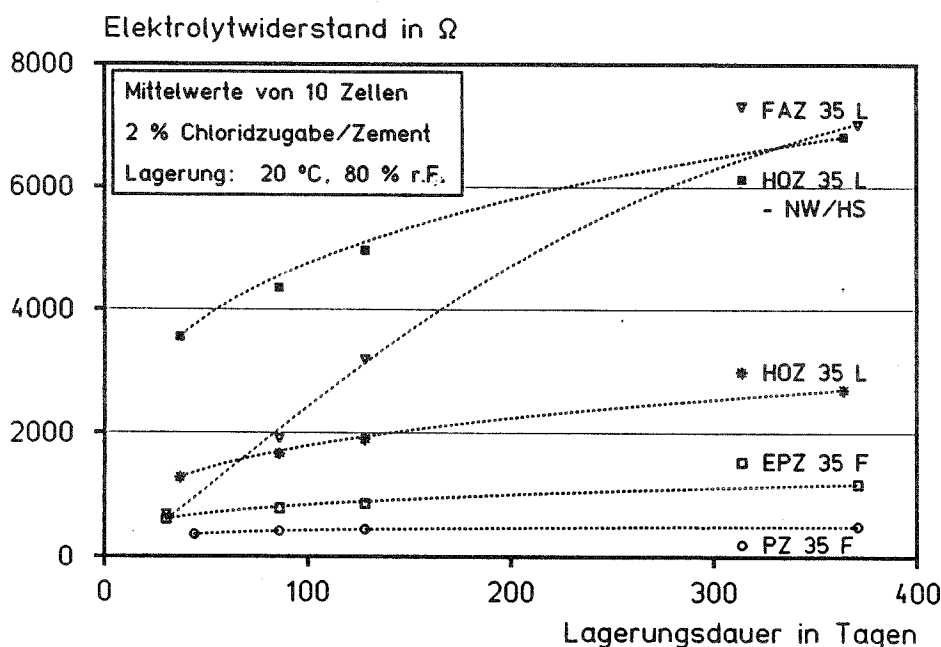
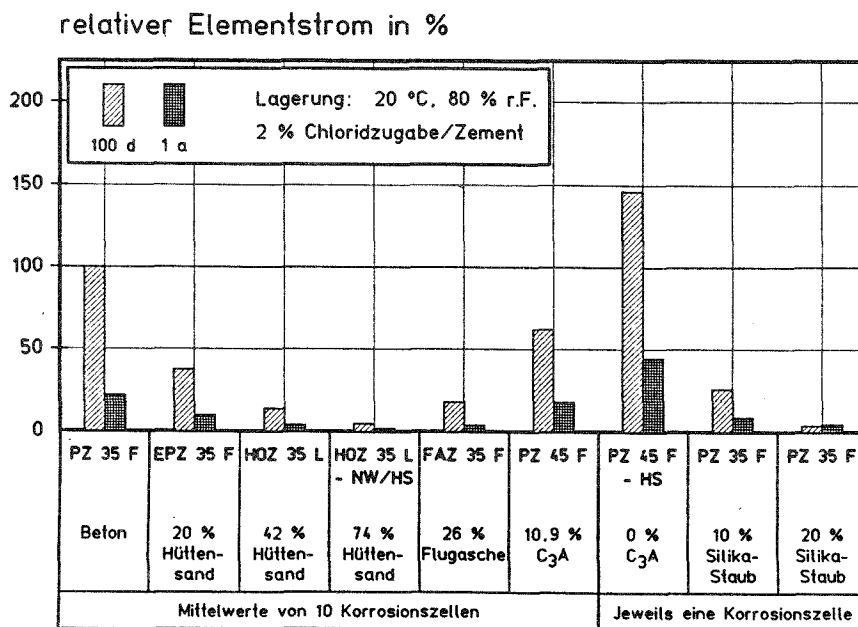


Bild 6.11: Einfluß der Zementart auf den elektrischen Widerstand des Betons nach /S4/

Etwa ein Monat nach der Herstellung liegt der Elektrolytwiderstand für den Flugaschezementbeton etwa so hoch wie der für den Eisenportlandzementbeton. Anschließend steigt er jedoch wesentlich stärker als bei den anderen Zementarten an, so daß er nach einem Jahr so hoch ist wie der des Betons mit einem HOZ L-NW/HS (74 M.-% Hüttensand).

Der langsame, aber starke Anstieg des elektrischen Widerstands bei dem Flugaschezementbeton kann auf die langsame puzzolanische Reaktion der Flugasche und der damit verbundenen zeitlichen Veränderung der Porenstruktur des Betons zurückgeführt werden.

Die sich ergebenden Elementströme der Korrosionszellen mit dem Flugaschezementbeton lagen daher deutlich niedriger als die Elementströme der Korrosionszellen des Portlandzementbetons. Bezieht man die Elementströme von Betonen mit verschiedenen Zementen in einem bestimmten Betonalter auf den Elementstrom von Portlandzementbeton, so ergeben sich die in Bild 6.12 dargestellten Zusammenhänge. Danach liegen die bezogenen Elementströme für den Flugaschezementbeton nach 100 d im Bereich der relativen Elementströme der Hochofenzementbetone und der Betone mit SF. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, daß durch die bis zu diesem Zeitpunkt bereits ausgeprägte puzzolanische Reaktion der SFA der Elektrolytwiderstand des Betons derart angestiegen ist, daß die Korrosionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Portlandzementbeton deutlich niedriger ausfällt.

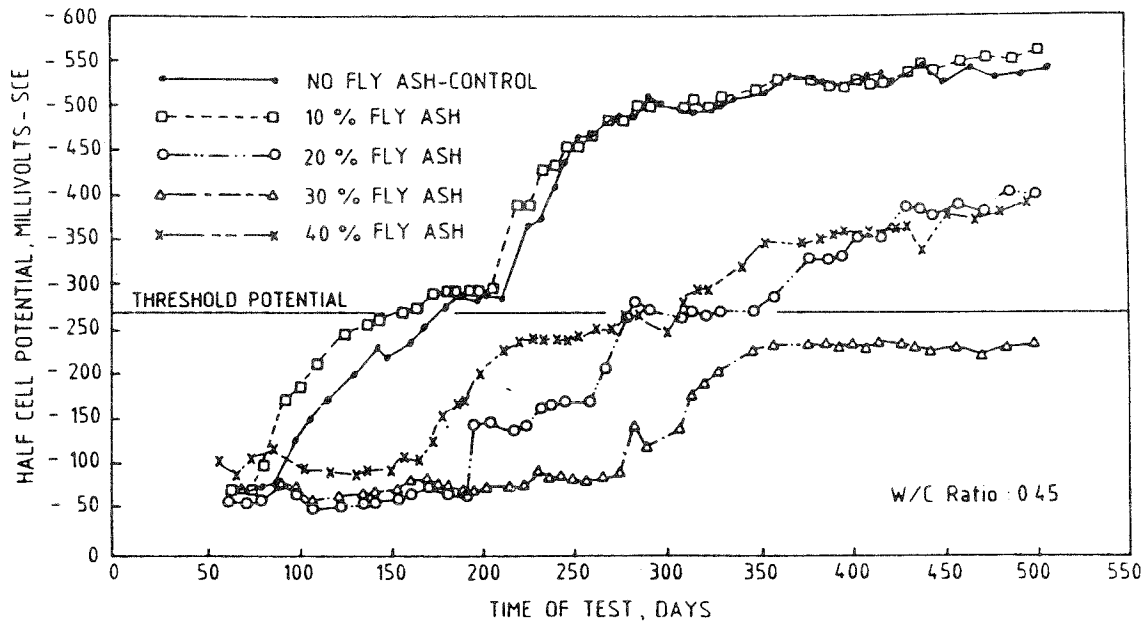


**Bild 6.12:** Relative Elementströme im Alter von 100 d und 1 a; Einfluß der Zementart nach /S4/

Mehrere Autoren aus den Ländern am arabischen Golf untersuchen ebenfalls den Einfluß von SFA auf die chloridinduzierte Korrosion, da in diesen Länder mit ihren extremen Klimaten verstärkt mit dem Angriff von Chlorid auf den Beton zu rechnen ist /R2, M1, A1/.

Rasheeduzzafar et al. untersuchen in /R2/ ebenfalls den Einfluß von SFA auf den Elektrolytwiderstand des Betons. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß Betone, in denen 25 M.-% Zement durch SFA ersetzt wurde, einen bis zu 3-mal höheren Elektrolytwiderstand aufweisen als zugehörige Referenzbetone. Dies gilt unabhängig vom  $w/(z+f)$ -Wert, der im Bereich zwischen 0,35 und 0,65 liegt.

In demselben Forschungsvorhaben wurden auch Potentialmessungen an Prüfkörpern mit einer einbetonierten Stahlelektrode, die teilweise in eine 5 %-ige NaCl-Lösung getaucht wurden, durchgeführt. Bei den verwendeten Betonen wurden jeweils 10, 20, 30 und 40 M.-% Zement durch Steinkohlenflugasche ausgetauscht. Bis zum Alter von 28 d wurden die Proben bei ca. 23 °C unter Wasser gelagert und anschließend in die NaCl-Lösung gegeben. Gemessen wurde das sogenannte "Halbzellenpotential" gegen eine Referenzelektrode in einer gesättigten Lösung (Kalomelelektrode). Dieses Halbzellenpotential gibt qualitativ Auskunft darüber, ob die Korrosion der Stahlelektrode eingesetzt hat oder nicht. Rasheeduzzafar et al. geben an, daß bei Überschreiten eines Grenzwertes von -270 mV für das Halbzellenpotential mit dem Beginn der Stahlkorrosion gerechnet werden muß. Dieser Grenzwert ist aber in der Literatur nicht einheitlich festgelegt und von vielen Faktoren abhängig (Betonfeuchte, Bedingungen an der Stahloberfläche). Bild 6.13 zeigt den Verlauf des Halbzellenpotentials in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.



**Bild 6.13:** Potentialmessungen an Betonen ohne und mit 10, 20, 30 und 40 M.-% SFA in Abhängigkeit von der Versuchsdauer, Austausch von Zement durch entsprechenden Anteil SFA,  $w/(z+f) = 0,45$ , Lagerung der Proben in 5 %-iger NaCl-Lösung nach /R2/

Nach Bild 6.13 ergibt sich der beste Korrosionswiderstand bei einem Austausch von Zement durch 30 M.-% SFA. Auch nach 500-tägiger Lagerung in der NaCl-Lösung wird der korrosionsauslösende Grenzwert von 270 mV nicht erreicht. Interessant ist, daß der Austausch von 10 M.-% Zement durch SFA keine Verbesserung für das Korrosionsverhalten liefert. Auch scheint bei einem SFA-Gehalt von 30 M.-% der günstige Einfluß von SFA auf den Korrosionsfortschritt ausgereizt zu sein, da bei einem SFA-Gehalt von 40 M.-% die gemessenen Halbzellenpotentiale wieder zunehmen.

Je niedriger der  $w/(z+f)$ -Wert bei einem Austausch von 30 M.-% Zement durch die entsprechende Menge SFA gewählt wird, desto niedriger liegt das Halbzellenpotential und damit das Korrosionsrisiko. Bei einem  $w/(z+f)$ -Wert von 0,55 liegt das Halbzellenpotential nach 500-tägiger Lagerung in der NaCl-Lösung zwar über dem Grenzwert, aber immer noch deutlich unter dem Wert der zugehörigen Nullmischung.

Wie bereits weiter oben erwähnt, gibt das Halbzellenpotential nur qualitativ Auskunft über den Zeitpunkt, wann der Stahl im Beton depassiviert ist und die chloridinduzierte Korrosion einsetzt.

Die quantitative Bestimmung des Korrosionsausmaßes im Stahlbeton mit SFA in Form von Abtragungsraten des Stahls erfolgt in /M1/.

Maslehuddin et al. /M1/ untersuchen den Einfluß des Austausches von 20 M.-% Zement durch die gleiche Menge SFA auf den Korrosionswiderstand des Betons. Die jährlichen Abtragungsraten werden mittels potentio- und galvanostatischer Versuche bestimmt.

Zum Schluß sei noch angemerkt, daß auch in Betonen mit bis zu 40 M.-% SFA als Austausch für den Zement und Zugabe von bis zu 2,7 M.-% Chlorid zum Anmachwasser bezogen auf (z+f) die puzzolanische Reaktion der SFA die Alkalität dieser Betone nicht so weit reduziert, daß damit eine Erhöhung des Korrosionsrisikos verbunden ist /A1/.

## **7 ZUSAMMENFASSUNG DER LITERATURERGEBNISSE**

In den vorhergehenden Abschnitten wurde die maßgebliche Literatur zum Thema des Einflusses von Silicastaub und Steinkohlenflugasche auf das Alkalitätsdepot im Zementstein und die daraus entstehenden möglichen Korrosionsrisiken gesichtet und interpretiert. Zum besseren Verständnis der Zusammenhänge beschäftigten sich die ersten Abschnitte der Literatursichtung mit Reaktionsmechanismen und Einflußgrößen, die bei der puzzolanischen Reaktion von Silicastaub und Steinkohlenflugasche eine Rolle spielen.

Zum Einfluß von puzzolanischen Zusatzstoffen auf die Alkalität der Porenlösung lassen sich zusammenfassend folgende Aussagen treffen:

- Durch die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche mit Calciumhydroxid wird zwar das Alkalitätsdepot des Zementsteins reduziert, allerdings verringert sich mit zunehmender Hydratationsdauer die Reaktionsgeschwindigkeit der Kalkbindung infolge der dichter werdenden Porenstruktur durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche deutlich.
- Die Ergebnisse von Porenwasseranalysen aber zeigen, daß der pH-Wert der Porenlösung bei Flugaschegehalten bis 33 M.-% bezogen auf (z+f) nicht unter den für die Depassivierung des Stahls kritischen pH-Wertes einer gesättigten Calciumhydroxidlösung (pH = 12,5) abfällt. Dies gilt auch für Flugaschemischungen, bei denen Chlorid zum Anmachwasser zugegeben wurde.



- Das Verhältnis von aggressivem Chloridgehalt zum hemmendem Hydroxilionengehalt in der Porenlösung liegt erst bei Chloridgehalten im Anmachwasser von über 0,5 M.-% bezogen auf (z+f) oberhalb des für das Auslösen der chloridinduzierten Korrosion kritischen Verhältniswertes  $Cl^-/OH^-$  von 0,6, wobei dieser Grenzwert nicht uneingeschränkt gültig ist.
- Die Verwendung von sehr hohen Silicastaubgehalten (30 M.-% Silicastaub) führt zu einer deutlichen Veränderung der Porenlösungszusammensetzung. So wird der pH-Wert der Porenlösung deutlich verringert. Damit einhergehend sinkt die Bindekapazität für Chloridionen, so daß der kritische Verhältniswert  $Cl^-/OH^-$  weit über 0,6 liegt.
- Demgegenüber steht aber eine erhebliche Verdichtung der Porenstruktur, die die Beweglichkeit von Chloridionen im Zementstein drastisch verringert, wodurch Korrosionsgeschwindigkeiten gering ausfallen.
- Durch die Verwendung hoher Silicastaubmengen kann das gesamte Calciumhydroxid aufgebraucht werden. Die Zugabemenge, die zum vollständigen Abbau der Alkalitätsreserve führt und der Zeitpunkt, an dem kein Calciumhydroxid im Zementstein mehr zu finden ist, ist sehr stark vom Wasserbindemittelwert  $w/(z+s)$  abhängig. Bei einem  $w/(z+s)$ -Wert von 0,60 führen rd. 20 M.-% bezogen auf (z+s) zu einem vollständigen Abbau des  $Ca(OH)_2$ , während bei Wasserbindemittelwerten zwischen 0,20 und 0,40 bereits rd. 16 M.-% Silicastaub ausreichen. Bei sehr niedrigen Wasserbindemittelwerten verlangsamt sich die Kalkbindung sehr stark, so daß erst in höherem Alter mit dem vollständigen Abbau des Calciumhydroxids gerechnet werden muß.

Die oben angeführten Aussagen können als Basis für die Wirkungsweise von Puzzolanen auf die Stahlkorrosion im Beton angesehen werden. Diese Wirkungsweisen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Austausch von Zement durch Steinkohlenflugasche führt zu einer ausgeprägten Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeiten von Stahl im Beton. Dies gilt sowohl für den Fall, daß Chlorid dem Anmachwasser direkt zugegeben wird als auch für die nachträgliche Beaufschlagung mit Chlorid (z. B. Einlagerung des Stahlbetons in einer Chloridlösung).
- Die Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeiten in Betonen mit Steinkohlenflugasche und Silicastaub führt zu einer klaren Reduzierung der anodischen Eisenauflösung. Bei

Betonen mit Silicastaub ist dies im wesentlichen auf die deutliche Verdichtung der Porenstruktur zurückzuführen, wodurch der Elektrolytwiderstand des Betons erhöht wird.

- Der Elektrolytwiderstand des Betons als Maß für die Leitfähigkeit von Ionen wird parallel zur ablaufenden puzzolanischen Reaktion deutlich erhöht.

Aus der Literatursichtung ergeben sich eine Reihe offener Fragen, die im Rahmen des Versuchsprogrammes zu diesem Forschungsvorhaben untersucht werden sollen:

- Wie wirken sich hohe Flugaschegehalte (bis zu 60 M.-%) im Zementstein mit Portland- und Hochofenzement auf die Alkalität der Porenlösung aus? Ist bei diesen hohen Flugaschegehalten die Alkalitätsreserve ausreichend, um die Dauerhaftigkeit des Betons zu gewährleisten?
- Wie wirkt sich eine Kombination der Betonzusatzstoffe Flugasche und Silicastaub auf das Alkalitätsdepot und die Zusammensetzung der Porenlösung aus?
- Wie verändert sich die Basizität der Porenlösung und der Calciumhydroxidgehalt, wenn hohe Silicastaub- und Flugaschemengen in Hochofenzementmischungen verwendet werden? Das Calciumhydroxidangebot ist bekanntlich in Mischungen mit Hochofenzement geringer.
- Wie ändert sich das Korrosionsverhalten von hochfesten Betonen mit Silicastaub und Flugasche bei Verwendung von Portlandzement und Hochofenzement bei Zugabe von Chlorid zum Beton?

Die Ausarbeitung des Versuchsprogramms sowie die Darstellung und Interpretation der Ergebnisse erfolgt in den nun folgenden Abschnitten.

## 8 VERSUCHSPROGRAMM

### 8.1 Allgemeine Überlegungen

Neben Festigkeitseigenschaften spielt für die Qualität des Betons die Dauerhaftigkeit eine entscheidende Rolle. Die Alkalität im Beton sorgt für einen ausreichenden Schutz der Bewehrung vor Korrosion durch die Bildung einer lückenlosen Oxidschicht, wodurch die Eisenauflösung so stark gehemmt wird, daß die Korrosion praktisch zu Stillstand kommt. Bei der puzzolanischen Reaktion von Steinkohlenflugasche und Silicastaub wird Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), das zur Aufrechterhaltung der hohen Alkalität als Depot in der Porenlösung des Zementsteins vorliegt benötigt wird, verbraucht. Inwieweit hohe Puzzolangehalte zu einer nicht vertretbaren Reduzierung dieses wichtigen Alkalitätsdepots führen, war ein wesentliches Ziel der Untersuchungen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens.

Um grundsätzliche Mechanismen der puzzolanischen Reaktion sowie Einflußgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Puzzolane zu erläutern, werden zunächst Ergebnisse aus Zementsteinversuchen mit geringeren Flugaschegehalten (20 M.-% Flugasche vom Gesamtbindemittelgehalt) vorgestellt. Wesentlich beeinflußt wird die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion von der Flugaschefinheit und der Temperatur /W3, S15, S12/. Die in /S15, S12/ bereits veröffentlichten Ergebnisse wurden für diesen Forschungsbericht überarbeitet und ergänzt (Prüfalter bis 3 a). Im folgenden werden diese Ergebnisse der Versuchsstufe 1 zugeordnet.

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Stufe 1 wurden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens zunächst Zementsteinversuche mit einem Portlandzement (PZ 35 F) und einem Hochofenzement (HOZ 35 L) sowie hohen Puzzolangehalten durchgeführt (Stufe 2). Da die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche sehr langsam verläuft, wurde bei einem Teil der Zementsteinproben neben der 20 °C-Lagerung der Proben auch eine Lagerung bei 40 °C vorgenommen. Die Erkenntnisse aus den Zementsteinversuchen wurden anschließend gezielt genutzt, um an ausgewählten Mischungen Betonversuche durchzuführen (Druckfestigkeit, Karbonatisierungstiefe, Korrosionswiderstand bei Zugabe von Chlorid zum Frischbeton).

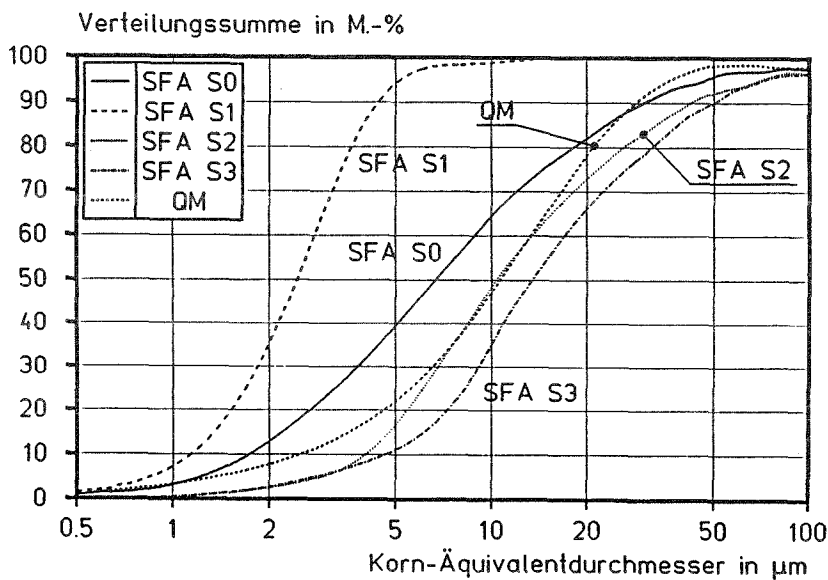
## 8.2 Ausgangsstoffe

### 8.2.1 Zemente und Zusatzstoffe

#### Versuchsstufe 1

Ein wesentliches Kriterium für die Reaktivität einer Steinkohlenflugasche ist die Feinheit. Bei den Versuchen in Stufe 1 wurde daher eine Prüfzeichenflugasche (Schmelzfeuerungsasche S0) mit hoher Feinheit ausgewählt und gezielt durch Sichten mit dem Multi-Plex Labor-Zickzacksichters der Firma ALPINE auf unterschiedliche Feinheiten gebracht.

Durch Abtrennen der Kornanteile  $> 5 \mu\text{m}$  wurde eine Flugasche S1 mit extrem hoher Feinheit hergestellt. Durch teilweises Aussondern der Feinstbestandteile wurden zwei gröbere Flugasche S2 und S3 gewonnen, die im Feinheitsbereich von Trockenfeuerungsaschen liegen. Die Kornzusammensetzungen der aufbereiteten Flugaschen können - mit Ausnahme der Flugasche (S1) - als repräsentativ für die in Deutschland zugelassenen Flugaschen angesehen werden. Um den beschleunigenden Einfluß von Feinstoffen auf die Zementhydratation, der unabhängig von der Reaktivität des Stoffes ist, auszuschließen, wurde zum Vergleich ein inertes Quarzmehl (QM) ausgewählt, dessen Kornzusammensetzung etwa im mittleren Bereich zwischen den Flugaschen S1 und S3 liegt (Kornzusammensetzungen s. Bild 8.1).



**Bild 8.1:** Kornzusammensetzung einiger Ausgangsstoffe für die Stufe 1

Um einen möglichst niedrigen Ausgangswert für den pH-Wert der Porenlösung zu erzielen, wurde ein Portlandzement PZ 35 F (P1) mit niedrigem Alkaligehalt ausgewählt (s. Tabelle 9.1).

### Versuchsstufe 2

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens (Stufe 2) wurde der gleiche PZ 35 F (P2) verwendet wie in Stufe 1. Geringe Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Portlandzementes aus den Stufen 1 und 2 sind bedingt durch verschiedene Zementchargen. Darüber hinaus wurde ein Hochofenzement HOZ 35 L (H) mit einem Hütten sandgehalt von ca. 50 M.-% verwendet (s. a. Z6 in /S17/. Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt ist, wie in Abschnitt 5.3.4 beschrieben, in Mischungen mit Hochofenzementen etwa dem geringeren Klinkergehalt entsprechend niedriger, so daß für die puzzolanische Reaktion weniger Calciumhydroxid zur Verfügung steht.

Basierend auf vorausgehende Untersuchungen /S14, S17/ wurde eine Prüfzeichenflugasche mittlerer Feinheit aus einem Trockenfeuerungskessel (Ruhrkohle) ausgewählt. Als Puzzolan mit hoher Reaktivität wurde ein unkompaktierter Silicastaub mit Prüfzeichen als Betonzusatzstoff nach DIN 1045 ausgesucht, der bei der Herstellung von Ferrosilicium anfällt.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der gewählten Ausgangsstoffe für beide Stufen können der Tabelle 9.1, Abschnitt 9.1, entnommen werden.

## **8.2.2 Zuschlag**

Für die Betonversuche wurde Rheinkiessand aus Beständen des Instituts verwendet. Die Kornzusammensetzung entsprach für alle Betone der Sieblinie A/B 16 nach DIN 1045 07.88.

## **8.3 Mischungszusammensetzungen, Herstellung und Nachbehandlung**

### **8.3.1 Zementsteinversuche**

Eine Übersicht über die Mischungszusammensetzungen der in Stufe 1 und 2 hergestellten Zementleime ist in Tabelle 8.1 gegeben.

In der ersten Stufe wurden ausschließlich Zementsteinversuche durchgeführt. Dazu wurden Zementleime hergestellt, bei denen 20 M.-% des Zementes gegen die gleiche Menge Flug-

asche (S0 bis S3) bzw. Quarzmehl (QM) ausgetauscht wurden ( $f/z = 0,25$ ). Der  $w/(z+f)$ -Wert betrug einheitlich 0,50.

In Stufe 2 wurde für die Referenzmischungen (P2) und (H) ein Wasserzementwert von 0,60 gewählt. Der Wasserzementwert für die beiden Referenzmischungen (P2) und (H) wurde auf den in DIN 1045 angegebenen höchstzulässigen Wasserzementwert von 0,60 für Außenbauteilbetone festgelegt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit von Zementstein- und Betonversuchen wurden die Wasserbindemittelwerte und das Verhältnis Zusatzstoff/Zement sowohl für die Zementleim- als auch für die Betonmischungen gleich gewählt. Die im Vergleich zu den Wasserzementwerten der Referenzmischungen (P2) und (H) geringeren  $w/(z+f)$ -Werte der Mischungen mit hohen Flugaschegehalten (PT) und (HT) ergaben sich aus der Planung der Betonversuche. Die Druckfestigkeiten der Mischungen (PT) und (HT) sollten etwa den Druckfestigkeiten der jeweiligen Referenzmischungen (P2) und (H) entsprechen. Bei Anrechnung des gesamten Flugaschegehalt mit einem k-Wert von 0,5 auf den Wasserzementwert ergibt sich für die hergestellten Betone ein  $w/(z+k \cdot f)$ -Wert von 0,60.

In der Mischung (PSF) wurde 25 M.-%, in der Mischung (HSF1) 15 M.-% des Zementes durch die gleiche Menge Silicastaub ausgetauscht. Der  $w/(z+s)$ -Wert wurde für die Mischungen (PSF) und (HSF1) wie für die Referenzmischungen (P2) und (H) auf 0,60 festgelegt.

Mit den Mischungen (PTSF) und (HSF2) sollte untersucht werden, wie sich die Alkalität der Porenlösung und die Calciumhydroxidgehalte in hochfesten Mischungen verändern. Dazu wurde in der Mischung (PTSF) der Wasserbindemittelwert  $w/(c+s+f)$  auf 0,23 und in der Mischung (HSF2) auf 0,34 gesenkt. In der Mischung (HSF2) wurden 25 M.-% Zement gegen die gleiche Menge Silicastaub ausgetauscht. Mit der Mischung (PTSF) sollte durch die Kombination von 40 M.-% Flugasche (T) und 15 M.-% Silicastaub (SF) untersucht werden, wie sich der Einsatz von Flugasche in Mischungen mit Silicastaub auf die Alkalität der Porenlösung auswirkt.

Tabelle 8.1: Mischungszusammensetzung für Zementsteinversuche der Stufen 1 und 2

Nr.	Stu- fe	Zementart	Zusatzstoff			Zement- gehalt	Zusatzstoffgehalt			f z	w z+s+f	w z	Zementstein- versuche
			SFA <sup>1)</sup>	SF <sup>2)</sup>	QM <sup>3)</sup>		SFA <sup>1)</sup>	SF <sup>2)</sup>	QM <sup>3)</sup>				
			-				M.-%	M.-%					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P1	1	PZ 35 F	-	-	-	100	0	0	0	0	0,50	0,50	Ca(OH) <sub>2</sub> -Gehalt Reagierter Flugaschegehalt
PS0	1	PZ 35 F	x	-	-	80	20	0	0	0,25	0,50	0,50	
PS1	1	PZ 35 F	x	-	-	80	20	0	0	0,25	0,50	0,50	
PS2	1	PZ 35 F	x	-	-	80	20	0	0	0,25	0,50	0,50	
PS3	1	PZ 35 F	x	-	-	80	20	0	0	0,25	0,50	0,50	
PQ	1	PZ 35 F	-	-	x	80	0	0	20	0,25	0,50	0,50	
P2	2	PZ 35 F	-	-	-	100	0	0	0	0	0,60	0,60	Ca(OH) <sub>2</sub> -Gehalt Zusammenset- zung der Poren- lösung
PT	2	PZ 35 F	x	-	-	40	60	0	0	1,5	0,42	1,05	
PSF	2	PZ 35 F	-	x	-	75	0	25	0	0,33	0,60	0,80	
PTSF	2	PZ 35 F	x	x	-	45	40	15	0	0,89 (0,33) <sup>4)</sup>	0,23	0,50	
H	2	HOZ 35 L	-	-	-	100	0	0	0	0	0,60	0,60	Porengrößenver- teilung Gesamtporosität
HT	2	HOZ 35 L	x	-	-	60	40	0	0	0,67	0,48	0,80	
HSF1	2	HOZ 35 L	-	x	-	85	0	15	0	0,18	0,60	0,71	
HSF2	2	HOZ 35 L	-	x	-	75	0	25	0	0,33	0,34	0,45	

- 1) SFA = Steinkohlenflugasche
- 2) SF = Silicastaub
- 3) QM = Quarzmehl
- 4) ( ) = SF/z - Wert

Die Zementleime wurden nach dem Mischen in Kunststoffflaschen (Volumen 50 und 250 ml) und abgefüllt und luftdicht verschlossen. Um eine Entmischen des teilweise dünnflüssigen Zementleims zu verhindern, wurden die Kunststoffflaschen aller Mischungen 24 h über Kopf bei einer Temperatur von 20 °C rotiert. Anschließend lagen die luftdicht verschlossenen Kunststoffflaschen bis zur Prüfung bei einer Temperatur von 20 °C. Ein Teil der Kunststoffflaschen wurde in ein Wasserbad mit einer Temperatur von 40 °C gegeben.

### 8.3.2 Betonversuche

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde der Einfluß von Betonen mit hohem Puzzolangehalten auf verschiedene Betoneigenschaften untersucht. Die  $w/(z+s+f)$ -Werte wurden analog zu den Zementleimmischungen in Tabelle 8.1, Abschnitt 8.3.1 gewählt. Bei den Mischungen (PT) und (HT) wurde bei der Betonbemessung der gesamte Flugaschegehalt mit einem Wirksamkeitswert von  $k = 0,5$  auf den Wasserzementwert angerechnet.

Prüfgrößen, die in Zusammenhang mit den Veränderungen des Betongefüges durch Puzzolane entstehen, waren dabei die Betondruckfestigkeit und das Karbonatisierungsverhalten. An zwei ausgewählten Betonmischungen (PTSF) und (HSF2), bei denen zu erwarten ist, daß das Alkalitätsdepot aufgebraucht wird, wurde das Korrosionsverhalten von Stahl in Beton untersucht, wenn dem Beton 1,5, 3 und 5 M.-% Chlorid (als NaCl) bezogen auf den Zementgehalt zugegeben wird. An den gleichen Mischungen ohne Chlorid wurde ebenfalls die Verteilung des Elektrolytwiderstandes in der Betonrandzone über die im ibac entwickelte Multi-Ring-Elektrode bestimmt (s. Abschn. 9.3.3.4).

Die Zusammensetzung und die Frischbetoneigenschaften der Betone kann der Tabelle 8.2 entnommen werden. Die Konsistenz der Betone lag nach DIN 1045 im Bereich zwischen KP und KR.



**Tabelle 8.2:** Mischungszusammensetzung und Frischbetoneigenschaften der untersuchten Betone

Mi- schung Nr. 1)	z	w	s	f	g	$\frac{w}{z+s+f}$	$\frac{w}{z}$	$\frac{f}{z}$	$\frac{s}{z}$	$\rho_{fb}^{7)}$	Luft- gehalt	ABM <sup>5)</sup>	v <sup>6)</sup>
	kg/m <sup>3</sup>					-	-	-	-	kg/m <sup>3</sup>	%	cm	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P2	300	180	-	-	1863	0,60	0,60	0	0	2330	2,0	43	1,05
PT	180	189	-	270	1619	0,42 <sup>4)</sup>	1,05	1,5	0	2300	1,5	44	1,02
PTSF	340	170	113	302	1353	0,23	0,50	0,89	0,33	2300	2,6	36 <sup>2)</sup>	1,02
H	300	180	-	-	1854	0,60	0,60	0	0	2340	1,7	40	1,06
HT	220	176	-	147	1754	0,48 <sup>4)</sup>	0,80	0,67	0	2310	1,6	39	1,06
HSF2	340	170	113	-	1689	0,34	0,45	0	0,33	2370	1,9	40 <sup>3)</sup>	1,04

- 1) Mischungen mit P: Zementart PZ 35 F;  
Mischungen mit H: Zementart HOZ 35 L;
- 2) Fließmittelgehalt 11,5 l/m<sup>3</sup>, Wassergehalt im Fließmittel auf Zugabewasser angerechnet
- 3) Fließmittelgehalt 11,7 l/m<sup>3</sup>, Wassergehalt im Fließmittel auf Zugabewasser angerechnet
- 4)  $w/(z+k \cdot f) = 0,60$ , mit  $k = 0,5$
- 5) ABM: Ausbreitmaß  $a_{10}$  nach DIN 1048 Teil 1 06.91
- 6) v: Verdichtungsmaß nach DIN 1048 Teil 1 06.91
- 7)  $\rho_{fb}$ : Frischbetonrohddichte

Die Betone wurden in einem Zwangsmischer mit 60 l Nenninhalt hergestellt, die Mischdauer für die Betone (P2), (PT), (H) und (HT) betrug 2,5 min. Um die Wirksamkeit des Fließmittels optimal auszunutzen wurden bei den Betonen (PTSF) und (HSF2) zunächst das Zugabewasser, das Bindemittel und die Zusatzstoffe 2 min gemischt und nach einer Liegezeit des Betons von 5 min bei laufendem Mischer die gesamte Fließmittelmenge zugegeben und 2 min weitergemischt. Jeweils 10 min nach Mischende wurden nacheinander die Konsistenz (Ausbreitmaß und Verdichtungsmaß) sowie die Frischbetonrohddichte und der Luftgehalt nach DIN 1048 Teil 1 06.91 bestimmt. Für Betone mit Silicastaub (PTSF, HSF2) ergeben sich unterschiedliche Konsistenzklassen, wenn man das Ausbreitmaß und das Verdichtungsmaß zur Beurteilung heranzieht. Da die Betone sehr kohäsiv waren, läßt sich die Verdichtbarkeit dieser Betone besser über das Verdichtungsmaß beschreiben.

Im Anschluß an die Frischbetonprüfungen wurden Würfel (Kantenlänge 150 mm) für die Prüfung der Druckfestigkeit, Balken (100 x 100 x 500 mm<sup>3</sup>) für die Bestimmung der Karbonatisierungstiefe und Korrosionszellen (400 x 150 x 100 mm<sup>3</sup>, s. Bild 9.4) für die Ermittlung

von Korrosionsströmen hergestellt. Die Bestimmung der Feuchteverteilung in der Betonrandzone erfolgte über die bei der Herstellung der Prüfkörper mit einbetonierte Multi-Ring-Elektrode. Die Prüfkörper ( $350 \times 270 \times 230 \text{ mm}^3$ ) wurden in Kunststoffbehältern hergestellt (s. Bild 9.5).

Die Prüfkörper für die Druckfestigkeitsprüfung lagerten 24 h feucht abgedeckt in der Prüfkörperform bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchte von 95 %, ehe sie ausgeschalt wurden. Anschließend erfolgte bis zu einem Betonalter von 7 d eine Wasserlagerung bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nach der Wasserlagerung wurden die Prüfkörper bis zur Prüfung der Druckfestigkeit bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchte von 65 % gelagert. Die Prüfkörper für die Bestimmung der Karbonatisierungstiefe wurden bis auf eine Verlängerung der Feuchtlagerung in der Form im Klima  $20 \text{ }^\circ\text{C}/95 \text{ } \%$  rel. Feuchte auf 48 h genauso gelagert wie die Prüfkörper für die Druckfestigkeitsprüfung.

Die Korrosionszellen und die Prüfkörper für die Ermittlung der Feuchteverteilung in der Betonrandzone wurden jeweils 4 bzw. 2 d in der Form bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchte von 95 % zugedeckt gelagert und anschließend in das Klima  $20 \text{ }^\circ\text{C}/80 \text{ } \%$  rel. Feuchte umgelagert. Während die Schalung bei den Korrosionszellen nach dem ersten Tag der Feuchtlagerung (20/95) entfernt wurde, verblieben die Prüfkörper für die Feuchteverteilung in der Betonrandzone in den Kunststoffbehältern.

## **9 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG**

### **9.1 Ausgangsstoffe**

Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe wurde nach Aufmahlen auf eine Korngröße  $< 0,063 \text{ mm}$  und trocknen bei  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Mit dem Automaten CSA 2003 der Firma Leybold-Heraeus wurde der Sulfat- und Kohlendioxidgehalt ermittelt. Der Chloridgehalt, der unlösliche Rückstand und der Glühverlust bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden nach EN 196 Teil 3 02.90 bestimmt. Der  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt wurde naßchemisch ermittelt.

An allen Zementen und Flugaschen wurde jeweils die Dichte nach dem Pyknometer-Verfahren in n-Heptan und die spezifische Oberfläche nach Blaine gemäß EN 196 Teil 6 03.90 bestimmt. Die Kornanteile  $< 40 \text{ } \mu\text{m}$  und  $< 20 \text{ } \mu\text{m}$  der Flugaschen wurden durch Siebung mit dem Alpine-Luftstrahlsieb ermittelt. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte für die Ausgangsstoffe mittels Sedimentationsanalyse. Die Messung wurden mit dem Sedigraph 5000 D der Firma Micromeritics durchgeführt. Die Korngrößenverteilung der Flugasche (T)

wurde mit Hilfe des Lasergranulometers der Firma Malvern (MasterSizer X) unter Verwendung einer Trockendispergiereinheit ermittelt. Tabelle 9.1 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der chemischen und granulometrischen Untersuchungen.

**Tabelle 9.1:** Übersicht über chemische und granulometrische Eigenschaften der untersuchten Ausgangsstoffe

Prüfgröße	Einheit	Zement			Zusatzstoff						
					Steinkohlenflugasche					Silicastaub	Quarzmehl
Bezeichnung		P1 <sup>1)</sup>	P2 <sup>1)</sup>	H <sup>2)</sup>	S0	S1	S2	S3	T	SF	Q
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Chemische Zusammensetzung<sup>4)</sup></b>											
- SiO <sub>2</sub>	M.-%	20,1	19,7	25,9	49,3	n. b.	n. b.	n. b.	47,1	91,1	99 <sup>5)</sup>
- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5,40	5,31	7,03	26,7	n. b.	n. b.	n. b.	26,9	0,14	n. b.
- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,22	3,11	1,99	8,38	n. b.	n. b.	n. b.	9,26	3,65	n. b.
- CaO		64,6	63,9	53,6	3,50	n. b.	n. b.	n. b.	4,26	1,09	n. b.
- MgO		0,94	1,04	3,77	2,86	n. b.	n. b.	n. b.	2,28	1,02	n. b.
- K <sub>2</sub> O		0,69	0,71	0,74	4,39	n. b.	n. b.	n. b.	3,31	0,60	n. b.
- Na <sub>2</sub> O		0,19	0,12	0,19	0,63	n. b.	n. b.	n. b.	1,19	0,42	n. b.
- Na <sub>2</sub> O <sub>äqui</sub>		0,64	0,59	0,68	3,52	n. b.	n. b.	n. b.	3,37	0,81	n. b.
- SO <sub>3</sub>		2,74	2,79	2,25	1,04	1,07	0,87	0,87	1,77	0,53	n. b.
- Kohlenstoffgehalt		n. b.	0,42	n. b.	0,65	0,45	0,72	0,86	0,80	1,25	n. b.
- Glühverlust		2,05	2,06	1,89	1,88	1,95	1,71	1,63	1,93	1,96	0,25 <sup>5)</sup>
- unlöslicher Rückstand		n. b.	1,13	1,19	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	78,5	93,0	n. b.
- CaO <sub>frei</sub>		n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,65	n. b.	n. b.
<b>Granulometrie</b>											
- Dichte	kg/m <sup>3</sup>	3180	3160	3050	2430	2740	2500	2430	2300	2290	2650
- spezifische Oberfläche, Blaine	m <sup>2</sup> /kg	296	288	384	485	907	324	265	n. b.	-	500
- spezifische Oberfläche, BET	m <sup>2</sup> /g	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	25 <sup>6)</sup>	n. b.
- Kornanteil < 20 µm	M.-%	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	81	n. b.	n. b.
- Kornanteil < 40 µm	M.-%	n. b.	n. b.	n. b.	98	100	93	88	63	n. b.	n. b.
- Median d <sub>50</sub> <sup>3)</sup>	µm	16,11	n. b.	n. b.	6,52	2,45	10,1	13,1	13,0	n. b.	10,6

1) Zemente P1 und P2 (PZ 35 F) aus demselben Zementwerk

2) Zement H (HOZ 35 L, 50 M.-% Hüttensand)

3) Ergebnisse mit Sedigraph 5000 D außer: Steinkohlenflugasche (T) mit MasterSizer X  
Median d<sub>50</sub> : Korndurchmesser bei einer Verteilungssumme von 50 M.-% (s. Bild 8.1)

4) Angaben bezogen auf die glühverlusthaltige Substanz

5) Angaben des Herstellers

6) Ergebnisse aus der Güteüberwachung

## 9.2 Zementsteinversuche

### 9.2.1 Gesamtporosität und Porengrößenverteilung

Zum jeweiligen Prüftermin wurde die Zementsteinprobe aus der 250-ml-Kunststoffflasche herausgeschnitten. Aus diesem Probekörper wurden für die Bestimmung der Gesamtporosität zwei Scheiben mit einem Durchmesser von rd. 60 mm und einer Höhe von rd. 20 mm gesägt und 3 kleine Bohrkerne mit einem Durchmesser von rd. 20 mm und einer Höhe von rd. 10 mm für die Aufzeichnung der Porengrößenverteilung entnommen. Um die Hydratation zu stoppen, wurden die Scheiben und die Bohrkerne anschließend für einen Tag in Methanol gelagert.

Die beiden Scheiben zur Bestimmung der Gesamtporosität wurden nach der Methanollagerung bis zur Massekonstanz bei 105 °C getrocknet. Die Gesamtporosität der Zementsteinscheiben wurde daraufhin in Anlehnung an das Verfahren DIN 52 103-D 10.88 dieser Norm durch die Bestimmung der Wasseraufnahme unter Druck von 15 MPa ermittelt. Die zur Berechnung der Wasseraufnahme erforderliche Rohdichte der Scheiben wurde mittels Tauchwägung bestimmt. Die Messungen erfolgten im Alter von 28, 91, 365 und 730 d.

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung an den hydratisierten Zementsteinbohrkernen wurde die Quecksilberdruckporosimetrie angewendet. Dieses Verfahren beruht auf dem Prinzip, daß Quecksilber als nicht benetzende Flüssigkeit nur unter äußerem Druck in die offenen Poren eines Festkörpers eindringen kann. Unter der vereinfachenden Annahme von zylinderförmigen Poren besteht folgender Zusammenhang zwischen Porenradius  $r$  und Druck  $p$ :

$$r = - (2 \cdot \sigma \cdot \cos \varphi) / p \quad (9.1)$$

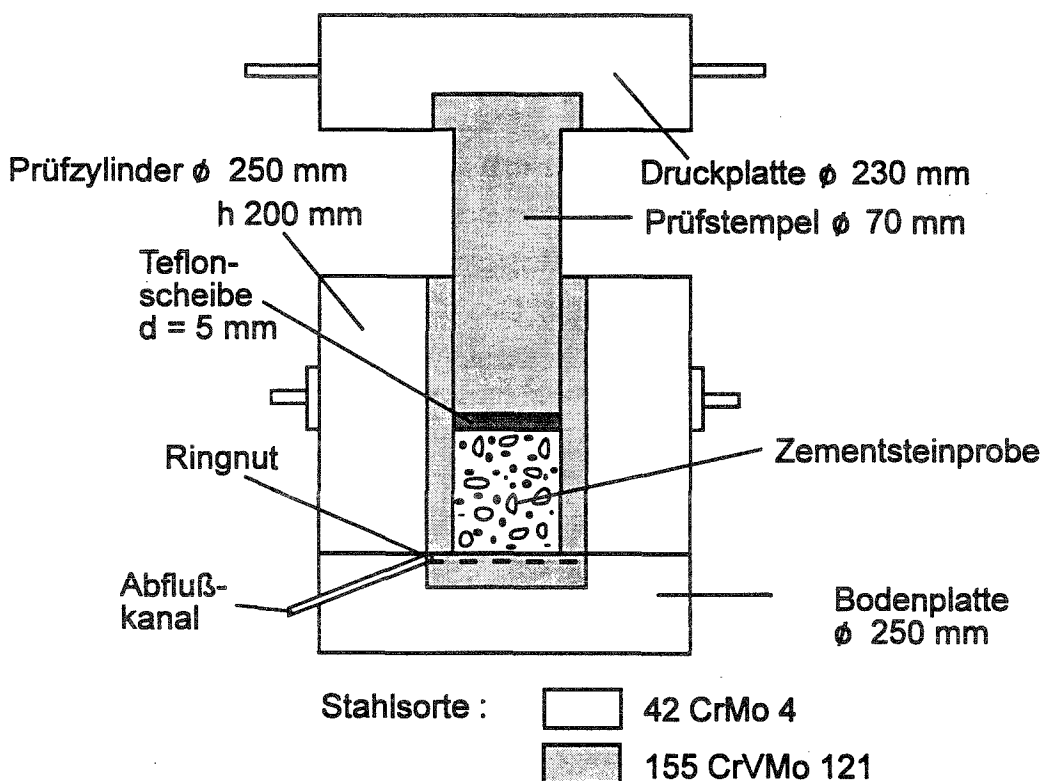
Die Materialkennwerte Oberflächenspannung der Quecksilbers  $\sigma = 0,485$  N/m und der Kontaktwinkel Quecksilber/Prüfkörperoberfläche  $\varphi = 141,3^\circ$  werden im Rahmen dieses Forschungsprogramms als konstant angenommen. Die Versuche wurden mit einem Quecksilberporosimeter AUTOPORE II 9220 der Firma Micromeritics durchgeführt. Unter Berücksichtigung o.g. Materialkennwerte können mit diesem Gerät Poren mit Radien in der Größenordnung von 1,8 nm bis 200  $\mu\text{m}$  erfaßt werden.

Nach der Methanollagerung und vor der eigentlichen Messung wurden die Zementsteinproben bei 60°C bis zur Massekonstanz getrocknet. Durch dieses Vorgehen bei der Probenpräparation ist eine schonende Probekörpertrocknung gewährleistet, bei der das Porengefüge

weitgehend ungestört bleibt. Die Messungen wurden im Alter von 28, 91, 365 und 730 d durchgeführt.

### 9.2.2 Zusammensetzung der Porenlösung

Für die Bestimmung der Ionenkonzentrationen in der Porenlösung wurden analog zur Bestimmung der Gesamtporosität und Porengrößenverteilung Zementsteinproben zum jeweiligen Prüftermin aus der Kunststoffflasche (Volumen 250 ml) herausgeschnitten, in die in Bild 9.1 schematisch dargestellte Prüfeinrichtung eingebaut und kontinuierlich bis zu einer Spannung von rd. 500 N/mm<sup>2</sup> allseitig belastet. Die ausgepresste Porenlösung wurde so aufgefangen, daß ein Kontakt mit der Luft ausgeschlossen war. An der so gewonnenen Porenlösung wurden die Anionen- (OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) und Kationenkonzentrationen (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) bestimmt.



**Bild 9.1:** Prüfeinrichtung für das Auspressen von Porenlösung aus Zementsteinproben

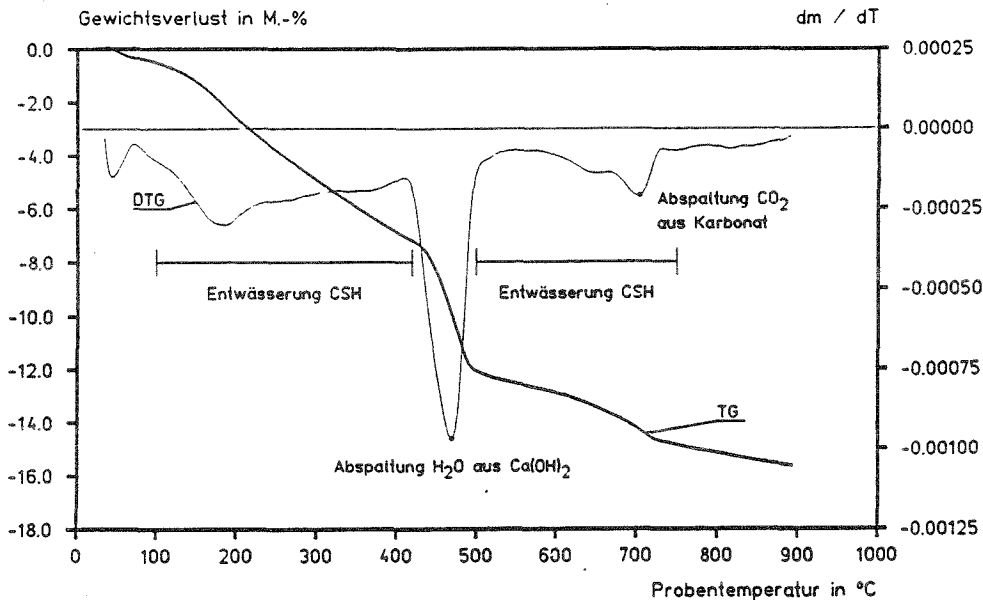
### 9.2.3 Calciumhydroxidgehalt im Zementstein

Der Calciumhydroxidgehalt wurde mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestimmt. Zum jeweiligen Prüftermin wurden Zementsteinproben aus den Kunststoffflaschen entfernt (Volumen 50 ml), grob zerkleinert und, um die Hydratation zu stoppen, 1 d in Isopropanol gelagert. Anschließend wurden die Zementsteinstücke mit Hilfe einer Scheibenschwingmühle solange gemahlen, bis kein Rückstand auf dem Sieb mit der Sieböffnung 0,063 mm mehr vorhanden war. In der zweiten Versuchsstufe wurden die Zementsteinproben lediglich auf eine Korngröße  $< 0,125$  mm gemahlen. Vergleichsversuche an Zementsteinproben ergaben, daß der Einfluß der Mahlfeinheit auf die Thermogravimetrische Analyse (TGA) vernachlässigbar war.

Die (TGA) erfaßt Änderungen der Masse einer Substanz infolge thermischer Reaktionen. Die temperaturabhängige Registrierung des Probengewichts erfolgt dabei über eine sogenannte Thermowaage. Bei den thermischen Reaktionen handelt es sich in der Regel um die Abspaltung flüchtiger Stoffe. Sind die chemische Zusammensetzung, das Molekulargewicht und die Parameter der Zersetzungsreaktion bekannt, kann aus der gemessenen Masseänderung der Anteil der betreffenden Substanzen an der Gesamtprobe errechnet werden.

Für die im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten Untersuchungen wurde eine TGA-Apparatur der Firma METTLER, bestehend aus einem Ofen und einer Waage (TG 50) und einer Datenerfassungseinheit (TC 10 A), verwendet. Um die Oxidation bestimmter Substanzen zu vermeiden und gasförmige Reaktionsprodukte abzuführen, befindet sich die Probe während der Analyse in einem Stickstoffraum. Die Daten wurden auf einen PC transferiert und dort mit institutseigener Software ausgewertet. Die Aufheizrate betrug bei allen Proben der ersten Versuchsstufe  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Bei den Proben aus der zweiten Versuchsstufe wurde die Aufheizrate auf  $10\text{ K}/\text{min}$  verringert. Das Analysenprogramm umfaßte einen Temperaturbereich von 30 bis  $894^{\circ}\text{C}$ . Die Probeneinwaage belief sich auf rd. 50 mg.

In Bild 9.2 sind die absoluten Masseverluste (TG) und die zugehörige differentielle Darstellung (DTG) über den gesamten Temperaturbereich, exemplarisch für eine Zementsteinprobe aus diesem Versuchsprogramm, eingezeichnet. Hierbei ist die Masseänderung (TG) auf die jeweilige Einwaage der Probe bezogen.



**Bild 9.2:** Darstellung der TGA einer Zementsteinprobe aus der ersten Stufe des Versuchsprogramm. Referenzmischung P1, Alter 28 d

Der Zementstein besteht überwiegend aus hydratwasserhaltigen und in geringem Maße karbonathaltigen anorganischen Verbindungen. Die wichtigsten Verbindungen, die Calciumsilikat- und Calciumaluminathydrate treten im Zementstein in einer Vielzahl von Zusammensetzungsvarianten auf, deren Zersetzungsreaktionen sich gegenseitig überlagern. Eine quantitative Auswertung wird dadurch erschwert, d. h. exakte Temperaturbereiche für die Zersetzungsreaktionen können nicht angegeben werden.

Eine Erläuterung zu den Zersetzungsreaktionen soll anhand des Bildes 9.2 gegeben werden. Im Temperaturbereich von etwa 100 bis 400°C entwässern überwiegend die CSH-Phasen des Zementsteins. Im Temperaturbereich zwischen rd. 400 und 500°C wird das Wasser aus dem Calciumhydroxid abgespalten:



Der Peak in der DTG-Kurve, der dem Calciumhydroxid zuzuschreiben ist, erscheint relativ scharf, im Vergleich zu der kontinuierlichen Zersetzung der CSH-Phasen im Temperaturbereich zuvor. Marsh gibt in /M6/ ein Verfahren zur Ermittlung des Calciumhydroxidgehaltes aus der TG-Kurve an, das auch im Rahmen dieses Forschungsvorhabens verwendet wurde. Marsh berücksichtigt bei seiner Auswertung die Entwässerung der CSH-Phasen vor und

nach dem Auftreten des Calciumhydroxid-Peaks. Der Calciumhydroxid-Gehalt der Zementsteinprobe ergibt sich über die Molekülmassen des abgespaltenen Wassers und des Calciumhydroxids. Die Molekülmasse für Calciumhydroxid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist 74,095, für Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  läßt sich 18,015 angeben. Eine abgespaltene Wassermenge von 1 mg entspricht daher einem Calciumhydroxid-Gehalt in der Probe von  $74,095/18,015 = 4,113$  mg. Danach ergibt sich der Calciumhydroxid-Gehalt, bezogen auf die geblühte Substanz zu:

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{4,113 \cdot \Delta M}{m_{894^\circ\text{C}}} \cdot 100 \quad \text{in M.-%} \quad (9.3)$$

mit:  $\Delta M$  = Massedifferenz aus der Zersetzung von Calciumhydroxid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in mg nach Marsh /M6/; errechnet aus der TG-Kurve (s. z. B. Bild 9.2)

$m_{894^\circ\text{C}}$  = Masse der Probe bei  $894^\circ\text{C}$  (Endtemperatur der Analyse) in mg.

Im Temperaturbereich zwischen rd. 500 und  $750^\circ\text{C}$  (s. Bild 9.2) entwässern erneut CSH-Phasen. Die Zersetzung der CSH-Phasen überlagert sich allerdings mit der Zersetzung von Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$  ab einer Temperatur von rd.  $700^\circ\text{C}$ , so daß der Peak, der aus der Abspaltung des Kohlendioxids  $\text{CO}_2$  im Calciumcarbonat herrührt, relativ schwach ausgebildet ist.

Die Reproduzierbarkeit der TG-Analysen stellte sich als sehr gut heraus. Dies bestätigte sich anhand einiger Doppelbestimmungen, die im Rahmen des Versuchsprogramms durchgeführt wurden.

#### 9.2.4 Reagierter Flugascheanteil

Mit Hilfe dieses selektiven Lösungsverfahrens wird in EN 196 T.4 04.90 der Flugascheanteil in unhydratisiertem Zement bestimmt. Die getrocknete Zementprobe wird mit einer Lösung aus Salzsäure und Salicylsäure in Methanol behandelt. Dadurch werden die Klinkerminerale und teilweise auch der Erstarrungsregler im Zement gelöst.

In hydratisierten Zementsteinproben mit Flugasche werden die gebildeten Hydratphasen und der verbliebene Klinkeranteil des Zementes, sowie teilweise der Erstarrungsregler, in dem Säuregemisch gelöst. Im unlöslichen Rückstand bleibt der Flugascheanteil, der noch nicht reagiert hat, zurück.

Die Bestimmung des reagierten Flugascheanteils erfolgte an ausgewählten Mischungen der ersten Versuchsstufe (PS0, PS1, PS2, PS3). Vor Versuchsbeginn mußte zunächst das Säure-



gemisch hergestellt werden. Dazu wurde in einem 1000-ml-Meßkolben zunächst 800 ml Methanol und 41,7 ml Salzsäure gegeben. Darin wurden 50 g Salicylsäure durch Rühren vollständig gelöst. Danach wurde der Meßkolben mit Methanol auf 1000 ml aufgefüllt.

In einen 400-ml-Becher mit 200 ml Säuregemisch wurden unter ständigem Rühren mit einem Elektrorührer mit Glasstab langsam  $2,0 \pm 0,1$  g getrockneter und auf eine Feinheit von  $< 0,063$  mm gemahlene Zementsteinprobe gegeben. Das Gemisch wurde 30 min gerührt; danach ließ man es rd. 24 h absetzen.

Anschließend wurde die Lösung durch einen gewogenen Filter ( $m_1$ ) filtriert. Der unlösliche Rückstand wurde ca. sechsmal mit etwa 100 ml Methanol gewaschen. Dabei ließ man die Flüssigkeit nach jedem Waschen verdunsten.

Filter und unlöslicher Rückstand wurden rd. 24 h bei  $105^\circ\text{C}$  bis zur Massekonstanz getrocknet, im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen ( $m_2$ ).

Der unlösliche Rückstand wurde für die Mischungen PS0, PS1, PS2 und PS3 aus der  $20^\circ\text{C}$ -Lagerung, ab einem Hydratationsalter von 14 d, an den getrockneten Zementsteinproben ermittelt.

Es wurde festgestellt, daß sich der Klinker nicht vollständig in dem Säuregemisch lösen läßt. So betrug der unlösliche Rückstand für die Zementsteinprobe mit dem reinen Zement PZ 35 F (P1) nach 14-tägiger Hydratationsdauer rd. 5,6 M.-%. Da sich dieser Wert mit zunehmender Hydratationsdauer nicht änderte, wurde der daraus resultierende Fehler für die unlöslichen Rückstände der hydratisierten Flugaschezementmischungen vernachlässigt.

Der Sulfatanteil  $S_r$  ( $\text{SO}_3$ ) des unlöslichen Rückstands wurde mit Hilfe des Kohlenstoff-Schwefel-Analysenautomates (CSA) bestimmt. Die Ergebnisse des unlöslichen Rückstands der Zementsteinproben, sowie die Sulfatgehalte der Rückstände, sind in den Tabellen A1 und A2 zusammengefaßt.

Der Flugascheanteil A, bezogen auf die Einwaage der getrockneten Zementsteinprobe  $m_d$ , der im Zementstein noch nicht reagiert hat, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_d} \cdot (100 - 1,813 \cdot S_r) \quad (9.4a)$$

mit: A = nicht reagierter Flugascheanteil in M.-%, bezogen auf die Einwaage  $m_d$

$m_1$	=	Masse des Filters.
$m_2$	=	Masse des Filters und des unlöslichen Rückstands.
$m_d$	=	Einwaage der getrockneten Zementsteinprobe $m_d$ .
$S_r$	=	Sulfatanteil $SO_3$ des unlöslichen Rückstands in M.-%.

Um nun den Anteil der Flugasche, der im Zementstein zu einem Zeitpunkt, pro Flugascheeinheitsmasse, reagiert hat, zu bestimmen, wird A in Gleichung (9.4a) auf die glühverlustfreie Substanz bezogen. Geht man nun davon aus, daß in der geglühten Substanz 20 M.-% Flugasche und 80 M.-% unhydratisierter Zement enthalten sind (Versuchsstufe 1), so erhält man den reagierten Flugascheanteil, bezogen auf 100g Flugasche, zu:

$$R = (100 - 5 \cdot \frac{1}{1 - GV_{Zst}} \cdot A) \text{ in g/100 g Flugasche} \quad (9.4b)$$

mit: R = reagierter Flugascheanteil in g/100 g Flugasche.

A = s. Gleichung (9.3).

$GV_{Zst}$  = Glühverlust des Zementsteins, bestimmt durch Glühen der Zementsteinproben bei 1000 °C (Zusammenstellung s. Tabelle A3)

### 9.3 Betonversuche

#### 9.3.1 Druckfestigkeit

Die Betondruckfestigkeit wurde je Prüftermin an jeweils 3 Betonwürfeln mit einer Kantenlänge von 150 mm nach DIN 1048 Teil 5 06.91 bestimmt. Die Prüfung erfolgte im Alter von 7, 28, 91, 182, 365 und 730 d. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung und die Festbetonrohdichten sind in den Tabellen A12 und A13 zusammengestellt.

#### 9.3.2 Karbonatisierung

Die Messung der Karbonatisierungstiefe wurde an Balken mit den Abmessungen 100 x 100 x 500 mm durchgeführt. Je Prüftermin wurde von jedem Balken eine ca. 7 cm dicke Scheibe abgespalten und anschließend die gereinigte Bruchfläche mit 1%iger Phenolphthalein-Lösung besprüht. 24 h nach dem Besprühen wurde die Karbonatisierungstiefe durch Messen des unverfärbten Bereichs bestimmt. Die Messungen erfolgten im Alter von

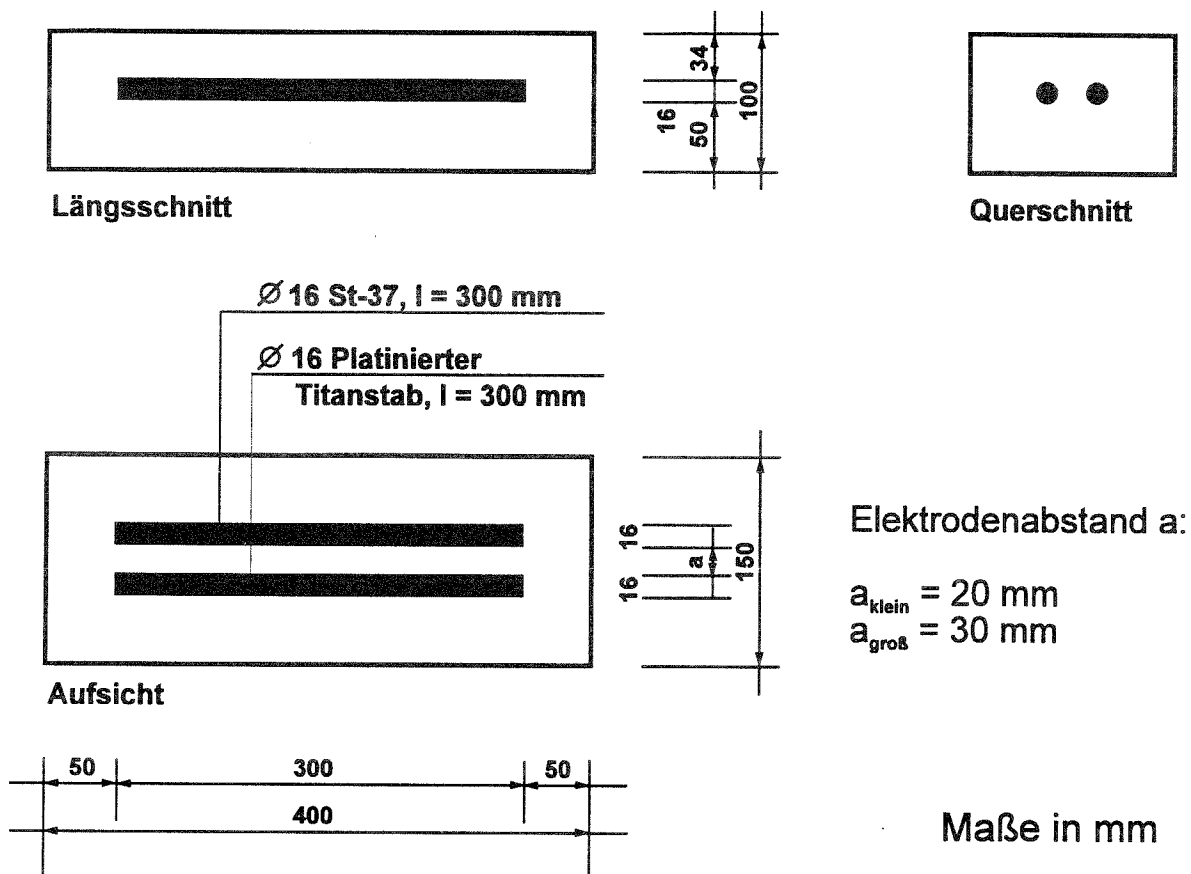
28, 91, 182, 365 d. Die Karbonatisierungstiefen der untersuchten Betone können der Tabelle A14 entnommen werden.

### **9.3.3 Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Bewehrung in Betonen mit hohen Puzzolangehalten**

#### **9.3.3.1 Aufbau der Korrosionszellen**

Der Prüfkörperaufbau für die Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Bewehrung ist in Bild 9.3 dargestellt. Die Prüfkörper haben die Maße 400 x 150 x 100 mm<sup>3</sup>. Abweichend von der in Abschnitt 6.2.2 in Bild 6.6 erläuterten Korrosionszelle wurde bei der Konzeption der Prüfkörper im vorliegenden Fall keine Trennung zwischen anodischem und kathodischem Bereich durch zweistufiges Betonieren von chloridhaltigem und chloridfreien Beton vorgenommen. Die Prüfkörper wurden in einem Stück aus Beton mit jeweils unterschiedlichen Chloridkonzentrationen (1,5 / 3,0 / 5,0 % Chlorid (NaCl) bezogen auf den Zementgehalt) hergestellt. Die Mischungszusammensetzungen der Betone gehen aus Abschnitt 8.3.2, Tabelle 8.2 hervor. Allein durch die Wahl unterschiedlicher Metalle sind dem verwendeten Baustahl St-37 (Werkstoffnummer 1.0038) die anodischen Korrosionsreaktionen der Arbeitselektrode, dem platinieren Titanstab (durchgehend beschichtet mit 2,5 µm Platin) die kathodischen Reaktionen der Gegenelektrode zuzuordnen. Der platinieren Titanstab weist unter den gegebenen Bedingungen von maximal 5 % Chlorid bezogen auf den Zementgehalt keine Korrosionserscheinungen auf.

Zwischen den beiden verwendeten Elektrodenmetallen existiert ein Spannungsunterschied zwischen dem edleren Platin und dem unedleren Eisen. Aufgrund dieser natürlichen Spannungsdifferenz kommt es zu einer anodischen Polarisation der Eisenelektrode. Damit wird eine der Voraussetzungen (Vorhandensein von Potentialunterschieden, siehe Abschnitt 6.2.1) für das Abläufen der Korrosion künstlich hervorgerufen und gleichzeitig der Korrosionsprozeß beschleunigt.



**Bild 9.3:** Schematische Darstellung des Prüfkörperaufbaus für die Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Bewehrung

An den Elektroden wurden Kabel angebracht, die nach außen geführt wurden, so daß nach dem Betoniervorgang ein elektrischer Kontakt zwischen den beiden Elektroden hergestellt werden konnte. Um Kontaktkorrosion im Bereich der Kabelanschlußstelle auszuschließen, wurde dieser Bereich vom Elektrolyten durch Schrumpfschlauch mit Innenkleber und abschließendem Ausfüllen mit Epoxidharz abgeschirmt.

Um den Einfluß des Betons als Elektrolyt des Korrosionssystems zu untersuchen, wurde der Elektrodenabstand zu 20 und 30 mm gewählt. Gleichzeitig wurden zur Ermittlung des elektrolytischen Widerstandes des Betons Wechselstromwiderstandsmessungen durchgeführt, die in Abschnitt 9.3.3.3 näher erläutert werden.

Bild 9.4 zeigt einen Prüfkörper vor dem Betonieren. Nach dem Betoniervorgang wurden die Prüfkörper einer viertägigen Nachbehandlung in der Nebelkammer unterzogen. Anschließend wurden sie in einem Klimaraum mit 20 °C und 80 % r. F. gelagert. Durch Anschluß der Prüfkörper an die automatische Stromerfassungsanlage wurden die Elementströme kontinuierlich aufgezeichnet.

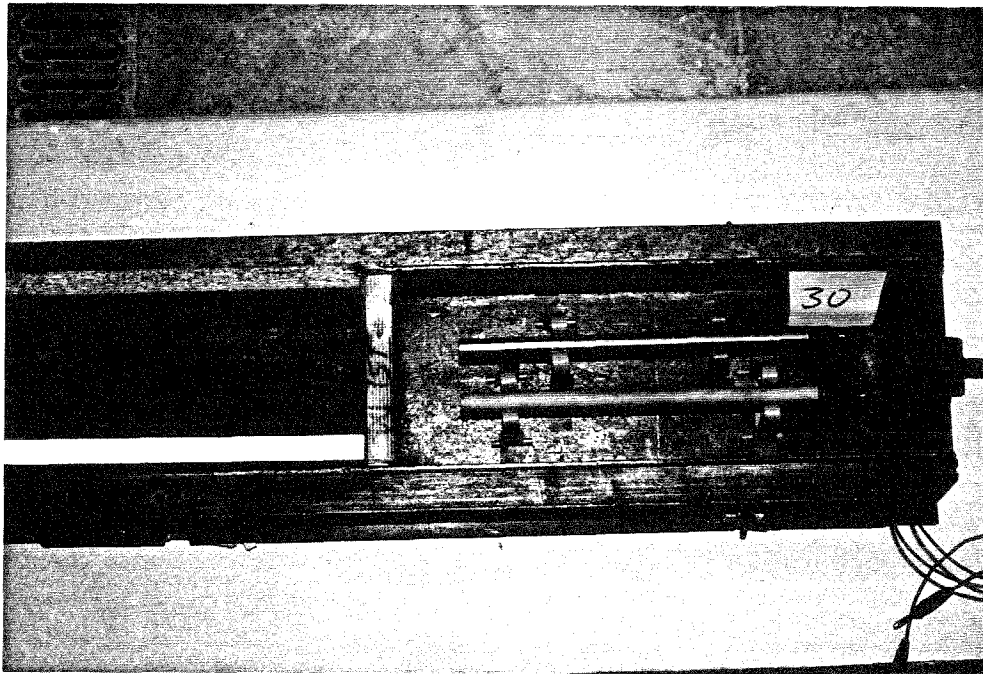


Bild 9.4: Fotografische Aufnahme eines Prüfkörpers vor dem Betonieren

### 9.3.3.2 Allgemeines zum angewendeten Strommeßverfahren

Durch die Messung der elektrischen Ströme zwischen einzelnen Betonstahlelektroden, die entsprechend der Zielsetzung der Korrosionsuntersuchungen im Prüfkörper anzuordnen sind, ist es möglich Aussagen über das aktuelle Korrosionsverhalten eines jeden Betonstahles zu machen. Die meßbare Richtung des Elektronenflusses zwischen zwei Elementen (Stahlstücken) weist für den Stahl der Elektronen abgibt anodische Reaktionen auf, d. h. das Stahlstück korrodiert, wohingegen das andere Element als kathodische Reaktion die Elektronen aufnimmt und durch Sauerstoffreduktion an der Stahloberfläche verbraucht. Durch kontinuierliche Erfassung der Elementströme ergibt sich die Möglichkeit, auch zu Zeitpunkten wechselnder Korrosionsbedingungen wie z. B. bei Feuchteänderungen im Beton oder nach Instandsetzungen Aussagen zu den Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten der Bewehrung zu erhalten.

Bei allen Korrosionsprozessen, die nach einem elektrolytischen Mechanismus ablaufen, ist der Stoffumsatz der betrachteten Teilreaktion über das Faradaysche Gesetz mit einem elektrischen Strom verknüpft.

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (9.5)$$

mit:	m	=	elektrochemisch umgesetzte Stoffmenge	(g),
	M	=	molare Masse	(g/mol),
	I	=	Strom	(A),
	t	=	Zeit	(s),
	F	=	Faradaysche Zahl 96487	(As/mol),
	z	=	Ladungszahl der Elektrodenreaktion	(-).

Die Differentiation von Gleichung (9.5) nach t führt zu

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \quad (9.6)$$

Demnach ist die chemische Umsetzungsgeschwindigkeit  $dm/dt$  proportional zum Strom I, d. h. die Korrosionsgeschwindigkeit entspricht einem Korrosionsstrom. Daher ist die Bestimmung dieser Korrosionsströme ein notwendiges Meßverfahren zur Beurteilung von Korrosionsuntersuchungen.

Aus Gleichung 9.6 läßt sich berechnen, daß 1 Ah einer Korrosionsabtragung an der Anode von 1,04 g entspricht. Bei entsprechender Umrechnung ergibt sich für die in den Diagrammen aufgetragenen Elementströme z. B. für einen Elementstrom von 10  $\mu$ A eine Korrosionsgeschwindigkeit von 91 mg Eisenauflösung pro Jahr. Theoretisch kann anhand des bekannten Masseverlustes die Querschnittsverminderung am Stahles berechnet werden. Insbesondere jedoch bei chloridinduzierter Lochfraßkorrosion, bei der die Korrosionsstellen unregelmäßig über die Stahloberfläche verteilt vorliegen, ist eine Umrechnung der Elementströme in Querschnittsverluste nicht möglich, in diesen Fällen kann die Bestimmung der Lochtiefen nur durch visuelle Begutachtung der Stahloberfläche nach dem Ausbau der Stähle erfolgen.

Ebenfalls muß bei der Ermittlung der Elementströme berücksichtigt werden, daß durch diese Art der Messung nicht der Teil der Korrosion erfaßt, der sich infolge vorhandener Anoden und Kathoden auf den einzelnen Stahlstücken als sogenannte Eigenkorrosion einstellt, d. h. die tatsächliche Korrosionsgeschwindigkeit ist i. d. R. größer als die durch Elementstrommessung berechnete Korrosionsrate. Der Anteil, der sich aus der Eigenkorrosion ergibt, kann erst nach Ausbau der Stähle und anschließender Wägung ermittelt werden. Man kann jedoch davon ausgehen, daß der Anteil der Eigenkorrosion (Mikrokorrosion) bei ausgeprägter Makroelementbildung mit großen Elementströmen gering ist.

### 9.3.3.3 Ermittlung des Elektrolytwiderstandes

Mit der Messung des Elektrolytwiderstandes wird das elektrolytische Verhalten des Betons bestimmt, d. h. es wird nicht wie bei Strommessung direkt korrodierende Bewehrung nachgewiesen, sondern ein wesentlicher Kennwert für die mögliche Korrosionsgeschwindigkeit des Stahles im Beton ermittelt. Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes beruht auf dem Zusammenhang zwischen Stromfluß und Ionentransport. Wenn eine galvanische Zelle von einem bestimmten Strom durchflossen wird, so erfolgt der Ladungstransport im Inneren der Elektrolytlösung durch die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld, d. h. durch die sogenannte Migration der Ionen /E1/.

Der elektrolytische Widerstand des Betons ist von der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung und der Porenstruktur sowie von der Betonfeuchte und der Temperatur abhängig. Der Baustoff "Beton" weist bezüglich seiner elektrischen Eigenschaften ein besonderes Verhalten auf, da er je nach Feuchtigkeitsgehalt ein Isolator oder ein guter elektrischer Leiter sein kann. Dieser Zusammenhang äußert sich beispielsweise darin, daß in trockenen Innenräumen praktisch keine Bewehrungskorrosion stattfindet.

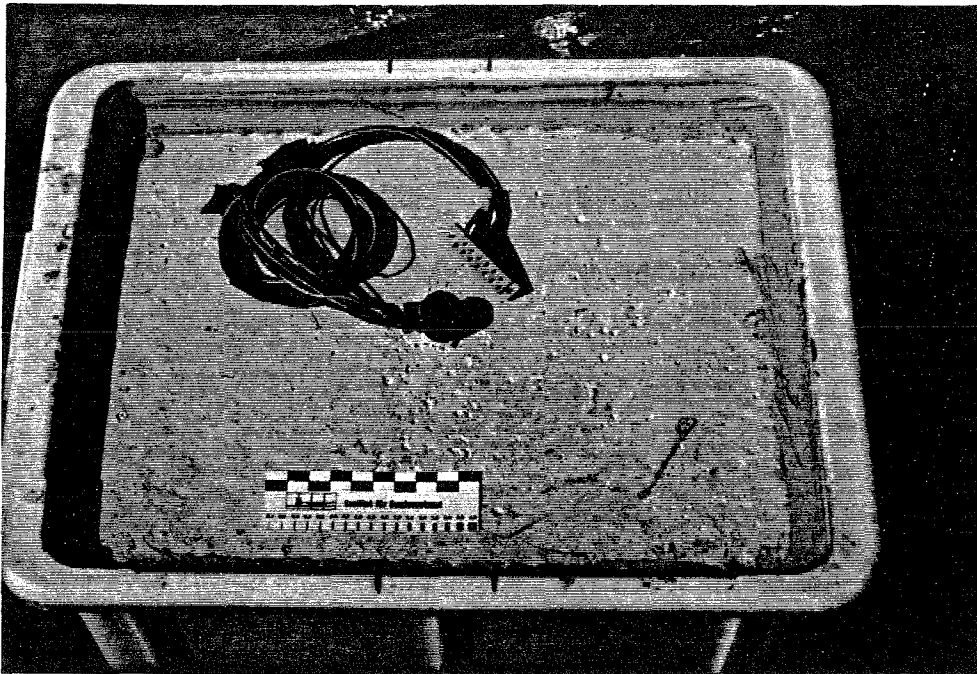
Grundsätzlich kann der elektrische Widerstand von Beton mit Gleich- oder Wechselstrommessungen bestimmt werden. Um Polarisationserscheinungen an den Elektroden ausschließen zu können, wird überwiegend Wechselstrom mit geeigneter Meßfrequenz angewendet. Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Wechselstromfrequenzen auf den Widerstand von Beton findet man z. B. bei /R12, C6, T9/, für die Widerstandsmessung in Beton sind Frequenzen  $50 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ kHz}$  geeignet.

Die Messung des Elektrolytwiderstandes erfolgte zwischen Arbeits(St-37)- und Gegen(platinisiertes Titan)-Elektrode der Korrosionsprüfkörper (vergleiche Bilder B9.1 und B9.2). Eine kontinuierliche Erfassung des Widerstandes war versuchstechnisch nicht möglich, da während des Meßvorgangs die Elektroden polarisiert werden und somit zu Fehlern bei der Bestimmung der Elementströme führen können. Aus diesem Grund wurde der Elektrolytwiderstand nur zu definierten Meßterminen mit einem Handmeßgerät ermittelt.

Parallel zur Bestimmung des Elektrolytwiderstandes der Korrosionsprüfkörper wurden zusätzlich in chloridfreien Prüfkörpern die zeit- und tiefenabhängige Widerstandsentwicklung mit Hilfe der am Institut entwickelten Multi-Ring-Elektrode /B12, S18/ aufgezeichnet.

Die Prüfkörper haben die Maße  $350 \cdot 270 \cdot 230 \text{ mm}^3$ . Als Schalung dienten Kunststoffbehälter, in denen die Prüfkörper auch nach dem Herstellen verblieben und gelagert wurden. Auf

diese Weise ist eine Wasserabgabe nur durch eine definierte Fläche von  $270 \cdot 350 \text{ mm}^2$ , die simulierte Bauteiloberfläche möglich. Je Prüfkörper wurde eine Multi-Ring-Elektrode zentrisch an der unversiegelten Oberfläche angeordnet und direkt einbetoniert. Bild 9.5 zeigt einen Prüfkörper mit einbetonierter Multi-Ring-Elektrode. Im folgenden Abschnitt wird die Elektrode näher beschrieben.



**Bild 9.5:** Prüfkörper mit einbetonierter Multi-Ring-Elektrode

#### 9.3.3.4 Multi-Ring-Elektrode

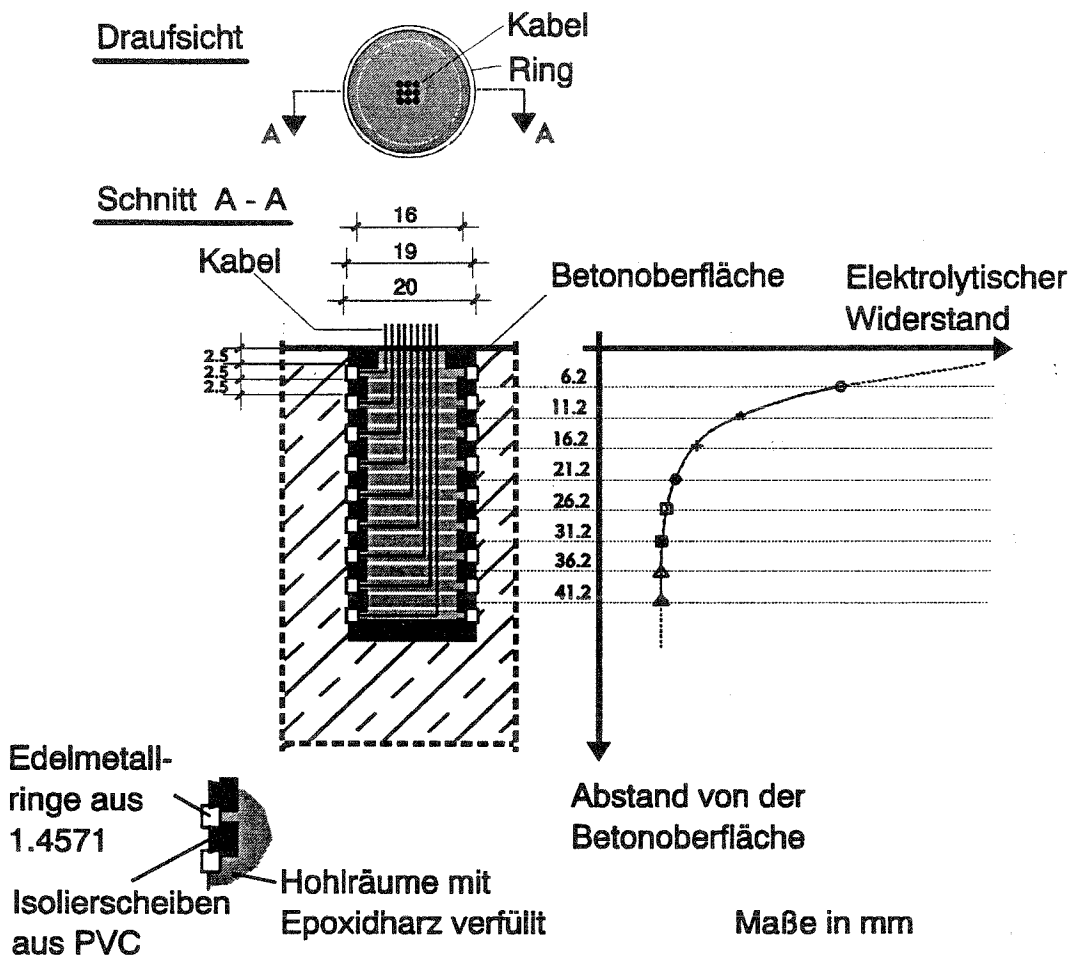
Die Multi-Ring-Elektrode besteht aus abwechselnd übereinanderliegenden Edelmetall- und Isolierringen. Sie wurde als Steckbauweise konzipiert, damit die Anzahl der Ringe beliebig variiert werden kann. Die hinsichtlich der Geometrie inzwischen optimierte Version des Sensors ist in Bild 9.6 schematisch dargestellt.

Der elektrische Anschluß der Ringe erfolgt durch Kabel, die im Inneren der Elektrode geführt werden, so daß durch die Kabelführung keine Beeinflussung des umgebenden Betons (Meßbereich) entsteht. Die verbleibenden Hohlräume der Elektrode werden mit Epoxidharz verfüllt.

Die Multi-Ring-Elektroden werden so einbetoniert, daß sich der oberste Ring im Abstand einer Isolierschicht von der Betonoberfläche befindet. Zwischen jeweils zwei benachbarten Edelmetallringen können nun von außen die elektrolytischen Widerstände des Betons mit



einem geeigneten Wechselstromwiderstandsmeßgerät bestimmt werden, bis schließlich ein Widerstandsprofil vorliegt. Für die Messung der Multi-Ring-Elektrode wurde im ibac ein geeignetes Gerät entwickelt.



**Bild 9.6:** Schematische Darstellung der Multi-Ring-Elektrode

Qualitativ ergibt sich das in Bild 9.6 dargestellte Meßergebnis, in dem der Elektrolytwiderstand über den Abstand von der Betonoberfläche aufgetragen wird. Durch entsprechende Kalibrierung an Vergleichsbetonen kann vom elektrischen Widerstand auf die Betonfeuchte geschlossen werden.

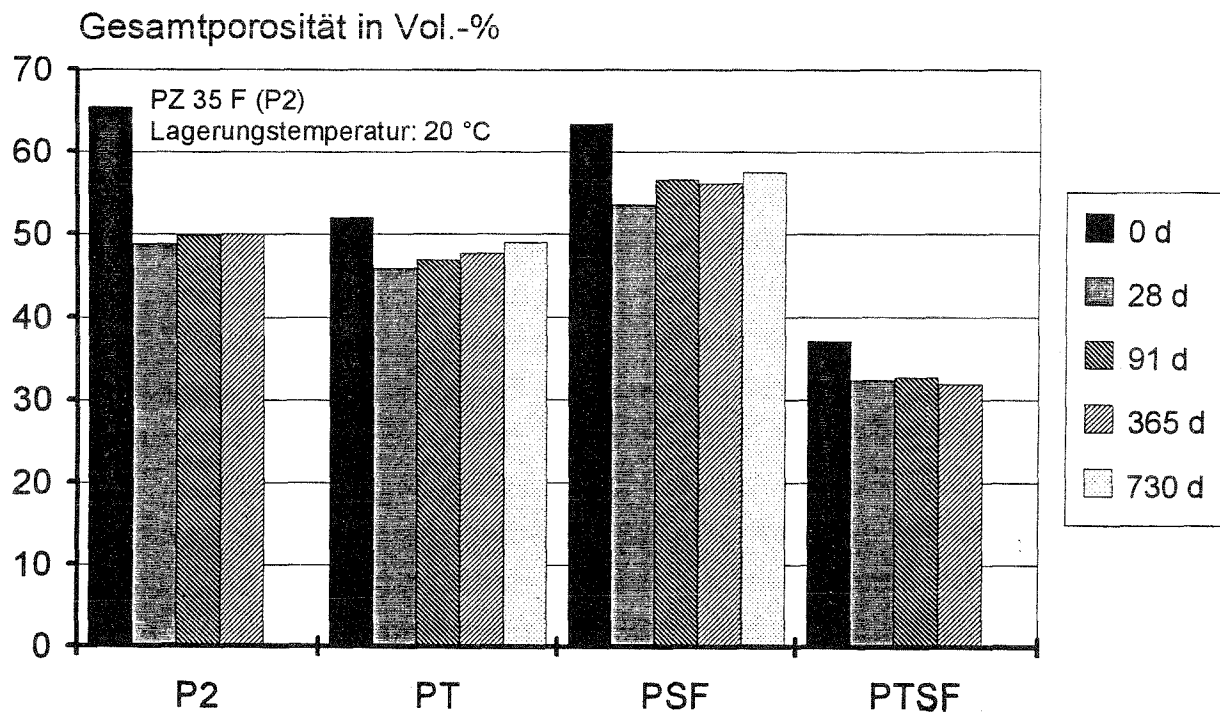
Zur Beurteilung der möglichen Korrosionsgeschwindigkeit des Stahles im Beton können unmittelbar die Widerstandswerte herangezogen werden, da sich der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Korrosionsgeschwindigkeit über die Änderung des Elektrolytwiderstandes auswirkt.

## **10 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER ZEMENTSTEINVERSUCHE**

### **10.1 Gesamtporosität und Porengrößenverteilung**

Das bei einem Druck von 15 MPa in einen Prüfkörper eindringende Wasser erfaßt alle offenen Poren eines Baustoffes. Da in zementgebundenen Baustoffen im Prinzip ausschließlich offene Poren vorliegen (Verdichtungs-, Luft-, Kapillar- und Gelporen), bestimmt man durch dieses Prüfverfahren die tatsächliche Gesamtporosität. In Bild 10.1 ist die zeitliche Entwicklung der Gesamtporosität der Zementsteinproben mit Portlandzement PZ 35 F (P2) aus der zweiten Versuchsstufe dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Mischungen ist die Ausgangsporosität (0 d) in das Bild 10.1 mit aufgenommen. Die Ausgangsporosität entspricht dabei dem Wasservolumen bei Herstellung des Zementleimes bezogen auf das gesamte Volumen der Ausgangsstoffe (Wasser, Zement, Silicastaub und Steinkohlenflugasche) und gibt den Freiraum an, in den die Hydratationsprodukte hineinwachsen können. Sie wird, wie aus Bild 10.1 ersichtlich ist, von der Mischungszusammensetzung der Zementleime bestimmt. Mit abnehmendem Wasserbindemittelwert ( $w/(z+s+f)$ ) verringert sich entsprechend auch die Ausgangsporosität des Zementleims.

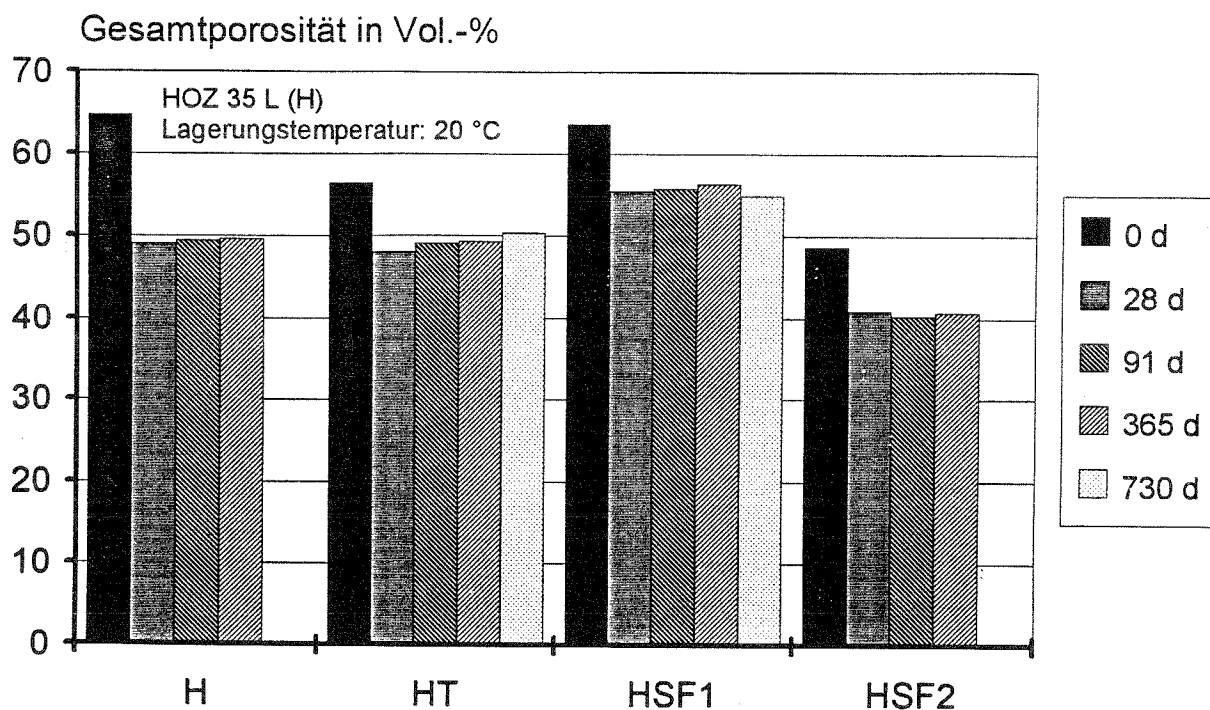
Das Gesamtporenvolumen aller Mischungen wird durch die Einbindung des Zugabewassers in neu entstehende Hydratationsprodukte im Laufe der ersten 28 d deutlich verringert. Die Verringerung verläuft parallel zu der Entwicklung des Hydratationsgrades des Portlandzementes. Durch die Reduktion des Zementgehaltes von 100 M.-% in der zusatzstofffreien Mischung (P2) auf bis zu 40 M.-% in den zusatzstoffhaltigen Mischungen (PT) fällt die Abnahme der Gesamtporosität innerhalb der ersten 28 d in den zusatzstoffhaltigen Mischungen entsprechend geringer aus. Solange die puzzolanische Reaktion der Zusatzstoffe noch nicht begonnen hat, werden, bedingt durch den geringeren Zementgehalt in den zusatzstoffhaltigen Mischungen entsprechend weniger volumenfüllende Reaktionsprodukte gebildet.



Nr.	w/z	w/(z+s+f)	z M.-%	Zusatzstoff M.-%	
				SFA	SF
-	-	-	-	-	-
P2	0,60	0,60	100	0	0
PT	1,05	0,42	40	60	0
PSF	0,80	0,60	75	0	25
PTSF	0,50	0,23	45	40	15

Bild 10.1: Zeitliche Entwicklung der Gesamtporosität von Zementsteinproben; Lagerung: 20 °C; Zement: PZ 35 F (P2)

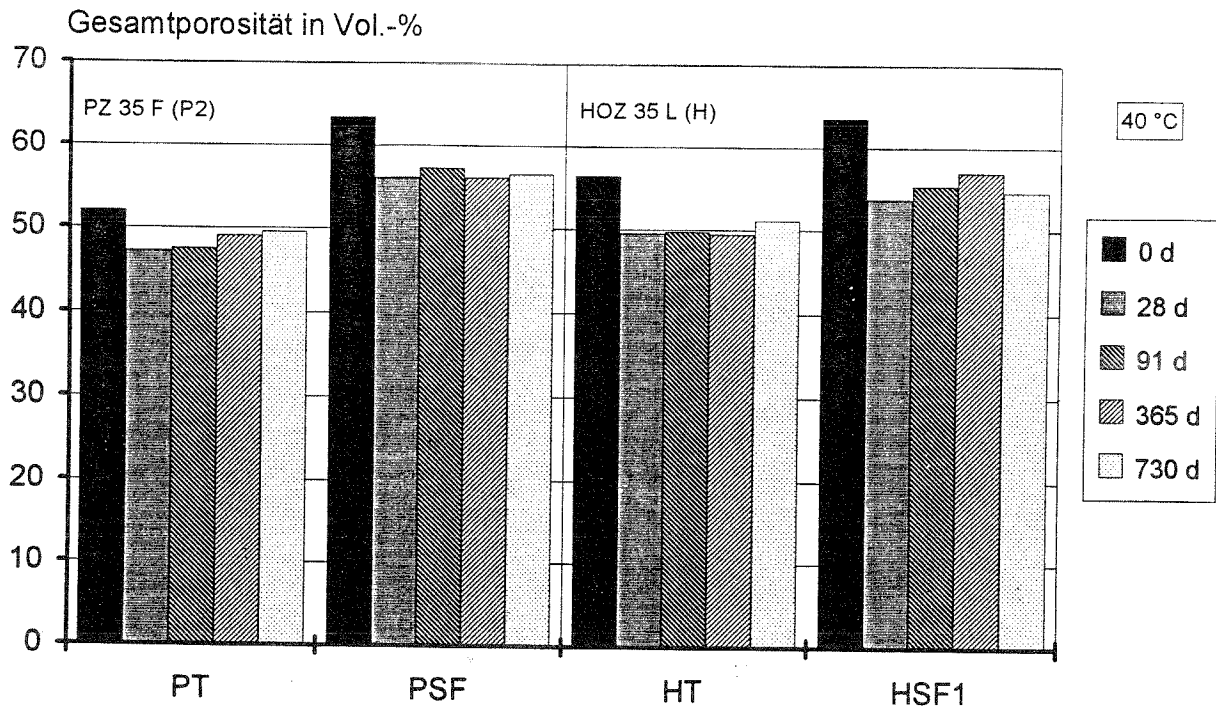
Auffallend ist, daß die Gesamtporosität der Mischungen (PT) und (PSF) nach 28 d wieder leicht ansteigt. Diese Tendenz läßt sich auch bei den beiden Mischungen mit Hochofenzement und Steinkohlenflugasche (HT) bzw. Silicastaub (HSF1) feststellen (s. Bild 10.2). Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt signifikant und nicht auf Prüfstreuungen zurückzuführen ist. Ergebnisse von Schießl und Hårdtl in /S17/ bestätigen ebenfalls die leichte Zunahme der Gesamtporosität mit wachsendem Hydratationsalter von Mörteln mit bis zu 33 M.-% Steinkohlenflugasche. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die durch die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche und Silicastaub mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entstehenden Reaktionsprodukte kein größeres bzw. tendenziell ein etwas kleineres Volumen als die Ausgangsprodukte (Steinkohlenflugasche bzw. Silicastaub +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) einnehmen, was zu einer Zunahme des Gesamtporenvolumens führt. Ursache hierfür ist vermutlich die sich über den Hydratationsfortschritt verändernde Stöchiometrie der Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion der Zusatzstoffe.



Nr.	w/z	w/(z+s+f)	z M.-%	Zusatzstoff M.-%	
				SFA	SF
H	0,60	0,60	100	0	0
HT	0,80	0,48	60	40	0
HSF1	0,71	0,60	85	0	15
HSF2	0,45	0,34	75	0	25

**Bild 10.2:** Zeitliche Entwicklung der Gesamtporosität von Zementsteinproben; Lagerung: 20 °C; Zement: HOZ 35 L (H)

Bild 10.3 zeigt den Einfluß der Lagerung bei einer Temperatur von 40 °C auf die zeitliche Entwicklung der Gesamtporosität von zusatzstoffhaltigen Zementsteinproben. Die Erhöhung der Lagerungstemperatur von 20 auf 40 °C führt lediglich zu einer Veränderung der Gesamtporositäten über einen erhöhten Hydratationsfortschritt. Auch bei einer Temperatur von 40 °C ist in den Mischungen (PT) und (HT) eine leichte Zunahme der Gesamtporosität mit zunehmendem Alter der Proben festzustellen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß eine Temperaturerhöhung von 20 auf 40 °C zwar einen beschleunigenden Effekt auf den Hydratationsfortschritt ausübt, die Porenstruktur des Zementsteins dadurch aber nicht entscheidend verändert wird.



Nr.	w/z	w/(z+s+f)	z M.-%	Zusatzstoff M.-%	
				SFA	SF
-	-	-	-	-	-
PT	1,05	0,42	40	60	0
PSF	0,80	0,60	75	0	25
HT	0,80	0,48	60	40	0
HSF1	0,71	0,60	60	0	15

Bild 10.3: Zeitliche Entwicklung der Gesamtporosität von Zementsteinproben; Lagerung: 40 °C

Die Gesamtporositäten aller Mischungen können den Tabellen A4 und A5 entnommen werden.

Die Gesamtporosität kann als alleiniger Maßstab für die Dauerhaftigkeit von Beton nicht herangezogen werden. Sie gibt keine Auskunft über die Verteilung der Porenradien im Zementstein. Da aber die Transportgeschwindigkeit von schädigenden Ionen im Zementstein von der Verteilung der Porenradien abhängig ist, wurden im Rahmen dieses Forschungsprogramms auch die Porengrößenverteilungen an Zementsteinproben ermittelt.

In den Bildern 10.4 und 10.5 ist exemplarisch der Verlauf der differentiellen Porengrößenverteilung der Zementsteinproben (P2), (PT), (PSF) und (PTSF) im Alter von 28 und 365 d dargestellt. Bei der Beurteilung der mit Quecksilberdruckporosimetrie gewonnenen Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß nicht die tatsächlich in der Probe vorliegende Porengrößenverteilung erfaßt wird, sondern im Prinzip nur eine Verteilung der Poreneingangs-

radien. Folgt auf eine Pore mit einem geringen Porenradius eine Pore mit einem größeren Radius, so wird das Quecksilber entsprechend dem engeren Porenkanal erst unter sehr hohem Druck in die größere Pore eindringen. Das Volumen der großen Pore wird aber dem Porenradius der viel kleineren Poreneingangsöffnung zugeordnet. Das hat zur Folge, daß ein zu hoher Anteil feiner und ein zu geringer Anteil grober Poren gemessen wird. Auch wenn keine realistische Porengrößenverteilung mit diesem Verfahren angegeben werden kann, so ist es für den Vergleich verschiedener Porengrößenverteilungen sehr gut geeignet.

Nach einer Hydratationsdauer von 28 d tritt in der flugaschefreien Mischung (P2) im Bereich zwischen 0,1 und 1  $\mu\text{m}$  der erste Peak auf (s. Bild 10.4a). Aufgrund des Hineinwachsens von CSH-Phasen in noch vorhandene Porenräume im weiteren Verlauf der Hydratation kommt es zu einer Verdichtung der Porenstruktur. Dies ist daraus ersichtlich, daß der Peak zwischen 0,1 und 1  $\mu\text{m}$  nach 365 d verschwunden ist und der Porenanteil im Bereich des zweiten Peaks (bei einem Porenradius von rd. 0,075  $\mu\text{m}$ ) leicht zugenommen hat (s. Bild 10.4b). Die Porenanteile, die kleiner als rd. 0,075  $\mu\text{m}$  sind verändern sich über den dargestellten Hydratationszeitraum nur unwesentlich, d. h. in diesem Bereich findet keine Verfeinerung der Porenstruktur mehr statt.

Ein direkter Vergleich Porengrößenverteilungen von flugaschefreier (P2) und flugaschehaltiger (PT) Mischung ist schwierig, da die Zusammensetzung beider Mischungen sehr unterschiedlich ist. Aufgrund des geringeren Wasserbindemittelwertes und des deutlich niedrigeren Zementgehaltes der Mischung (PT) verändert sich entsprechend auch die Porenstruktur des Zementsteins. Es kommt zur Überlagerung verschiedener Effekte. Da der Zementgehalt nur noch bei 40 M.-% liegt, können nicht so viele Reaktionsprodukte aus der Zementhydratation gebildet werden wie in der Mischung (P2). Gleichzeitig steht den Reaktionsprodukten weniger Raum zur Verfügung, in den sie hineinwachsen können (geringere Ausgangsporosität s.o.). Inwieweit die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche bereits zu einer Porenstrukturverdichtung führt, läßt sich anhand der gewählten Mischung nach 28 d nicht abschätzen. Wie die Ergebnisse im nächsten Abschnitt zeigen werden, ist im Alter von 28 d bereits ein deutlicher Verbrauch von  $\text{Ca(OH)}_2$  durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche zu verzeichnen.

Während nach 28 d in der Mischung (PT) im Bereich zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  ein erster leichter Peak auftritt, liegt das zweite Maximum bereits im Bereich deutlich feinerer Poren zwischen 0,1 und 0,01  $\mu\text{m}$ .

Der zweite Peak hat sich im nach einer Hydratationsdauer von 365 d deutlich in den Feinstbereich zwischen 0,01 und 0,1  $\mu\text{m}$  verschoben. Auch tritt kein Minimum innerhalb dieses

Porenradienbereiches mehr auf. Da eine weitere Verdichtung der Porenstruktur durch die Zementhydratation in diesem Bereich auszuschließen ist (s. o.), ist die Erhöhung der Anteile im Feinstbereich i. w. auf die Bildung von Reaktionsprodukten aus der puzzolanischen Reaktion zurückzuführen.

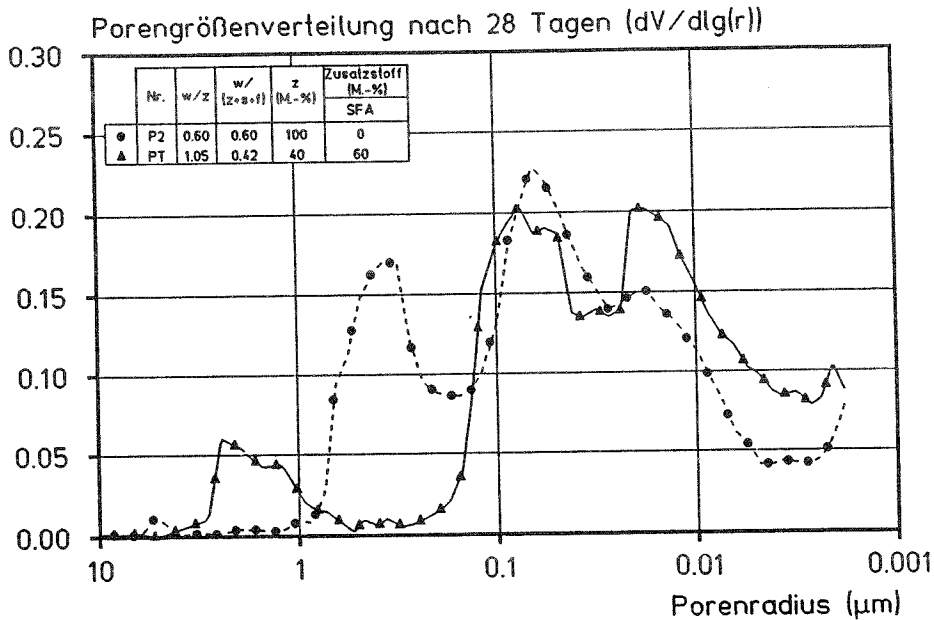


Bild 10.4a: Differentielle Porengrößenverteilung der Zementsteinproben (P2) und (PT) im Alter von 28 d; Lagerung: 20 °C; Zement PZ 35 F (P2)

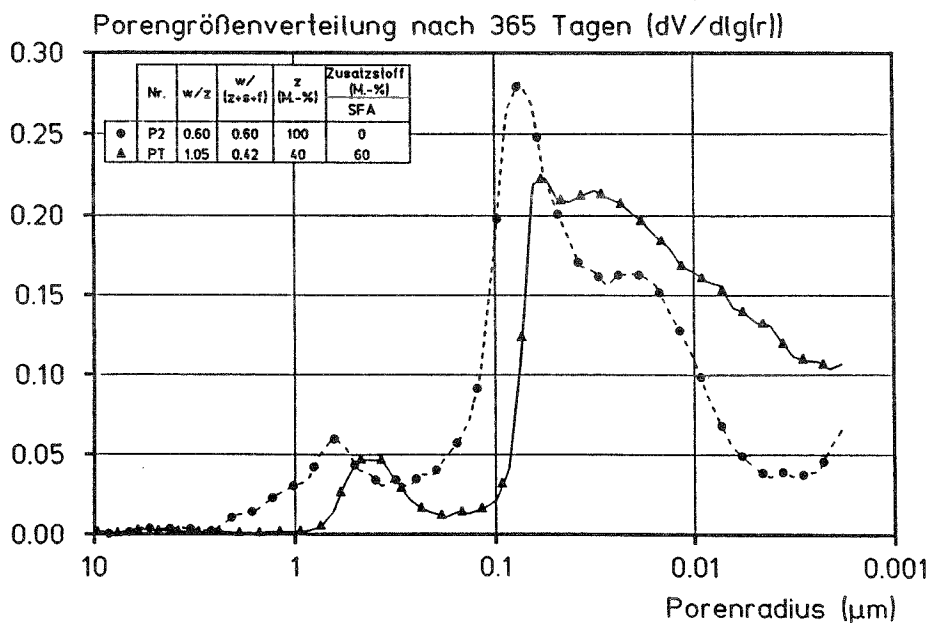
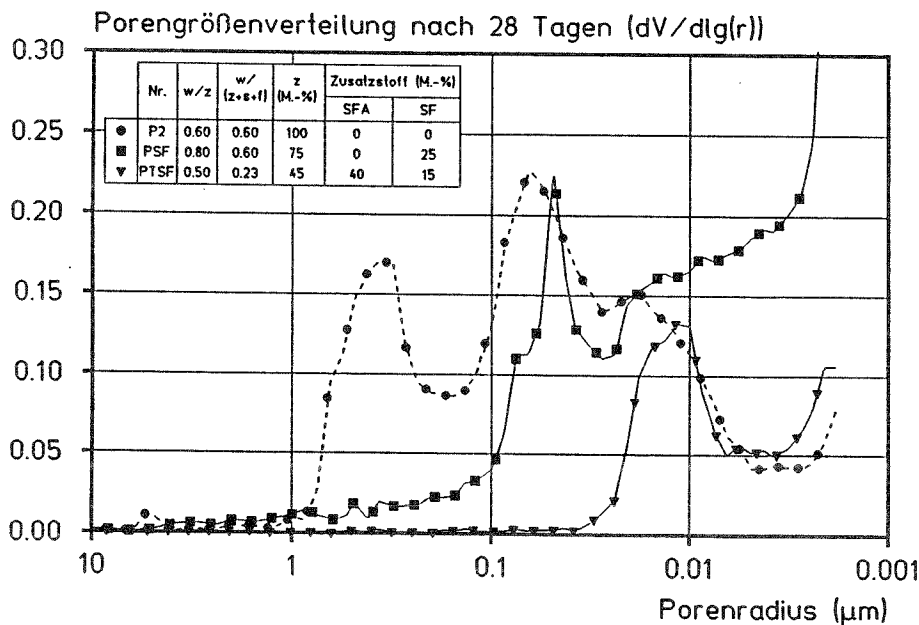


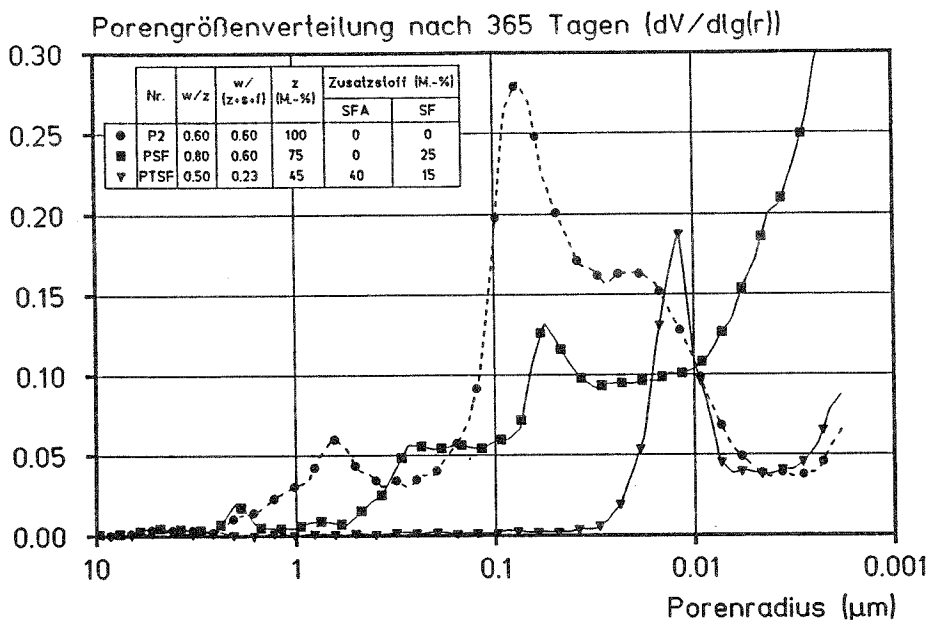
Bild 10.4b: Differentielle Porengrößenverteilung der Zementsteinproben (P2) und (PT) im Alter von 365 d; Lagerung: 20 °C; Zement PZ 35 F (P2)

Bei Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Porengrößenverteilung in den Mischungen (PSF) und (PTSF) fällt zunächst auf, daß sich die Lage der Peaks im Bereich zwischen 0,1 und 0,01 µm zwischen 28 und 365 d kaum verändert. Allerdings verringert sich in der Mischung (PSF) der im Alter von 28 d hohe Porenanteil in diesem Porenradienbereich nach 365 d deutlich zu Gunsten einer Erhöhung der Porenanteile im Bereich zwischen 0,01 und 0,001 µm. Aufgrund des relativ hohen Wasserbindemittelwertes ( $w/(z+s) = 0,60$ ) steht den Reaktionsprodukten aus der puzzolanischen Reaktion des Silicastaubes auch über einen längeren Hydratationszeitraum genügend Raum zur Verfügung, in den sie hineinwachsen können. Dieser notwendige Raum steht in Mischungen mit geringen Wasserbindemittelwerten für die puzzolanische Reaktion nicht mehr zur Verfügung, so daß sich die Porenanteile in der Mischung (PTSF) im Bereich zwischen 0,1 und 0,001 zwischen 28 und 365 d kaum noch verändern. Das Porengefüge der Mischung (PTSF) ist bereits nach 28 d so dicht, daß eine Verringerung der Porositäten im weiteren Verlauf der Hydratation nicht mehr möglich ist.



**Bild 10.5a:** Differentielle Porengrößenverteilung der Zementsteinproben (P2), (PSF) und (PTSF) im Alter von 28 d; Lagerung: 20 °C; Zement PZ 35 F





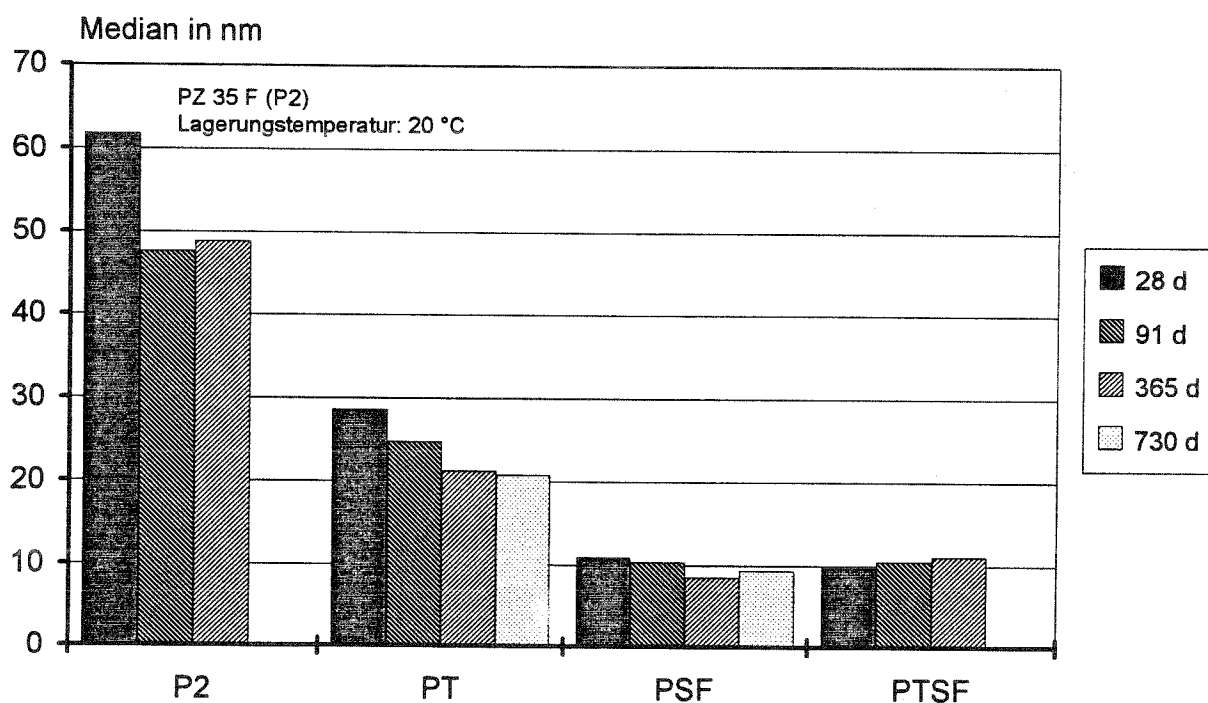
**Bild 10.5b:** Differentielle Porengrößenverteilung der Zementsteinproben (P2), (PSF) und (PTSF) im Alter von 365 d; Lagerung: 20 °C; Zement PZ 35 F

Um die Porengrößenverteilungen der weiteren Mischungen übersichtlich miteinander vergleichen zu können, wird nunfolgend auf den Medianwert der Porengrößenverteilung als Kenngröße zurückgegriffen. Der Medianwert einer Porengrößenverteilung ist der Porenradius, der einem Quecksilberintrusionsvolumen von 50 % der gesamten Hg-Porosität zugeordnet werden kann. Bild 10.6 zeigt die zeitliche Entwicklung des Medians der Porengrößenverteilung für die Mischungen mit dem PZ 35 F. Zwischen 28 und 91 d verringert sich der Median der Referenzmischung (P2) dem Hydratationsgrad entsprechend noch deutlich, während zwischen 91 und 365 d keine weitere Abnahme des Medians mehr zu erkennen ist. Eine Verdichtung der Porenstruktur wird mit fortschreitendem Reaktionsalter immer schwieriger, da die Zementhydratation mehr und mehr zu einem diffusionsgesteuerten Prozeß wird. Die Reaktionspartner müssen durch die bereits sehr dichte Schicht aus Reaktionsprodukten um das Zementkorn zum unhydratisierten Kern vordringen.

Aufgrund der unterschiedlichen Mischungszusammensetzung zwischen (P2) und (PT) ist der Median in der Mischung (PT) bereits im Alter von 28 d deutlich geringer. Zwischen 91 und 365 d findet eine weitere Verdichtung der Porenstruktur durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche statt, erkennbar an der Abnahme des Medians. Eine weitere Verdichtung der Porenstruktur nach 730 d ist nicht erkennbar, da die puzzolanische Reaktion aufgrund des bereits sehr dichten Porengefüges sehr stark verlangsamt wird.

Bei gleichem Wasserbindemittelwert und etwa gleicher Ausgangsporosität führt der Austausch von Zement durch 25 M.% Silicastaub (Mischung PSF) zu einer Verringerung des Medians um den Faktor 5. Bereits nach 28 d liegt der Median an der Grenze zum Gelporenbereich (nach /R10/ bei 10 nm). Die puzzolanische Reaktion des Silicastaubes ist aufgrund der hohen Feinheit und des hohen Glasgehaltes zu diesem Zeitpunkt bereits sehr weit fortgeschritten. Eine weitere Verdichtung der Porenstruktur ist kaum noch möglich (s. Bild 10.6).

Die Medianwerte der Mischungen (PSF) und (PTSF) unterscheiden sich zu jedem Hydrationszeitpunkt nur noch geringfügig. Neben der schnellen puzzolanischen Reaktion des Silicastaubes ist sicherlich auch die deutlich geringere Ausgangsporosität dieser Mischung bedingt durch die Mischungszusammensetzung (Wasserbindemittelwert) Ursache für die ausgeprägte Gefügeverdichtung.

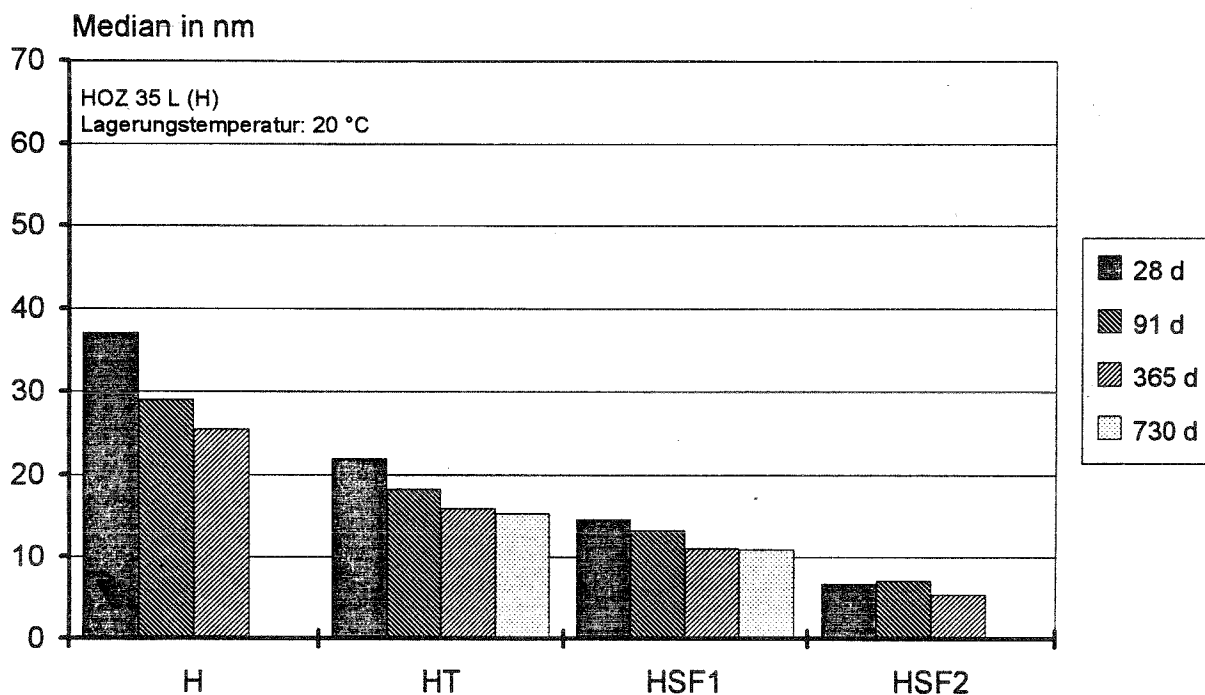


Nr.	w/z	w/(z+s+f)	z M.-%	Zusatzstoff M.-%	
				SFA	SF
P2	0,60	0,60	100	0	0
PT	1,05	0,42	40	60	0
PSF	0,80	0,60	75	0	25
PTSF	0,50	0,23	45	40	15

**Bild 10.6:** Zeitliche Entwicklung des Medians der Porengrößenverteilung von Zementsteinproben; Lagerung: 20 °C; Zement: PZ 35 F (P2)

Wie in Abschnitt 5.5.3, Bild 5.23, bereits beschrieben wurde, hängt der Median der Porengrößenverteilung wesentlich von der Zementart ab. So verringert sich mit zunehmendem Hüttensandgehalt der Medianwert, d. h. das Porengefüge wird dichter. In Bild 10.7 ist der Medianwert der Porengrößenverteilungen von Zementsteinproben mit dem Hochofenzement 35 L dargestellt. Bei gleichem Wasserzementwert ist der Median der Mischung (H) bereits nach 28 d um rd. 40 % geringer als der Median der Mischung (P). Durch die relativ langsame Reaktion des Hüttensandes ist auch im Alter von 365 d noch eine deutliche Abnahme des Medians zu erkennen.

Eine Trennung der einzelnen zur Gefügeverdichtung beitragenden Parameter für die Mischung (HT) erweist sich als schwierig. Maßgebende Einflußgrößen sind, wie oben bereits erläutert, Unterschiede in der Mischungszusammensetzung und die, besonders in hohem Alter, gleichzeitig ablaufende Reaktion der Steinkohlenflugasche und des Hüttensandes. Das Porengefüge ist bereits im Alter von 365 d so dicht, daß eine weitere Verringerung des Medianwertes kaum noch möglich ist.



Nr.	w/z	w/(z+s+f)	z M.-%	Zusatzstoff M.-%	
				SFA	SF
H	0,60	0,60	100	0	0
HT	0,80	0,48	60	40	0
HSF1	0,71	0,60	85	0	15
HSF2	0,45	0,34	75	0	25

**Bild 10.7:** Zeitliche Entwicklung des Medians der Porengrößenverteilung; Lagerung: 20 °C; Zement: HOZ 35 L (H)

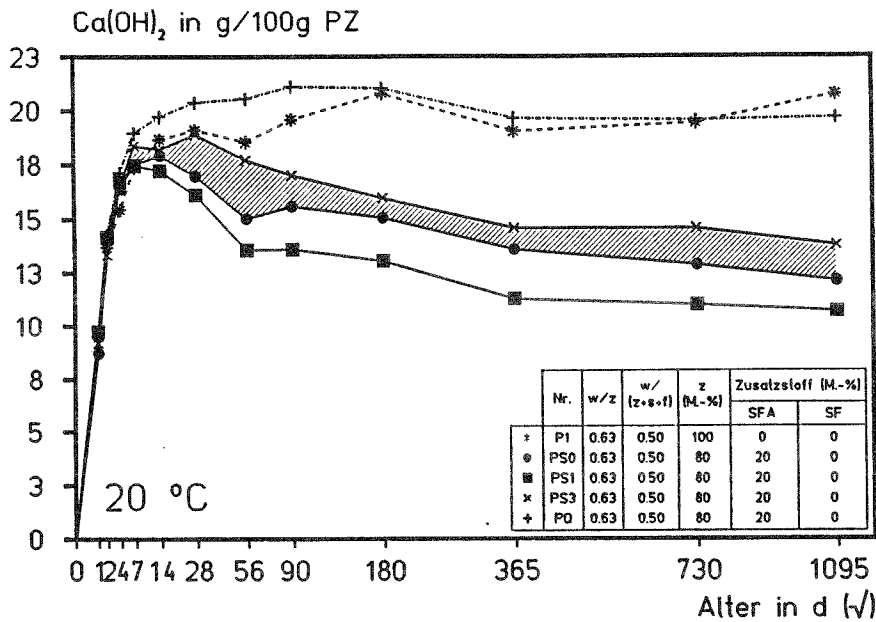
Bei etwa gleicher Ausgangsporositäten und Wasserbindemittelwerten der Mischungen (H) und (HSF1) kommt es durch den Einsatz von 15 M.-% Silicastaub zu einer Verringerung des Medians um rd. 60 %. Bei Verringerung des Wasserbindemittelwertes und Erhöhung des Silicastaubgehaltes auf 25 M.-% (HSF2) liegt der Median der Porengrößenverteilung bereits deutlich im Bereich der Gelporen. Bei der hier nicht dargestellten differentiellen Porengrößenverteilung dieser Mischung lag im Alter von 365 d rd. 70 Vol.-% der Poren unterhalb eines Porenradius von 10 nm.

Auf eine Darstellung der Ergebnisse des Medians bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C wird an dieser Stelle verzichtet. Die Medianwerte der Porengrößenverteilungen aller Mischungen und beider Lagerungstemperaturen können den Tabellen A6 und A7 entnommen werden.

Wie in diesem Abschnitt beschrieben wurde, führt die puzzolanische Reaktion zu einer Verdichtung der Porenstruktur. Ursache ist die Bildung von CSH-Phasen durch die Reaktion der amorphen Kieselsäure des Silicastaubes bzw. der Flugasche mit dem Calciumhydroxid, das bei der Zementhydratation abgespalten wird. In welchem Maße hohe Puzzolangehalte zu einem Abbau des Calciumhydroxids im Zementstein führen, soll im folgenden Abschnitt geklärt werden.

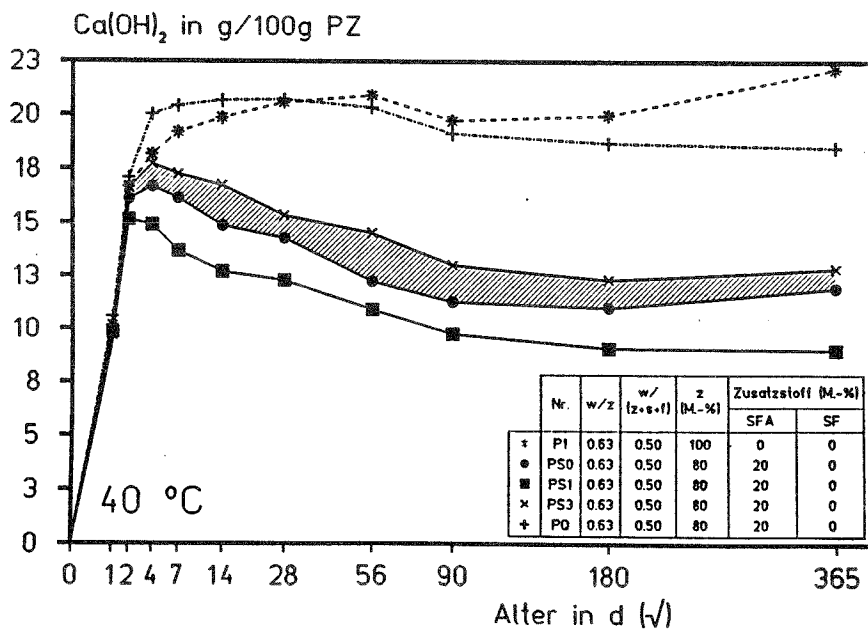
## **10.2 Verbrauch von Calciumhydroxid im Zementstein**

Parallel zu der Bildung von CSH-Phasen während der Zementhydratation wird Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) abgespalten, das während der puzzolanischen Reaktion von Silicastaub oder Flugasche teilweise wieder verbraucht wird. In den Bildern 10.8 und 10.9 ist die Calciumhydroxidentwicklung von Zementsteinen aus der ersten Versuchsstufe bei einer Lagerungstemperatur von 20 bzw. 40 °C dargestellt. Um den Verdünnungseffekt durch den Austausch von Zement gegen Steinkohlenflugasche auszuklammern und die spezifische Wirkung der Steinkohlenflugasche erkennbar zu machen, wurden die ( $\text{Ca(OH)}_2$ )-Gehalte bezogen auf 100g Portlandzement angegeben. Im Hinblick auf die Alkalitätsreserve in Zementstein mit Puzzolanen ist natürlich der auf den gesamten Feststoff bezogene Calciumhydroxidgehalt von Interesse. Auf diese Betrachtungsweise wird bei der Beschreibung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Entwicklung in Zementstein mit hohen Puzzolangehalten eingegangen.



**Bild 10.8:** Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) von Zementstein bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C

In der Mischung mit Quarzmehl (PQ) sind bei der 20 °C-Lagerung der Proben bis zu einem Alter von 180 d höhere Calciumhydroxidgehalte enthalten als in der Nullmischung (P1). Der Calciumhydroxidgehalt der Quarzmehlmischung, die bei 40 °C gelagert wurde (s. Bild 10.9), liegt lediglich bis zu einem Alter von 28 d über dem Wert der Nullmischung.



**Bild 10.9:** Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) von Zementstein bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C

Dieser Effekt ist auf die Wirkung von Feinststoffen als Reaktionskeime zurückzuführen, wodurch die Zementhydratation beschleunigt wird (s. Abschn. 5.3.2). Auch in den Mischungen mit Steinkohlenflugasche sind anfänglich höhere Calciumhydroxidgehalte enthalten als in der Referenzmischung. Nach einigen Tagen ergeben sich in den flugaschehaltigen geringere Calciumhydroxidgehalte als in der Mischung mit Quarzmehl. Aufgrund der puzzolanischen Reaktion der Flugaschen kommt es im weiteren Verlauf der Hydratation zu einer deutlichen Absenkung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte. Bei 20 °C Lagerungstemperatur beginnt die puzzolanische Reaktion nach etwa 4 bis 7 d. Das schraffierte Feld gibt dabei etwa den Bereich für Flugaschen üblicher Feinheiten an. Die Flugasche mit der größten Feinheit (S1) reagiert am schnellsten. Auch nach einer Hydratationsdauer von 3 a enthält der Zementstein mit dieser Flugasche im Vergleich zu den Flugaschen üblicher Feinheit deutlich geringere Mengen Calciumhydroxid. Die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion ist in den ersten Tagen von der Löslichkeit des Flugascheglasses abhängig. Eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht nur über eine Steigerung der Flugaschefeinheit möglich, sondern auch durch eine Erhöhung der Alkalität der Porenlösung, die wesentlich von der Art des verwendeten Zementes und der Zementzusammensetzung abhängig ist. Im weiteren Verlauf der Hydratation bilden sich Reaktionsprodukte auf der Flugascheoberfläche, wodurch die puzzolanische Reaktion mehr und mehr zu einem diffusionsgesteuerten Prozeß wird. Die Abbaugeschwindigkeit des Calciumhydroxids verlangsamt sich deutlich, da die Reaktionspartner erst durch die Hülle aus Reaktionsprodukten zur unreaktierten Flugascheoberfläche diffundieren müssen.

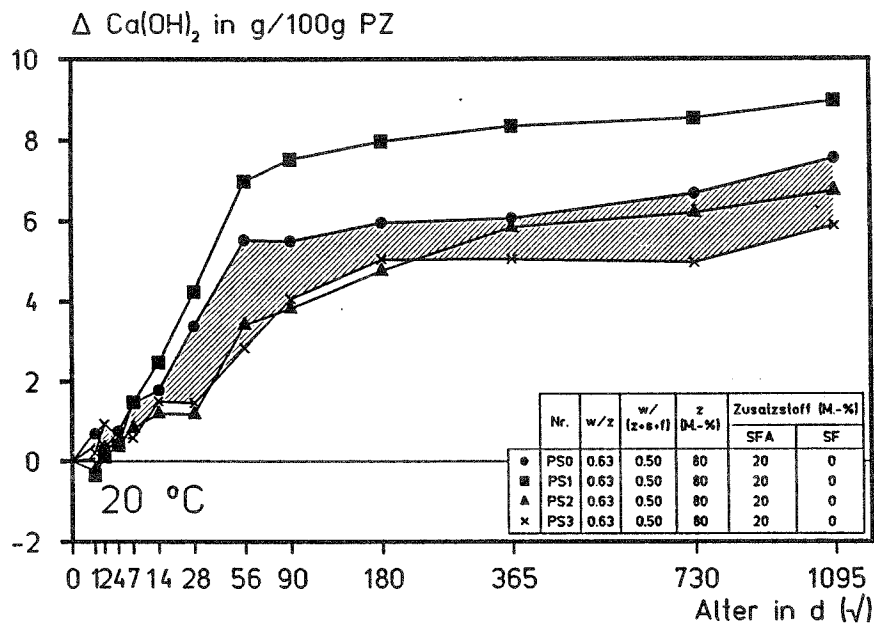
Aus Bild 10.9 wird die starke Abhängigkeit der puzzolanischen Reaktion von der Lagerungstemperatur ersichtlich. Bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C ist durch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bereits in der frühen Phase der Hydratation ein deutlicher Verbrauch von Calciumhydroxid meßbar. Der Einfluß der Flugaschefeinheit auf die puzzolanische Reaktion ist - im Gegensatz zu den Proben der 20 °C-Lagerung - bereits im Alter von 2 d sehr ausgeprägt.

Die Differenzen der Calciumhydroxidgehalte zwischen den einzelnen Flugaschen mit unterschiedlicher Feinheit verändern sich ab einem Alter von etwa 90 d (20 °C) bzw. 4 d (40 °C) nur noch unwesentlich.

Die Calciumhydroxidgehalte nach 365 d bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C und nach 3 a bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C sind etwa gleich. Damit scheinen sich die grundsätzlichen Hydratationsmechanismen bei einer Erhöhung der Lagerungstemperatur von 20 auf 40 °C nicht zu verändern, wodurch eine Abschätzung des Calciumhydroxid-

verbrauches durch die puzzolanische Reaktion auf einen späteren Hydratationszeitpunkt möglich ist.

Unter der Annahme, daß Flugaschen die Zementhydratation in der Anfangsphase in gleicher Weise beschleunigen wie das inerte Quarzmehl, ergibt sich die gebundene  $\text{Ca(OH)}_2$ -Menge aus der Differenz der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte von Zementstein mit Quarzmehl und von Zementstein mit Steinkohlenflugasche. In den Bildern 10.10 und 10.11 sind die gebundenen Mengen Calciumhydroxid für die Zementsteinproben der 20 und der 40 °C-Lagerung dargestellt.



**Bild 10.10:** Während der puzzolanischen Reaktion gebundene  $\text{Ca(OH)}_2$ -Menge bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C.

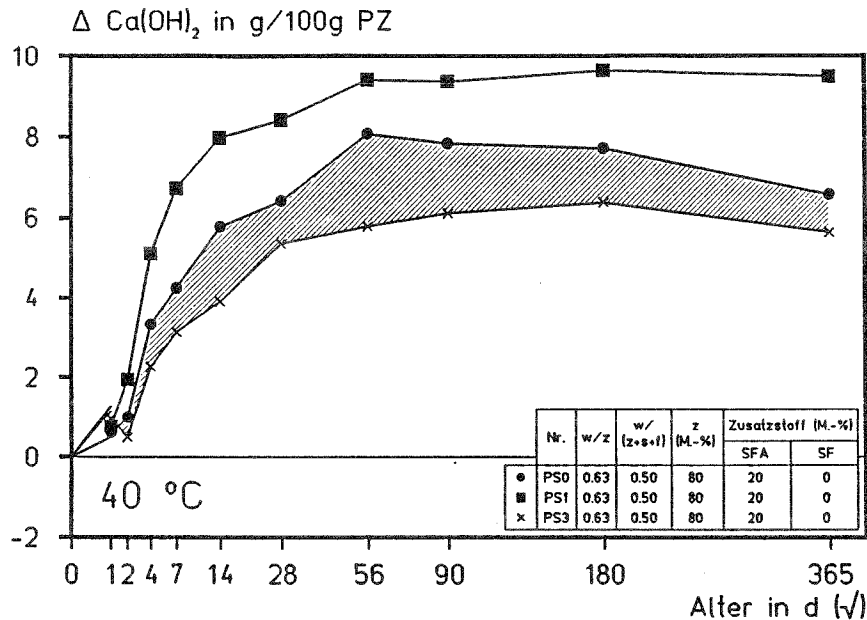


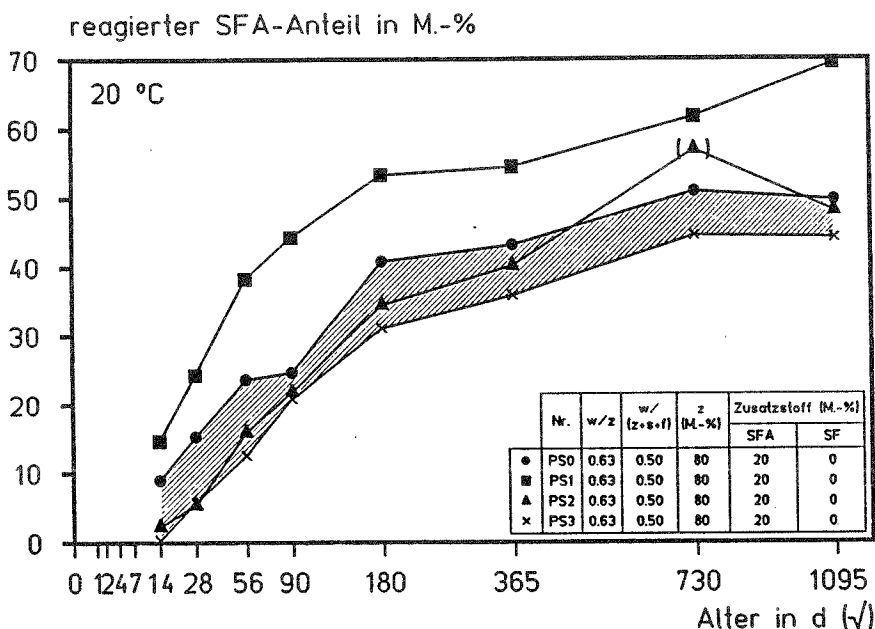
Bild 10.11: Während der puzzolanischen Reaktion gebundene  $\text{Ca(OH)}_2$ -Menge bei einer Lagerungstemperatur von  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

Der Einfluß der Lagerungstemperatur wird auch bei dieser Darstellung noch einmal deutlich. Bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  ist die puzzolanische Reaktion langsam und beginnt relativ spät. Durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der feineren Flugaschen vergrößern sich die Unterschiede zwischen den einzelnen Flugaschen bis zu einem Alter von etwa 56 d. Anschließend verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit für alle Flugaschen deutlich. Die Diffusionskontrolle der puzzolanischen Reaktion ist nun bestimmend. Bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt der Verbrauch von Calciumhydroxid deutlich früher. Bereits im Alter von 2 d, d. h. nach 1 d Lagerung bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  ist für die extrem feine Flugasche S1 ( $< 5\text{ }\mu\text{m}$ ) ein signifikanter Kalkverbrauch festzustellen, bei den beiden anderen Flugaschen beginnt der Verbrauch von Calciumhydroxid etwa 1 d später. Bereits nach etwa 2 bis 4 Wochen kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Es wird noch einmal deutlich, daß die Werte des gebundenen Calciumhydroxids der Zementsteine unabhängig von der Flugaschefeinheit nach 365 d ( $40\text{ }^\circ\text{C}$ ) etwa gleich sind mit den Werten der Zementsteine aus der  $20\text{ }^\circ\text{C}$ -Lagerung nach 3 a.

Aus den bisherigen Ergebnissen wird deutlich, daß sich die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion mit zunehmender Hydratationsdauer deutlich verringert. Dies wird auch durch die zeitlichen Verläufe des reagierten Flugaschegehaltes deutlich (s. Bild 10.12). Der durch selektives Lösen des Zementsteins in Salicylsäure ermittelte Reaktionsgrad der Flugasche wächst zunächst für Flugaschen üblicher Feinheit schnell bis zu einem Alter von etwa



180 d auf Werte zwischen rd. 30 und 40 M.-% an. Danach verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich. Nach 3 a liegt der Reaktionsgrad der Flugasche (S0) bei etwa 50M.-%, während die Feinfraktion aus dieser Flugasche (S1) nach 3 a zu etwa 70 M.-% reagiert hat. Aus diesem Bild wird deutlich, daß nach einer Reaktionsdauer von über 3 a noch große Mengen der Flugasche nicht reagiert haben.

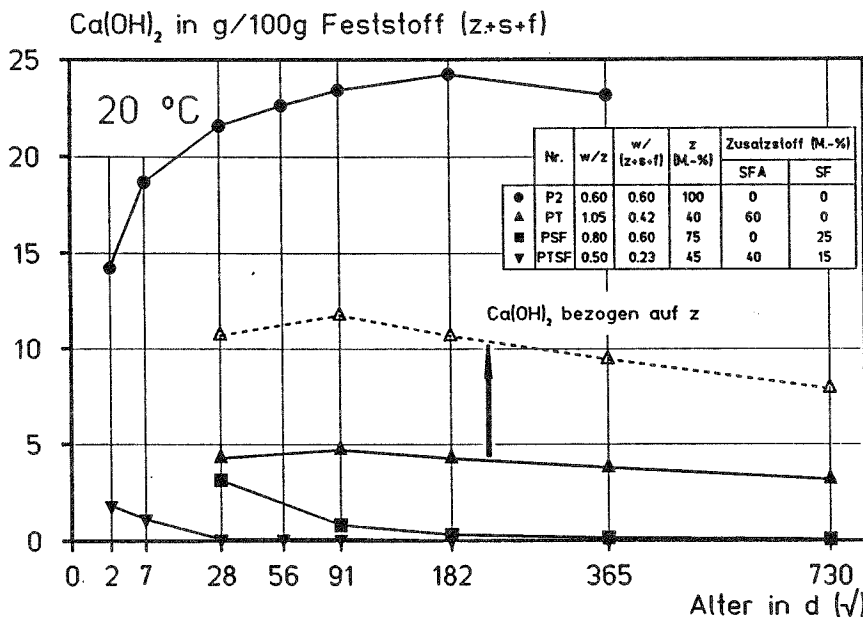


**Bild 10.12:** Durch selektives Lösen nach dem Salicylsäureverfahren bestimmter zeitlicher Verlauf der Flugaschereaktion von Zementstein

Der Einfluß von hohen Puzzolangehalten auf den Verbrauch von Calciumhydroxid bis zu einer Hydratationsdauer von 730 d wird aus den Bildern 10.13 bis 10.15 deutlich. Im Hinblick auf Betrachtungen zur Alkalitätsreserve wurde der Calciumhydroxidgehalt der Zementsteinproben auf den gesamten Feststoff, d.h auf (z+s+f) bezogen.

Die Nullmischung (P2) zeigt denn für Portlandzemente üblichen Anstieg auf Werte über 20 M.-% nach 28 d. Der absolute Calciumhydroxidgehalt in der Mischung mit 60 M.-% Steinkohlenflugasche (PT) liegt bei etwa 5 M.-% bezogen auf (z+f). Ein wesentlicher Grund für die geringen Calciumhydroxidgehalte dieser Mischung ist der bei Bezug der Werte auf den Feststoffgehalt (z+f) nicht berücksichtigte Verdünnungseffekt durch den Austausch von Zement gegen Flugasche. Durch die deutliche Verringerung des Zementgehaltes steht der Flugasche weniger Calciumhydroxid als Reaktionspartner zur Verfügung. Bei Bezug der Werte auf den Zementgehalt, wie für die Mischung (PT) in Bild 10.13 exemplarisch dargestellt, wird ersichtlich, daß nach 91 d bereits deutliche Mengen  $\text{Ca(OH)}_2$  durch die puzzo-

lanische Reaktion der Flugasche verbraucht worden sind. Unter der Annahme, daß 1 g Flugasche rd. 0,65 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bindet /M5/, liegt der Reaktionsgrad der Flugasche zu diesem Zeitpunkt bei rd. 12 %, d. h., ein großer Teil der Flugasche hat zu diesem Zeitpunkt noch nicht reagiert. Wie man dem Bild 10.13 weiterhin entnehmen kann, verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Alter der Proben deutlich, d. h. die Kalkbindung und damit der Abbau des Alkalitätspuffers verlangsamt sich. Durch die Bildung von Hydratationsprodukten auf der Flugascheoberfläche wird die Porenstruktur verdichtet. Der Ionenaustausch zwischen Flugasche und Porenlösung erfolgt nun über langsam verlaufende Diffusionsprozesse durch die Hülle aus Hydratationsprodukten.

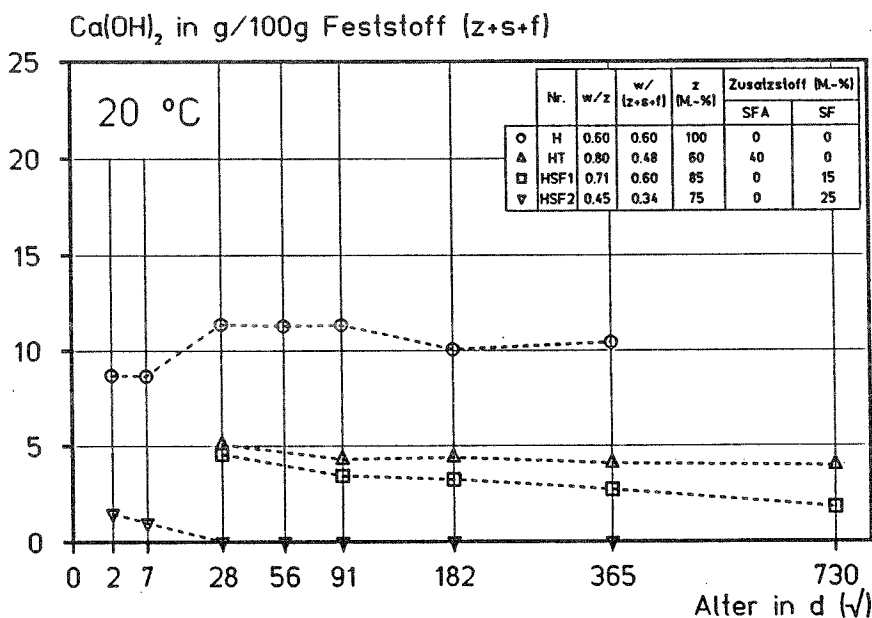


**Bild 10.13:** Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) von Zementstein mit hohen Puzzolangehalten; PZ 35 F; Lagerung: 20 °C

Da Silicastaub aufgrund seiner höheren Feinheit und des höheren Glasgehaltes reaktiver ist als Steinkohlenflugasche, muß auch die Reaktion mit Calciumhydroxid schneller ablaufen. Durch den Austausch von Zement gegen 25 M.-% Silicastaub (PSF) bzw. gegen eine Kombination aus 15 M.-% Silicastaub und 40 M.-% Flugasche (PTSF) ist das gesamte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bereits nach rd. 365 bzw. 28 d verbraucht. Wie in Abschnitt 5.4.3 bereits beschrieben, führt der Einsatz von rd. 20 M.-% Silicastaub bezogen auf (z+s) bei einem w/(z+s)-Wert von 0,60 bereits zu einem vollständigen Abbau des Calciumhydroxiddepots /S9/. Nach Zhang /Z1/ reichen in Zementsteinen mit geringen w/(z+s)-Werten zwischen 0,20 und 0,40 bereits 16 M.-% Silicastaub bezogen auf (z+s) aus, um das gesamte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aufzubrengen. Eine wesentliche Ursache für den geringeren Silicastaubgehalt, der zum vollständigen Abbau des

Ca(OH)<sub>2</sub> führt, ist die in Zementstein mit sehr niedrigen w/z-Werten geringere absolute Menge an abgespaltenem Calciumhydroxid. Unabhängig vom w/(z+s)-Wert (0,20 - 0,40) beträgt die Zeitspanne bis zum vollständigen Abbau des Ca(OH)<sub>2</sub> bei den Untersuchungen von Zhang /Z1/ rd. 550 d, während in der Mischung (PTSF) in Bild 10.13 bereits nach 28 d kein Calciumhydroxid mehr gefunden werden kann. Dies deutet darauf hin, daß durch die Flugasche in dieser Mischung die Reaktionskinetik stark beeinflusst wird.

Bild 10.14 zeigt die zeitliche Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes von Mischungen mit HOZ 35 L und hohen Puzzolangehalten. Die Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalte liegen in der Nullmischung (H) entsprechend dem Hüttensandgehalt (50 M.-%) um etwa 50 % niedriger als in der Referenzmischung (P2) mit dem PZ 35 F, d. h. in Hochofenzementen steht für die puzzolanische Reaktion der Zusatzstoffe grundsätzlich weniger Calciumhydroxid zur Verfügung. So liegen in einer Mischung mit Hochofenzement und 40 M.-% Flugasche (HT) die absoluten Calciumhydroxidgehalte etwa so hoch wie in der Mischung (PT). Die Geschwindigkeit der Kalkbindung in dieser Mischung ist im Vergleich zu der Mischung (PT) geringer, da - bedingt durch den Hochofenzement - bereits eine deutliche Verdichtung der Porenstruktur im Zementstein eintritt.

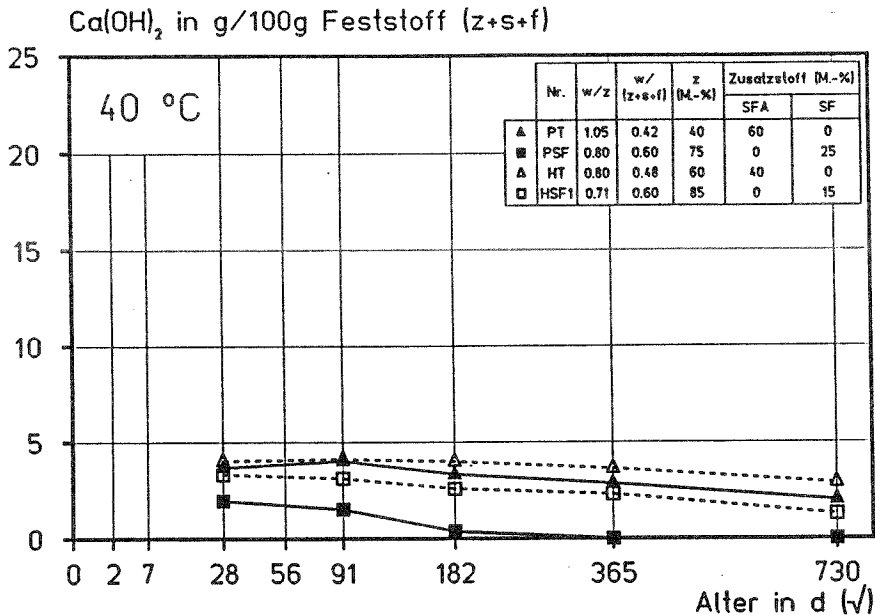


**Bild 10.14:** Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes (Ca(OH)<sub>2</sub>) von Zementstein mit hohen Puzzolangehalten; HOZ 35 L; Lagerung: 20 °C

Ein Silicastaubgehalt von 15 M.-% in Kombination mit Hochofenzement reicht bei dem relativ hohen Wasserbindemittlwert von 0,60 über den hier dargestellten Prüfzeitraum nicht aus, um das ganze  $\text{Ca(OH)}_2$  zu binden. Bei einer Erhöhung des Silicastaubgehaltes auf 25 M.-% und Verringerung des  $w/(z+s)$ -Wertes auf 0,34 dagegen konnte bereits im Alter von 28 d kein Calciumhydroxid mehr nachgewiesen werden.

Wie man aus den bisherigen Ausführungen erkennen konnte, kommt es durch die Diffusionskontrolle der puzzolanischen Reaktion zu einer deutlichen Verlangsamung der Kalkbindung mit zunehmendem Alter. Durch eine Erhöhung der Lagerungstemperatur von 20 auf 40 °C werden, was die Kalkbindung betrifft, keine grundsätzlichen Änderungen im Reaktionsablauf vorgenommen (s. Bilder 10.10 und 10.11), so daß durch die erhöhte Lagerungstemperatur eine Abschätzung der Kalkbindung für spätere Zeitpunkte vorgenommen werden kann. Bild 10.15 verdeutlicht den Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Calciumhydroxidentwicklung in puzzolanhaltigen Zementsteinen. Nach der auf Basis der Berechnungen von Arrhenius im "CEB-Guide to Durable Concrete Structure" /C5/ angegebenen Gleichung für den Reifegrad von Beton in Abhängigkeit von der Temperatur führt eine Erhöhung der Temperatur von 20 auf 40 °C zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2,5. Auf die Ergebnisse der Zementsteinuntersuchungen übertragen bedeutet dies, daß die im Alter von 2 a (= 730 d) bei 40 °C ermittelten Calciumhydroxidgehalte bei 20 °C nach etwa 5 a erreicht werden müßten. Ein Absicherung für diese Annahme ist durch die Ergebnisse der Bilder 10.10 und 10.11 gegeben (1 Jahr Lagerung bei 40 °C entspricht etwa 3 a bei 20 °C).

In den Mischungen mit Flugasche (PT) und (HT) sind auch bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C im Alter von 730 d ( $\approx$  5 a bei 20 °C) noch absolute  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte zwischen 2 und 3 M.-% zu finden. Das entspricht bei der Mischung (PT) noch etwa 55 %, bei der Mischung (HT) sogar über 70 % vom Calciumhydroxidgehalt nach 28 d. Auch in der Mischung mit Hochofenzement und 15 M.-% Silicastaub (HSF1) ist zu diesem Zeitpunkt noch Calciumhydroxid vorhanden (rd. 40 % vom Gehalt nach 28 d). In der Mischung mit Portlandzement und 25 M.-% Silicastaub wird erwartungsgemäß das gesamte  $\text{Ca(OH)}_2$  abgebaut.



**Bild 10.15:** Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes (Ca(OH)<sub>2</sub>) von Zementstein mit hohen Puzzolangehalten; Lagerung: 40 °C

Die Calciumhydroxidgehalte der Zementsteinproben beider Versuchsserien können den Tabellen A8 und A9 entnommen werden.

Inwieweit sich die Alkaliät der Porenlösung durch hohe Puzzolangehalte verändert und wie sich dabei der vollständige Abbau des Calciumhydroxids auswirkt, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 10.3 Zusammensetzung der Porenlösung

Für eine Beurteilung und einen Vergleich der Ionenkonzentrationen von aus Zementstein ausgepreßten Porenlösungen ist - genaugenommen - die Berücksichtigung der freien Wassermenge im Zementstein notwendig. Bei konstantem Gehalt an löslichen Alkalien im Zement nimmt die Ionenkonzentration in der Lösung mit abnehmendem Wasserbindemittelwert, d. h. mit einer geringeren Menge an Porenwasser als Lösungsflüssigkeit, zu. Gleiches gilt für zunehmende Hydratationsdauer, mit der vermehrt Wasser chemisch eingebunden wird. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens interessieren nur die absoluten Ionenkonzentrationen in der Porenlösung, da diese maßgeblich für den alkalischen Schutz der Bewehrung sind. Bei Vergleich zweier Mischungen untereinander bleibt daher die unterschiedliche

Wasserbindung der einzelnen Mischungen aus Vereinfachungsgründen unberücksichtigt. Die Ergebnisse der Porenwasseranalysen sind in den Tabellen A10 und A11 zusammengestellt.

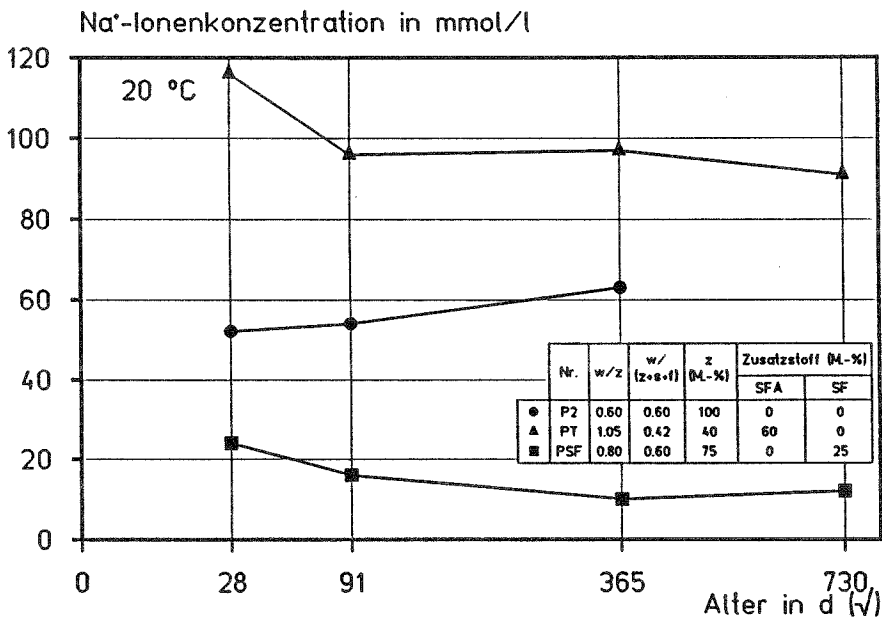
Während im frühen Stadium der Hydratation die Alkalität der Porenlösung i. w. von den Hydroxiden des Calciums und den löslichen Alkalien gebildet wird, ist sie ab einem Alter von 28 d praktisch nur noch von dem Gehalt an Natrium- und Kaliumhydroxid abhängig. Das Calciumhydroxid hat kaum noch einen Einfluß auf die Alkalität der Porenlösung, da die Löslichkeit des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Alkalihydroxidlösungen sehr gering ist ( $< 200 \text{ mg/l}$ ). Die Calciumionenkonzentrationen der untersuchten Porenlösungen fielen mit Werten zwischen rd. 1 und 5 mmol/l (s. Tabellen A10 und A11) nach 28 d im Vergleich zu den anderen Ionenkonzentrationen sehr gering aus. Das im Porenwasser ungelöst als Bodenkörper vorliegende  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dient als Alkalitätsreserve. Der pH-Wert der Porenlösung kann, solange Calciumhydroxid als Puffer vorhanden ist, nicht unter rd. 12,5 (= gesättigte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung) absinken.

In den Bildern 10.16 und 10.17 sind die  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionenkonzentrationen der Porenlösungen von Zementsteinen, die mit dem PZ 35 F (P2) hergestellt wurden, dargestellt. Die Mischung mit 60 M.-% Steinkohlenflugasche (PT) weist zu jedem Prüftermin eine um rd. 65 % höhere  $\text{Na}^+$ -Ionenkonzentration auf als die Referenzmischung (P2). Ein wesentlicher Grund dafür ist der geringere Wasserbindemittelwert der Mischung (PT). Multipliziert man die  $\text{Na}^+$ -Ionenkonzentrationen der Mischung (PT) mit dem Quotienten  $0,42/0,60$ , so können vereinfacht die Konzentrationen der beiden Mischungen (P2) und (PT) miteinander verglichen werden. Im Mittel über alle Prüftermine ergibt sich dann für die Mischung (PT) eine  $\text{Na}^+$ -Ionenkonzentration von rd. 70 mmol/l. Dieser Wert liegt über der Ionenkonzentration der vergleichbaren Nullmischung (P2). Vermutlich wird bei dem Lösungsprozeß der glasierten Flugaschebestandteile im alkalischen Milieu Natrium in die Porenlösung abgegeben. Dabei scheint der Anteil an Natrium, der durch die Flugasche (60 M.-%) eingetragen wird, höher zu liegen als der durch die gleiche Menge Zement geleistete Beitrag. Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen von Nixon et al. /N1/ bestätigt. In Zementsteinproben mit einem Portlandzement, der einen geringen Alkaligehalt aufweist, lieferte eine Flugasche mit ähnlichem  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{äquiv}}$ -Gehalt wie die hier untersuchte Flugasche ebenfalls einen Beitrag zur Alkaliionenkonzentration.

Bei der  $\text{K}^+$ -Ionenkonzentrationen verändern sich die Verhältnisse. Unter der o. g. Berücksichtigung der Unterschiede im absoluten Wassergehalt der Mischungen (P2) und (PT) ergibt sich für die Mischung (PT) im Mittel eine  $\text{K}^+$ -Ionenkonzentration von 140 mmol/l.

Wenn in der Nullmischung (P2) 60 M.-% des Zementes gegen die gleiche Menge eines Stoffes ausgetauscht würden, der keine  $K^+$ -Ionen in die Porenlösung einträgt, so würde die  $K^+$ -Ionenkonzentration bei gleichem Wassergehalt auf etwa 140 mmol/l absinken. Das heißt, aus der Flugasche werden keine  $K^+$ -Ionen in die Porenlösung abgegeben.

Die absolut gesehen geringsten Alkalikonzentrationen wurden in der Mischung (PSF) gefunden. Die im Alter von 28 d bereits sehr niedrigen Alkaligehalte ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) in der Porenlösung dieser Mischung zeigen, daß zu diesem Termin bereits in großem Maße Alkalien in Reaktionsprodukte der puzzolanischen Reaktion des Silicastaubes eingebunden worden sind. Tendenziell kommt es mit zunehmendem Alter noch zu einer weiteren Reduzierung der Ionenkonzentrationen.



**Bild 10.16:** Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementsteinen ohne und mit Puzzolanen; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: PZ 35 F (P2)

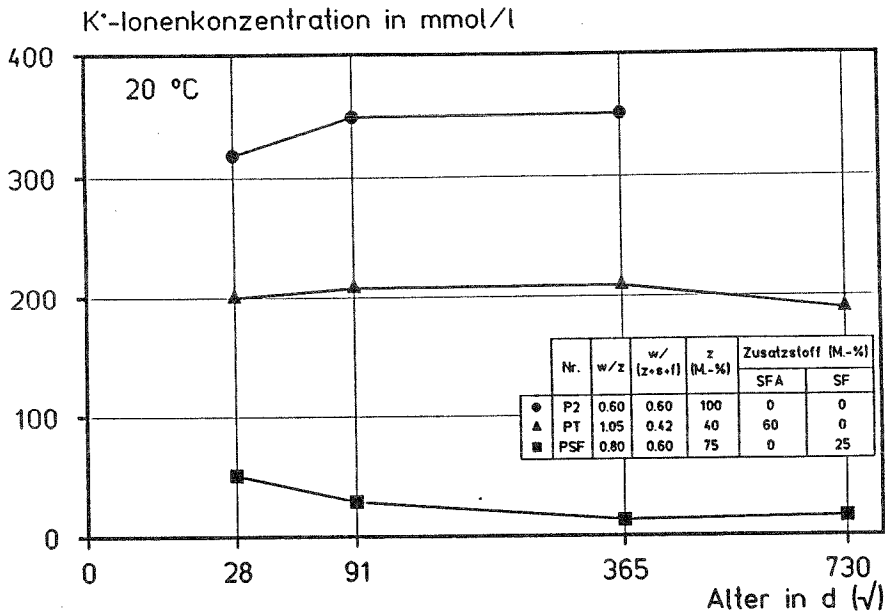


Bild 10.17: K<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementsteinen ohne und mit Puzzolanen; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: PZ 35 F (P2)

Aus der Mischung (PTSF) konnte im Alter von 28 d keine für die Analyse der Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen ausreichende Menge an Porenwasser mehr ausgepresst werden. Als Anhaltswert für die Alkalität der Porenlösung ist hier lediglich der pH-Wert aus der OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration bestimmt worden.

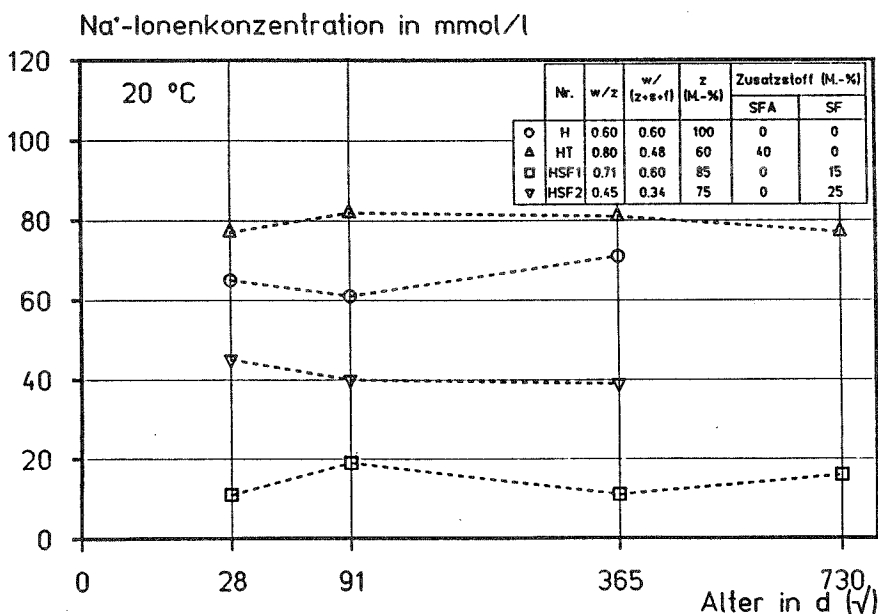
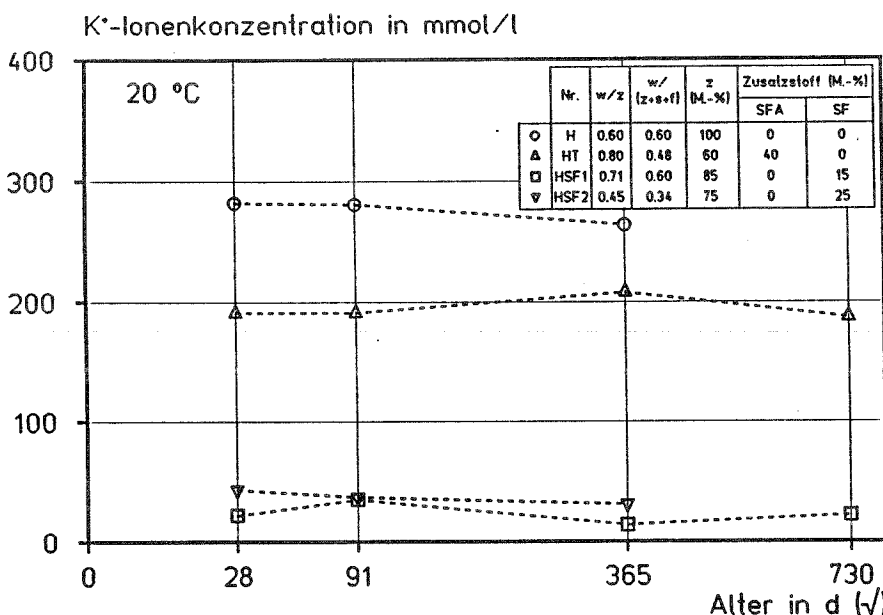


Bild 10.18: Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementsteinen ohne und mit Puzzolanen; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: HOZ 35 L (H)



In den Zementsteinen mit Hochofenzement trägt die Steinkohlenflugasche etwa die gleiche Menge Natrium zur Porenlösung bei wie die gleiche Menge Zement (s. Bild 10.18), d. h. bei Umrechnung der Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen der Mischung (HT) auf die Konzentrationen der Mischung (H) über das Verhältnis der freien Wassergehalte beider Mischungen ergeben sich etwa deckungsgleiche Kurvenverläufe. Kaliumionen gehen - ähnlich wie bei der Mischung mit Portlandzement (PT) - nur in geringem Maße aus der Flugasche in die Porenlösung (s. Bild 10.19).



**Bild 10.19:** K<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementsteinen ohne und mit Puzzolanen; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: HOZ 35 L (H)

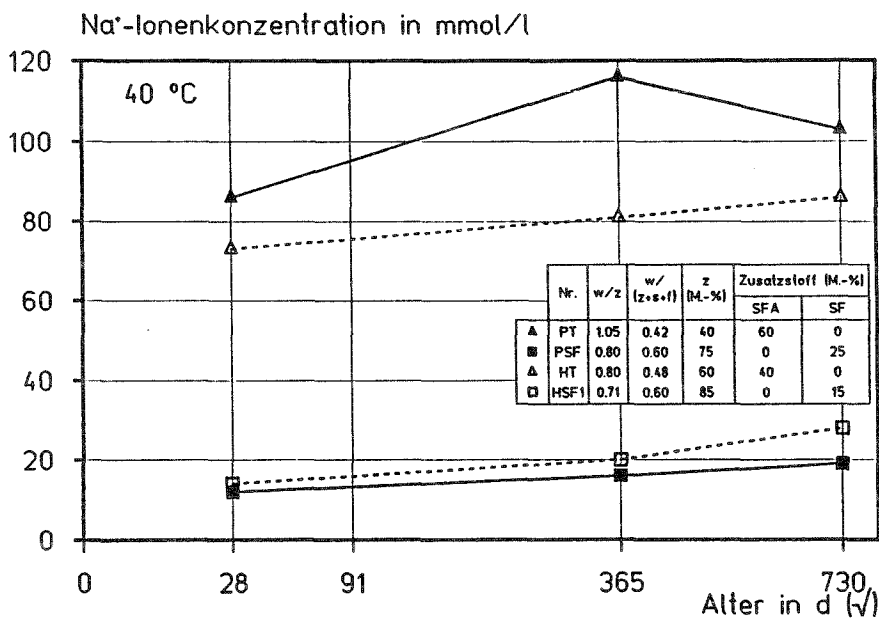
Interessant ist, daß die Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Mischung mit 15 M.-% Silicastaub (HSF1) zu jedem Zeitpunkt unterhalb der Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Mischung mit 25 M.-% (HSF2), während die K<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen beider Mischungen auf einem niedrigen Niveau etwa gleich sind. Eine Begründung hierfür läßt sich nicht angeben.

Bei gleichem Wasserbindemittelwert der Mischungen (H) und (HSF1) werden, ähnlich wie bei den Mischungen mit PZ 35 F und Silicastaub, große Mengen Alkalien aus der Porenlösung in Reaktionsprodukte eingebaut, so daß die in der Porenlösung verbleibenden Alkali-konzentrationen deutlich abfallen.

Eine Erhöhung der Lagerungstemperatur von 20 auf 40 °C führt zu keiner signifikanten Veränderung der Ionenkonzentrationen in den ausgepreßten Porenlösungen. In Bild 10.20 ist exemplarisch für zusatzstoffhaltige Mischungen die zeitliche Entwicklung der Na<sup>+</sup>-Ionen-

konzentrationen bei einer Lagerungstemperatur von 40 ° dargestellt. Die absoluten Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden Werte bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C. Das gleiche gilt auch für die hier nicht dargestellten K<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen. Tendenziell nehmen die Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen mit zunehmender Hydratationsdauer unabhängig von der Puzzolanart zu.

Durch die Erhöhung der Lagerungstemperatur ist anders als bei der Kalkbindung eine Abschätzung der Ionenkonzentrationen in den Porenlösungen zu einem späteren Zeitpunkt nicht möglich. Mit Hilfe der Arrhenius Gleichung ist es zwar auf der einen Seite möglich, die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur anzugeben. Auf der anderen Seite sind nicht nur die chemischen Reaktionen in starkem Maße temperaturabhängig, sondern auch die Ionenlöslichkeiten im Porenwasser, so daß eine einfache Anwendung der Arrhenius-Gleichung nicht das richtige Ergebnis liefert..



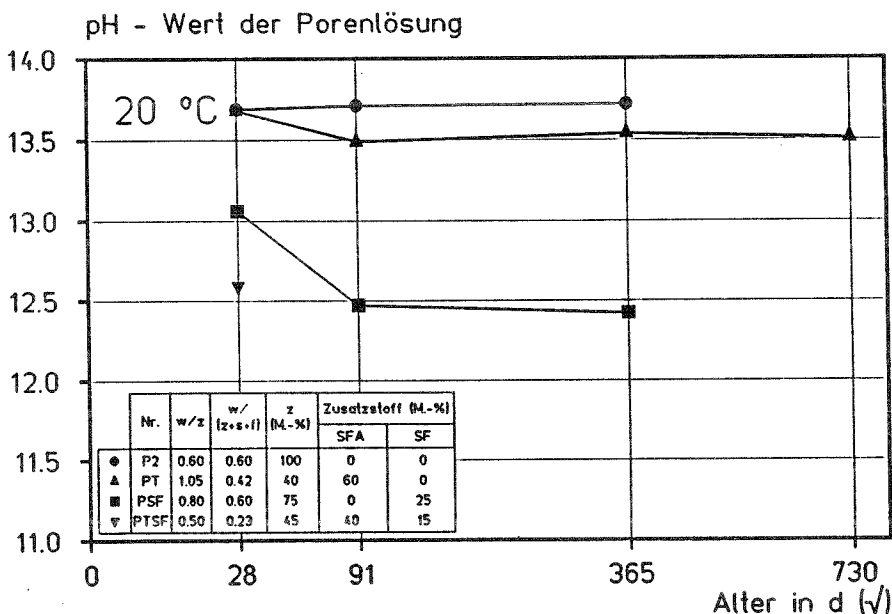
**Bild 10.20:** Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementsteinen mit hohen Puzzolangehalten; Lagerungstemperatur: 40 °C; Zemente: PZ 35 F (P2) und HOZ 35 L (H)

Die Bilder 10.21 und 10.22 zeigen die zeitliche Entwicklung des aus der OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration errechneten pH-Wertes der Porenlösungen aus Mischungen mit PZ 35 F (P2)<sup>1)</sup> und HOZ 35 L (H). Bei der Darstellung in den Bildern 10.21 und 10.22 wurden die pH-Werte aus den gemessenen OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration errechnet, da die absoluten pH-Werte als di-

<sup>1)</sup> pH = 14,1669 + log (OH<sup>-</sup>) bei 20 °C

rekter Indikator für eine mögliche Depassivierung der Stahloberfläche herangezogen werden können.

Bei den in der Porenlösung von Zementsteinen vorliegenden sehr hohen pH-Werten bildet sich auf der Oberfläche des Betonstahls unter Anwesenheit von Sauerstoff eine dichte, lückenlose Oxidschicht (Passivschicht) aus, die die Korrosion des Stahles praktisch vollständig verhindert. Die Zerstörung der Passivschicht wird als Depassivierung bezeichnet. Nach der Depassivierung ist der Stahl aktiv, d. h. korrosionsbereit. Eine Depassivierung der Stahloberfläche tritt z. B. dann ein, wenn durch Karbonatisierung bis zur Stahloberfläche der pH-Wert der Porenlösung auf Werte unter  $\text{pH} = 10$  absinkt, oder wenn ein kritischer Grenzwert für den Chloridgehalt überschritten wird. Die Passivität von nicht legiertem Stahl in wässrigen alkalischen Lösungen kann bei pH-Werten über rd. 11,5 als gesichert angesehen werden /G3/.

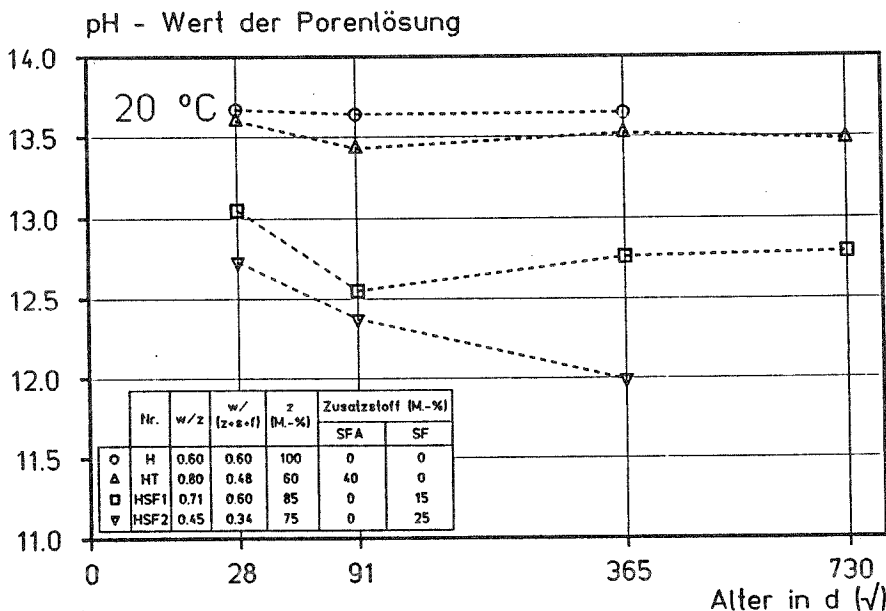


**Bild 10.21:** zeitliche Entwicklung des pH-Wertes der Porenlösung von Zementsteinen mit hohem Puzzolan-gehalt; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: PZ 35 F (P2)

In der Referenzmischung (P2) liegt der pH-Wert der Porenlösung bis zu einem Alter von 730 d deutlich über 13,5, in der Mischung mit 60 M.-% Flugasche (PT) bei etwa 13,5. Eine Depassivierung der Stahloberfläche bei Einsatz von bis zu 60 M.-% Steinkohlenflugasche, bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt, ist diesen Ergebnissen zufolge unwahrscheinlich.

Durch die in den Bildern 10.16 bis 10.19 bereits erläuterte Einbindung von Alkalien in Reaktionsprodukte bei Mischungen mit hohen Silikastaubgehalten (PSF), verringert sich der pH-Wert im Laufe der Hydratation deutlich. Solange Calciumhydroxid in der Porenlösung als Bodenkörper vorhanden ist, sinkt der pH-Wert nicht unter rd. pH = 12,5. Nach 365 d ist in der Mischung (PSF) das gesamte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aufgebraucht (s. Bild 10.13), der pH-Wert sinkt geringfügig unter 12,5 ab. Dies wird durch die Ergebnisse der Zementsteinproben, die bei 40 °C gelagert wurden, bestätigt (s. Tabelle A11).

Für die Mischung (PTSF) konnte aufgrund der geringen Menge ausgepreßter Porenlösung nur der pH-Wert für ein Alter von 28 d angegeben werden. Dieser liegt mit 12,6 etwa im Bereich des pH-Wertes einer gesättigten Calciumhydroxidlösung. In dieser Mischung konnte nach 28 d kein  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mehr nachgewiesen werden (s. Bild 10.13).



**Bild 10.22:** zeitliche Entwicklung des pH-Wertes der Porenlösung von Zementsteinen mit hohen Puzzolangehalten; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: HOZ 35 L (H)

Auch der Austausch von 40 M.-% Zement gegen die gleiche Menge Flugasche (HT) führt im Vergleich zur Referenzmischung (H) nur zu einer leichten Verringerung des pH-Wertes (s. Bild 10.22). Während der pH-Wert in der Nullmischung konstant mit rd. 13,6 angegeben werden kann, liegt er in der Mischung (HT) mit 40 M.-% Flugasche nur unwesentlich niedriger. Bei Einsatz von 15 M. % Silikastaub kommt es zwischen 28 und 91 d zu einem Abfall des pH-Wertes (HSF1). Auch in dieser Mischung werden große Mengen Alkalien gebunden, so daß sie für das Aufrechterhalten einer hohen Alkalität in der Porenlösung nicht mehr zur

Verfügung stehen. Nach 365 d stabilisiert sich der pH-Wert auf etwa 12,8. Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt liegt zu diesem Zeitpunkt bei rd. 2 M.-% bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt, d. h. zu diesem Zeitpunkt ist noch eine ausreichende Alkalitätsreserve in der Porenlösung vorhanden.

Wird der Silicastaubgehalt im Hochofenzement auf 25 M.-% erhöht und der Wasserbindemittelwert verringert, so sinkt der pH-Wert der Porenlösung nach 365 d auf 12,0 (HSF2). Bereits nach 28 d war das gesamte Calciumhydroxid in dieser Mischung aufgebraucht, d. h. die Alkalitätsreserve aufgezehrt. Es wird deutlich, daß bei gleichzeitiger Verringerung der Alkaligehalte in der Porenlösung und dem vollständigen Abbau des  $\text{Ca(OH)}_2$  der pH-Wert der Porenlösung sehr schnell absinkt. Die Gefahr einer Depassivierung der Stahloberfläche kann nicht mehr ausgeschlossen werden, wenn der pH-Wert noch weiter absinkt.

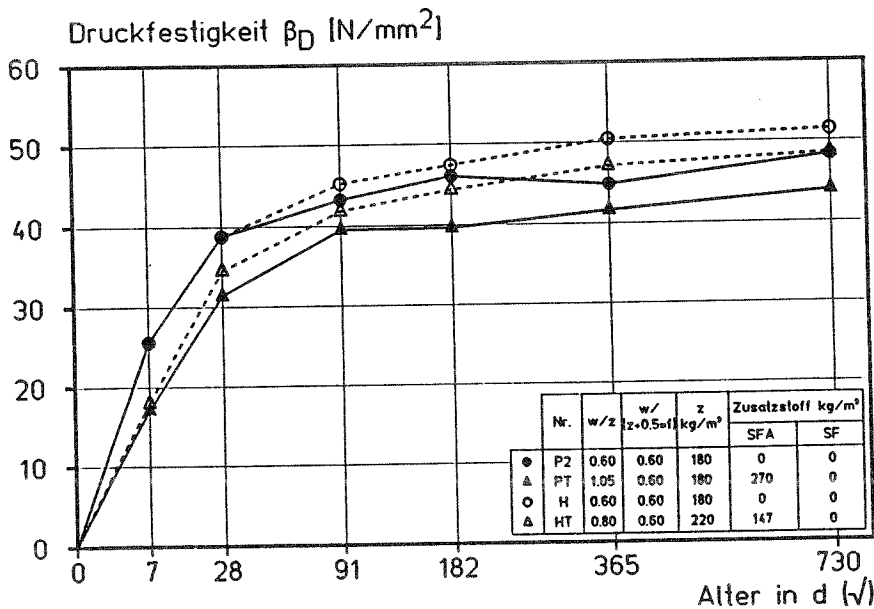
Die Ergebnisse der pH-Wertentwicklung in den Proben, die bei 40 °C gelagert wurden, bestätigen die Erkenntnisse der 20 °C-Lagerung, so daß auf eine Darstellung an dieser Stelle verzichtet werden kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich Ionenkonzentrationen über den hier untersuchten Zeitraum kaum verändern. Die hier untersuchten Silicastaubgehalte von 25 M.-% in Portlandzementen und 15 M.-% in Hochofenzementen führen zu einer deutlichen Verringerung der Alkalikonzentrationen in der Porenlösung, während hohe Flugaschegehalte unabhängig von der Zementart einen relativ geringen Einfluß auf die Konzentration der Alkalien auszuüben scheint. Tendenziell wird durch die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens verwendete Flugasche etwas mehr Natrium und weniger Kalium in die Porenlösung eingetragen als durch die gleiche Menge Zement. Durch die Verringerung der Alkalien in der Porenlösung und durch den vollständigen Abbau der Alkalitätsreserve (Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ )) in Zementstein mit hohen Silicastaubgehalten kann das Korrosionsrisiko zunehmen. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens Korrosionsversuche an Betonen durchgeführt, die die gleiche Bindemittelzusammensetzung und die gleichen  $w/(z+s+f)$ -Werte aufwiesen wie die hier beschriebenen Zementsteine (PTSF und HSF2). Eine Depassivierung der Stahloberfläche in Betonen mit hohen Flugaschegehalten kann für den Untersuchungszeitraum ausgeschlossen werden und wurde daher im Verlauf des Forschungsvorhabens nicht weiterverfolgt.

## 11 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER BETONVERSUCHE

### 11.1 Druckfestigkeit

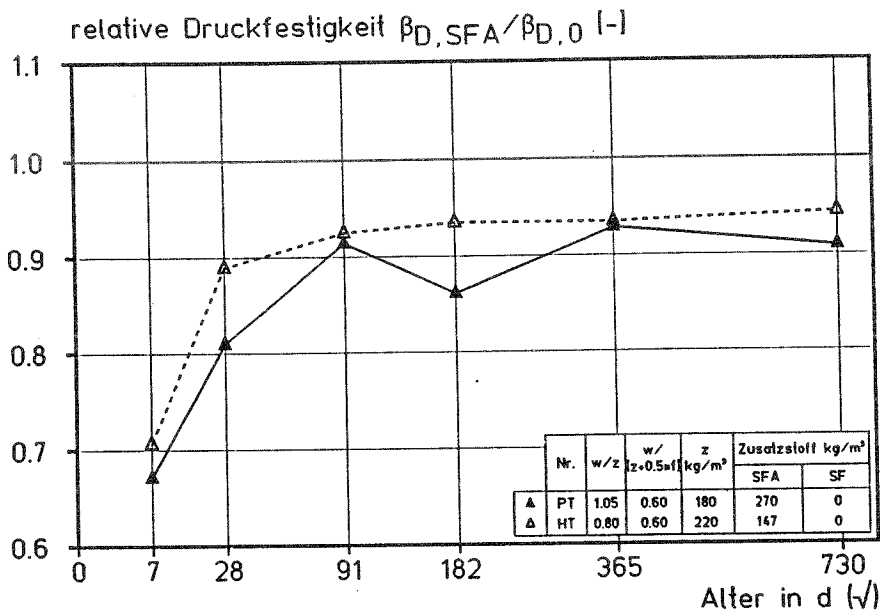
Bild 11.1 zeigt die Druckfestigkeitsentwicklung der Referenzbetone (P2 und H) und der Betone mit Steinkohlenflugasche (PT und HT). Die Betone mit 60 bzw. 40 M.-% Steinkohlenflugasche bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt (PT und HT) können, wie die Referenzbetone, nach DIN 1045 07.88 der Festigkeitsklasse B25 zugeordnet werden, d. h. sie sind als Außenbauteilbetone geeignet. In Bild 11.2 sind die relativen Druckfestigkeiten der Betone mit 60 bzw. 40 M.-% Flugasche ( $z+f = 180+270$  bzw.  $220+147$  kg/m<sup>3</sup>) bezogen auf die Festigkeit der entsprechenden Referenzbetone ( $z = 300$  kg/m<sup>3</sup>) in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer dargestellt. Der  $w/(z+f)$ -Wert der Flugaschebetone ist im Vergleich zum  $w/z$ -Wert der Referenzbetone reduziert, und zwar für den Beton (PT) von 0,60 auf 0,42 und für den Beton (HT) von 0,60 auf 0,48. Dies entspricht einer Anrechnung der Flugasche von  $k = 0,5$ , d. h.  $w/(z+k \cdot f) = 0,60$  (s. Legende in Bild 11.2).



**Bild 11.1:** Druckfestigkeitsentwicklung der untersuchten Betone mit hohen Flugaschgehalten; Lagerung nach DIN 1048 06.90: 1d in der Schalung, 6 d unter Wasser, anschließend bis zur Prüfung bei 20 °C und 65 % r. F.

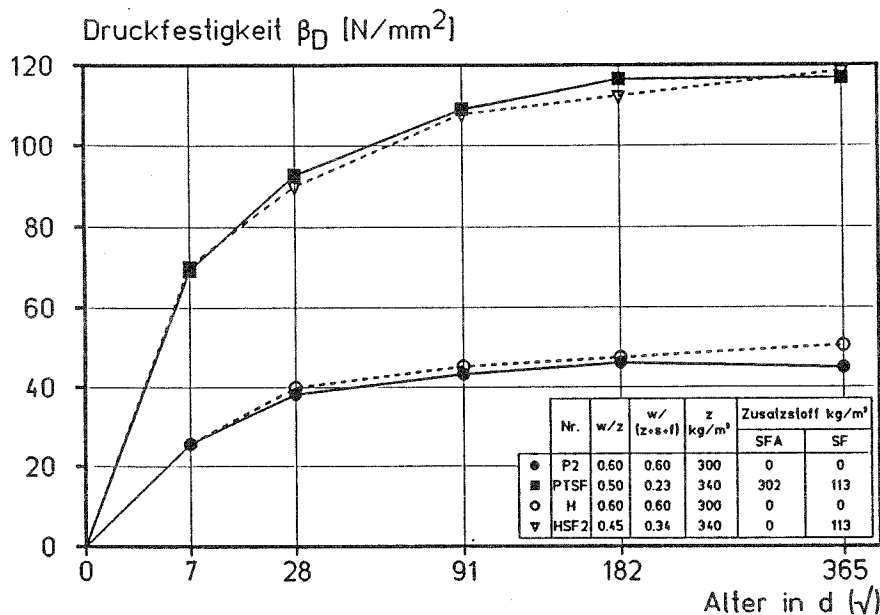
Bis zu einem Alter von 91 d ist ein deutlicher Anstieg der relativen Druckfestigkeit feststellbar. Dieser Anstieg wird durch die Zementhydratation und die puzzolanische Reaktion der Flugasche bewirkt. Im weiteren Verlauf der Hydratation nimmt die relative Druckfestigkeit beider Mischungen nur noch unwesentlich zu. Die puzzolanische Reaktion der

Flugasche ist nach 730 d jedoch noch nicht beendet, so daß in höherem Alter in beiden Betonen (PT) und (HT) noch mit einer Zunahme der Festigkeiten gerechnet werden kann.



**Bild 11.2:** Zeitliche Entwicklung der relativen Druckfestigkeit; Lagerung nach DIN 1048 06.90: 1d in der Schalung, 6 d unter Wasser, anschließend bis zur Prüfung bei 20 °C und 65 % r. F.

Die beiden Betone mit einer Kombination aus 15 M.-% Silicastaub und 40 M.-% Flugasche im Portlandzement (PTSF) und 25 M.-% Silicastaub im Hochofenzement (HSF2) gehören nach RILEM/CEB/FIP-Einstufung bereits zu den hochfesten Betonen. Ihre Druckfestigkeitsentwicklung verläuft nahezu identisch.

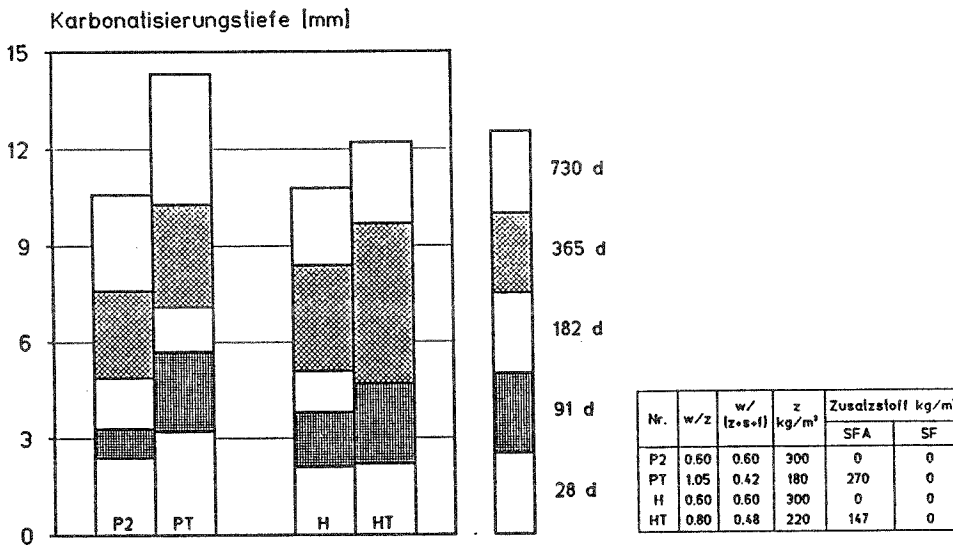


**Bild 11.3:** Druckfestigkeitsentwicklung der untersuchten Betone mit Flugasche- und Silicastaub; Lagerung nach DIN 1048 06.90: 1 d in der Schalung, 6 d unter Wasser, anschließend bis zur Prüfung bei 20 °C und 65 % r. F.

## 11.2 Karbonatisierung

In Bild 11.4 werden die gemessenen Karbonatisierungstiefen zwischen 28 und 365 d der Betone (PT) und (HT) mit den Karbonatisierungstiefen der Referenzbetone (P2) und (H) verglichen. Obwohl normalerweise Betone mit Hochofenzementen tendenziell größere Karbonatisierungstiefen aufweisen als Betone mit Portlandzementen /s. S17/, konnten für die Betone (P2) und (H) im Alter von 730 d keine unterschiedlichen Karbonatisierungstiefen gemessen werden. Tendenzuell sind die beiden hier untersuchten Betone mit hohen Flugaschegehalten (PT) und (HT) karbonatisierungsempfindlicher als die Betone ohne Flugasche. So vergrößert sich die Karbonatisierungstiefe des Betons (PT) um rd. 35 % gegenüber der Referenzmischung (P2), bei Beton (HT) nimmt die Karbonatisierungstiefe nur um rd. 15 % gegenüber Beton (H) zu. Ursache für die höheren Karbonatisierungstiefen in den flugaschehaltigen Mischungen ist das - bedingt durch die puzzolanische Reaktion und den geringeren Zementgehalt - geringere Angebot an karbonatisierbarer Substanz ( $\text{Ca(OH)}_2$ , CSH). Unterschiede im Diffusionswiderstand gegenüber  $\text{CO}_2$  dürften nur in geringem Maße vorhanden sein, da sich die Porengrößenverteilungen von flugaschehaltigen und flugaschefreien Mischungen nicht signifikant unterscheiden (s. Bilder 10.4a und 10.4b, Abschn. 10.1).





**Bild 11.4:** Karbonisierungstiefen der untersuchten Betone; Lagerung nach DIN 1048 06.90: 1d in der Schalung, 6 d unter Wasser, anschließend bis zur Prüfung bei 20 °C und 65 % r. F.

Karbonisierungstiefen für die beiden silikastaubhaltigen Betone (PTSF) und (HSF2) waren auch 365 d nicht meßbar. Die Porenstruktur dieser Betone ist bereits nach kurzer Hydrationsdauer so fein, daß kein CO<sub>2</sub> mehr in den Beton diffundieren kann. Die deutliche Reduzierung der karbonisierbaren Substanz (z. B. Calciumhydroxid) hat dagegen keinen Einfluß.

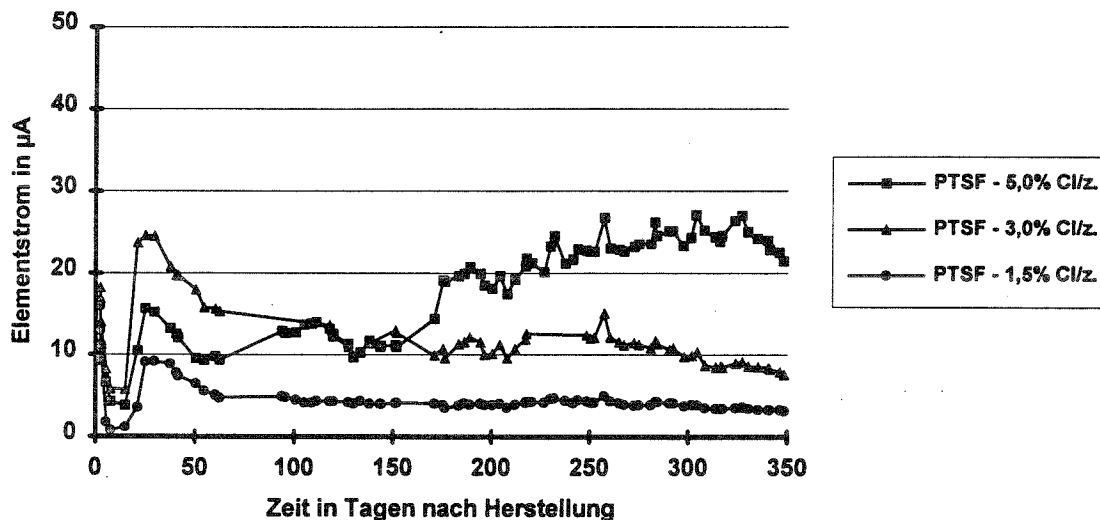
### 11.3 Ergebnisse zum Korrosionsverhalten der Bewehrung in Betonen mit hohen Puzzolangehalten

#### 11.3.1 Ergebnisse der Elementstrommessungen

Wie zusammenfassend aus den vorangegangenen Abschnitten gefolgert werden kann, steht der Reduktion des Alkalitätsdepots in Silicastaubbetonen eine deutliche Verdichtung der Porenstruktur durch die puzzolanische Reaktion gegenüber, so daß sich der Beton vermutlich hinsichtlich seiner Leitfähigkeit anders verhält als Beton normaler Festigkeit. Die hier durchgeführten Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von chloridhaltigen hochfesten Betonen sollten Aufschluß darüber geben, wie sich in hochfesten Betonen die einzelnen Teilprozesse, die für das Auslösen und den Verlauf der chloridinduzierten Korrosion maßgebend sind, gegenüber Mischungen normaler Festigkeit verändern. Ein weiterer Grund für die Auswahl von Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten ist eine Erhöhung des Korrosi-

onsrisikos durch die drastische Reduktion des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes bei geringer Alkalität der Porenlösung (s. Abschn. 6.1.3 in der Literatursichtung).

In den Bildern 11.5 und 11.6 sind die gemessenen zeitlichen Elementstromverläufe für jeweils gleiche Betonzusammensetzung (PTSF mit Portlandzement, HSF2 mit Hochofenzement; vergleiche Tabelle 8.2), gleichen Elektrodenabstand (20 mm) und gleiche Betondeckung (34 mm) jedoch mit unterschiedlichen Chloridgehalten (1,5 / 3,0 / 5,0 % Chlorid bezogen auf den Zementgehalt) zusammengestellt. Chloridkonzentrationen unterhalb von 1,5 % wurden aufgrund der zu erwartenden hohen Elektrolytwiderstände nicht zugegeben.

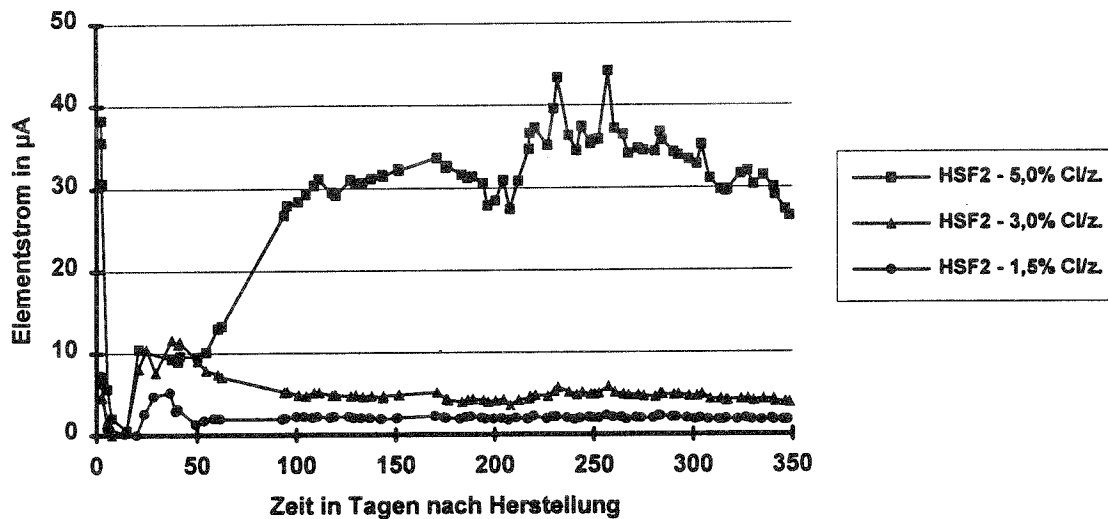


**Bild 11.5:** Ergebnisse der Elementstrommessungen für Prüfkörper hergestellt aus Portlandzement mit puzzolanischen Zusatzstoffen, Elektrodenabstand 20 mm

Wie bereits in Abschnitt 6.2.2 erläutert, lassen sich die Verläufe der Elementströme in vier Phasen unterteilen. Die erste Phase stellt den Zeitraum vor Beginn der chloridinduzierten Korrosion dar, in dem sich die zur Entstehung einer Lochfraßnarbe notwendigen Verhältnisse ausbilden. Die in dieser Phase gemessenen Elementströme beschreiben im wesentlichen das Passivierungsverhalten der Stahloberfläche.

Bei den vorliegenden Prüfkörpern stellt sich nach ca. 14 d die zweite Phase ein, in der es zur Depassivierung der Stahloberfläche kommt, verbunden mit einem steilen Anstieg des Elementstromes bis zum Erreichen eines Maximalwertes. Während bei den Hochofenzementmischungen ein Anstieg auf ca. 10 µA beobachtet wurde (Bild 11.6), lagen die Maximalwerte für die Portlandzementmischungen zwischen 10 und 25 µA (Bild 11.5). Eine

direkte Abhängigkeit des Maximalwertes vom vorhandenen Chloridgehalt konnte nicht nachgewiesen werden.



**Bild 11.6:** Ergebnisse der Elementstrommessungen für Beton HSF2, Elektrodenabstand 20 mm

In den folgenden 42 d findet eine Stabilisierung der Verhältnisse in der Lochfraßnarbe statt. Der Elementstrom verkleinert sich dabei.

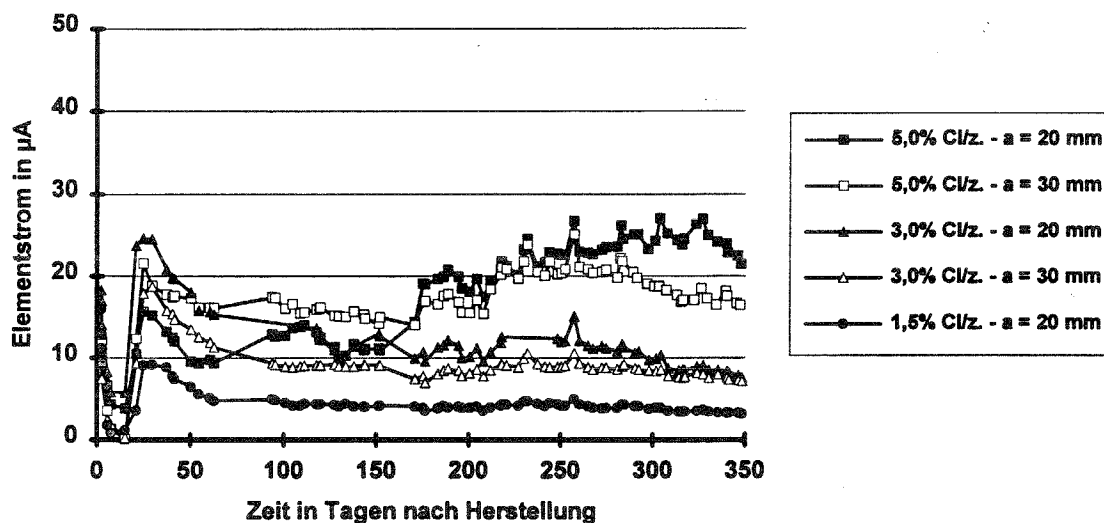
Diese Stabilisierungsphase geht in eine Phase mit langsamer, gleichmäßiger Verringerung des Elementstromes über, was im wesentlichen auf Veränderungen der elektrochemischen Verhältnisse an der Anode zurückzuführen ist /R12/. Die zeitliche Zunahme des elektrolytischen Widerstandes des Betons spielt hierbei eine entscheidende Rolle, die insbesondere bei Betonen mit puzzolanischen Zusatzstoffen besonders ausgeprägt ist. Die ermittelten Elementströme liegen - ausgenommen die Prüfkörper mit 5,0 %iger Chloridzugabe - unter 10 µA.

Bei den Prüfkörpern mit 5,0 % Chlorid bezogen auf den Zementgehalt kommt es zu einem zweiten sehr deutlichen Anstieg der Elementströme in der zuvor erläuterten Stabilisierungsphase. Dieses Anwachsen des Elementstromes kann darauf zurückgeführt werden, daß bei der anfänglichen Depassivierung zunächst nur örtliche Lochfraßnarben entstanden sind, und im weiteren Verlauf des Korrosionsprozesses zusätzliche korrodierende Flächen hinzugekommen sind.

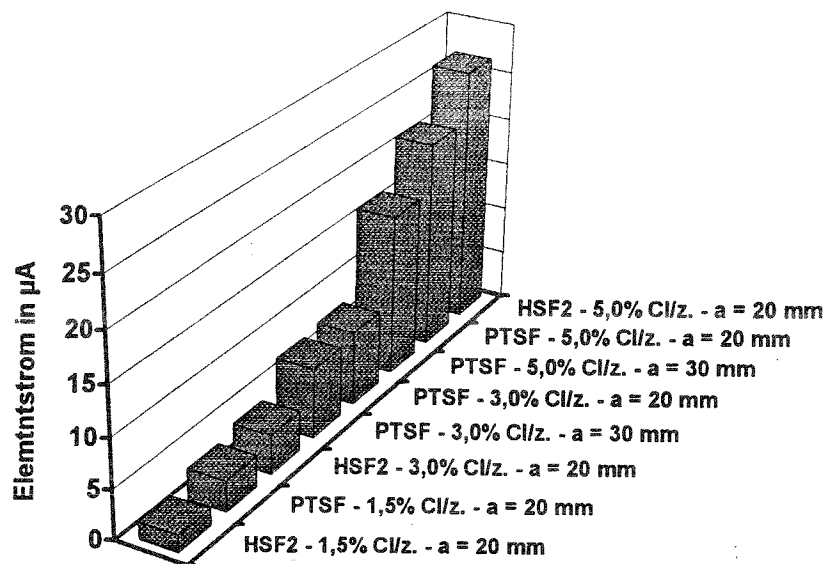
Um den Einfluß des Elektrolyts auf den Elementstrom im vorliegenden Korrosionssystem zu untersuchen, wurde der Elektrodenabstand zwischen platinierter Titan- und Stahlelektro-

de bei den mit Portlandzement hergestellten Prüfkörpern für 3,0 und 5,0 %ige Chloridzugabe auf 30 mm vergrößert.

Bild 11.7 zeigt die Ergebnisse der Elementstrommessungen der Prüfkörper der Portlandzementserie. Durch die Vergrößerung des Elektrodenabstandes ergaben sich keine signifikanten Änderungen im Versuchsergebnis. Die Elementströme zeigen für 20 und 30 mm Elektrodenabstand im Rahmen der üblichen Streuungen gleiche Ergebnisse, d. h. der vorhandene Elektrolytwiderstand im Beton muß für beide Varianten des Elektrodenabstandes etwa gleich groß sein. Die Ergebnisse der Elektrolytwiderstandsmessungen werden in Abschnitt 11.3.2 vorgestellt.



**Bild 11.7:** Ergebnisse der Elementstrommessungen für Beton PTSF, Elektrodenabstand 20 und 30 mm



**Bild 11.8:** Endwerte der Elementströme 350 d nach Herstellung der Prüfkörper

Zusammenfassend sind die vorläufigen Endwerte der Elementströme im Alter von 350 d nach der Herstellung in Bild 11.8 dargestellt. Es zeigt, daß die Elementströme trotz großer vorhandener Flächen (St-37, Arbeitselektrode  $150 \text{ cm}^2$ ) und zusätzlicher anodischer Polarisation durch Verwendung von platinieren Titanstäben nur sehr klein sind. Für 1,5 % Chloridzugabe ergaben sich die Endwerte zu 3 bis  $5 \mu\text{A}$ , für 3,0 % Chloridzugabe zwischen 5 und  $7 \mu\text{A}$ . Erwartungsgemäß erzielte die 5,0 %ige Chloridzugabe die höchsten Endwerte zwischen 16 und  $26 \mu\text{A}$ . Im Vergleich zu Prüfkörpern, die ohne puzzolanische Zusatzstoffe hergestellt werden, liegen die Elementströme bei den dargestellten Ergebnissen etwa um einen Faktor zwischen 10 und 20 niedriger. Diese deutliche Verminderung der Elementströme ist auf die Kontrolle des Korrosionsprozesses durch den Elektrolyten zurückzuführen, worauf im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

### 11.3.2 Ergebnisse der Untersuchungen zum Elektrolytwiderstand

#### 11.3.2.1 Ergebnisse der Elektrolytwiderstandsmessungen der Korrosionsprüfkörper

Die Messung des Elektrolytwiderstandes erfolgte zwischen Arbeits(St-37)- und Gegen(platinierter Titanstab)-Elektrode der Korrosionsprüfkörper und wurde mittels Wechselstrommessung bei einer Frequenz von 108 Hz durchgeführt.

In den Bildern 11.9 und 11.10 sind die gemessenen zeitlichen Widerstandsverläufe für jeweils gleiche Betonzusammensetzung (PTSF mit Portlandzement, HSF2 mit Hochofenzement; vergleiche Tabelle 8.2), gleichen Elektrodenabstand (20 mm) und gleiche Betondeckung (34 mm) jedoch mit unterschiedlichen Chloridgehalten (1,5 / 3,0 / 5,0 % Chlorid bezogen auf den Zementgehalt) zusammengestellt.

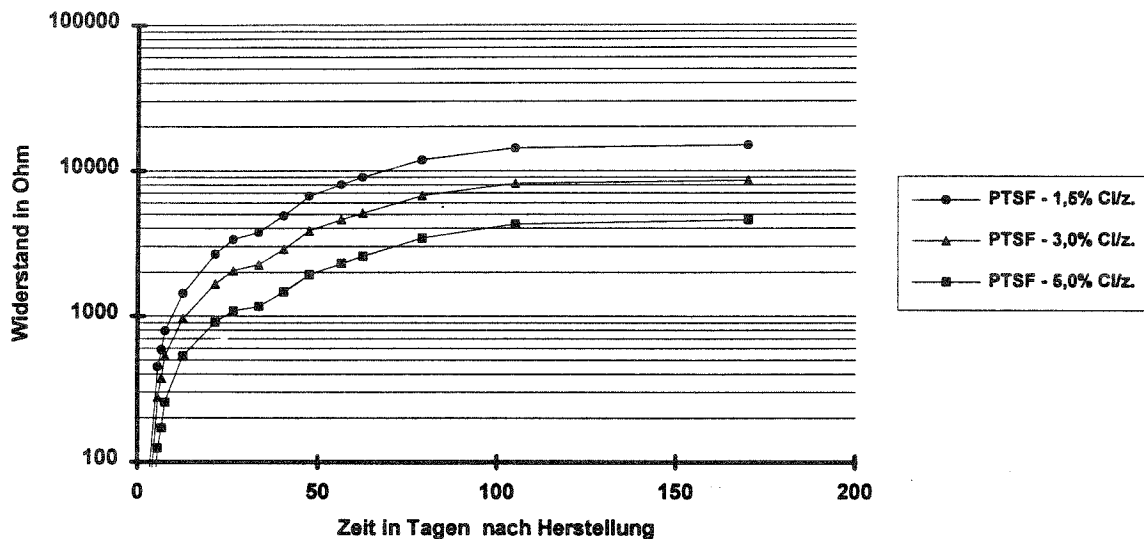


Bild 11.9: Ergebnisse der Widerstandsmessungen für Beton PTSF, Elektrodenabstand 20 mm

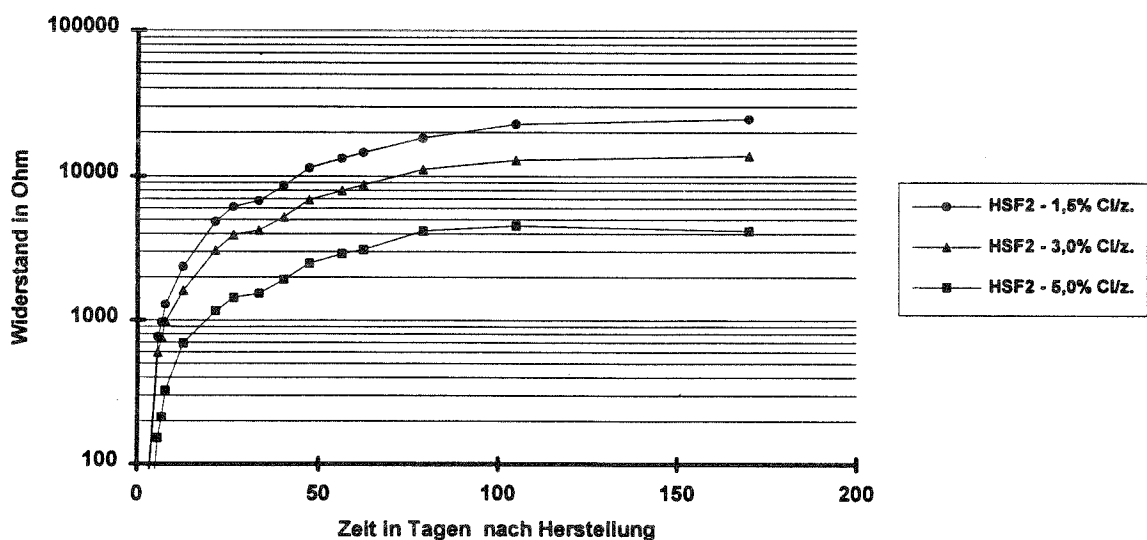
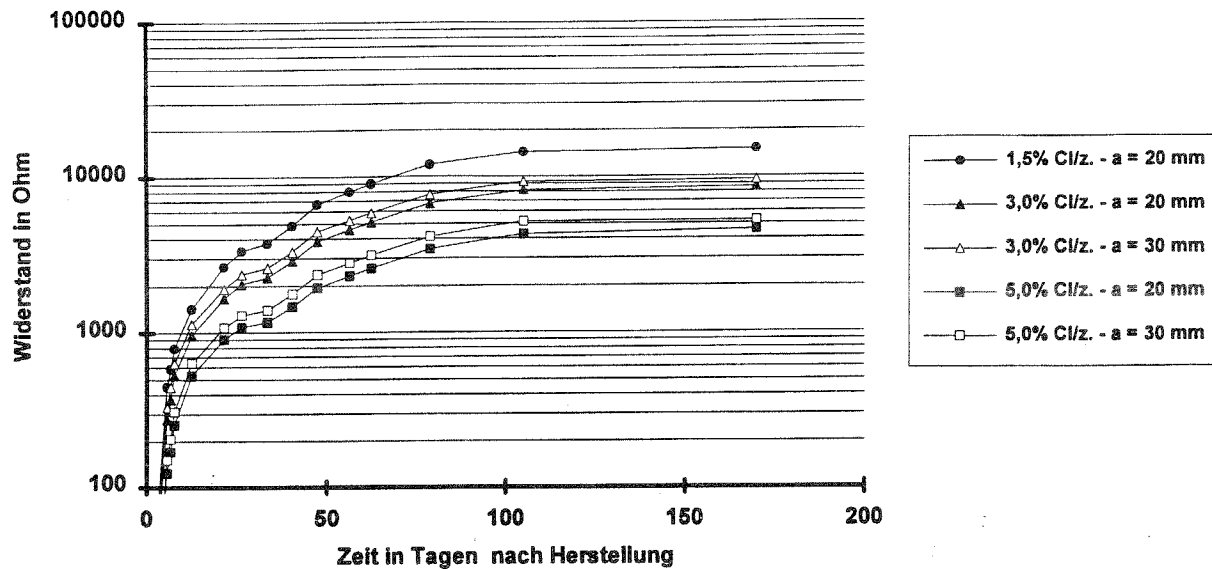


Bild 11.10: Ergebnisse der Widerstandsmessungen für Beton HSF2, Elektrodenabstand 20 mm

Wie aus den Bildern 11.9 und 11.10 hervorgeht, wurde bei Lagerung der Prüfkörper bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 % nach ca. 120 d nach Herstellung keine signifikante Änderung in der Widerstandsentwicklung mehr festgestellt. Dieser Effekt wird ebenfalls durch die Ergebnisse der Widerstandsmessungen mit der Multi-Ring-Elektrode bestätigt (Bilder 11.13 und 11.14). Durch die Zementhydratation und vor allem durch die schnelle puzzolanische Reaktion des Silicastaubes innerhalb der ersten 28 d kommt es zu einem starken Anstieg der Widerstände. Ab einem Alter von 120 d ist die Zementhydratation und die puzzolanische Reaktion des Silicastaubes bereits so weit fortgeschritten, daß nur noch geringfügige strukturverändernde Reaktionen stattfinden können. Somit ist auch für den Elektrolytwiderstand nahezu ein Endwert erreicht, der i. w. durch die umgebende Luftfeuchtigkeit beeinflusst wird.

Mit zunehmenden Chloridgehalt nimmt der Elektrolytwiderstand stark ab. Dieses Verhalten ist im wesentlichen auf den erhöhten Ionengehalt im Elektrolyten zurückzuführen. Die Widerstände der mit Portlandzement hergestellten Prüfkörpern liegen i. d. R. mit 5 bis 10 k $\Omega$  deutlich niedriger als die mit Hochofenzement hergestellten Prüfkörper, wobei bei einem Chloridgehalt von 5,0 % bezogen auf den Zementgehalt keine direkte Trennung zwischen den beiden Mischungen mehr möglich ist.

Wie bereits bei den Ergebnissen der Elementstrommessung festgestellt wurde, hat eine Vergrößerung des Elektrodenabstandes von 20 auf 30 mm keinen signifikanten Einfluß auf die Größe des Elementstromes gezeigt (vergleiche Bild 11.7), d. h. der Elektrolytwiderstand des Betons zwischen den beiden Elektroden muß in etwa gleich groß sein. Dieser Rückschluß wird durch die Ergebnisse der in Bild 11.11 dargestellten Widerstandsmessungen bestätigt. Zwischen sonst gleichen Mischungen ergibt sich durch die Vergrößerung des Elektrodenabstandes auf 30 mm nur eine vergleichsweise geringfügige Steigerung des elektrolytischen Widerstand um ca. 800  $\Omega$ .

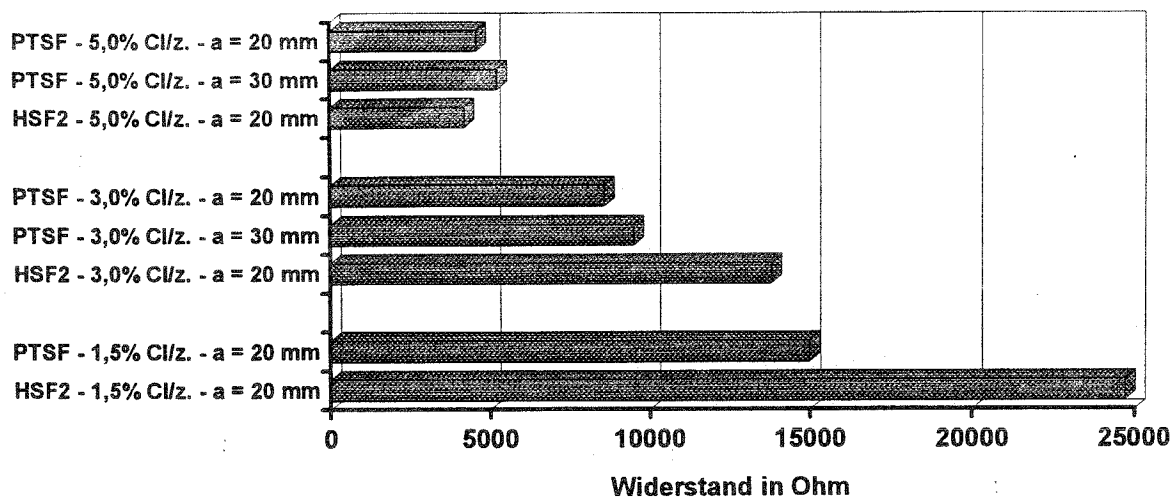


**Bild 11.11:** Ergebnisse der Widerstandsmessungen für Beton PTSF, Elektrodenabstand 20 und 30 mm

Zusammenfassend sind die vorläufigen Endwerte der Elektrolytwiderstände im Alter von ca. 200 d nach Herstellung in Bild 11.12 dargestellt. Der wesentliche Einfluß der Chloridzugabe auf die gemessenen Widerstände zeigt sich bei dieser Darstellung besonders deutlich. Sogar bei 1,5 %iger Chloridzugabe werden noch sehr hohe Widerstände von 15 kΩ (PTSF) bzw. 25 kΩ (HSF2) erreicht, d. h. der tatsächliche chloridfreie Widerstand dieser Mischungen muß noch deutlich über diesen Werten liegen. Die Erhöhung der Chloridzugabe von 1,5 auf 5,0 % führte zu einer Reduzierung der Widerstände auf 26 % (PTSF) bzw. 16 % (HSF2). Entsprechend den Elementströmen der einzelnen Prüfkörper aus Bild 11.8 ergibt sich die gleiche Verteilung für die Widerstände. Prüfkörper, die vergleichsweise hohe Widerstände aufweisen, zeigen bei der Strommessung entsprechend geringe Elementströme.

Im Vergleich zu Normalbetonen, die ohne puzzolanische Zusatzstoffe chloridfrei hergestellt werden, liegen die Elektrolytwiderstände der Betone mit hohen Puzzolangehalten trotz 5,0 %iger Chloridzugabe um ca. das 5fache höher. Bei Chloridzugabe von 1,5 % wurden etwa 15-25fach höhere Elektrolytwiderstände gegenüber den chloridfreien Normalbetonen ohne puzzolanische Zusatzstoffe ermittelt. Für hochfeste chloridfreie Mischungen wird ein um etwa zwei Zehnerpotenzen höherer Elektrolytwiderstand erwartet.





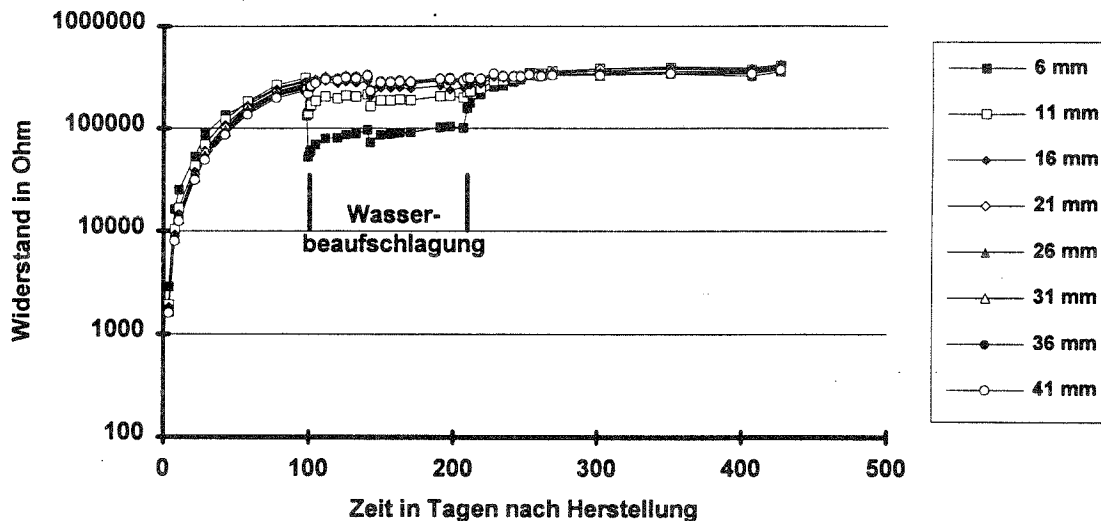
**Bild 11.12:** Endwerte der Elektrolytwiderstände 200 d nach Herstellung der Prüfkörper

### 11.3.2.2 Ergebnisse der Elektrolytwiderstandsmessungen mit der Multi-Ring-Elektrode

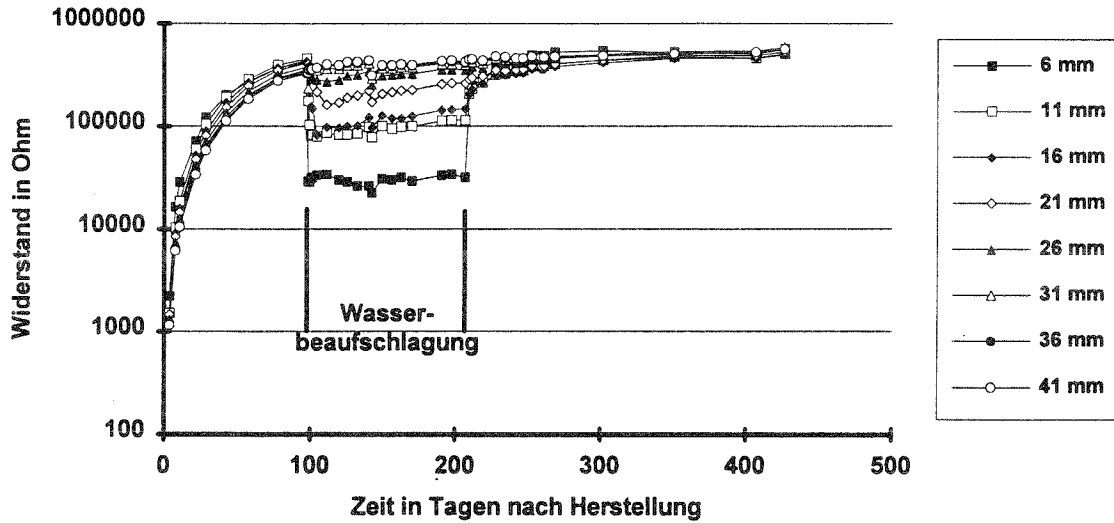
Zur Kontrolle der tiefen- und zeitabhängigen Widerstandsentwicklung wurden zusätzliche chloridfreie Prüfkörper der entsprechenden beiden Grundmischungen (PTSF mit Portlandzement, HSF2 mit Hochofenzement, vergleiche Tabelle 8.2) mit Multi-Ring-Elektroden bestückt. Die Ergebnisse der Elektrolytwiderstandsmessungen sind in den Bildern 11.13 und 11.14 dargestellt. Zum Vergleich zeigt Bild 11.15 einen Referenzprüfkörper der aus Portlandzement ohne puzzolanische Zusatzstoffe hergestellt wurde ( $w/z = 0,6 / z = 300 \text{ kg/m}^3$ ).

Zunächst wird deutlich, daß bei den beiden Prüfkörpern, die puzzolanische Zusatzstoffe enthalten, die Widerstände gegenüber der Referenzprobe etwa um zwei Zehnerpotenzen höher liegen. Diese vergleichsweise hohen Widerstände, die sich bei dem angewendeten Meßverfahren bereits an der oberen Grenze der Erfassungsmöglichkeit befinden, sind im wesentlichen auf die dichte Porenstruktur des Betons zurückzuführen, die sich aufgrund des Zusatzes von Silicastaub bzw. der Kombination von Flugasche und Silicastaub sowie aufgrund der niedrigen  $w/(z+s+f)$ -Werte einstellt. Die schnelle puzzolanische Reaktion des Silicastaubes, die im wesentlichen innerhalb der ersten 28 d stattfindet, führt zu einem schnellen Anstieg der Widerstandskurven in diesem Zeitraum.

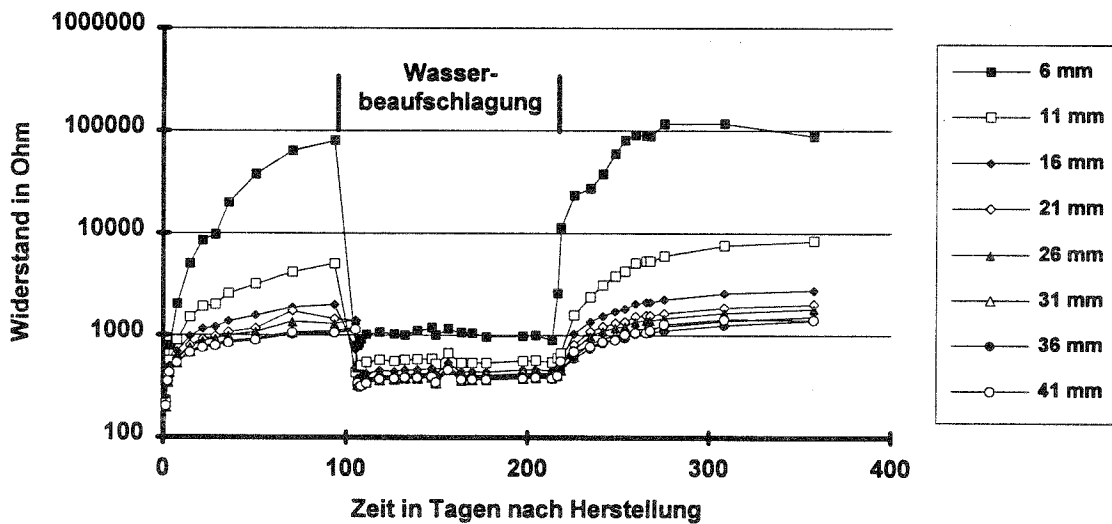
Bei Betonen dieser Mischungszusammensetzung ist als typisches Verhalten zu beobachten, daß sich zwar in den ersten Monaten nach der Herstellung ein Tiefenprofil ausbildet (Bilder 11.13 und 11.14), aber im Laufe der Zeit sich die Widerstände für alle Tiefenlagen angleichen. Die Ausbildung von tiefenabhängigen Widerstandsprofilen ist bei Betonen ohne puzzolanische Zusatzstoffe wesentlich ausgeprägter (Bild 11.15) /S18/. Bild 11.16 zeigt vergleichend die Ergebnisse der Widerstandsmessungen mit der Multi-Ring-Elektrode für chloridfreie Prüfkörper mit und ohne puzzolanische Zusatzstoffe (Betonalter 350 d). Für die mit puzzolanischen Zusatzstoffen hergestellten Prüfkörper (PTSF, HSF2) wurde der Widerstand als Mittelwert über alle Tiefenlagen bestimmt.



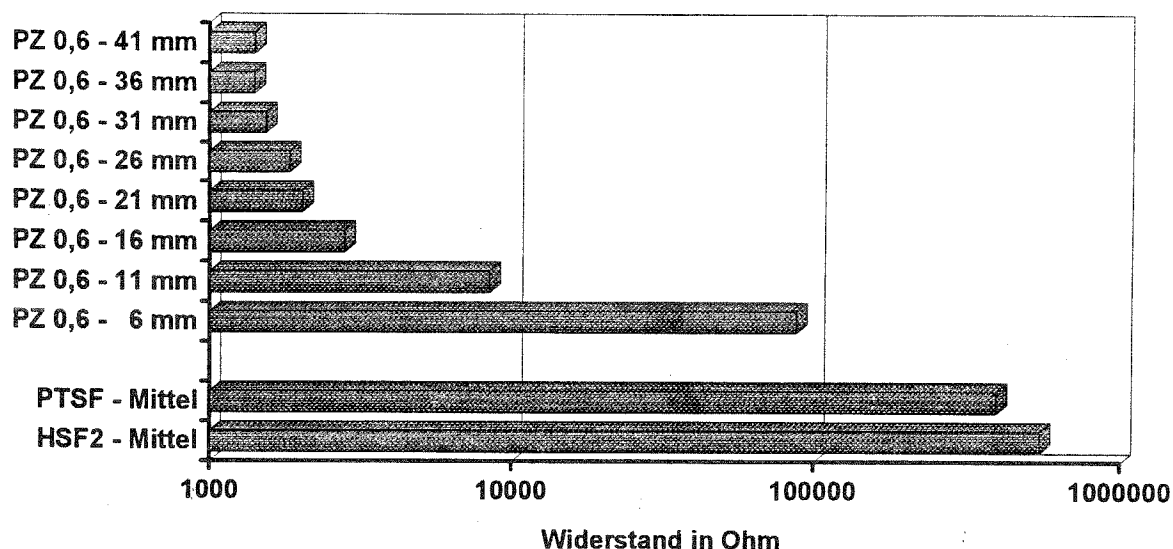
**Bild 11.13:** Ergebnisse der Widerstandsmessungen mit der Multi-Ring-Elektrode für Beton PTSF, chloridfrei



**Bild 11.14:** Ergebnisse der Widerstandsmessungen mit der Multi-Ring-Elektrode für Beton HSF2, chloridfrei



**Bild 11.15:** Ergebnisse der Widerstandsmessungen mit Multi-Ring-Elektrode für einen Prüfkörper hergestellt aus Portlandzement ohne puzzolanische Zusatzstoffe ( $w/z = 0,6 / z = 300 \text{ kg/m}^3 / \text{chloridfrei}$ )



**Bild 11.16:** Ergebnisse der Widerstandsmessungen mit der Multi-Ring-Elektrode für chloridfreie Prüfkörper mit und ohne puzzolanische Zusatzstoffe (Betonalter ca. 350 d)

Desweiteren wurde an diesen Prüfkörpern der Einfluß der Wasserbeaufschlagung untersucht. Ca. 100 d nach Herstellung, d. h. nach Abschluß der Hydratation, wurden die Prüfkörper mit einer 3 bis 4 cm aufstehenden Wasserschicht über einen Zeitraum von 100 d beaufschlagt (Bilder 11.13 bis 11.15). Bei Beaufschlagung der Betonoberfläche mit Wasser sinkt der Widerstand für den ohne puzzolanische Zusatzstoffe hergestellten Prüfkörper in allen Schichten innerhalb weniger Stunden (Bild 11.15). Dieser schnelle Abfall der Widerstandswerte infolge Wasserbeaufschlagung stellt sich für die Betone mit Silicastaub bzw. Silicastaub und Flugasche in gleicher Weise ein, jedoch ist die Feuchtigkeit nicht in der Lage, tiefer als etwa 11 mm (PTSF) bzw. 25 mm (HSF2) in den Beton einzudringen.

Die rapide Abnahme der Widerstände kann im wesentlichen auf die hohe kapillare Saugwirkung der Betone durch den sehr hohen Anteil an feinen Poren (Median unter 10 nm) zurückgeführt werden. Hierdurch kommt es bei den silicastaubhaltigen Betonen zwar zu relativ hohen Eindringtiefen, jedoch muß davon ausgegangen werden, daß die Eindringmengen entsprechend dem zur Verfügung stehenden Porenraum gering sind.

### 11.3.3 Zusammenhang zwischen Elementstrom und Elektrolytwiderstand

Um den Einfluß des Elektrolytwiderstandes auf den Elementstrom quantitativ beurteilen zu können, wurden die Elementströme für die Geometrie der verwendeten Betonkorrosionszellen (Abschnitt 9.3.3.1) und für Elementspannungen zwischen 50 und 300 mV in Abhängigkeit vom Elektrolytwiderstand berechnet. Der Einfluß der anodischen Reaktion wurde zur Vereinfachung der Berechnungsverfahrens nach /R12/ dabei nicht berücksichtigt (unpolarisierbare Anode).

Zur Berechnung wurde für die Kathode (platinierter Titanstab, Fläche 150 cm<sup>2</sup>) ein freies Korrosionspotential von 200 mV/H<sub>2</sub> zugrundegelegt. Die weitere Beschreibung der Kathode erfolgt nach /R12/ durch die Austauschstromdichte  $i_0 = -0,10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und den Durchtrittsfaktor  $\alpha = 0,20$ .

Das Ergebnis ist für den Bereich der Widerstände zwischen 10  $\Omega$  und 100 k $\Omega$  in logarithmischer Darstellung in Bild 11.17 dargestellt. Die Elementströme nehmen erwartungsgemäß mit zunehmendem Elektrolytwiderstand deutlich ab. Um zu veranschaulichen, in welchem Bereich die geprüften Korrosionszellen liegen, wurden die ermittelten Elektrolytwiderstände sowie die entsprechenden Chloridgehalte in Bild 11.17 eingetragen. Vergleicht man die rechnerisch ermittelten Elementströme (Bild 11.17, obere Grafik) mit den in Bild 11.8 zusammengestellten gemessenen Werten, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

Durch Wirkung des Elektrolytwiderstandes entsteht ein Spannungsabfall zwischen Anode und Kathode im Beton (Bild 11.17, mittlere Grafik). Bei extrem hohen Elektrolytwiderständen im Bereich von ca. 10 k $\Omega$  fällt bereits bei vernachlässigbar kleinen Elementströmen nahezu die gesamte Spannung im Beton ab, so daß praktisch keine Korrosion möglich ist /R12/.

Bezieht man den Spannungsabfall im Beton auf die Elementspannung, so erhält man die sogenannte Widerstandskontrolle, d. h. den Einfluß des Elektrolytwiderstandes auf den Elementstrom (Bild 11.17, untere Grafik). Diese Werte gelten nach /R12/ nur für unpolarisierbare Anoden und stellen somit obere Grenzwerte dar. Berücksichtigt man die Anode, so nehmen die Werte für die Widerstandskontrolle entsprechend ab.

Dieses Ergebnis bedeutet, daß die Größe des Elementstromes bei den hier verwendeten Mischungen mit puzzolanischen Zusatzstoffen im wesentlichen durch den Elektrolytwiderstand kontrolliert wird. Bei Zugabe von 1,5 % Chlorid bezogen auf den Zementgehalt (ermittelte Widerstandswerte: 15 k $\Omega$  (PTSF) bzw. 25 k $\Omega$  (HSF2)) liegt bereits eine Widerstandskon-

trolle von 90 % vor. Geht man für eine chloridfreie Mischung mit puzzolanischen Zusatzstoffen von einem Widerstand von ca. 100 kΩ aus, so ergibt sich rechnerisch ein Elementstrom zwischen 0,5 und 1,0 μA.

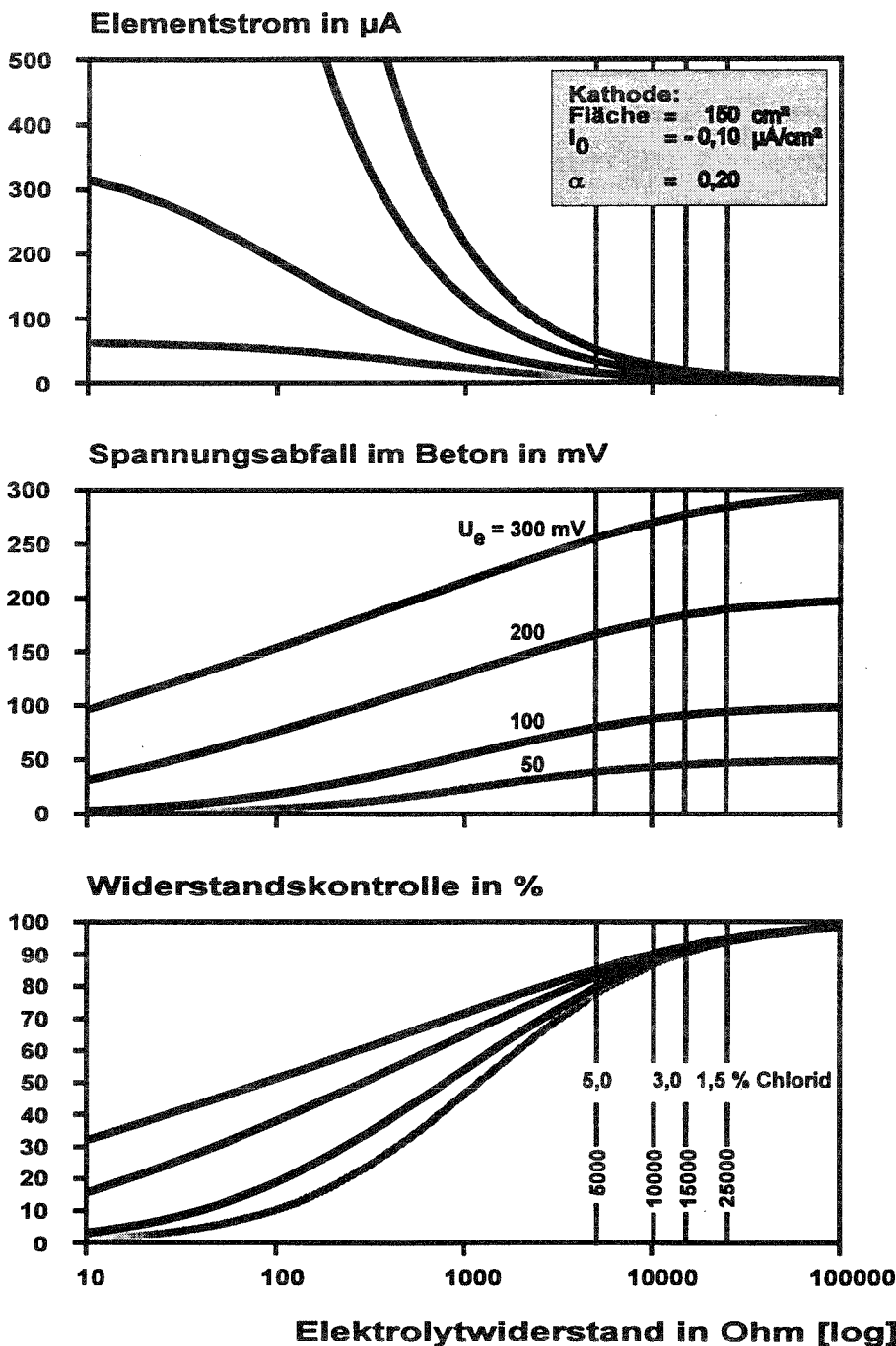
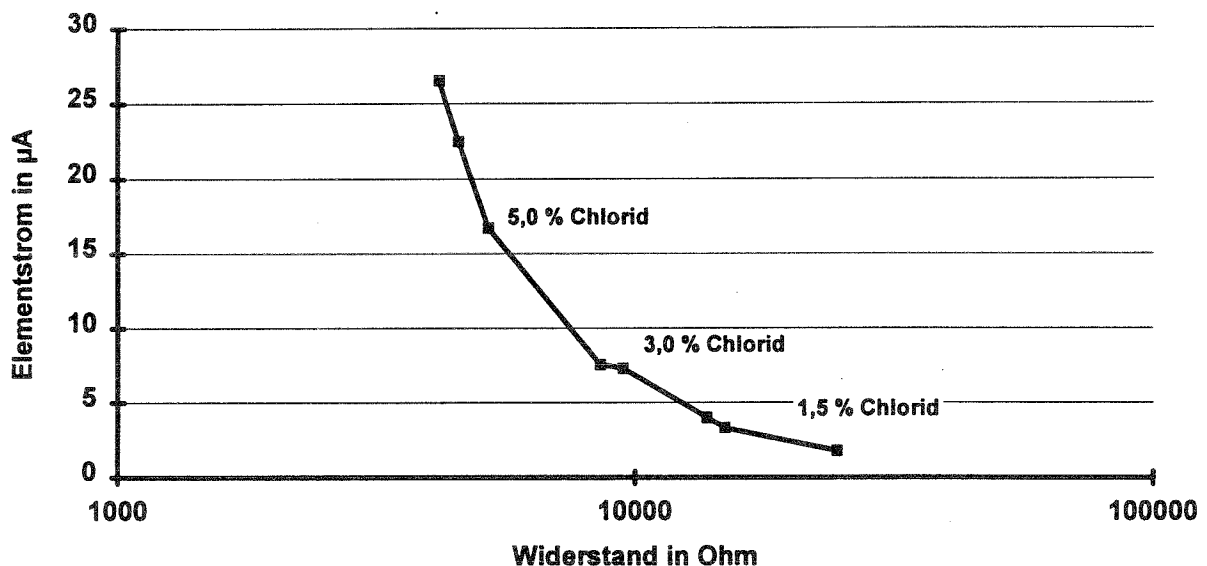


Bild 11.17: Für die Geometrie der Betonkorrosionszelle berechnete Zusammenhänge zwischen Elektrolytwiderstand und Elementstrom

Der Zusammenhang zwischen Elementstrom und Elektrolytwiderstand des Betons in Abhängigkeit vom Chloridgehalt ist in Bild 11.18 dargestellt. Das Bild zeigt, daß bereits bei einem Chloridgehalt von 1,5 % nur noch sehr geringe Elementströme ermittelt werden konnten. Der dabei stattfindende Korrosionsprozeß wird, wie quantitativ nachgewiesen wurde (vgl. Bild 11.17), in erheblichem Maß vom Elektrolytwiderstand des Betons kontrolliert. Eine weitere Reduzierung der Chloridzugabe auf Werte unter 1,0 % ist bei dem derzeit gewählten Versuchsaufbau nicht als sinnvoll anzusehen, da die dabei fließenden Elementströme nicht mehr durch die vorhandene Erfassungsanlage mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

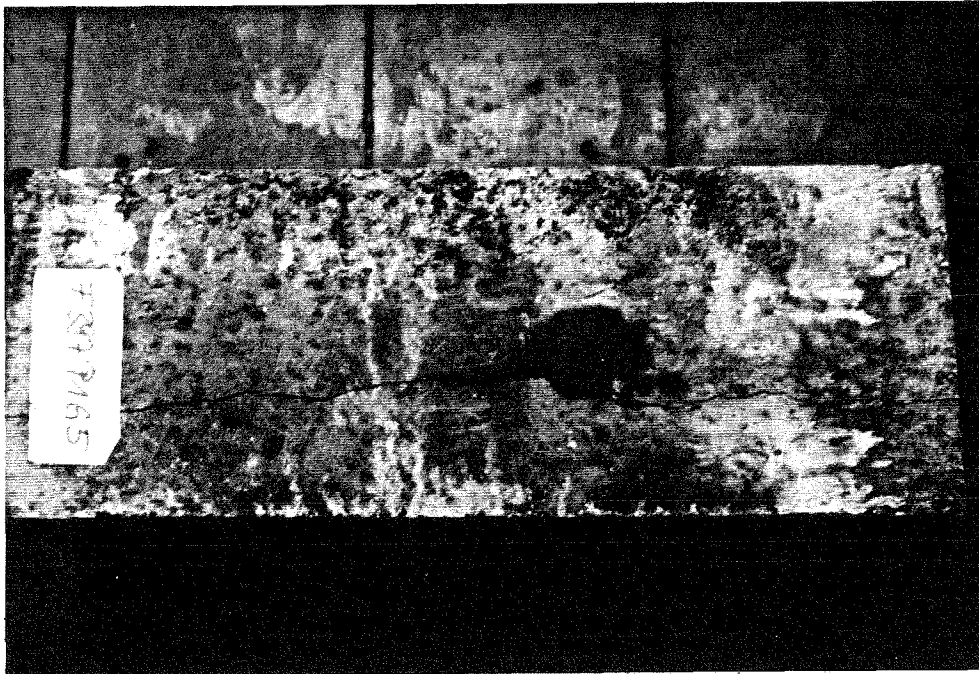


**Bild 11.18:** Ergebnisse der Elementströme in Abhängigkeit von Elektrolytwiderstand im Alter von 350 d

### 11.3.4 Visuelle Beurteilung der Stahloberflächen

Zum Ende der Untersuchungen folgte der Ausbau der Betonstahlstücke ausgewählter Prüfkörper zur visuellen Begutachtung der aufgetretenen Korrosionserscheinungen.

Die Korrosion der mit Portlandzement hergestellten Prüfkörper mit einer Chloridzugabe von 5,0 % bezogen auf den Zementgehalt hat bereits während des Untersuchungszeitraums von ca. einem Jahr zur Ribbildung geführt (Bild 11.19). Für alle anderen Prüfkörper konnte bisher keine Ribbildung nachgewiesen werden.



**Bild 11.19:** Gerissener Prüfkörper hergestellt aus Portlandzement mit puzolanischen Zusatzstoffen (PTSF / 5,0 % Chlorid / Elektrodenabstand 30 mm)

Bild 11.20 zeigt die deutlich korrodierte Arbeitselektrode (St-37) des geöffneten Prüfkörpers (PTSF, 5,0 % Chlorid, Elektrodenabstand 30 mm, Prüfkörper gerissen). Wie zu erwarten, waren deutlich schwarze Korrosionsprodukte auf der Stahloberfläche sichtbar, was für aktive Korrosion infolge Chlorideinwirkung bei hohen Feuchtigkeitsgehalten des Betons typisch ist. Nach der Entrostung konnten auch die Stahloberflächen begutachtet werden. Es waren deutlich Lochfraßnarben über die gesamte Stahloberfläche verteilt erkennbar. Die Berechnung des Masseverlustes durch mathematische Integration der Elementströme über die Zeit von 350 d ergibt insgesamt einen Gewichtsverlust von  $1 \text{ mg/cm}^2$ . Der Anteil der Eigenkorrosion des Stahles (vergleiche Abschnitt 9.3.3.2) konnte für diese Versuchsreihen nicht exakt bestimmt werden, es muß jedoch davon ausgegangen werden, daß sich gerade bei dem vorhandenen hohen Elektrolytwiderstand der untersuchten Betone Lokalelemente auf der Anode ausbilden.

Der Spannungszustand hervorgerufen durch die Volumenvergrößerung der Korrosionsprodukte hat zur Überschreitung der aufnehmbaren Zugspannungen im Beton geführt, und damit zur Ausbildung eines Risses. Durch die vergleichsweise hohe Zugspannungsempfindlichkeit von hochfesten Mischungen gegenüber üblichen Mischungen normaler Festigkeit können bereits geringe Korrosionsraten, wie sie im vorliegenden Korrosionssystem vorzu-



finden waren, zur Überschreitung der Zugbruchdehnung der Betone und damit zur Ribbildung führen.

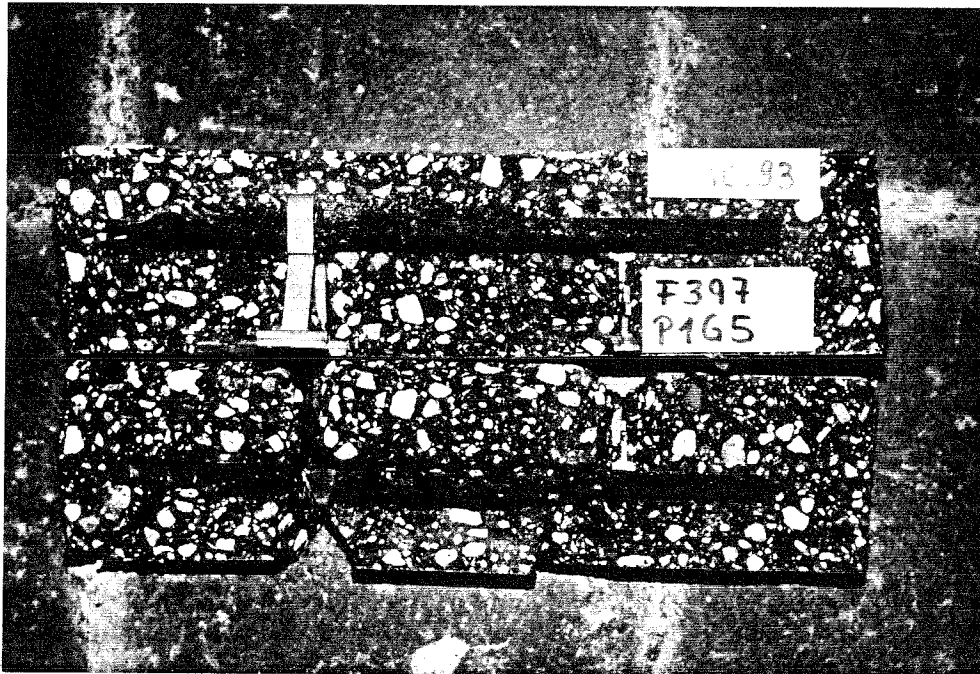


Bild 11.20: Korrodierte Arbeitselektrode (PTSF / 5,0 % Chlorid/  
Elektrodenabstand 30 mm, Prüfkörper gerissen)

Bild 11.21 zeigt die Arbeitselektrode (St-37) des geöffneten Prüfkörpers (PTSF, 3,0 % Chlorid, Elektrodenabstand 30 mm). Auf der Anode sind deutlich korrosive Bereiche zu erkennen. Im Gegensatz zur großflächigen Korrosion der Arbeitselektrode bei 5,0 %iger Chloridzugabe überwiegen zu diesem Zeitpunkt bei 3,0 %iger Chloridzugabe noch die nichtkorrosiven Bereiche. Da bei diesen Chloridmengen davon ausgegangen werden kann, daß die Stahloberflächen depassiviert sind, müssen diese nichtkorrosiven Bereiche durch die korrodierenden Flächen kathodisch geschützt werden.

Der berechnete Masseverlust bei 3,0 %iger Chloridzugabe ergab sich zu  $0,55 \text{ mg/cm}^2$ , d. h. bei konstant fortschreitender Korrosionsgeschwindigkeit kann nach ca. 2 a mit Ribbildung gerechnet werden. Zur Untersuchung dieser Annahme wird das Versuchsprogramm für ausgewählte Prüfkörper weitergeführt.

Im Fall der 1,5 %igen Chloridzugabe wurde ein Gewichtsverlust von 0,27 mg/cm<sup>2</sup> ermittelt.

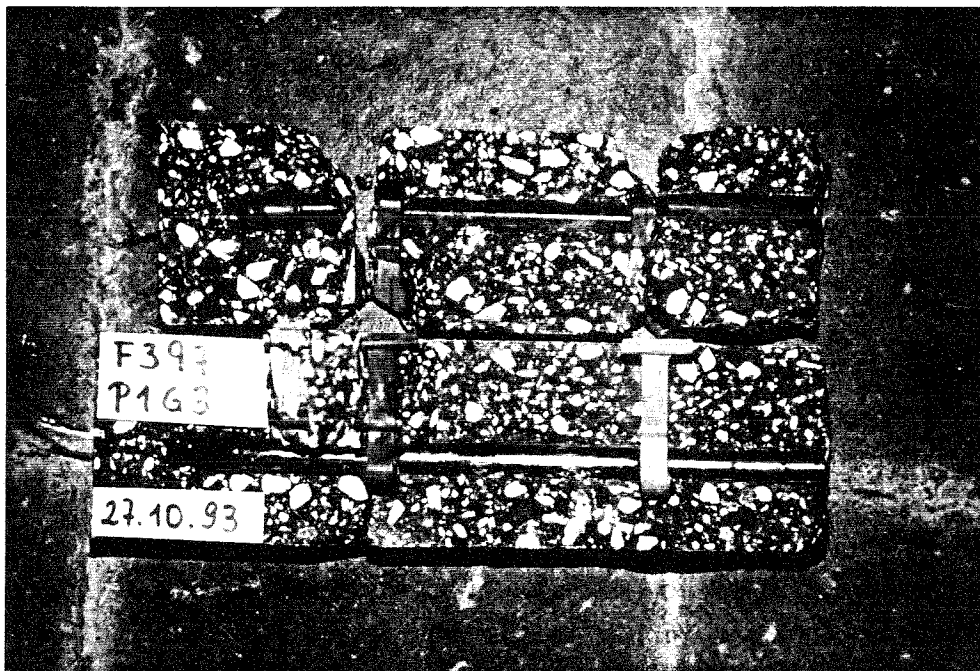


Bild 11.21: Korrodierte Arbeitselektrode (PTSF / 3,0 % Chlorid/  
Elektrodenabstand 30 mm)

## 12 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde der Einfluß von hohen Puzzolangehalten auf die Alkalität der Porenlösung des Zementsteins untersucht. Die Alkalität der Porenlösung und damit der hohe pH-Wert wird i. w. von den löslichen Alkalien (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) des Zementes bzw. Zusatzstoffes bestimmt. Aufrechterhalten wird diese hohe Basizität der Porenlösung durch das bei der Zementhydratation abgespaltene Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>), das im Porenwasser allerdings nur zu einem geringen Anteil gelöst ist. Als kristalliner Bodenkörper steht es in großen Mengen für die puzzolanische Reaktion des Silicastaubes oder der Flugasche zur Verfügung und kann daher als Alkalitätsreserve angesehen werden (pH ≈ 12,5 für eine gesättigte Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung). In welchem Maße der Calciumhydroxidgehalt durch hohe Puzzolangehalte reduziert wird und wie sich die Verringerung der Calciumhydroxidgehalte auf die Alkalität der Porenlösung auswirkt, wurde anhand von Zementsteinen mit hohen Silicastaub- und Flugaschegehalten in Kombinationen mit einem Portlandzement 35 F und einem Hochofenzement 35 L (50 % Hüttensand) untersucht. Da bei der puzzolanische Reaktion diffusionskontrollierte Vorgänge eine große Rolle spielen, die wiederum von der Porenstruktur abhängig sind, wurden an den Zementsteinen auch

Gefügekennwerte (Gesamtporosität und Porengrößenverteilung) ermittelt. Bei den Untersuchungen wurde folgendes festgestellt:

- Durch die Verringerung des Zementgehaltes in Mischungen mit hohen Flugaschegehalten und durch die puzzolanische Reaktion reduziert sich der absolute  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt deutlich. Die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion verringert sich mit dichter werdender Porenstruktur durch neu entstehende Reaktionsprodukte (diffusionskontrollierter Prozeß), so daß sich der Abbau des Calciumhydroxids sehr stark verlangsamt. Ergebnisse aus der 40 °C-Lagerung nach 730 d, die etwa einer 5-jährigen Lagerung bei 20 °C entsprechen, zeigen, daß zu diesem Zeitpunkt noch ausreichend Calciumhydroxid als Alkalitätspuffer vorhanden ist.
- In Mischungen mit 25 M.-% Silicastaub und einer Kombination von 15 M.-% Silicastaub und 40 M.-% Flugasche in Verbindung mit Portlandzement und 25 M.-% Silicastaub in Verbindung mit Hochofenzement wird das gesamte Calciumhydroxid durch die puzzolanische Reaktion abgebaut, d. h die Alkalitätsreserve ist aufgebraucht. Dabei spielt insbesondere in Mischungen mit Silicastaub der Wasserbindemittelwert eine entscheidende Rolle. Gleichzeitig kommt es in diesen Mischungen zu einer deutlichen Verdichtung des Porengefüges, wodurch Dauerhaftigkeitseigenschaften des Betons deutlich verbessert werden (Karbonatisierungswiderstand, Chlorideindringung von außen).
- Der Austausch von 60 M.-% Portlandzement bzw. 40 M.-% Hochofenzement gegen die gleiche Menge Flugasche führt über den untersuchten Zeitraum von 730 d nicht zu einer signifikanten Veränderung der Alkalität der Porenlösung. Der pH-Wert liegt bei etwa 13,5, so daß die Depassivierung des Stahles in chloridfreien Betonen, die erst bei pH-Werten unter etwa 11,5 eintritt, ausgeschlossen werden kann.
- Bei Einsatz von 25 M.-% Silicastaub in Zementstein mit einem Wasserbindemittelwert von 0,60 bzw. einer Kombination aus 15 M.-% Silicastaub und 40 M.-% Flugasche bei niedrigem Wasserbindemittelwert (0,23) kommt es in Portlandzementmischungen zu einer deutlichen Verringerung der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung. Alkalien werden in großem Maße in oder an die Reaktionsprodukte gebunden, der pH-Wert sinkt auf etwa 12,5 ab.
- In der Mischung mit 15 M.-% Silicastaub und 85 M.-% Hochofenzement und einem Wasserbindemittelwert von 0,60 stabilisiert sich der pH-Wert im Alter von 365 d auf über 12,5, eine Depassivierung des Betonstahls ist also zunächst einmal auszuschließen. Erhöht man den Silicastaubgehalt in der Hochofenzementmischung auf 25 M.-%, so fällt

der pH-Wert bei dem hier gewählten Wasserbindemittelwert von 0,34 unter 12,0 ab. Tendenziell ist eine weitere Abnahme mit zunehmender Hydratationsdauer zu erwarten. Grund für die deutliche Verringerung der Alkalität in Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten und hüttensandhaltigen Zementen ist auch hier die Einbindung von Alkalien in Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion des Silicastaubes.

Aufgrund der deutlichen Verringerung der Alkalität der Porenlösung in den beiden hochfesten Mischungen mit 15 M.-% Silicastaub und 40 M.-Flugasche in Kombination mit Portlandzement bzw. 25 M.-% Silicastaub in Kombination mit Hochofenzement wurden Korrosionsversuche an Betonen mit gleicher Bindemittelzusammensetzung und gleichen Wasserbindemittelwerten wie die Zementsteinversuche durchgeführt. Die hergestellten Betonkorrosionszellen unterscheiden sich im wesentlichen durch die Chloridzugabe, die zu 1,5, 3,0 und 5,0 % bezogen auf den Zementgehalt variiert wurde. Zusammenfassend kann gesagt werden:

- Die Depassivierung der Stahloberflächen stellte sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Chloridgehalte 1,5, 3,0 und 5,0 %) nach ca. 14 d ein, d. h. der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt liegt für diese Mischungen unter 1,5 M.-%.
- Durch die schnelle puzzolanische Reaktion des Silicastaubes und den geringen Wasserbindemittelwert stieg der Elektrolytwiderstand innerhalb der ersten 28 d stark an. Ab einem Alter von 120 Tagen steigt der Elektrolytwiderstand nur noch sehr langsam an. Ursache hierfür ist der zu diesem Zeitpunkt bereits sehr hohe Hydratationsgrad des Zementes und die weit fortgeschrittene puzzolanische Reaktion des Silicastaubes. Im weiteren zeitlichen Verlauf wird der Elektrolytwiderstand i. w. nur noch durch die umgebende Luftfeuchte beeinflusst.
- Gegenüber chloridfreien Portlandzement- und Hochofenzementbetonen normaler Festigkeiten (Außenbauteilbetone) lag der Elektrolytwiderstand für die hochfesten Mischungen trotz 5,0 %iger Chloridzugabe um ca. das 5fache höher. Mit abnehmender Chloridkonzentration nimmt der Faktor zu und liegt bei Chloridzugabe von 1,5 % etwa zwischen 15 und 25. Für hochfeste chloridfreie Mischungen wird ein um etwa 2 Zehnerpotenzen höherer Elektrolytwiderstand erwartet.
- Es wurde rechnerisch nachgewiesen, daß bei den untersuchten hochfesten Betonen der Korrosionsprozeß i. w. durch den hohen Elektrolytwiderstand kontrolliert wird. Bei 1,5 %iger Chloridzugabe betrug die Widerstandskontrolle rd. 90 %.

- Im Gegensatz zu Betonen normaler Festigkeit konnte bei den hier untersuchten hochfesten Betonen mit Hilfe der Mult-Ring-Elektrode keine Änderung des Elektrolytwiderstandes über die Tiefe der Betondeckungsschicht festgestellt werden.
- Die Korrosion der mit Portlandzement hergestellten Prüfkörper mit einer Chloridzugabe von 5,0 % bezogen auf den Zementgehalt hat bereits während des Untersuchungszeitraums von ca. einem Jahr zur Rißbildung geführt. Für alle anderen Prüfkörper konnte bisher keine Rißbildung nachgewiesen werden.
- Eine weitere Reduzierung der Chloridgehalte auf Werte unter 1,0 % ist bei dem derzeit gewählten Versuchsaufbau nicht als sinnvoll anzusehen, da die dabei fließenden Elementströme nicht mehr durch die vorhandene Erfassungsanlage mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können.
- Es konnten aufgrund des hohen Diffusionswiderstandes dieser Betone keine Karbonatisierungstiefen mehr bestimmt werden.

Im Hinblick auf die Erhaltung des alkalischen Milieus im Beton sind aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse hohe Flugaschegehalte unkritisch. Bei Massenbetonbauwerken (z. B. Kraftwerke Schkopau und Schwarze Pumpe) haben sich hohe Flugaschegehalte insbesondere aufgrund der Verringerung der Hydratationwärmeentwicklung und der Erhöhung des Eindringwiderstandes gegenüber schädlichen Stoffen (Chloride, Sulfate) im Beton bereits bewährt.

Die Dauerhaftigkeit von Bauwerken wird durch die Verringerung der Alkalität in Silicastaubbetonen nicht gefährdet. Der Verringerung der Alkalität in der Porenlösung steht die deutliche Erhöhung der Dichte des porösen Baustoffs "Beton" gegenüber, so daß sowohl das Eindringen als auch der Transport schädlicher Stoffe (z. B. Chlorid, Sulfat) im Beton drastisch verringert wird. Darüber hinaus ist hinsichtlich der Dauerhaftigkeit von Beton die gleichzeitige Verwendung von Steinkohlenflugasche und Silicastaub unkritisch. Erfahrungen mit Bauwerken in Meerwasserumgebung, bei denen eine Kombination beider Betonzusatzstoffe verwendet wurde, zeigen, daß durch einen derartigen Beton die Qualität der Betondeckungsschicht deutlich erhöht und Korrosionsrisiken damit gesenkt werden können (s. z. B. Brücke über den Großen Belt, Dänemark).

### 13 FORSCHUNGSBEDARF

Da die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche auch in höherem Alter noch fortschreitet, sind Langzeitversuche notwendig, um in Erfahrung zu bringen, ob und in welcher Abhängigkeit die Alkalitätsreserve ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) in der Porenlösung von Zementsteinen mit hohen Flugaschegehalten aufgebraucht wird. Weiterhin ist zu untersuchen, ob evtl. zu einem späteren Zeitpunkt Alkalien in Reaktionsprodukte eingebunden werden, wodurch der pH-Wert der Porenlösung absinkt.

Für Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten ist zu untersuchen, inwieweit sich längerfristig der vollständige Abbau des Calciumhydroxids und der weitgehende Einbau von Natrium und Kalium in Reaktionsprodukte auf die Alkalität der Porenlösung auswirkt. Darüber hinaus ist auch der Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf den Abbau der Alkalitätsreserve weitgehend ungeklärt.

Bei der hier untersuchten Mischung mit 15 M.-% Silicastaub und 40 M.-% Steinkohlenflugasche wurden extreme Zugabemengen beider Zusatzstoffe gewählt. Es bleibt zu untersuchen, wie sich praxisnahe Kombinationen aus Silicastaub und Flugasche (z. B. 5-10 M.-% SF + 10-20 M.-% SFA) auf die Alkalität der Porenlösung auswirken.

In den bisher durchgeführten Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Bewehrung in Betonen mit hohen Puzzolangehalten konnte mit dem gewählten Prüfkörperaufbau der Betonkorrosionszellen die Frage nach dem kritischen Chloridgehalt nicht geklärt werden. Definitiv kann jedoch festgehalten werden, daß der kritische Grenzwert unterhalb von 1,5 % Chlorid bezogen auf den Zementgehalt liegen muß.

Zur Lösung der Fragestellung nach dem kritischen Chloridgehalt könnten Strom-Spannungs-Kurven beitragen. Erste Voruntersuchungen an den vorhandenen Prüfkörpern haben gezeigt, daß das Verfahren prinzipiell anwendbar ist. Es kommt jedoch infolge der hohen Elektrolytwiderstände zu Problemen bei der Polarisierung. Diese Probleme treten zum einen zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode, hier wird das vorgegebene Potential eingestellt, zum anderen zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode, zwischen denen der potentialabhängige Strom eingeregelt wird. Aus diesem Grund sollten die Widerstände, die sich aus dem Elektrolyten Beton ergeben möglichst gering gehalten werden. Das kann versuchsstechnisch dadurch erreicht werden, indem man die Betonüberdeckung der Arbeitselektrode möglichst gering hält und die Prüfung in einer wässrigen Lösung durchführt.

Als Vorstufe zu den ummörtelten Arbeitselektroden könnten Strom-Spannungs-Kurven in künstlich hergestellten Lösungen, die den vorhandenen Porenlösungen nachempfunden sind, ermittelt werden. In diesen Versuchen kann die pH-Wert Abhängigkeit des kritischen Chloridgehaltes ermittelt werden.

## 14 LITERATUR

- /A1/ Al-Amoudi, O.S.B. ; Rasheeduzzafar, - ; Maslehuddin, M.: Carbonation and Corrosion of Rebars in salt contaminated OPC/PFA Concretes. In: Cement and Concrete Research 21 (1991), Nr. 1, S. 38-50
- /A2/ Altner, W. ; Schmidt, D. ; Ettl, W.-P.: Einsatzmöglichkeiten von amorphen Siliziumdioxid-Stäuben im Zementbeton. In: Betontechnik 10 (1989), Nr. 4, S. 117-119
- /B1/ Beaudoin, J.J. ; Ramachandran, V.S. ; Feldman, R.F.: Interaction of Chloride and C-S-H. In: Cement and Concrete Research 20 (1990), Nr. 6, S. 875-883
- /B2/ Beedle, S. S ; Groves, G. W. ; Rodger, S. A.: The Effect of fine Pozzolanic and ot/her particles on the hydration of C3S. In: Advances in Cement Research 2 (1989), Nr. 5, S. 3-8
- /B3/ Byfors, K. ; Hansson, C. M. ; Tritthart, J.: Pore solution expression as a Method to determine the Influence of Mineral Additives on Chloride Binding. In: Cement and Concrete Research 16 (1986), Nr. 5, S. 760-770
- /B4/ Byfors, K.: Chloride Binding in Cement Paste. Oslo : Trykt Hos Moberg & Helli A/S; Nordic Concrete Federation; 1986 - In: Nordic Concrete Research Publication No. 5, December 1986, S. 27-38
- /B5/ Bache, H.H.: Densified Cement/Ultra-Fine Particle-Based Materials. Aalborg, Denmark : Aalborg Portland, 1981 - (presented at the second International Conference on Superplasticizers in Concrete, June 10-12, 1981, Ottawa, Ontario, Canada)
- /B6/ Bentur, A. ; Berger, R.L.: Chemical Composition of C-S-H Gel Formed in the Hydration of Calcium Silicate Pastes. In: Journal of the American Ceramic Society 62 (1979), Nr. 3-4, S. 117-120
- /B7/ Berg vom, W.: Flugasche als Betonzusatzstoff nach DIN 1045 - Anforderungen, Eigenschaften und Auswirkungen auf den Beton-. Essen : VGB-Kraftwerkstechnik e.V., 1982 - In: Verwertung von Verbrennungs-Rückständen -VGB-TB 202- Vorträge der VGB-Konferenz vom 21./22. Juni 1982, S. 257-279
- /B8/ Bhatti, M.S.Y. ; Greening, N.R.: Some Long Time Studies of Blended Cements with Emphasis on Alkali-Aggregate Reaction. In: Proceedings of the Seventh International Conference on Concrete Alkali-Aggregate Reaction, Ottawa, August 18-22 1986, S. 85-92

- /B9/ Blaschke, R. ; Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber ; VGB: Zur Einbindung der Flugasche in den Bindemittelstein. Essen : VGB Kraftwerkstechnik GmbH, 1984 - In: 25 Jahre Beton mit Flugasche -VGB-TB 203, S. 80-88
- /B10/ Byfors, K.:  
Influence of Silica Fume and Flyash on Chloride Diffusion and pH-Values in Cement Paste. In: Cement and Concrete Research 17 (1987), Nr. 1, S. 115-130
- /B11/ Berry, E. E. ; Hemmings, R.rT. ; Cornelius, B. J.: Mechanism of Hydration Reactions in High Volume Fly Ash Pastes and Mortars. Trondheim : Canmet/ACI International Conference, 1989 - In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolans in Concrete, Supplementary Papers, (Malhotra, V.M.(Ed)), S. 1-12
- /B12/ Breit, W. ; Raupach, M.: Bestimmung der Feuchteverteilung in der Betonrandzone mit Multi-Ring- Elektroden. In: Ibac Kurzberichte 6 (1993), Nr. 41
- /C1/ Cao, H.T. ; Sirivivatnanon, V. ; Rajamane, N.P. ; Rajagopal, R.S. ; ET AL.: Corrosion of Steel in Concrete with and without Silica Fume. In: Cement and Concrete Research 21 (1991), Nr. 2/3, S. 316-324 ; 22 (1992), Nr. 1, S. 186-189
- /C2/ Chatterji, S. ; Thaulow, N. ; Christensen, P.: Puzzolanic Activity of Byproduct Silica-Fume from Ferro-Silican Production. In: Cement and Concrete Research 12 (1982), Nr. 6, S. 781-784 Discussion in: Cement and Concrete Research 13 (1983) Nr. 4, S. 585
- /C3/ Canham, I. ; Page, C.L. ; Nixon, P.J.: Aspects of the Pore Solution Chemistry of Blended Cements Related to the Control of Alkali Silica Reaction. In: Cement and Concrete Research 17 (1987), Nr. 5, S. 839-844
- /C4/ Cheng-Yi, H. ; Feldman, R.F.: Hydration Reactions on Portland Cement-Silica Fume Blends. In: Cement and Concrete Research 15 (1985), Nr. 4, S. 585-592
- /C5/ CEB ; Euro-International du Beton; Design Guide: Durable Concrete Structures: Design Guide. Lausanne : Comite Euro-International du Beton -CEB-. -In: Bulletin D'Information (1992), Nr. 183
- /C6/ Catharin, P. ; Federspiel, H.: Der elektrische Widerstand des Betons. In: Elektrotechnik und Maschinenbau 89 (1972), Nr. 10, S 399-407
- /D1/ DIN 50 900: Teil 2 01.84. Korrosion der Metalle; Begriffe; Elektrochemische Begriffe
- /D2/ Dalziel, J.A. ; Gutteridge, W.A. ; Cement and Concrete Association: The Influence of Pulverized Fuel Ash upon the Hydration Characteristics and Certain Physical Properties of a Portland Cement Paste. Wexham Springs : Cement and Concrete Association - In: C & CA Technical Report (1986), Nr. 560
- /D3/ Diamond, S.: The Microstructures of Cement Paste in Concrete. Rio de Janeiro : Sindicato Nacional da Industria do Cimento, 1986 In: Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro Brasilien, 22./29.09.1986, Volume 1, S. 122-147
- /D4/ Diamond, S.: Effects of two Danish Flyashes on Alkali Contents of Pore Solutions of Cement-Flyash Pastes. In: Cement and Concrete Research 11 (1981), Nr. 3, S. 383-394



- /E1/ Elsener, B.: Ionenmigration und Elektrische Leitfähigkeit im Beton. Zürich : Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, 1990 - In: Korrosion und Korrosionsschutz. Tl 5: Elektrochemische Schutzverfahren für Stahlbetonbauwerke, Studientagung 15. November 1990, S. 51-59
- /F1/ Fraay, A.L.A. ; Bijen, J. M. J .M. ; Haan de, Y. M. ; Larbi, J. M.: The Reaction of Fly Ash in Concrete ; A critical examination. Trondheim : Canmet/ACI International Conference, 1989 - In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Supplementary Papers, (Malhotra, V.M.(Ed)), S. 33-48
- /F2/ Friedel, M. G.: Sur un chloro-aluminate de Calcium Hydrate se Maclant par Compression. In: Bulletin de Mineralogie 20 (1897), S. 122-136
- /F3/ Feldman, R.F.: Pore Structure Formation During Hydration of Fly-Ash and Slag Cement Blends. Boston : Material Research Society - In: Effects of Flyash Incorporation in Cement and Concrete : Proceedings Symposium N Annual Meeting (Diamond, S. (Ed)), Boston, November 16-18, 1981, S. 124-133
- /F4/ FIP ; Federation Internationale de la Precontrainte ; State Of The Art Report: Condensed Silica Fume in Concrete. London : Telford, 1988. -
- /F5/ Fraay, A.L.A.: Fly Ash a Pozzolan in Concrete. Delft, Technische Universität, Diss., 1990
- /G1/ Glasser, F.P. ; Luke, K. ; Angus, M.J.: Modification of Cement Pore Fluid Compositions by Pozzolan Additives. In: Cement and Concrete Research 18 (1988), Nr. 2, S. 165-178
- /G2/ Glasser, F.P. ; Marr, J.: The Effect of Mineral Additives on the Composition of Cement Pore Fluids. London : British Ceramic Society. - In: Proceedings of The Chemistry and Chemically Related Properties of Cement, (Grasser, F.P. (Ed.)) = British Ceramic Proceedings 35 (1984), S. 419-429
- /G3/ Gouda, V.K. ; Halaka, W.Y.: Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel - I: Immersed in Alkaline Solutions. II: Embedded in Concrete. In: British Corrosion Journal 5 (1970), Nr. 5, S. 198-208
- /G4/ Grutzeck, M.W. ; Atkinson, S. ; Roy, D.M.: Mechanism of Hydration of Condensed Silica Fume in Calcium Hydroxide Solutions. Detroit : American Concrete Institute, ACI SP 79, 1983. - In: Proceedings of the Canmet/ACI First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete, Vol 2 (1983), S. 643-664
- /G5/ Gunkel, P.: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente. In: Beton-Information 23 (1983), Nr. 1, S. 3-8
- /G6/ Gunkel, P.: Die Bindung von Chlorid im Zementstein und die Zusammensetzung chloridhaltiger Porenlösungen. In: Beton-Informationen 29 (1989), Nr. 1, S. 3-11
- /G7/ Groves, G. W. ; Rodger, S. A.: The Hydration of C3S and ordinary Portland Cement with relatively large additions of Microsilica. In: Advances in Cement Research 2 (1989), Nr. 8, S. 135-140

- /H1/ Hjorth, L.: Microsilica in Concrete. Oslo : Trykt Hos Moberg & Helli A/S, 1982. - In: Nordic Concrete Research (The Nordic Concrete Federation Concrete Association of Denmark, Finland, Iceland, Norway, Sweden (Ed)), Nr. 1, S. 9.1-9.18
- /H2/ Huang, Cheng-Yi ; Feldman, R. F.: Influence of Silica Fume on the Microstructural Development in Cement Mortars. In: Cement and Concrete Research 15 (1985), S. 285-294
- /H3/ Hausmann, D.A.: Steel Corrosion in Concrete - How Does it Occur? In: Materials Protection, Houston 6 (1967), Nov. 1967, S. 19-23
- /H4/ Helmuth, R.: Fly Ash in Cement and Concrete. (s. Auch Lit.-Nr.: 14575) Skokie, Illinois : Portland Cement Association, 1987 -
- /H5/ Henning, O. ; Knöfel, D.: Baustoffchemie. 1.,2.,4. Aufl. Wiesbaden : Bauverlag, 1975 ; 1989 -
- /H6/ Härdtl, R.: Effectiveness of Fly Ash Processing Methods in Improving Concrete Quality. Amsterdam : Elsevier, 1991 - In: Waste Materials in Construction; Proceedings of the International Conference on Environmental ..., Maastricht, The Netherlands, 10-14 November 1991, (Goumans, J.J.J.M. ; Et Al (Ed)), S. 399-406
- /H7/ Härdtl, R.: Effect of the Combination of Slag Cements and Fly Ash on the Pore Structure of Cement Mortars. Istanbul : Canmet/ACI International Conference, 1992.- In: Fourth Canmet/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Supplementary Papers, Istanbul, May 1992, S. 1005-1022
- /H8/ Härdtl, R.: Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften. Aachen, Technische Hochschule, Fachbereich 3, Diss., in Vorbereitung
- /H9/ Hooton, R.D.: Permeability and Pore Structure of Cement Pastes Containing Fly Ash, Slag, and Silica Fume. Philadelphia : American Society for Testing and Materials, 1986 - Frohnsdorff, G. (Ed.). In: Blended Cements (ASTM STP 897), S. 128-143 (Proceedings of the Symposium on Blended Cements, Denver, Colorado, 1984)
- /J1/ Jensen, H.U. ; Pratt, P.L.: The Effect of low Temperature Curing on the Development of Microstructure and Strength in Fly Ash Blends. Trondheim : Canmet/ACI International Conference, 1989 - In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Supplementary Papers, (Malhotra, V.M.(Ed)), S. 49-65
- /K1/ Kawamura, M. ; Kayyali, O. A. ; Haque, M. N.: Effects of a Flyash on Pore Solution Composition in Calcium and Sodium Chloride-Bearing Mortars. In: Cement and Concrete Research 18 (1988), Nr. 5, S. 763-773
- /K2/ Kurbus, B. ; Bakula, F. ; Gabrovsek, R.: Reactivity of SiO<sub>2</sub> Fume from Ferrosilicon Production with Ca(OH)<sub>2</sub> under Hydrothermal Conditions. In: Cement and Concrete Research 15 (1985), Nr. 1, S. 134-140
- /K3/ Kaesche, H.: Untersuchungen über die Korrosion unlegierter Stähle in Kalziumhydroxydlösung und in feuchtem Beton. In: Archiv für das Eisenhüttenwesen 36 (1965), Nr. 12, S. 911-922

- /L1/ Lambert, P. ; Page, C. L ; Short, N. R.: Diffusion of Chloride Ions in Hardened Cement Pastes Containing Pure Cement Minerals. In: British Ceramic Proceedings 35 (1984), S. 267-276
- /L2/ Li, Shiqun ; Roy, D. M. ; Kumar, A.: Quantitative Determination Of Pozzolanas in Hydrated Systems of Cement of  $\text{Ca(OH)}_2$  with Fly Ash or Silica Fume. In: Cement and Concrete Research 15 (1985), Nr. 6, S. 1079-1086
- /L3/ Larbi, J.A. ; Bijen, J.M.J.M.: Evolution of Lime and Microstructural Development in Fly Ash-Portland Cement Systems. Pittsburgh : Materials Research Society. - In: Fly Ash and Coal Conversion By-Products: Characterization, Utilization and Disposal VI, Materials Research Society Proceedings Vol. 178 (1989), (Day, R.L.; Glasser, F.P.(Ed)),S.127-138
- /L4/ Lehmann, H. ; Roesky, W.: Festigkeitsentwicklung und Hydratation von Portland- und Hüttenzementen bei 20, 5 und 1 °C. In: Tonindustrie-Zeitung und Keramische Rundschau 89 (1965), Nr. 15/16, S. 337-350
- /L5/ Li, S. ; Roy, D.M.: Investigation of Relations Between Porosity, Pore Structure, and Cl-Diffusion of Fly Ash and Blended Cement Pastes. In: Cement and Concrete Research 16 (1986), Nr. 5, S. 749-759
- /L6/ Locher, Ch.H. ; GHI: Zum Einfluß verschiedener Zusatzstoffe auf das Gefüge von erhärtendem Zementstein in Mörteln und Betonen. Aachen, Technische Hochschule, Fachbereich 5, Diss., 1988
- /L7/ Lühr, H.-P. ; Tholen, J. : Beitrag zum Einfluß der den Glühverlust ausmachenden Bestandteile von Steinkohlenflugasche auf Eigenschaften flugaschehaltiger Zementmörtelprismen. Opladen : Westdeutscher Verlag - In: Forschungsberichte des Landes NRW (1972), Nr. 2276
- /L8/ Locher, F.W.: Stöchiometrie der Hydratation von Tricalciumsilicat. In: Zement-Kalk-Gips 20 (1967), Nr. 9, S. 402-407
- /M1/ Maslehuddin, M. ; Saricimen, H. ; Al-Mana, A. I.: Effect of Fly Ash Addition on the Corrosion Resisting Characteristics of Concrete. In: Journal of the ACI 84 (1987), Nr. 1, S. MA42-MA50
- /M2/ Mehta, P. K. ; Gjorv, O. E.: Properties of Portland Cement Concrete Containing Fly-Ash and condensed Silica-Fume. In: Cement and Concrete Research 12 (1982), Nr. 5, S. 587-595
- /M3/ Midgley, H. G. ; Illston, J. M.: The Penetration of Chlorides into Hardened Cement Pastes. In: Cement and Concrete Research 14 (1984), Nr. 4, S. 546-558 ; 15 (1985), Nr. 5, S. 933-934
- /M4/ Manmohan, D. ; Mehta, P.K.: Influence of Pozzolanic, Slag and Chemical Admixtures on Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes. In: Cement Concrete Aggregates 3 (1981), Nr. 1, S. 63-67
- /M5/ Mohan, K. ; Taylor, F.W.: Pastes of Tricalcium Silicate with Fly Ash -Analytical Electron Microscopy, Triamthyl Silication and other Studies. Boston : Material Research Society - In: Effects of Flyash Incorporation in Cement and Concrete : Proceedings Symposium N Annual Meeting (Diamond,S.(Ed.)) Boston, November 16-18, 1981, S. 54-59

- /M6/ Marsh, B.K.: Relationships Between Engineering Properties and Microstructural Characteristics of Hardened Cement Paste Containing Pulverized-Fuel Ash as a Partial Cement Replacement. Phd Thesis the Hatfield Polytechnic ; Cement and Concrete Association, 1984
- /N1/ Nixon, P.J. ; Page, C.L. ; Bollinghaus, R. ; Canham, I.: The Effect of a PFA with a High Total Alkali Content on Pore Solution Composition and Alkali Silica Reaction. In: Magazine of Concrete Research 38 (1986), Nr. 134
- /O1/ Odler, I. ; Dörr, H.: Early Hydration of Tricalcium Silicate. I. Kinetics of the Hydration Process and the Stoichiometry of Hydration Products. In: Cement and Concrete Research 9 (1979), Nr. 2, S. 239-248
- /O2/ Odler, I. ; Stassinopoulos, E.N.: Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierter Zementpasten. In: TIZ-Fachberichte 106 (1982), Nr. 6, S. 394-401
- /O3/ Osbaeck, B.: Influence of Residual Carbon in Fly Ash when Assessing the Water Requirement and Pozzolanic Activity of Fly Ash in Mortar Tests. Madrid : Canmet - In: Supplementary Papers of the Second International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, S. 26.1-26.10
- /P1/ Page, C. L. ; Short, N. R. ; Holden, W. R.: The Influence of Different Cements on Chloride-Induced Corrosion of reinforcing Steel. In: Cement and Concrete Research 16 (1986), Nr. 1, S. 79-86
- /P2/ Page, C. L. ; Vennesland, O. ; Cement and Concrete Research Institute: Pore Solution Composition and Chloride Binding Capacity of Silica Fume Cement Pastes. Trondheim : The Norwegian Institute of Technology, NTH ; Cement and Concrete Research Institute, FCB, 1982 - Report Number STF65 A82025
- /P3/ Page, C.L. ; Vennesland, O.: Pore Solution Composition and Chloride Binding Capacity of Silica-Fume Cement Pastes. In: Materiaux et Construction 16 (1983), Nr. 91, S. 19-25
- /P4/ Page, C. L.: Nature and Properties of Concrete in relation to reinforced Corrosion. Aachen : Institut für Bauforschung, ibac, 1992 - In: The Corrosion of Steel in Concrete - A short Course to be offered at two Cations. 17-19 February 1992, Aachen, 26 Seiten
- /P5/ Page, C.L. ; Havdahl, J.: Electrochemical Monitoring of Corrosion of Steel in Microsilica Cement Pastes. In: Materiaux et Constructions 18 (1985), Nr. 103, S. 41-47
- /P6/ Patel, H.H. ; Pratt, P.L. ; Parrott, L.J.: Porosity in the Microstructure of Blended Cements Containing Fly Ash. Pittsburgh : Materials Research Society. - In: Fly Ash and Coal Conversion By-Products: Characterization, Utilization and Disposal V, Material Research Society Symposium Proceedings Volume 136 (1988), (Hemmings, R.T. ; Berry, E.E. ; et al(Ed)), S.233-242
- /P7/ Pietersen, H.S. ; Fraay, A.L.A. ; Bijen, J.M.J.M.: Reactivity of fly Ash at High pH. Pittsburgh : Materials Research Society. - In: Fly Ash and Coal Conversion By-Products: Characterization, Utilization and Disposal VI, Materials Research Society Proceedings Vol. 178 (1989), (Day, R.L. ; Glasser, F.P.(Ed)),S.139-157

- /P8/ Powers, T.C. ; Brownyard, T.L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. In: Journal of the ACI 18 (1946), Nr. 2, S. 101-132, Nr. 3, S. 249-336, Nr. 4, S. 469-503, Nr. 5, S. 549-595, Nr. 6, S. 669-712, Nr. 7, S. 845-880, Nr. 8, S. 933-936
- /P9/ Prause, B.J.: Die Reaktion von Steinkohlenflugaschen in hydraulisch und karbonatisch aushärtenden Bindemitteln. Clausthal, Technische Universität, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Diss., 1987 - In: Kurzberichte aus der Bauforschung 32 (1991), Nr. 7, S. 629-634
- /R1/ Ramachandran, V. S. ; Seeley, R. C. ; Pololomark, G. M.: Free and combined Chloride in Hydrating Cement and Cement Components. In: Materiaux et Construction 17 (1984), Nr. 100, S. 285-289
- /R2/ Rasheeduzzafar, -; Dakhil, F. ; Mukarram, K.: Influence of Cement Composition and Content on the Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Concrete. Detroit, Michigan : American Concrete Institute, 1987 - In: Concrete Durability - Katharine and Bryant Mather International Convergence, Atlanta/Georgia, 27 April - 1 May 1987, ACI SP-100, Volume 2, S. 1477-1502
- /R3/ Regourd, M. ; Mortureux, B. ; Gautier, E.: Hydraulic Reactivity of various Pozzolanas. Mexico : Facultad de Ingenieria Civil, Universidad Autonoma de Nuevo Leon, 1984 In: Proceedings of the 5th International Symposium on Concrete Technology, S. 1-14
- /R4/ Regourd, M.: Pozzolanic Reactivity of condensed Silica Fume. Quebec Canada : Les Editions De l' Universite de Sherbrooke, 1983 - In: Condensed Silica Fume, S. 20-24
- /R5/ Roy, D. M.: Fly Ash and Silica Fume Chemistry and Hydration. Detroit : American Concrete Institute, ACI SP-114, 1989 - In: Fly Ash, Silica Fume, Slag, and natural Pozzolans in Concrete (Malhotra, V.M.(Ed)), Vol. 1, S. 117-138
- /R6/ Rayment, P.L.: The Effect of Pulverized-Fuel Ash on the C/S Molar Ratio and Alkali Content of Calcium Silicate Hydrates in Cement. In: Cement and Concrete Research 12 (1982), S. 133-140
- /R7/ Regourd, M. ; Mortureux, B. ; Hornain, H.: Use of Condensed Silica Fume as Filler in Blended Cements. Detroit : American Concrete Institute, ACI SP-79, 1983. - In: Proceedings of the Canmet/ACI First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete, Vol. 2 (1983), S. 847-865
- /R8/ Richartz, W. ; Forschungsinstitut der Zementindustrie ; VDZ: Einfluß von Flugaschen auf Gefüge und Eigenschaften des Zementsteins. Düsseldorf : Verein Deutscher Zementwerke E.v. - In: Aus Forschung - Für die Praxis, Forschungsbericht (1989), Nr. 9
- /R9/ Richartz, W.: Zusammensetzung und Eigenschaften von Flugaschen. In: Zement-Kalk-Gips 37 (1984), Nr. 2, S. 62-71
- /R10/ Romberg, H.: Einfluß der Zementart auf die Porengrößenverteilung im Zementstein. In: Tonindustriezeitung 95 (1971), Nr. 4, S. 105-115
- /R11/ Richartz, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung. In: Zement Kalk Gips 58 (1969), Nr. 10, S. 447-456

- /R12/ Raupach, M.: Zur chloridinduzierten Makroelementkorrosion von Stahl in Beton. Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1992), Nr. 433, Dissertation
- /S1/ Sarjar, S. L. ; Aitcin, P. C.: Dissolution Rate of Silica Fume in Very High Strength Concrete. In: Cement and Concrete Research 17 (1987), Nr. 4, S. 591-601
- /S2/ Schießl, P. ; Härdtl, R.: The Change of Mortar Properties as Result of Fly Ash Processing. Trondheim : Canmet/ACI International Conference, 1989 - In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans In Concrete, Supplementary Papers, (Malhotra, V.M.(Ed)), S. 277-294
- /S3/ Schießl, P. ; Härdtl, R.: Verwendung von künstlichen Puzzolanen als Zusatzstoff im Beton. Phase 1: Grundsätze der Wirksamkeit. Teil A : Steinkohlenflugasche. Aachen : Institut für Bauforschung, 1993. - Sachstandsbericht Nr. F 344-1A
- /S4/ Schießl, P. ; Raupach, M.: Einfluß der Betonzusammensetzung und der Umgebungsbedingungen auf die Chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton: Ergebnisse von Untersuchungen mit Betonkorrosionszellen. In: Betoninformationen 30 (1990), Nr. 4, S. 43-54
- /S5/ Schießl, P. ; Raupach, M.: Chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. In: Beton-Informationen (1988), Nr. 3/4, S. 33-45
- /S6/ Schießl, P. ; Raupach, M.: Macrocell Steel Corrosion in Concrete Caused by Chlorides. Montreal : CANMET/ACI, 1991 - In: Second CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, (Malhotra, V.M. (Ed)), S. 565-583
- /S7/ Schießl, P. ; Raupach, M.: Influence of Blending Agents on the Rate of Corrosion of Steel in Concrete. Stockholm : Swedish Council for Building Research, 1989 - Publ.Nr. D9:89 In: Durability of Concrete ; Aspects of Admixtures and Industrial By-Products; 2nd International Seminar, June 1989, S. 205-214
- /S8/ Schießl, P.: Wirkung von Steinkohlenflugaschen in Beton. In: Beton 40 (1990), Nr. 12, S. 519-523
- /S9/ Sellevold, E. J. ; Bager, D.H. ; Klitgaard Jensen, E. ; Knudsen, T.: Silica Fume - Cement Pastes : Hydration and Pore Structure. Trondheim : The Norwegian Institute of Technology, NTH. - In: Division of Building Materials, Report No. 82.610 (1982), S. 19-50
- /S10/ Smolczyk, H.-G.: Flüssigkeit in den Poren des Betons - Zusammensetzung und Transportvorgänge in der flüssigen Phase des Zementsteins. In: Beton-Information 24 (1984), Nr. 1, S. 3-11
- /S11/ Stein, H. N. ; Stevels, J.M.: Influence of Silica on the Hydration of 3 CaO, SiO. In: Journal of Applied Chemistry 14 (1964), S. 338-346
- /S12/ Sybertz, F. ; Wiens, U.: Effect of fly Ash Fineness on Hydration Characteristics and Strength Development. London : Elsevier Applied Science, 1991.- In: International Conference on Blended Cements in Construction, Held at The University of Sheffield 9-12 September 1991 (Swamy, R.N. (Ed)), S. 152-165

- /S13/ Sybertz, F.: Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen. In: Betonwerk + Fertigteil-Technik 54 (1988), Nr. 1, S. 42-47, Nr. 2, S. 80-88 In: Ibac-Kurzberichte 2 (1989), Nr. 13
- /S14/ Sybertz, F.: Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bestimmung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen. Aachen : Institut für Bauforschung, 1987 - Forschungsbericht Nr. F 235
- /S15/ Sybertz, F.: Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen als Beton-zusatzstoff. Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1993), Nr. 434, Dissertation
- /S16/ Schießl, P. ; Alfes, Ch.: Verwendung von künstlichen Puzzolanen als Zusatzstoff im Beton. Phase I: Grundsätze der Wirksamkeit. Teil B: Silicastaub. Aachen : Institut für Bauforschung, 1993. - Sachstandsbericht Nr. F 344 - 1B
- /S17/ Schießl, P. ; Härdtl, R. ; VGB: Untersuchungen an Mörteln und Betonen mit Steinkohlenflugasche für eine erweiterte Anrechenbarkeit der Steinkohlenflugasche (VGB-Projekt 87), Teile I + II und Dokumentationsband. Aachen : Institut für Bauforschung, 1992. - Forschungsberichte Nr. F 236 und F 323
- /S18/ Schießl, P. ; Breit, W. ; Raupach, M.: Investigations into the Effect of Coatings on Water Distribution in Concrete using Multi-Ring-Electrodes.
- /T1/ Tritthart, J. ; TVFA der Technischen Universität Graz : Chloridinduzierte Betonstahlkorrosion - Zur Zusammensetzung der Porenlösung von erhärtetem Zement. Graz : Technische Versuchs- und Forschungsanstalt für Festigkeits- und Materialprüfung der Technischen Universität Graz, 1987
- /T2/ Takemoto, K. ; Uchikawa, H.: Hydration of Pozzolanitic Cement. Paris : Edition Septima, 1980 - In: Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Volume I: Principal Reports, S. IV-2/1 - IV-2/29
- /T3/ Taylor, H.F.W. ; Mohan, K. ; Moir, G.K.: Analytical Study of Pure and Extended Portland Cement Pastes: I: Pure Portland Cement Pastes: II: Fly Ash and Slag Cement Pastes. In: Journal American Ceramic Society 68,2 (1985), Nr. 12, S. 680-690
- /T4/ Tenoutasse, N. ; Marion, A.M.: Influence of Industrial By-Products on the Porosity of Hydrated Portland Cement. London : Chapman and Hall, 1987 - In: Proceedings of the First International Rilem Congress: From Materials Science to Construction Materials Engineering. Vol. 1: Pore Structure and Materials Properties (Maso, J.C. (Ed.)), S. 33-40
- /T5/ Thomas, M.D.A.: The Effect of Curing on the Hydration and Pore Structure of Hardened Cement Paste Containing Pulverized Fuel Ash. In: Advances in Cement Research 2 (1989), Nr. 8, S. 181-188
- /T6/ Tuutti, K.: Corrosion of Steel in Concrete. Stockholm : Swedish Cement and Concrete Research Institute. - In: CBI Research (1982), Nr. Fo 4:82
- /T7/ Tauber, C.: Spurenelemente in Flugaschen : Kohle - Kraftwerk - Umwelt. = Dissertation : Einzeluntersuchungen zum Einfluß heutiger Kraftwerkstechnik auf die Entstehung von Flugaschen und deren Umweltbeeinflussungen ... Köln : Verl. TÜV Rheinland, 1988.-

- /T8/ Traetteberg, A: Silica Fume as a Pozzolan Material. *Il Cemento* 3, 1978, S. 369-376
- /T9/ Tritthart, J.: Änderungen des elektrischen Widerstandes in austrocknendem Beton. In: *Zement Und Beton* 30 (1985), Nr. 1, S. 23-28
- /U1/ Urhan, S.: Alkali Silica and Pozzolan Reactions in Concrete. Part 1: Interpretation of Published Results and an hypotheses Concerning the Mechanism. Part 2: Observations on Expanded Perlite Aggregate Concretes. In: *Cement and Concrete Research* 17 (1987), Nr. 1, S. 141-152, Nr. 3, S.465-477
- /U2/ Uchikawa, H. ; Uchida, S. ; Ogawa, K.: Influence of Character of Blending Component on the Diffusion of Na and Cl Ions in Hardened Blended Cement Paste. Rio de Janeiro : Sindicato Nacional da Industria do Cimento, 1986. In: Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement Rio de Janeiro Brasilien, 22/29.09-1986, Volume 4, S. 251-256
- /V1/ Verein Deutscher Zementwerke ; VDZ ; Zement-Taschenbuch: Zement Taschenbuch 1984. 48. Ausg. Wiesbaden : Bauverlag, 1984
- /V2/ VGB ; Techn. Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber ; VDEW: Rückstände aus der Verbrennung : Aschen. Essen : VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, 1992. - VGB-TW 702. In: Verwertungskonzept für Reststoffe aus Kohlenkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland (VDB ; VDEW (Hrsg.)), Teil 2, S. 2.1-2.41
- /W1/ Wesche, K. ; RILEM ; Technical Committee 67-FAB: Fly Ash in Concrete Properties and Performance. London : Chapman & Hall, 1991 (Rilem Report)
- /W2/ Wesche, K.: Baustoffe für tragende Bauteile. Bd. 2: Beton, Mauerwerk. 3. Aufl. Wiesbaden : Bauverlag, 1993
- /W3/ Wiens, U.: Untersuchung der puzzolanischen Reaktion von Steinkohlenflugaschen. Unveröffentlichte Ergebnisse einer Diplomarbeit an der RWTH Aachen, Fachbereich 3, 1991
- /W4/ Winkler, R. ; Gruber, K.-H. ; Hammerschmid, R. ; Rentz, O.: Entsorgung von Reststoffen aus der Rauchgasreinigung bei Großfeueranlagen, Teil 1: Charakterisierung der Reststoffe und Analyse der Entsorgungsmöglichkeiten, Teil 2: Regionalisierte Verwertung in Baden-Württemberg. In: *Zement-Kalk-Gips* 41 (1988), Nr.11, S. 576-582, 42 (1989), Nr. 3, S. 148-153
- /W5/ Wu, Z.-Q. ; Young, J.F.: The Hydration of Tricalcium Silicate in the Presence of Colloidal Silica. In: *Journal of Materials Science* 19 (1984), Nr. 11, S. 3477-3484
- /Z1/ Zhang, M.-H. ; Gjorv, O. E.: Effect of Silica Fume on Cement Hydration in low Porosity Cement Pastes. In: *Cement and Concrete Research* 21 (1991), Nr. 5, S. 800-808



# Tabellenanhang



Tabelle A3: Glühverlust von Zementstein: 20 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Glühverlust im Alter von							
			14 d	28 d	56 d	90 d	180 d	365 d	730 d	1095 d
			M.-%							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P1	0	0,50	14,69	15,64	16,19	17,09	17,25	17,62	17,83	17,66
PS0	0,25	0,50	13,52	14,45	14,97	15,50	15,42	15,11	16,02	15,46
PS1	0,25	0,50	14,62	15,70	15,80	16,00	16,23	15,26	15,81	15,32
PS2	0,25	0,50	13,25	14,20	15,11	15,37	15,77	15,29	15,84	15,34
PS3	0,25	0,50	13,12	14,37	15,08	15,11	15,57	15,18	15,98	14,81
PQ	0,25	0,50	13,39	14,81	15,05	15,2	15,56	15,35	15,58	15,25

Tabelle A4: Gesamtporosität (Wasseraufnahme) von Zementstein: 20 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Gesamtporosität im Alter von			
			28 d	91 d	365 d	730 d
			Vol.-%			
1	2	3	4	5	6	7
P2	0	0,60	48,81	49,81	50,01	-
PT	1,50	0,42	45,92	46,86	47,69	48,97
PSF	0,33	0,60	53,58	56,60	56,17	57,55
PTSF	0,89 (0,33) <sup>1)</sup>	0,23	32,38	32,69	31,93	-
H	0	0,60	49,07	49,48	49,64	-
HT	0,67	0,48	48,10	49,10	49,35	50,34
HSF1	0,18	0,60	55,47	55,78	56,32	54,87
HSF2	0,33	0,34	40,88	40,28	40,79	-

1) ( ) = SF/z-Wert

**Tabelle A5: Gesamtporosität (Wasseraufnahme) von Zementstein: 40 °C Lagerung**

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Gesamtporosität im Alter von			
			28 d	91 d	365 d	730 d
			Vol.-%			
1	2	3	4	5	6	7
PT	1,50	0,42	47,28	47,59	49,1	49,56
PSF	0,33	0,60	56,13	57,23	56,12	56,60
HT	0,67	0,48	49,52	49,82	49,47	51,13
HSF1	0,18	0,60	53,8	55,43	57,02	54,66

**Tabelle A6: Medianwert der Porengrößenverteilung von Zementstein: 20 °C Lagerung**

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Medianwert im Alter von			
			28	91 d	365 d	730 d
			nm			
1	2	3	4	5	6	7
P2	0	0,60	61,8	47,6	48,9	-
PT	1,50	0,42	28,6	24,8	21,2	20,8
PSF	0,33	0,60	10,9	10,4	8,5	9,4
PTSF	0,89 (0,33) <sup>1)</sup>	0,23	10,0	10,5	11,1	-
H	0	0,60	37,1	29,0	25,5	-
HT	0,67	0,48	21,9	18,3	15,9	15,3
HSF1	0,18	0,60	14,6	13,3	11,1	10,9
HSF2	0,33	0,34	6,7	7,1	5,4	-

1) ( ) = SF/z-Wert

Tabelle A7: Medianwert der Porengrößenverteilung von Zementstein: 40 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Medianwert im Alter von			
			28	91 d	365 d	730 d
1	2	3	nm			
			4	5	6	7
PT	1,50	0,42	25,5	23,1	18,4	16,9
PSF	0,33	0,60	9,6	11,9	8,4	8,7
HT	0,67	0,48	20,0	23,1	15,0	16,0
HSF1	0,18	0,60	15,2	20,2	12,8	12,5

Tabelle A8: Calciumhydroxidgehalt (TGA) von Zementstein: 20 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Calciumhydroxidgehalt im Alter von											
			1 d	2 d	4 d	7 d	14 d	28 d	56 d	90 d	180 d	365 d	730 d	1095 d
			M.-% (bezogen auf z+s+f gegläht)											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
P1	0	0,50	9,50	13,70	15,47	17,38	18,67	19,10	18,55	19,59	20,79	19,02	19,41	20,73
PS0	0,25	0,50	6,97	11,16	13,10	14,00	14,34	13,60	12,02	12,48	12,05	10,84	10,26	9,67
PS1	0,25	0,50	7,80	11,34	13,38	13,98	13,80	12,90	10,85	10,87	10,44	9,02	8,78	8,54
PS2	0,25	0,50	7,70	11,16	13,34	14,50	14,81	15,34	13,72	13,82	13,01	11,01	10,65	10,31
PS3	0,25	0,50	7,36	10,67	13,22	14,70	14,57	15,12	14,18	13,63	12,78	11,66	11,64	11,00
PQ	0,25	0,50	7,52	11,43	13,70	15,17	15,77	16,30	16,44	16,89	16,82	15,70	15,62	15,72
P2	0	0,60	-	14,21	-	18,69	-	21,59	22,63	23,41	24,23	23,16	-	-
PT	1,50	0,42	-	-	-	-	-	4,28	-	4,70	4,26	3,78	3,17	-
PSF	0,33	0,60	-	-	-	-	-	3,14	-	0,82	0,32	0,15	0,08	-
PTSF	0,89 (0,33) <sup>1)</sup>	0,23	-	1,82	-	1,12	-	0,09	0,09	0,09	0,00	0,00	-	-
H	0	0,60	-	8,70	-	8,67	-	11,37	11,28	11,34	10,05	10,41	-	-
HT	0,67	0,48	-	-	-	-	-	5,07	-	4,30	4,39	4,09	3,95	-
HSF1	0,18	0,60	-	-	-	-	-	4,56	-	3,44	3,24	2,73	1,81	-
HSF2	0,33	0,34	-	1,47	-	0,98	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-

1) ( ) = SF/z-Wert

Tabelle A9: Calciumhydroxidgehalt (TGA) von Zementstein: 40 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Calciumhydroxidgehalt im Alter von										
			1 d	2 d	4 d	7 d	14 d	28 d	56 d	90 d	180 d	365 d	730 d
			M.-% (bezogen auf z+s+f gegläht)										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PI	0	0,50	10,16	16,68	18,18	19,20	19,87	20,59	20,92	19,74	20,00	22,16	-
PS0	0,25	0,50	7,99	12,88	13,34	12,93	11,91	11,44	9,82	9,04	8,82	9,55	-
PS1	0,25	0,50	7,86	12,12	11,92	10,95	10,16	9,84	8,75	7,82	7,28	7,22	-
PS2	0,25	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PS3	0,25	0,50	7,71	13,28	14,19	13,83	13,41	12,29	11,64	10,42	9,88	10,30	-
PQ	0,25	0,50	8,48	13,68	16,01	16,34	16,55	16,58	16,28	15,31	14,99	14,81	-
P2	0	0,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PT	1,50	0,42	-	-	-	-	-	3,67	-	4,02	3,32	2,85	2,01
PSF	0,33	0,60	-	-	-	-	-	1,96	-	1,51	0,38	0,00	0,00
PTSF	0,89 (0,33) <sup>1)</sup>	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H	0	0,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HT	0,67	0,48	-	-	-	-	-	4,03	-	4,12	3,99	3,62	2,89
HSF1	0,18	0,60	-	-	-	-	-	3,32	-	3,12	2,58	2,31	1,28
HSF2	0,33	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1) ( ) = SF/z-Wert

Tabelle A10: Zusammensetzung der Porenlösung von Zementstein; 20 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Alter d	pH- Wert	Ionenkonzentration in Porenlösung							
					Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Summe K <sup>1)</sup>	Summe A <sup>2)</sup>
					mmol/l						mval/l	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P2	0	0,60	28	13,69	52	318	3	11,1	332	1,9	375	354
			91	13,71	54	349	2	5,8	346	1,9	408	358
			365	13,72	63	351	2	18,2	360	1,9	419	397
PT	1,50	0,42	28	13,68	116	200	1	3,8	325	1,3	317	332
			91	13,49	96	208	0	7,0	208	3,8	304	222
			365	13,54	97	209	5	10,5	234	2,6	315	255
			730	13,51	91	189	0	9,3	223	2,3	280	242
PSF	0,33	0,60	28	13,06	24	51	5	0,1	78	1,2	84	78
			91	12,47	16	29	4	3,9	20	1,3	53	28
			365	12,42	10	13	7	0,4	18	1,5	38	19
			730	13,05	12	16	9	0,2	76	1,6	45	77
PTSF	0,89 (0,33) <sup>3)</sup>	0,23	28	12,59	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	26	n. b.	n. b.	n. b.
			91	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
			365	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

- 1) K = Kationen
- 2) A = Anionen
- 3) ( ) = SF/z-Wert



Tabelle A10: Fortsetzung

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Alter d	pH- Wert	Ionenkonzentration in Porenlösung							
					Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Summe K <sup>1)</sup>	Summe A <sup>2)</sup>
					mmol/l						mval/l	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
H	0	0,60	28	13,67	65	282	5	12,4	316	0,7	357	341
			91	13,64	61	281	2	5,1	300	12,2	347	310
			365	13,65	71	264	3	11,4	306	2,6	341	329
HT	0,67	0,48	28	13,60	77	191	1	3,8	272	7,0	271	279
			91	13,43	82	191	1	9,3	185	3,4	275	203
			365	13,52	81	208	1	7,5	224	10,9	291	239
			730	13,48	77	187	1	4,1	206	7,3	265	214
HSF1	0,18	0,60	28	13,05	11	22	3	0,8	76	1,8	38	78
			91	12,55	19	35	2	1,0	24	2,0	58	26
			365	12,76	11	14	8	0,1	39	1,9	42	40
			730	12,79	16	22	7	0,5	42	1,1	53	43
HSF2	0,33	0,34	28	12,73	45	43	2	14,0	37	3,9	92	65
			91	12,37	40	37	8	25,2	16	23,9	92	66
			365	11,99	39	31	14	34,0	7	16,0	99	75

1) K = Kationen

2) A = Anionen

Tabelle A11: Zusammensetzung der Porenlösung von Zementstein; 40 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Alter d	pH- Wert	Ionenkonzentration in Porenlösung								
					Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Summe K <sup>1)</sup>	Summe A <sup>2)</sup>	
					mmol/l						mval/l		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
PT	1,50	0,42	28	13,49	86	167	0	32,3	210	4,8	254	275	
			91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			365	13,59	116	252	1	33,6	262	9,9	369	329	
			730	13,46	103	194	0	30,3	195	7,4	298	256	
PSF	0,33	0,60	28	12,72	12	18	8	0,4	36	3,0	46	37	
			91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			365	12,52	16	22	8	0,9	23	5,0	54	24	
			730	12,67	19	28	1	1,6	32	4,2	48	35	
HT	0,67	0,48	28	13,52	73	162	1	8,5	227	11,5	236	244	
			91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			365	13,43	81	218	1	13,6	185	30,8	301	212	
			730	13,47	86	188	0	19,8	200	35,7	275	239	
HSF1	0,18	0,60	28	12,87	14	21	10	0,2	50	1,5	54	50	
			91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			365	12,82	20	27	8	0,6	45	4,9	64	46	
			730	12,86	28	41	0	1,6	49	6,5	70	52	

1) K = Kationen

2) A = Anionen

Tabelle A12: Druckfestigkeit der untersuchten Betone

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Druckfestigkeit $\beta_D$ im Alter von					
			7 d	28 d	91 d	182 d	365 d	730 d
			N/mm <sup>2</sup>					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
P2	0	0,60	25,5	38,8	43,2	46,0	44,8	48,3
PT	1,50	0,42	17,1	31,4	39,5	39,6	41,6	43,9
PTSF	0,89 (0,33) <sup>1)</sup>	0,23	69,2	92,7	109,0	116,5	116,8	-
H	0	0,60	25,5	40,7	45,2	47,4	50,4	51,4
HT	0,67	0,48	18,0	34,3	41,8	44,3	47,1	48,5
HSF2	0,33	0,34	70,3	90,0	107,8	112,3	118,6	-

Tabelle A13: Festbetonrohddichte der untersuchten Betone

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Festbetonrohddichte im Alter von					
			7 d	28 d	91 d	182 d	365 d	730 d
			N/mm <sup>2</sup>					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
P2	0	0,60	2340	2330	2300	2300	2290	2290
PT	1,50	0,42	2310	2240	2230	2220	2220	2190
PTSF	0,89 (0,33) <sup>1)</sup>	0,23	2300	2280	2340	2280	2270	-
H	0	0,60	2350	2320	2310	2290	2300	2290
HT	0,67	0,48	2340	2280	2260	2260	2270	2260
HSF2	0,33	0,34	2370	2340	2360	2350	2350	-

1) ( ) = SF/z-Wert

Tabelle A14: Karbonatisierungstiefe der untersuchten Betone

Mischung Nr.	f/z	w (z+s+f)	Karbonisationstiefe im Alter von				
			28 d	91 d	182 d	365 d	730 d
			mm				
1	2	3	4	5	6	7	8
P2	0	0,60	2,4	3,3	4,9	7,6	10,6
PT	1,50	0,42	3,2	5,7	7,1	10,3	14,3
PTSF	0,89 (0,33) <sup>2)</sup>	0,23	1)	1)	1)	1)	-
H	0	0,60	2,1	3,8	5,1	8,4	10,8
HT	0,67	0,48	2,2	4,7	n. b.	9,7	12,2
HSF2	0,33	0,34	1)	1)	1)	1)	-

n. b.: nicht bestimmt

1) Karbonatisierungstiefe war nicht meßbar

2) ( ) = SF/z-Wert