

**Erweiterte Untersuchungen zur  
Alkalität von Betonen mit hohen  
Puzzolangehalten**

**T 2849**

**T 2849**

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

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

Im Originalmanuskript enthaltene Farbvorlagen, wie z.B. Farbfotos, können nur in Grautönen wiedergegeben werden. Liegen dem Fraunhofer IRB Verlag die Originalabbildungen vor, können gegen Berechnung Farbkopien angefertigt werden. Richten Sie Ihre Anfrage bitte an die untenstehende Adresse.

© by Fraunhofer IRB Verlag

1999, ISBN 3-8167-5478-3

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

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

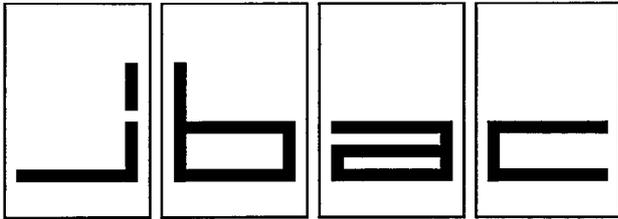
Postfach 80 04 69  
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12  
70569 Stuttgart

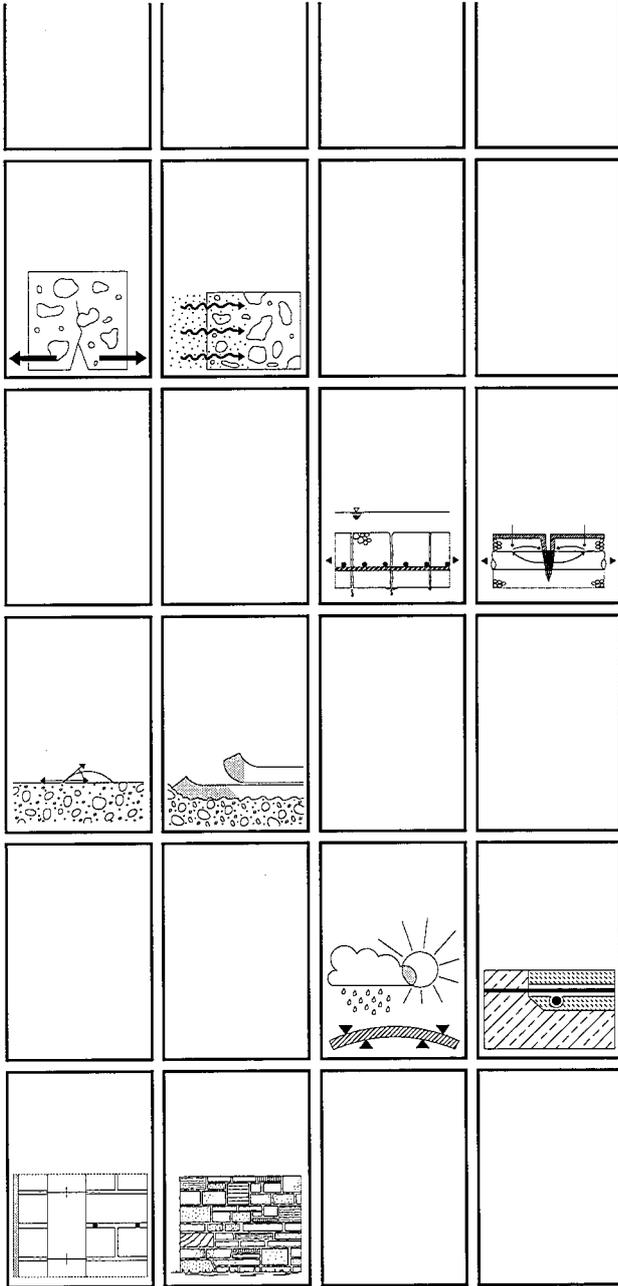
Telefon (07 11) 9 70 - 25 00  
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

e-mail [irb@irb.fhg.de](mailto:irb@irb.fhg.de)

URL <http://www.irb.fhg.de>



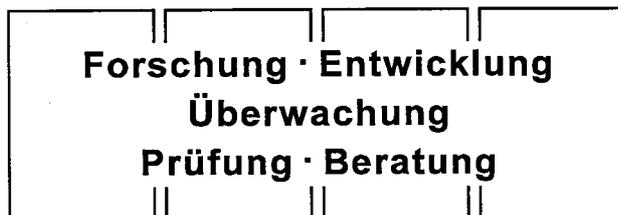
**Institut für Bauforschung Aachen**  
 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule

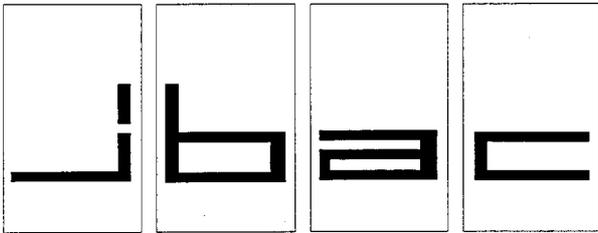


**Forschungsbericht**  
**F 505**

Erweiterte Untersuchungen zur Alkalität  
 von Betonen mit hohen Puzzolangehalten

**Baustoff · Bauteil · Bauwerk**





# INSTITUT FÜR BAUFORSCHUNG

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Leitung: Professor Dr.-Ing. H. R. Sasse, N. N.

Postfach, D-52056 Aachen

Schinkelstraße 3, D-52062 Aachen

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

Ws/Di

1. Ausfertigung

## THEMA

Erweiterte Untersuchungen zur Alkalität von  
Betonen mit hohen Puzzolangehalten

---

## ABSCHLUSSBERICHT

Forschungsbericht Nr.

F 505

vom 26.11.1998

Projektleiter

-

Sachbearbeiter

Dipl.-Ing. U. Wiens

Auftraggeber/  
Förderer

Deutsches Institut für Bautechnik  
Kolonnenstraße 30

10829 Berlin

Auftragsdatum

12.08.1994

Aktenzeichen

IV 1-5-774/95

Dieser Bericht umfaßt 75 Seiten, davon 65 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.....	2
3	HINTERGRUND UND ZIELSETZUNG DER ERWEITERTEN UNTERSUCHUNGEN .....	4
4	VERSUCHSPROGRAMM.....	8
5	ERGEBNISSE ZUR ALKALITÄT .....	13
5.1	Allgemeines.....	13
5.2	Calciumhydroxidgehalt .....	13
5.2.1	Ergebnisse der Langzeituntersuchungen.....	13
5.2.2	Einfluß des Wasserbindemittelwertes .....	19
5.3	Zusammensetzung der Porenlösung.....	21
5.3.1	Ergebnisse der Langzeituntersuchungen.....	21
5.3.2	Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkaliionenkonzentration und den pH-Wert.....	27
6	UNTERSUCHUNGEN ZUR PORENSTRUKTUR.....	30
7	UNTERSUCHUNGEN ZUM KRITISCHEN CHLORIDGEHALT AN MISCHUNGEN MIT GERINGER ALKALITÄT .....	35
8	ERARBEITUNG EINER ANWENDUNGSREGEL FÜR DIE GEMEINSAME VERWENDUNG VON SILICASTAUB UND FLUGASCHE .....	45
8.1	Allgemeines.....	45
8.2	Ausgangssituation .....	45
8.3	Grundlagen zur Ermittlung des maximalen Flugaschegehaltes bei gemeinsamer Verwendung mit Silicastaub.....	47
8.4	Anwendungsregel für Zemente nach DIN 1164-1 .....	56
9	ZUSAMMENFASSUNG.....	60
10	LITERATUR.....	63
	TABELLEN	A1-A10

## 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 u. U. 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 wurden zunächst, anschließend an das vorangegangene Forschungsvorhaben „Reduzierung des Alkalitätsdepots durch Puzzolane“, ibac-Nr. F 397 /23/, DIBt-Nr. DIBt-Nr. IV 1-5-646/91, Langzeituntersuchungen zum Einfluß von hohen Puzzolangehalten auf die Alkalität der Porenlösung durchgeführt. Dazu wurden der Calciumhydroxidgehalt in Zementsteinproben ohne und mit hohen Puzzolangehalten ermittelt, die Zusammensetzung der Porenlösung dieser Zementsteine bestimmt und Untersuchungen zur Porenstruktur bis zu einer Hydratationsdauer von 1825 Tagen (5 a) durchgeführt. 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.

Darüber hinaus wurde der Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkalität untersucht. Hierbei waren insbesondere Mischungen mit Silicastaub von Interesse, da diese betontechnisch mit einer großen Spannweite von Wasserbindemittelwerten (rd. 0,25 - 0,60) hergestellt werden und die Alkalität gerade in solchen Betonen in erheblichem Maße durch den Silicastaub reduziert werden kann.

Das Versuchsprogramm umfaßte neben den Zemensteinprüfungen auch Mörtelversuche zur Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes an der Stahloberfläche. Dazu wurden Mischungen aus dem Versuchsprogramm F 397 /23/ ausgewählt, bei denen eine umfassende Reduzierung der Alkalität (Verbrauch des gesamten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , verstärkte Einbindung von Alkalien mit der Folge einer deutlichen pH-Wertabsenkung) festgestellt worden war. Da im Rahmen von F 397 /23/ mit Hilfe von Korrosionszellen zur Erfassung von Elementströmen an diesen Mischungen aufgrund der hohen Dichtheit der Prüfkörper kein abschließendes Bild über den kritischen, korrosionsauslösenden Chloridgehalt gewonnen werden konnten, wurden Stahlstücke (Werkstoffnr. des Stahles: 1.00037) mit Mörtel ummantelt. Den Mörteln wurden bei der Herstellung Chloridgehalte zwischen 0 und 1,5 M.-% von der Zementmasse zugegeben. Nach einer Lagerungsdauer von rd. 520 Tagen wurde die abgerostete Stahlmenge gravimetrisch bestimmt und das Korrosionsausmaß visuell beurteilt.

Auf der Basis der Untersuchungsergebnisse wurde ein Konzept zur gemeinsamen Verwendung von Silicastaub und Flugasche nach DIN EN 450 unter der Maßgabe der Sicherstellung einer Mindestalkalitätsreserve erarbeitet.

## 2 ABSTRACT

The alkalinity of the pore solution of concrete plays an important role in the durability properties, for example the corrosion behaviour of the reinforcement in concrete. The very high pH values that are normally present in the pore solution of the cement matrix lead to the formation of a dense, continuous oxide layer (passive layer) that completely prevents the corrosion of the steel. The destruction of the passive layer is termed as depassivation. The steel is active after depassivation, i. e. open to corrosion. The steel surface is depassivated when, for example, the pH value of the pore solution drops below 10 due to carbonation up to the steel surface, or when a critical limit value for the chloride content is exceeded. It is known from several literature results that the alkalinity of the pore solution reduces at high

levels of silica fume contents. Depassivation of the steel surface and a resulting increase in the corrosion risk can occur due to the lower pH value in concretes with high silica fume contents.

On the other hand, the addition of fly ash or silica fume leads to a finer pore structure in the cement matrix due to the pozzolanic reaction. Thus, the durability of concrete is improved. The electrolytic resistance of the concrete, playing a decisive role in the corrosion process of the steel, can be increased due to the pozzolanic additions resulting in low corrosion velocity.

In the frame of this research project following the previous research project „Reduction of the alkalinity by pozzolans,, ibac-Nr. F 397 /23/, DIBt-Nr. IV 1-5-646/91, long term investigations on the influence of high pozzolan contents on the alkalinity of the pore solution were carried out. For this purpose, the calcium hydroxide content in cement paste samples with and without high pozzolan contents and the composition of the pore solution were determined and long-term investigations into the pore structure up to an age of 1825 days (5a) were carried out. The fly ash content was up to 60 wt.%, the maximum amount of silica fume used in the test series was set to 25 wt.% in relation to the total binder content. The cement pastes were produced with a Portland cement (strength class 35 F) and a blast furnace slag cement (strength class 35 L, 50 wt.% blast furnace slag) using different water/binder-ratios. A „triple-blend“ containing 45 wt.% Portland cement (strength class 35 F), 15 wt.% silica fume and 40 wt.% fly ash was also introduced into the test programme.

In addition to this, the influence of the water/binder-ratio on the alkalinity was investigated. In this case, mixtures with silica fume were of special interest, since these are produced with a large range of water/binder ratios (around 0.25 – 0.60) and the alkalinity in such concretes can be decisively reduced using silica fume.

The test programme also covered mortar tests to determine the critical corrosion-triggering chloride content at the steel surface. In addition to this, mixtures were selected from the test programme F 397 /23/ for which a decisive reduction in the alkalinity (consumption of the entire  $\text{Ca(OH)}_2$ , increased incorporation of alkalis resulting in a distinct reduction in the pH) was ascertained. The steel pieces (material number of the steel: 1.00037 according to DIN EN 10 025) were encased with mortar since, in the frame of F 397 /23/, a clear illustration of the critical corrosion-triggering chloride content could not be obtained with the help of corrosion cells due to the high electrolytic resistance of the test samples. Chloride contents between 0 and 1.5 wt.% related to the mass of the cement were added to the mortars during

production. After a storage period of approx. 520 days, the weight loss of the steel due to corrosion was determined gravimetrically and the extent of corrosion was evaluated visually.

On the basis of the overall test results, a concept for the combined use of silica fume and fly ash according to DIN EN 450 was elaborated for all DIN 1164-1-cements ensuring a least-alkalinity residue in the concrete.

### **3 HINTERGRUND UND ZIELSETZUNG DER ERWEITERTEN UNTERSUCHUNGEN**

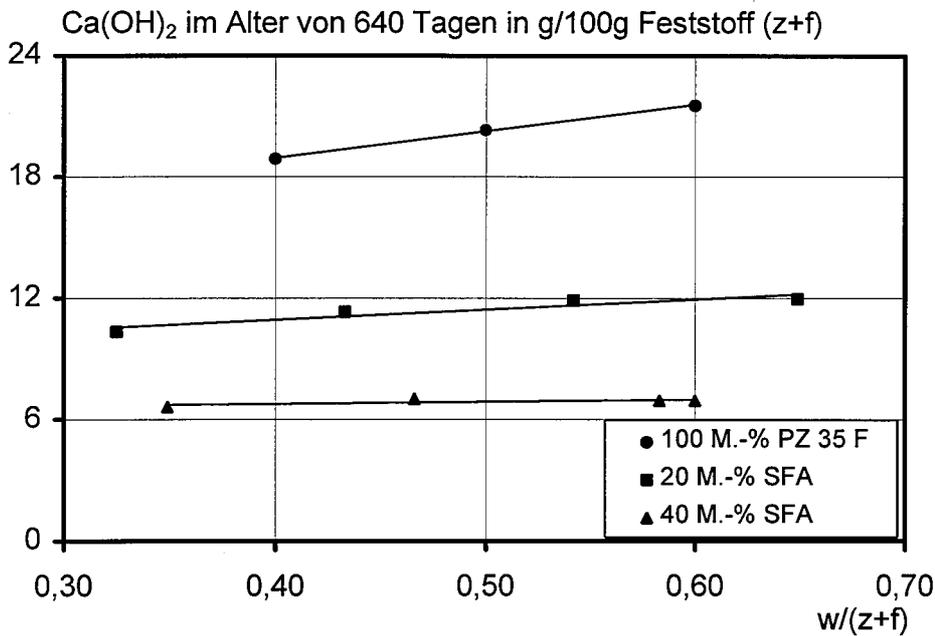
Ausgangspunkt für die Erweiterung der Untersuchungen zur Alkalität von Betonen mit hohen Puzzolangehalten im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sind die Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben "Reduzierung des Alkalitätsdepots durch Puzzolane (ibac-Nr. F 397 /23/, DIBt-Nr. IV 1-5-646/91)". Dort wurde festgestellt, daß es durch die Verwendung von hohen Silicastaubmengen bzw. bei Kombinationen von hohen Silicastaub- und Steinkohlenflugaschemengen im Beton unter bestimmten Bedingungen zu einem vollständigen Abbau des Calciumhydroxids (Alkalitätsreserve) kommen kann. Gleichzeitig werden in diesen Mischungen große Mengen Alkalien in Reaktionsprodukte eingebunden, wodurch der pH-Wert der Porenlösung soweit abfallen kann, daß eine Depassivierung der Bewehrung nicht mehr ausgeschlossen werden kann.

In Mischungen mit hohen Flugaschegehalten veränderte sich dagegen über den Untersuchungszeitraum von 2 Jahren die Alkalität der Porenlösung gegenüber Mischungen ohne Flugasche nur unwesentlich. Allerdings waren die absoluten, auf das gesamte Bindemittel (z+f) bezogenen, Calciumhydroxidgehalte (Alkalitätsreserve) in Mischungen mit hohen Flugaschegehalten aufgrund des geringen Zementgehaltes und der puzzolanischen Reaktion der Flugasche deutlich geringer als in flugaschefreien Mischungen. Es ist davon auszugehen, daß die Reaktion der Flugaschen auch über den bisher untersuchten Zeitraum hinaus fortschreitet, was zu einer weiteren Reduzierung des Calciumhydroxidgehaltes führt.

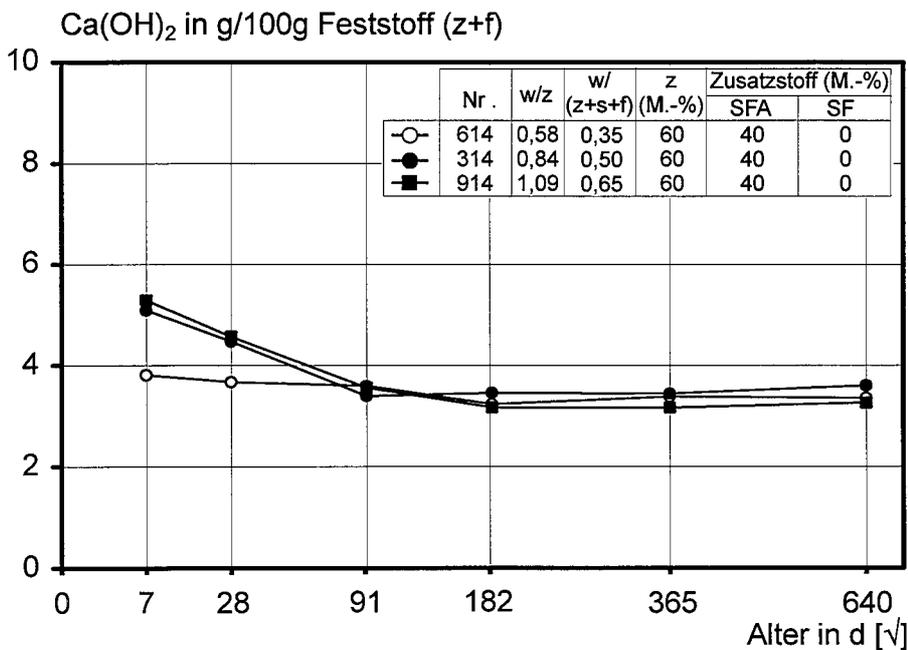
Die Frage nach dem Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkalität der Porenlösung von flugaschereichen Mischungen war nicht Bestandteil dieses Versuchsprogramms. Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle aber, basierend auf den Ergebnissen aus /9, 22/, kurz auf den Einfluß dieses betontechnischen Parameters eingegangen werden. In den Bildern 1 und 2 sind die Ergebnisse aus der Dissertation von Hårdtl /9/ und dem Forschungsbericht von Schießl und Meng /22/ zum Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkalitätsreserve  $\text{Ca(OH)}_2$  in flugaschereichen Mischungen mit Portland- und Hochofenzement dargestellt. Im Hinblick auf Betrachtungen zur Alkalitätsreserve wurde der Calciumhydroxidgehalt der Zementsteinproben auf den gesamten Feststoff, d. h. auf (z+f) bezogen.

Da die Abspaltung von Calciumhydroxid im Zementsteingefüge ebenso wie die Wasserbindung während der Hydratation in höherem Alter ein diffusionsgesteuerter Prozeß ist, muß sich ein niedrigerer Wasserbindemittelwert infolge der damit einhergehenden geringeren Durchlässigkeit des Gefüges verlangsamernd auf die Geschwindigkeit der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Produktion auswirken. Bedingt durch den zunehmenden Porenraum und den damit einhergehenden geringeren Diffusionswiderstand sollte die produzierte Calciumhydroxidmenge der Nullmischung (100 M.-% PZ 35 F) mit zunehmendem Wasserbindemittelwert ansteigen, was durch die Ergebnisse in Bild 1 bestätigt wird. Für die flugaschehaltigen Mischungen ist die Abhängigkeit des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehaltes vom Wasserbindemittelwert im Alter von 640 Tagen nicht in dem Maße gegeben wie für dies für die Nullmischung der Fall ist. Auch hierfür läßt sich als Begründung die unterschiedliche Durchlässigkeit des Gefüges heranziehen. In einem durchlässigeren Gefüge läuft nicht nur die Zementhydratation schneller ab, sondern auch die puzzolanische Reaktion der Flugasche. In dem vorliegenden Fall führt dieser Effekt dazu, daß die Abhängigkeit des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehaltes vom Wasserbindemittelwert für die Mischung mit 40 M.-% aufgehoben wird.

Die Ausführungen über den Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkalitätsreserve von flugaschereichen Mischungen mit Portlandzement bestätigen sich auch für flugaschereiche Mischungen mit Hochofenzement (s. Bild 2).



**Bild 1:** Zusammenhang zwischen dem Calciumhydroxidgehalt (Ca(OH)<sub>2</sub>) im Alter von 640 Tagen und dem Wasserbindemittelwert w/(z+f); Zementstein ohne und mit SFA; PZ 35 F; Lagerung: 20 °C aus /9/



**Bild 2:** Entwicklung des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes in Hochofenzementstein mit SFA bei verschiedenen Wasserbindemittelwerten aus /22/

Der Wasserbindemittelwert scheint bei flugaschehaltigen Mischungen nur in jungem Alter (< 91 Tage) Einfluß auf den  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt zu nehmen. Wie zu erwarten war, werden in jungem Alter mit dem niedrigsten Wasserbindemittelwert ( $w/b = 0,35$ ) die geringsten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte entwickelt. Zwischen den beiden höheren Wasserbindemittelwerte (0,50 bzw. 0,65) bestehen kaum noch Unterschiede im  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt. Nach 91 Tagen pegeln sich alle Mischungen, unabhängig vom Wasserbindemittelwert, auf dem gleichen Niveau ein, das auf Dauer unverändert bleibt.

Im Hinblick auf ein mögliches Korrosionspotential für die Stahlbewehrung durch ein zu geringes Alkalitätsdepot kann der Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkalitätsreserve von flugaschehaltigen Mischungen demnach vernachlässigt werden.

Eine Grundvoraussetzung für das Auslösen der Korrosion von Bewehrungsstahl im Beton ist der Verlust des alkalischen Schutzes. Dieser als Depassivierung bezeichnete Vorgang kann durch Karbonatisierung des Betons erfolgen, da der pH-Wert der Porenlösung dabei auf Werte unter 10 abfällt. Bei der chloridinduzierten Korrosion kann die Depassivierung örtlich auch ohne Absenkung des pH-Wertes erfolgen, wenn ein kritischer Grenzwert für den Chloridgehalt überschritten wird. Dieser kritische Grenzwert verringert sich mit abnehmender Alkalität der Porenlösung. Dieser Zusammenhang konnte anhand von elektrochemischen Versuchen an Stahl in chloridhaltigen alkalischen Lösungen nachgewiesen werden (s. u. a. /2/).

Auf der Basis dieser Erkenntnisse ergab sich für die abschließende Beurteilung der Einsatzgrenzen für die puzzolanischen Zusatzstoffe „Silicastaub“ und „Steinkohlenflugasche“ folgender erweiterter Forschungsbedarf:

- a) Im Hinblick auf einen für die Depassivierung des Bewehrungsstahles kritischen Verlust der Alkalität der Porenlösung durch Puzzolane sind in jedem Fall Langzeitversuche notwendig, da insbesondere die puzzolanische Reaktion der Flugasche nur sehr langsam fortschreitet.
- b) Über den Einfluß des Wasserbindemittelwertes in Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten herrscht weitgehend Unklarheit. Da Silicastaub in einem sehr breiten Bereich von Wasserbindemittelwerten (rd. 0,25 - 0,60) eingesetzt werden kann, besitzt dieser Gesichtspunkt auch bauaufsichtlichen Relevanz.

- c) Während für silicastaubfreie Portlandzement- und Hochofenzementbetone bereits Angaben über den kritischen Chloridgehalt getroffen werden können, ist dieser Grenzwert für Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten nicht bekannt. Dies ist vor dem Hintergrund der Verringerung der Alkalität der Porenlösung durch hohe Silicastaubgehalte (s. /23/) und dem damit evtl. verbundenen höheren Korrosionsrisiko durch geringere korrosionsauslösende Chloridgehalte von Interesse.

Wie die Einbindung der Erweiterungsuntersuchungen in das Gesamtkonzept beider Forschungsvorhaben (F 397 /23/ und F 505) erfolgte, wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

#### **4 VERSUCHSPROGRAMM**

Das Versuchsprogramm umfaßte zunächst die Fortsetzung der Prüfungen an bereits hergestellten Zementsteinproben (Lagerungstemperatur: 20 und 40 °C) bis zu einer Versuchsdauer von 5 Jahren. Mit der Fortführung der Untersuchungen sollte der Einfluß von hohen Silicastaub- und Flugaschegehalten auf langfristige Veränderungen der Alkalität der Porenlösung geklärt werden.

Über die Langzeitversuche hinaus sollte an neu hergestellten Zementsteinproben der Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkalität der Porenlösung von Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten untersucht werden. Hierzu wurden ergänzend zu den Zementsteinmischungen aus F 397 /23/ weitere Mischungen untersucht. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die im Rahmen beider Projekte untersuchten Mischungen (aus F 397 /23/ und aus diesem Forschungsvorhaben: F 505) und die zugehörigen Untersuchungsparameter. Die neuen Mischungen sind mit der Fußnote<sup>2)</sup> gekennzeichnet.

**Tabelle 1:** Mischungszusammensetzung der untersuchten Zementsteine und Untersuchungsparameter

Bez.	Zementart	Zement- gehalt	Zusatzstoff- gehalt		$\frac{w}{z+s+f}$	Untersuchungsparameter			
			SFA <sup>3)</sup>	SF <sup>4)</sup>		Ca(OH) <sub>2</sub>	Porenlö- sung	Poren- struktur	Stahl- korrosion
-	-	M.-%	M.-%		-	-	-	-	-
1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
P2 <sup>1)</sup>	PZ 35 F <sup>1)</sup>	100	0	0	0,60	X	X	X	-
PT <sup>1)</sup>		40	60	0	0,42	X	X	X	-
PSF <sup>1)</sup>		75	0	25	0,60	X	X	X	-
PTSFH <sup>2)</sup>		45	40	15	0,50	X	X	-	-
PTSF <sup>1)</sup>		45	40	15	0,23	X	X	X	X
H <sup>1)</sup>	HOZ 35 L <sup>1)</sup>	100	0	0	0,60	X	X	X	-
HT <sup>1)</sup>		60	40	0	0,48	X	X	X	-
HSF1 <sup>1)</sup>		85	0	15	0,60	X	X	X	-
HSF1N <sup>2)</sup>		85	0	15	0,34	X	-	-	-
HSF2H <sup>2)</sup>		75	0	25	0,60	X	X	-	-
HSF2 <sup>1)</sup>		75	0	25	0,34	X	X	X	X

1) Mischungen aus dem Forschungsvorhaben F 397 /23/

2) neue Mischungen zum Einfluß des Wasserbindemittelwertes; N, H = Niedriger bzw. Hoher Wasserbindemittelwert

3) SFA = Steinkohlenflugasche

4) SF = Silicastaub

In den beiden hochfesten Mischungen mit niedrigen Wasserbindemittelwerten (PTSF und HSF2) war bereits nach 28 Tagen das gesamte Calciumhydroxid aufgebraucht. Zudem sank der pH-Wert der Porenlösung in diesen Mischungen dramatisch ab. Im Hinblick auf den Einsatz von Silicastaub in normalfesten Mischungen sollte geklärt werden, welchen Einfluß der Wassergehalt auf die drastische Verringerung der Alkalität ausübt, da die Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung entscheidend vom Wasserangebot abhängt. Zur Klärung dieses Aspektes wurden zwei neue Mischungen gleicher Zusammensetzung aber mit höherem Wasserbindemittelwert hergestellt und untersucht (PTSFH und HSF2H). Bei der Mischung mit 85 M.-% Hochofenzement bzw. 15 M.-% Silicastaub und einem Wasserbindemittelwert von 0,60 (HSF1) war auch nach 2 Jahren die Alkalitätsreserve Ca(OH)<sub>2</sub> noch nicht aufgezehrt. In dieser Mischung blieb also andersherum der Einfluß einer Verringerung des Wasserbindemittelwertes auf den Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt zu untersuchen (HSF1N).

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe sowie eine detaillierte Beschreibung der Untersuchungsmethoden sind in F 397 /23/ zu finden. In Anlehnung an die Untersuchungen in F 397 /23/ wurden im Rahmen der Langzeit- und Erweiterungsuntersuchungen an Zementsteinproben folgende Prüfungen durchgeführt:

- a) Bestimmung des Calciumhydroxidgehaltes mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) an Zementsteinproben.
- b) Analyse der chemischen Zusammensetzung von aus Zementsteinproben ausgepreßter Porenlösung.
- c) Ergänzend wurden Messungen der Porengrößenverteilung an Zementsteinproben mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie durchgeführt.

Ein weiterer wichtiger Parameter, der für eine Festlegung von maximalen Zugabemengen für Silicastaub eine Rolle spielt, ist der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt. In hochfesten Betonen mit Silicastaub ist eine Absenkung des pH-Wertes der Porenlösung in Bereiche möglich, wo eine Depassivierung des Bewehrungsstahles auch ohne oder durch geringe Chloridgehalte möglich ist. Gleichzeitig mit der Verringerung des pH-Wertes fällt üblicherweise der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt (s. Lösungsversuche in /2/). Zur Klärung, ob in Mischungen mit geringer Alkalität auch geringere kritische Chloridgehalte zu erwarten sind als in Mischungen mit hoher Alkalität, wurden die beiden hochfesten Mörtelmischungen PTSF und HSF2 ausgewählt, in denen bekanntlich die Alkalitätsreserve aufgebraucht und der pH-Wert deutlich abgefallen war (s. F 397 /23/). Die Zementart, der Wasserbindemittelwert und der Zusatzstoffgehalt der Mörtelmischungen wurden analog zu den Zementstein- und Betonversuchen in F 397 /23/ gewählt. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die stoffliche Zusammensetzung der beiden Mörtelmischungen (Einwaagen).

**Tabelle 2:** Zusammensetzung der beiden hochfesten Mörtel für die Untersuchungen zum kritischen Chloridgehalt

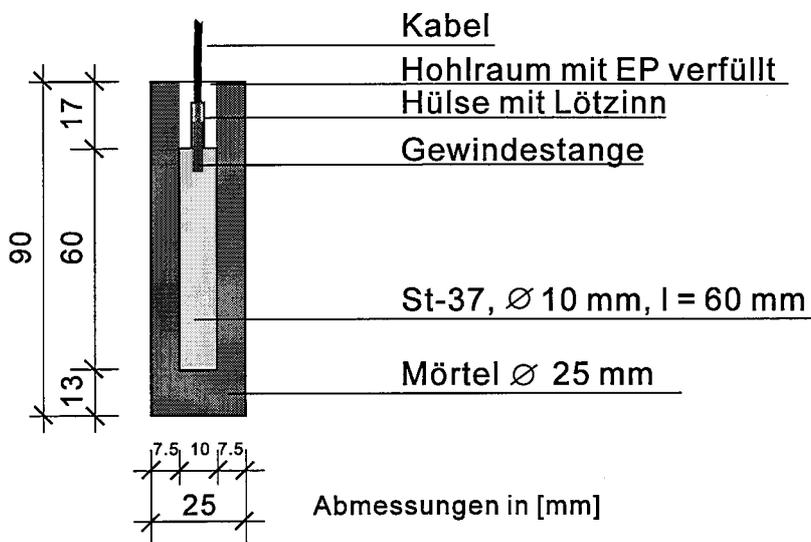
Bez.	Zementart	Zement- gehalt	Wasser- gehalt <sup>1)</sup>	Zusatzstoffgehalt		Zuschlag- gehalt <sup>2)</sup>
				SFA	SF	
-	-	g				
1	2	3	4	5	6	7
PTSF	PZ 35 F	450	225	400	150	1350
HSF2	HOZ 35 L	450	202	-	150	1350

1) einschließlich Flüssiganteil im Fließmittel

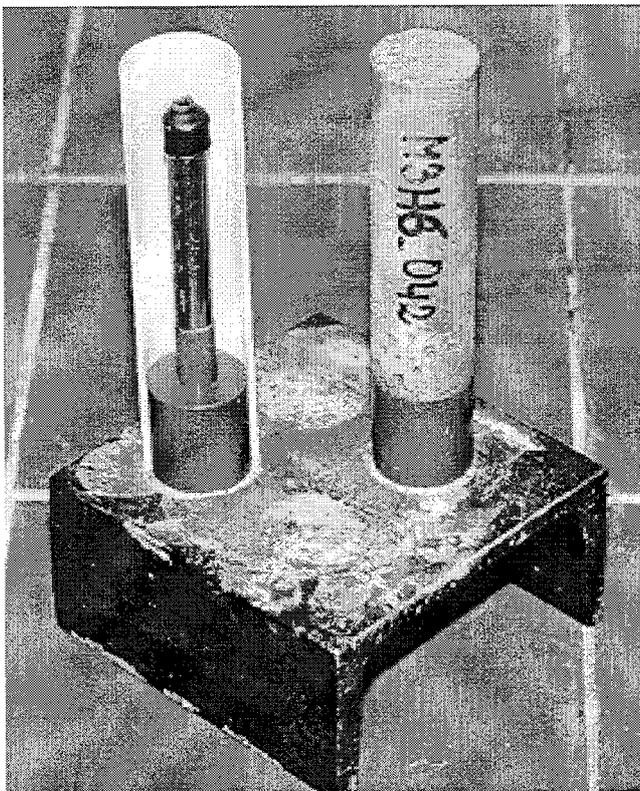
2) Normsand gemäß EN 196-1

Da bei zu erwartenden kritischen Chloridgehalten unter 1 M.-%, bezogen auf den Zementgehalt, eine Elementstrommessung für diese hochfesten Betone aufgrund der sehr hohen Elektrolytwiderstände nicht genügend differenziert (s. F 397, /23/), wurden stattdessen Mörtelproben mit eingelegten Stahlstücken (St-37 - DIN EN 10 025, Werkstoffnummer 1.00037, Ø 10 mm, Länge 60 mm) und gestaffelten Chloridgehalten hergestellt (s. Bild 3, Versuchsaufbau s. a. /2/). Als Korrosionsfläche stand somit eine Fläche von rd. 19,6 cm<sup>2</sup> zur Verfügung. Auf die in Bild 3 dargestellte obere Schnittkante des Stahles wurde ein speziell für den Herstellprozeß der Mörtelprobe gefertigtes PVC-Maßstück plan aufgedreht, das zum einen als Halterung für die zylindrische Außenschalung (Innendurchmesser 25 mm) diente und somit eine exakt zentrische Ummantelung gewährleistete und zum anderen die Befestigung auf einem Stahlprofil ermöglichte, um die notwendige Verdichtungsenergie des Vibrationstisches auf den Prüfkörper übertragen zu können. Bild 4 zeigt links eine halbseitig geöffnete Schalung mit befestigtem Stahlstück und PVC-Maßstück, rechts im Bild ist die ausgeschaltete Mörtelprobe zu sehen. Ein Tag nach der Herstellung der Mörtelprobe (Lagerung nach der Herstellung: Klima 20 °C und 95 % r. F.) wurde das PVC-Maßstück entfernt und eine elektrische Verbindung (Kabel) des Stahles hergestellt <sup>1)</sup>. Der verbleibende Hohlraum wurde mit Epoxidharz verfüllt.

<sup>1)</sup> Die Verkabelung des Stahlstückes wurde vorgenommen, um an dem Prüfkörper versuchsweise Impedanzmessungen vorzunehmen, die Aufschluß über den Zustand des Stahls (aktiv oder passiv) geben sollten. Die Impedanzmessungen waren nicht Bestandteil des Versuchsprogramms und wurden lediglich zum Testen der Meßtechnik durchgeführt. Weder die Verkabelung des Stahlstückes noch die Impedanzmessungen beeinflussen die Abrostung des Stahles.



**Bild 3:** Schematische Darstellung des verwendeten Prüfkörpers zur Ermittlung des kritischen Chloridgehaltes



**Bild 4:** Mörtel mit Stahlstück vor und nach der Herstellung (s. a. /2/)

Dem Frischmörtel wurden 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 und 1,5 M.-% Chlorid, bezogen auf den Zementgehalt, bei der Herstellung zugegeben. Nach einer Lagerungsdauer von rd. 520 Tagen in Klima 20 °C und 95 % r.F. wurde die Mörtelschicht entfernt und das Korrosionsausmaß am Stahlstück über visuelle Beurteilung und gravimetrische Bestimmung der Abrostung durch Lösen der Rostprodukte in Clarck'scher Lösung erfaßt (Zusammensetzung: konzentrierte Salzsäure, 20 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ /l, 50  $\text{SnCl}_2$ /l).

## **5 ERGEBNISSE ZUR ALKALITÄT**

### **5.1 Allgemeines**

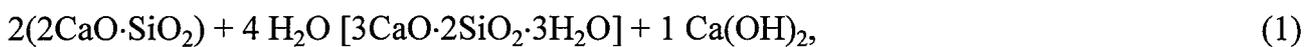
In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Langzeituntersuchungen und die Ergebnisse zum Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf Änderungen der Alkalität in Zementstein mit Puzzolanen dargestellt und diskutiert. Dazu werden die Erkenntnisse aus den Porenlösungsuntersuchungen und der Thermogravimetrischen Analyse an Zementsteinen, die über einen Zeitraum von 5 Jahren gelagert wurden, vorgestellt. Zum besseren Verständnis knüpfen die gezeigten Ergebnisse direkt an die Darstellungen aus dem Bericht F 397 /23/ an.

### **5.2 Calciumhydroxidgehalt**

#### **5.2.1 Ergebnisse der Lanzeituntersuchungen**

Der Einfluß von hohen Puzzolangehalten auf den Verbrauch von Calciumhydroxid bis zu einer Hydratationsdauer von 5 Jahren (= 1825 Tage) wird aus den Bildern 5 und 6 deutlich. Nach einer Hydratationsdauer von 5 Jahren liegt der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt für die Mischung mit 60 M.-% SFA und 40 M.-% Portlandzement (PT) bei 2,8 M.-% und entspricht damit immer noch rd. 47 % des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes nach 28tägiger Hydratationsdauer. Die bereits anhand der zeitlichen Entwicklung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes bis zu einem Alter von 730 Tagen festgestellte Tendenz, daß sich mit zunehmendem Alter die Kalkbindung und damit der Abbau des Alkalitätspuffers verlangsamt, wird durch den Meßwert im Alter von 5 Jahren unterstützt. Der nahezu lineare Verlauf der Werte im Wurzelmaßstab stützt die These, daß der Ionenaustausch zwischen Flugasche und Porenlösung über langsam verlaufende Diffusionsprozesse durch die dichte Hülle aus Hydratationsprodukten erfolgt. Die gegenüber einem Hydratationsalter von 730 Tagen weitere Abnahme des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes nach 5 Jahren zeigt aber auch, daß die puzzolanische Reaktion der SFA noch nicht zum Stillstand gekommen ist. Parallel zur puzzolanischen Reaktion der Flugasche wird weiter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durch

den Portlandzement abgespalten. In der reinen Portlandzementmischung (P2) wächst der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt zwischen 365 Tagen und 5 Jahren von 23,2 auf 26,7 M.-% an. Ursache für diesen späten Beitrag zum  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt durch den Portlandzement ist die fortschreitende Reaktion der Klinkerminerale  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$ . Insbesondere durch die Abspaltung von  $\text{Ca(OH)}_2$  aus der Reaktion des Dicalciumsilicates  $\text{C}_2\text{S}$  mit Wasser wird das Angebot an  $\text{Ca(OH)}_2$  in höherem Alter vergrößert. Zur Erinnerung an dieser Stelle die vereinfachte Reaktionsgleichung für  $\text{C}_2\text{S}$ :

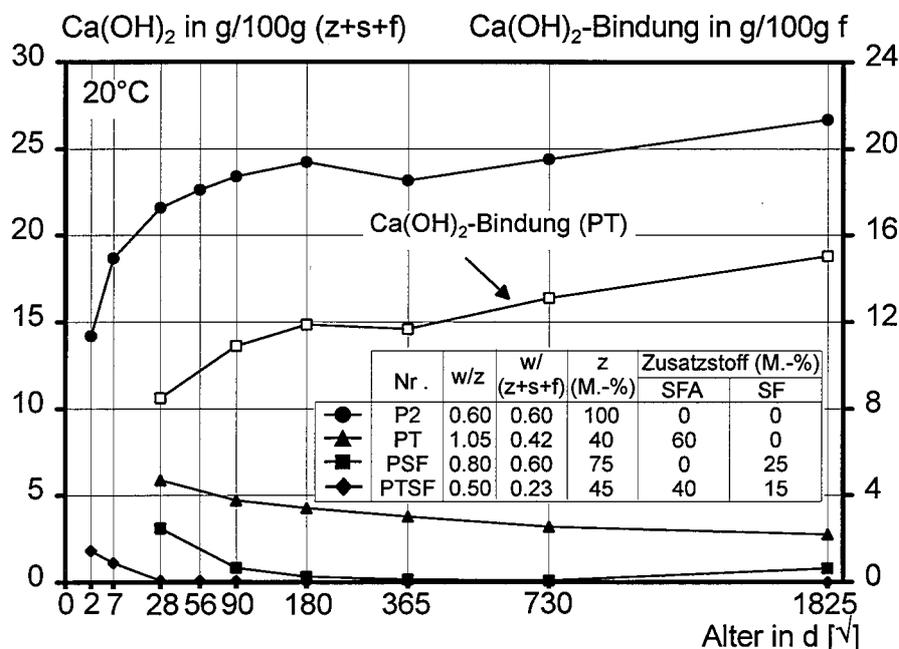


Diese Reaktion läuft deutlich langsamer als die Reaktion des Klinkerminerals  $\text{C}_3\text{S}$  (s. /6/), wodurch der späte Beitrag durch den Portlandzement erklärbar wird.

Da der Umfang der puzzolanischen Reaktion anhand der feststoffbezogenen Darstellung in Bild 6 nicht so deutlich wird, ist in Bild 6 auf der rechten y-Achse die auf den Flugaschegehalt bezogene  $\text{Ca(OH)}_2$ -Bindung durch die puzzolanische Reaktion aufgetragen. Zwischen 730 Tagen und 5 Jahren steigt der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Verbrauch durch die Flugasche von 13,1 auf 15,0 g/100 g Flugasche, wodurch das Fortschreiten der puzzolanischen Reaktion anschaulich dokumentiert wird.

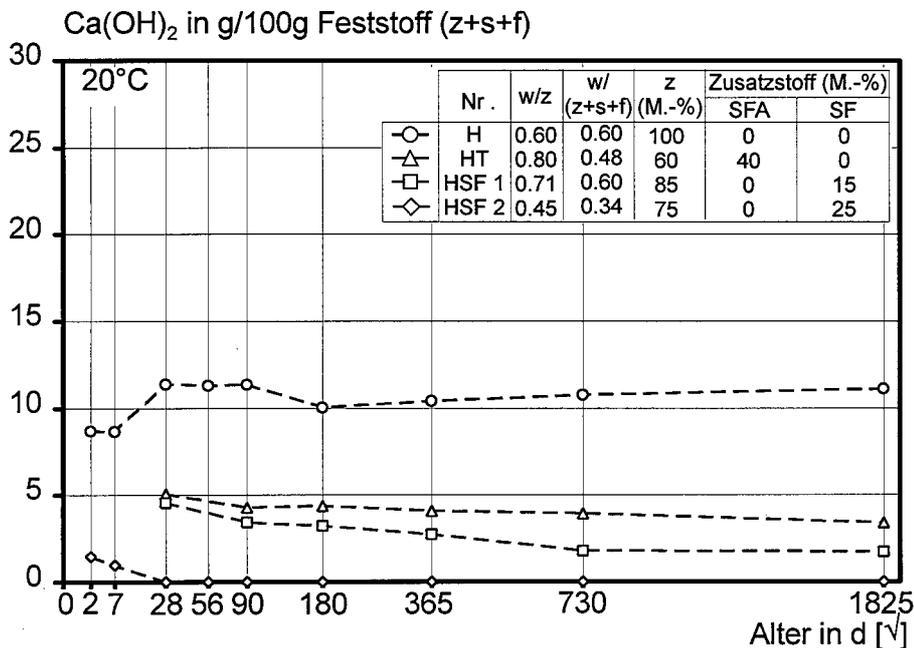
Da Silicastaub aufgrund seiner höheren Feinheit und aufgrund des höheren Glasgehaltes reaktiver ist als Steinkohlenflugasche, muß auch die Reaktion mit Calciumhydroxid schneller ablaufen. Durch den Austausch von 25 M.-% des Zementes gegen Silicastaub (PSF) kommt es nach rd. 365 Tagen zu einem nahezu vollständigen Abbau des  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $\approx 0,2$  M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$ ). Nach 5jähriger Lagerung der Proben konnte wieder ein, wenn auch nur geringfügiger, Anteil  $\text{Ca(OH)}_2$  in dieser Mischung nachgewiesen werden, was, wie oben beschrieben, vermutlich auf die späte Abspaltung von  $\text{Ca(OH)}_2$  zurückzuführen ist. Der Nachweis von  $\text{Ca(OH)}_2$  läßt allerdings nicht den Schluß zu, daß bereits der gesamte Silicastaub zu diesem Zeitpunkt reagiert hat und mit einem weiteren Anstieg des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehaltes gerechnet werden kann. Untersuchungen von Schießl und Meng /22/ belegen, daß der Reaktionsgrad des Silicastaubes in einer vergleichbaren Mischung im Alter von 28 Tagen lediglich bei rd. 50 % liegt. Somit hat ein relativ hoher Anteil des Silicastaubes noch nicht reagiert. Vermutlich war über einen gewissen Zeitraum die Geschwindigkeit der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Entstehung aus dem Portlandzementklinker größer als die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion des Silicastaubes, was dazu führte, daß im Alter von 5 Jahren in der Mischung PSF wieder  $\text{Ca(OH)}_2$  nachgewiesen werden konnte. Ein erneuter Anstieg des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehaltes

konnte für die hochfeste Mischung mit 15 M.-% Silicastaub und 40 M. % SFA (PTSF) nicht festgestellt werden.



**Bild 5:** Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes  $\text{Ca(OH)}_2$  von Zementstein mit hohen Puzzolangehalten; PZ 35 F; Lagerung: 20 °C

Bild 6 zeigt die zeitliche Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes von Mischungen mit HOZ 35 L und hohen Puzzolangehalten. Die  $\text{Ca(OH)}_2$ -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 bereits etwa so hoch wie in der Mischung (PT) in Bild 5. 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. Prinzipiell ist auch in Mischungen mit Hochofenzement die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Transportmechanismus für die puzzolanische Reaktion. Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt beträgt für die Mischung (HT) nach 5 Jahren sogar noch rd. 67 % des Wertes nach 28 Tagen.



**Bild 6:** Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes Ca(OH)<sub>2</sub> von Zementstein mit hohen Puzzolangehalten; HOZ 35 L; Lagerung: 20 °C

Der Einsatz von 15 M.-% Silicastaub in Kombination mit Hochofenzement reicht bei dem relativ hohen Wasserbindemittelwert von 0,60 auch nach 5jähriger Hydratationsdauer nicht aus, um das ganze Ca(OH)<sub>2</sub> zu binden. Bei einer Erhöhung des Silicastaubgehaltes auf 25 M.-% und Verringerung des w/(z+s)-Wertes auf 0,34 konnte dagegen bereits im Alter von 28 Tagen kein Calciumhydroxid mehr nachgewiesen werden.

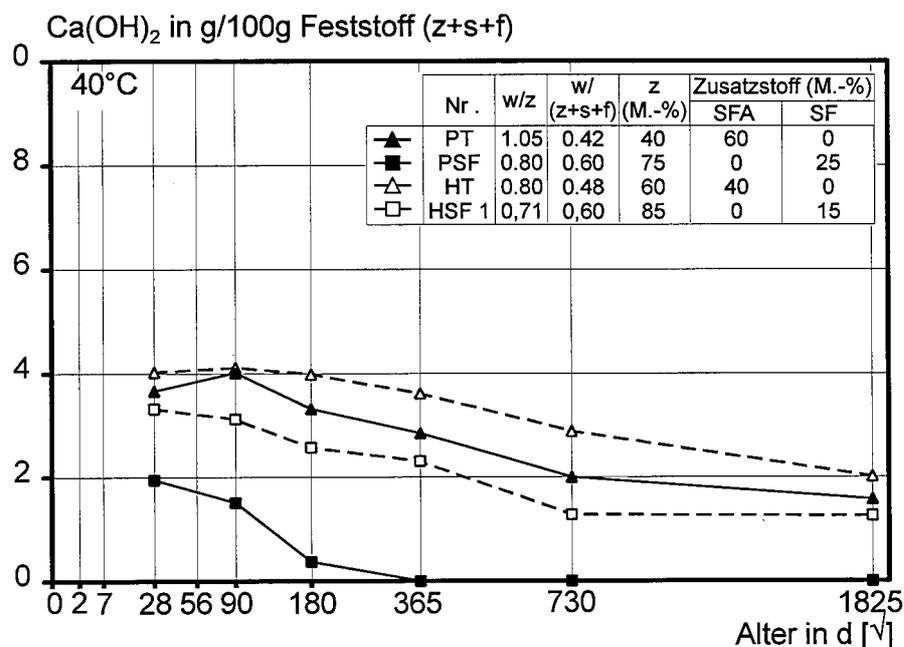
Wie man aus den bisherigen Ausführungen erkennen kann, kommt es zu einer deutlichen Verlangsamung der Kalkbindung mit zunehmendem Alter. Durch eine Erhöhung der Lagerungstemperatur von 20 auf 40 °C werden, was die Kalkbindung betrifft, keine grundsätzlichen Änderungen im Reaktionsablauf vorgenommen, so daß eine Abschätzung der Kalkbindung für spätere Zeitpunkte vorgenommen werden kann. Bild 7 verdeutlicht den Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Calciumhydroxidentwicklung in puzzolanhaltigen Zementsteinen bis zu einem Probenalter von 5 Jahren. Nach der auf Basis der Berechnungen von Arrhenius im "CEB-Guide to Durable Concrete Structure" /4/ 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:

$$\frac{v(40)}{v(20)} = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{273 + 40} \right) \right] \approx 2,5 \quad (2)$$

mit:

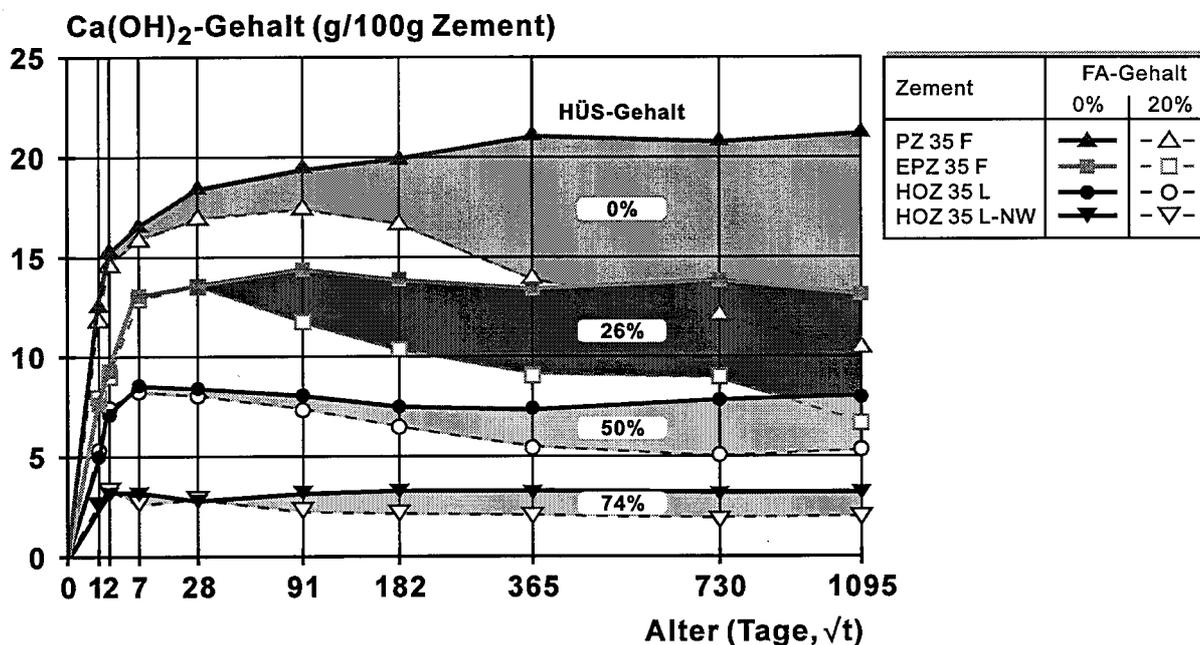
- v: Reaktionsgeschwindigkeit
- T: Temperatur in °C
- E: Aktivierungsenergie (33500 J/mol)
- R: Gaskonstante (8,314 J/mol)

Auf die Ergebnisse der Zementsteinuntersuchungen übertragen bedeutet dies, daß die im Alter von 5 Jahren (= 1825 Tagen) bei 40 °C ermittelten Calciumhydroxidgehalte bei 20 °C nach rd. 12,5 Jahren erreicht werden müßten. In den Mischungen mit Flugasche (HT) und (PT) sind auch bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C im Alter von 5 Jahren ( $\approx 12,5$  Jahre bei 20 °C) noch absolute  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte zwischen 1,5 und 2 M.-% zu finden. Das entspricht bei der Mischung (PT) noch etwa 43 %, bei der Mischung (HT) noch rd. 50 % des Calciumhydroxidgehaltes nach 28 Tagen. Auch in der Mischung mit Hochofenzement und 15 M.-% Silicastaub (HSF1) ist zu diesem Zeitpunkt noch Calciumhydroxid vorhanden (rd. 38 % vom Gehalt nach 28 Tagen). In der Mischung mit Portlandzement und 25 M.-% Silicastaub wird erwartungsgemäß das gesamte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  abgebaut.



**Bild 7:** Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  von Zementstein mit hohen Puzzolangehalten; Lagerung: 40 °C

Wie aus den Bildern 5 und 6 zu entnehmen ist, führt der Austausch von Portlandzementklinker gegen Hüttensand zu einer etwa der Austauschmenge entsprechenden Verringerung des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehaltes im Beton. Erhöht man den Hüttensandgehalt in einen für einen HOZ 35 L-NW/HS üblichen Bereich (rd. 75 M.-% Hüttensand), so ergeben sich  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte, die in der Größenordnung der in den Bildern 5 bis 7 gezeigten Mischungen mit hohen Flugaschegehalten liegen (s. Bild 8).



**Bild 8:** Vergleich der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte für Zemente mit und ohne SFA bei verschiedenen Hüttensandgehalten aus /9/

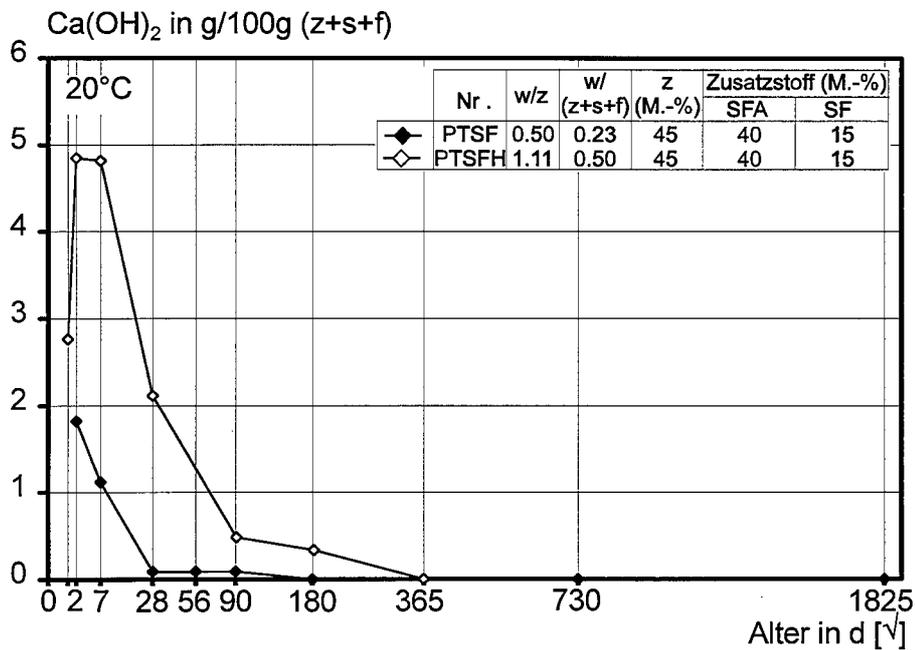
Trotz dieser geringen Alkalitätsreserve hat sich insbesondere der HOZ 35 L-NW/HS, wenn es um die Dichtheit des Betons gegenüber dem Eindringen von stahlangreifenden Stoffen (wie z. B. Chlorid) und die Korrosionsgeschwindigkeiten des Bewehrungsstahles in Beton geht, hervorragend bewährt (s. z. B. /3, 19/). Neuere Ergebnisse zum Einfluß von Steinkohlenflugasche auf die chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton zeigen, daß in Betonen mit hohen Flugaschegehalten (bis 60 M.-%, bezogen auf das gesamte Bindemittel z+f) die Stahlbewehrung in vergleichbarer Weise geschützt und der Eindringwiderstand gegenüber Chlorid gesteigert wird wie dies für Beton, der mit hüttensandreichem Hochofenzement hergestellt wurde, der Fall ist /24, 25/. Dies ist i. w. auf die dichte Porenstruktur der Betone mit Flugasche zurückzuführen. Die Alkalitätsreserve wird zwar verringert, aber nicht in dem Maße abgebaut, daß dies den Korrosionsschutz beeinträchtigen würde.

## 5.2.2 Einfluß des Wasserbindemittelwertes

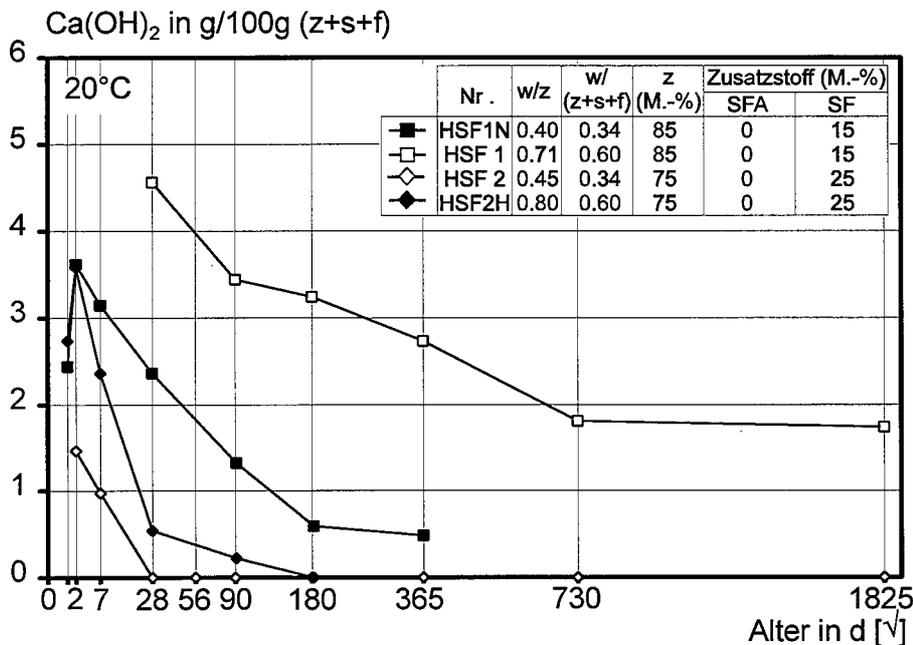
Da Betone mit Silicastaub sowohl mit niedrigen Wasserbindemittelwerten (bis hinunter zu  $w/b \approx 0,25$  für einen Beton der Festigkeitsklasse B 115) als auch mit Wasserbindemittelwerten, die üblicherweise für Normalbetone verwendet werden, hergestellt werden können, ist die Untersuchung des Einflußparameters „Wasserbindemittelwert“ auf die Alkalitätsreserve von bauaufsichtlicher Relevanz. Daher wurde zum Vergleich für die Mischung mit 40 M.-% SFA, 15 M.-% Silicastaub und 45 M.-% Portlandzement mit einem niedrigem Wasserbindemittelwert von 0,23 eine Mischung mit einem Wasserbindemittelwert von 0,50 bei ansonsten gleicher Zusammensetzung hergestellt. Die zeitliche Entwicklung des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehaltes in Bild 8 macht deutlich, daß bis zu einem Alter von 28 Tagen bei höherem Wasserbindemittelwert zwar ein höherer  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt zu finden ist, daß aber nach 365 Tagen unabhängig vom Wasserbindemittelwert in beiden Mischungen das gesamte  $\text{Ca(OH)}_2$  aufgebraucht ist. Die Porosität und die Porenstruktur haben einen deutlich erkennbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion. Aufgrund der höheren Porosität (höherer  $w/b$ -Wert) und der größeren Durchlässigkeit in der Anfangsphase der Hydratation kann in der Mischung mit einem Wasserbindemittelwert von 0,50 mehr  $\text{Ca(OH)}_2$  gebildet werden und die puzzolanische Reaktion insgesamt schneller ablaufen als in der Mischung mit geringem Wasserbindemittelwert. Zusätzlich wird in der Mischung mit niedrigem Wasserbindemittelwert aufgrund der im Vergleich zum hohen Wasserbindemittelwert unvollständigeren Reaktion des Zementes weniger  $\text{Ca(OH)}_2$  als Reaktionspartner für den Silicastaub abgespalten.

Der Reaktionsumsatz der Puzzolane und hier insbesondere der Reaktionsumsatz des schnell reagierenden Silicastaubes wächst zwar mit zunehmendem  $w/b$ -Wert, es ist aber immer noch genügend nicht reagierter Silicastaub vorhanden, wodurch im weiteren Verlauf der Reaktion die Alkalitätsreserve vollkommen aufgebraucht wird (s. a. Abschnitt 5.2.1).

Ergebnisse von Meng und Wiens /20/ zeigen, daß die puzzolanische Reaktion der SFA in Mischungen mit Silicastaub und geringem Klinkergehalt von untergeordneter Bedeutung ist, daß aber die Reaktion des Silicastaubes in erheblichem Maße durch die Anwesenheit der Flugasche beschleunigt wird.



**Bild 9:** Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die zeitliche Entwicklung des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes von Zementstein mit Portlandzement mit hohen Puzzolangehalten; Lagerung: 20 °C



**Bild 10:** Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die zeitliche Entwicklung des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes von Zementstein mit Hochofenzement mit hohem Silicastaubgehalt; Lagerung: 20 °C

Analoge Schlüsse lassen sich aus Bild 10 ziehen, in dem der Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkalitätsreserve für silicastaubhaltige Mischungen mit Hochofenzement dargestellt ist. In der Mischung mit 25 M.-% Silicastaub kommt es, wie in Bild 9, lediglich zu einer zeitlichen Verschiebung des vollständigen Abbaus des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Angebotes, wenn der Wasserbindemittelwert von 0,34 auf 0,60 erhöht wird. Die Silicastaubmenge ist auch in diesem Fall so hoch, daß das gesamte  $\text{Ca(OH)}_2$  aufgezehrt wird.

Bedingt durch den höheren Klinkergehalt und den geringeren Silicastaubgehalt liegt der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt in der Mischung mit 15 M.-% Silicastaub über dem  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt der Mischung mit 25 M.-% Silicastaub. Auch in der Mischung mit 15 M.-% Silicastaub wird der starke Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf den  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt deutlich erkennbar. Über den Versuchszeitraum zeigte sich aber, daß bei 15 M.-% Silicastaub unabhängig vom Wasserbindemittelwert nicht die gesamte  $\text{Ca(OH)}_2$ -Menge abgebaut wird. Bei beiden Wasserbindemittelwerten verlangsamt sich die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Bindung durch den Silicastaub aufgrund des dichten Porengefüges mit zunehmendem Alter deutlich. Die gesamte Übersicht über die gemessenen Calciumhydroxidgehalte ist in den Tabellen A1, A2 und A3 gegeben.

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

### **5.3 Zusammensetzung der Porenlösung**

#### **5.3.1 Ergebnisse der Langzeituntersuchungen**

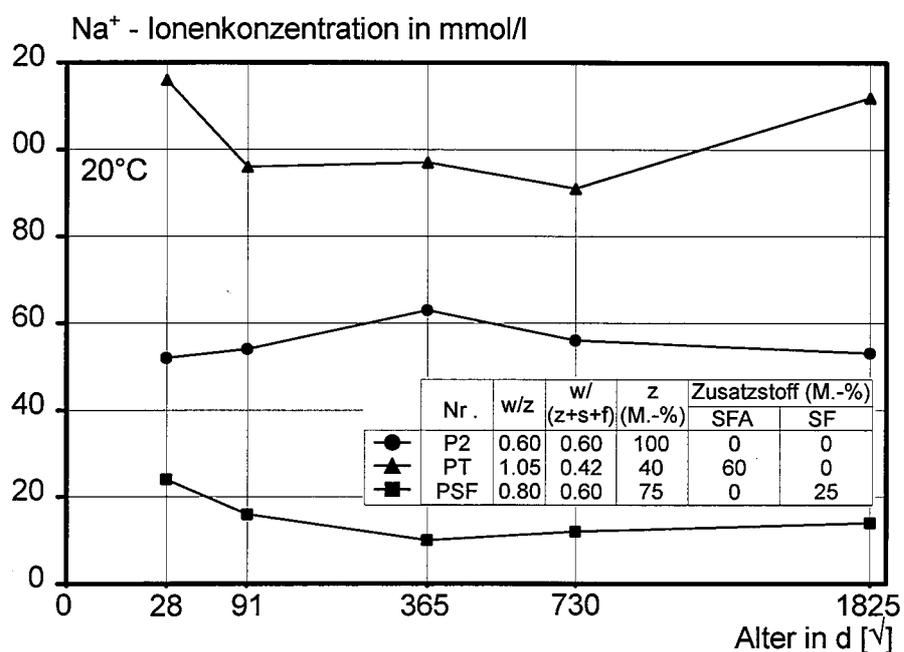
Während im frühen Stadium der Hydratation die Alkalität der Porenlösung i. w. von den Hydroxiden des Calciums und der löslichen Alkalien bestimmt wird, ist sie ab einem Alter von 28 Tagen praktisch nur noch von dem Gehalt an Natrium- und Kaliumhydroxid abhängig. Das Calciumhydroxid hat kaum noch einen Einfluß auf die Alkalität der Porenlösung, da die Löslichkeit des  $\text{Ca(OH)}_2$  in Alkalihydroxidlösungen sehr gering ist ( $< 200 \text{ mg/l}$ ). Die Calciumionenkonzentrationen der untersuchten Porenlösungen waren dementsprechend mit Werten zwischen rd. 1 und 5 mmol/l zwischen 28 Tagen und 5 Jahren im Vergleich zu den anderen Ionenkonzentrationen sehr gering.

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 Ze-

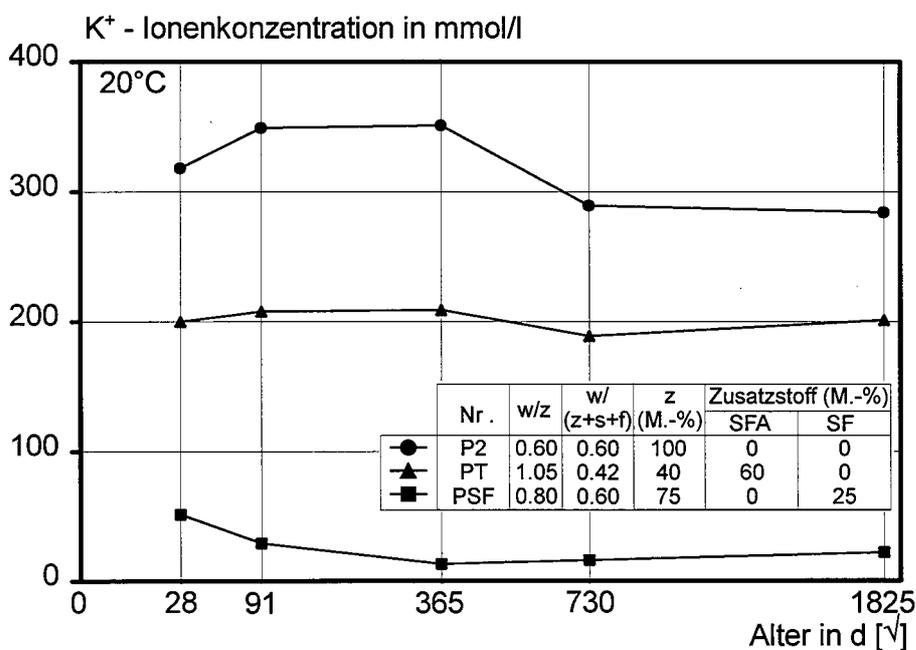
ment nimmt die Ionenkonzentration in der Lösung mit abnehmendem Wasserbindemittelwert, d. h. mit einer geringeren Menge an Porenwasser als Lösungsflüssigkeit, zu. Gleiches gilt für zunehmende Hydratationsdauer, mit der vermehrt Wasser chemisch eingebunden wird. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens interessieren 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 absoluten Unterschiede in den Alkalienkonzentrationen sind daher - neben der Wasserbindung - i. w. auf die unterschiedlichen Wasserbindemittelwerte zurückzuführen. Über den Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkaliionenkonzentration der Porenlösung wird im Detail in Abschnitt 5.3.2 noch eingegangen.

Für langfristige Betrachtungen über die Alkalität der Porenlösung ist nicht nur deren absoluter Gehalt von Interesse, sondern auch ob und wenn ja, wieviel Alkalien durch die puzzolanischen Zusatzstoffe gebunden werden.

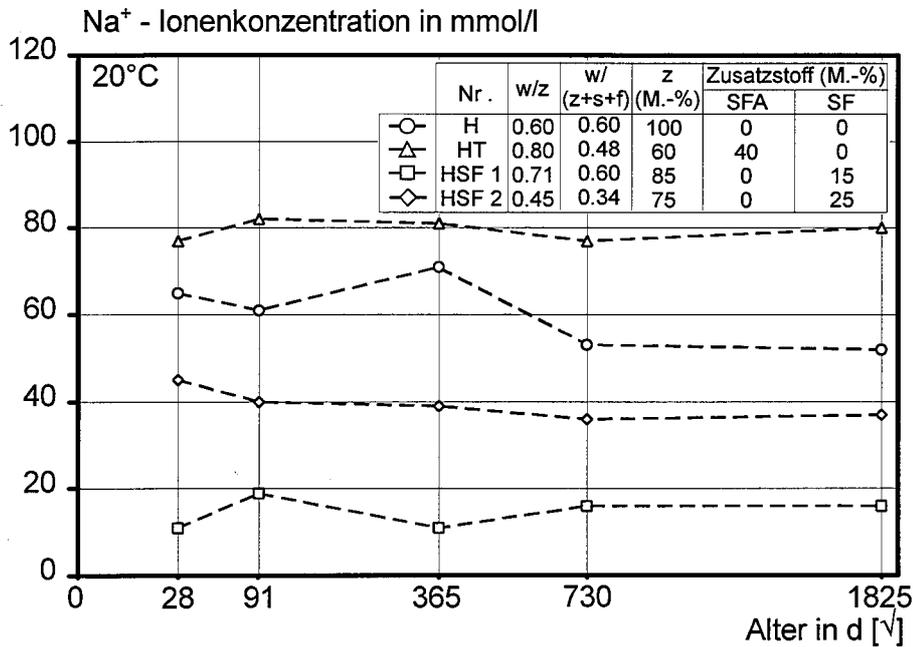
In den Bildern 11 bis 14 ist die zeitliche Entwicklung der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionenkonzentration in den Porenlösungen der Zementsteine, die mit dem PZ 35 F und HOZ 35 L hergestellt wurden, dargestellt. Es wird deutlich, daß sich auch nach 5 Jahren weder die  $\text{Na}^+$ - noch die  $\text{K}^+$ -Ionenkonzentrationen in der Porenlösung der Mischung mit Portlandzement und SFA (PT) signifikant gegenüber den vorhergehenden Prüfterminen verändern. Über den untersuchten Zeitraum bis zu 5 Jahren hat sich demnach weitgehend ein Gleichgewichtszustand in den Porenlösungen eingestellt. In der Mischung (HT) verringert sich tendenziell die  $\text{K}^+$ -Ionenkonzentration, ab einem Hydratationsalter von 365 d, während die  $\text{Na}^+$ -Ionenkonzentration konstant bleibt. Die Abnahme der  $\text{K}^+$ -Ionenkonzentration kann auch bei der Referenzmischung (H) nachgewiesen werden, so daß dies vermutlich auf die Einbindung von Alkalien in Reaktionsprodukte aus dem Hochofenzement zurückgeführt werden kann.



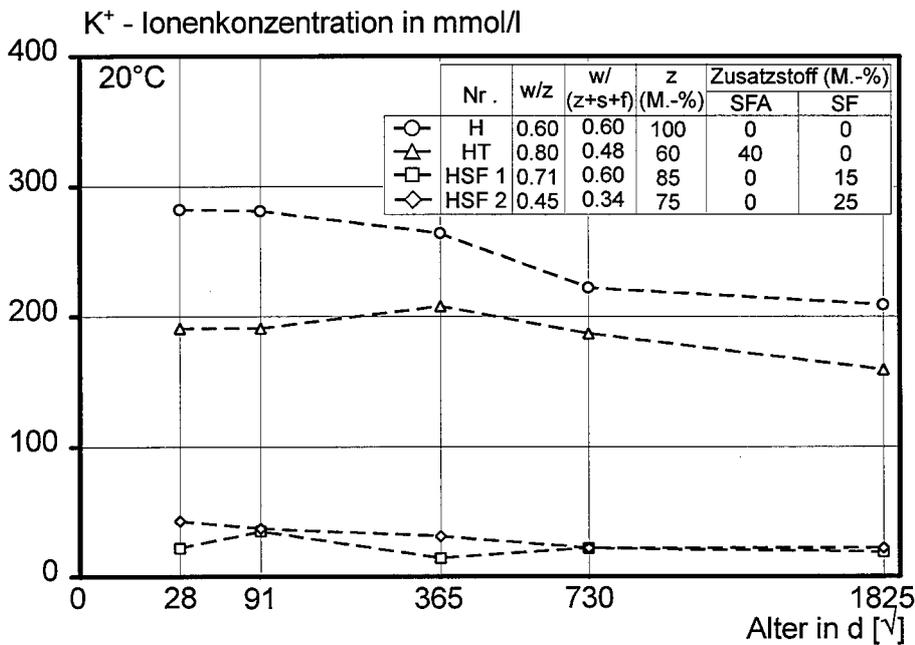
**Bild 11:** Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementsteinen ohne und mit Puzzolanen; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: PZ 35 F



**Bild 12:** K<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementsteinen ohne und mit Puzzolanen; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: PZ 35 F



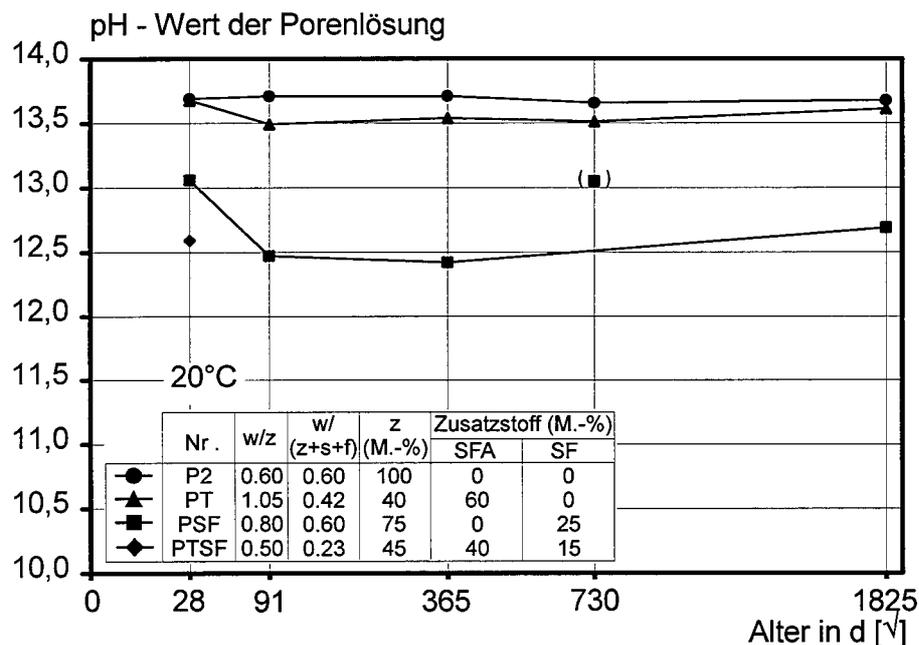
**Bild 13:** Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementsteinen ohne und mit Puzzolanen; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: HOZ 35 L



**Bild 14:** K<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Porenlösung von Zementsteinen ohne und mit Puzzolanen; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: HOZ 35 L

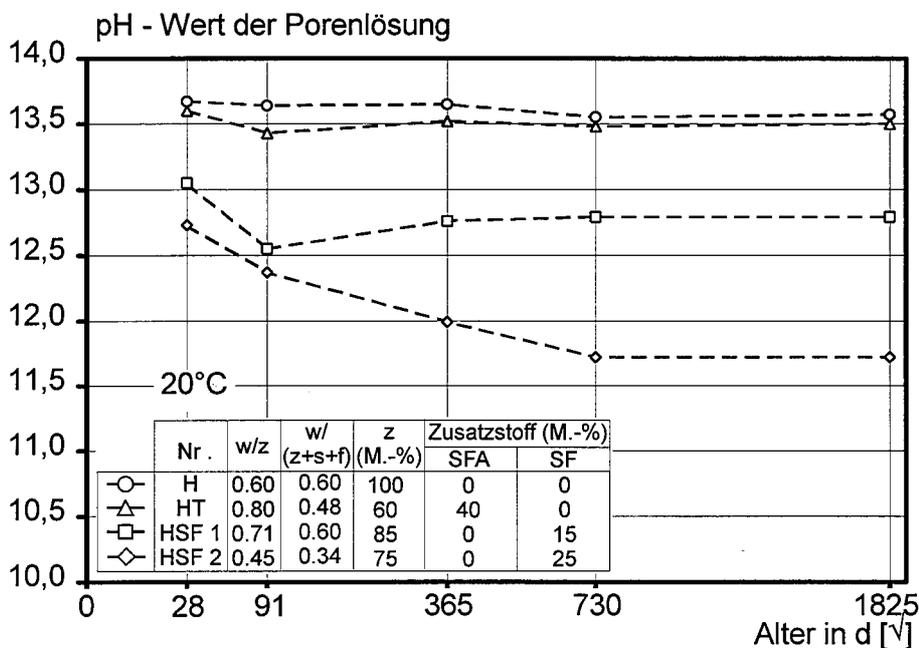
Die absolut gesehen geringsten Alkaliionenkonzentrationen wurden in den Mischungen mit Silicastaub gefunden (PSF, HSF1 und HSF2). Die im Alter von 28 Tagen bereits sehr niedrigen Alkaligehalte ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) in der Porenlösung dieser Mischungen zeigen, daß zu diesem Termin bereits in großem Maße Alkalien in Reaktionsprodukte eingebunden worden sind. Nach 365 Tagen scheint die Bindung von Alkali allen weitgehend abgeschlossen zu sein, so daß sich bis zu einem Alter von 5 Jahren die Alkaliionenkonzentrationen nicht mehr signifikant ändern. Für die Mischung (PSF) läßt sich tendenziell sogar eine geringfügige Erhöhung der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionenkonzentration feststellen.

Aufgrund der geringfügigen Veränderungen in den Alkaliionenkonzentrationen bleiben auch die pH-Werte nahezu unverändert. In der Mischung mit 60 M.-% Flugasche (PT) liegt der pH-Wert der Porenlösung auch nach 5 Jahren bei etwa 13,5 (s. Bild 15).



**Bild 15:** Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes der Porenlösung von Zementsteinen mit hohen Puzzolangehalten; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: PZ 35 F

Durch die in den vorangegangenen Bildern bereits erläuterte Einbindung von Alkalien in Reaktionsprodukte bei Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten, verringert sich der pH-Wert im Laufe der Hydratation deutlich. Solange Calciumhydroxid im Porengefüge vorhanden ist, sinkt der pH-Wert nicht unter rd. pH = 12,5. Nach 365 Tagen ist in der Mischung (PSF) nahezu das gesamte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aufgebraucht (s. Bild 5), der pH-Wert sinkt geringfügig unter 12,5 ab. Nach 5 Jahren steigt der pH-Wert wieder auf rd. 12,7, was auf den geringfügigen Anstieg der Alkaliionenkonzentrationen ( $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ ) zurückzuführen ist (s. Bilder 11 und 12). Außerdem konnte in dieser Mischung nach 5 Jahren wieder eine etwa größere Menge  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nachgewiesen werden (s. Bild 5).



**Bild 16:** Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes der Porenlösung von Zementsteinen mit hohen Puzzolangehalten; Lagerungstemperatur: 20 °C; Zement: HOZ 35 L

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 16). 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 auch nach 5 Jahren mit rd. 13,5 nur unwesentlich niedriger. Bei Einsatz von 15 M.-% Silicastaub kommt es zwischen 28 und 91 Tagen zu einem Abfall des pH-Wertes (HSF1). Auch in dieser Mischung werden große Mengen Alkalien gebunden, so daß sie für das Aufrechterhalten einer hohen

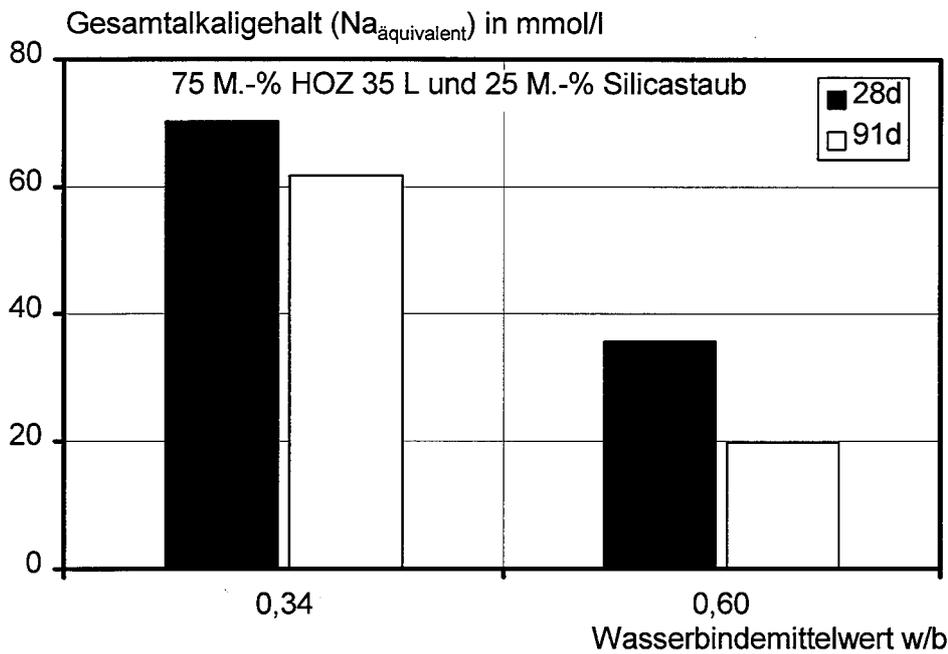
Alkalität in der Porenlösung nicht mehr zur Verfügung stehen. Zwischen 365 Tagen und 5 Jahren stabilisiert sich der pH-Wert auf etwa 12,8. Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt verringert sich über diesen Zeitraum von 3,2 auf 2 M.-%, bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt, d. h., es ist noch eine ausreichende Alkalitätsreserve in der Porenlösung vorhanden.

Wird der Silicastaubgehalt im Hochofenzement auf 25 M.-% erhöht und der Wasserbindemittelwert verringert (HSF2), so sinkt der pH-Wert der Porenlösung nach 365 Tagen auf 12,0. Nach 2jähriger Lagerung der Zementsteinprüfkörper reduziert sich der pH-Wert weiter auf  $\text{pH} = 11,7$ . Zwischen 2 und 5 Jahren tritt keine Veränderung des pH-Wertes mehr auf. Bereits nach 28 Tagen 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 schnell absinkt. Es ist aber auch erkennbar, daß sich aufgrund des dichten Gefüges die Einbindung der Alkalien stark verlangsamt, wodurch sich der pH-Wert weitgehend stabilisiert (s. Bild 16).

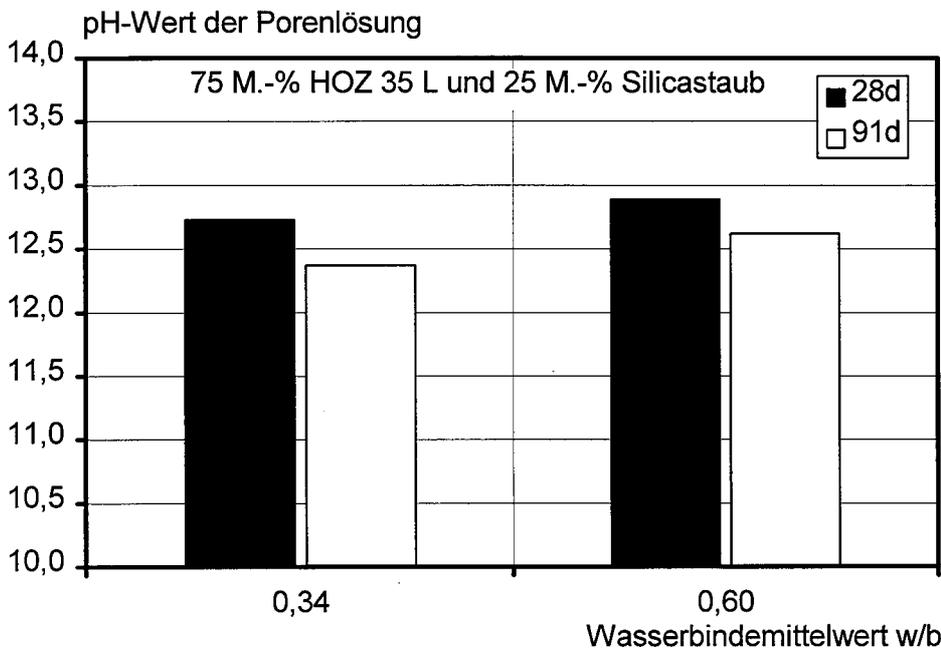
Die Ergebnisse der pH-Wertentwicklung in den Proben, die bei 40 °C gelagert wurden, bestätigen die Erkenntnisse der 20 °C-Lagerung, so daß auf eine Darstellung an dieser Stelle verzichtet werden kann (Ergebnisse s. Tabelle A5).

### **5.3.2 Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf die Alkaliionenkonzentration und den pH-Wert**

Ein systematischer Anstieg der Alkaliionenkonzentration mit sinkendem w/z bzw. w/b-Wert wurde in Zementstein aus Portland- und Hochofenzement festgestellt /7, 8, 15/. Dieser Effekt läßt sich dadurch erklären, daß sich bei niedrigerem Wasserzementwert weniger freies Wasser in den Poren des Zementstein befindet. Ist in diesem Wasser die gleiche Menge Alkalien gelöst, steigt damit deren Konzentration in der Porenlösung. Die in Bild 17 für die Mischung mit 75 M.-% HOZ 35 L und 25 M.-% Silicastaub dargestellten Ergebnisse für ein Hydratationsalter von 28 und 91 Tagen belegen dies.



**Bild 17:** Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf den Gesamtalkaligehalt (ausgedrückt als Na-Äquivalent:  $\text{Na}^+ + 0,588 \cdot \text{K}^+$ ) in der Porenlösung (Mischungen HSF2 und HSF2H)



**Bild 18:** Einfluß des Wasserbindemittelwertes auf den pH-Wert der Porenlösung (Mischungen HSF2 und HSF2H)

Der für diese Mischung aus der OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration errechnete pH-Wert der Porenlösung steigt im Gegensatz zum Alkaligehalt mit zunehmendem Wasserbindemittelwert leicht an (s. Bild 18). Dies liegt vermutlich an der leicht höheren Chlorid- und Sulfatkonzentration in der Mischung mit niedrigem Wasserbindemittelwert (s. Tabelle A4). Zur Erhaltung des Lösungsgleichgewichtes verringert sich bei Zunahme der Sulfat- und Chloridkonzentrationen entsprechend die OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration und damit auch der pH-Wert der Porenlösung. Die Erhöhung der Chloridkonzentration kann u. a. mit der besseren Löslichkeit des Friedel'schen Salzes bei niedrigen pH-Werten zusammenhängen /16/. Das sog. Friedel'sche Salz bildet sich i. w. als Reaktionsprodukt aus der Klinkerphase C<sub>3</sub>A und Chlorid:



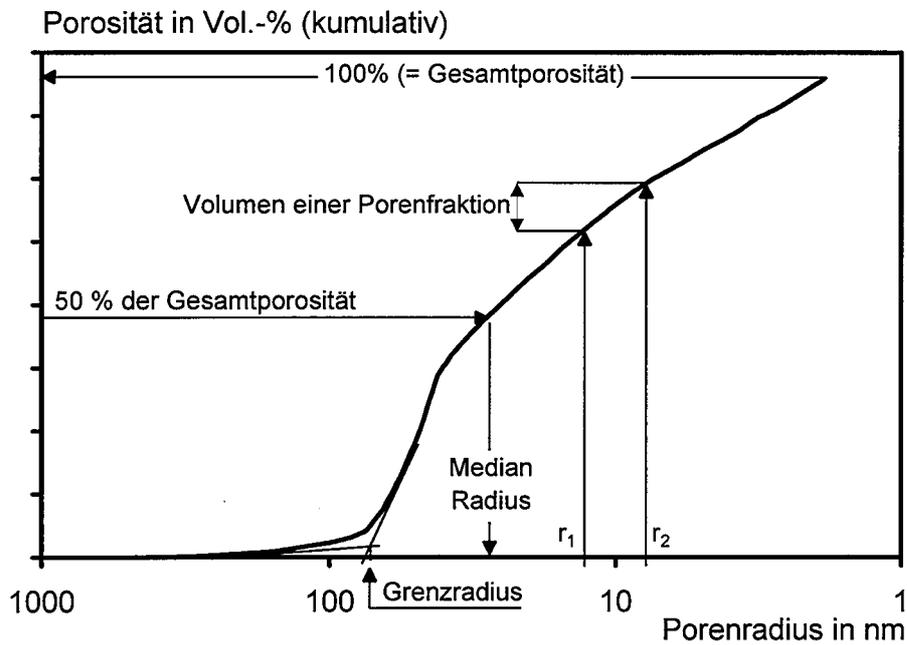
Bei den üblicherweise hohen pH-Werten im Zementstein ist dieses Friedelsche Salz nur schwer löslich. Verringert sich der pH-Wert der Porenlösung, so kann das Chlorid aus dieser Verbindung wieder freigesetzt werden. Da dem Zementstein kein zusätzliches Chlorid zugegeben wurde, sind die Chloridkonzentrationen in der Porenlösung entsprechend den geringen Chloridgehalten der Ausgangsstoffe (Wasser, Zement, Zuschlag, SF und SFA) relativ gering (vgl. Tabelle A4).

Während für die hochfeste Mischung PTSF (15 M.-% SFA und 40 M.-% SFA) mit einem Wasserbindemittelwert von 0,23 im Alter von 28 Tagen ein pH-Wert von 12,6 ermittelt wurde, lag dieser Wert für die Mischung PTSFH mit einem Wasserbindemittelwert von 0,50 bei ansonsten gleicher Zusammensetzung wie PTSF zu diesem Zeitpunkt noch bei 13,0. Diese Beobachtung steht zunächst im Widerspruch zu der oben beschriebenen Zunahme der Alkaliionenkonzentration mit abnehmendem Wasserzementwert (Aufkonzentration), wird aber durch den niedrigen Wasserbindemittelwert der Mischung PTSF erklärbar. In Mischungen mit sehr niedrigen Wasserbindemittelwerten (unter w/b ≈ 0,35) verändert sich die Alkalität der Porenlösung dahingehend, daß weniger Ca(OH)<sub>2</sub> abgespalten wird und die Menge der freigesetzten Alkalien Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> geringer ausfällt als bei hohen Wasserbindemittelwerten (vgl. Zhang und Gjörv in /29/), was i.w. auf eine unvollständige Hydratation des Zementes zurückgeführt werden kann. Dies führt zu einer entsprechenden Absenkung des pH-Wertes. Den Ergebnissen von Zhang /29/ zufolge verringerte sich der pH-Wert der Porenlösung von Zementstein ohne Silicastaub bei einer Reduktion des Wasserzementwertes von 0,40 auf 0,20 von pH = 13,7 auf pH = 13,2, was einer Abnahme der OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration von 530 auf 150 mmol/l entspricht (Alter der Proben: 550 d). In Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten und sehr niedrigen Wasserbindemittelwerten

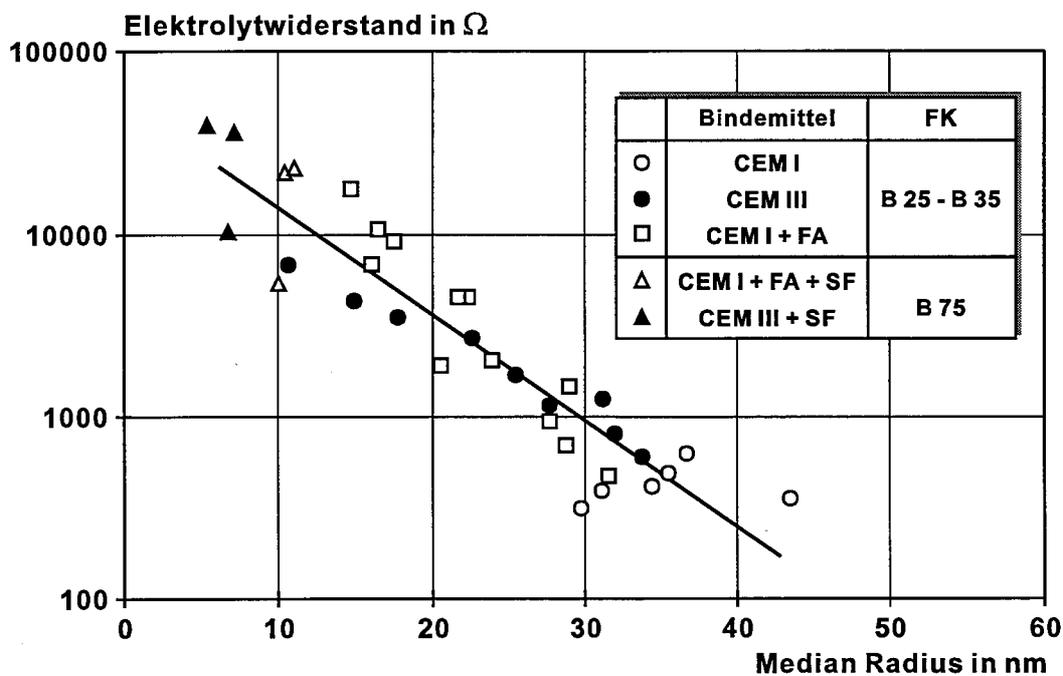
kommt demnach zusätzlich zu dem Effekt des schnellen Einbaus von Alkalien in Reaktionsprodukte und der damit verbundenen Reduktion des pH-Wertes durch die puzzolanische Reaktion noch die geringere Freisetzungsrates für Alkalien aufgrund des dichten Gefüges und der damit einhergehenden sehr langsamen und aufgrund des geringen Wasserangebotes unvollständig ablaufenden Zementhydratation.

## 6 UNTERSUCHUNGEN ZUR PORENSTRUKTUR

Hinsichtlich der Abschätzung des Korrosionsrisikos spielt nicht nur die Zusammensetzung der Porenlösung (OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration), die maßgeblich die Bildung des Passivfilmes auf der Stahloberfläche beeinflusst, eine entscheidende Rolle. Damit im Stahlbeton Korrosionsprozesse in relevanter Größemordnung stattfinden können, ist die elektrische Leitfähigkeit des Beton von entscheidender Bedeutung. Dem Ionentransport zwischen anodisch und kathodisch wirkenden Bereichen der Bewehrung, die i. w. über Diffusionsprozesse stattfinden, setzt der Beton einen entsprechenden Gefügewiderstand entgegen. Dieser elektrolytische Widerstand des Betons wird entscheidend von der Ausbildung des Porensystems beeinflusst. Dabei spielt nicht so sehr die gesamte Porosität des Betons eine Rolle, sondern die Verteilung der Porenradien. Um die Porengrößenverteilungen der Mischungen übersichtlich miteinander vergleichen zu können, wird 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 (s. Bild 19) und somit als sog. Lageparameter für die Porengrößenverteilung angesehen werden kann. Mit einer Verschiebung des Median Radius zu kleineren Werten erhöht sich, vereinfacht ausgedrückt, die Gefügedichtheit, wodurch der elektrolytische Widerstand des Betons ansteigt (s. Bild 20, veröffentlicht in /21/). In Bild 20 sind ebenfalls die zum Zeitpunkt der Fertigstellung des Berichtes F 397 vorliegenden Ergebnisse der Mischungen PTSF und HSF2 enthalten (= CEM I + FA + SF; und CEM III + SF, jeweils Festigkeitsklasse B 75, s. /23/).



**Bild 19:** Kenngrößen einer aufsummierten Porengrößenverteilung ermittelt durch Quecksilberdruckporosimetrie

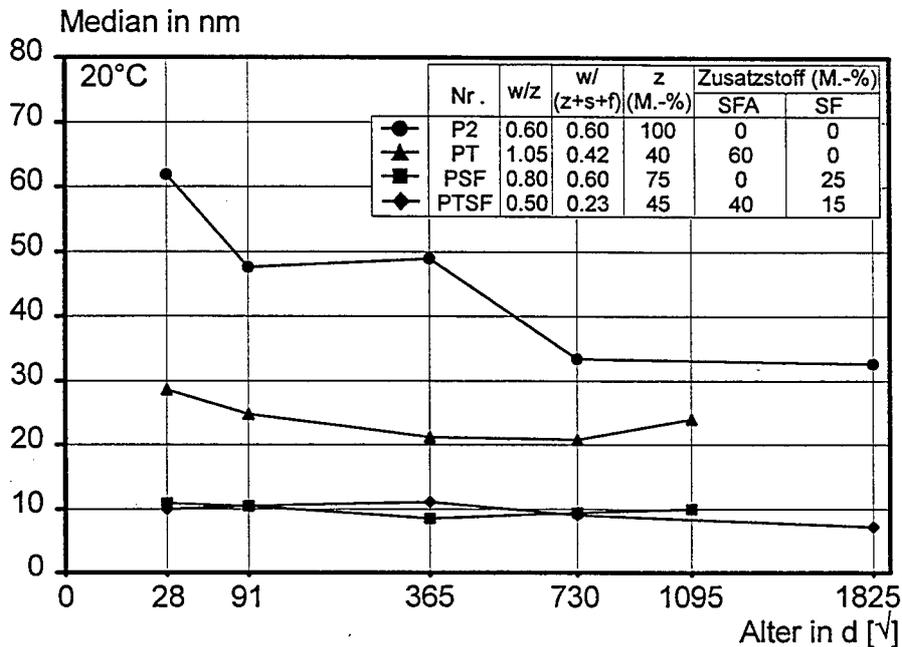


**Bild 20:** Zusammenhang zwischen Elektrolytwiderstand und Median Radius, Werte aus /23/, /25/ und veröffentlicht in /21/

Bild 21 zeigt die zeitliche Entwicklung des Medians der Porengrößenverteilung für die Mischungen mit dem PZ 35 F bis zu einem Alter von 5 a. Zwischen 28 und 730 Tagen verringert sich der Median der Referenzmischung (P2) dem Reaktionsfortschritt entsprechend noch deutlich, während zwischen 730 Tagen und 5 Jahren 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. Der Median Radius der Mischung (PT) liegt bereits im Alter von 28 Tagen deutlich unter dem Wert der Referenzmischung (P2). Ursache hierfür ist i. w. der wirksame Verschluß bzw. die Verengung der Porenkanäle durch Produkte aus der puzzolanischen Reaktion der Flugasche, die sich scheinbar bevorzugt in diesen Bereichen des Zementsteins ausbilden (s. a. /9, 24/). Zwischen 28 und 730 Tagen findet eine weitere Verdichtung der Porenstruktur durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche statt, erkennbar an der Abnahme des Medianwertes.

Trotz im Vergleich zur Referenzmischung (P2) höherer Gesamtporosität (s. Tabelle A6) führt der Austausch von Zement durch 25 M.-% Silicastaub (Mischung PSF) zu einer drastischen Abnahme des Medians. Der Median Radius liegt bereits nach 28 Tagen an der Grenze zum Gelporenbereich (nach /20/ bei 10 nm) und damit nocheinmal deutlich unterhalb des Medians der Mischung (PT). 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 und somit Abnahme des Medianwertes ist kaum noch möglich (s. Bild 21).

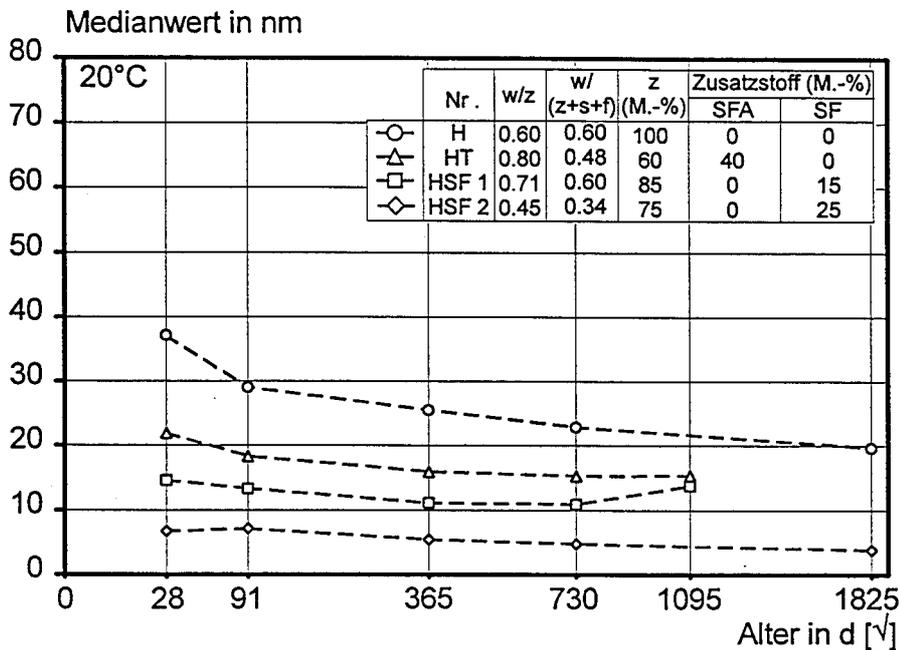
Die Medianwerte der Mischungen (PSF) und (PTSF) unterschieden sich zu jedem Hydrationszeitpunkt nur noch geringfügig und lagen mit 10 nm an der Grenze zum Gelporenbereich. Die Porenanteile  $\leq 10$  nm (entspricht etwa der Gelporosität) für diese beiden Mischungen betragen im Alter von 28 Tagen mit 32,8 (PSF) bzw. 23,2 Vol.-% (PTSF) bereits über 60 (61,2 %) bzw. 70 % (71,5 %) der Gesamtporositäten (gemessen über Wasseraufnahme, s. Tabelle A6) von 53,6 bzw. 32,4 Vol.-%. Für die Referenzmischung (P) ergab sich zu diesem Zeitpunkt lediglich ein Porenanteil  $\leq 10$  nm von 12,7 Vol.-%, was bei einer Gesamtporosität von 48,8 Vol.-% (s. Tabelle A6) nur einem prozentualen Anteil von 26,1 % entspricht. Für diese drastische Abnahme der Kapillar- zugunsten der Gelporosität auch bei relativ weit auseinanderliegenden Gesamtporositäten der Mischungen (PSF) und (PTSF) ist analog zu der o. g. Wirkung der Flugasche auf die Porenstruktur i.w. der effektive Verschluß der Porenkanäle durch Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion des Silicastaubes verantwortlich.



**Bild 21:** Zeitliche Entwicklung des Medians der Porengrößenverteilung von Zementsteinproben; Lagerung: 20 °C; Zement: PZ 35 F (P2)

Wie unter anderem auch in /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 22 ist der Medianwert der Porengrößenverteilungen von Zementsteinproben mit dem HOZ 35 L dargestellt. Bei gleichem Wasserzementwert ist der Median der Mischung (H) bereits nach 28 Tagen um rd. 40 % geringer als der Median der Mischung (P). Durch die relativ langsame Reaktion des Hüttensandes ist auch im Alter von 365 Tagen 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 Tagen so dicht, daß eine weitere Verringerung des Medianwertes kaum noch möglich ist.



**Bild 22:** Zeitliche Entwicklung des Medians der Porengrößenverteilung; Lagerung: 20 °C; Zement: HOZ 35 L (H)

Obwohl auch bei der Mischung (HSF1) eine im Vergleich zur Referenzmischung (H) höhere Gesamtporosität vorliegt und für die reine Hochofenzementmischung im Vergleich zur reinen Portlandzementmischung (P2) bereits eine erhebliche Erhöhung der Dichte festgestellt werden konnte, wird durch den Einsatz von 15 M.-% Silicastaub der Median weiter reduziert. Bei Verringerung des Wasserbindemittelwertes und Erhöhung des Silicastaubgehaltes auf 25 M.-% (HSF2) liegt der Median der Porengrößenverteilung bereits deutlich im Bereich der Gelporen. Im Alter von 365 Tagen ergab sich für diese Mischung ein Porenanteil unterhalb eines Porenradius von 10 nm von 36,2 Vol.-%, was einem Anteil an der Gesamtporosität (40,8 Vol.-%) von 88,7 % entspricht.

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

## 7 UNTERSUCHUNGEN ZUM KRITISCHEN CHLORIDGEHALT AN MISCHUNGEN MIT GERINGER ALKALITÄT

Zum Verständnis des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes ist zunächst eine Einordnung dieses Wertes in den Gesamtzusammenhang der chloridinduzierten Korrosion hilfreich. Der gesamte Zeitraum, bis zu dem der Zerstörungsgrad der Bewehrung durch die Stahlkorrosion Instandsetzungsmaßnahmen an einem Bauwerk erforderlich macht, läßt sich in zwei Phasen unterteilen (vgl. Bild 23) /2/:

- Phase 1: „Einleitungsphase“: Zeitraum bis zur Zerstörung des Passivfilmes durch Überschreiten des kritischen Chloridgehaltes an der Stahloberfläche.
- Phase 2: „Schädigungsphase“: Zeitraum, bis Instandsetzungsmaßnahmen für das Bauteil durch Schädigung infolge der Stahlkorrosion erforderlich werden.

### Vorgänge bei der chloridinduzierten Korrosion

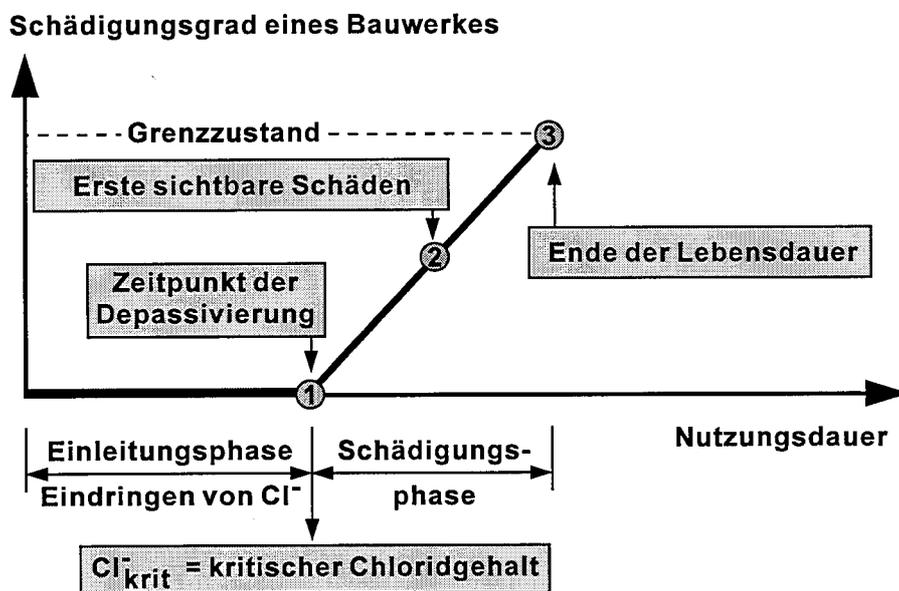
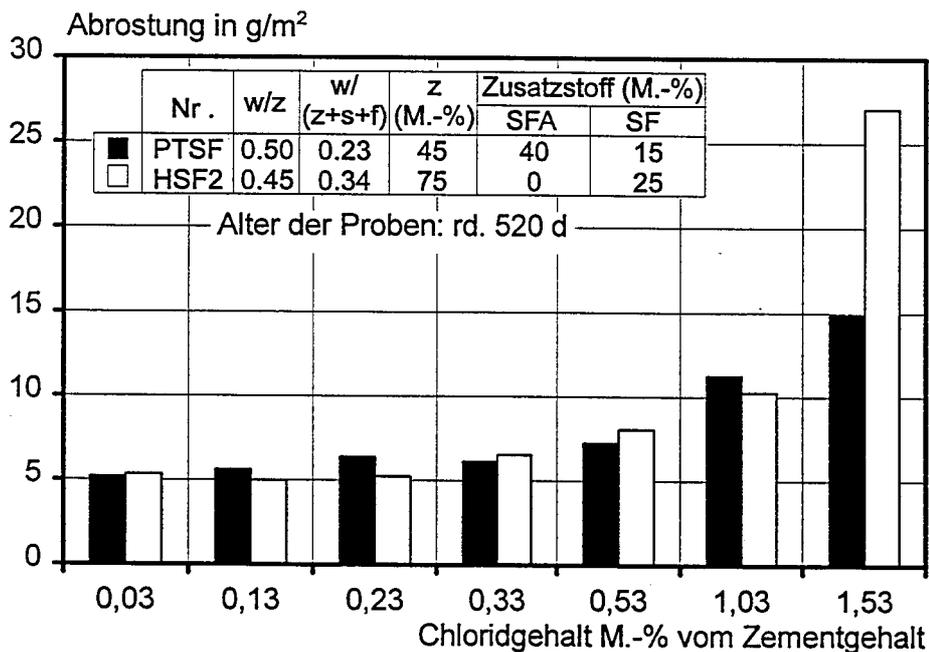


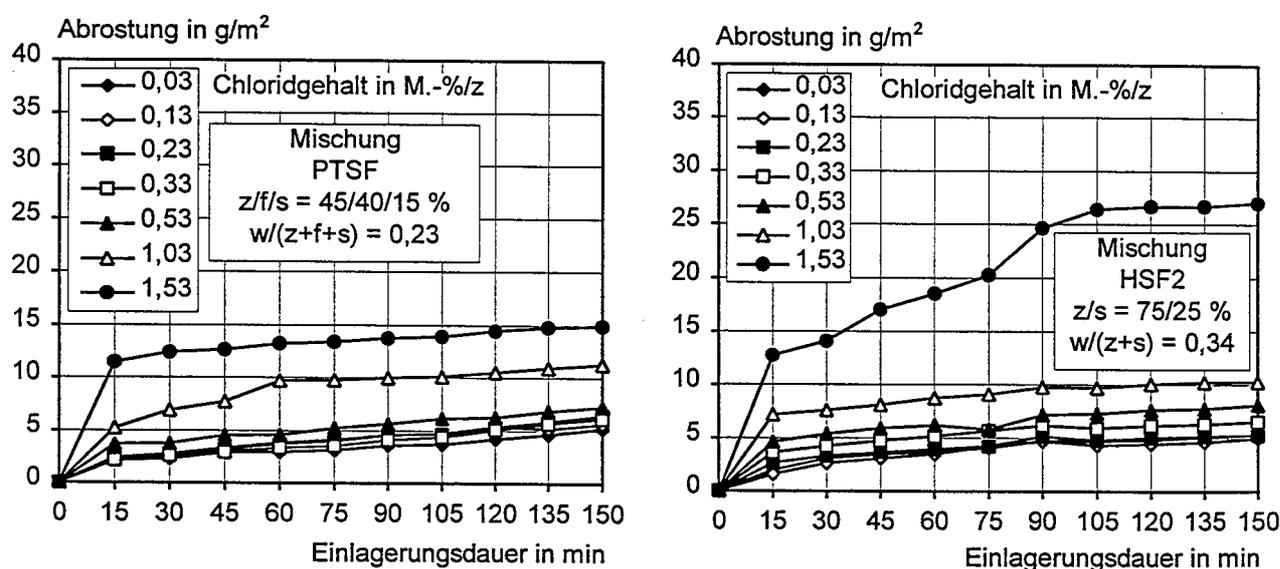
Bild 23: Service-life Betrachtung nach /2/

Zu dem an dieser Stelle interessierenden Teilaspekt des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes an der Stahloberfläche wurden die in Abschnitt 4 beschriebenen Untersuchungen zum Abrostungsverhalten von Stahlstücken in Mörtel geringer Alkalität durchgeführt, denen bei der Herstellung unterschiedliche Chloridgehalte zugegeben wurden. Bild 24 zeigt die abgerosteten Stahlmengen der Mischungen PTSF bzw. HSF2 nach einer Lagerungsdauer von rd. 520 Tagen in Abhängigkeit von der gesamten Chloridmenge (s. a. Tabelle A8). Dabei wurden die zugegebenen Chloridmengen (0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 und 1,5 M.-% von z) um den durch die Ausgangsstoffe in den Mörtel gelangten Chloridgehalt erhöht. Dieser ergab sich für beide Mischungen, basierend auf den Chloridgehalten der einzelnen Komponenten, Wasser, Zement, Flugasche, Silicastaub, Fließmittel zu 0,03 M.-%, bezogen auf den jeweiligen Zementgehalt der Mischungen PTSF bzw. HSF2.



**Bild 24:** Abrostung von Stählen in Mischungen mit hohem Silicastaubgehalten und geringen Wasserbindemittelwerten (PTSF und HSF2); Chloridzugabe zum Frischmörtel

Bis zu einem Chloridgehalt von 0,33 M.-%, bezogen auf den Zementgehalt, liegt die abgerostete Stahlmenge mit rd.  $5 \text{ g/m}^2$  für beide Mischungen konstant auf einem sehr niedrigen Niveau und steigt dann für beide Mischungen mit zunehmendem Chloridgehalt deutlich an. In den Bildern 25 links und rechts sind jeweils für die Mischungen PTSF und HSF2 die Zunahme der Abrostung bei zyklischer Einlagerung der Stahlstücke in Clark'sche Lösung dargestellt (Endwerte in Bild 24). Die Stahlstücke wurden zyklisch bis etwa zur Massekonstanz jeweils 15 min in Clark'sche Lösung eingelagert, getrocknet und gewogen. In den Bildern 26 und 27 ist die zugehörige Fotodokumentation der gespaltenen Mörtelprüfkörper, getrennt nach den beiden Mischungen, zusammengestellt.



**Bild 25:** Zeitlicher Verlauf der Abrostungen bei wiederholter Einlagerung der Stähle in Clark'sche Lösung (in Abständen von 15 min); links: PTSF; rechts: HSF2

Aus Bild 25 links wird deutlich, daß nach der ersten Einlagerung der Stahlstücke der Mischung PTSF in die Clark'sche Lösung bei einem Chloridgehalt von 1,53 M.-% bereits 77 % des Endwertes nach 150 minütiger Einlagerungsdauer erreicht wird. Auch bei geringeren Chloridgehalten stellte sich nach relativ wenigen Einlagerungszyklen bereits weitgehende Massekonstanz ein. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Lochfraßnarbentiefe vergleichsweise gering ist und die Rostprodukte i. w. oberflächlich ausgebildet sind. Die Korrosionsstellen sind dabei - wie bei der chloridinduzierten Korrosion des Stahles üblich - nicht gleichmäßig flächig über den Stahl verteilt, sondern lokal auf mehrere kleinere Bereiche konzentriert (s. Bild 26).

Im Vergleich zur Mischung PTSF nimmt bei der Mischung HSF2 für die höchste Chloridzugabemenge nach dem ersten Einlagerungszyklus die Abrostung noch erheblich zu. Auf dem Stahlstück aus der Mörtelmischung HSF2 war im Vergleich zur Mischung PTSF eine stärkere Lochfraßnarbenbildung mit größerer Narbentiefe erkennbar. Bild 27 dokumentiert die stärkere Rostbildung für den höchsten Chloridgehalt. Bei geringeren Chloridgehalten war das Abrostungsverhalten wie bei der Mischung PTSF: Es trat relativ schnell Massekonstanz ein, was i. w. auf oberflächlich ausgebildete geringe Mengen an Rostprodukten schließen läßt.

Um eine Aussage zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt in diesen Mischungen treffen zu können, bleibt aber die Frage zu klären, warum auch bei den niedrigen Chloridgehalten (0,03 - 0,33 M.-%) Korrosionserscheinungen - wenn auch nur in sehr geringem Maße - auftraten. Hierzu sind zwei Thesen möglich:

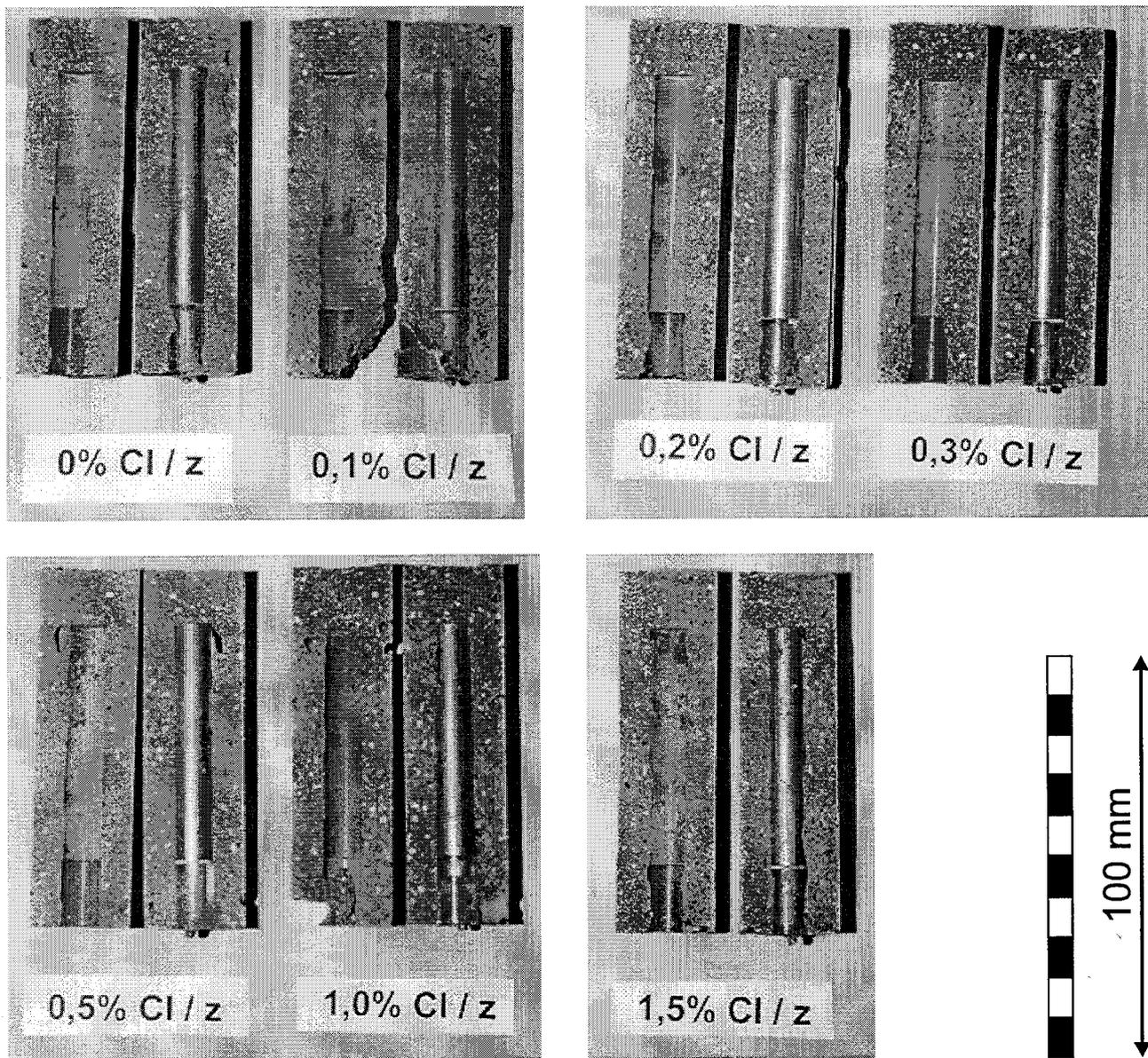
- a) Die Rostprodukte entstanden bereits unmittelbar nach der Herstellung, d. h. im frischen Zustand des Mörtels nach lokaler Depassivierung der Stahloberfläche durch freies Chlorid.
- b) Durch die Abnahme des pH-Wertes der Porenlösung mit zunehmender Reaktionsdauer des Silcastaubes verringert sich der Schwellenwert für den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt. Dieser Chloridgehalt kann bei entsprechend niedrigem pH-Wert u. U. bereits durch die Ausgangsstoffe in die Porenlösung eingetragen werden.

Zu Unterpunkt a) ist zunächst die Frage zu klären, inwieweit die Passivschichtbildung bei Zugabe des Chlorids beeinflusst wird. In der Grenzfläche zwischen Stahl und Mörtel bildet sich im chloridfreien Beton - analog zur Kontaktzone Zuschlag/Matrix - zunächst eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -reiche Schicht aus /12/. Die Kontaktzone stellt somit eine lokale Alkalitätsreserve in unmittelbarer Nähe der Kontaktzone dar, die beispielsweise in reinen Elektrolyten nicht vorhanden ist /2/. Wird dem Mörtel Chlorid bei der Herstellung zugegeben, so treten Veränderungen in der Grenzfläche Stahl/Mörtel ein. Die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -reiche Schicht wird nicht in gleichem Maße gebildet wie im chloridfreien Beton, da vorab in der Grenzfläche chloridhaltige Verbindungen der Form  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entstehen /12/. Aufgrund der im Vergleich zum Calciumhydroxid höheren Löslichkeit dieser chloridhaltigen Verbindungen mit zunehmender Alkalität der Porenlösung in der Frühphase <sup>2)</sup> führt der Kontakt des gelösten

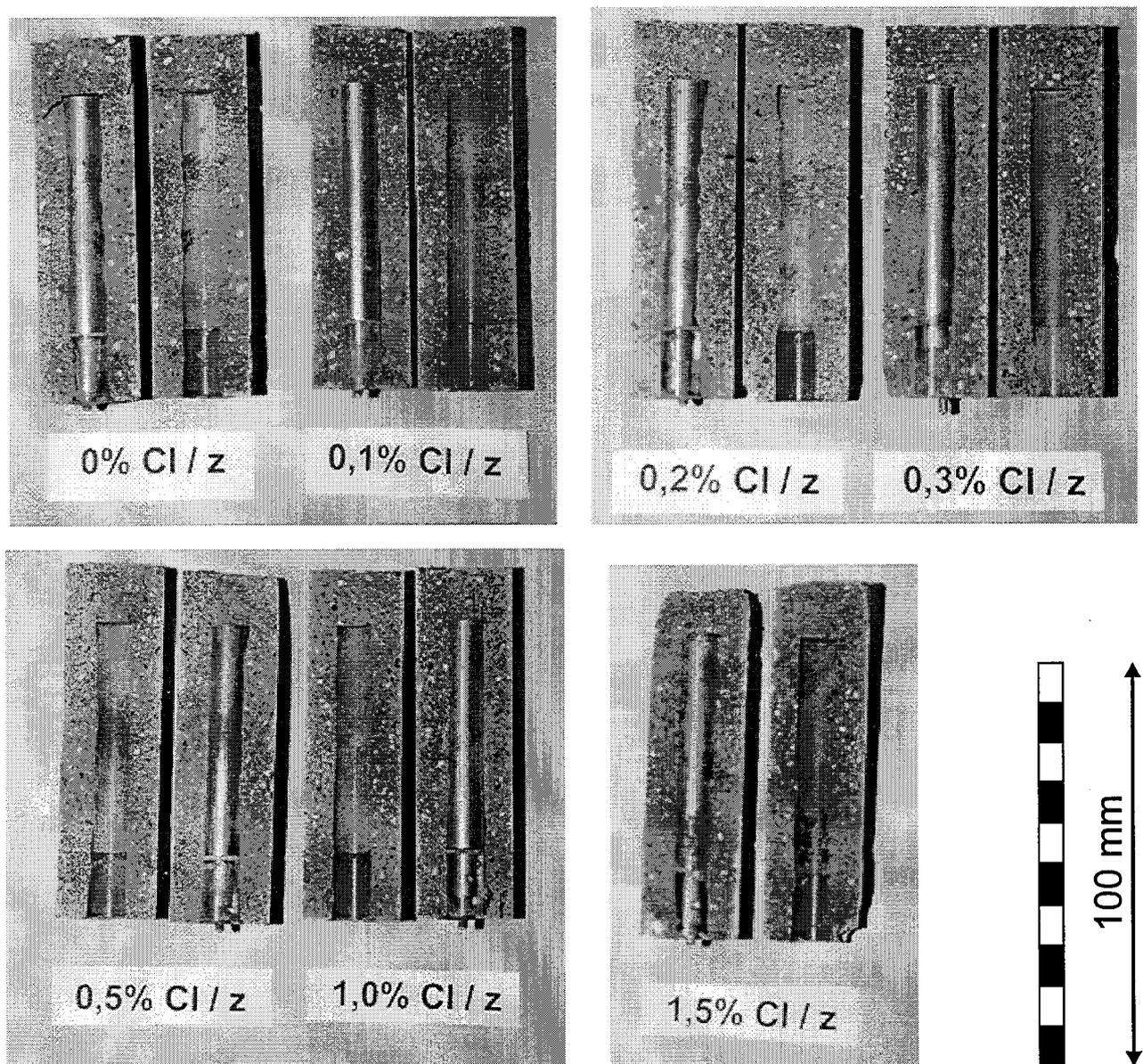
---

<sup>2)</sup> Der pH-Wert der Porenlösung eines PZ 35 F steigt über einen Zeitraum von 5 min nach der Herstellung bis zu einem Alter von 2 d von pH = 12,9 auf pH = 13,4 (s. /8/)

Chlorids mit der Stahloberfläche zu einer lokalen Zerstörung der Grenzschicht mit der Folge, daß an diesen Stellen die korrosionshemmende Wirkung verloren geht bzw. die Ausbildung der Passivschicht gestört wird /11, 17/ und sich lokal vereinzelt Korrosionsstellen ausbilden können. Im Anschluß an diese Chloridfreisetzung aus den o. g. Reaktionsprodukten im Frischbeton wird im weiteren Verlauf der Zementhydratation (erhärteter Beton) Chlorid chemisch in andere Reaktionsprodukte korrosionsunwirksam eingebunden (z. B. Friedel'sches Salz). Für die Störung der Passivfilmbildung und lokalen Depassivierung der Stahloberfläche im Anmachstadium des Betons reichen scheinbar vergleichsweise geringe Chloridgehalte aus. Die bis zu einem Chloridgehalt von rd. 0,33 M.-% bezogen auf den Zementgehalt mischungsunabhängig etwa gleichen geringen Abrostungsmengen können demnach dadurch erklärt werden, daß zwar zu Beginn im frischen Zustand kurzfristig eine Depassivierung durch geringe Mengen an freien Chloriden an der Stahloberfläche eintreten kann, zur Aufrechterhaltung einer stabilen Lochfraßnarbe aber der Nachschub an freiem Chlorid durch die Zunahme der Chloridbindung und das dichter werdende Gefüge im weiteren Verlauf der Zementhydratation bzw. der Silicastaubreaktion unterbunden wird. Bei Verwendung von Silicastaub wird insbesondere die Porosität in der Kontaktzone Stahl/Mörtel infolge der puzzolanischen Reaktion des Silicastaubes durch die Umsetzung des  $\text{Ca(OH)}_2$  zu CSH-Phasen herabgesetzt, so daß der Nachtransport von Chlorid in die Lochfraßnarbe erheblich behindert wird. Da die Chloridbindekapazität des Zementes begrenzt ist, muß es ab einem bestimmten Grenzwert zu verstärkter Lochfraßbildung kommen, die sich dann in der entsprechenden Erhöhung der Abrostungsmengen äußert. Die oben beschriebenen Zusammenhänge erklären allerdings nicht, warum auch in den chloridfreien Mörteln (Chlorid nur durch die Ausgangsstoffe) die Bildung von Rostprodukten beobachtet werden konnte. Den Untersuchungen von Richartz /19/ zufolge konnten in Mörteln hoher Alkalität (normaler Portlandzement) bei Chloridgehalten ( $\text{CaCl}_2$ ) zwischen 0,04 und 0,4 M.-% bezogen auf den Zementgehalt in keinem Fall Rostansätze auf den eingebetteten Stählen festgestellt werden, so daß, wie im folgenden beschrieben, vermutlich doch die verringerte Alkalität der Mischungen eine Rolle bei der Bildung der Rostprodukte im Fall geringer Chloridgehalte spielen muß. Letztendlich Klarheit hierüber können nur vergleichende Zusatzuntersuchungen an Mischungen mit hoher (üblicher) Alkalität geben.



**Bild 26:** Fotodokumentation der Abrostungen: Mischung PTSF ( $w/(z+s+f) = 0,23$ ;  $z/f/s = 45/40/15$  %); Alter: rd. 520 Tage



**Bild 27:** Fotodokumentation der Abrostungen: Mischung HSF2 ( $w/(z+s) = 0,34$ ;  $z/s = 75/25$  %); Alter: rd. 520 Tage

Für die Erläuterung des Unterpunktes b) können die Untersuchungen von Breit /2/ zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt in nachgestellten Porenlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten herangezogen werden. Die verringerte Alkalität in den Betonen PTSF und HSF2 kann, unter der Voraussetzung, daß die genannten Lösungsversuche auf die Bedingungen in der Porenlösung des Betons übertragbar sind, zu einer erhebliche Verringerung des kritischen Chloridgehaltes mit abnehmendem pH-Wert führen. Der in künstlichen

Porenlösungen gefundene doppeltlogarithmisch-lineare Zusammenhang zwischen Hydroxidionenkonzentration und kritischem korrosionsauslösenden Chloridgehalt in der Form:

$$c(\text{Cl}^-)_{\text{krit}} = 3,164 \cdot 10^{-22} \cdot (10^{\text{pH}})^{1,5} \quad (4)$$

mit:

$c(\text{Cl}^-)_{\text{krit}}$  = korrosionsauslösende Chloridkonzentration [mol/l]

pH = pH-Wert der Lösung [-]

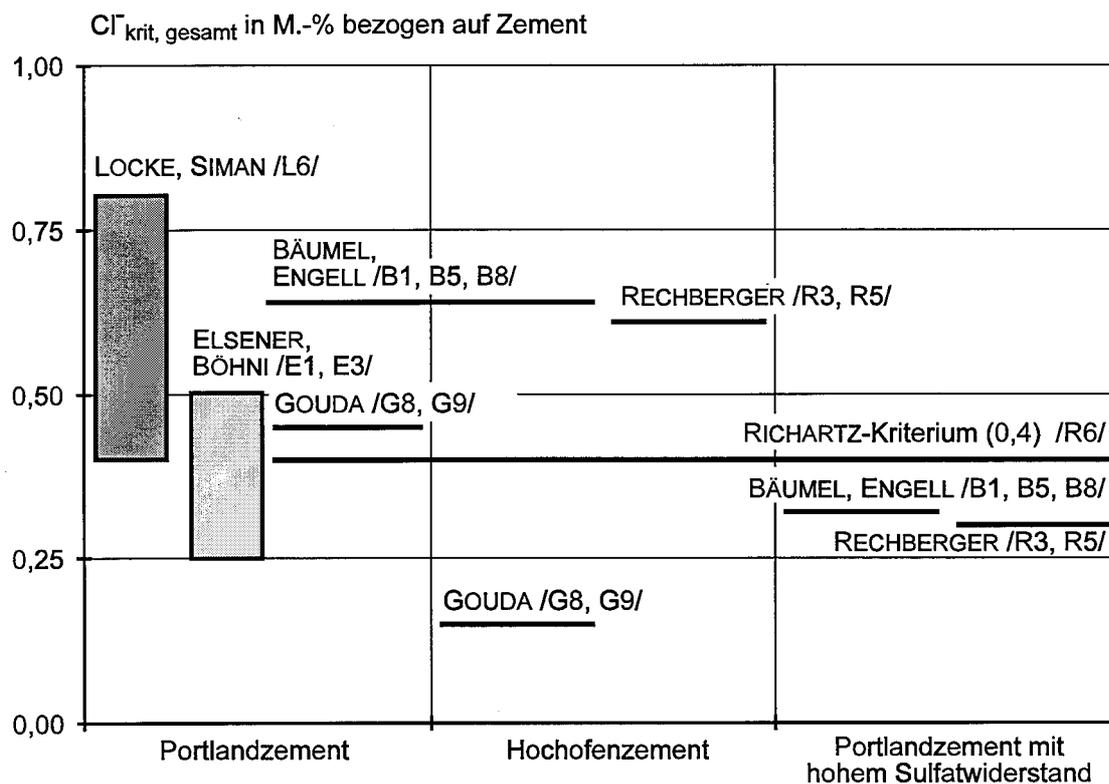
zeigt auf, daß sich bei Absenkung des pH-Wertes von 13 auf 12 der korrosionsauslösende Chloridgehalt in der Lösung von rd. 10 auf 0,32 mmol/l verringert. Zieht man zu Vergleichszwecken die für die Mischung HSF2 (ohne zusätzliche Chloridzugabe) gemessene zeitliche Entwicklung der pH-Werte und der Chloridkonzentrationen in der Porenlösung heran, so würde sich der kritische Chloridgehalt etwa im Alter von 28 Tagen einstellen (pH-Wert = 12,73, Chloridgehalt = 3,9 mmol/l, s. Tabelle A4) und bereits im Alter von 91 Tagen deutlich überschritten werden (pH-Wert = 12,37, Chloridgehalt = 23,9 mmol/l, s. Tabelle A4). Die wenn auch nur geringen Abrostungen, die für den Ausgangsmörtel ohne zusätzliche Chloridzugabe (0,03 M.-% Chlorid bezogen auf den Zementgehalt) gemessen wurden (s. Bild 24), scheinen demnach die Ergebnisse der Lösungsversuche zu bestätigen, wenn vorausgesetzt wird, daß sich die Rostprodukte nicht unmittelbar nach der Herstellung, sondern erst ab dem Zeitpunkt gebildet haben, ab dem die Alkalität soweit verringert war, daß durch den natürlichen Chloridgehalt die Grenzkonzentration erreicht wurde. Allerdings bleibt dabei unerklärlich, warum mit zunehmendem Chloridgehalt (bis rd. 0,33 M.-% bezogen auf den Zementgehalt) keine Zunahme der Abrostungsmengen einhergeht, da bei den höheren Chloridgehalten der kritische Chloridgehalt in der Porenlösung schnell um ein Vielfaches überschritten wird. Bei Chloridgehalten bis rd. 0,33 M.-% scheint demnach der Korrosionsprozeß weitgehend zum Erliegen gekommen zu sein.

Zusammenfassend läßt sich zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt der Mischungen mit geringer Alkalität folgendes feststellen:

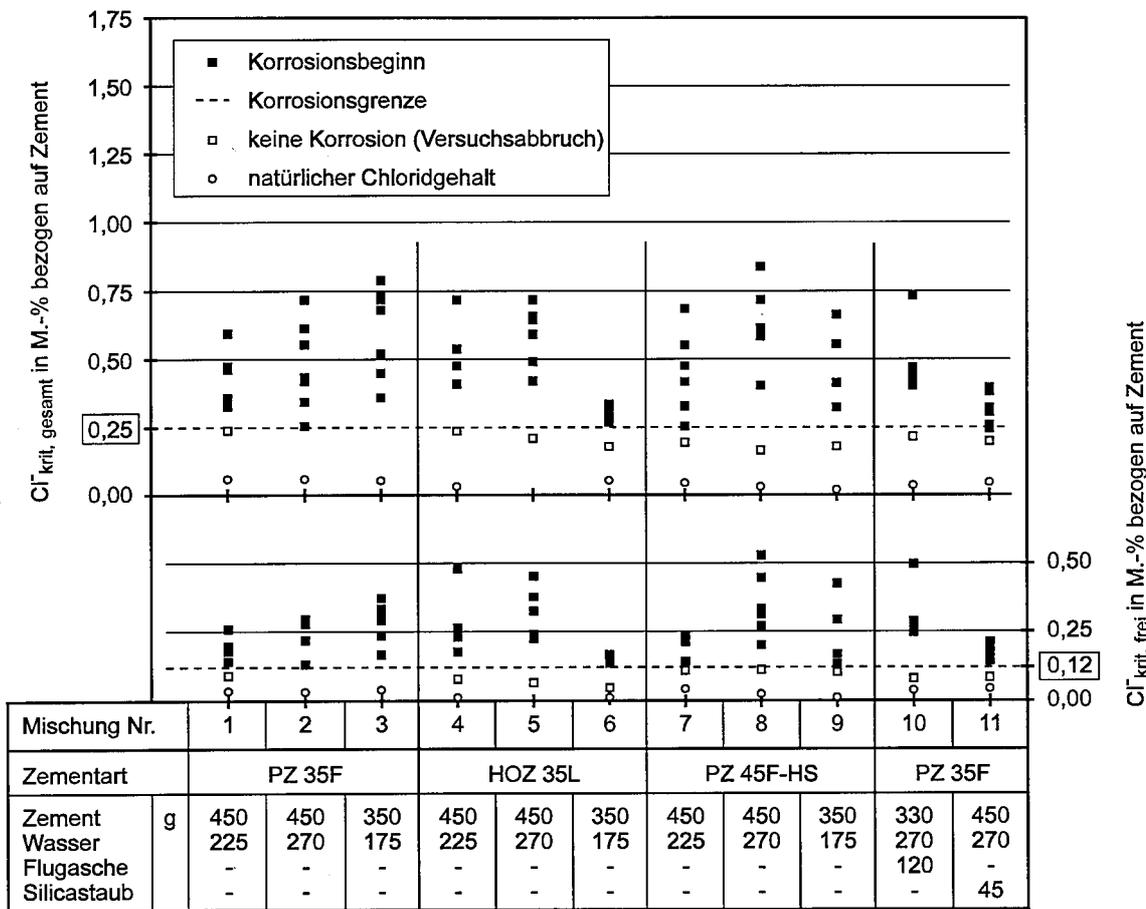
Der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt kann zwar u. U. durch die pH-Wertabsenkung stark absinken, die Korrosionsgeschwindigkeiten werden aber durch das sehr dichte Gefüge soweit reduziert, daß eine Schädigung des Betongefüges weitgehend auszuschließen ist. Unter der Annahme, daß Chloridgehalte bis etwa 0,33 M.-% bezogen auf den Zementgehalt unschädlich sind und mit rd. 5 g/m<sup>2</sup> für beide Mischungen zu sehr geringen (unschädlichen) Abrostungsmengen führten, kann demnach für die beiden Mischungen bei direkter

Chloridzugabe der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt, ab dem letztendlich auch ein Schädigung des Betongefüges zu erwarten ist, im Bereich zwischen rd. 0,33 und 0,53 M.-% bezogen auf den Zementgehalt angegeben werden. Dieser Wertebereich läßt sich durchaus auch für Portland- und Hochofenzemente finden (s. Bild 28).

Bei nachträglicher Chloridbeaufschlagung, die im Rahmen dieses Versuchsprogramms aus Gründen der sehr langen Versuchszeiträumen bis zum Vordringen der Chloridfront an die Stahloberfläche nicht durchgeführt wurde, liegen die Ergebnisse von silicastaubhaltigen Mörteln ebenfalls in dem Bereich üblicher DIN 1164-Zemente (s. Bild 29 aus /2/). Allerdings liegen die pH-Werte der in /2/ untersuchten Mischung mit 9 M.-% Silicastaub bezogen auf (z+s) in jedem Fall deutlich höher (über pH = 13) als die pH-Werte der Mischungen PTSF und HSF2.



**Bild 28:** Zusammenstellung der korrosionsauslösenden Chloridgehalte für den untersuchten Fall der direkten Chloridzugabe; Literaturlauswertung aus /2/



**Bild 29:** Zusammenstellung der korrosionsauslösenden Chloridgehalte und freien Chloridkonzentrationen bezogen auf den Zement in Abhängigkeit von der Zementart und der Mörtelzusammensetzung aus /2/

Insgesamt gesehen sind die Abrostungsmengen mit maximal rd. 27 g/m<sup>2</sup> vergleichsweise gering, was sicherlich auch auf eine deutliche Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeiten aufgrund der hohen Gefügedichtheit dieser Mischungen zurückzuführen ist.

## **8 ERARBEITUNG EINER ANWENDUNGSREGEL FÜR DIE GEMEINSAME VERWENDUNG VON SILICASTAUB UND FLUGASCHE**

### **8.1 Allgemeines**

Die bisher in der Anwendungsrichtlinie des DAfStb „Verwendung von Flugasche nach DIN EN 450 im Betonbau“ /6/ für Flugasche bzw. in der bauaufsichtlichen Zulassung für Silicastaub festgelegten Grenzwerte für Zugabemengen bei Verwendung jedes einzelnen Betonzusatzstoffes liegen deutlich auf der sicheren Seite. Für den Bau massiger Fundamente wurden im Rahmen von Zustimmungen im Einzelfall bereits Betone mit bis zu  $200 \text{ kg/m}^3$  Flugasche bei einem Zementgehalt von  $180 \text{ kg/m}^3$  hergestellt /26/. Das entspricht einem Flugascheanteil von 53 M.-%, bezogen auf das gesamte Bindemittel (z+f). Diese Betone sind den Untersuchungsergebnissen dieses Berichtes zufolge hinsichtlich der Sicherstellung einer ausreichenden Alkalität als unkritisch anzusehen. Auch für Silicastaub besteht bei Einhaltung der maximal zulässigen Zugabemenge von 10 M.-% bezogen auf den Zementgehalt keine Erhöhung des Korrosionsrisikos durch ein Absenken der Alkalität.

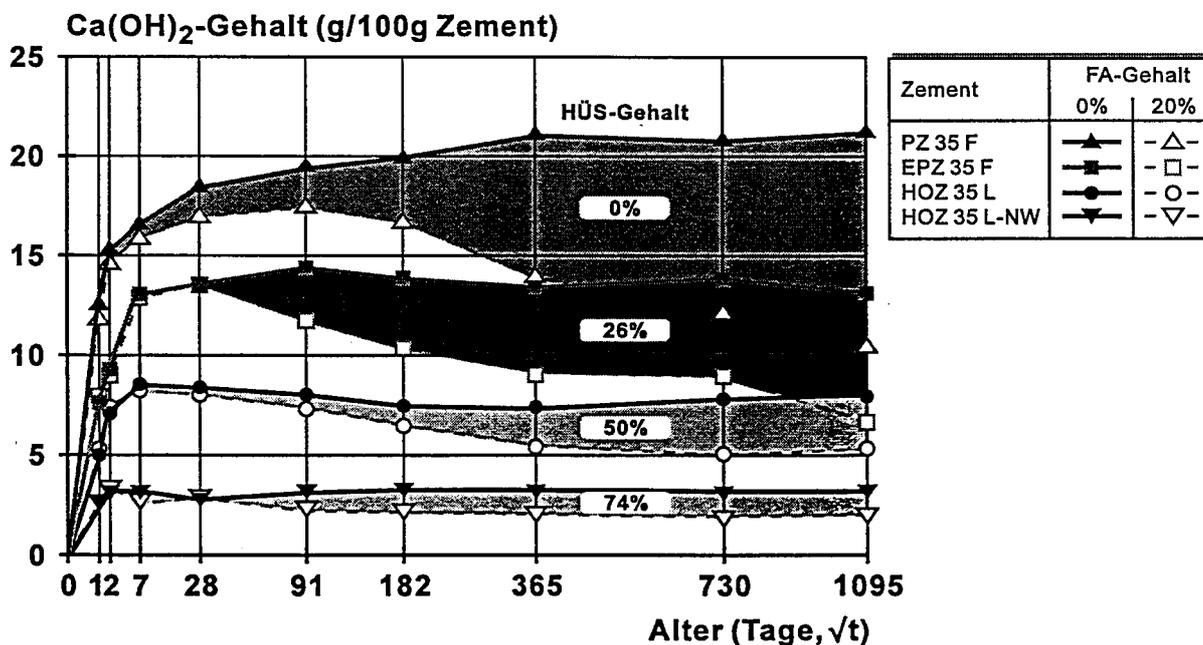
Da bisher umfangreiche Praxiserfahrungen mit der gemeinsamen Verwendung von Silicastaub und Flugasche fehlen, sollte in diesem Fall ein Mindestgehalt an Calciumhydroxid nicht unterschritten werden, auch wenn - wie gezeigt - durch die Verringerung der Alkalität in Betonen mit sehr hohen Silicastaubgehalten das Schadensrisiko durch Bewehrungskorrosion im Stahlbeton vergleichsweise gering zu sein scheint. Aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluß puzzolanischer Zusatzstoffe auf die Alkalität der Porenlösung lassen sich Zugabegrenzen bei gemeinsamer Verwendung beider Zusatzstoffe festlegen. Eine entsprechende Regelung wurde bereits 1997 in den bauaufsichtlichen Zulassungen für Silicastaub verankert. Im Rahmen dieses Forschungsberichtes soll dokumentiert werden, wie die Begrenzung der Zugabemengen bei gemeinsamer Verwendung zustandegekommen ist.

### **8.2 Ausgangssituation**

Bei der puzzolanischen Reaktion von SFA und SF wird, wie vorab berichtet, Calciumhydroxid verbraucht. Allerdings entstehen bei dieser Reaktion zusätzliche Calciumsilikahydrate (CSH-Phasen), die das Netzwerk aus den Reaktionsprodukten der Zementhydratation weiter verdichten, so daß die Transportgeschwindigkeit für schädliche Stoffe (z. B. Chlorid; Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ ) deutlich reduziert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei-

der Stoffe sind sehr unterschiedlich. Infolge der deutlich höheren Feinheit und des höheren Glasgehaltes reagiert SF im Vergleich zu SFA auch deutlich schneller. Bei der Betrachtung der langfristigen Sicherstellung einer ausreichenden Alkalitätsreserve müssen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit sowie die gefügeverdichtende Wirkung beider Stoffe berücksichtigt werden.

Das vorgestellte Konzept basiert i. w. auf der Sicherstellung einer ausreichenden Alkalitätsreserve ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) für Betone, die beide Zusatzstoffe enthalten. Zur Festlegung eines unteren Grenzwertes für die Alkalitätsreserve kann, wie im folgenden erläutert, z. B. ein Zement mit hohem Hüttensandgehalt herangezogen werden, der, infolge des niedrigen Klinkergehaltes deutlich weniger  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  enthält als Portlandzement. An dieser Stelle wird auf die Ergebnisse, die in Bild 8 bereits dargestellt wurden, zurückgegriffen (s. Bild 30). Bild 30 gibt einen Überblick über die zeitliche Entwicklung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes in Mörteln mit Portland- und Hochofenzement in Kombination mit 20 M.-% SFA (aus /9/).



**Bild 30:** Vergleich der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte für Zemente mit und ohne SFA bei verschiedenen Hüttensandgehalten aus /9/

Der in Bild 30 gezeigte reine Portlandzement spaltet im Laufe der Hydratation maximal rd. 21 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  ab. Im Rahmen dieser Untersuchungen sowie in den Untersuchungen von Bhatti und Greening sowie in den Versuchsreihen von Sellevold finden sich mit rd. 25, 27 bzw. 32 M.-% deutlich höhere  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte für Zementstein mit reinem Portlandzement, was i. w. an den unterschiedlichen Verfahren zur Bestimmung des Calciumhydroxids liegt (/1, 23, 27/). Aus Bild 30 wird deutlich, daß der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt etwa entsprechend dem Hüttensandgehalt abnimmt (s. a. Bild 6). Der CaO-Gehalt von Hochofenzementen mit 74 M.-% Hüttensand liegt im Alter von 1095 Tagen, nach Umrechnung des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehaltes auf den CaO-Gehalt (Umrechnungsfaktor: 0,757), bei rd. 2 M.-%. Zemente mit hohen Hüttensandgehalten sind zwar aufgrund des geringeren  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehaltes im Vergleich zum Portlandzement karbonatisierungsempfindlicher, demgegenüber steht aber das im Vergleich zum Beton mit Portlandzement dichtere Porengefüge, das bei Verwendung dieses Zementes im Beton entsteht, wodurch die Eindringgeschwindigkeiten schädlicher Stoffe deutlich verringert werden. Allerdings zeigen Betone mit hüttensandreichen Hochofenzementen nach Karbonatisierung eine Vergrößerung der Porenstruktur, so daß die Reduktion des  $\text{Ca(OH)}_2$  nicht ganz kompensiert wird und solche Betone höhere Karbonatisierungsgeschwindigkeiten zeigen. Diese zementspezifische Eigenschaft kann auf der sicheren Seite liegend auf Betone mit SFA und SF übertragen werden. Für die Sicherstellung der Alkalität im Beton mit SFA und SF kann demzufolge - in Analogie zum hüttensandreichen Hochofenzement - ein CaO-Gehalt in der Porenlösung von 2 M.-% als unterster Grenzwert angenommen werden.

Aus Bild 30 wird weiterhin deutlich, daß sich die puzzolanische Reaktion von SFA mit zunehmendem Hüttensandgehalt deutlich verringert. Der Abbau der Alkalitätsreserve durch die SFA verlangsamt sich bei Verwendung in Hochofenzement im Vergleich zum Portlandzement deutlich. Dieser Effekt sollte bei der Betrachtung der gemeinsamen Verwendung von Hochofenzement mit SF und SFA berücksichtigt werden.

### **8.3 Grundlagen zur Ermittlung des maximalen Flugaschegehaltes bei gemeinsamer Verwendung mit Silicastaub**

Basierend auf den Erkenntnissen des vorherigen Abschnittes werden für die weiteren Berechnungen für Portlandzement (CEM I) bzw. für Hochofenzement (CEM III/A) folgende Calciumhydroxidgehalte festgelegt:

a) CEM I:

26 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  (rd. MW aus 21, 25, 27 und 32 M.-% (s. /1, 9, 27/ und diese Untersuchungen).

b) CEM III/A (mit 65 M.-% Hüttensand):

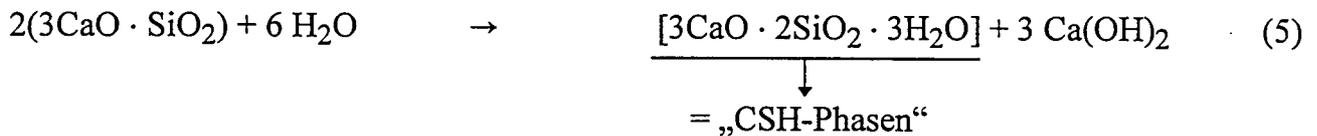
7,5 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  (rd.  $8 \cdot 50/65 \cdot 26/22 = 7,5$  M.-%, Umrechnung von 50 % HÜS auf 65 % HÜS aus Bild 30 und Erhöhung des Meßwertes um den gleichen Faktor wie für CEM I; das stimmt auch gut mit den Meßergebnissen aus Bild 6 überein, wenn man analog den  $(\text{CaOH})_2$ -Gehalt des HOZ 35 L mit 50/65 multipliziert).

Die genannten  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte von 26 bzw. 7,5 M.-% entsprechen CaO-Gehalten von 19,7 bzw. 5,7 M.-%. Bei den nachfolgenden Berechnungen wird nun der Gehalt beider Zusatzstoffe so ermittelt, daß der Grenzwert für das Alkalitätsdepot von 2 M.-% CaO nicht unterschritten wird. Unter diesen Annahmen verbleibt für die Reaktion beider Zusatzstoffe im Portlandzement ein CaO-Gehalt von  $(19,7 - 2,0) = 17,7$  M.-% und im Hochofenzement ein CaO-Gehalt von  $(5,7 - 2,0) = 3,7$  M.-%.

Die Ermittlung des maximal zulässigen Flugaschegehaltes bei gemeinsamer Verwendung mit Silicastaub ergibt sich aus dem Kalkbindevermögen der Zusatzstoffe, d. h., es muß ermittelt werden, wieviel CaO maximal durch beide puzzolanischen Stoffe in Reaktionsprodukte umgesetzt wird. Die Berechnung der zulässigen SFA-Menge kann über Annahmen der Zusammensetzung der entstehenden Reaktionsprodukte (molare Verhältnisse), über den Anteil an reaktionsfähigem  $\text{SiO}_2$  (bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei SFA) und über den Reaktionsgrad der Zusatzstoffe erfolgen.

Ähnlich wie bei der Zementhydratation werden bei der puzzolanischen Reaktion CSH-Phasen gebildet, deren chemische Zusammensetzung vereinfacht über das molare Verhältnis C/S (=  $\text{CaO/SiO}_2$ ) beschrieben werden kann. Zum besseren Verständnis ist in Gleichung (5) zunächst vereinfacht die Reaktionsgleichung für das Klinkermineral  $\text{C}_3\text{S}$  des reinen Portlandzementes mit Wasser angegeben:

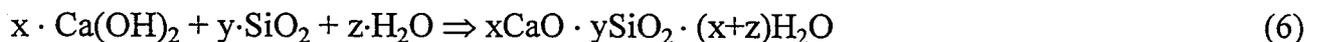
$C_3S$ :



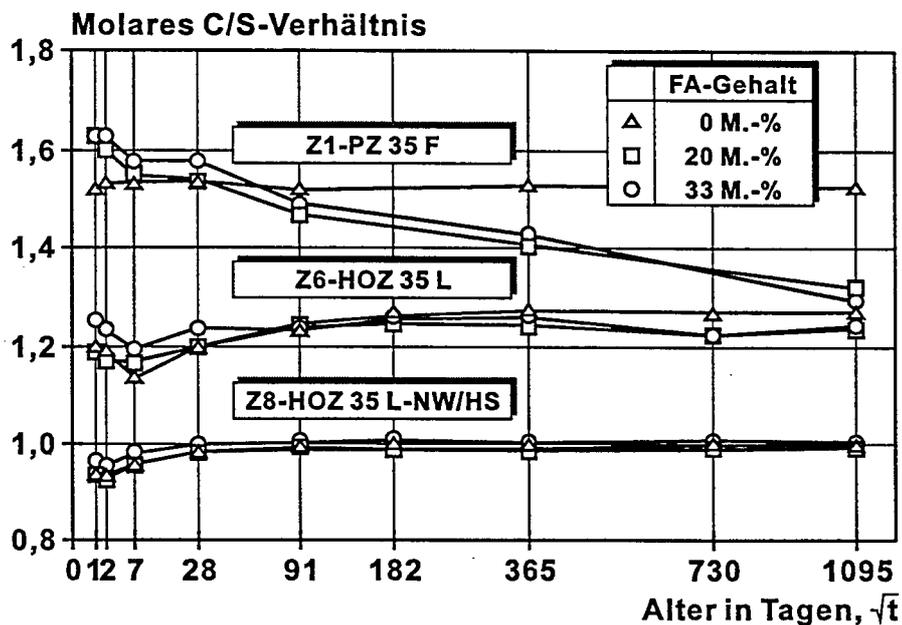
Das theoretische molare Verhältnis der CSH-Phasen für den reinen Portlandzement C/S ergibt sich gemäß Gleichung (5) zu:

$$(3 \cdot (40,1 + 16)) / (2 \cdot (28,1 + 32)) = 1,4 \quad (5a)$$

Gemäß Bild 31 liegt der auf der Grundlage von Meßwerten des chemisch gebundenen Wassers und des  $Ca(OH)_2$ -Gehaltes ermittelte mittlere molare Verhältniswert C/S für reinen Portlandzement konstant bei rd. 1,5 und stimmt somit gut mit dem Rechenwert nach Gleichung (5a) überein (s. /9/). Die bei der puzzolanischen Reaktion der Zusatzstoffe SFA und SF aus der Reaktion des gelösten  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  mit  $Ca(OH)_2$  entstehenden Reaktionsprodukte (CSH-Phasen) lassen sich vereinfacht durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben /10/:

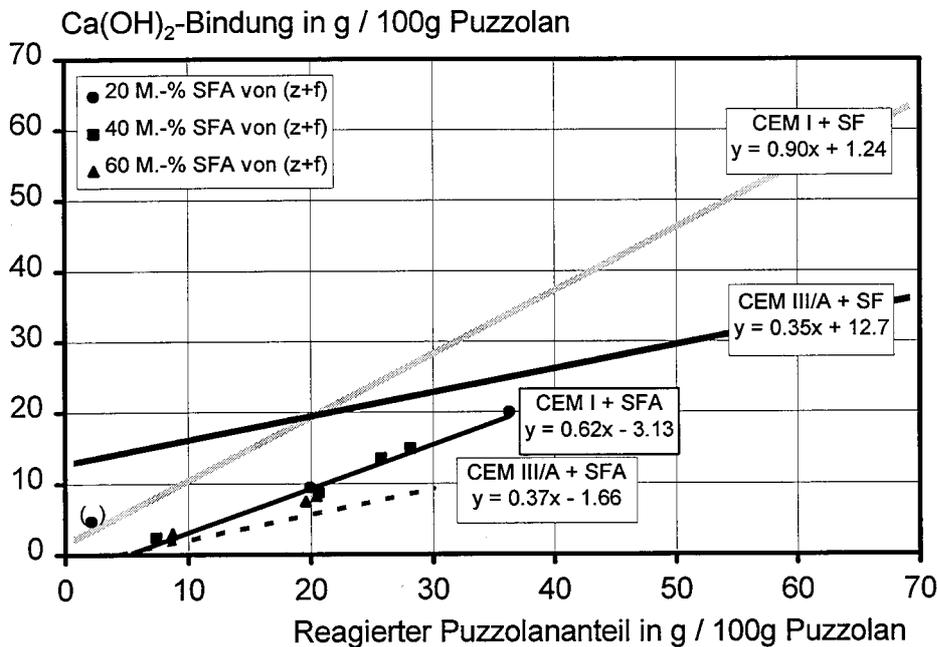


Das molare C/S-Verhältnis in Mischungen mit SFA und SF ist im Gegensatz zum reinen Portlandzement keine konstante Größe. Für Mischungen mit SFA z. B. verringert sich das molare Verhältnis C/S über einen Zeitraum von 3 Jahren auf rd. 1,3 (vgl. Bild 31). Mit zunehmendem Hüttensandgehalt nimmt das molare C/S-Verhältnis auf einen Wert von rd. 1,0 ab. Ab einem Hüttensandgehalt von 50 M.-% (Z6 in Bild 31) und mehr (Z8 in Bild 31) wird die molare Zusammensetzung der CSH-Phasen durch die SFA kaum mehr verändert. Dies ist damit zu begründen, daß der Reaktionsgrad der SFA in Mischungen mit Hochofenzement so gering ist, daß kaum ein Unterschied zwischen Mischungen ohne und mit SFA besteht /9/.



**Bild 31:** Entwicklung des molaren C/S-Verhältnisses von Mörtel mit verschiedenen Zementen und Flugaschegehalten aus /9/

Die Verschiebung des mittleren molaren C/S-Verhältnisses von SFA-haltigen Betonen hin zu kleineren Werten wird, wie im folgenden gezeigt wird, durch die Entstehung kalkärmerer Reaktionsprodukte mit geringerem C/S-Verhältnis verursacht. Um Aussagen über dieses molare Verhältnis C/S der CSH-Phasen treffen zu können, ist die Kenntnis eines Zusammenhanges zwischen der Kalkbindung und dem reagierten SFA-Gehalt (ermittelt z. B. über selektives Lösen) erforderlich. Bild 32 zeigt diesen Zusammenhang für Zementstein mit Portland- bzw. Hochofenzement in Kombination mit SFA und SF /22/. Aus den angegebenen Geradensteigungen läßt sich für SFA und SF in Abhängigkeit von der Zementart die je g reagierten Puzzolans verbrauchte Calciumhydroxidmenge ableiten. So ergibt sich z. B. für eine Kombination aus CEM I und SFA je g reagierter SFA ein Calciumhydroxidverbrauch von 0,62 g. In Bild 32 sind für diese Bindemittelkombination sowohl die Meßwerte als auch die Geradengleichung angegeben, aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine Darstellung der einzelnen Versuchswerte für die anderen Bindemittelkombinationen verzichtet und statt dessen nur die entsprechende Geradengleichung eingezeichnet.



**Bild 32:** Calciumhydroxidbindung durch SFA und SF in Abhängigkeit vom reagierten Puzzolananteil aus /22/

Im folgenden wird nun aus dem Zusammenhang in Bild 32 das theoretische C/S-Verhältnis der bei der puzzolanischen Reaktion entstehenden Hydratationsprodukte hergeleitet. Dazu soll zunächst die Bindemittelkombination CEM I + SFA betrachtet werden. Geht man bei der theoretischen Betrachtung davon aus, daß das gesamte SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemäß chemischer Analyse der SFA reaktionsfähig ist, so ergibt sich ein theoretisches C/S-Verhältnis der CSH-Phasen von:

$$C/S_{\text{theoret}} = \frac{a \cdot (b \cdot 60 + c \cdot 102)}{74} = \frac{0,62 \cdot (0,63 \cdot 60 + 0,37 \cdot 102)}{74} = 0,63 \quad (7)$$

mit:

C/S<sub>theoret</sub>: theoretisches C/S-Verhältnis der Produkte, die bei der puzzolanischen von SFA entstehen; dabei wurde angenommen, daß die gesamten aluminatischen Anteile der SFA mitreagieren

a: Steigung der Geraden in Bild 32 (g gebundenes Ca(OH)<sub>2</sub>/g reagierte SFA)

b, c: Prozentuale Aufteilung von SiO<sub>2</sub> (Molmasse = 60) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Molmasse = 102) gemäß chemischer Analyse der SFA; Annahme: 100 % reaktionsfähige Substanz = Summe aus SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Im Vergleich zum reinen Portlandzement liegt das theoretische C/S-Verhältnis der CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion deutlich niedriger (vgl. Gleichung (7)). CSH-Phasen dieser Zusammensetzung sind eigentlich nicht stabil (Grenzwert bei  $C/S \approx 0,8$ ). Es ist daher anzunehmen, daß in Mischungen mit SFA über den Hydratationszeitraum Umwandlungsreaktionen der vorhandenen kalkreichen CSH-Phasen aus der Zementhydratation mit den kieselsäurereichen Gelen aus der puzzolanischen Reaktion zu kalkärmeren Produkten stattfinden.

In die rechnerisch ermittelte zeitliche Entwicklung des C/S-Verhältnisses in Bild 31 geht der Reaktionsgrad der SFA in Kombination mit Portland- bzw. Hochofenzement ein. Dieser ist bei einem CEM I nach 3 Jahren etwa dreimal so hoch wie bei einem CEM III/A, so daß sich eine Verringerung des C/S-Verhältnisses im Hochofenzement nicht so stark bemerkbar macht wie im Portlandzement /9/. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über das gemäß Gleichung (7) errechnete theoretische C/S-Verhältnis von SFA und SF unter Zuhilfenahme der Geradensteigungen aus Bild 32 bei Verwendung der beiden puzzolanischen Zusatzstoffe mit Portland- und Hochofenzement.

**Tabelle 3:** Theoretisches C/S-Verhältnis und  $SiO_2$ -Bindevmögen von Puzzolanen

Zementart	Zusatzstoff	C/S <sup>2)</sup>	$B_{SiO_2}$ <sup>3)</sup> [g/SiO <sub>2</sub> je g CaO]	Berechnungs- grundlagen aus
1	2	3	4	5
CEM I	SFA	0,63	1,70	/22/
CEM III/A <sup>1)</sup>		0,38	2,82	
CEM I	SF	0,73	1,47	
CEM III/A <sup>1)</sup>		0,28	3,83	

1) 65 M.-% Hüttensand

2) theoretisches molares Verhältnis der Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion des Zusatzstoffes gemäß Gleichung (7)

3)  $SiO_2$ -Bindung gemäß Gleichung (8)

Anders als bei der SFA besteht SF zu rd. 100 M.-% aus reaktionsfähigem SiO<sub>2</sub>, der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt liegt i. d. R. unter 2 M.-% und spielt für die Berechnungen nach Gleichung (7) keine Rolle. Aus dem Kehrwert des C/S-Verhältnisses und dem Molmassen-Verhältnis von SiO<sub>2</sub>/CaO = 60/56 ergibt sich die in Tabelle 3, Spalte 4, angegebene SiO<sub>2</sub>-Bindung je g CaO wie folgt:

$$B_{\text{SiO}_2} = \frac{60}{C/S_{\text{theoret}} \cdot 56} \quad (8)$$

mit:

$B_{\text{SiO}_2}$  = SiO<sub>2</sub>-Bindung in g/SiO<sub>2</sub> je g CaO

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, daß 100 % des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes (bzw. 100 % des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes bei SFA) reaktionsfähig ist. Dies hat sicherlich für SF Gültigkeit, bei der SFA dagegen muß eine Abschätzung des reaktionsfähigen Gehaltes an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> getroffen werden, da nicht der komplette Anteil in amorph, d. h. reaktionsfähiger Form vorliegt. Für SFA wird im folgenden der reaktionsfähige Anteil an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Verwendung mit Portland- und Hochofenzement basierend auf den Ergebnissen von Sybertz /28/ im Mittel mit 80 M.-% angenommen. Während für Portland- und Hochofenzement nach 3 Jahren Hydratationsgrade zwischen 80 - 90 % erzielt werden, ergeben sich, bedingt durch die im Vergleich zur Zementhydratation deutlich langsamer ablaufenden puzzolanischen Reaktion der SFA zu diesem Zeitpunkt Reaktionsgrade von rd. 50 % für Portland- und rd. 15 % für Hochofenzement /9/. Bedingt durch das dichte Gefüge von Beton mit SFA und SF verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der SFA mit zunehmender Dauer deutlich (vgl. auch Bild 30), so daß auf der sicheren Seite liegend mit maximalen Reaktionsgraden von 60 bzw. 25 % gerechnet werden kann. Für den Silicastaub kann dagegen, aufgrund der schnellen Reaktionsgeschwindigkeit, für beide Zementarten ein Reaktionsgrad von 100 % angesetzt werden. Mit diesen Annahmen ist es nun möglich, für Portland- und Hochofenzement die maximal zulässigen Zugabemengen beider Zusatzstoffe so zu ermitteln, daß stets 2 M.-% CaO als Alkalitätsreserve in der Porenlösung verbleiben. Dies soll zunächst anhand der Portlandzement-Silicastaub-Kombination vorgerechnet werden:

$$BK_{\text{CEM1,SF}} = \frac{B_{\text{SiO}_2}}{\frac{R_{\text{G,SF}}}{100} \cdot \frac{R_{\text{f,SF}}}{100}} \cdot \text{CaO}_{\text{verf.,CEM1}} = \frac{1,47}{\frac{100}{100} \cdot \frac{100}{100}} \cdot 17,7 = 26,0 \quad (9)$$

mit:

$BK_{CEM, SF}$ : maximale Bindekapazität des Portlandzementes für SF in M.-% vom Zementgehalt bei ausschließlicher Verwendung von SF

$C/S_{theoret}$ : theoretisches C/S-Verhältnis gemäß Tabelle 3

$B_{SiO_2}$ :  $SiO_2$ -Bindung in g/ $SiO_2$  je g CaO (vgl. Gleichung (8))

$R_{G, SF}$ : Reaktionsgrad SF (= 100 M.-%)

$R_{f, SF}$ : Reaktionsfähiges  $SiO_2$  (= 100 M.-%)

$CaO_{verf., CEM I}$ : Für die Bindung verfügbares CaO aus dem Portlandzement, so daß 2 M.-% CaO in der Porenlösung gewährleistet ist

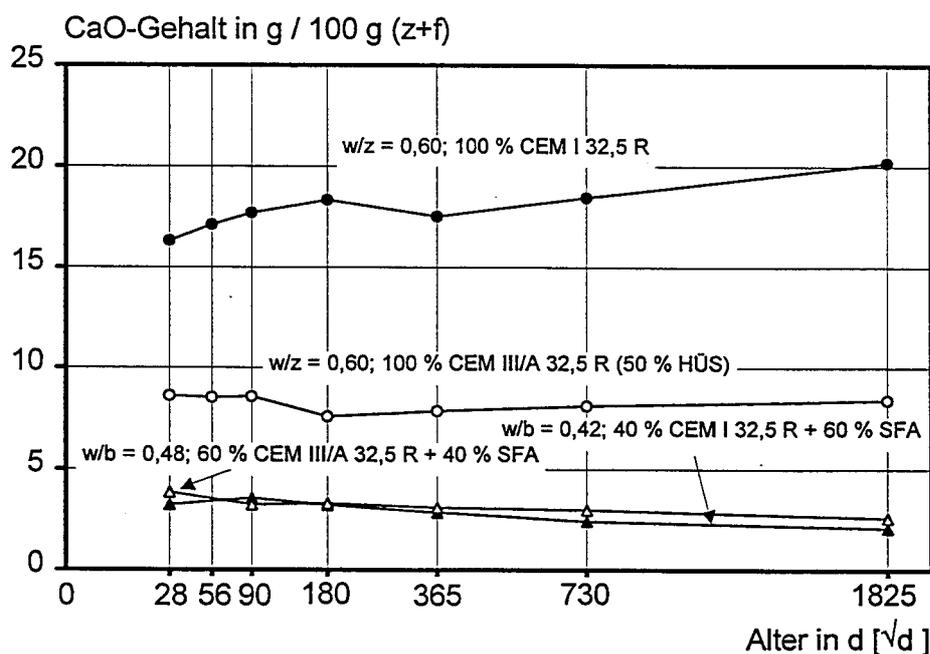
Das heißt, bei Zugabe von rd. 26 M.-% SF bezogen auf den Zementgehalt bleibt ein CaO-Gehalt von 2 M.-% vorhanden. Dies wird i. w. durch Versuche von Sellevold /28/ bestätigt. Tabelle 4 faßt die gemäß Gleichungen (7), (8) und (9) ermittelten Ergebnisse für die übrigen Bindemittelkombinationen zusammen.

Tabelle 4: Zusammenstellung der Ergebnisse

Zementart	$CaO_{verf.}^{1)}$	Zusatzstoff	$C/S_{theoret}^{2)}$	$B_{SiO_2}^{3)}$	$R_f^{4)}$	$R_G^{5)}$	$BK^{6)}$
-	M.-%	-	-	g/ $SiO_2$ je g CaO	M.-% vom Zusatzstoff	%	M.-% von z
1	2	3	4	5	6	7	8
CEM I	17,7	SFA	0,63	1,70	80	60	63
CEM III/A	3,7		0,38	2,82	80	25	52
CEM I	17,7	SF	0,73	1,47	100	100	26
CEM III/A	3,7		0,28	3,83	100	100	14

- 1) für die puzzolanische Reaktion verfügbares CaO, so daß 2 M.-% CaO in der Porenlösung gewährleistet ist
- 2) theoretisches molares Verhältnis der Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion des Zusatzstoffes gemäß Gleichung (7)
- 3)  $SiO_2$ -Bindung gemäß Gleichung (8)
- 4) angenommener Reaktionsgrad des Zusatzstoffes
- 5) Reaktionsfähiges  $SiO_2$  ( $Al_2O_3$ ) des jeweiligen Zusatzstoffes
- 6) Bindekapazität des Zementes bei Verwendung des jeweiligen Zusatzstoffes (s. Gleichung (9)) unter Ansatz von 2 M.-% verbleibendes CaO

Bei Betrachtung der Bindemittelkombinationen Portlandzement + SFA und Hochofenzement + SFA ergibt sich analog zu den vorangegangenen Berechnungen eine maximale Zugabemenge von rd. 63 ( $f/z = 0,63$ ) bzw. 52 M.-% ( $f/z = 0,52$ ) bezogen auf den Zementgehalt. In Zementstein mit 40 M.-% CEM I 32,5 R und 60 M.-% SFA ( $f/z = 1,5$ ) wird nach 5 Jahren ein CaO-Gehalt von rd. 2,1 M.-% gefunden. Für eine Kombination aus 60 M.-% CEM III/A und 40 M.-% SFA ( $f/z = 0,67$ ) wird nach 5 Jahren ein Wert von 2,6 M.-% gemessen (vgl. Bild 33; Auszug aus den Bildern 5 und 6 sowie umgerechnet auf CaO). Den Versuchsergebnissen zufolge wären also höhere SFA-Gehalte zulässig. Die Ursache für die Diskrepanz zwischen der theoretischen Berechnung des zulässigen SFA-Gehaltes und den Versuchsergebnissen liegt in der bei der Rechnung nicht berücksichtigten Tatsache, daß mit zunehmendem SFA-Gehalt die CaO-Bindung und damit der Reaktionsgrad deutlich geringer wird. Hier wurde vereinfachend mit einem vom SFA-Gehalt unabhängigen Reaktionsgrad gerechnet.



**Bild 33:** Gehalt an freiem CaO in Zementstein mit CEM I 32,5 R und CEM III/A 32,5 R sowie unterschiedlichen SFA-Gehalten; zusammengestellt aus den Bildern 5 und 6 und umgerechnet auf CaO

Für die gemeinsame Verwendung von CEM III/A und SF lassen sich vergleichbare, auf der sicheren Seite liegende, Ergebnisse angeben. Insgesamt liegen die durch das vorgestellte Berechnungsverfahren im Hinblick auf die Sicherstellung der Alkalitätsreserve ermittelten zulässigen Gehalte für SFA und SF auf der sicheren Seite. Bei Vergleich mit den gemessenen CaO-Gehalten wird ein hohes Sicherheitsniveau eingehalten.

#### 8.4 Anwendungsregel für Zemente nach DIN 1164-1

Die bisher vorgestellte Herleitung bezog sich zunächst nur auf die Verwendung von Portland- bzw. Hochofenzement mit einem Zusatzstoff. Für die Betrachtung der gemeinsamen Verwendung beider Zusatzstoffe mit Portland- und Hochofenzement gilt es nun, deren Gehalte so zu wählen, daß die Alkalitätsreserve von 2 M.-% CaO erhalten bleibt. Aus Tabelle 4, Spalte 8, wird ersichtlich, daß in Kombination mit Portlandzement rd. 2,4mal mehr SFA als SF verwendet werden kann; für Hochofenzement ergibt sich ein Faktor von 3,7. Der Verbrauch an freiem CaO durch SF und SFA läßt sich mit diesen Faktoren in einem ein sog. Silicastaubäquivalent zusammenfassen. Mit der Zugabemenge für SF (SF) und SFA (SFA), ausgedrückt in M.-% bezogen auf den Zementgehalt, ergibt sich:

$$SF_{a \text{ quiv}} = SF + \frac{SFA}{L} \quad (10)$$

mit:

$SF_{a \text{ quiv}}$  = Silicastaubäquivalent

SF, SFA = SF- bzw. SFA-Gehalte bezogen auf den Zementgehalt

L: Äquivalenzfaktor für die SFA

Zur Sicherstellung der Alkalitätsreserve müssen die SF- bzw. SFA-Gehalte so gewählt werden, daß das Silicastaubäquivalent kleiner ist als die Bindekapazität des jeweiligen Zementes für Silicastaub (vgl. Tabelle 4, Spalte 8, Zeilen 4 und 5):

$$SF_{a \text{ quiv}} = SF + \frac{SFA}{L} \leq BK \quad (11)$$

mit:

BK: Bindekapazität des Zementes für SF (vgl. Tabelle 4, Spalte 8, Zeilen 4 und 5)

Damit ergeben sich für beide Zementarten folgende theoretische Grenzwerte für das Silicastaubäquivalent:

a) *Portlandzement:*

$$SF_{\text{äquiv}} = SF + \frac{SFA}{2,4} \leq 26 \text{ M.-%} \quad (12)$$

b) *Hochofenzement (CEM III/A):*

$$SF_{\text{äquiv}} = SF + \frac{SFA}{3,7} \leq 14 \text{ M.-%} \quad (13)$$

Im Mittel ergibt sich für Portland- und Hochofenzement etwa ein Äquivalenzfaktor für die SFA von  $L = 3,0$ . Aus Vereinfachungsgründen wird der Äquivalenzfaktor daher bei den folgenden Berechnungen einheitlich für beide Zemente mit  $L = 3,0$  und die Bindekapazitäten für Portlandzement auf  $BK = 25 \text{ M.-%}$  und für Hochofenzement auf  $BK = 15 \text{ M.-%}$  festgelegt. Aus den Gleichungen (12) und (13) ergeben sich z. B. bei einem gemäß Zulassungsbescheid maximal verwendbaren Silicastaubgehalt von  $SF/z = 0,10$  für beide Zementarten folgende maximal zulässige SFA-Gehalte:

a) *Portlandzement*

$$SFA_{\text{CEM I, zul.}} = (25 - 10) \cdot 3 = 45 \text{ M.-% SFA, bezogen auf den Zementgehalt} \quad (14)$$

b) *Hochofenzement (CEM III/A):*

$$SFA_{\text{CEM III/A, zul.}} = (15 - 10) \cdot 3 = 15 \text{ M.-% SFA, bezogen auf den Zementgehalt} \quad (15)$$

Für andere Kompositzemente gemäß DIN 1164-1 können Regeln durch Interpolation festgelegt werden. Das zulässige Silicastaubäquivalent wird dabei auf etwa den mittleren Klinkergehalt des jeweiligen Zementes bezogen. Daraus ergeben sich folgende zulässige Silicastaubäquivalente:

- für CEM II/A:  $SF_{\text{äqui}} = 0,85 \cdot 25 = 21 \text{ M.-%}$
- für CEM II/B:  $SF_{\text{äqui}} = 0,70 \cdot 25 = 18 \text{ M.-%}$

Bei Zementen, die schon Flugasche enthalten, sollte der im Zement enthaltene Flugascheanteil berücksichtigt werden. Es erscheint sinnvoll, einen Flugaschegehalt von 15 M.-% bei der Berechnung der möglichen Flugaschezugabe zu berücksichtigen:

- CEM II/A-V:  $SFA_{zul} = (21 - 15/3 - SF) \cdot 3 = (16 - SF) \cdot 3$  M.-%
- CEM II/B-SV:  $SFA_{zul} = (18 - 15/3 - SF) \cdot 3 = (13 - SF) \cdot 3$  M.-%

Tabelle 5 gibt eine Übersicht für die verschiedenen Zementarten nach DIN 1164-1.

**Tabelle 5:** Vorschlag für die gemeinsame Verwendung von SF und SFA in Abhängigkeit von der verwendeten Zementart nach DIN 1164-1

Zementart	Silicastaub-Äquivalent	Silicastaubzugabe SF	zulässige Flugaschezugabe
-	M.-% bez. auf Zement		
1	2	3	4
CEM I	25	≤ 10	$(25 - SF) \cdot 3$
CEM II/A-S CEM II/A-P CEM II/A-T CEM II/A-L	21	≤ 10	$(21 - SF) \cdot 3$
CEM II/A-V	21	≤ 10	$(16 - SF) \cdot 3$
CEM II/B-S CEM II/B-P CEM II/B-T	18	≤ 10	$(18 - SF) \cdot 3$
CEM II/B-SV	18	≤ 10	$(13 - SF) \cdot 3$
CEM III/A	15	≤ 10	$(15 - SF) \cdot 3$

Parallel zu diesem Vorschlag, der i. w. auf gemessenen Werten basiert, wurde durch Manns /13/ ein Konzept für eine gemeinsame Verwendung von SF und SFA erarbeitet, das weitgehend auf theoretischen Annahmen beruht. Die im Jahre 1997 in die bauaufsichtlichen Zulassungen für Silicastaub aufgenommene Regelung zur gemeinsamen Verwendung beider Zusatzstoffe basiert auf einer Mittelwertbildung aus den Ergebnissen von Manns /13/ und den Ergebnissen gemäß Tabelle 5 (s. Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Derzeit gültige Regelung für eine gemeinsame Verwendung von SF und SFA gemäß bauaufsichtlicher Zulassung des SF

Zementart nach DIN 1164-1 <sup>1)</sup>	Zugabemenge von Silicastaub SF  in M.-% bezogen auf Zement	Höchstzugabemenge an Flugasche FA <sup>2)</sup>  in M.-% bezogen auf den Zement
1	2	3
CEM I	≤ 10	FA = (22 - SF) · 3
CEM II/A-S CEM II/A-P CEM II/A-T CEM II/A-L	≤ 10	FA = (19 - SF) · 3
CEM II/A-V	≤ 10	FA = (14 - SF) · 3
CEM II/B-S CEM II/B-P CEM II/B-T	≤ 10	FA = (16 - SF) · 3
CEM II/B-SV	≤ 10	FA = (11 - SF) · 3
CEM III/A	≤ 10	FA = (13 - SF) · 3
CEM III/B	≤ 10	<sup>3)</sup>

1) DIN 1164-1 Zement; Teil 1: Zusammensetzung und Anforderungen

2) Flugasche mit einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung oder Flugasche nach DIN EN 450 und Bauregelliste A

3) keine gemeinsame Verwendung möglich

Ein Vergleich der beiden Tabellen zeigt, daß das in der bauaufsichtlichen Zulassung verankerte Verwendungskonzept in jedem Fall auf der sicheren Seite liegt.

## 9 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde in Ergänzung zu den Untersuchungen in /23/ der Langzeiteinfluß von hohen Puzzolangehalten sowie der Einfluß des Wasserbindemittelwertes 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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) des Zementes bzw. Zusatzstoffes bestimmt. Aufrechterhalten wird diese hohe Basizität der Porenlösung durch das bei der Zementhydratation abgespaltene Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), 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 ( $\text{pH} \approx 12,5$  für eine gesättigte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung). In welchem Maße der Calciumhydroxidgehalt durch hohe Puzzolangehalte über einen Zeitraum bis zu 5 Jahren 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. Bei den Langzeituntersuchungen bzw. den Untersuchungen zum Einfluß des Wasserbindemittelwertes wurde folgendes festgestellt:

- Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersuchten hohen Silicastaubgehalte bis zu 25 M.-% führen zu einer deutlichen Verringerung der Alkaliionenkonzentrationen in der Porenlösung von Zementstein mit Portland- und Hochofenzement, während hohe Flugaschegehalte unabhängig von der Zementart im Vergleich zum Silicastaub einen relativ geringen Einfluß auf die Konzentration der Alkalien auszuüben scheinen. In Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten werden große Mengen Alkalien in Reaktionsprodukte eingebaut und stehen somit der Porenlösung nicht mehr zur Verfügung. Interessant ist, daß sich die Ionenkonzentrationen und damit auch die pH-Werte der Porenlösung zwischen 2 und 5 Jahren nur noch unwesentlich ändern. Dies hat sowohl für die untersuchten Mischungen mit Steinkohlenflugasche als auch für die Mischungen mit Silicastaub bei hohen und niedrigen Wasserbindemittelwerten Gültigkeit und deutet auf einen im Vergleich zur Anfangsphase der Hydratation weitgehend stabilen Gleichgewichtszustand in der Porenlösung hin. In den Mischungen mit Silicastaub scheint die Alkaliienbindung durch das dichte Porengefüge nahezu zum Stillstand zu kommen. Mit abnehmendem Wasserbindemittelwert nehmen die Ionenkonzentrationen in der Porenlösung tendenziell zu, was i. w. auf die reduzierte Lösungsmenge zurückgeführt werden kann.

- Auch nach 5jähriger Hydratationsdauer bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C (entspricht rd. 12,5 Jahren bei 20 °C) kommt die puzzolanische Reaktion der Zusatzstoffe noch nicht zum Stillstand. Der Abbau der Alkalitätsreserve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  verlangsamt sich allerdings sehr stark. Bedingt durch das dichte Porengefüge durch die Zugabe der untersuchten Puzzolane werden langsam ablaufende Diffusionsprozesse für die puzzolanische Reaktion und damit für den Abbau der Alkalitätsreserve geschwindigkeitsbestimmend.
- Mit zunehmendem Wasserbindemittelwert erhöht sich der Reaktionsumsatz der Flugasche bzw. des Silicastaubes aufgrund des größeren Porenraumes, in den die Reaktionsprodukte hineinwachsen können. Auf der anderen Seite erhöht sich durch eine schnellere Zementhydratation aufgrund des gleichen Effektes das Angebot an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durch den Portlandzementklinker, so daß eine signifikante Beeinflussung der Alkalitätsreserve durch veränderliche Wasserbindemittelwerte ausgeschlossen werden kann. In den untersuchten Mischungen mit hohen Silicastaubgehalten führen höhere Wasserbindemittelwerte lediglich zu einer Verschiebung des Zeitpunktes, an dem die Alkalitätsreserve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vollständig aufgebraucht ist.

Da im Rahmen von /23/ mit Hilfe von Korrosionszellen zur Erfassung von Elementströmen an den beiden Mischungen mit niedrigen Wasserbindemittelwerten und hohen Silicastaubgehalten ( $z/s/f = 45/40/15$  M.-%;  $w/b = 0,23$  für den PZ 35 F und  $z/s = 75/25$  M.-%;  $w/b = 0,34$  für den HOZ 35 L), die aufgrund ihrer geringen Alkalität ausgewählt worden waren, kein abschließendes Bild über den kritischen, korrosionsauslösenden Chloridgehalt gewonnen werden konnte, wurden Stahlstücke (Werkstoffnr. des Stahles: 1.00037) mit chloridhaltigem Mörtel ummantelt. Den Mörteln wurden bei der Herstellung Chloridgehalte in Stufen von 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 und 1,5 M.-% bezogen auf die Zementmasse zugegeben. Nach einer Lagerungsdauer von rd. 520 Tagen wurde die abgerostete Stahlmenge gravimetrisch bestimmt und das Korrosionsausmaß visuell beurteilt. Bis zu einem Chloridgehalt von 0,3 M.-% (= 0,33 M.-% einschließlich Chlorid aus den Ausgangsstoffen) konnte nur geringfügig, lokal begrenzt, Korrosion auf der Stahloberfläche festgestellt werden (keine tiefe Lochfraßnarbenbildung). Eine Zuordnung, ob diese Korrosionsstellen bereits unmittelbar nach der Herstellung durch die häufig bei direkter Chloridzugabe beobachtete lokale Depassivierung der Stahloberfläche mit anschließender Lochfraßausbildung entstanden sind oder ob die Korrosionsstellen erst später in Verbindung mit den niedrigen pH-Werten in diesen Mischungen und der damit einhergehenden Verringerung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes und Erhöhung des Korrosionsrisikos gebildet wurden, konnte nicht eindeutig hergestellt werden. Die gemessenen Abrostungsmengen für beide Mi-

schungen waren mit rd.  $5 \text{ g/m}^2$  vergleichsweise gering, so daß die Erklärung der Entstehung im Grunde genommen von untergeordneter Bedeutung ist. Die Korrosionsgeschwindigkeiten des Stahles werden durch die hohe Dichtheit des Betongefüges so weit reduziert, daß bei diesen geringen Chloridgehalten eine kritische Schädigung des Stahles und des Betongefüges infolge der Rostbildung weitgehend ausgeschlossen werden kann. Das Phänomen sollte aber weitergehend untersucht werden, um Unsicherheiten bezügl. eines Langzeitriskos ausräumen zu können.

Erst bei Chloridgehalten über 0,33 M.-% trat stärkere Rostbildung auf der Stahloberfläche auf, die im Hinblick auf eine Stahlschädigung und eine daran gekoppelte weitergehende Betonschädigung (Rißbildung, Abplatzen der Betondeckungsschicht) als kritisch eingestuft werden kann. In diesen Bereich läßt sich demnach aus bautechnisch relevanter Sicht der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt der Mischungen mit niedriger Alkalität einordnen. Er liegt damit in der Größenordnung von korrosionsauslösenden Chloridgehalten wie sie auch für übliche Zemente gemäß DIN 1164-1 gefunden werden.

Im Hinblick auf die Erhaltung des alkalischen Milieus im Beton sind aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse hohe Flugaschegehalte unkritisch. In den durchgeführten Untersuchungen mit 60 bzw. 40 M.-% Flugasche ( $f/z = 1,5$  bzw.  $0,67$ ) in Kombination mit Portland- bzw. Hochofenzement wurden nach 5jähriger Lagerung bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (entspricht rd. 12,5 Jahren bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte von 1,5 bzw. 2,5 M.-% gefunden. Diese Gehalte lassen sich üblicherweise auch in hüttensandreichen Hochofenzementmischungen finden. Bekanntlich haben sich Betone mit diesem Zement aufgrund ihres dichten Gefüges und des damit verbundenen hohen Eindringwiderstandes gegenüber Chlorid und aufgrund der Reduzierung der Korrosionsgeschwindigkeiten der Bewehrung schon seit Jahrzehnten bewährt.

Bei Massenbetonbauwerken (z. B. Kraftwerke Schkopau und Schwarze Pumpe) haben sich hohe Flugaschegehalte insbesondere aufgrund der Verringerung der Hydratationswärmeentwicklung und der Erhöhung des Eindringwiderstandes gegenüber schädlichen Stoffen (Chloride, Sulfate) im Beton bereits bewährt.

Im Hinblick auf die Sicherstellung der Alkalität in Beton mit Silicastaub lag der vor der Änderung der bauaufsichtlichen Zulassung für alle Zemente gemäß DIN 1164-1 maximal zulässige Silicastaubgehalt von 10 M.-% bezogen auf den Zementgehalt deutlich auf der sicheren Seite. Für eine gemeinsame Verwendung mit Flugasche besteht somit ein gewisser Spielraum. Aus diesem Grund wurde, basierend auf den Versuchsergebnissen dieses Forschungsvorhabens, eine Anwendungsregel für die gemeinsame Verwendung von Silicastaub

und Flugasche erarbeitet. Unter Zugrundelegung eines konstanten Reaktionsgrades sowie unter der Annahme eines maximalen Gehaltes an reaktionsfähigem  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) der beiden Zusatzstoffe wurde in Abhängigkeit von den Zementarten der DIN 1164-1, durch die das Angebot an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bestimmt wird, ein Anwendungskonzept für eine gemeinsame Verwendung vorgestellt, bei dem eine Alkalitätsreserve von 2 M.-% CaO nicht unterschritten wird.

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.

Bisher vorliegende 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).

## 10 LITERATUR

- /1/ Bhatty, 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
- /2/ Breit, W.: Untersuchungen zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt für Stahl in Beton. In: Aachener Beiträge zur Bauforschung (1997), Nr. 8, Aachen, Technische Hochschule, Diss.
- /3/ Brodersen, H.A.: Zur Abhängigkeit der Transportvorgänge verschiedener Ionen im Beton von Struktur und Zusammensetzung des Zementsteins. Aachen, Technische Hochschule, Fachbereich 3, Diss., 1982
- /4/ CEB ; Comite Euro-International du Beton: Draft : CEB-Guide to Durable Concrete Structures, June 1985. Lausanne. - In: Bulletin D'information (1985), Nr. 166
- /5/ 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

- /6/ Deutscher Ausschuß für Stahlbeton ; DAfStb: Richtlinie zur Verwendung von Flugasche nach DIN EN 450 im Betonbau (September 1996).
- /7/ Fraay, A.L.A.: Flyash a puzzolan in Concrete. Dissertation, Technische Universität Delft, 1990
- /8/ Gunkel, P. : Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente. Beton-Information 23 (1983), Nr.1, S. 3-8
- /9/ Härdtl, R.: Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1995), Nr. 448 = Dissertation, 1995
- /10/ Helmuth, R.: Fly Ash in Cement and Concrete. Skokie, Illinois : Portland Cement Association, 1987
- /11/ Hope, B.B. ; Ip, A.K.C.: Chloride Corrosion Threshold in Concrete. In: ACI Materials Journal 84 (1987), Nr. 4, S. 306-314
- /12/ Leek, D.S. ; Poole, A.B.: The Breakdown of the Passive Film on High Yield Mild Steel by Chloride Ions. London : Elsevier, 1990.- In: Corrosion of Reinforcement in Concrete, International Symposium, Wishaw, Warwickshire, UK, 21-24 May 1990 (Page, C.L. ; Treadaway, K.W.J. ; Bamforth, P.B. (Ed.)), S. 65-73
- /13/ Manns, W.: Gemeinsame Anwendung von Silicastaub und Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff : Eine technologische Betrachtung. In: Beton 47 (1997), Nr. 12, S. 716,718-720
- /14/ Meng, B. ; Wiens, U.: Wirkung von Puzzolanen bei extrem hoher Dosierung - Grenzen der Anwendbarkeit -. Weimar : Bauhaus-Universität, 1997. - In: 13. Internationale Baustofftagung, - ibausil - 24. - 26. September 1997 in Weimar, S. 1.0175-1.0186
- /15/ Odler, I., Stassinopoulos, E.N.: Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierter Zementpasten. TIZ-Fachberichte 106 (1982), Nr.6, S. 394-401
- /16/ 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
- /17/ 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
- /18/ Raupach, M.: Zur chloridinduzierten Makroelementkorrosion von Stahl in Beton. Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1992), Nr. 433 = Dissertation
- /19/ Richartz, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung. In: Zement Kalk Gips 58 (1969), Nr. 10, S. 447-456

- /20/ Romberg, H.: Einfluß der Zementart auf die Porengrößenverteilung im Zementstein. In: Tonindustriezeitung 95 (1971), Nr. 4, S. 105-115
- /21/ Schießl, P. ; Wiens, U. ; Härdtl, R.: Long-Term Influence of Fly Ash on Chloride Diffusion and Steel Corrosion in Concrete. London : E & FN Spon, 1996. - In: Durability of Building Materials and Components. Proceedings of the 7th International Conference held in Stockholm, Schweden, 19-23 May 1996, (Sjöström, C. (Ed.)), Vol. 1, S. 511-522
- /22/ Schießl, P. ; Meng, B.: Grenzen der Anwendbarkeit von Puzzolanen im Beton. Aachen : Institut für Bauforschung, 1996. - Forschungsbericht Nr. F 405
- /23/ Schießl, P. ; Wiens, U. ; Breit, W.: Reduzierung des Alkalitätsdepots durch Puzzolane. Aachen : Institut für Bauforschung, 1994. - Forschungsbericht Nr. F 397 = In: Kurzberichte aus der Bauforschung 36 (1995), Nr. 7, S. 315-316
- /24/ Schießl, P. ; Wiens, U.: Neue Erkenntnisse zum Einfluß von Steinkohlenflugasche auf die chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. Weimar : Bauhaus-Universität, 1997. - In: 13. Internationale Baustofftagung, - ibausil - 24. - 26. September 1997 in Weimar, S. 1.0161-1.0173
- /25/ Schießl, P. ; Wiens, U.: Einfluß von Steinkohlenflugasche auf die chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. Aachen : Institut für Bauforschung, 1997. - Forschungsbericht Nr. F 436
- /26/ Schießl, P. ; Härdtl, R.: Betone für massige Bauteile : Möglichkeiten neuer Betonzusammensetzungen mit hohen Flugaschegehalten. In: Beton 46 (1996), Nr. 11, S. 668-672
- /27/ 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
- /28/ Sybertz, F.: Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff. Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1993), Nr. 434 = Aachen, Technische Hochschule, Fachbereich 3, Diss.
- /29/ Zhang, M.-H. ; Gjørsv, 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

Tabelle A1: Calciumhydroxidgehalt (TGA) von Zementstein: 20 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	s/z	w (z+s+f)	Calciumhydroxidgehalt im Alter von													
				1 d	2 d	7 d	28 d	56 d	90 d	180 d	365 d	730 d	1825 d				
M.-% (bezogen auf z+s+f gegliedert)																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14				
P2	0	0	0,60	-	14,21	18,69	21,59	22,63	23,41	24,23	23,16	24,42	26,67				
PT	1,50	0	0,42	-	-	-	4,28	-	4,70	4,26	3,78	3,17	2,75				
PSF	0	0,33	0,60	-	-	-	3,14	-	0,82	0,32	0,15	0,08	0,80				
PTSFH	0,89	0,33	0,50	2,77	4,84	4,82	2,11	-	0,48	0,33	0,00	-	-				
PTSF	0,89	0,33	0,23	-	1,82	1,12	0,09	0,09	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00				
H	0	0	0,60	-	8,70	8,67	11,37	11,28	11,34	10,05	10,41	10,76	11,11				
HT	0,67	0	0,48	-	-	-	5,07	-	4,30	4,39	4,09	3,95	3,42				
HSF1	0	0,18	0,60	-	-	-	4,56	-	3,44	3,24	2,73	1,81	1,74				
HSF1N	0	0,18	0,34	2,44	3,62	3,15	2,36	-	1,33	0,59	0,49	-	-				
HSF2H	0	0,33	0,60	2,73	3,59	2,36	0,54	-	0,23	0,00	-	-	-				
HSF2	0	0,33	0,34	-	1,47	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				



Tabelle A3: Calciumhydroxidgehalt (TGA) von Zementstein: 40 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	s/z	w (z+s+f)	Calciumhydroxidgehalt im Alter von					
				28 d	90 d	180 d	365 d	730 d	1825
-				M.-% (bezogen auf z+s+f gegläht)					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P2	0	0	0,60	-	-	-	-	-	-
PT	1,50	0	0,42	3,67	4,02	3,32	2,85	2,01	1,57
PSF	0	0,33	0,60	1,96	1,51	0,38	0,00	0,00	0,00
PTSF	0,89	0,33	0,23	-	-	-	-	-	-
H	0	0	0,60	-	-	-	-	-	-
HT	0,67	0	0,48	4,03	4,12	3,99	3,62	2,89	2,02
HSF1	0	0,18	0,60	3,32	3,12	2,58	2,31	1,28	1,25
HSF2	0	0,33	0,34	-	-	-	-	-	-

Tabelle A4: Zusammensetzung der Porenlösung von Zementstein; 20 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	s/z	w (z+s+f)	Alter d	pH- Wert	Ionenkonzentration in Porenlösung								Summe K <sup>1)</sup> mval/l	Summe A <sup>2)</sup> mval/l
						Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	11	12		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
P2	0	0	0,60	28 91 365 730 1825	13,69 13,71 13,71 13,66 13,68	52 54 63 56 53	318 349 351 289 284	2,9 2,4 2,0 2,4 2,2	11,1 5,8 18,2 2,3 3,7	332 346 360 309 332	1,9 1,9 1,9 1,8 1,2	375 408 419 350 342	354 358 397 315 340		
PT	1,50	0	0,42	28 91 365 730 1825	13,68 13,49 13,54 13,51 13,61	116 96 97 91 112	200 208 209 189 201	0,6 0,3 4,7 0,2 0,5	3,8 7,0 10,5 9,3 4,6	325 208 234 223 171	1,3 3,8 2,6 2,3 1,2	317 304 315 280 314	332 222 255 242 290		
PSF	0,33	0	0,60	28 91 365 730 1825	13,06 12,47 12,42 13,05 12,69	24 16 10 12 14	51 29 13 16 22	4,7 4,0 7,2 9,0 5,3	0,1 3,9 0,4 0,2 0,4	78 20 18 76 34	1,2 1,3 1,5 1,6 1,6	84 53 38 45 47	78 28 19 77 36		
PTSFH	0,89	0,33	0,50	1 2 28 91 365	13,46 13,49 13,00 12,87 12,68	76 75 30 24 21	130 121 40 28 21	4,7 4,0 7,2 9,0 5,3	0,1 3,9 0,4 0,2 0,4	200 213 69 51 33	3,9 2,4 0,7 1,6 1,9	215 204 84 70 53	204 223 71 53 36		
PTSF	0,89	0,33	0,23	28 91 365	12,59 n. b. n. b.	n. b. n. b. n. b.	n. b. n. b. n. b.	n. b. n. b. n. b.	n. b. n. b. n. b.	n. b. n. b. n. b.	n. b. n. b. n. b.	n. b. n. b. n. b.	n. b. n. b. n. b.		

1) K = Kationen

2) A = Anionen

n. b.: nicht bestimmbar

Tabelle A4: Fortsetzung

Mischung Nr.	f/z	s/z	w (z+s+f)	Alter d	pH- Wert	Ionenkonzentration in Porenlösung mmol/l							Summe K <sup>1)</sup> mval/l		
						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>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
H	0	0	0,60	28 91 365 730 1825	13,67 13,64 13,65 13,55 13,57	65 61 71 53 52	282 281 264 222 209	5,0 2,2 3,0 1,1 2,1	12,4 5,1 11,4 1,5 2,3	316 300 306 243 257	0,7 12,2 2,6 0,7 0,9	357 347 341 277 265	341 310 329 247 263		
HT	0,67	0	0,48	28 91 365 730 1825	13,60 13,43 13,52 13,48 13,50	77 82 81 77 80	191 191 208 187 159	1,2 0,7 0,9 0,6 0,7	3,8 9,3 7,5 4,1 0,3	272 185 224 206 136	7,0 3,4 10,9 7,3 6,1	271 275 291 265 240	279 203 239 214 221		
HSF1	0	0,18	0,60	28 91 365 730 1825	13,05 12,55 12,76 12,79 12,79	11 19 11 16 16	22 35 14 22 19	2,5 2,2 8,4 7,1 3,3	0,8 1,0 0,1 0,5 2,6	76 24 39 42 42	1,8 2,0 1,9 1,1 0,8	38 58 42 53 41	78 26 40 43 48		
HSF2H	0	0,33	0,60	28 91	12,89 12,62	18 11	30 15	5,2 2,2	0,9 0,5	54 29	0,3 0,5	58 30	56 31		
HSF2	0	0,33	0,34	28 91 365 730 1825	12,73 12,37 11,99 11,72 11,72	45 40 39 36 37	43 37 31 22 22	1,9 7,9 14,0 21,2 24,5	14,0 25,2 34 28,6 29,0	37 16 7 3,7 3,7	3,9 23,9 16 6,7 8,0	92 92 99 101 108	65 66 75 68 70		

1) K = Kationen  
2) A = Anionen

Tabelle A5: Zusammensetzung der Porenlösung von Zementstein; 40 °C Lagerung

Mischung Nr.	f/z	s/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					
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14						
PT	1,50	0	0,42	28 91 365 730 1825	13,49 - 13,59 13,46 13,39	86 - 116 103 97	167 - 252 194 154	0,4 - 0,6 0,3 0,4	32,3 - 33,6 30,3 27,5	210 - 262 195 127	4,8 - 9,9 7,4 7,7	254 - 369 298 252	275 - 329 256 230						
PSF	0	0,33	0,60	28 91 365 730 1825	12,72 - 12,52 12,67 12,74	12 - 16 19 21	18 - 22 28 30	8,2 - 7,9 0,7 1,8	0,4 - 0,9 1,6 2,2	36 - 23 32 42	3,0 - 5,0 4,2 6,1	46 - 54 48 55	37 - 24 35 47						
HT	0,67	0	0,48	28 91 365 730 1825	13,52 - 13,43 13,47 13,39	73 - 81 86 88	162 - 218 188 158	0,7 - 0,8 0,3 0,6	8,5 - 13,6 19,8 19,8	227 - 185 200 171	11,5 - 30,8 35,7 5,4	236 - 301 275 247	244 - 212 239 213						
HSF1	0	0,18	0,60	28 91 365 730 1825	12,87 - 12,82 12,86 12,94	14 - 20 28 29	21 - 27 41 41	9,7 - 8,3 0,5 3,3	0,2 - 0,6 1,6 1,4	50 - 45 49 68	1,5 - 4,9 6,5 2	54 - 64 70 77	50 - 46 52 63						

1) K = Kationen

2) A = Anionen

Tabelle A6: Zusammenstellung der Porengefügekenngrößen (Zementstein, 20 °C-Lagerung)

Mischung Nr.	f/z	s/z	w (z+s+f)	Alter d	Rein- dichte kg/m <sup>3</sup>	Roh- dichte kg/m <sup>3</sup>	Porosität		Median- radius nm	Porenanteil Hg <sup>1)</sup> nm in Vol.-%			O <sub>spez.</sub> <sup>3)</sup> Hg <sup>1)</sup> m <sup>2</sup> /g		
							Hg <sup>1)</sup>	Wasser <sup>2)</sup>		Vol.-%	< 1,8	≥ 1,8		≥ 5,6	≥ 10
							8	9		10	11	12		13	14
P2	0	0	0,60	28	2248	1308	41,8	48,8	58,8	7,0	41,8	38,5	36,1	34,8	
				91	2265	1356	40,3	49,8	40,1	8,1	40,3	35,7	32,2	44,0	
				365	2212	1350	39,0	50,0	48,9	11,1	39,0	35,9	33,7	32,7	
				730	2226	1459	34,5	51,8	33,4	17,3	34,5	30,6	27,2	35,5	
				1825	2271	1387	38,9	49,3	32,6	10,3	38,9	34,0	29,9	44,3	
PT	1,50	0	0,42	28	2355	1361	42,2	45,9	28,6	3,7	42,2	36,2	32,1	51,0	
				91	2217	1355	38,9	46,9	24,8	8,0	38,9	33,5	29,1	47,7	
				365	2315	1355	41,5	n. b.	21,2	n. b.	41,5	33,4	28,6	61,3	
				730	2368	1369	42,2	49,0	20,8	6,8	42,2	34,2	28,9	62,8	
				1825	2381	1355	43,1	49,4	24,0	6,3	43,1	34,8	30,7	61,9	
PSF	0	0,33	0,60	28	2105	1258	40,2	53,6	10,9	13,3	40,2	26,4	20,8	98,6	
				91	1972	1226	37,8	56,6	10,4	18,8	37,8	23,7	19,1	100,4	
				365	1990	1250	37,2	56,2	8,5	19,0	37,2	21,6	17,5	104,5	
				730	1897	1218	35,7	57,5	9,4	21,8	35,7	21,8	17,4	98,1	
				1825	1979	1248	37,0	56,8	10,0	19,8	37,0	22,5	18,4	99,5	
PTSF	0,89	0,33	0,23	28	2166	1769	18,3	32,4	10,0	14,0	18,3	12,1	9,2	35,4	
				91	2280	1866	18,2	32,7	10,5	14,5	18,2	12,3	9,5	33,1	
				365	2241	1873	16,4	31,9	11,1	16,3	16,4	11,4	9,0	28,7	
				730	2222	1858	16,4	32,7	9,0	15,5	16,4	11,1	6,9	30,8	
				1825	2239	1896	15,3	32,8	7,2	17,5	15,3	9,7	5,0	31,1	

1) Quecksilberdruckporosimetrie

2) Wasseraufnahme unter Druck von 15 MPa

3) spezifische Oberfläche

n. b. : nicht bestimmt

Tabelle A6: Fortsetzung

Mischung Nr.	f/z	s/z	w (z+s+f)	Alter d	Rein- dichte kg/m <sup>3</sup>	Roh- dichte	Porosität		Median- radius nm	Porenanteil Hg <sup>1)</sup>			O <sub>spez</sub> <sup>3)</sup> Hg <sup>1)</sup> m <sup>2</sup> /g	
	2	3	4				Hg <sup>1)</sup>	Wasser <sup>2)</sup>		Vol.-%	< 1,8	≥ 1,8		≥ 5,6
1	0	0	0,60	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H				28	2323	1352	41,8	49,1	37,1	7,3	41,8	37,6	34,2	42,9
				365	2205	1362	38,2	49,6	25,5	11,4	38,2	31,7	32,4	51,3
				730	2178	1362	37,5	49,7	22,9	12,2	37,5	30,7	26,5	54,5
				1825	2173	1382	36,4	49,2	19,7	12,8	36,4	28,1	24,2	59,7
HT	0,67	0	0,48	28	2298	1296	43,6	48,1	21,9	4,5	43,6	36,2	31,2	63,7
				91	2336	1309	44,0	49,1	18,3	5,1	44,0	35,0	29,2	71,6
				365	2312	1324	42,7	45,5	15,9	2,7	42,7	32,4	26,6	77,3
				730	2355	1346	42,9	50,3	15,3	7,5	42,9	32,6	26,3	75,9
				1825	2343	1369	41,5	50,8	15,4	9,3	41,5	31,1	25,5	75,5
		0	0,18	0,60	28	2235	1278	42,8	55,5	14,6	12,7	42,8	29,7	24,9
HSF1				91	2114	1243	41,2	55,8	13,3	14,6	41,2	28,4	23,3	95,9
				365	2059	1249	39,3	51,9	11,1	12,6	39,3	25,5	20,5	100,2
				730	2109	1308	38,0	54,9	10,9	16,9	38,0	24,7	19,7	91,4
				1095	2011	1249	37,9	55,2	13,8	17,3	37,9	26,2	21,7	87,2
HSF2	0	0,33	0,34	28	2221	1767	20,4	40,6	6,7	20,2	20,4	10,8	8,8	49,1
				91	2097	1687	19,5	40,3	6,8	20,8	19,5	10,3	8,6	50,3
				365	2123	1774	16,5	40,8	5,4	24,3	16,5	8,0	4,6	43,0
				730	2108	1772	15,9	41,3	4,8	25,3	15,9	6,7	4,1	44,3
			1825	2138	1808	15,5	40,6	3,8	25,1	15,5	5,1	2,8	45,2	

1) Quecksilberdruckporosimetrie

2) Wasseraufnahme unter Druck von 15 MPa

3) spezifische Oberfläche

Tabelle A7: Zusammenstellung der Porengefügekenngößen (Zementstein, 40 °C-Lagerung)

Mischung Nr.	f/z	s/z	w (z+s+f)	Alter d	Rein- dichte kg/m <sup>3</sup>	Roh- dichte kg/m <sup>3</sup>	Porosität		Median- radius nm	Porenanteil Hg <sup>1)</sup> nm in Vol.-%			O <sub>spez</sub> <sup>3)</sup> Hg <sup>1)</sup> m <sup>2</sup> /g	
							Hg <sup>1)</sup>	Wasser <sup>2)</sup>		Vol.-%	< 1,8	≥ 1,8		≥ 5,6
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PT	1,50	0	0,60	28	2407	1352	43,8	47,3	25,5	3,5	43,8	36,0	31,1	61,1
				91	2280	1346	41,0	47,6	23,1	6,6	41,0	33,2	28,4	59,6
				365	2352	1362	42,1	45,2	18,4	3,1	42,1	32,7	27,4	69,5
				730	2329	1384	40,5	49,6	16,9	9,0	40,5	30,8	25,5	70,4
PSF				1095	2378	1387	41,7	50,0	18,9	8,3	41,7	32,4	27,3	68,4
	0	0,33	0,42	28	2116	1226	42,1	56,1	9,6	14,1	42,1	26,4	20,6	111,7
				91	1992	1216	38,9	57,2	11,9	18,3	38,9	25,7	20,8	97,0
				365	2039	1238	39,3	51,7	8,4	12,4	39,3	23,2	18,3	109,3
HT				730	2050	1251	39,0	56,6	8,7	17,6	39,0	23,2	18,3	106,7
				1095	2106	1305	38,0	56,6	13,3	18,6	38,0	25,9	21,5	87,7
	0,67	0	0,48	28	2326	1314	43,5	49,5	20,0	6,0	43,5	33,5	28,5	74,6
				91	2286	1320	42,2	49,8	23,1	7,6	42,2	32,8	28,7	70,0
HSF1				365	2348	1316	44,0	45,6	15,0	1,6	44,0	31,9	26,4	86,9
				730	2325	1321	43,2	51,1	16,0	7,9	43,2	31,8	26,6	84,1
				1095	2331	1336	42,7	55,5	15,4	12,8	42,7	31,2	26,0	84,0
	0	0,18	0,60	28	2159	1233	42,9	53,8	15,2	10,9	42,9	29,8	25,1	97,5
			91	2036	1237	39,2	55,4	20,2	16,2	39,2	29,1	25,4	79,4	
			365	2045	1249	38,9	52,5	12,8	13,6	38,9	26,2	21,5	94,6	
			730	2065	1283	37,8	54,7	12,5	16,8	37,8	25,6	20,8	89,8	
			1095	2106	1274	39,5	52,3	8,0	12,8	39,5	23,1	17,9	109,4	

1) Quecksilberdruckporosimetrie

2) Wasseraufnahme unter Druck von 15 MPa

3) spezifische Oberfläche

**Tabelle A8:** Abrostung von Stählen aus alkaliarmen Mörteln in Clarck'scher Lösung  
(Endwerte) nach rd. 520tägiger Lagerung

Mischung	Abrostung bei einem Chloridgehalt <sup>1)</sup> des Mörtels von						
Nr.	0,03	0,13	0,23	0,33	0,53	1,03	1,53
-	M.-% bezogen auf den Zementgehalt in g/m <sup>2</sup>						
1	2	3	4	5	6	7	8
PTSF	5,19	5,63	6,42	6,12	7,25	11,3	14,9
HSF2	5,34	5,00	5,24	6,51	8,08	10,3	27,0

1) dem Frischmörtel zugegebenes Chlorid einschl. des natürlichen Chloridgehaltes aus den Ausgangsstoffen