

Titel

1

---

**1 Titel**

**Mineralogische Untersuchungen zum komplexen Reaktionsverhalten von C-S-H Phasen in zementgebundenen Baustoffen**

**Vom Fachbereich Geowissenschaften und Geographie  
der Universität Hannover**

**zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

**genehmigte Dissertation**

**von:**

**Dipl. Min. Thomas Kulhawy**

**geboren am 25.07.1960 in Alfeld/Leine**

**2002**

**Referent:** Prof. Dr. J.-Ch. Buhl

**Korreferent:** Prof. Dr. S. Rahman

**Tag der Promotion:** 6. November 2002

---

## 2 Abstract

In the present thesis the complex reaction behaviour of calcium silicates in cement based construction materials was inquired in the example of samples from concrete and cementpaste in cast-iron pipes, with special attention of damaging reactions and exploitation of cement compound reactions relative to a surface protection due to pH-increase in drink water at water contact. The examination of the material samples showed partly strong formation of carbonation. In one sample this carbonation showed formed lines of aragonite in pores and around concrete additions. The other samples showed lines of pores and frames of concrete additions by calcite. In all cases the carbonation layers showed contents of crystallites from quartz and feldspars. The quartz crystallites as well as the feldspar crystallites showed well solutions at the surface. X-ray amorphous silicon was only observed in one sample as a line in a pore. In all cases the carbonation coats of the concrete additions showed solutions of the cement paste with loosing structures. This proved damages could not be determinant to one mechanism as example the “alkali-silica-reaction”. The results showed rather the interaction of several damaging mechanism, where the carbonation reaction has an extensive influence. The effect from the air content of  $\text{CO}_2$  on cement paste showed significant influences on the chemical reactions and pH-value of the cement paste and therefore the behaviour of the different cement phases. As well as the  $\text{CO}_2$ -content the pH-value causes effects on the reaction behaviour and hydration velocity of calcium silicates, here observed by tricalciumsilicate ( $\text{C}_3\text{S}$ ). Retard reactions were observed in time depended hydration experiments of  $\text{C}_3\text{S}$  cause different formation rates of portlandite. The results indicate a continuous formation of portlandite by the hydration of calcium silicates until the building of a calcium silicate hydrate phase with a constant calcium silica ratio has occurred. The formation of portlandite can be used by an admixture of reactive silicates like

---

microsilica to a further formation of C-S-H phases. The admixture of the double layer silicate “green rust” to the cement as well as a suspension solution on the fresh cement surface showed a positive changing marked of the C-S-H phases. The formation of portlandite is causal responsible for the increasing pH-value of the water by contact with cement lines in pipes for drink water. Protection effects on the surface of mortars due an inertisation of calcium hydroxide could be maintained by the admixture of micro silica based on its reaction behaviour with calcium ions to C-S-H. Furthermore the possibility of adding surface layers on the mortar to change the mortar surface in a way, that there is a positive effect in the use for drink water. Surface protecting was occurred by hydrothermal crystallisation of nanoporous aluminosilicates , as well as additional layers of hydraulic binding agents on the surface of the mortar. Surface treatments with pastes and solutions with the target of a drop out of ion changing phases showed in some cases clear changing’s of the mortar surface and could possibly be used as former treatments of the mortar linings with positive effects of an inertisation. Altogether proved new aspects in observing the reaction behaviour of cement and cement phases, which furthermore needs of clarity , especially at the consideration of damaging reactions due to extensions an its mechanism.

**Keywords:** cement, carbonation, calcium silicate hydrate

### 3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das komplexe Reaktionsverhalten von Kalziumsilikaten in zementgebundenen Baustoffen am Beispiel von Betonproben und Zementmörtelauskleidungen von Gussrohren mit Augenmerk auf Schadensreaktionen und Nutzung von Zementverbundreaktionen bezüglich eines Elutionsschutzes der Oberfläche zur Vermeidung von pH-Wert Erhöhung bei Wasserkontakt eingehender betrachtet. Die Untersuchungen der Materialproben zeigten zum Teil starke Karbonatisierung. Die Karbonatisierung führte in einem Fall zur Ausbildung von Aragonitauskleidungen in Porenräumen und um Zuschläge. In den anderen Fällen wurde als Auskleidung von Poren und Ummantelung von Zuschlägen Kalzit nachgewiesen. Stets waren Kristallite von Quarz und Feldspat in den Karbonatschichten nachzuweisen. Sowohl die Quarz- als auch die Feldspatkristalle zeigten deutlich Anlösungserscheinungen. Röntgenamorphes  $\text{SiO}_2$  wurde nur in einer Probe als Porenauskleidung nachgewiesen. In allen Fällen zeigten sich bei den karbonatischen Zuschlagsummantelungen der Betonproben Auflösungen des Zementsteines mit bisweilen deutlicher Auflockerung des Gefüges. Die erwiesenen Schädigungen konnten nicht eindeutig einem Mechanismus, wie zum Beispiel „Alkali-Silikat Reaktion“ zugewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen vielmehr das Zusammenwirken von mehreren Schadensmechanismen, wobei der Karbonatisierung ein umfassender Einfluss zugeschrieben werden kann. Die Wirkung vom Atmosphärischen  $\text{CO}_2$  auf Zement zeigt deutliche Einflüsse auf chemische Reaktionen und pH-Wert des Zementes und damit das Verhalten der unterschiedlichen Zementphasen. Sowohl der  $\text{CO}_2$ -Gehalt, als auch der pH-Wert haben Auswirkungen auf das Reaktionsverhalten und die Hydratationsgeschwindigkeit von Kalziumsilikaten, hier am Trikalziumsilikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) beobachtet. Verzögerte Reaktionen ließen sich im zeitabhängigen Hydratationsverhalten von  $\text{C}_3\text{S}$  vor allem durch unterschiedlich hohe Bildungsra-

---

ten von Portlandit nachweisen. Die Ergebnisse deuten eine kontinuierliche Portlanditbildung bei der Hydratation von Kalziumsilikaten an, bis eine C-S-H Phase mit konstantem Kalzium-Silizium-Verhältnis vorliegt. Die Portlanditbildung kann durch Zusatz von reaktiven Silikaten wie Mikrosilika zur weiteren Bildung von C-S-H Phasen genutzt werden. Eine positiv verändernde Ausprägung der C-S-H Phasen konnte durch den Zusatz vom LDH „Green Rust“ zur Zementmischung, als auch als Suspensionsauftrag auf die Oberfläche von frisch angesetztem Zement erreicht werden. Die Portlanditbildung wird ursächlich mit verantwortlich gemacht für eine pH-Werterhöhung des Wassers bei Kontakt mit Zementmörtelauskleidungen im Trinkwasserrohrbereich. Schutzwirkung der Zementmörteloberfläche durch Inertisierung der Kalziumhydroxide kann durch den Zusatz von Mikrosilika aufgrund seines Reaktionsverhaltens mit Kalziumionen zu C-S-H erreicht werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit durch Schutzschichten die Oberfläche von Zementen derart zu verändern, dass sich positive Wirkungen beim Einsatz im Trinkwasserbereich einstellen. Schutzschichten wurden durch hydrothermale Aufwachsungen von nanoporösen Alumosilikaten, als auch durch Auftragen von Schichten aus hydraulischen Bindemitteln angefertigt. Oberflächenbehandlungen mit Pasten und Lösungen mit dem Ziel einer Ausfällung von ionentauschenden Phasen führten zum Teil zu deutlichen Veränderungen der Zementoberfläche und können durchaus in Form von Vorbehandlungen der Zementmörtelauskleidungen positive Wirkungen in Bezug auf eine Inertisierung der Oberfläche haben. Insgesamt ergaben sich neue Aspekte bei der Betrachtung des Reaktionsverhaltens von Zementen und Zementphasen, die einer weitergehenden Klärung bedürfen, insbesondere bei der Betrachtung von schädlichen Treiberscheinungen und ihrer Wirkungsweise.

**Stichworte:** Zement, Karbonatisierung, Kalziumsilikathydrat

---

**4 Inhaltsverzeichnis**

1	Titel.....	1
2	Abstract .....	3
3	Zusammenfassung.....	5
4	Inhaltsverzeichnis .....	7
4.1	Abbildungsverzeichnis .....	11
4.2	Tabellenverzeichnis.....	16
4.3	Abkürzungsverzeichnis .....	17
4.3.1	Zementchemische Notation: .....	17
5	Einleitung und theoretische Grundlagen .....	18
5.1	Grundlagen der Zementhydratation.....	18
5.2	Schädigende Treibreaktionen im Beton .....	25
5.3	Schadensreaktionen im Beton.....	26
5.3.1	Alkalireaktion .....	26
5.3.2	Ettringitbildung .....	29
5.3.3	Karbonatisierung.....	30
6	Untersuchungen an Betonkörpern .....	32
6.1	Material und Methoden .....	33
6.1.1	Probenentnahme.....	33
6.1.2	Auflichtmikroskopische Untersuchungen.....	33
6.1.3	Röntgenuntersuchungen .....	34
6.1.4	Raster-Elektronenmikroskopische Untersuchungen .....	35
6.1.5	Infrarotspektroskopie .....	36
6.2	Ergebnisse.....	36
6.2.1	Untersuchungsergebnisse des Kernes K 358.....	36
6.2.2	Untersuchungsergebnisse des Kernes K 7 .....	42
6.2.3	Untersuchungsergebnisse des Betonprismas K 1 .....	43
6.2.4	Vergleichskern K 152.....	46

---

6.3	Diskussion der Ergebnisse.....	47
6.3.1	Kern 358 .....	48
6.3.2	Kern K 7 .....	49
6.3.3	Betonprisma K 1 .....	50
6.3.4	Vergleichskern K 152.....	51
6.3.5	Modell einer Betonschädigung durch Karbonat .....	52
6.4	Folgerungen und Ausblick.....	53
7	Zementmörtel ausgekleidete Trinkwasserrohre.....	53
7.1	Einleitung und Aufgabenstellung .....	53
7.2	Fertigung zementausgekleideter Trinkwasserrohre .....	54
7.3	Lösungsansätze zur Vermeidung einer pH-Werterhöhung durch die Mörtel auskleidung.....	55
7.3.1	Einleitung und Zielsetzung .....	56
7.3.2	Kristallographische Daten von Trikalziumsilikat.....	56
7.3.3	Versuchsdurchführung.....	57
7.3.4	Herstellung von Trikalziumsilikat .....	58
7.3.5	Herstellung von Dikalziumsilikat.....	59
7.4	Methoden zur Untersuchungen der Syntheseprodukte.....	59
7.4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	59
7.4.2	Infrarotspektroskopie .....	59
7.4.3	Versuche zur zeitabhängigen Hydratation.....	60
7.5	Oberflächenbehandlung der Zementmörtel auskleidung.....	61
7.5.1	Probenentnahme und -aufbereitung.....	61
7.5.2	Hydrothermale Aufwuchsversuche .....	61
7.5.2.1	Bergmann-Tölg Autoklaven.....	62
7.5.2.2	Verwendete Chemikalien.....	62
7.5.2.3	Standard A .....	63
7.5.2.4	Standard B .....	63



---

7.5.2.5	Aufwachsung mit Sodalith.....	63
7.5.2.6	Aufwachsungen mit Cancrinit.....	63
7.5.3	Hydrothermale Experimente zur Optimierung der Versuchsbedingungen.....	64
7.5.3.1	Temperatur-Zeit-Optimierung der Cancrinit synthese.....	64
7.5.3.2	Optimierung der Templatsalzkonzentration zur Cancrinit synthese .....	64
7.5.3.3	Cancrinit synthese mit reduzierter Stoffmenge .....	64
7.5.3.4	Cancrinit synthese mit reaktiveren Edukten .....	65
7.5.4	Inertisierung der Oberfläche mit natürlichen und synthetischen Ionentauschern .....	65
7.5.4.1	Überschichtung mit Pulvern.....	65
7.5.4.2	Einsatz der Ionentauscher als Suspensionslösung.....	66
7.5.5	Auftragen von Pasten und Fällungsreaktionen aus übersättigten Lösungen.....	66
7.5.5.1	Verwendete Chemikalien.....	67
7.5.5.2	Paste 1.....	67
7.5.5.3	Paste 2.....	67
7.5.5.4	Paste 3a.....	68
7.5.5.5	Paste 3b.....	68
7.5.5.6	Paste 4.....	68
7.5.5.7	Lösung 1 .....	69
7.5.5.8	Lösung 2 .....	69
7.5.5.9	Lösung 3 .....	69
7.5.5.10	Lösung 4 .....	69
7.5.6	Additive Zusätze zum Hochofenzement.....	69
7.5.6.1	Zusatz von Mikrosilika.....	70
7.5.6.2	Zusatz von Smectit .....	70

---

7.5.6.3	Zusatz von Tonerdeschmelzzement .....	71
7.5.6.4	Zusatz von Green Rust .....	71
7.5.6.5	Kombinierter Zusatz von Tonerdeschmelzzement und Green Rust	72
7.5.7	Auftragen von Schutzschichten.....	72
7.5.7.1	Zementschicht mit additiven Zusätzen entsprechend der Vorgabe..	72
7.5.8	Schutzschichten mit Variationen der Vorgaben.....	74
7.5.8.1	Schutzschichten aus Tonerdeschmelzzement mit Sulfatzugabe, sowie Mikrosilika und anionentauschendem Green Rust.....	76
7.5.8.2	Schutzschicht aus Trikalziumaluminat .....	77
7.5.8.3	Herstellung von Trikalziumaluminat .....	77
7.6	Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen.....	78
7.6.1	Zeitabhängiges Hydratationsverhalten von Kalziumsilikat .....	78
7.6.2	Hydrothermal gebildete Schichten auf der Zementmörteloberfläche.....	85
7.6.2.1	Standard A .....	85
7.6.2.2	Standard B .....	87
7.6.2.3	Aufwachsversuch mit Sodalith.....	88
7.6.2.4	Aufwachsversuch mit Cancrinit .....	89
7.6.2.5	Kurzzusammenfassung und Folgerungen dieser Versuchsreihe.....	91
7.6.3	Einsatz von Ionentauschern .....	91
7.6.4	Ergebnisse der Versuche mit Pasten und übersättigten Lösungen .....	102
7.6.4.1	Zusammenfassung der Ergebnisse mit Pastenaufstrichen und übersättigten Lösungen .....	110
7.6.5	Einfluss additiver Zusätze auf die Rohrauskleidung .....	111

---

7.6.6	Untersuchungsergebnisse der aufgetragenen Schutzschichten mit Sulfatzusatz.....	114
7.6.7	Kurzzusammenfassung der Experimente mit Zusatz von Sulfat, Mikrosilika und Green Rust .....	129
7.6.8	Sintern von Trikalziumaluminat.....	129
7.6.9	Trikalziumaluminat auf Zement.....	130
7.7	Diskussion der Ergebnisse.....	132
7.7.1	Portlanditbildung bei der Kalziumsilikathydratation.....	132
7.7.2	Hydrothermal gebildete Aufwachsungen .....	136
7.7.3	Zementadditive und Oberflächenbehandlungen.....	137
7.7.4	Aufbringung von Oberflächenschutzschichten .....	138
7.8	Folgerungen und Ausblick.....	138
8	Literaturverzeichnis .....	140
9	Lebenslauf .....	158
10	Danksagung.....	159

#### 4.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einteilung der hydraulischen Bindemittel und Zemente im System $\text{CaO (MgO)-Al}_2\text{O}_3 (\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ [44., 60., 67., 81.].....	18
Abbildung 2: REM-Aufnahme der Aragonitschicht als Porenauskleidung im Kern K 358.....	37
Abbildung 3: EDX-Analyse der Aragonitschicht des Kerns K 358 .....	38
Abbildung 4: EDX-Aufnahme des Übergangsbereiches der Aragonitschicht zum Zement aus Kern K 358 .....	39
Abbildung 5: Infrarotspektrum im MIR-Bereich der farblosen Porenauskleidung aus Kern K 358.....	40
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Freisetzung von Silika durch Karbonatisierung von Zementstein .....	52

---

Abbildung 7: Spektren im mittleren Infrarot von $C_3S$ und $C_2S$ nach 169 Stunden in Wasser.....	78
Abbildung 8: Diffraktogramm von $C_3S$ bei $1650^\circ C$ für 18 Stunden gesintert .....	79
Abbildung 9: Diffraktogramm-Vergleich von $C_3S$ und Kalzit .....	80
Abbildung 10: Zeitabhängige Portlanditbildung vom $C_3S$ .....	81
Abbildung 11: Zeitliche Portlanditbildung vom $C_3C$ ausgewählter Proben.....	81
Abbildung 12: Spektren von zwei unterschiedliche Proben von $C_3S$ mit annähernd gleicher Verweildauer in Wasser im mittleren Infrarot.....	82
Abbildung 13: Spektren von annähernd gleichdauernd hydratisierten Proben $C_3S$ im Vergleich mit der Ausgangssubstanz im mittleren Infrarot .....	83
Abbildung 14: $C_3S$ 10 Minuten in Wasser.....	84
Abbildung 15: $C_3S$ 72 Stunden in Wasser .....	84
Abbildung 16: $C_3S$ 528 Stunden in Wasser .....	85
Abbildung 17: Unbehandelte Zementoberfläche, Standard A, unter dem REM..	86
Abbildung 18: EDX Analyse der unbehandelten Zementoberfläche des Standards A .....	86
Abbildung 19: REM-Aufnahme der Zementoberfläche nach hydrothermaler Behandlung ohne Zusatz weiterer Edukte, Standard B .....	87
Abbildung 20: EDX-Analyse der Zementoberfläche nach hydrothermaler Behandlung ohne Zusatz weiterer Edukte, Standard B .....	87
Abbildung 21: REM-Aufnahme der Aufwachsungen von Sodalith auf der Zementoberfläche .....	88
Abbildung 22: EDX-Analyse der Zeolithaufwachsungen auf der Zementoberfläche .....	89
Abbildung 23: REM-Aufnahme der Analcimschicht auf der Zementoberfläche .	90
Abbildung 24: EDX-Analyse der Analcimschicht auf Zement .....	90
Abbildung 25: REM-Aufnahme der Überdeckung mit Zeolith Linde A .....	92
Abbildung 26: EDX-Analyse der Überdeckung mit Zeolith Linde A .....	92

---

Abbildung 27: MIR-Spektrum von Zeolith Linde A auf Zement .....	93
Abbildung: 28 MIR-Spektrum von Zeolith Linde A auf vorgehärtetem Zement.	93
Abbildung 29: MIR-Spektrum der Ausgangssubstanz Zeolith Linde A.....	94
Abbildung 30: EDX-Analyse der Zementoberflächenbedeckung mit Zeolith Linde A .....	95
Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramm der Ausgangssubstanz Zeolith Linde A.....	96
Abbildung 32: Röntgenpulverdiffraktogramm des Zeolith Linde A auf der Zementoberfläche .....	96
Abbildung 33: REM-Aufnahme der Zementoberfläche nach der Behandlung mit Green Rust.....	99
Abbildung 34: MIR-Spektrum einer mit Wasser gespülten Zementoberfläche von CemIII/A .....	100
Abbildung 35: MIR-Spektrum der tiefen Zementlagen von CemIII/A nach Spülen der Oberfläche mit Wasser.....	101
Abbildung 36: MIR-Spektrum von Kalzit.....	101
Abbildung 37: EDX-Analyse der Paste 3a, 72h bei 80°C, ohne NaOH.....	103
Abbildung 38: EDX-Analyse der Paste 3b, 72h bei 80°C, mit NaOH.....	103
Abbildung 39: EDX-Analyse der Paste 2 nach 72 Stunden bei 80°C.....	104
Abbildung 40: REM-Aufnahme eines möglichen Ferritkorns der mit Paste 2 behandelten Oberfläche.....	104
Abbildung 41: EDX-Analyse des vermutlichen Ferritkorns im Zement der mit Paste 2 behandelten Oberfläche.....	105
Abbildung 42:REM-Aufnahme eines möglichen Kaolinrestes der mit Paste 4 48 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche .....	105
Abbildung 43:EDX-Analyse des möglichen Kaolinrestes der mit Paste 4 48 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche .....	106

---

Abbildung 44: EDX-Analyse der freien Oberfläche der mit Paste 4 48 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche.....	106
Abbildung 45: EDX-Analyse der Zementoberfläche nach Behandlung mit der Lösung 2 nach 72 Stunden bei 80°C.....	107
Abbildung 46: EDX-Analyse der mit der Lösung 2 für 24 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche.....	108
Abbildung 47: EDX-Analyse der mit der Lösung 2 für 48 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche.....	108
Abbildung 48: EDX-Analyse der Aufwachsungen aus der Lösung 4 nach über 120 Stunden bei 80°C .....	109
Abbildung 49: REM-Aufnahme der Aufwachsungen aus Lösung 2 nach über 120 Stunden bei 80°C .....	110
Abbildung 50: REM-Aufnahme der Oberfläche des Zementes bei Zusatz von Mikrosilika .....	112
Abbildung 51: EDX-Analyse der Zementoberfläche bei Zusatz von Mikrosilika .....	112
Abbildung 52: REM-Aufnahme des Zementes bei Zusatz von Green Rust .....	113
Abbildung 53: Vergrößerte REM-Aufnahme der Abbildung 52: C-S-H-Phasen des Zementes mit Zusatz von Green Rust.....	114
Abbildung 54: Diffraktogramm der Mischung G 10 mit 10 % Gipsgehalt und Thaumasit- (T) Ettringitbildung (E), sowie der C-S-H-Phase Oyelit (O) $C_xSH_z$ nach PDF 6-20 und Gips (G).....	116
Abbildung 55: Diffraktogramm der Mischung G 20 mit 20 % Gipsgehalt und Thaumasit- (T)-Ettringitbildung (E), sowie der C-S-H-Phase Oyelit (O) $C_xSH_z$ nach PDF 6-20 und Gips (G).....	117
Abbildung 56: Diffraktogramm der Mischung GM 1010 mit 10 % Gips- und 10 % Mikrosilikazusatz. O steht für Oyelit.....	118

---

Abbildung 57: Diffraktogramm der Mischung GM 2010, die neben oyelitmarkierten Peaks noch $2C_3S_2H_3$ -Peaks nach PDF 3-548 zeigt .....	119
Abbildung 58: Diffraktogramm der Referenzprobe des reinen Zementleimes CemIII/A mit einem w/z von 0,57 .....	120
Abbildung 59: Diffraktogramm der Mischung T 50, mit einem Tonerdeschmelzzementgehalt von 50 Gew. % .....	121
Abbildung 60: Diffraktogramm der Mischung R 50 mit einem Zusatz von 6 Gew. % Green Rust .....	122
Abbildung 61: MIR-Spektrum des reinen Zementleimes .....	123
Abbildung 62: Einfluss des Gipsgehaltes im MIR .....	123
Abbildung 63: MIR-Spektrum der Proben mit Gips- und Mikrosilikazusatz ....	124
Abbildung 64: Einfluss von Mikrosilika bei 20 %igen Sulfatzusatz im MIR ....	125
Abbildung 65: Einfluss von Mikrosilika bei einem Sulfatgehalt von 10 Gew. % im MIR .....	126
Abbildung 66: MIR-Spektrum der Probe T 50 aus TSZ mit CemIII/A ohne additive Zusätze.....	127
Abbildung 67: MIR-Spektrum einer Mischung aus Tonerdeschmelzzement mit CemIII/A mit Zusatz von Green Rust.....	128
Abbildung 68: REM-Aufnahme der C-S-H-Phasen im Zement bei Zusatz von Green Rust.....	128
Abbildung 69: Diffraktogramm von Trikalziumaluminat.....	130
Abbildung 70: REM-Aufnahme von Aluminat auf Zement .....	130
Abbildung 71: EDX-Analyse der Aluminatschicht auf dem Zement .....	131
Abbildung 72: Mittleres Infrarotspektrum der Schicht aus Trikalzium- aluminat auf Zement.....	132
Abbildung 73: Darstellung der Einflussfaktoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit von $C_3S$ .....	135

---

## 4.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Hauptphasen eines Portlandzementklinkers [44., 60., 67., 81.] .....	20
Tabelle 2: Einteilung der handelsüblichen Zemente nach DIN 1164 mit ihren Bestandteilen [22.] .....	23
Tabelle 3: Übersicht der untersuchten Betonproben .....	32
Tabelle 4: Röntgenographische Untersuchungsergebnisse des Kerns K358 .....	41
Tabelle 5: Röntgenographische Untersuchungsergebnisse des Kerns K 7 .....	43
Tabelle 6: Röntgenographische Untersuchungsergebnisse des Betonprismas K 1 .....	45
Tabelle 7: Röntgenographische Untersuchungsergebnisse des Kernes K 152 ....	46
Tabelle 8: Kristallographische Daten von $C_3S$ aus Literatur und Ergebnis aus eigenen Untersuchungen [35., 51., 82., 83., 87.] .....	57
Tabelle 9: Übersicht über die Proben der zeitabhängigen Hydratation mit $C_2S$ .....	60
Tabelle 10: Übersicht über die Proben der zeitabhängigen Hydratation mit $C_3S$ .....	60
Tabelle 11: Zusammensetzung der Mischungen .....	73
Tabelle 12: Einwaagen der durchgeführten Versuche der ersten Reihe entsprechend den Vorgaben in g .....	73
Tabelle 13: Zusammensetzungen der durchgeführten Versuche der ersten Reihe entsprechend den Vorgaben in Gew. % .....	74
Tabelle 14: Zusammensetzungen der Schutzschichten in der zweiten Versuchsreihe .....	75
Tabelle 15: Zusammensetzungen der Schutzschichten der dritten Versuchsreihe .....	76
Tabelle 16: Berechnung der Gitterkonstante aus dem Diffraktogramm der Abbildung 30: Ausgangssubstanz Zeolith Linde A .....	97



---

Tabelle 17: Berechnung der Gitterkonstante aus dem Diffraktogramm der Abbildung 31: Zeolith Linde A auf der Zementoberfläche .....	98
Tabelle 18: Ergebnisse der optischen Beurteilung bezogen auf Referenz Z 100, dem Standardzement CemIII/A.....	115
Tabelle 19: Einflussfaktoren bei den Hydratationsexperimenten von C <sub>3</sub> S .....	134

### 4.3 Abkürzungsverzeichnis

#### 4.3.1 Zementchemische Notation:

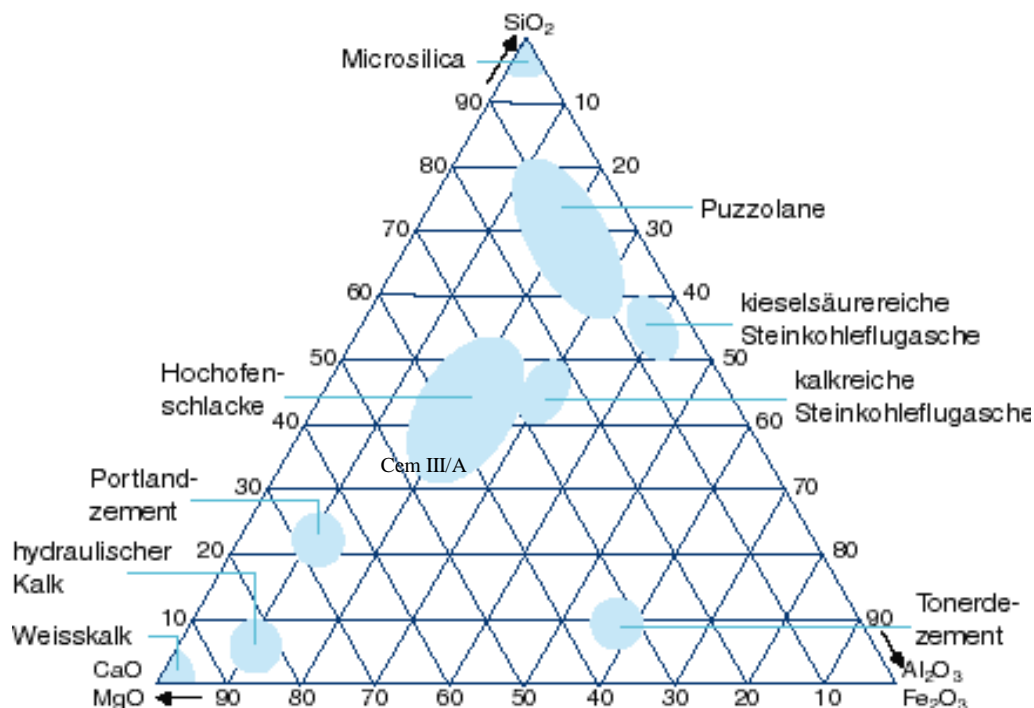
C = CaO	H = H <sub>2</sub> O	S = SiO <sub>2</sub>	M = MgO
A = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Š = SO <sub>4</sub>	f = FeO
N = Na <sub>2</sub> O	T = TiO <sub>2</sub>	K = K <sub>2</sub> O	c = CO

## 5 Einleitung und theoretische Grundlagen

Inhalt der vorliegenden Arbeit sind Veränderungen von gebräuchlichem, handelsüblichem Zement aufgrund von Schadensreaktionen, beziehungsweise Nutzung von Zementverbundreaktionen bezüglich eines Elutionsschutzes der Oberfläche zur Vermeidung einer pH-Werterhöhung bei Wasserkontakt. Für ein tieferes Verständnis von Reaktionen in Zement soll die Betrachtung einer Hauptphase des Klinkers sorgen. Das zeitabhängige Hydratationsverhalten und kristallographische Daten von Trikalziumsilikat werden dabei berücksichtigt.

### 5.1 Grundlagen der Zementhydratation

Zement ist im Wesentlichen durch ein Dreistoffsystem der Komponenten CaO (C), SiO<sub>2</sub> (S) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) charakterisiert. Die Anteile dieser Komponenten sind auch als Einordnungskriterium der gebräuchlichen hydraulischen Bindemittel und Zemente anzusehen, wie Abbildung 1 zeigt.



**Abbildung 1: Einteilung der hydraulischen Bindemittel und Zemente im System CaO (MgO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-SiO<sub>2</sub> [44., 60., 67., 81.]**

---

Die Hauptbestandteile bilden dabei vornehmlich die Phasen Alit ( $C_3S$ ), Belit ( $C_2S$ ) und Aluminat ( $C_3A$ ) aus. Als untergeordnete Nebenbestandteile treten Ferrite ( $C_4AF$ ) und Sulfat ( $\check{S}$ ) auf. Zur Charakterisierung der Zementeigenschaften ist der quantitative Anteil dieser Hauptphasen, die mehr als 99 Gew. -% des Gesamtphasenbestandes ausmachen, wesentlich. Zu berücksichtigen dabei ist, dass der Alitgehalt nicht nur durch das Kalzium- zu Siliziumverhältnis ( $C/S$ ) der Rohmischung gegeben ist, sondern auch über die Brenntemperatur mitbestimmt wird. Maßgeblich ist ein schnelles Abkühlen des gebrannten Klinkers von etwa  $1600^\circ\text{C}$ , da unterhalb von  $1250^\circ\text{C}$  eine Zersetzung von Alit ( $C_3S$ ) in Belit ( $C_2S$ ) und Freikalk ( $\text{CaO}$ ) stattfindet. Aus diesem Grund ist eine längere Verweildauer des Klinkers in diesem Temperaturbereich aufgrund der Zersetzung von Alit nicht angeraten. Festigkeit, Primärsteifigkeit und Verdichtung des Baustoffes werden von diesen drei Phasen, wie die folgende Tabelle 1 zeigt, mitbestimmt. Die Tabelle 1 zeigt ferner in einer Übersicht die charakteristischen Eigenschaften der Hauptphasen eines Portlandzementklinkers [44., 60., 67., 81.].

**Tabelle 1: Hauptphasen eines Portlandzementklinkers [44., 60., 67., 81.]**

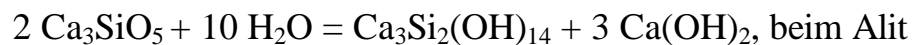
<u>Kalziumsilikate</u>		
Phase	Alit	Belit
Zusammensetzung	3 CaO * SiO <sub>2</sub>	2 CaO * SiO <sub>2</sub>
Zementnotation	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S
Fremdionen	Mg,Al,Fe	Alkalien,Al,Fe Fluoride
Zahl der Modifikationen	6	5
Modifikationen im Klinker	Monoklin Trigonal	Monoklin
Farbe der reinen Phase	weiß	weiß
Maximalgehalt [Gew.%]	65	35
Durchschnittsgehalt [Gew.%]	45	27
Minimalgehalt [Gew.%]	38	15
<u>Kalziumaluminat und-ferrite</u>		
Phase	Aluminat	Ferrit
Zusammensetzung	3 CaO * Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 CaO * (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Zementnotation	C <sub>3</sub> A	C <sub>2</sub> (A,F)
Fremdionen	Alkalien, Fe,Mg	Si,Mg
Zahl der Modifikationen	3	1
Modifikationen im Klinker	kubisch orthorhombisch tetragonal	orthorhombisch
Farbe der reinen Phase	weiß	dunkelbraun oder dunkelgraugrün
Maximalgehalt [Gew.%]	15	15
Durchschnittsgehalt [Gew.%]	11	8
Minimalgehalt [Gew.%]	7	4

Die Hydratation dieser Hauptbestandteile lässt sich dabei wie folgt beschreiben. Alit, C<sub>3</sub>S, reagiert mit Wasser unter Bildung von Portlandit, Ca(OH)<sub>2</sub> (CH), zu einem C-S-H-Gel, mit variablem C/S-Verhältnis im Reaktionsverlauf. Anfangs verläuft diese Reaktion sehr schnell, um im weiteren Reaktionsverlauf deutlich langsamer zu werden. Alit bestimmt im Zement sowohl die primäre, als auch Endfestigkeit bedeutend mit und zeichnet sich durch eine recht hohe Hydratationswärmebildung aus. Alit ist die Hauptkomponente für die Festigkeitseigenschaft eines Portlandzementes. Die Hydratation von Belit verläuft

---

ähnlich wie die des Alit, zeichnet sich im Gegensatz jedoch durch eine langsame Hydratation aus und bestimmt vor allem die Endfestigkeit des Zementes mit. Die Hydratationsenthalpie des Belit ist schwächer als die des Alites. In der Theorie herrscht nach wie vor Unstimmigkeit über den exakten Reaktionsverlauf. Als verallgemeinerndes Konzept kann man initial eine Wasseranlagerung an das Kalziumsilikat ansehen, wobei es im weiteren Reaktionsverlauf zu einer Auflösung mit oberflächlicher Hydratbildung kommt. Hierbei entstehen silikatreiche Reaktionsfronten mit Doppelschichtstruktur von Kalziumsilikathydrat (C-S-H) mit nicht exakt definierter Stöchiometrie. Im weiteren Reaktionsverlauf formieren sich diese C-S-H-Phasen. Erst im fortgeschrittenem Reaktionsverlauf bilden sich unter Beteiligung von spät gebildetem Portlandit thermodynamisch stabilere C-S-H-Phasen. Die C-S-H-Phasen werden in plättchenförmige Modifikationen C-S-H I und nadelige Ausprägungen vom Typ C-S-H II unterschieden [109.]. Dabei weisen beide Phasen neben dem morphologischen Unterschied auch ein differenziertes C/S-Verhältnis auf. Strukturell sind Beziehungen zum Tobermorit, mit CaO-Schichten die zwischen den silikatischen Tetraedern liegen, zu finden. Da die CaO-Schichten verdreht sind, ist ein naher Bezug zum Jennit gegeben [65., 109.]. Röntgenographisch wird C-S-H (I) von C-S-H (II) durch den unterschiedlichen Netzebenenabstand  $d_{001}$  differenziert. Während der Schichtabstand beim C-S-H (I) etwa 9,8 Å entspricht, wird  $d_{001}$  beim C-S-H(II) mit ungefähr 12,5 Å bestimmt. Aufgrund des hohen, initialen Kalzium- zu Siliziumverhältnis, findet eine Bildung von Tobermorit nicht statt. Der kritische Schritt bei der C-S-H-Bildung ist im Übergang des primären C-S-H zur stabileren Typ I-Phase zu sehen. Da diese Reaktion auf die Bildung von  $\text{Ca(OH)}_2$  angewiesen ist, muss dieser Reaktionsschritt mit der Portlanditkeimbildung gekoppelt sein. Diese Schlussfolgerung wird durch die beobachtete Tatsache belegt, dass bei der C-S-H-Bildung anfangs eine hohe Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen festgestellt wird, bevor sich  $\text{Ca(OH)}_2$  im stärkeren Ausmaß bildet. Erst das Vorhandensein größerer Mengen

Portlandit führt zur Umbildung des primären C-S-H in stabilere Formen. Hier werden in neueren Untersuchungen unterschiedliche Dichten des C-S-H festgestellt. Das weniger dichte LD C-S-H wird beim Voranschreiten der Hydratation in höherdichtes HD C-S-H umgewandelt [65., 103.]. Ein stabiles Endprodukt von C-S-H ist bislang noch nicht eindeutig formuliert, allerdings wird für diese Phase allgemein ein C/S-Verhältnis um 1,5 angenommen [109.]. Zahlreiche Langzeituntersuchungen stützen diese Annahme [77., 78., 90.]. Damit könnte man vereinfacht folgende Reaktionsgleichung bei der Hydratation von C<sub>3</sub>S und auch C<sub>2</sub>S formulieren:



und entsprechend bei der Belithydratation:



Vergleicht man beide Reaktionen in der stöchiometrischen Bilanz, so stellt man fest, dass für die Hydratation von einem Mol C<sub>3</sub>S fünf Mol Wasser benötigt werden, während der Wasserbedarf für C<sub>2</sub>S bei vier Mol liegt. Ebenfalls die Menge an gebildetem Kalziumhydroxid ist mit 1,5 Mol bei Alit, gegenüber 0,5 Mol beim Belit, deutlich höher. Damit ist verständlich, weshalb der Anteil an C<sub>3</sub>S aufgrund der höheren Portlanditbildung für die Festigkeit eines Zementes infolge einer stärkeren Bildung von C-S-H (I und II) bedeutsam ist. Eine reaktionschemische Betrachtung macht deutlich, dass die Bildung von Portlandit beendet ist, wenn eine stabile Endform von C-S-H erreicht ist. Bei der Einteilung der gebräuchlichsten Zemente in Festigkeitsklassen ist der Klinkeranteil an Alit deshalb als wesentlich anzusehen. Eine Einteilung der handelsüblichen Zemente erfolgt über die Norm DIN 1164, die in der folgenden Tabelle 2 dargestellt ist [22.].

**Tabelle 2: Einteilung der handelsüblichen Zemente nach DIN 1164 mit ihren Bestandteilen [22.]**

Benennung	Kurzzeichen	Hauptbestandteile in Gew.%						Nebenbest.*
		K	S	F	V	T	L	
Portlandzement	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	0-5
Portlandhüttenzement	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	0-5
Portlandhüttenzement	CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	0-5
Portlandpuzzolanzement	CEM II/A-P	80-94	-	6-20	-	-	-	0-5
Portlandpuzzolanzement	CEM II/B-P	65-79	-	21-35	-	-	-	0-5
Portlandflugaschezement	CEM II/A-V	80-94	-	-	6-20	-	-	0-5
Portlandölschieferzement	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	6-20	-	0-5
Portlandölschieferzement	CEM II/B-T	65-79	-	-	-	21-35	-	0-5
Portlandkalksteinzement	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	6-20	0-5
Portlandflugaschehüttenzement	CEM II/B-SV	65-79	10-20	-	-	-	-	0-5
Hochofenzement	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	0-5
Hochofenzement	CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	0-5

**Abkürzungen:**

**K = Portlanzementklinker**

**S = Hüttensand**

**F = Natürliches Puzzolan**

**V = Kieselsäurereiche Flugasche**

**T = Gebrannter Ölschiefer**

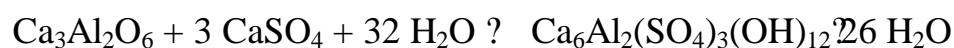
**L = Kalkstein**

\* Nebenbestandteile können Füller sein, oder ein oder mehrere Hauptbestandteile, soweit sie nicht Hauptbestandteile des Zements sind.

Die angegebenen Werte in der Tabelle beziehen sich auf die Haupt- und Nebenbestandteile des Zements ohne Kalziumsulfat und Zementzusatzmittel

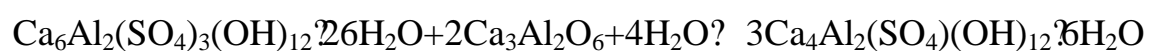
Bei der Betrachtung der Tabelle 2 wird deutlich, dass der Anteil an Portlandzementklinker im Wesentlichen die Güte bestimmt. Der in dieser Arbeit zumeist verwandte Hochofenzement CemIII/A, früher als HOZ bezeichnet, weist einen Portlandzementklinkeranteil von 35-64 Gew. % auf. Daneben ist als weiterer Hauptbestandteil Hüttensand zu nennen, der sich durch seinen erhöhten Aluminiumgehalt auswirkt.

Als weiterer Hauptbestandteil des Zementes ist Aluminat, Trikalziumaluminat ( $C_3A$ ) zu nennen. Aluminate zeichnen sich durch eine schnelle Hydratation mit hoher Wärmefreisetzung aus. Bei Anwesenheit von Sulfat reagieren Aluminate mit Wasser zu Ettringit, wobei eine Volumenausdehnung von 230% beobachtet wird [96.]. Diese Reaktion ist für die Primärverdichtung und -steifigkeit des Betons von Bedeutung. Dabei kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



( Ettringitbildung )

In aluminatreichen Zementen ohne überschüssiges Sulfat, kommt es zu einer Rückreaktion des gebildeten Ettringites zu Monosulfat, entsprechend:



( Monosulfat ).

Diese Monosulfatbildung schafft also infolge des Ettringitabbaus den nötigen Platz für die Ausdehnung der C-S-H-Phasen. Im noch nicht verfestigten Beton, sorgen diese Reaktionen somit für die Gefügeausprägung im weiteren Verfestigungsprozess. Während die primäre Ettringitbildung durchaus erwünscht ist, führt eine nachträgliche Ettringitisierung im verfestigten Beton zur Schadensbildung infolge der Volumenausdehnung. Die im Zementgehalt etwas untergeordneten Ferrite, zeigen eine langsame bis mittlere Hydratationsgeschwindigkeit. Sie zeigen nahezu keinen Einfluss auf die Festigkeit von Zement und auch die Wärmefreisetzung bei der Hydratation ist gering. Die Farbe eines Zementes wird jedoch im Wesentlichen vom Ferritgehalt bestimmt [60., 78., 81.].



## 5.2 Schädigende Treibreaktionen im Beton

Schon seit vielen Jahren wird versucht den Reaktionsablauf, der als „Alkalitreiben in Betonbauwerken“ bezeichnet wird, genau zu charakterisieren. Grundlagenuntersuchungen zur Alkalisilikatreaktion sollen dabei Möglichkeiten zur Vermeidung dieser Schadensreaktion aufzeigen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass ein Alkalitreiben nicht die einzige Schadensreaktion im Beton ist. Die vorliegende Arbeit befasst sich dabei nicht ausschließlich mit dieser Reaktion allein, sondern behandelt sie als einen möglichen Aspekt der Betonschädigung, neben weiteren schädigenden Mechanismen. Aufgrund der vielfältigen Zusammenhänge, die zu einer nachhaltigen Bauwerksschädigung führen, muss man im Einzelfall beurteilen, welche Form des Schädigungsmechanismus überwiegt. Eine einfache Handhabung, beziehungsweise eine einfache Problemlösung, scheint aufgrund vorliegender Untersuchungen dabei nicht möglich zu sein. Die vielfältigen Reaktionen im Baustoff Zement kann man derzeit nur im Einzelnen betrachten. Verstärkte Untersuchungen zu einem Schadensmechanismus führen aber zwangsläufig zu einer stärkeren Sensibilisierung bezüglich dessen Auswirkungen und lassen weitere Mechanismen oft unberücksichtigt. Dabei besteht die Gefahr, Schädigungen lediglich in eine Richtung zu deuten. Treibreaktionen durch Sulfat sind dabei sicherlich am leichtesten und eindeutigsten nachzuweisen. Der Nachweis von Alkalisilikaten gestaltet sich hingegen schwierig. Aufgrund der mangelhaften Kristallinität dieser Phase, können Röntgenmethoden nur unzureichende Ergebnisse liefern. Eine einfache Bestimmung der qualitativen Elementverteilung durch Emissionsspektren kann ebenfalls keine aussagefähigen Ergebnisse liefern. Selbst eine Behandlung von Dünnschliffen mit Uranylacetat, welches mit Schwarzlicht die silikatischen Gele zur Fluoreszenz anregt, kann nicht als eindeutiger Nachweis für schädigendes Alkali dienen, da auch Karbonate Fluoreszenz bei Anregung mit kurz- und langwelligem UV-Licht zeigen [2.]. Schadensbildungen müssen also umfassend und differenziert unter Berücksichti-

---

gung möglichst vieler Ursachen beurteilt werden, wobei die Einhaltung von korrekten, baulichen Maßnahmen ebenfalls eine Rolle spielt.

### **5.3 Schadensreaktionen im Beton**

Größte Schadensausprägung an Betonbauwerken wird den Treiberscheinungen „Ettringitisierung“ und „Alkalisilikatbildung“ zugeschrieben. Als weitere, sehr häufige Schadensursache ist die Karbonatisierung zu nennen, deren Auswirkungen in dieser Arbeit detaillierter betrachtet werden, da hier Koppelungen mit weiteren Reaktionen wahrscheinlich sind. Im Folgenden wird daher auf diese drei wesentlichen Mechanismen der Schadensbildung näher Bezug genommen.

#### **5.3.1 Alkalireaktion**

Unter definierten Laborbedingungen, beispielsweise in Nebelkammern, kann eine Längenänderung von Betonprismen innerhalb recht kurzer Zeiträume, bezogen auf natürliche Gegebenheiten, gemessen werden. Hierfür wird vor allem ein Alkalitreiben innerhalb des Betons verantwortlich gemacht. Alkalitreiben entsteht, wenn kumuliertes, reaktives Silika mit Alkalien, vor allem Natrium, zu Alkalisilikat reagiert [119.]. Eng verbunden mit dieser Reaktion ist eine deutliche Volumenzunahme der gebildeten Phase aufgrund ihres beträchtlichen Wasseraufnahmevermögens. Voraussetzung für ein Alkalitreiben ist also das Vorhandensein von reaktivem Silika und Alkali. Alkalien werden sowohl vom Zement, als auch von den Zuschlägen bereitgestellt. Als Quelle für reaktives Silika wird vor allem die Art der Zuschläge verantwortlich gemacht [7., 8., 9., 18., 31., 48., 52., 80.]. In Frage kommen hierbei vor allem Grauwacken neben Flint und Opal, die in mehr oder weniger großen Anteilen in Abhängigkeit vom verwendeten Zuschlag vorkommen. Auch so genannte gestresste Quarzkörner, infolge tektonischer Beanspruchungen entstanden, wurden eingehender untersucht [95., 98.]. Das Ergebnis dieser zahlreichen Untersuchungen war Anlass für die Herausgabe einer Alkalirichtlinie für Betonzuschläge [19., 20.]. Eine differenzierte Betrachtung und

---

Bewertung scheint daher angebracht. Nach bisherigem Kenntnisstand ist die genaue Struktur dieser Alkalisilikate noch nicht eindeutig geklärt. Zahlreiche Untersuchungen in dieser Richtung bevorzugen eine Gelphase mit einem stöchiometrischen Alkali-Silikatverhältnis von zwei [69., 100., 109., 121.]. Das Quellverhalten und Wasseraufnahmevermögen dieser Gele ist für die deutlich messbare Volumenzunahme verantwortlich [9., 30., 60., 121.]. Demzufolge ist neben einer Alkalisilikatbildung auch ein nachträgliches Eindringen von Feuchtigkeit für die Treibreaktion notwendig. Eine Gelmigration durch eindringendes Wasser in vorhandene Risse und Porenräume des Betons wird als Ausgangsreaktion betrachtet. Auch Risse in Zuschlagskörnern kommen als Migrationsräume und Schadensauslöser in Betracht. Ein weiteres Quellen dieser Alkalisilikate sorgt dann für die Treiberscheinungen mit Rissbildung und deutlich messbarer Längenänderung der untersuchten Betonprismen. Betrachtet man demzufolge die Alkalireaktion und ihre Folgeerscheinungen, so stellt man bei einer systematischen Auswertung der Ergebnisse fest, dass folgende Bedingungen diese Erscheinungen begünstigen, beziehungsweise überhaupt erst ermöglichen. Voraussetzung ist vor allem ein Überschreiten des als kritisch eingestuften Gesamtalkaligehaltes. Daneben müssen reaktive Silikate aus dem Zuschlag vorliegen. Mangelnde Betondichte, sowie nachträgliches Eindringen von Feuchtigkeit wurden als reaktionsbegünstigend nachgewiesen [15., 29., 30., 42.]. In Nebelkammertests wurden Alkalireaktionen bei unterschiedlichen Zuschlägen, Variation des Gesamtalkaligehaltes und des Zementgehaltes systematisch bewertet. Diese Bewertungen führten zu Richtlinien, die eine Bauwerksschädigung durch Alkalireaktionen weitestgehend einschränken sollen. Als Ergebnis dieser Testreihen kann die Abhängigkeit der Schadensreaktion vom Gesamtalkaligehalt deutlich abgeleitet werden [3., 42., 69., 100., 106.]. Auch zeigten einige ausgewählte Zuschläge stärkere Schadensbildungen durch Treiberscheinungen mit Rissbildung. Hohe Alkaliempfindlichkeit zeigten dabei präkambrische Grauwak-

ken und etwas weniger deutlich, kieselschieferhaltige Zuschläge. Untersuchte weitere Grauwacken, sowie flint- und opalhaltige Zuschläge zeigten eine verzögerte Reaktion [95., 98., 99.]. Festgestellt wurde in diesen Versuchsreihen jedoch auch eine Abhängigkeit der Längendehnung vom Zementgehalt [7., 8., 18., 19., 29., 65., 98., 99.]. Eine eindeutige Bewertung des einen oder anderen Zusammenhanges gestaltet sich äußerst schwierig, so dass auch die letzten Richtlinien nur eine begrenzte Schadensreduzierung zulassen. Allgemeingültige Zusammenhänge lassen sich derzeit noch nicht formulieren, so dass ein praxisbezogener Schnelltest noch nicht entwickelt werden konnte. Allerdings kann der als „Worst-Case“ anzusehende Test nach Oberholster, der NBRI-Test, zeigen ob das Material reaktiv ist, oder nicht [84.]. Das Problem dieses Tests ist jedoch mangelnder Praxisbezug und fehlende Untersuchungen über die Veränderungen im Phasengehalt des Zementes durch die Temperaturwahl und das stark alkalische Milieu aufgrund der Verwendung von 1molarer NaOH-Lösung. Eine Analyse und Diskussion der chemischen Zusammensetzung unter Berücksichtigung aller beteiligten Komponenten am fertigen Beton, lässt jedoch, mit gewisser Einschränkung über den Alkaligehalt eine Tendaussage zur Neigung von Alkalisilikatreaktion zu, wie zahlreiche Untersuchungen aufzeigen [14., 29.]. Der Alkaligehalt wird dabei in Na<sub>2</sub>O-Äquivalenten folgendermaßen bestimmt:

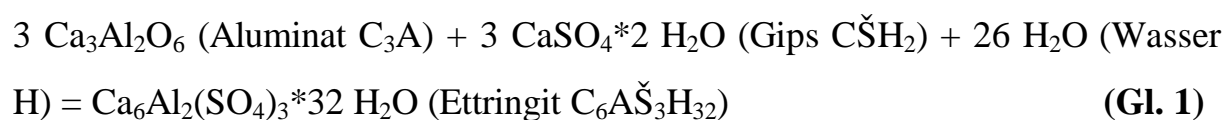
Gehalt Na<sub>2</sub>O + 0,658 \* Gehalt K<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O-Äquivalent [17., 55., 123.].

Anhand dieser Gleichung lässt sich ableiten, dass Natriumoxid einer stärkeren Bedeutung bezüglich einer Alkalisilikatbildung mit möglichen Treiberscheinungen beigemessen wird. Optisch machen sich Alkalisilikatschäden durch ein spinnenartiges Netzwerk von Rissen bemerkbar. Diese Risse verlaufen dabei senkrecht zur Oberfläche. Damit ist dieses Schadenssystem einem durch nachträgliche Ettringitbildung beobachteten Verlauf sehr ähnlich [96.]. Bei der Betrachtung von Schäden in Betonbauwerken, gibt es auch Untersuchungsergebnisse die aussagen, dass die Alkalisilikatreaktion lediglich eine Begleiterscheinung, vermutlich jedoch

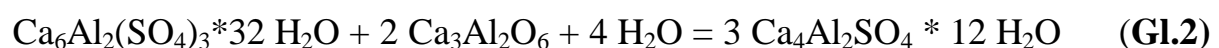
nicht die Ursache für Betonschäden allein ist [9.]. Alles in allem sind zahlreiche Hinweise auf einen komplexen und wahrscheinlich auch differenzierten Schadensmechanismus zu finden, dessen tatsächlicher Ablauf noch nicht detailliert entschlüsselt ist. Eine bloße Rissbildung ist jedenfalls kein Indiz für das Vorliegen einer bestimmten Schadensreaktion.

### 5.3.2 Ettringitbildung

Ettringit kann als neu gebildete Phase in geschädigtem Betonbauwerken nachgewiesen werden. Durch röntgenographische Untersuchungsmethoden ist Ettringit neben C-S-H-Phasen aufgrund markanter Peaklagen identifizierbar. Sicher wird im Betonbau eine primäre Ettringitbildung zur Primärsteifigkeit und Primärverdichtung bewusst durch geeignete Zusätze angestrebt, jedoch eine nachträgliche Bildung im verfestigten Beton ist zu vermeiden. Durch den Einsatz von sulfatbeständigen Zementen und eine provozierte Gesamtreaktion des im Zement enthaltenen Aluminates zu Ettringit durch berechnete Sulfatzugabe, lässt sich diese Schadensreaktion bei sorgfältiger Herstellung des Betons und Handhabung jedoch weitestgehend vermeiden. Die Reaktion von Aluminat zu Ettringit kann reaktionschemisch folgendermaßen formuliert werden [26., 27.]:



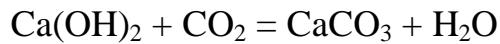
Im weiteren Reaktionsverlauf wird der primär gebildete Ettringit bei Anwesenheit vom noch nicht umgewandelten Aluminat, zu Monosulfat, entsprechend der Gleichung 2, abgebaut.



Voraussetzung für die in (Gl.2) dargestellte Reaktion, ist also ein ausreichender Aluminatanteil und ein weiteres Wasserangebot. Die bei der Betonherstellung angestrebte Ettringitbildung, weist neben der Funktion einer Frühsteifigkeit und Primärverdichtung auch noch eine zusätzlich wasserbindende Eigenschaft bei der Monosulfatbildung aus Ettringit auf [6., 60., 102.].

### 5.3.3 Karbonatisierung

Unter Zutritt von Luft bilden vor allem die Kalziumhydroxide des Zementes mit dem Kohlendioxid der Atmosphäre Kalziumkarbonate aus. Eine einfache Reaktionsgleichung dieses Zusammenhanges ist durch:



gegeben. Da diese Karbonate gänzlich andere Eigenschaften als der Zement aufweisen, kommt es zu Veränderungen der Betoneigenschaften. Im größeren Ausmaß karbonatisierte Betonbestandteile weisen dabei nicht mehr die sicherheitsrelevanten Werkstoffkennwerten auf und die Sicherheit der Konstruktion ist unter Umständen nicht mehr gewährleistet. Besonders die Sprödigkeit der Karbonate kann zur verstärkten Rissneigung des Betons beitragen. In jedem Fall ist eine Karbonatisierung größeren Ausmaßes als Schadensfall einzustufen. Voraussetzung für durchgreifende Karbonatbildung ist unter anderem ein Luftzutritt in schlecht verdichtetem Beton, vornehmlich allerdings eine Zufuhr von karbonatischen Wässern. Den Angriff der Karbonatisierung auf den Zementstein sollen die nachfolgend aufgeführten Untersuchungen belegen. Zahlreiche Abhandlungen über die Auswirkungen einer Karbonatisierung auf den Zementstein weisen auf Auflösungserscheinungen des Zementsteins im Gefüge hin [9., 26., 28.]. Auch die Tatsache, dass eine Kohlendioxidzufuhr eine Absenkung des pH-Wertes von pH 12-13 auf pH 7-8 zur Folge hat ist belegt. Diese Änderung des pH-Wertes hat vor allem maßgebliche Auswirkungen auf Bewehrungen, beziehungsweise korrosionsschutzorientierte Anwendungen. Hier führt dann eine Korrosion des Baustahles mit seiner Volumenausdehnung zu Abplatzungen und Rissen. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre beträgt im Durchschnitt 0,03 %. Beim Kohlendioxid handelt es sich um ein reaktionsträges Gas, dessen Löslichkeit in Wasser jedoch eine stärkere Konzentration als in der Luft zulässt. Daher ist in Betonen vor allem der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Anmachwassers und weiter zutretender Wässer für Karbonatisierungsreaktionen maßgeblich. Die Karbonatisierungstiefe wird unter anderem

durch das Einfärben mit Phenolphthalein mit seinem pH-Umschlagspunkt von pH 9 festgestellt. Hier können jedoch Fehler auftreten, da mit  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  angereicherte Wässer einen pH-Wert von 12-13 aufweisen und damit das Messen der Karbonatisierungstiefe hinsichtlich zu geringer Werte verfälschen können [27.]. Die aufgestellte Beziehung, dass die Karbonatisierung proportional zur Wurzel der Zeit ist [38.], muss neueren Untersuchungen zur Folge, durch weitere Faktoren erweitert werden. [27., 28.] Vor allem kann diese Neutralisierungstiefe nicht nur auf den Einfluss von  $CO_2$  zurückgeführt werden. Auch andere Gase wie  $NO_x$  und  $SO_2$  zeigen hier Effekte [27.], sind jedoch nicht Gegenstand der hier durchgeführten Untersuchungen.

## 6 Untersuchungen an Betonkörpern

**Tabelle 3: Übersicht der untersuchten Betonproben**

Probenbez.	Alter	besondere Merkmale
Kern K 358	30 Jahre	Deutlicher Riss, stark karbonatisiert mit Aragonit- und Silikabildung in Poren und um Zuschläge, Aluminatlagen im Beton und um Moniereisen, Zuschlag aus karbonathaltigen Arkosen, Zementsteinauflösung durch Aragonitbildung mit Gefügeflockung
Kern K 7	2-3 Jahre	Starker Riss, Moniereisen karbonatisiert und korrodiert, Aluminatlagen im Beton, stark karbonatisiert, Kalzitbildung am Moniereisen und um Zuschläge, Zementsteinauflösung durch Kalzitbildung mit Gefügeflockung
Prisma K 1	< 1 Jahr	Starker Riss, Rissfläche mit Kalzit überzogen, starke Karbonatisierung um Zuschläge durch Kalzit, Zementauflösung durch Kalzitbildung mit Gefügeflockung
Kern K 152	60 Jahre	Geringe Karbonatisierung mit sehr dichtes Gefüge, Kalzit, Zementsteinauflösung durch Kalzitbildung ohne Gefügeflockung

Für die Untersuchungen standen Betonbohrkerne und Prismen der Materialprüfanstalt Bernburg zur Verfügung. Diese Betonkörper wurden vor Ort den geschädigten Bauwerken innerhalb der Schadensbereiche entnommen. Es wurden drei Betonbohrkerne und ein Betonprisma untersucht. Drei dieser vier Prüfkörper sollten laut Aussagen der Mitarbeiter der Prüfanstalt und Bauherren, Schädigungen aufgrund einer Alkalireaktion zeigen. Der vierte Prüfkörper wurde einem



---

Bauwerk aus dem Jahr 1938 entnommen das keinen Schaden aufwies und als Vergleich diente. In der Tabelle 3 sind die untersuchten Prüfkörper in einer Übersicht dargestellt.

## **6.1 Material und Methoden**

Zur qualitativen Identifizierung der vorhandenen Phasen in Schadensbereichen wurden röntgenographische, auflichtmikroskopische, elektronenmikroskopische und IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Eine zusammenhängende Bewertung der mit diesen Methoden erhaltenen Ergebnisse führt zu gesicherten Aussagen über die Morphologie, qualitativen Phasenbestand und Kristallstruktur der untersuchten Bestandteile.

### **6.1.1 Probenentnahme**

Um aus den Prüfkörpern geeignete Proben zu entnehmen, mussten sie zuvor an den Schadensstellen vorsichtig aufgebrochen werden. Hierzu dienten ein kleiner Meißel und Hammer als Werkzeug. Die erhaltenen Bruchstücke wurden eingehend unter dem Lichtmikroskop betrachtet und bewertet. Auffällige Veränderungen der Prüfkörper wurden optisch untersucht und gezielt weiteres Material an diesen Stellen entnommen. Zur Probenentnahme diente eine Präpariernadel. Unter dem Lichtmikroskop wurden kleinste Substanzmengen zur weitergehenden Untersuchung entnommen und auf einem Glasobjektträger gesammelt. Kleine Kristalle, beziehungsweise feste Bestandteile, wurden aus dem Prüfkörper herauspräpariert, sofern sie auffällige Merkmale oder Veränderungen zeigten, die von Interesse sein könnten.

### **6.1.2 Auflichtmikroskopische Untersuchungen**

Eine eingehende Betrachtung der Prüfstücke mittels Lupe stand zu Beginn der weitergehenden optischen Beurteilung. Im weiteren Betrachtungsverlauf wurden die Bruchstücke unter dem Auflichtmikroskop mit unterschiedlichen Vergröße-

---

rungen begutachtet. Makroskopische Gefügeveränderungen wurden dabei besonders berücksichtigt. Von hauptsächlichem Interesse waren dabei Bereiche um Zuschlagskörner, beziehungsweise Poren- oder Rissgefüge, also die nicht dichten Betonbereiche, die makroskopische Veränderungen im Gefüge des Zementsteines zeigten. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf mögliche Ausscheidungen, beziehungsweise Neubildungen von Phasen gelegt. Da es sich bei den vorliegenden Untersuchungen nicht um ein zerstörungsfreies Verfahren handelte, sondern um das Aufspüren und Herauspräparieren von auffälligen Veränderungen des Phasenbestandes, wurde auf das Anfertigen von Dünnschliffen zur Gefügebeurteilung verzichtet. Ferner können Untersuchungen mit der Mikrosonde lediglich Aussagen über die Elementverteilung, allerdings keine genaue Phasencharakterisierung zulassen. Daher wurde hier der röntgenographischen Charakterisierung der Vorzug gegeben.

### **6.1.3 Röntgenuntersuchungen**

Für eine qualitative Phasenanalyse von kristallinen, anorganischen Substanzen ist eine Untersuchung mit Röntgenstrahlung die Methode der Wahl. Da es sich im vorliegenden Fall um sehr geringe Probenmengen handelt, scheiden die heute weitestgehend gebräuchlichen Routineuntersuchungsmethoden mit Röntgenstrahlung, wie Guinierverfahren und Röntgenpulverdiffraktometrie, aus. Stattdessen wird das Untersuchungsverfahren mit der Debye-Scherrer Kamera modifiziert. Da die Probenmengen für das Befüllen einer Glaskapillare nicht immer ausreichen, wird im hier angewandten Verfahren die herauspräparierte Substanz auf die Spitze eines sehr dünnen Glasstabes geklebt. Zur Fixierung der Probe wird flüssiger Kanadabalsam eingesetzt, da dieses mit Röntgenstrahlen keine Beugung zeigt. Der Glasstab mit der Probe wird mit der Justiervorrichtung für die Debye-Kamera in der Kameramitte zentriert. Die Belichtungszeit ist dabei abhängig von der Probemenge und betrug bei diesen Untersuchungen zwischen einer und vier Stunden. Gearbeitet wurde mit  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung mit einem Nickelfilter, woraus

---

sich die Wellenlänge der aus  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  gemittelten Cu  $K_\alpha$ -Strahlung mit  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  ergibt. Die Beugungslinien auf den so belichteten Filmen werden exakt vermessen und mittels katalogisierten Datensätzen identifiziert. Beim Vorliegen von kleinsten Kristalliten wurde statt der Debye-Kamera eine Gandolfikamera eingesetzt. Aufgrund ihres Aufbaus liefert die Gandolfikamera von einem Kristall ein der Debye-Scherrer-Methode entsprechendes Beugungsbild des Kristallites, da die Kameragestaltung alle vorliegenden Netzebenen durch zwei zueinander geneigte Drehachsen des Kristalls zur Beugung bringen. Die Belichtungszeit ist dabei von der Kristallgröße abhängig und betrug im Fall der vorliegenden Untersuchungen zwischen zwei und acht Stunden. Durch die Röntgenuntersuchungen ist es möglich, die herauspräparierten kristallinen Phasen eindeutig zu charakterisieren. Um weitere Aussagen über die qualitative Elementverteilung und über die Morphologie zu erhalten, wurden weiterführende Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop vorgenommen.

#### **6.1.4 Raster-Elektronenmikroskopische Untersuchungen**

Für die Untersuchungen mit dem Raster-Elektronenmikroskop (REM), wurden Streupräparate der zu charakterisierenden Substanzen gefertigt. Die mit einer doppelseitig klebenden Kohlenstoffolie versehene Oberfläche des Probenhalters wird zu diesem Zweck mit etwas Substanz bestreut. Um eine elektronenleitende Oberfläche zu gewährleisten, wird der substanztragende Probenhalter im Vakuum mit Gold besputtert. Für die Untersuchungen stand das Gerät Hitachi S-530 zur Verfügung, das eine Abbildung mit maximal 150.000facher Vergrößerung ermöglicht. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 25 kV. Die angefertigten Aufnahmen wurden mit einem Videoprinter Hitachi EP-1000 abgebildet. Das REM liefert Aussagen über die Morphologie der Kristallite in der Probe, zudem ist durch Röntgenfluoreszenz der mit Elektronenbeschuss angeregten Probe eine qualitative Bestimmung der Elemente durch Detektoren möglich. Dazu war das Gerät mit einem KEVEX-EDX-System ausgestattet, das eine si-

---

multane Erfassung des gesamten emittierten Spektrums mit Hilfe eines Halbleiterkristalls ermöglichte. Diese „Energy Disperse X-ray Analysis“, abgekürzt EDX, liefert qualitative Aussagen über die Elementverteilung der betrachteten Probe. Durch das Besputtern mit Gold werden zusätzlich Gold und Kupfersignale aufgenommen, da das Goldtarget auf einem Kupferblock in der Sputteranlage befestigt ist. Da beide Elemente keinerlei Relevanz bei den untersuchten Materialien besitzen, stört dieser Sachverhalt weiter nicht.

### **6.1.5 Infrarotspektroskopie**

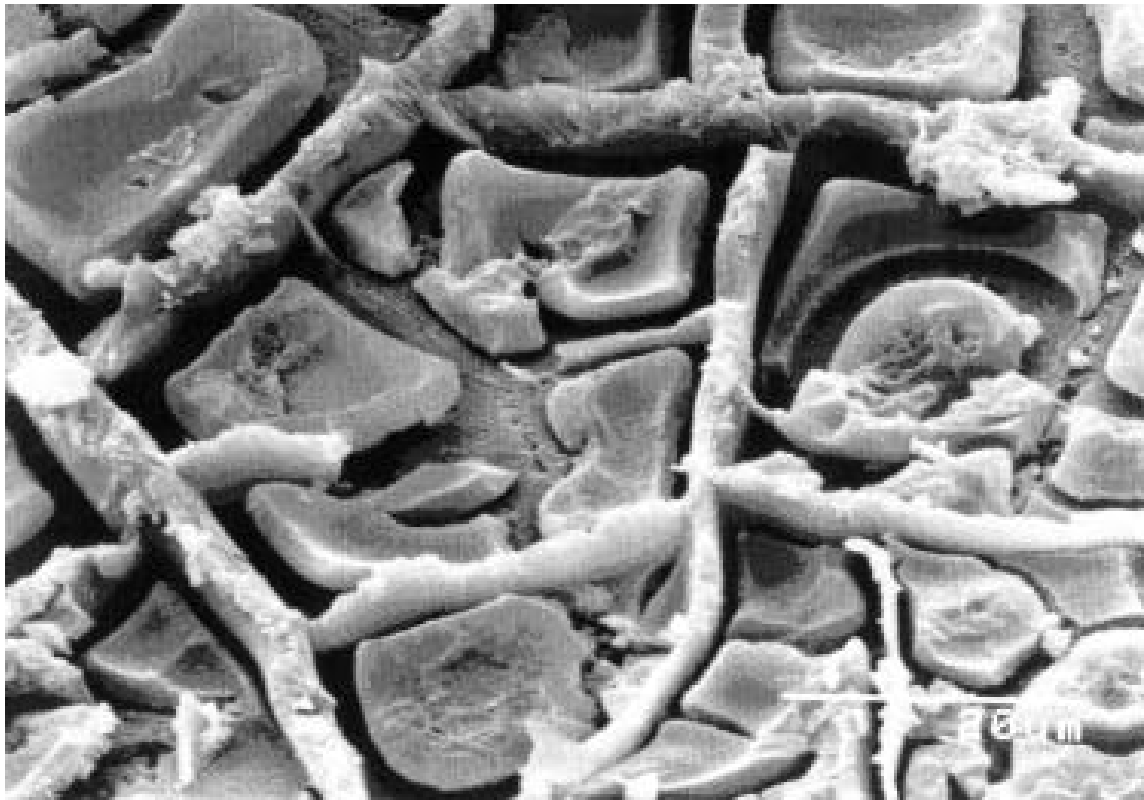
Für die Untersuchungen am Infrarotspektroskop wurde die Einbettungsmethode in Kaliumbromid genutzt. Dazu werden 1,5 mg der getrockneten Probe gut gemahlen und mit 200 mg Kaliumbromid (KBr) vermischt. Diese Mischung wird in ein Presswerkzeug eingebracht und für etwa zwei Minuten bei einem Druck von 10 t zu einer Tablette gepresst. Diese Tablette wird für die Untersuchungen im mittleren Infrarotbereich (MIR) von 370 bis 4000 Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in einem Fourier-Transformationsspektrometer IFS 88 der Fa. Bruker untersucht. Als Strahlenquelle wurde ein Globar verwandt, als Strahlenteiler Germanium auf Kaliumbromid. Für die Aufnahmen sowie Spektrenauswertungen wurde das Programmpaket OPUS verwandt. Die Einkanalspektren mit 20 Scans werden dabei durch das Referenzspektrum von Kaliumbromid ohne Probe dividiert um den probenunabhängigen Untergrund zu eliminieren.

## **6.2 Ergebnisse**

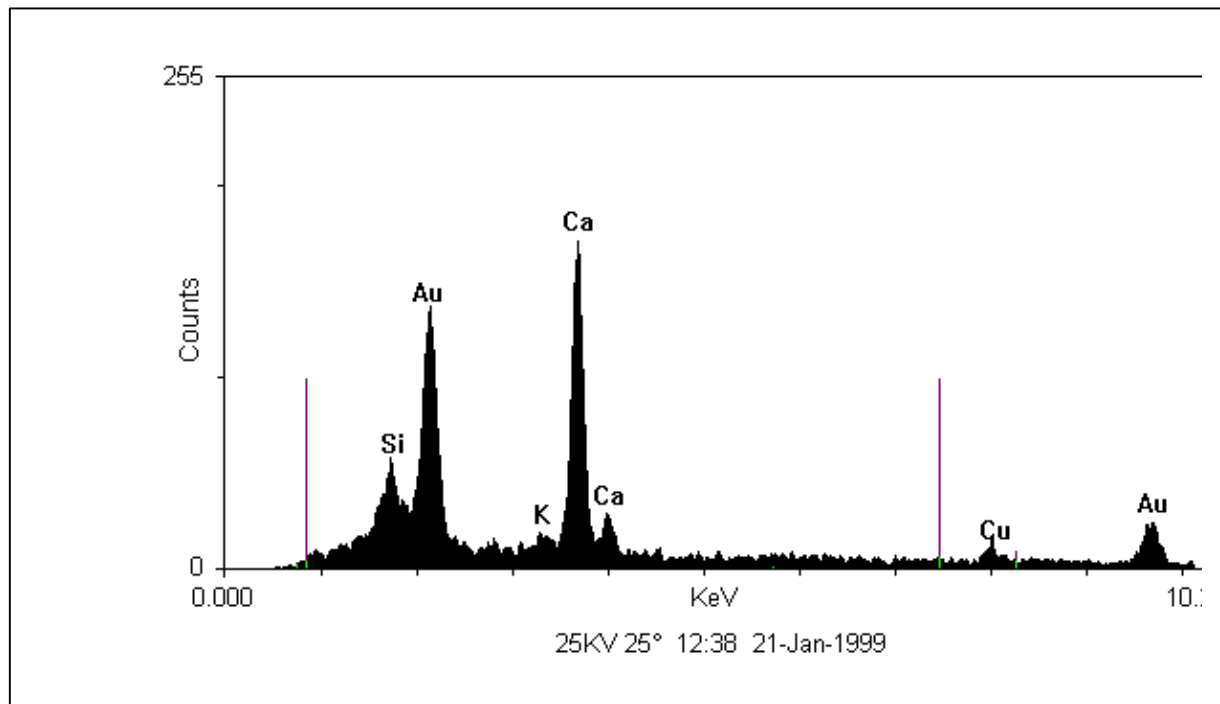
### **6.2.1 Untersuchungsergebnisse des Kernes K 358**

Der zugrunde liegende Beton des Kernes K 358 ist laut Angaben etwa 30 Jahre alt und wies einen deutlichen Riss auf, der infolge von Alkalitreiben entstanden sein soll. Das im Wesentlichen dichte Betongefüge zeigte eine größere Anzahl von Luftporen, die mit Aragonit ausgekleidet waren. Als Zuschlag konnten neben

Silikaten von Quarz und Flinten, auch Arkosen von Feldspat und Quarz identifiziert werden. Das Bindemittel dieser Arkosen war karbonatisch. Die Morphologie der Luftporenauskleidungen lässt den Schluss zu, dass es sich hier um eine Lösungsausfällung von Karbonat handelt. Abbildung 2 zeigt deutlich die schichtförmige Ausbildung des Aragonits, die starke Ähnlichkeit mit einem ausgetrockneten Lehmboden hat.



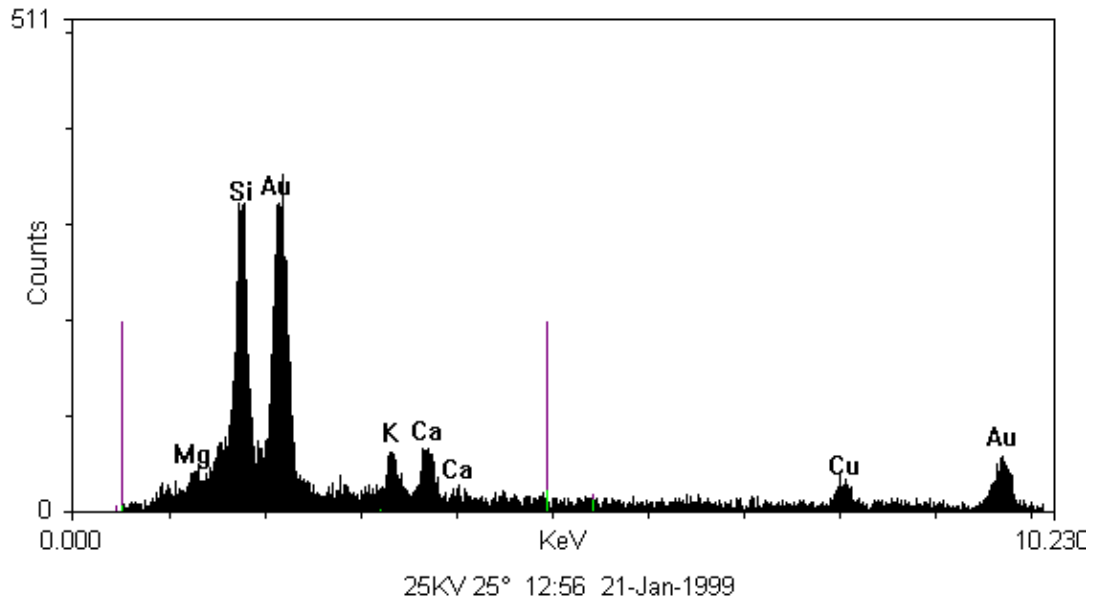
**Abbildung 2: REM-Aufnahme der Aragonitschicht als Porenauskleidung im Kern K 358**



**Abbildung 3: EDX-Analyse der Aragonitschicht des Kerns K 358**

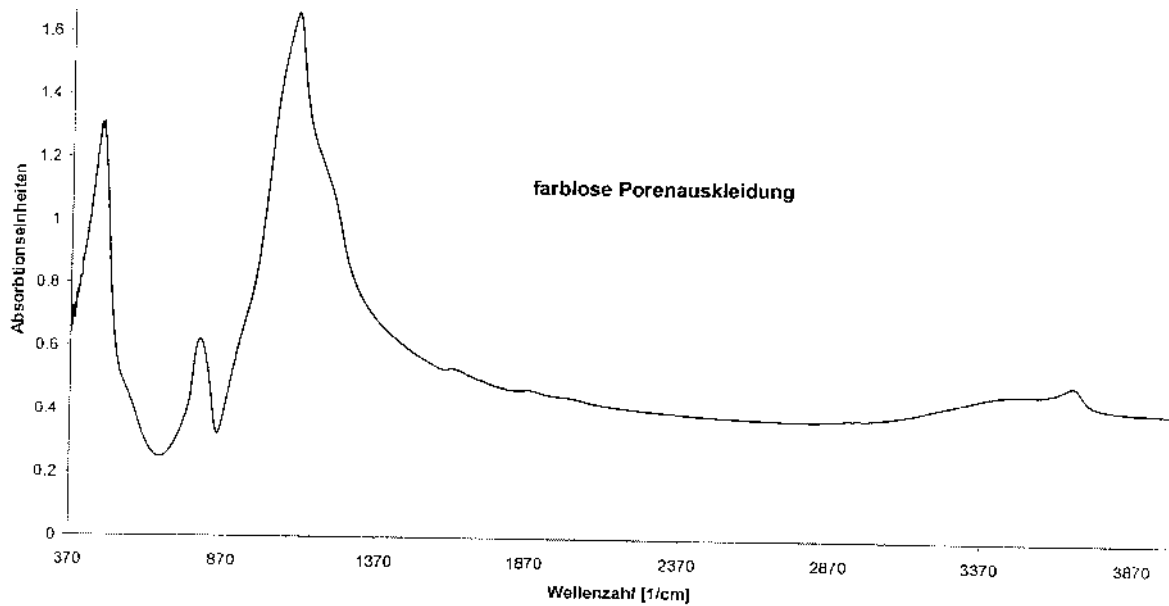
Eine gleichzeitige EDX-Analyse zur Bestimmung des qualitativen Elementgehaltes bestätigt die zu erwartenden Elemente Kalzium und Silizium, wie Abbildung 3 zeigt. Daneben wird als weiteres Element Kalium nachgewiesen. Bei einer genaueren Untersuchung der Aragonitaukleidung findet man kleinste Kristallite von rotem Kalifeldspat und angelösten Quarzen, was durch eine Gandolfiaufnahme dieser Kristallite nachgewiesen werden konnte. Ob es sich bei dem gefundenen Kaliumgehalt um ein Signal der enthaltenen Kalifeldspatkristallite, oder ob bereits in den Aragonit diffundiertes Kalium vorliegt, bleibt ungeklärt. Untersucht man die Porenauskleidung tiefer in Richtung des Zementes, so fällt eine deutliche Zunahme der Kristallitanzahl von angelöstem Quarz und Kalifeldspat auf. Die in Abbildung 4 gezeigte EDX-Analyse dieses Bereiches liefert zudem mit Magnesium ein weiteres Element. Da der Zement keinen nachweisbaren Magnesiumgehalt aufwies, kann es sich nur um einen angereicherten Gehalt des migrierten, karbonatischen Wassers aus der Arkosenauflösung handeln, da

auch an einer weiteren untersuchten Pore der gleiche Zusammenhang festgestellt wurde.



**Abbildung 4: EDX-Aufnahme des Übergangsbereiches der Aragonitschicht zum Zement aus Kern K 358**

Eine röntgenographische Analyse der nichtangelösten Teile des Arkosebindemittels erbrachte als Ergebnis Dolomit und Kalzit nebeneinander vorliegend, womit die Magnesiumquelle identifiziert ist. Als vereinzelt auftretende Porenauskleidung wurde ein glasiger, sehr dünner Belag gefunden. Bei diesem Belag handelt es sich um Siliziumdioxid,  $\text{SiO}_2$ , wie röntgenographische Ergebnisse zeigten. Durch eine Untersuchung mittels IR-Spektroskopie wird dieses Ergebnis bestätigt. Abbildung 5 zeigt das Spektrum der untersuchten Probe im mittleren Infrarotbereich.



**Abbildung 5: Infrarotspektrum im MIR-Bereich der farblosen Porenauskleidung aus Kern K 358**

In diesen Porenauskleidungen mit  $\text{SiO}_2$  wurden jedoch keine Alkalien nachgewiesen. Die Poren zeigten ebenfalls keine Hinweise auf Schädigungen durch Treiberscheinungen. Ein farbiges Bruchstück aus Glas innerhalb des Zementsteines wurde als Splitter eines braunen Flaschenglases identifiziert. Als weitere Auffälligkeit wies dieser Kern helle Lagen im Zementstein auf. Hier zeigte die röntgenographische Untersuchung einen hohen Aluminatgehalt, da die Phase Trikalziumaluminat nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der starken Vermischung mit C-S-H, konnten diese Aluminate nicht isoliert präpariert werden, um letztendlich durch EDX-Analysen eindeutig bestimmt zu werden. Röntgenographische Hinweise auf Ettringit oder Monosulfat wurden nicht gefunden.

Die Tabelle 4 zeigt in einer Übersicht die durchgeführten röntgenographischen Untersuchungsergebnisse des Kernes K 358.

Weitere Auffälligkeiten wies der Kern nicht auf. Hinweise auf das Wirken einer Alkalisilikatreaktion wurden bei diesem Kern ebenfalls nicht gefunden.



Tabelle 4: Röntgenographische Untersuchungsergebnisse des Kerns K358

Probe	Probenbeschreibung	Methode	Ergebnis
358/1	Porenauskleidung	Debye-Scherrer	Aragonit
358/2	Porenauskleidung	Debye-Scherrer	Aragonit
358/3	Porenauskleidung	Debye-Scherrer	Aragonit
358/4	Porenauskleidung	Debye-Scherrer	Aragonit+Quarz
358/5	Weißer Rißbelag	Debye-Scherrer	C-S-H
358/6	Weißer Rißbelag	Debye-Scherrer	C-S-H
358/7	Weißer Rißbelag in Zuschlagskorn	Debye-Scherrer	C-S-H
358/8	Weißer Schicht um Flint	Debye-Scherrer	Kalzit
358/9	Weißer Schicht um Flint	Debye-Scherrer	Kalzit
358/10	Farbloser Kristall in Porenauskleidung	Gandolfi	Quarz
358/11	Farbloser Kristall in Porenauskleidung	Gandolfi	Quarz
358/12	Roter Kristall in Porenauskleidung	Gandolfi	Kalifeldspat
358/13	Roter Kristall in Porenauskleidung	Gandolfi	Kalifeldspat
358/14	Farbloser Kristall in Porenauskleidung	Gandolfi	Quarz
358/15	Kristallite um Quarzzuschlag	Gandolfi	Quarz
358/16	Farbloser Poreninnenbelag	Debye-Scherrer	SiO <sub>2</sub>
358/17	Farbloser Poreninnenbelag	Debye-Scherrer	SiO <sub>2</sub>
358/18	Helle Lagen im Zementstein	Debye-Scherrer	Aluminat+C-S-H
358/19	Helle Lagen im Zementstein	Debye-Scherrer	Aluminat
358/20	Glasiges Bruchstück im Zementstein	Gandolfi	Flaschenglas
358/21	Farbloser Kristalle im Zementstein	Gandolfi	Quarz
358/22	Farbloser Kristalle im Zementstein	Gandolfi	Quarz
358/23	Weißer Kruste um Chalcedon	Debye-Scherrer	Aragonit
358/24	Weißer Kruste um Chalcedon	Debye-Scherrer	Aragonit+Silika
358/25	Heller Belag auf Quarzzuschlag	Debye-Scherrer	C-S-H
358/26	Heller Belag auf Quarzzuschlag	Debye-Scherrer	C-S-H
358/27	Übergangsbereich Qz-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H
358/28	Übergangsbereich Qz-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H
358/29	Übergangsbereich Qz-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H
358/30	Übergangsbereich Flint-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H
358/31	Übergangsbereich Flint-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H
358/32	Übergangsbereich Flint-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H
358/33	Übergangsbereich Arkose-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H
358/34	Übergangsbereich Arkose-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H
358/35	Übergangsbereich Arkose-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H
358/36	Übergangsbereich Arkose-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H+Aragonit
358/37	Übergangsbereich Arkose-Zement	Debye-Scherrer	C-S-H

---

### 6.2.2 Untersuchungsergebnisse des Kerns K 7

Der Kern K 7 war laut Angaben etwa zwei bis drei Jahre alt und wies einen starken Riss auf. Er wurde direkt aus einer Rissstelle des Betons gebohrt. Lediglich das eingebrachte Moniereisen verhinderte einen kompletten Zerfall. Der Kern wurde entlang der Rissstelle aufgebrochen und das Moniereisen entfernt. Die Eisenarmierung zeigte Korrosionserscheinungen und wies weiterhin einen hellen, zum Teil krustenartigen Belag auf. Bei diesem Belag handelte es sich in der Gesamtheit um ein Gemenge von C-S-H, Aluminat und Kalzit. Insbesondere die Untersuchung der stark krustenartigen Anteile zeigte eindeutig Kalzit. Auch ein Großteil der Zuschlagsbestandteile, insbesondere Flinte, wies eine Ummantelung von Kalzit auf. Diese Ummantelungen betrugen zum Teil zwei bis drei Millimeter und weisen auf eine starke Karbonatisierungsrate des ansonsten dichten Betons hin. Auch Aluminat wurde im Bereich um Zuschläge nachgewiesen. Vereinzelt auftretende Hohlräume waren mit Kalzit in einer Stärke von zwei bis drei Millimetern ausgekleidet. Dieser Kern wies zudem weiche Lagen im Zementstein auf, die sich aufgrund ihrer helleren Färbung deutlich von der Umgebung abhoben. Diese hellen Lagen wiesen einen hohen Aluminatanteil auf. Die folgende Tabelle 5 zeigt in einer Übersicht das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung dieses Kerns. Auch in diesem Fall wurden Hinweise auf einen Alkalischaden nicht nachgewiesen. Freies Silika wurde nicht gefunden.

**Tabelle 5: Röntgenographische Untersuchungsergebnisse des Kerns K 7**

Probe	Material	Methode	Ergebnis
K7.1	rote Kristallite	Gandolfi	Kalifeldspat
K7.2	rote Kristallite	Gandolfi	Kalifeldspat
K7.3	rote Kristallite	Gandolfi	Kalifeldspat
K7.4	heller Mantel um Flint	Debye Scherrer	Kalzit, Qz
K7.5	heller Mantel um Flint	Debye Scherrer	Kalzit, Qz
K7.6	heller Mantel um Flint	Debye Scherrer	Kalzit, Qz, Silika
K7.7	heller Mantel um Flint	Debye Scherrer	Kalzit, Qz, Silika
K7.8	Randbereich um Hohlraum	Debye Scherrer	Quarz, Kalifeldspat, Kalzit
K7.9	Randbereich um Hohlraum	Debye Scherrer	Quarz, Kalifeldspat, Kalzit
K7.10	Randbereich um Hohlraum	Debye Scherrer	Quarz, Kalifeldspat, Kalzit
K7.11	Heller Mantel um Quarz	Debye Scherrer	Quarz, C-S-H, Aluminat
K7.12	Heller Mantel um Quarz	Debye Scherrer	Quarz, C-S-H
K7.13	weißer Belag auf Flint	Debye Scherrer	C-S-H, Aluminat
K7.14	weißer Belag auf Flint	Debye Scherrer	C-S-H, Aluminat
K7.15	weiche Lagen im Zement	Debye Scherrer	C-S-H, Aluminat
K7.16	weiche Lagen im Zement	Debye Scherrer	C-S-H, Aluminat
K7.17	weiche Lagen im Zement	Debye Scherrer	C-S-H, Aluminat
K7.18	weißer Belag auf Quarz	Debye Scherrer	C-S-H, Aluminat
K7.19	weißer Belag auf Quarz	Debye Scherrer	C-S-H, Aluminat
K7.20	farblose Kristallite in Kalzitmantel	Gandolfi	Quarz
K7.21	farblose Kristallite in Kalzitmantel	Gandolfi	Quarz
K7.22	rote Kristallite in Kalzitmantel	Gandolfi	Kalifeldspat
K7.23	rote Kristallite in Kalzitmantel	Gandolfi	Kalifeldspat
K7.24	weiße Zuschlagsummantelung	Debye Scherrer	Kalzit
K7.25	weiße Zuschlagsummantelung	Debye Scherrer	Kalzit
K7.26	weiße Zuschlagsummantelung	Debye Scherrer	Kalzit
K7.27	weißer Belag auf Moniereisen	Debye Scherrer	Kalzit, C-S-H, Aluminat
K7.28	weißer Belag auf Moniereisen	Debye Scherrer	Kalzit, C-S-H, Aluminat
K7.29	Kruste auf Moniereisenbelag	Debye Scherrer	Kalzit
K7.30	Kruste auf Moniereisenbelag	Debye Scherrer	Kalzit

### 6.2.3 Untersuchungsergebnisse des Betonprismas K 1

Bei dem untersuchten Betonprisma handelt es sich um einen dichten Beton mit groben Zuschlägen, dessen Alter unter einem Jahr lag. Kennzeichnend für dieses Prisma war ein deutlicher Riss. Diese Schädigung soll aufgrund einer Alkali-Silikat-Reaktion (ASR) entstanden sein. Die gesamte Rissfläche war mit einem weißen Belag überzogen, der sich röntgenographisch als Kalzit nach PDF 5-586 identifizieren ließ. Hinweise auf eine Alkalisilikatbildung wurden nicht gefunden. Als Schädigung, oder besser mögliche Schädigung, wurde jedoch eine starke Karbonatisierung um die Zuschlagskörner festgestellt. Die Dicke der Karbonat-

---

schicht betrug zwischen einem und drei Millimetern. Die Auskleidungen der wenigen, vorhandenen Poren wurden ebenfalls als Kalzitschichten identifiziert. Auch bei diesem Beton enthielten die Karbonatschichten Kristallite von Quarz und Kalifeldspat. Bei der Probenaufbereitung erwiesen sich die kalzitummantelten Zuschläge als Rißauslösend, so dass hier Schwächezonen des Betons bei mechanischer Beanspruchung deutlich wurden. Auflösungserscheinungen an den silikatischen Zuschlägen wurden nicht gefunden. Hinweise auf weitere Betonschädigungen wurden nicht beobachtet. In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung des Betonprismas K 1 zusammengefasst.

**Tabelle 6: Röntgenographische Untersuchungsergebnisse des Betonprismas**

**K 1**

Probe	Material	Methode	Ergebnis
K 1.1	weißer Rißbelag	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.2	weißer Rißbelag	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.3	weißer Rißbelag	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.4	weißer Rißbelag	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.5	weißer Rißbelag	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.6	weißer Belag auf Quarz	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.7	weißer Belag auf Quarz	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.8	weißer Belag auf Quarz	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.9	weißer Belag auf Flint	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.10	weißer Belag auf Flint	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.11	weißer Belag auf Flint	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.12	Übergang w.Belag Zement	Debye Scherrer	Kalzit,C-S-H
K 1.13	Übergang w.Belag Zement	Debye Scherrer	Kalzit,C-S-H
K 1.14	Übergang w.Belag Zement	Debye Scherrer	Kalzit,C-S-H
K 1.15	Übergang Kornmantel Zement	Debye Scherrer	Kalzit,C-S-H
K 1.16	Übergang Kornmantel Zement	Debye Scherrer	Kalzit,C-S-H
K 1.17	Übergang Kornmantel Zement	Debye Scherrer	Kalzit,C-S-H
K 1.18	grauer Belag auf Flint	Debye Scherrer	C-S-H
K 1.19	grauer Belag auf Flint	Debye Scherrer	C-S-H
K 1.20	weiße Porenfüllung	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.21	weiße Porenfüllung	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.22	weiße Porenfüllung	Debye Scherrer	Kalzit
K 1.23	farblose Kristalle in w.Belag	Gandolfi	Quarz
K 1.24	farblose Kristalle in w.Belag	Gandolfi	Quarz
K 1.25	farblose Kristalle in w.Belag	Gandolfi	Quarz
K 1.26	rote Kristalle in w.Belag	Gandolfi	Kalifeldspat
K 1.27	rote Kristalle in w.Belag	Gandolfi	Kalifeldspat
K 1.28	rote Kristalle in w.Belag	Gandolfi	Kalifeldspat

**6.2.4 Vergleichskern K 152**

Bei diesem Kern handelt es sich um ein Prüfstück aus einem 60 Jahre alten, unbeschädigten Bauwerk aus Ortbeton, das heißt einem an Ort und Stelle gefertigtem Beton. Schon beim Zerkleinern für weitere Untersuchungszwecke fiel die große Dichte und Festigkeit dieses Betons auf. Ferner zeigte er kaum Poreneinschlüsse. Viele Zuschlagskörner zeigten zwar einen Mantel aus Kalzit von etwa 2 mm Stärke, jedoch wies dieser keinen Hohlraum zum umgebenden Zementleim auf. Risse oder weitere auffällige Gefügeveränderungen wurden in diesem Prüfstück nicht gefunden. Die Tabelle 7 fasst die röntgenographischen Untersuchungsergebnisse der Kerns K 152 zusammen.

**Tabelle 7: Röntgenographische Untersuchungsergebnisse des Kernes K 152**

Probe	Probenherkunft	Methode	Ergebnis
K152.1	Weißer Ummantelung von Korn	Debye-Scherrer	Kalzit
K152.2	Weißer Ummantelung von Korn	Debye-Scherrer	Kalzit
K152.3	Weißer Ummantelung von Korn	Debye-Scherrer	Kalzit
K152.4	Weißer Ummantelung von Korn	Debye-Scherrer	Kalzit
K152.5	Weißer Ummantelung von Korn	Debye-Scherrer	Kalzit
K152.6	Weißer Ummantelung von Korn	Debye-Scherrer	Kalzit
K152.7	Weißer Ummantelung von Korn	Debye-Scherrer	Kalzit
K152.8	Weißer Ummantelung von Korn	Debye-Scherrer	Kalzit
K152.9	Kristallite in Ummantelung	Gandolfi	Quarz
K152.10	Kristallite in Ummantelung	Gandolfi	Quarz
K152.11	Kristallite in Ummantelung	Gandolfi	Quarz
K152.12	Kristallite in Ummantelung	Gandolfi	Quarz
K152.13	Kristallite in Ummantelung	Gandolfi	Quarz
K152.14	Ummantelung Zementsteinübergang	Debye-Scherrer	Kalzit, C-S-H
K152.15	Ummantelung Zementsteinübergang	Debye-Scherrer	Kalzit, C-S-H
K152.16	Ummantelung Zementsteinübergang	Debye-Scherrer	Kalzit, C-S-H
K152.17	Ummantelung Zementsteinübergang	Debye-Scherrer	Kalzit, C-S-H
K152.18	Ummantelung Zementsteinübergang	Debye-Scherrer	Kalzit, C-S-H
K152.19	Ummantelung Zementsteinübergang	Debye-Scherrer	Kalzit, C-S-H
K152.20	Ummantelung Zementsteinübergang	Debye-Scherrer	Kalzit, C-S-H

### 6.3 Diskussion der Ergebnisse

Bevor im Folgenden auf die Untersuchungsergebnisse der Kerne im Einzelnen eingegangen wird, soll an dieser Stelle eine allgemeine Folgerung der Untersuchungen diskutiert werden. Die vornehmliche Aufgabenstellung lag in der Charakterisierung der Betonschädigungsreaktion. Hinweise auf eine „Alkalireaktion“ als Schadensursache wurde in keinem der untersuchten Kerne gefunden. Es zeigte sich jedoch deutlich ein Zusammenhang zwischen Karbonatisierung und Zementauflösung. Grundsätzlich muss aufgrund der Untersuchungsergebnisse der Zusammenhang zwischen reaktivem Silika und Alkalisilikatreaktionen noch differenzierter betrachtet werden. Das Auflösen von Zementstein durch Karbonatisierung kann mit den hier erarbeiteten Untersuchungsergebnissen belegt werden. Das Vorliegen von Quarz- und Feldspatkörnern in den Kalzitschichten, beziehungsweise in einem Fall im Aragonitmantel um die Zuschlagskörner ist nur durch ein Auflösen des Zementes möglich. Diese Zementauflösung führt ebenfalls zu einem Freisetzen von reaktivem Silika. Zwar wurden bislang immer Zement und Zuschläge als Quellen von reaktiven Silikaten in Betracht gezogen, allerdings wurden die Auswirkungen der Karbonatbildung unter diesem Aspekt wenig berücksichtigt. Eine Kopplung von Karbonatisierung und Alkalisilikatbildung kann durchaus in Betracht gezogen werden. Die exakte Separierung beider Schadensmechanismen im Einzelnen ist jedoch nur mit Einschränkungen möglich. Bei den untersuchten Betonprüfstücken kann aufgrund der Ergebnisse lediglich die schädigende Reaktion zu Karbonat eindeutig belegt werden. Dabei zeigten sich jedoch auch diese Schädigungsformen unterschiedlich in ihren Auswirkungen, die auch mit den Betonen und ihren unterschiedlichen Zusatzstoffen in Zusammenhang zu bringen sind. Daher wird die Diskussion im Folgenden auf die Untersuchungen der unterschiedlichen Prüfstücke bezogen.

---

### 6.3.1 Kern 358

Am augenfälligsten bei der Untersuchung dieses Kerns war die Ausbildung der Karbonate zu Aragonit. Zumeist liegen die Karbonate im Beton als Kalzit vor. Chemisch sind Kalzit und Aragonit als gleich anzusehen, lediglich das ausgebildete Kristallsystem ist unterschiedlich. Während Kalzit in der ditrigonal-skalenoedrischen Kristallklasse zu finden ist, kristallisiert Aragonit in der rhombisch-bipyramidalen Kristallklasse. Ursache könnte hier in der Aggregation der Karbonatschicht zu suchen sein. Elemente die eine rhomboedrische Kristallstruktur der Karbonatphase stabilisieren, wurden qualitativ-chemisch nicht nachgewiesen. In Frage kämen hier deutlich nachweisbare Gehalte von vor allem Strontium, sowie Blei(II) und Barium. Während sich beim Kalzit im Allgemeinen eine körnige Aggregation von Kristallen findet, ist im untersuchten Fall des Kerns 358 die Ausbildung der Karbonate als flächig ausgebildete Schicht zu beobachten. Diese Schicht besteht aus radialstrahligen Gebilden in größerem Ausmaß, die als Ausfällung einer übersättigten Lösung von Kalziumkarbonat anzusehen ist. Als eine Hauptquelle dieser Karbonatlösung sind sicherlich die im Zuschlag enthaltenen Sandsteinarkosen anzusehen. Es ist anzunehmen, dass die Poren primär als Auflösungserscheinung der darin enthaltenen Sandsteinarkosen aus Quarz und Kalifeldspat anzusehen sind. Das darauf mit  $\text{CO}_2$  angereicherte Porenwasser könnte infolge seines sauren pH-Wertes im weiteren Verlauf den umgebenden Zement angelöst und für eine Vergrößerung des Porenraumes gesorgt haben. Des Weiteren sind diese Poren auch als Migrationsraum für einen weiteren Zutritt von karbonatischem Wasser anzusehen. Die beobachteten Anlösungserscheinungen der in den Poren aufgefundenen Quarz- und Kalifeldspatkristallite sind auf den anfänglich alkalischen pH-Wert bei der Betonherstellung zurückzuführen. Die zunehmende Auflösung der karbonatischen Arkosebestandteile, sorgte im weiteren Verlauf für eine pH-Wertabsenkung mit Auflösungen des primär gebildeten Zementsteins in der nächsten Umgebung. Im Zuge dieser Reaktionsfolge entstan-



---

den mit karbonatischem Wasser gefüllte Poren. Infolge von Wasserdiffusion oder Trocknung kam es zu einer Lösungsübersättigung mit den beobachteten Ausfällungen und Porenauskleidung mit Aragonit.

### 6.3.2 Kern K 7

Die starke Karbonatisierung dieses Kernes hat eindeutig zu einer Neutralisierung des alkalischen Zementes geführt und demzufolge die Passivierung des eingebrachten Baustahles aufgehoben. Die Korrosionserscheinungen am Moniereisen sind als Folge dieser Karbonatisierung anzusehen. Insgesamt fällt bei diesem Prüfkörper die auf die zeit bezogene, überdurchschnittliche Karbonatisierung auf. Auch bei diesem Kern wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen Karbonatbildung und Zementauflösung durch das Auffinden von Zuschlagskristallen in den Kalzitschichten nachgewiesen. Da in diesem Fall keine karbonatischen Zuschläge eingebracht waren, ist die primäre Karbonatisierung sicherlich im engen Zusammenhang mit dem Anmachwasser zu erklären. Der Nachweis von Aluminat im Betonkörper zeigt ebenfalls eine starke Sulfatanfälligkeit dieses Betons. Ettringit wurde zwar nicht nachgewiesen, allerdings kann eine nachträgliche Ettringitisierung in diesem Fall nicht ausgeschlossen werden. Der vorhandene Riss ist eindeutig auf nachträgliche Treiberscheinungen im Beton zurückzuführen. Die mit diesen Treiberscheinungen einhergehende Rissbildung hat sicherlich zu einem stärkeren Eindringen von Kohlendioxid und Feuchtigkeit geführt, die letztendlich die nachgewiesene, starke Karbonatbildung bewirkte. Ein Alkalischaden wird in diesem Fall als primär schadensbildend ausgeschlossen. Vielmehr muss ein stark aluminathaltiger Zement und eine hohe Anfangskarbonatisierung als schadensauslösend in Betracht gezogen werden. Nicht zu vernachlässigen sind jedoch auch die Treiberscheinungen am eingebrachten Moniereisen durch Korrosion. Da nur ein Prüfstück mit einem Ausschnitt der Schadensstelle zur Untersuchung stand, ist eine exakte Bewertung dieses Zusammenhanges nicht möglich. Auch inwieweit hier zwei Schadensmechanismen, Karbonatisierung mit Korrosion der

---

Bewehrung und Ettringitbildung, nebeneinander wirkten, kann nicht genau beurteilt werden. Während die Korrosion eindeutig nachgewiesen ist, fehlen letztendlich eindeutige Hinweise auf nachträgliche Ettringitbildung.

### 6.3.3 Betonprisma K 1

Auch das Betonprisma K 1 wies eine auf das Alter bezogene überdurchschnittliche Karbonatisierungsrate auf. Des Weiteren wurde Aluminat nachgewiesen, womit eine Sulfatanfälligkeit dieses Betons belegt ist. Auch wenn der Nachweis einer nachträglichen Ettringitisierung nicht erbracht wurde, ist jedoch diese Treiberscheinung als Rißauslösend in Betracht zu ziehen. Es lassen sich ähnliche Zusammenhänge wie im Kern K 7 finden, so dass auch in diesem Fall eine primäre Wirkung von Treiberscheinungen durch nachträglichen  $\text{SO}_2$ -Eintrag anzunehmen ist. Der Überzug der Rissfläche mit Kalzit belegt zudem die Wirkung von  $\text{CO}_2$  auf Rissflächen durch ungehindertes, stärkeres Eindringen von Feuchtigkeit innerhalb sehr kurzer Zeiträume. Das Einfärben des Prismas mit Phenolphthalein zeigte keine hohe Neutralisierungstiefe im Rissbereich, worauf sich schließen lässt, dass diese Karbonatbildung im verfestigten Beton stattfand. Im anderen Fall hätte man eine deutlich tiefere Neutralisierungstiefe festgestellt. Der Riss in diesem Bauwerk ist damit kaum auf primäre Karbonatisierung zurückzuführen. Allerdings ist aufgrund der Karbonatisierung der Zuschlagskörner eine stärkere Bereitstellung von Silika durch Zementsteinauflösung zu berücksichtigen. In Verbindung mit einem hohen Alkaligehalt und hoher Feuchte, kommen auch Treiberscheinungen von Alkalisilikat in Betracht. Der Schaden ist jedoch keiner Treiberscheinung eindeutig zuzuordnen.

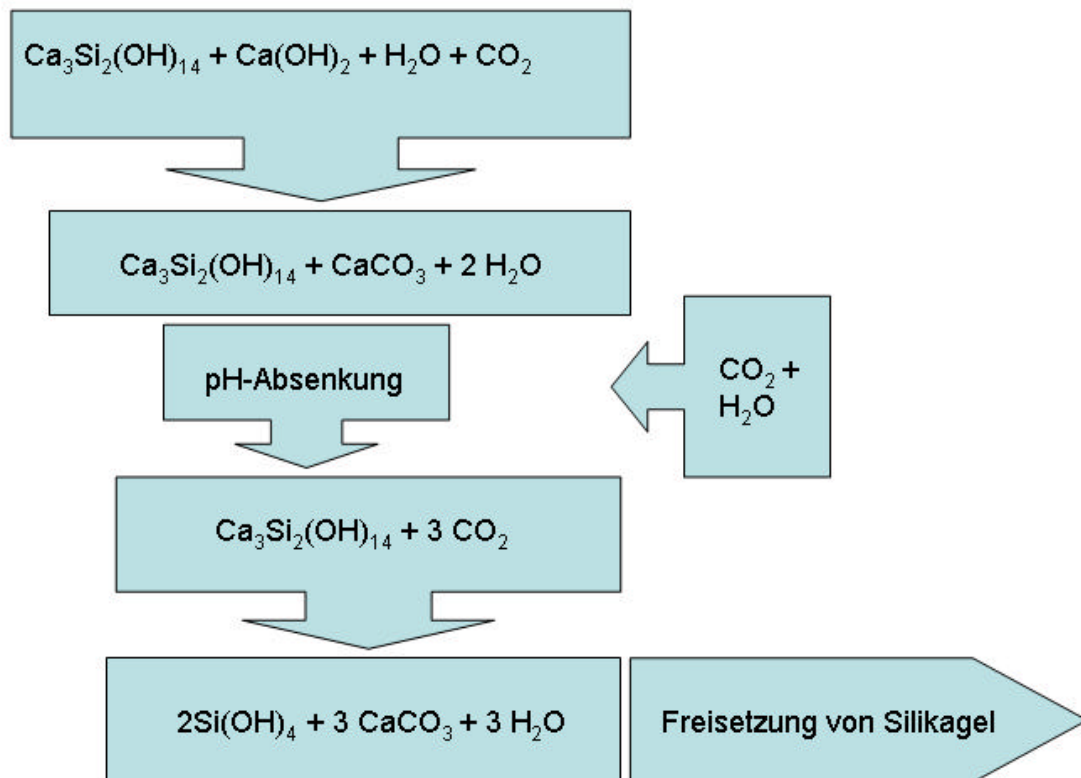
---

#### 6.3.4 Vergleichskern K 152

Dieser Kern eignete sich hervorragend als Vergleichsstück. Er wies eine auf das Alter bezogene unterdurchschnittliche Karbonatisierung auf. Der Zement zeigte röntgenographisch nur C-S-H-Phasen und keine Aluminat. Es ließen sich auch hier Auflösungen des Zementsteines durch Karbonatbildung nachweisen, allerdings führten sie nicht zu einer stärkeren Auflockerung des Gefüges. Weder Riss- noch Treiberscheinungen wurden in diesem Kern nachgewiesen. Die Untersuchungsergebnisse dieses Kernes belegen die These, dass Schadensbildungen im Zusammenhang mehrerer Mechanismen zu beurteilen sind. Diese Mechanismen scheinen in ihren Wirkungsweisen voneinander abhängig zu sein, so dass eine isolierte Betrachtung zu falschen Schlussfolgerungen führen muss. In dieser Hinsicht konnte die Untersuchung dieses Prüfstückes einige aufschlussreiche Ergebnisse liefern.

### 6.3.5 Modell einer Betonschädigung durch Karbonat

Verallgemeinernd wird im folgenden Teil ein Reaktionsschema vorgeschlagen, in das die wesentlichen Erkenntnisse der experimentellen Untersuchungen der Bohrkerne einfließen.



**Abbildung 6: Schematische Darstellung der Freisetzung von Silika durch Karbonatisierung von Zementstein**

In der Abbildung 6 ist die Freisetzung von Silika durch Karbonatbildung mit Auflösung des Zementsteins schematisch dargestellt. Die sich bildenden Karbonate zeigen bei Anregung mit kurz- bis langwelligem UV-Licht Fluoreszenz und können im Dünnschliff zur Verwechslung mit Alkalisilikaten führen [2., 61., 62.]. Da die Karbonate zudem  $\text{SiO}_2$  durch Quarz- oder Feldspatkörner, beziehungsweise auch Silika durch karbonatische Auflösung des Zementes enthalten, kann auch eine EDX-Analyse keinen eindeutigen Hinweis geben. Neben dieser angesprochenen Schädigung durch Auflösen des Zementes, führt

die Karbonatisierung ebenfalls zu Treiberscheinungen mit einem Faktor der Volumenausdehnung von 1,7 [38., 59., 65.]. Daneben wird auch noch eine karbonatische Treibreaktion durch Dolomitanteile in den Zuschlägen beobachtet. Hier sollen Quellfähige Tonminerale als Bestandteil des Dolomits Verursacher sein [9.].

#### **6.4 Folgerungen und Ausblick**

Die Untersuchungsergebnisse der Betonkörper zeigen vor allem eine Schädigung durch Karbonat. Mit diesen Karbonatisierungsreaktionen einhergehende Auflösungserscheinungen des Zementsteins wurden bislang als Möglichkeit für nachfolgende Alkali-Silikat Reaktionen wenig beachtet. Hier scheinen detailliertere Untersuchungen dieser Reaktionsabläufe mit der möglichen Freisetzung von reaktiven Silika angebracht. Des Weiteren führt die Karbonatbildung um die Zuschlagskörner zur Bildung von Hohlräumen die eine Migration von AKR-relevanten Agenzien fördert. In diesem Zusammenhang müssen schädigende Treibreaktionen von Fall zu Fall differenziert und in Zusammenhängen mit anderen Schadensreaktionen beurteilt und bewertet werden. Inwieweit die Karbonatisierung eine Alkali-Silikat Reaktion mit einleitet, können nur weiterführende, gezielte Untersuchungen belegen.

## **7 Zementmörtel ausgekleidete Trinkwasserrohre**

### **7.1 Einleitung und Aufgabenstellung**

In jüngster Vergangenheit wurde durch das Ersetzen der alten Trinkwasserrohrsysteme, besonders im großen Umfang in den neuen Bundesländern unter bestimmten Betriebsbedingungen und Wässern, regional eine pH-Werterhöhung des Trinkwassers nachgewiesen. Als Ursache wurden die eingesetzten zementmörtel ausgekleideten Rohrleitungen festgestellt. Hier scheint also eine stärkere Elution von pH-Wert erhöhenden Zementbestandteilen stattzufinden. Um von

vornherein auszuschließen, dass unter bestimmten Bedingungen der pH-Wert den nach der Trinkwasserverordnung zulässigen Wert von 9,5 überschreitet, wird die Oberfläche geschützt. In diesem Zusammenhang wurde vorab die Möglichkeit eines Aufwachsens von ionentauschenden, als auch elutionsschützenden Phasen auf erhärtetem Zement untersucht. Im weiteren Untersuchungsverlauf sollten die Bedingungen dieser Aufwachsungen hinsichtlich eines produktionsnahen Einsatzes optimiert und eine Eignung beurteilt werden. In die Untersuchungen werden auch Auftragungen von zementgebundenen Phasen einbezogen, deren Einsatzmöglichkeiten möglichst fertigungsnah untersucht wurden. Die bislang zur Vermeidung der pH-Wert Erhöhung angewandte Methode besteht in der Begasung der zementausgekleideten Rohre durch Kohlendioxid, die auch vor Ort durchgeführt werden kann [12.]. Diese anerkannte Methode hat sich in ihrer Wirkung zwar bewährt, ist jedoch sehr aufwendig. Daher soll hier nach alternativen Verfahren gesucht werden, die zeit-, kosten- und energiesparend sind und sich problemlos in den Produktionsablauf einfügen lassen.

## **7.2 Fertigung zementausgekleideter Trinkwasserrohre**

Die Innenauskleidung von duktilen Gussrohren mit Zementmörtel dient vornehmlich dem Korrosionsschutz des Metalls, sowie der Verbesserung der hydraulischen Eigenschaften. Die Fertigung dieser Rohre erfolgt in kontinuierlichen Arbeitsschritten. Zuerst wird eine Spritzdüse in das Rohr gefahren und durch langsames Herausziehen der Düse, bei gleichzeitigem Auspressen des Zementmörtels, ein Pastenstrang auf den Rohrboden gebracht. Danach wird das Rohr verdeckelt und mit hoher Rotationsgeschwindigkeit gedreht. Nach diesem Ausschleudervorgang ist die Rohrinne mit einer gleichmäßigen, glatten Mörtelschicht überzogen. Dabei wird für die Schicht ein Mischungsverhältnis von Sand zu Zement, von zwei zu eins eingesetzt. Der Wasserzementwert (WZ.) beträgt vor dem Ausschleudern ungefähr 0,57 und nach dem Schleuderprozess = 0,4. Die Dicke der Mörtelschicht beträgt ca. 6 mm. Nach dem Ausschleudervor-

---

gang wird das Rohr in eine Reifekammer weiter transportiert, in der das Rohr bei 60°C etwa 75 Minuten verweilt. Danach wird das Rohr auf ca. 70°C für 16 Minuten vorgewärmt und außen lackiert. Die so gefertigten Rohre werden dann verdeckelt und eingelagert. Diese Verdeckelung hat vor allem hygienische Gründe um ein nachträgliches Einbringen von Fremdmaterialien während längerer Transportwege zu vermeiden [12.].

### **7.3 Lösungsansätze zur Vermeidung einer pH-Werterhöhung durch die Mörtelauskleidung**

Das sich bei der Zementauskleidung einstellende alkalische Milieu der Rohrin-nenseite erfüllt aufgrund seiner passivierenden Eigenschaft auf die Guss-Stahloberfläche die Anforderungen bezüglich eines Korrosionsschutzes. Aber genau diese alkalische Eigenschaft könnte unter bestimmten Bedingungen zu einer unzulässigen pH-Wert Erhöhung des durchfließenden Wassers führen. Daher wird wie bereits erwähnt die Begasung mit CO<sub>2</sub> durchgeführt, ein anerkannt bewährtes, aber aufwendiges Verfahren. Aus diesem Grund wird angestrebt, die Rohrinnenfläche gegenüber einer Elution von alkalisch wirkenden Bestandteilen des Zementmörtels durch einfachere Verfahren zu schützen. Solche Schutzschichten müssen den Anforderungen des Einsatzes genügen und gleichzeitig den Korrosionsschutz der Mörtelschicht weiterhin gewährleisten. Im Folgenden werden mögliche Schutzschichten hinsichtlich ihrer Wirksamkeit, aber vor allem auch ihrer Eignung im Fertigungsprozess untersucht. Dabei können Schutzschichten zum einen durch Phasenneubildungen an der Oberfläche erzeugt werden. Andererseits kann durch Auftragen von Pasten die Oberflächenbeschaffenheit derart günstig verändert und eine pH-Wert Erhöhung des Wassers durch eluierte Zementbestandteile vermieden werden. Neben diesen passivierenden Eigenschaften, müssen die Schutzschichten eine auch problemlose Einbindung an den Zement ohne negative Auswirkungen auf den Mörtel zeigen.

### 7.3.1 Einleitung und Zielsetzung

Die pH-Werterhöhung des Trinkwassers durch zementmörtel ausgekleidete Trinkwasserrohre warf die Frage auf, ob primär Kalziumhydroxide für diese Auswirkung verantwortlich gemacht werden können. Um die Portlanditbildung und auch Einflüsse von  $\text{CO}_2$  besser beurteilen zu können, wurden Hydratationsexperimente mit synthetisch hergestelltem Trikalziumsilikat und Dikalziumsilikat durchgeführt. Diese Hauptphasen des Portlandzementes zeigen eine deutliche Bildungsrate von Kalziumhydroxid und können daher für allgemeingültige Aussagen herangezogen werden. Es sollen aus den Untersuchungen Erkenntnisse aus einem Langzeitverhalten für die Bewertung von Zementmörteln im Zusammenhang mit eluierbaren Bestandteilen gewonnen werden.

### 7.3.2 Kristallographische Daten von Trikalziumsilikat

Vom Trikalziumsilikat sind bislang hexagonale, trigonale, monokline und trikline Formen bekannt. Als stabile Modifikation wird die trigonale Form (Raumgruppe  $R\text{-}3m$ ) angesehen. Die bisher bekannten monoklinen und triklinen Hochtemperaturformen werden als Verzerrungen der trigonalen Modifikation beschrieben [35., 82., 83.]. Betrachtet man die einzelnen, in der Tabelle 8 aufgelisteten Gitterparameter, werden enge Beziehungen der unterschiedlichen Modifikationen untereinander deutlich.



**Tabelle 8: Kristallographische Daten von  $C_3S$  aus Literatur und Ergebnis aus eigenen Untersuchungen [35., 51., 82., 83., 87.]**

Kristallographische Daten von Trikalziumsilikat										
RG	a	b	c	?	?	?	Z	R-Wert	Autor(en)	T in °C
P -1	11.67	14.24	13.72	105.5	94.3	90	18	5.9	Nishi, Takeuchi, Maki	
Cm	33.08	7.027	18.5		94.1		36	5.9	Nishi, Takeuchi, Maki	1350
Cm	12.24	7.073	9.298		116.3		6	8.3	Jeffrey	
Cm	12.24	7.027	9.25		116		6	14	Nishi, Takeuchi, Maki	1350
C2/m	12.24	7.027	9.25		116		6	16	Nishi, Takeuchi, Maki	1350
R3m	7		25			120	9		Jeffrey	
R3m	7.078		24.94			120	9		Jeffrey	
R3m	7.135		25.59			120	9	10	Golovastikov, Mateeva, Belov	>1050
R3m	7.057		24.97			120	9	7.2	Nishi, Takeuchi, Maki	
R3m	7.15		25.56			120	9		Regourd	>1050
P1	14.08	14.21	25.1	90.1	90.22	120	36		Regourd	1600
Pm	12.23	7.034	24.96		90.1		18		Nishi, Takeuchi, Maki	1600
Verfeinerte Gitterparameter ausgewählter, gesinterten Proben										
Mehrfachsinterung bei 1650°C										
P -1	14.08	14.21	25.08	90.05	90.24	120.2	36		vorliegende Arbeit	1650
18 h gesintert bei 1600°C										
C m	12.24	7.048	24.9		89.91		36		vorliegende Arbeit	1600

Zusätzlich werden neben den Literaturveröffentlichungen in der Tabelle 8 die Daten von zwei ausgewählten Pulverproben einer Hochtemperatursynthese aus Gelprodukten dargestellt. Diese Verfeinerungen der beiden Syntheseprodukte zeigen innerhalb der Fehlergrenzen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

### 7.3.3 Versuchsdurchführung

Für diese Versuchsreihe wurde Trikalziumsilikat synthetisch durch Gelsynthese und Sintern hergestellt. Dabei wurden unterschiedliche Brenntemperaturen und Sinterzeiten gewählt, um den Einfluss dieser Parameter auf die Phasenbildung abzuschätzen. Das Produkt wurde jeweils im Diffraktometer und mittels IR-Spektroskopie untersucht und danach unter Luftabschluss im Exsiccator aufbewahrt. Der Luftabschluss sollte vor allem eine Karbonatisierung des  $C_3S$  verhindern. Das bei 1650°C gesinterte Produkt wurde in verschließbare Gefäße gleichmäßig verteilt und in unterschiedlichen Zeitabständen jeweils mit deionisiertem Wasser im Überschuss versetzt.

### 7.3.4 Herstellung von Trikalziumsilikat

Zur Herstellung von Trikalziumsilikat wurde die Gelsynthese genutzt. Hierzu wurden 1056,44 mg (entsprechen dem Siliziumgehalt von 1041,65 mg) TEOS mit einem bestimmten Siliziumgehalt von 98,6 Gew. % (Tetraäthylorthosilikat,  $C_8H_{20}O_4Si$ ) mit 3542,2 ml einer ein-molaren Kalziumnitrat-tetrahydratlösung ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ ) in einem Erlenmeyerkolben vermischt und durch die Zugabe von Spiritus in eine klare Lösung überführt. Diese klare Lösung wurde in einen Teflonbecher gegeben und durch die Zugabe von Ammoniaklösung ( $NH_3$ -Lösung) zum gelieren gebracht. Das alkalisch reagierende Gel wurde danach ca. 20 Minuten intensiv gerührt und ruhte dann für 24 Stunden. Anschließend wird das Gel nochmals intensiv gerührt und bei  $80^\circ C$  für weitere 24 Stunden in den Trockenschrank gegeben. Nach einem weiteren Durchrühren wurde das Gel dann bei  $120^\circ C$  im Trockenschrank getrocknet. Das nun erhaltene Pulver wird in einer Reibschale vermahlen und zum Brennen portionsweise in einen Platintiegel überführt um mit dem Bunsenbrenner die Nitrate auszutreiben. Dazu wird der Tiegel mit dem Pulver unter Rühren mit einem Quarzglasstab langsam erhitzt bis keine Rauchentwicklung mehr beobachtet wird. Die Nitrate zerfallen bei etwa  $500^\circ C$ . Danach wird das erhaltene Pulver für eine Stunde bei  $800^\circ C$  in einem Ofen ausgeheizt um auch die restlichen, hartnäckigen Nitrate zu entfernen. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wird das erhaltene oxidische Pulver untersucht. Es sollte keine Beugung zeigen. Das auf diese Art gefertigte Pulver wurde für die Sinterungen zu Trikalziumsilikat bei unterschiedlichen Brenntemperaturen verwendet. Zu diesem Zweck wurde es möglichst trocken in einem Exsiccator aufbewahrt. Für die Sinterversuche wurde das Pulver zu einer Tablette verpresst. Die Sinterzeiten und -temperaturen wurden zwischen  $1450^\circ C$  und  $1650^\circ C$ , sowie einer Stunde und sechs Tagen variiert. Diese Variationen sollten Aussagen bezüglich der erhaltenen Modifikationen erbringen. Zusätzlich wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem die Pulvertablette 24 Stunden bei  $1650^\circ C$  gesintert, danach

---

schnell abgekühlt, wieder aufgemahlen, verpresst und wiederum bei 1650°C gesintert wurde. Dieser Vorgang wurde insgesamt sechsmal wiederholt, um das Kristallisationsverhalten von  $C_3S$  möglicherweise positiv zu beeinflussen.

### 7.3.5 Herstellung von Dikalziumsilikat

Dikalziumsilikat wird in gleicher Weise wie das im vorhergehenden Kapitel beschriebene Trikalziumsilikat synthetisiert. Lediglich in den Einwaagen der Ausgangsmengen muss entsprechend der veränderten Stöchiometrie eine andere Zusammensetzung gewählt werden. Für die  $C_2S$ -Synthese werden entsprechend 1056,44 mg TEOS und 2363,75 mg Kalziumnitrat tetrahydrat eingewogen. Die weitere Behandlung ist mit der  $C_3S$ -Synthese identisch.

## 7.4 Methoden zur Untersuchungen der Syntheseprodukte

### 7.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die trockenen Proben wurden in einer Achatreibschale sorgfältig gemahlen und im „Backloadingverfahren“ in einen Probenträger für das Pulverdiffraktometer gebracht. Die Probe wird dann in einem durch eine APD-Software gesteuertes Diffraktometer PW 1800 der Firma Philips mit  $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung untersucht. Für die angefertigten Übersichtsaufnahmen wird der Winkelbereich von  $10^{\circ} 2\theta$  bis  $70^{\circ} 2\theta$  vom Detektor abgefahren. Die Schrittgröße betrug  $0,02^{\circ} 2\theta$  mit einer Zähldauer von einer Sekunde pro Schritt. Die Pulverdaten werden ausgewertet und nach Phasenreinheit und Ausprägung beurteilt, wobei zum Teil simulierte Aufnahmen der PDF-Datei zugrunde gelegt wurden.

### 7.4.2 Infrarotspektroskopie

Für die Untersuchungen am Infrarotspektrometer wurde analog zu den Untersuchungen in Kap. 4 die Einbettungsmethode in Kaliumbromid genutzt. Das experimentelle Vorgehen ist bereits unter Kap. 4.1.5. beschrieben worden.

### 7.4.3 Versuche zur zeitabhängigen Hydratation

Für die Untersuchung der zeitabhängigen Hydratation, wurde die bei 1650°C für 18 Stunden gesinterte Probe vom C<sub>3</sub>S und C<sub>2</sub>S verwandt. Jeweils 50mg dieser Proben wurden in separate Schnappdeckelgläser überführt und in unterschiedlichen Zeitabständen mit 350 mg deionisiertem Wasser versetzt. Diese Wassermenge gewährleistet den notwendigen Wasserüberschuss. Die Proben wurden nach der Wasserzugabe geschwenkt und danach verschlossen. Die in unterschiedlichen Zeitabständen mit Wasser versehenen Proben wurden im IR-Spektroskop untersucht. Dabei wurde ebenfalls die Einbettungsmethode mit KBr benutzt. Um hier den Einfluss des Kaliumbromids und mögliche Folgereaktionen beurteilen zu können, wurden die Presslinge in Zeitabständen von drei Monaten und einem Jahr noch mal gemessen. Die folgenden Tabellen 9 und 10: zeigen in einer Übersicht die Proben und deren Hydratationsdauer für die Untersuchung des zeitabhängigen Hydratationsverhaltens.

**Tabelle 9: Übersicht über die Proben der zeitabhängigen Hydratation mit C<sub>2</sub>S**

Probe	Probenbezeichnung	Zeitdauer d. Hydratation	Hydratation in h	Einwaage Probe	Rückwaage	tats.Gewicht	Einwaage KBr
C <sub>2</sub> SH <sub>x</sub>	C2.3	20.01 10:00-20.01. 16:30	6.5	1.544	0.061	1.483	200.0
C <sub>2</sub> SH <sub>x</sub>	C2.2	13.01. 14:00-20.01. 15:30	169.5	1.571	0.045	1.526	200.6
C <sub>2</sub> SH <sub>x</sub>	C2.1	04.01. 16:00-20.01. 13:30	381.5	1.586	0.046	1.540	200.1

**Tabelle 10: Übersicht über die Proben der zeitabhängigen Hydratation mit C<sub>3</sub>S**

Probe	Probenbezeichnung	Zeitdauer d. Hydratation	Hydratation in h	Einwaage Probe	Rückwaage
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.3	20.01. 10:00-20.01. 16:00	6.0	1.516	0.003
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.7	20.01 10:00-21.01. 13:30	27.5	1.498	0.003
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.4	18.01. 14:00-20.01. 17:45	51.8	1.543	0.008
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.10	20.01. 10:00-24.01. 12:30	98.5	1.539	0.006
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.6	14.01. 13:30-21.01. 12:00	166.5	1.526	0.036
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.2	13.01. 14:00-20.01. 15:00	169.0	1.545	0.014
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.5	12.01. 14:00-20.01.18:30	196.5	1.465	0.015
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.8	11.01. 14:30-21.01. 14:30	240.0	1.519	0.013
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.1	04.01. 16:00-20.01. 13:00	381.0	1.489	0.017
C <sub>3</sub> SH <sub>x</sub>	C3.9	05.01. 11:30-24.01. 11:00	455.5	1.540	0.003

---

## **7.5 Oberflächenbehandlung der Zementmörtelauskleidung**

### **7.5.1 Probenentnahme und -aufbereitung**

Um die Beschaffenheit der Oberflächenschutzschichten zu untersuchen, wurden Proben des Zementmörtels entnommen. Dazu wurden Kerne aus der Oberfläche herausgebohrt und untersucht. Zum einen wurden Präparate der Oberfläche gefertigt. Hierzu wurde ein Teil des Kernes plan auf den Probenteller geklebt. Um den Verbund der Schutzschicht mit dem Zement zu untersuchen, wurden Querschnitte des Kernes gefertigt und so auf den Probenteller präpariert, dass eine seitliche Aufsicht möglich war. Ferner wurden den Oberflächen geringe Substanzmengen der Schutzschichten für IR-Untersuchungen und röntgenographische Phasenbestimmungen entnommen. Einflüsse der Schutzschichten auf den Zementmörtel, sowie Haftung und Festigkeit wurden an den Handstücken untersucht. Dazu wurden die beschichteten Rohrstücke mechanisch und mit fließendem Wasser behandelt.

### **7.5.2 Hydrothermale Aufwachsversuche**

Als erstes wird die grundsätzliche Möglichkeit von hydrothermal gebildeten Schutzschichten auf Zementoberflächen untersucht. Die Bildung solcher Schichten ist dabei mit ihren Parametern hinsichtlich einer fertigungstechnischen Anwendung zu optimieren. Diese orientierenden Versuche zur Immobilisierung alkalisch reagierender Komponenten aus der Zementmörtelauskleidung von Trinkwasserrohren werden mit frischen Proben der Mörtelschicht durchgeführt. Angestrebt wurde die Beschichtung der Zementoberfläche mit nanoporösen Gerüstsilikaten des Sodalith- oder Cancrinittypes, die zugleich ionentauschende Eigenschaften aufweisen. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurden zuvor Untersuchungen an Standards durchgeführt. Für die hydrothermalen Versuche wurden als Parameter 130°C im Bergmann-Tölg Autoklaven bei 240 Stunden Dauer gewählt. Verwendung fanden für die Synthesen möglichst natürliche Quel-

len, die leicht zu beschaffen und in größeren Mengen erhältlich sind. Als Silizium- und Aluminiumquelle wurde daher Kaolin ( $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ) eingesetzt. Um eine ausreichende Anzahl von vergleichbaren Ergebnissen zu erhalten und die Reproduzierbarkeit zu belegen, wurden jeweils drei Versuche mit identischen Versuchsvorgaben durchgeführt.

### 7.5.2.1 Bergmann-Tölg Autoklaven

Für die Durchführung der Hydrothermalsynthesen wurden Bergmann-Tölg Stahllautoklaven verwendet. Als Syntheseraum dient ein Tefloneinsatz mit einem Fassungsvermögen von 50 ml. Durch das Verschließen dieses Einsatzes durch eine Kappe mit Tellerfedern kann sich während der Versuchsdurchführung im Inneren des Reaktionsraumes ein autogener Druck, abhängig von der Temperatur und den Edukten, aufbauen. Dazu werden die Bergmann-Tölg Autoklaven vertikal in einem Blockofen positioniert, der durch seine Bauweise zu einem Temperaturgradienten führt, der für eine Thermokonvektion und damit eine gute Durchmischung der Syntheseprodukte im Tefloneinsatz sorgt.

### 7.5.2.2 Verwendete Chemikalien

Für die nachfolgend beschriebenen Synthesen wurden folgende Chemikalien verwendet:

Kaolin (Fluka 60609)

Natriumchlorid,  $\text{NaCl}$  (Merck 1.06404.1000)

Natriumkarbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck 6398.1000)

gefällte Kieselsäure,  $\text{SiO}_2$  (Merck 657)

Aluminiumhydroxid,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Merck 1093.1000)

### **7.5.2.3 Standard A**

Bruchstücke von frischer Zementmörtelauskleidung dienten als Ausgangsstandard. Hierzu wurde die Zementmörtelschicht vom Stahlguss-Stück abgelöst und zerbrochen. Derartige Bruchstücke wurden auch bei den Synthesen eingesetzt.

### **7.5.2.4 Standard B**

10 g Bruchstücke der frischen Zementmörtelauskleidung werden mit 20 ml destilliertem Wasser versetzt und den Reaktionsbedingungen der Hydrothermalversuche ausgesetzt. In diesem Versuch sollte die Wirkung der hydrothermalen Bedingungen auf den Zementmörtel als Vergleichsstandard nachgewiesen werden.

### **7.5.2.5 Aufwachsung mit Sodalith**

Da Kaolin zusammen mit Natriumchlorid als Templat im alkalischen Milieu Sodalith bildet, wurde eine Schichtbildung dieser Phase auf Zement angestrebt. Dazu wurden 10 g Zementbruchstücke, 0,5 g Kaolin der Firma Fluka und 2,0 g Natriumchlorid der Firma Merck in einem Autoklaven mit 20 ml destilliertem Wasser versetzt und den Eingangs dargestellten Versuchsbedingungen ausgesetzt.

### **7.5.2.6 Aufwachsungen mit Cancrinit**

In Abwandlung zum Experiment zur Sodalithsynthese (Abschnitt 5.5.2.5), wurde als Templat statt Natriumchlorid, 2,0 g Natriumkarbonat der Firma Merck verwendet. Ansonsten blieb der Versuchsansatz gleich. Die Änderung des Templates sollte zu einer Cancrinit synthese führen.

---

### **7.5.3 Hydrothermale Experimente zur Optimierung der Versuchsbedingungen**

#### **7.5.3.1 Temperatur-Zeit-Optimierung der Cancrinitsynthese**

Es wurde der gleiche Syntheseansatz wie in Abschnitt 5.5.2.6 gewählt, lediglich die Synthesedauer und die Temperatur wurden verändert. Die Zeit wurde von 24 über 48 bis zu 72 Stunden variiert. Als Synthesetemperatur wurden Versuche mit 100°C und 80°C gewählt. Diese Temperatur-Zeit-Optimierung ist zum einen erforderlich, um einen technischen Einsatz hinsichtlich einer Kostenverringerung zu untersuchen. Zum anderen dienen diese Ergebnisse als Diskussionsgrundlage für optimierte Versuchsbedingungen.

#### **7.5.3.2 Optimierung der Templatsalzkonzentration zur Cancrinitsynthese**

Um den Einfluss der Templatsalzkonzentration bewerten zu können, wurden Ansätze mit unterschiedlichen Karbonateinwaagen durchgeführt. Wie bisher wurden 10 g Scherben der Zementmörtelauskleidung, 0,5 g Kaolin und 20 ml destilliertes Wasser in die Teflonhülse gegeben. Statt 2,0 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde die Einwaage mit 1,0 g, 0,5 g und 0,25 g variiert. Als Reaktionsdauer wurden 72 Stunden festgelegt, da geringere Reaktionszeiten kein verwertbares Ergebnis lieferten. Als Temperaturen wurden 80°C und 100°C gewählt. Auch hier wurden von dem jeweiligen Ansatz drei Versuche für eine statistisch gesichere Aussage durchgeführt.

#### **7.5.3.3 Cancrinitsynthese mit reduzierter Stoffmenge**

Es wurden Versuche mit Ansätzen durchgeführt, die insgesamt auf ein Zehntel der Einsatzmengen reduziert sind. Als Zielstellung ist eine Beeinflussung der Neuphasenbildung durch Veränderung der Diffusionsverhältnisse bei verringerter Thermokonvektion im Reaktionsraum durch eine Reduzierung der Flüssigkeits- und Stoffmengen gegeben. Der Stoffmengenansatz betrug hierzu 1 g Zementmör-



---

telauskleidung, 0,05 g Kaolin, 0,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 2 ml destilliertes Wasser. Variiert wurden bei diesem Ansatz zudem die Dauer mit 24, 48 und 72 Stunden, sowie die Reaktionstemperatur mit  $80^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$ . Auch hier wurden jeweils drei Versuche durchgeführt.

#### **7.5.3.4 Cancrinit synthese mit reaktiveren Edukten**

Zur Einschätzung des Einflusses der Auflösungskinetik der verwendeten Edukte bei milden Reaktionsbedingungen, wurde ein orientierender Versuch mit reaktiveren Edukten durchgeführt. Hierzu wurden 10 g Zementmörtel auskleidung mit 0,6 g gefällter Kieselsäure, 0,47 g Aluminiumhydroxidpulver, 0,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 20 ml destilliertem Wasser in die Teflonhülse gegeben. Als Reaktionsdauer wurden 72 Stunden bei einer Synthesetemperatur von  $100^\circ\text{C}$  festgelegt.

#### **7.5.4 Inertisierung der Oberfläche mit natürlichen und synthetischen Ionenauschern**

In dieser Versuchsreihe wird die Möglichkeit einer Oberflächeninertisierung durch den Einsatz von ionentauschenden Reagenzien untersucht. Für die Bindung des Kalziums werden die natürlichen Kationentauscher Kaolinit, Bentonit und Clinoptilolit, sowie der synthetische Kationentauscher Zeolith Linde A geprüft. Um die Möglichkeit des oberflächlichen Abbindens von Hydroxylanionen zu untersuchen, wurden Versuche mit den Anionentauschern Hydrotalcit und Green Rust durchgeführt.

##### **7.5.4.1 Überschichtung mit Pulvern**

Die frische Zementoberfläche wird jeweils mit einer dünnen Schicht von fein gemörsertem Pulver der Ionentauscher überschichtet. Zum einen wurde eine Trocknung an der Luft durchgeführt und zu Vergleichszwecken wurden die überschichteten Zementproben für eine Stunde bei  $60^\circ\text{C}$  in den Trockenschrank gegeben.

---

#### 7.5.4.2 Einsatz der Ionentauscher als Suspensionslösung

Als weitere Einsatzmöglichkeit der Ionentauscher wurde deren Verwendung als Suspensionslösung untersucht. Hierzu wurden von den eingesetzten Verbindungen Suspensionen mit einem Wasser-Feststoffverhältnis von 2 hergestellt und diese dann auf der Zementoberfläche verteilt. Die Suspensionen sollten eine höhere Reaktivität als die Pulver zeigen. Das gleichmäßige Verteilen der Suspensionen auf der Oberfläche wurde hierbei durch Schwenken der gebogenen Rohrabschnitte erzielt. Auch hier wurde ein Trocknen an der Luft und für eine Stunde bei 60°C im Trockenschrank untersucht.

#### 7.5.5 Auftragen von Pasten und Fällungsreaktionen aus übersättigten Lösungen

In dieser Versuchsreihe soll die Möglichkeit eines Auftragens von reaktiven Pasten, sowie Fällungsreaktionen aus übersättigten Lösungen auf die Mörtelschicht untersucht werden. Die in den Pasten und Lösungen enthaltenen reaktiven Edukte sollen nach Möglichkeit bei Temperaturen von 80°C reagieren und auf der Mörtelschicht haften. Zu diesem Zweck werden Pasten und Lösungen mit möglichst reaktiven Substanzen bezüglich einer Cancrinit- oder Sodalithsynthese verwendet. Als Silizium-, beziehungsweise Aluminiumquellen wurden für die Pasten und Lösungen zum Großteil organisch gebundene Verbindungen gewählt. Aluminium sec Butylat als Aluminiumquelle und TEOS als Siliziumquelle. Diese organischen Verbindungen wurden gewählt, da sie unter Zusatz von Natriumhydroxid als Templat geliert werden können und sich daher als Gel auftragen lassen. Die gelartige Beschaffenheit lässt ein längeres Wasserrückhaltevermögen der Pastenschicht zu und soll damit eine Reaktion fördern. Versuche mit lediglich wässrigen Suspensionen zeigten ein zu schnelles Trocknen mit mangelnden Reaktionen und keinerlei Oberflächenhaftung. Die hergestellten Pasten wurden auf die Mörteloberfläche aufgetragen und bei 80°C für 24, 48 und 72 Stunden im Trockenschrank belassen. Für die Lösungen wurden neben den angesprochenen

organischen Silizium- und Aluminiumquellen zudem Kaolin als anorganisches Reagenz in einer weiteren Versuchsreihe verwendet. Die Zementmörtel auskleidungen wurden im Becherglas mit der Lösung versetzt, die dann wie die Pasten bei 80°C und den angegebenen Verweildauern im Trockenschrank belassen wurden.

#### **7.5.5.1 Verwendete Chemikalien**

Aluminium-sec-Butylat (Fluka 06190)

TEOS (Merck-Schuchardt 800658)

Natriumkarbonat (Merck 6392)

Natriumhydroxid (Fluka 71691)

Ethanol (Merck-Schuchardt 818760)

Kaolin (Fluka 60609)

#### **7.5.5.2 Paste 1**

4,6 g Aluminium-sec-Butylat

3,8 g TEOS

20 ml 2 m Natriumkarbonat

20 ml 1 m Natriumhydroxid

20 ml Ethanol

#### **7.5.5.3 Paste 2**

2,5 g Aluminium-sec-Butylat

2,1 g TEOS

10 ml 2m Natriumkarbonat

10 ml 2m Natriumhydroxid

---

#### 7.5.5.4 Paste 3a

2,5 g Aluminium-sec-Butylat

2,1g TEOS

10 ml 2m Natriumkarbonat

10 ml 2m Natriumhydroxid

Die Zusammensetzung ist identisch zur Paste 2, jedoch wurde hier ein weiterer Reaktionsschritt eingefügt. Das Gel wurde erst 24 Stunden bei 80°C getrocknet und die Trockensubstanz wurde danach in 50 ml Wasser ohne Zugabe von NaOH gelöst und diese Lösung wurde auf die Zementoberfläche gebracht.

#### 7.5.5.5 Paste 3b

2,5 g Aluminium-sec-Butylat

2,1g TEOS

10 ml 2m Natriumkarbonat

10 ml 2m Natriumhydroxid

Die Zusammensetzung ist identisch zur Paste 2, jedoch wurde hier ein weiterer Reaktionsschritt eingefügt. Das Gel wurde erst 24 Stunden bei 80°C getrocknet und die Trockensubstanz wurde danach in 50 ml Wasser mit Zugabe von 10 ml 2molarer NaOH gelöst und diese Lösung wurde auf die Zementoberfläche gebracht.

#### 7.5.5.6 Paste 4

5 g Kaolin

10 ml 2 m Natriumkarbonat

10 ml 2 m Natriumhydroxid

---

**7.5.5.7 Lösung 1**

2,5 g Kaolin

100 ml 2 m Natriumhydroxid

100 ml 1 m Natriumkarbonat

**7.5.5.8 Lösung 2**

5 g Kaolin

100 ml 2 m Natriumhydroxid

100 ml 1 m Natriumkarbonat

**7.5.5.9 Lösung 3**

7 g Aluminium-sec-Butylat

5,9 g TEOS

30 ml 2 m Natriumkarbonat

50 ml 2 m Natriumhydroxid

**7.5.5.10 Lösung 4**

7 g Aluminium-sec-Butylat

5,9 g TEOS

50 ml 2 m Natriumkarbonat

30 ml 2 m Natriumhydroxid

**7.5.6 Additive Zusätze zum Hochofenzement**

Ziel der additiven Zusätze ist eine Inertisierung der Zementoberfläche durch Beeinflussung des Reaktionsgeschehens im Standardzement CemIII/A. Der Zusatz von reaktivem Silika soll zu C-S-H-Phasenneubildungen mit Portlandit führen. Smectit und LDH könnten aufgrund ihres Absorbtions- und Wasserrückhaltevermögens ebenfalls zu einer Inertisierung der Oberfläche durch verbesserte

Kristallisation der C-S-H-Phasen und Abpuffern der Hydroxide führen. Daneben wird der Zusatz von Tonerdeschmelzzement zur Verringerung der Portlanditbildungsneigung durch Reduktion des Kalziumsilikatanteiles untersucht. Der Zusatz von Tonerdeschmelzzement sollte außerdem die Bildung von weiteren, möglichst inerten Zementphasen, z.B. Ettringit-Thaumasit-Mischkristallen, fördern. Die Reaktionsabläufe werden mittels Rasterelektronenmikroskopie, EDX-Analysen, sowie röntgenographisch und IR-spektroskopisch charakterisiert.

#### **7.5.6.1 Zusatz von Mikrosilika**

Dem Zement werden 5, 10 und 20 Gew. % eines handelsüblichen Mikrosilikas zugesetzt. Mikrosilika fällt bei der Silizium- und Ferrosiliziumherstellung als Abfall- bzw. Nebenprodukt an. Bei diesem Prozess wird kristalliner Quarzsand im Lichtbogen verdampft und als kugelförmiger Silikastaub mit einer Partikelgröße von 0.05-0.5  $\mu\text{m}$  kondensiert. Mikrosilika besteht zu 85-95 % aus glasartigem Siliziumdioxid (amorphes  $\text{SiO}_2$ ). Mikrosilika hat eine sehr hohe spezifische Oberfläche, die mit 10-25  $\text{m}^2/\text{g}$  in der gleichen Größenordnung wie Zigarettenrauch liegt. Mikrosilika ist 50-100x feiner als Zement und wirkt als Füller zwischen den Zementkörnern. Dadurch wird das Zementsteingefüge gleichmäßiger und viel dichter. Die verminderte Wasserdurchlässigkeit erhöht die Frost- bzw. Frosttausalzbeständigkeit und verbessert den Widerstand gegen chemischen Angriff (Sulfate, Chloride usw.) [44., 46., 65.].

#### **7.5.6.2 Zusatz von Smectit**

Dem Zement werden 30 und 40 Gew. % eines handelsüblichen Smectits zugegeben. Smectit ist ein Schichtsilikat, das zur Montmorillonit-Gruppe der Tonminerale gehört. Sie vermögen Wasserschichten unter Aufweitung des Gitterabstandes in die c-Richtung in die Struktur einzubauen. Montmorillonit  $((\text{Al}, \text{Mg})_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{Na}, \text{Ca})_x \cdot n \text{H}_2\text{O})$  zeichnet sich durch sein hohes Quellungs-

und Aufsaugvermögen und damit verbundener guter wasserspeichernder Eigenschaft aus [70.].

### 7.5.6.3 Zusatz von Tonerdeschmelzzement

Es werden Mischungen untersucht in denen 5, 10, 20, 30 und 40 Gew. % des CemIII/A durch handelsüblichen Tonerdeschmelzzement ersetzt wurden. Tonerdeschmelzzement ist in Deutschland nicht genormt und wird aus Kalkstein und Bauxit hergestellt. Das durch Brennen auf 1.200 bis 1.600°C gesinterte Gemisch wird staubfein gemahlen. Der Vorgang der Hydratisierung verläuft beim Tonerdeschmelzzement deutlich schneller als beim Portland-, Hütten- oder Puzzolanzement. Des Weiteren bindet Tonerdezement etwa doppelt so viel Wasser und entwickelt beim Abbinden wesentlich mehr Wärme. Der daraus hergestellte Beton und Mörtel ist offenerporiger und schützt den Bewehrungsstahl nicht dauerhaft vor Korrosion [44., 55., 85.].

### 7.5.6.4 Zusatz von Green Rust

Dem Zement wurden 5 und 10 Gew. % Green Rust zugesetzt. Die verwendete Verbindung wurde hier im Institut synthetisiert [5., 11.]. Es handelt sich dabei um ein geschichtetes Doppelhydroxid, sogenannte „Layerd Double Hydroxides“ (LDH). Diese Schichten bestehen beim Green Rust aus Eisen(II)- und Eisen(III)hydroxid, wobei die Ladungsneutralität durch den Einbau von Sulfationen in den Zwischenschichten gewährleistet wird. Beim Green Rust handelt es sich somit um ein Eisen<sup>2+</sup>/Eisen<sup>3+</sup>-Hydroxid-Sulfat-Hydrat [5., 11.]. Im vorliegenden Fall wurde eine modifizierte Green Rust-Verbindung getestet. Anstelle von Fe<sup>2+</sup> wurden Mg<sup>2+</sup> und in den Zwischenschichten Nitrationen eingebaut, womit ein Magnesium-Eisen-Hydroxid-Nitrat-Hydrat vorlag. Das Material wurde bewusst mit Nitrat synthetisiert, um für die Analyse mittels IR-spektroskopie ein gut detektierbares Ion für die Grundlagenuntersuchungen zum Anionentausch zur

Verfügung zu haben. Eine Synthese mit anderen Anionengruppen ist jedoch problemlos möglich [5., 11.].

#### **7.5.6.5 Kombiniertes Zusatz von Tonerdeschmelzzement und Green Rust**

Um den kombinierten Einsatz von Tonerdeschmelzzement mit Green Rust zu untersuchen, wurden Versuche mit 10 Gew. % Tonerdeschmelzzement und 5% LDH, sowie 20 Gew. % Tonerdeschmelzzement mit 10 Gew. % Green Rust durchgeführt.

#### **7.5.7 Auftragen von Schutzschichten**

Das Auftragen von Schichten auf die Oberfläche des Zementmörtels soll eine weitgehende Inertisierung zur Folge haben. Diese Schichten müssen zudem eine gute Haftung, beziehungsweise Verbindung mit dem Zement besitzen, sowie zum Ausschleudern tauglich sein. Im ersten Versuchsabschnitt, siehe Tabelle 11, werden die bereits beschriebenen additiven Zusätze in Form einer Schicht aufgetragen. In weiteren Versuchsreihen werden Variationen dieser Zusammensetzungen untersucht. Im dritten Abschnitt wird die Möglichkeit einer Ettringit-Thaumasitbildung mit aluminatreichen Tonerdeschmelzzement unter Sulfatzugabe untersucht. In einem weiteren Versuch wird der Einsatz von synthetischem Trikalziumaluminat als Schutzschicht untersucht. Diese Zementphase wird synthetisch hergestellt und soll aufgrund ihrer starken Kalziumeinbindung einen positiven Effekt bewirken.

##### **7.5.7.1 Zementschicht mit additiven Zusätzen entsprechend der Vorgabe**

In dieser Versuchsreihe soll der Einfluss von Mikrosilika und Smectit neben Tonerdeschmelzzement untersucht werden. Diese Schutzschicht soll vor allem aufgrund einer verbesserten Kristallisation der C-S-H-Phasen und dem Anteil an Smectit und Tonerdeschmelzzement zu einem weniger alkalischen Verhalten neigen.



**Tabelle 11: Zusammensetzung der Mischungen****Zusammensetzung der Mischungen\* in Gew.%**

Stoffgruppe	Mischung I	Mischung II	Mischung III	Mischung IV	Referenz
Zement	50%	50%	40%	40%	100%
Mikrosilika	10%	5%	10%	10%	0%
Smectit	30%	40%	30%	40%	0%
TSZ	10%	50%	20%	10%	0%

\* Schutzschicht bestehend aus angegebenen Stoffgruppen mit ihrer Zusammensetzung und Sand im Verhältnis 1:1

Schutzschicht wird auf Grundsicht, bestehend aus Zement und Sand im Verhältnis 1:2, aufgetragen

**Tabelle 12: Einwaagen der durchgeführten Versuche der ersten Reihe entsprechend den Vorgaben in g**

Bestandteil [g]	Zement Referenz	Mischung I	Mischung II a	Mischung III	Mischung IV
Zement	150.78	3.13	3.03	2.40	2.42
Mikrosilika	0.00	0.61	0.32	0.60	0.60
Smectit	0.00	1.87	2.37	1.81	2.43
Tonerdeschm.Zem.	0.00	0.68	0.31	1.20	0.61
Gewicht	150.78	6.29	6.03	6.01	6.06
tats.Gewicht	150.78	6.28	6.14	6.01	6.06
Sand	150.43	6.39	12.75	12.03	12.15
Wasser	62.32	2.47	3.28	3.08	3.66
Zementschicht	35.26	35.60	35.77	35.50	35.75
Aufstrich	0.00	13.79	14.72	18.49	19.27
Gesamt [g]	35.26	49.39	50.49	53.99	55.02

Für diese Versuche wurden in Absprache mit der Fa. Buderus Vorgaben der möglichen Zusammensetzungen getroffen, die einen ersten Überblick über einen möglichen Einsatz der Zusatzstoffe liefern sollen. Die Tabelle 11 zeigt die in die-

sem Zusammenhang getroffenen Vorgaben hinsichtlich der Zusammensetzungen. In den Tabellen 12 und 13 sind die Realisierungen dieser Vorgaben tabellarisch aufgeführt.

**Tabelle 13: Zusammensetzungen der durchgeführten Versuche der ersten Reihe entsprechend den Vorgaben in Gew. %**

Bestandteil [Gew.%]	Zement Referenz	Mischung I	Mischung II a	Mischung III	Mischung IV
Zement	100.0%	49.8%	50.2%	39.9%	39.9%
Mikrosilika	0.0%	9.7%	5.3%	10.0%	9.9%
Smectit	0.0%	29.7%	39.3%	30.1%	40.1%
Tonderdeschm.Zem.	0.0%	10.8%	5.1%	20.0%	10.1%
Sand	49.9%	50.4%	67.5%	66.7%	66.7%
Wassermenge*	0.41	0.39	0.54	0.51	0.60
Wassermenge**	0.41	0.79	1.08	1.28	1.51
Zementanteile	100.0%	72.1%	70.8%	65.8%	65.0%
Aufstrich	0.0%	27.9%	29.2%	34.2%	35.0%

\* bezogen auf Mischung

\*\* bezogen auf Zementanteil

### 7.5.8 Schutzschichten mit Variationen der Vorgaben

Die aus den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuchsvorgaben gewonnenen Erkenntnisse führten zu einer Versuchsreihe mit veränderten Zusammensetzungen bezogen auf die Eingangsvorgabe. Diese Versuchsreihe sollte zu einer Vertiefung der gewonnenen Erkenntnisse mit weitergehenden Bewertungen führen. In der Tabelle 14 sind die angefertigten Mischungen im Einzelnen aufgeführt. Vor allem das Verhältnis von Sand zu Zementmischung wurde dabei von 2:1 auf 1:1 reduziert um eine verbesserte Mörteldichte und -festigkeit zu erzielen.

**Tabelle 14: Zusammensetzungen der Schutzschichten in der zweiten Versuchsreihe**

Bestandteil [Gew.%]	Referenz	Mischung V	Mischung VI	Mischung VII
Zement	100.0%	49.9%	49.9%	39.9%
Mikrosilika	0.0%	10.2%	5.1%	10.0%
Smectit	0.0%	29.9%	39.9%	30.0%
Tonerdeschm.Zem.	0.0%	10.1%	5.1%	20.1%
Sand	66.6%	50.2%	50.2%	50.2%
Wasserzementwert*	0.59	0.55	0.57	0.57
Wasserzementwert**	0.59	1.09	1.14	1.44
Zementschicht	100.0%	65.5%	67.8%	64.9%
Aufstrich	0.0%	34.5%	32.2%	35.1%

Bestandteil [Gew.%]	Referenz	Mischung VIII	Mischung IX	Mischung X
Zement	100.0%	39.8%	49.7%	40.0%
Mikrosilika	0.0%	10.0%	9.9%	9.9%
Smectit	0.0%	40.0%	10.7%	30.1%
Tonerdeschm.Zem.	0.0%	10.2%	29.7%	20.0%
Sand	66.6%	50.0%	50.0%	50.2%
Wasserzementwert*	0.59	0.57	0.57	0.57
Wasserzementwert**	0.59	1.43	1.14	1.42
Zementschicht	100.0%	64.9%	64.7%	66.0%
Aufstrich	0.0%	35.1%	35.3%	34.0%

\* bezogen auf Mischung

\*\* bezogen auf Zementanteil

\* Schutzschicht bestehend aus angegebenen Stoffgruppen mit ihrer Zusammensetzung und Sand im Verhältnis 1:1

Schutzschicht wird auf Grundsicht, bestehend aus Zement und Sand im Verhältnis 1:2, aufgetragen

Der Wasserzementwert für Grundsicht und Schutzschicht beträgt 0,57

### 7.5.8.1 Schutzschichten aus Tonerdeschmelzzement mit Sulfatzugabe, sowie Mikrosilika und anionentauschendem Green Rust

Ziel dieser Versuchsreihe war die Bildung von Ettringit-Thaumasit-Mischkristallen mit optimiertem Kristallisationsverhalten von C-S-H unter Einbeziehung von Mikrosilika. Der Aluminatgehalt des Tonerdeschmelzzementes sollte mit den zugesetzten Sulfaten vor allem zu Ettringit reagieren um neben einer dichteren Oberfläche durch die Volumenausdehnung auch ein stärkeres Einbinden der Kalziumionen zu gewährleisten. Zugleich sollte diese Oberfläche auch als Barriere für die Kalziumdiffusion aus dem darunter liegendem Zementmörtel dienen. Daneben wurde der Einsatz von Tonerdeschmelzzement ohne weitere Stoffzugabe und einem Zusatz von Green Rust untersucht, um den Einfluss von Green Rust auf die Ausbildung von C-S-H-Phasen zu charakterisieren. In der Tabelle 15 sind die Zusammensetzungen der einzelnen Mischungen in einer Übersicht dargestellt.

**Tabelle 15: Zusammensetzungen der Schutzschichten der dritten Versuchsreihe**

Bestandteil	Z 100	G 10	G 20	GM 10/10
Zement	100.0%	50.0%	50.0%	50.0%
Mikrosilika	0.0%	0.0%	0.0%	10.0%
Smectit	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
TSZ	0.0%	40.0%	30.0%	30.0%
Green Rust	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Gips	0.0%	10.0%	20.0%	10.0%

Bestandteil	Z 100	GM 20/10	R 10	T 50
Zement	100.0%	50.0%	50.0%	50.0%
Mikrosilika	0.0%	10.0%	0.0%	0.0%
Smectit	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
TSZ	0.0%	20.0%	40.0%	50.0%
Green Rust	0.0%	0.0%	10.0%	0.0%
Gips	0.0%	20.0%	0.0%	0.0%

### 7.5.8.2 Schutzschicht aus Trikalziumaluminat

Da Aluminate als Bestandteil des Zementes eine gute Einbindung in die Zementmatrix erlauben, wird die Möglichkeit einer Schutzschicht aus Aluminat untersucht. Aluminate sind chemisch gegen neutrale bis saure Wässer beständiger und bilden keine Kalziumhydroxide aus. Das sich bildende Aluminiumhydroxid ist amphoter und erhöht den pH-Wert des Wassers nicht. Synthetisch hergestelltes Trikalziumaluminat wird wie der Zement mit Wasser versetzt, wobei auch hier der Wasserzementwert von 0,57 eingehalten wird, und als dünne Schicht auf den Zementmörtel aufgetragen.

### 7.5.8.3 Herstellung von Trikalziumaluminat

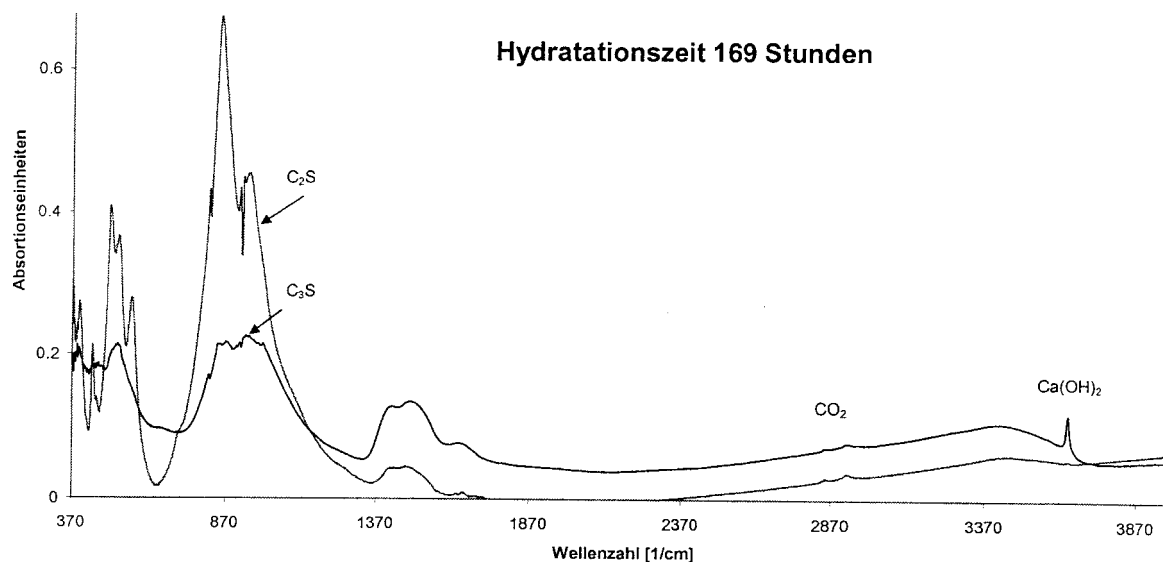
Zur Herstellung von Trikalziumaluminat werden zwei Verfahren genutzt, die im Folgenden näher beschrieben werden. Zum einen die Lösungsausfällung der Hydroxide, wobei das Fällungsprodukt dann eine kürzere Sinterzeit benötigt, da die Reaktionspartner in fein verteilter und sehr reaktiver Form vorliegen. Daneben muss jedoch auch ein technischer Einsatz berücksichtigt werden um das Produkt kostengünstig und im größeren Maßstab herzustellen. Hier wurden Pulver vermahlen, zu Tabletten verpresst und anschließend getempert.

Für die Synthese mit Lösungsfällung wurden 79,2 ml 1 M Aluminiumnitratlösung und 118,7 ml Kalziumnitratlösung in einen Erlenmeyerkolben gegeben und durch Zugabe von Ammoniaklösung auf einen alkalischen pH-Wert gebracht. Dabei fallen die Hydroxide der beteiligten Elemente aus. Diese Hydroxidlösung wird dann sorgfältig gerührt und ruht dann für 24 Stunden bei Zimmertemperatur. Danach wird sie für 24 Stunden bei 80°C in den Trockenschrank gegeben. Als weiterer Reaktionsschritt wird die Lösung dann bei 120°C im Trockenschrank soweit eingedampft, bis ein trockenes Produkt vorliegt. Die nun erhaltene Trockenmasse wird zur Vertreibung der Nitrate im Platintiegel gebrannt. Nach dem Brennen erhält man ein weißes Pulver, welches für die Sintersynthese zu einer Tablette gepresst wurde. Für den technischen Einsatz wurde nach der zweiten

Methode Trikalziumaluminat aus 1201 mg fein gepulvertem Kalziumkarbonat und 408 mg gepulverter  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. Die Pulver wurden miteinander vermahlen und zu einer Sintertablette gepresst. Die so hergestellten Sintertabletten wurden bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert um die Sinterparameter für eine technische Anwendung zu optimieren. Als Brenntemperaturen wurden 1200, 1300 und  $1400^\circ\text{C}$  bei Variation der Sinterdauer von 24 bis 72 Stunden.

## 7.6 Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen

### 7.6.1 Zeitabhängiges Hydratationsverhalten von Kalziumsilikat

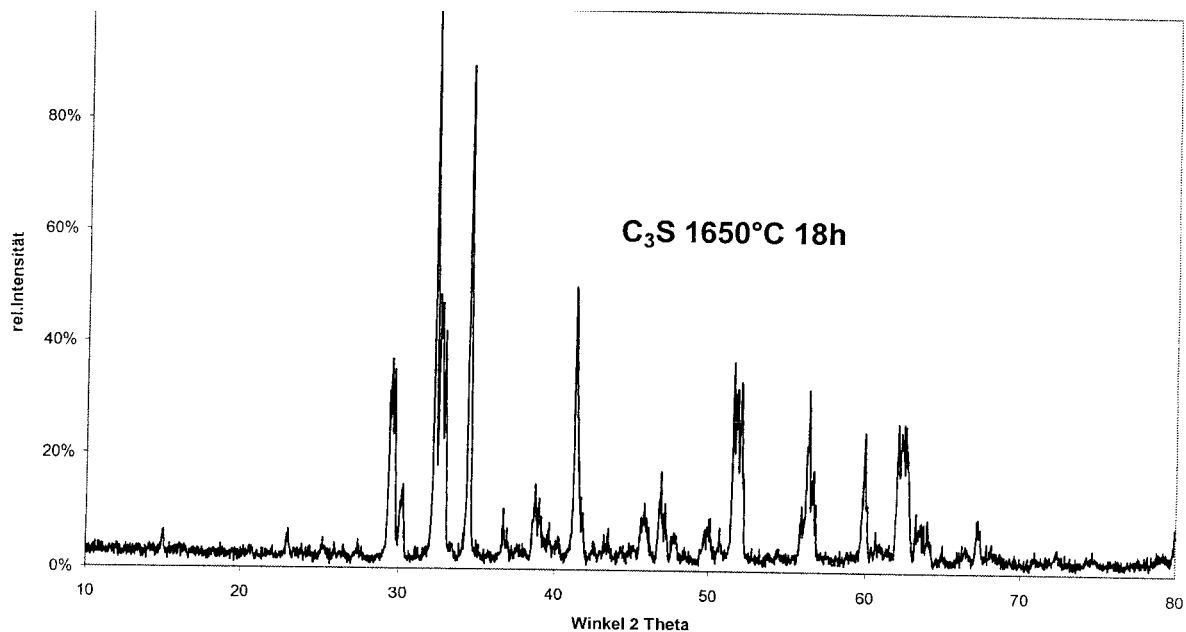


**Abbildung 7: Spektren im mittleren Infrarot von  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$  nach 169 Stunden in Wasser**

Die Portlanditbildung zeigte sich beim Trikalziumsilikat wie erwartet deutlicher als beim Dikalziumsilikat. Dies belegt das IR-Spektrum in Abbildung 7. Die unterschiedlichen Bandenausprägungen im Bereich von  $370$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen ist sicherlich auf die Divergenzen im gebildeten  $\text{C}_2\text{SH}_x$ , sowie auf die unterschiedlichen Edukte zurückzuführen.

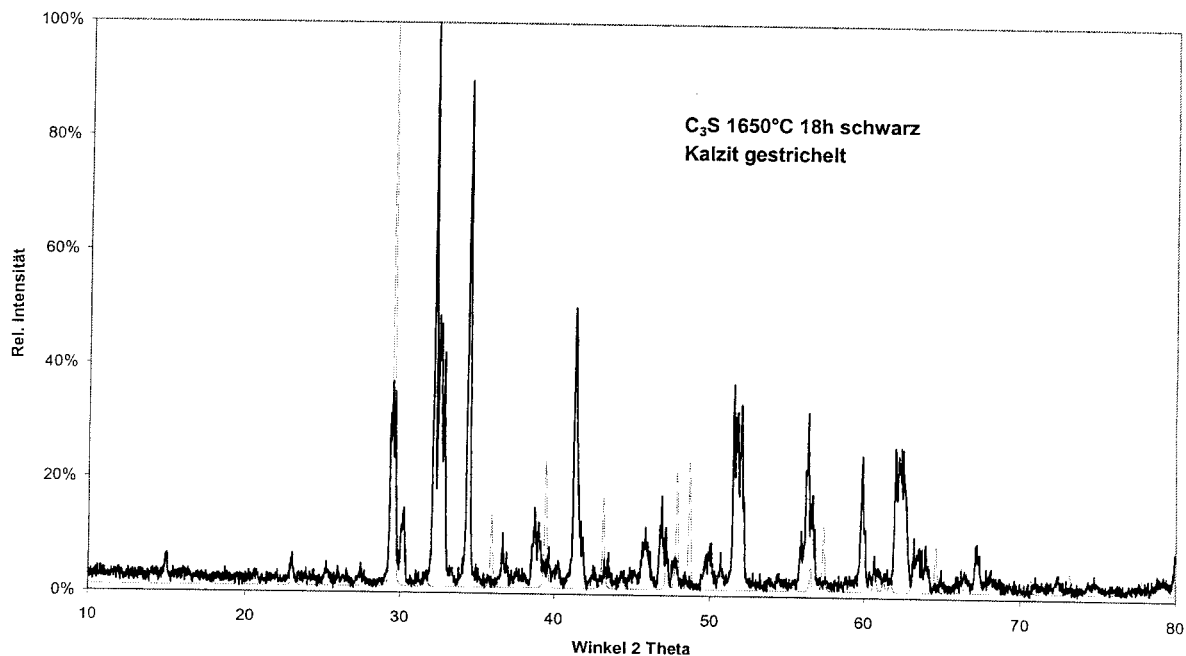
Die Abbildung 7 zeigt das Fehlen der Portlanditbande bei einer Wellenzahl von  $3643\text{ cm}^{-1}$  beim hydratisierten Dikalziumsilikat, wie es auch andere Proben vom

$C_2S$  aufweisen. Daneben zeigen sich jedoch auch dem Karbonat, beziehungsweise dem  $CO_2$  zuzuordnende Banden, die auf kalzithaltiges Ausgangsmaterial zurückzuführen sind. Inwieweit der  $CO_2$ -Gehalt der Luft, beziehungsweise des Wassers bei der Hydratation eine Rolle gespielt hat, kann nicht eindeutig ausgesagt werden. Sicherlich werden Karbonatisierungsvorgänge sowohl am Ausgangsmaterial, als auch beim Versetzen mit Wasser zu den beobachteten Verhältnissen beigetragen haben. Betrachtet man das Diffraktogramm des Ausgangsmaterials vom  $C_3S$  in Abbildung 8, so können hier durchaus markante Signale des Kalzits ausgemacht werden, wie der Vergleich in der Abbildung 9 verdeutlicht.



**Abbildung 8: Diffraktogramm von  $C_3S$  bei  $1650^\circ C$  für 18 Stunden gesintert**

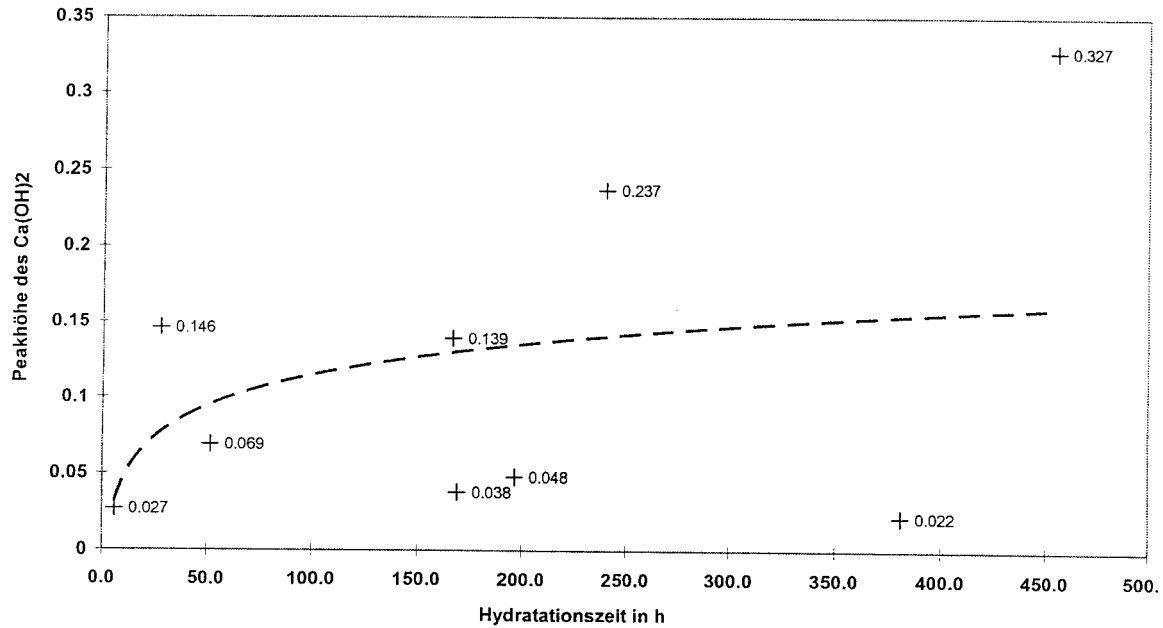
Die qualitative Aussage kann aber über die röntgenographische Untersuchung zusammen mit der IR-spektroskopischen Analyse genau getroffen werden. Damit ist die Aussage eines Kalzitgehaltes der Ausgangsprobe gerechtfertigt.



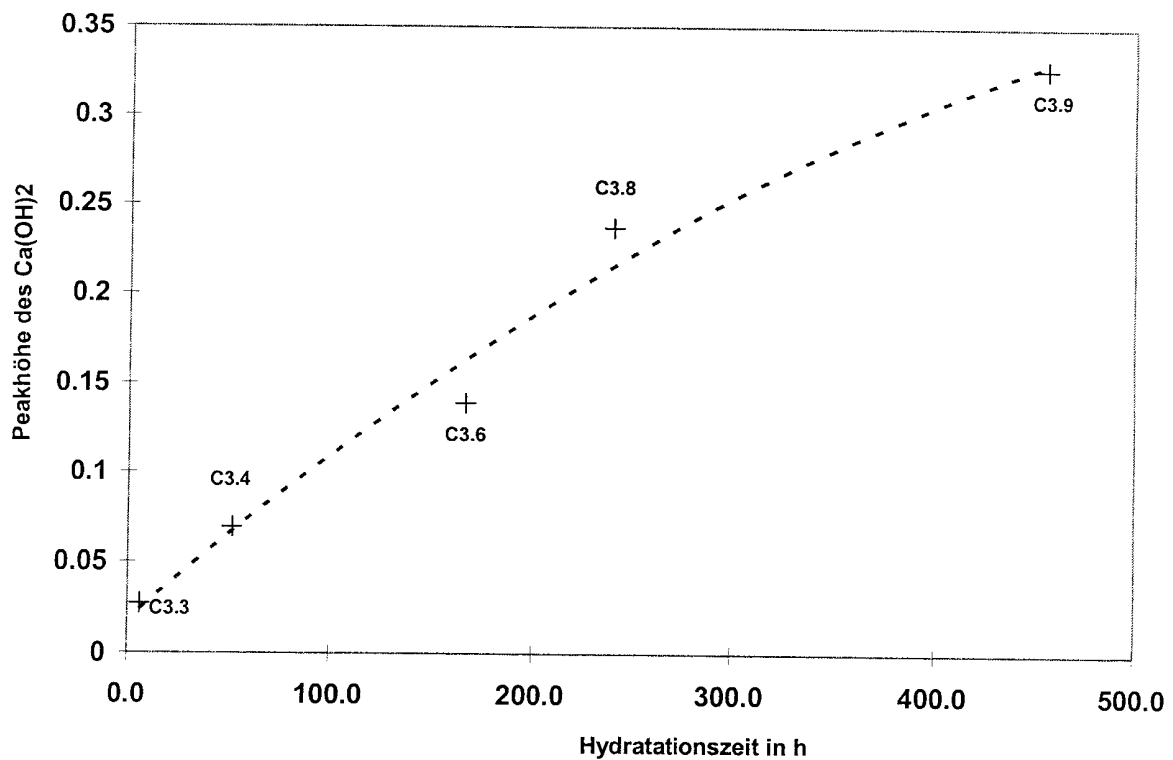
**Abbildung 9: Diffraktogramm-Vergleich von C<sub>3</sub>S und Kalzit**

Da die Portlanditbildung beim C<sub>2</sub>S nicht sehr deutlich ausgeprägt ist, wird für die zeitabhängige Untersuchung der Portlanditbildung die Alithydratation zugrunde gelegt. Bei diesen Hydratationsexperimenten wurde festgestellt, dass die Proben keine einheitliche Reaktion, beziehungsweise deutliche Unterschiede im zeitabhängigen Reaktionsverhalten aufwiesen. Die folgende Abbildung 10 zeigt die zeitabhängige Portlanditbildung aller untersuchten Proben. Dabei fallen deutlich die Abweichungen auf, wie man anhand der eingezeichneten Trendlinie erkennt.





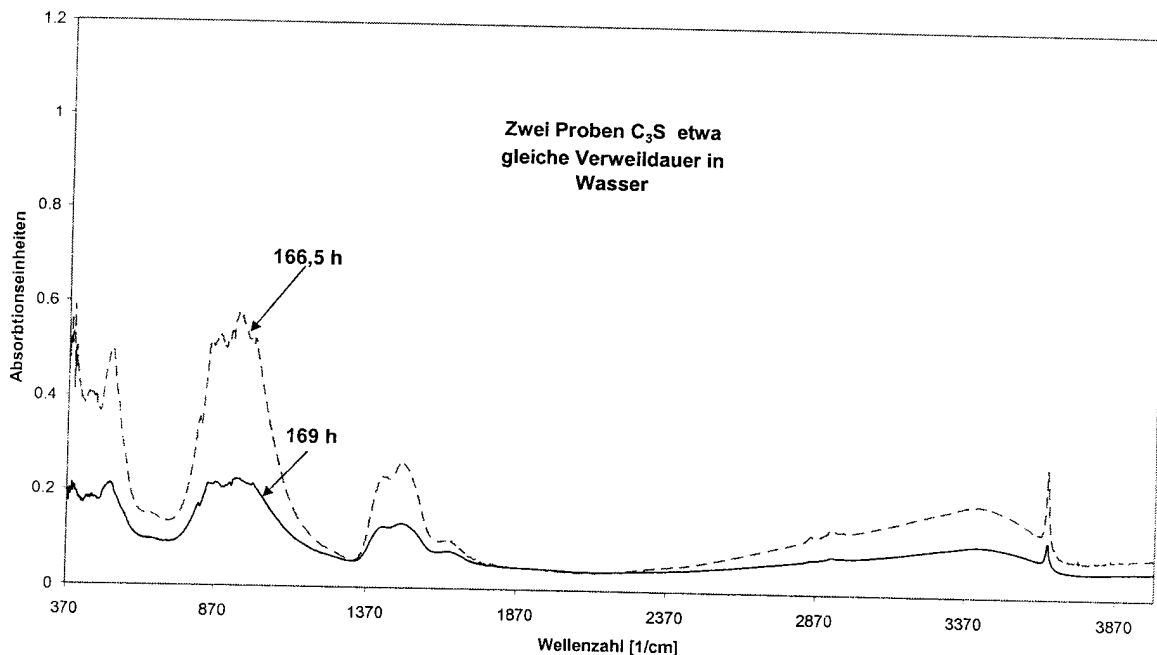
**Abbildung 10: Zeitabhängige Portlanditbildung vom C<sub>3</sub>S**



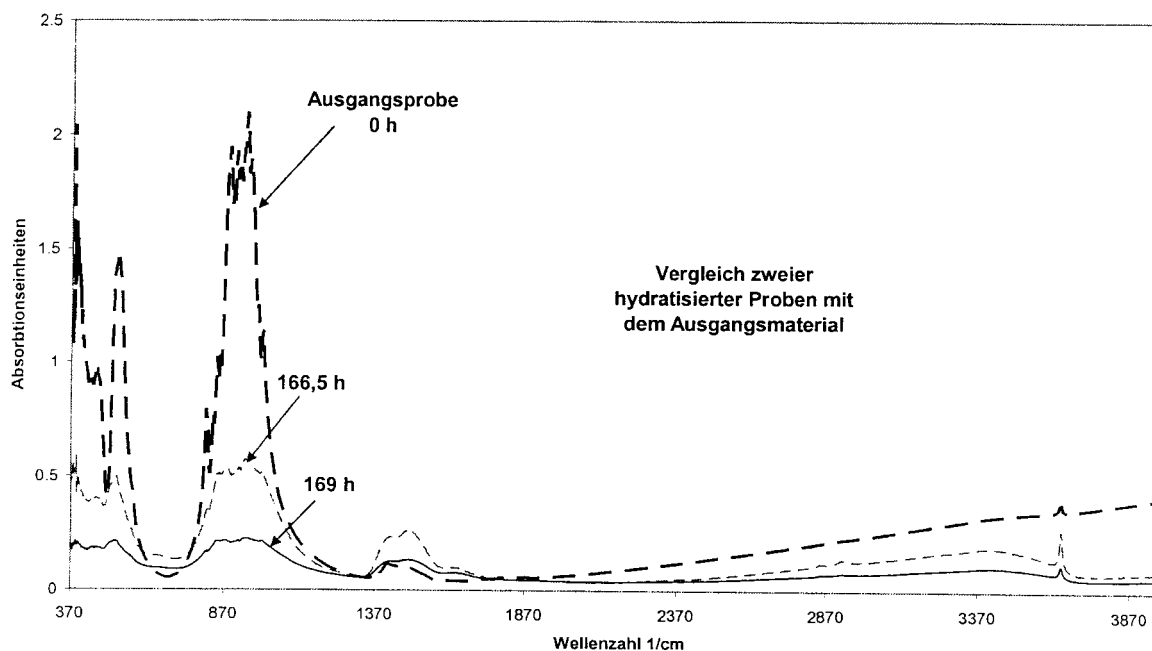
**Abbildung 11: Zeitliche Portlanditbildung vom C<sub>3</sub>C ausgewählter Proben**

Legt man nur einige ausgewählte Proben für den zeitlichen Portlanditbildungsverlauf zugrunde, ergibt sich ein graphischer Zusammenhang der Abbildung 11.

Anhand dieser ausgewählten Proben in der Abbildung 11 könnte eine kontinuierliche Portlanditbildung bis zur vollständigen Reaktion von  $C_3S$  zu  $C_2SH_x$  angenommen werden, wären nicht die diskussionswürdigen Abweichungen im Verhalten nachgewiesen. Betrachtet man zwei Infrarotspektren von annähernd gleichzeitig hydratisiertem  $C_3S$  in der Abbildung 12 dargestellt, so findet man unterschiedliche Ausbildungen der Portlanditbande, mit Hinweisen auf einen unterschiedlichen Abbau des Ausgangsmaterials, wenn man sich die Bereiche zwischen  $370$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen betrachtet. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Banden der hydratisierten Kalziumsilikate, besonders des  $C_2SH_x$ , vor allem im Bereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen deutlich ausgeprägt sind.



**Abbildung 12: Spektren von zwei unterschiedliche Proben von  $C_3S$  mit annähernd gleicher Verweildauer in Wasser im mittleren Infrarot**



**Abbildung 13: Spektren von annähernd gleichdauernd hydratisierten Proben C<sub>3</sub>S im Vergleich mit der Ausgangssubstanz im mittleren Infrarot**

Ein Vergleich dieser annähernd gleich hydratisierten Proben von C<sub>3</sub>S mit der Ausgangssubstanz in Abbildung 13 dargestellt, zeigt die Verhältnisse deutlicher. Betrachtet man lediglich die Bandenausprägungen in den aussagekräftigen Bereichen, so kann man bei der Probe mit der geringeren Portlanditbande generell eine niedrigere Absorption feststellen, die Verhältnisse sind jedoch ähnlich. Zudem fällt die geringe Portlanditbildung des Ausgangsmaterials auf wie man an der Bande bei 3643 cm<sup>-1</sup> Wellenzahlen erkennen kann. Untersucht man das Zeitverhalten röntgenographisch, so kann man zeitabhängig die Portlanditbildung nachweisen, wie die folgende Abbildungen 14 ,15 und 16 zeigen.

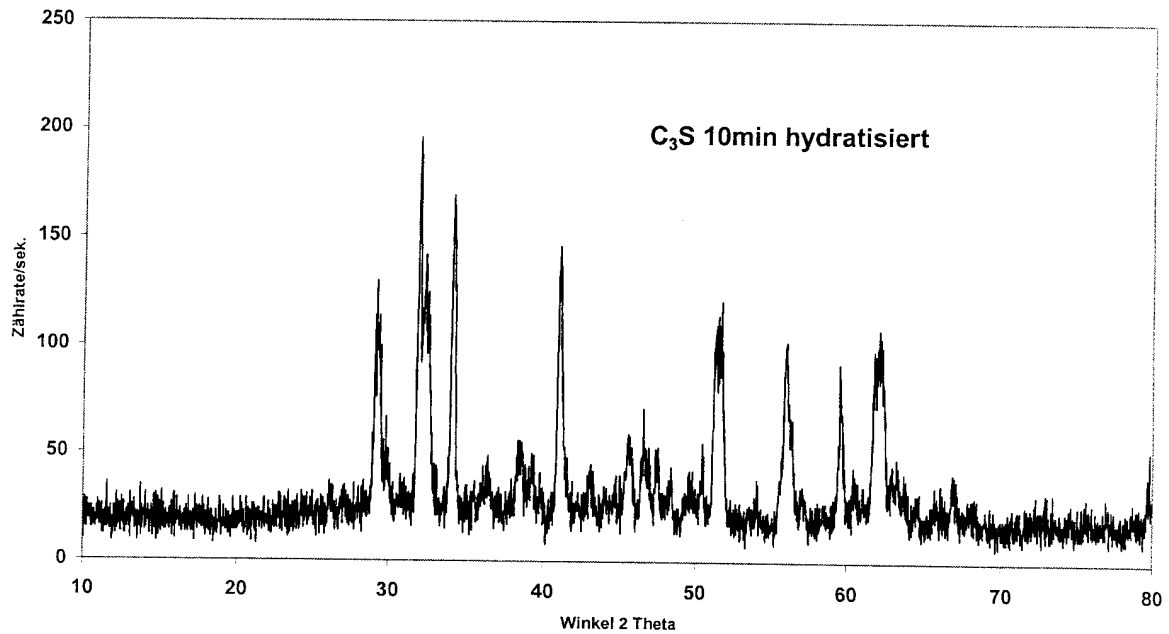


Abbildung 14:  $C_3S$  10 Minuten in Wasser

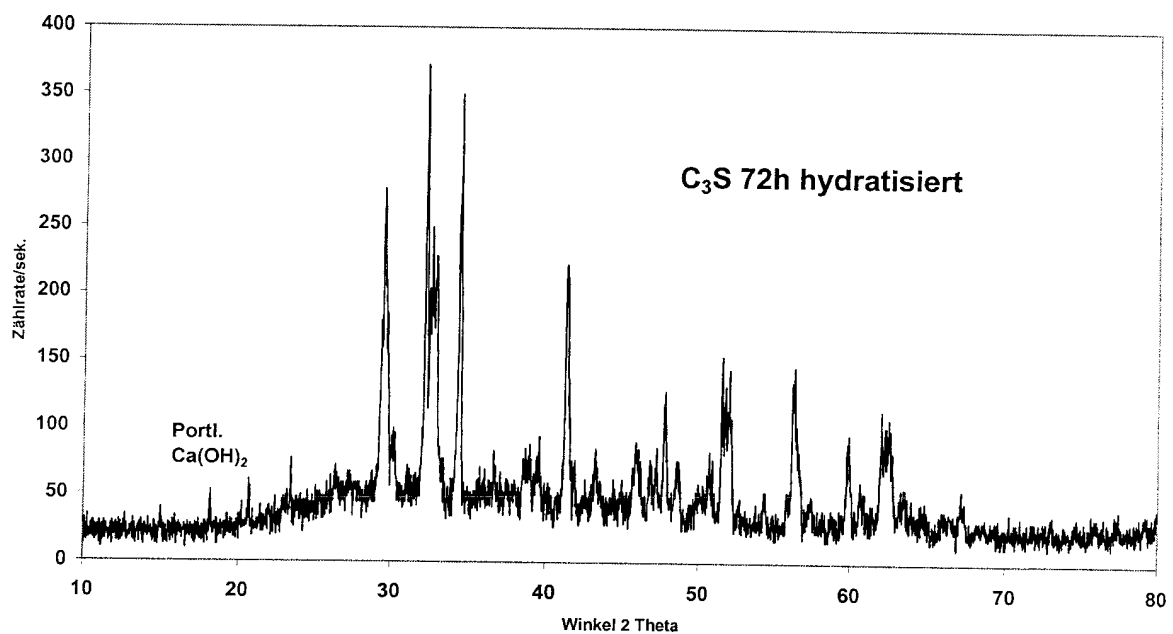
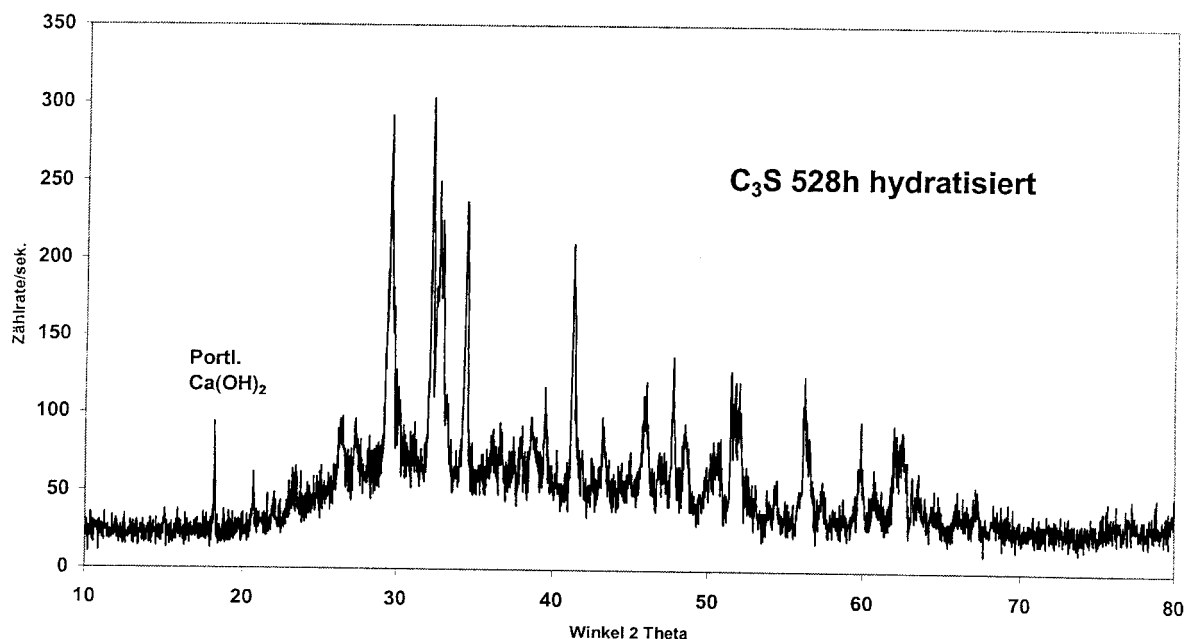


Abbildung 15:  $C_3S$  72 Stunden in Wasser



**Abbildung 16:  $C_3S$  528 Stunden in Wasser**

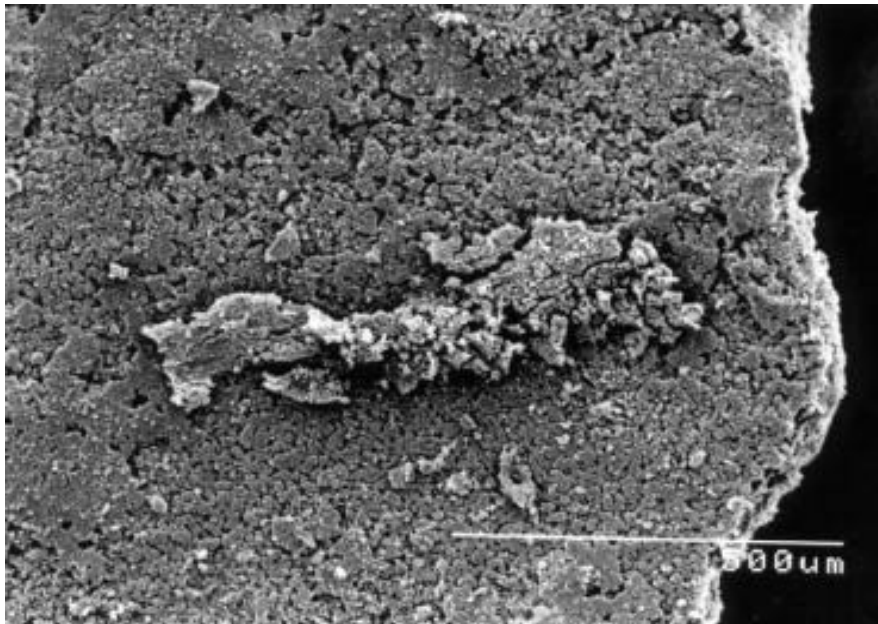
Als röntgenographischer Hinweis für die Portlanditbildung wird das Signal bei einem Winkel von  $18^\circ 2\theta$  zugrunde gelegt, da er zum einen stark ausgeprägt und zum anderen nicht wie das Hauptsignal starke Überlagerungen mit den Lagen der anderen beteiligten Phasen aufweist. Betrachtet man diese Signallage in den Abbildungen, wird die zeitabhängige Bildung von Portlandit verdeutlicht. Daneben kann man den Beugungsdiagrammen auch eine Zunahme der Untergrundintensität durch amorphe Bestandteile mit zunehmender Hydrationsdauer entnehmen. Ob es sich hier tatsächlich um den Nachweis von gebildetem C-S-H-Gel handelt, kann lediglich vermutet werden.

## 7.6.2 Hydrothermal gebildete Schichten auf der Zementmörteloberfläche

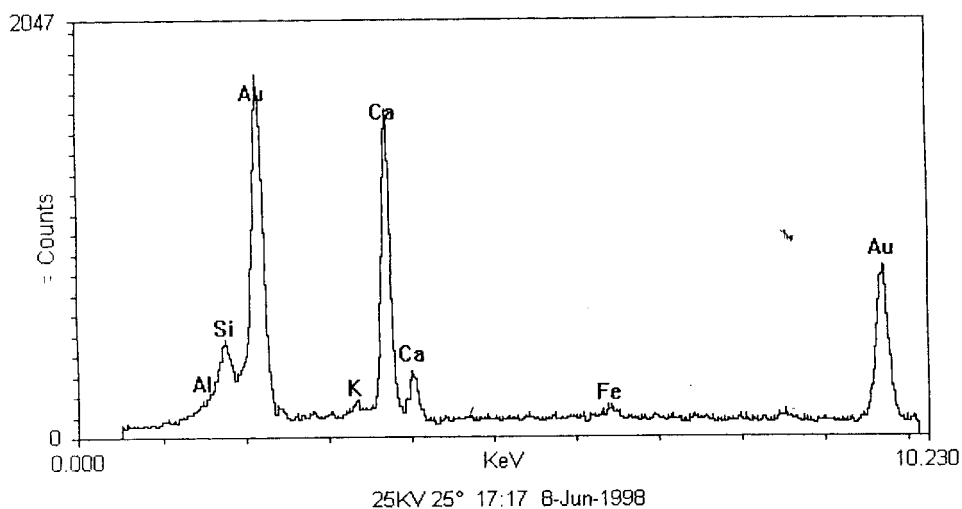
### 7.6.2.1 Standard A

Die Untersuchungen der frischen Zementmörtelproben zeigten unter dem REM die Ausbildung der Hochofenzementphasen, die keine ungewöhnlichen Merkmale aufwiesen. An der Oberfläche fanden sich idiomorphe Kristallite von Ferrit, die

als normaler Bestandteil des eingesetzten, eisenhaltigen Hochofenzementes CEM III/A anzusehen sind. Eine qualitative Elementverteilung der Oberfläche zeigte mittels EDX-Analyse in Abbildung 17 die Elemente Kalzium, Silizium, Aluminium, Kalium und Eisen. Die Abbildung 18 zeigte die Oberfläche des unbehandelten Zementes, hier als Standard A verwendet, unter dem REM.



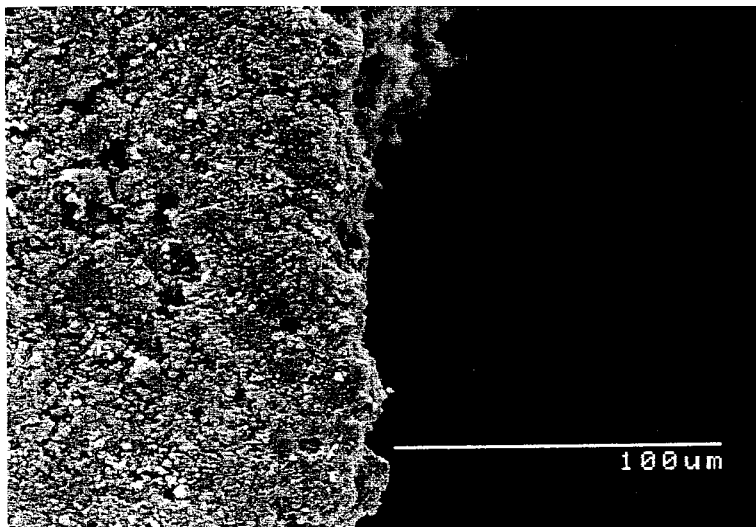
**Abbildung 17: Unbehandelte Zementoberfläche, Standard A, unter dem REM**



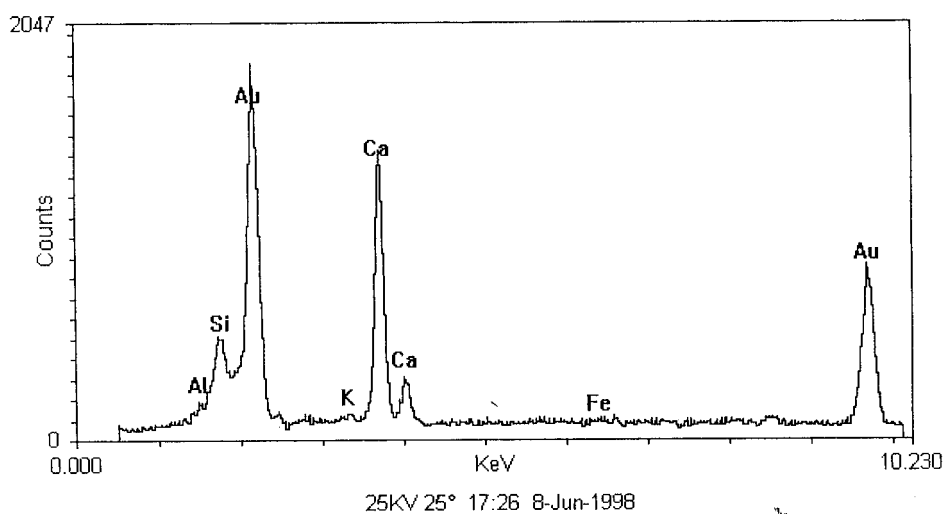
**Abbildung 18: EDX Analyse der unbehandelten Zementoberfläche des Standards A**

### 7.6.2.2 Standard B

Die hydrothermal behandelten Bruchstücke des Zementmörtels zeigten eine poröse Oberfläche, wie beispielhaft Abbildung 19 zeigt. Dort, wo der unbehandelte Standard A die kleinen idiomorphen Ferritkristalle aufwies, zeigten sich nun Vertiefungen. Die Ferrite hatten sich unter den hydrothermalen Bedingungen aufgelöst. Dementsprechend zeigte auch die EDX-Analyse, wie Abbildung 20 belegt, kein Eisengehalt der Oberfläche.



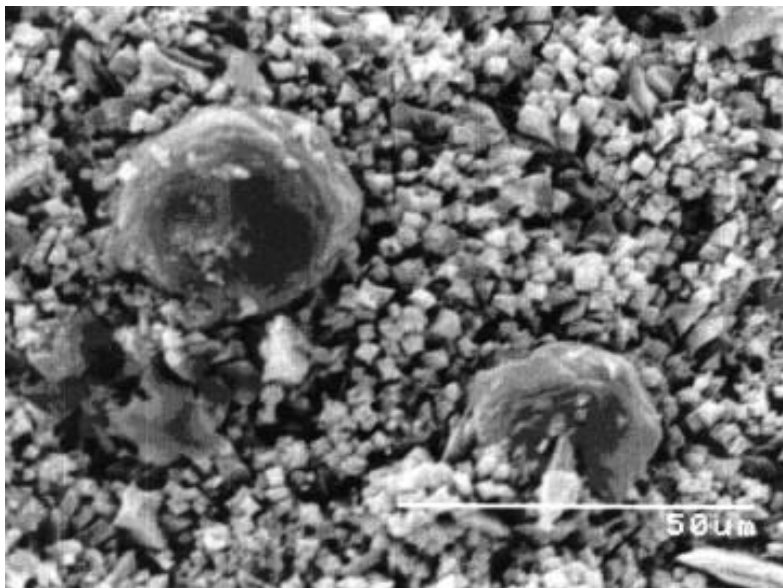
**Abbildung 19: REM-Aufnahme der Zementoberfläche nach hydrothormaler Behandlung ohne Zusatz weiterer Edukte, Standard B**



**Abbildung 20: EDX-Analyse der Zementoberfläche nach hydrothormaler Behandlung ohne Zusatz weiterer Edukte, Standard B**

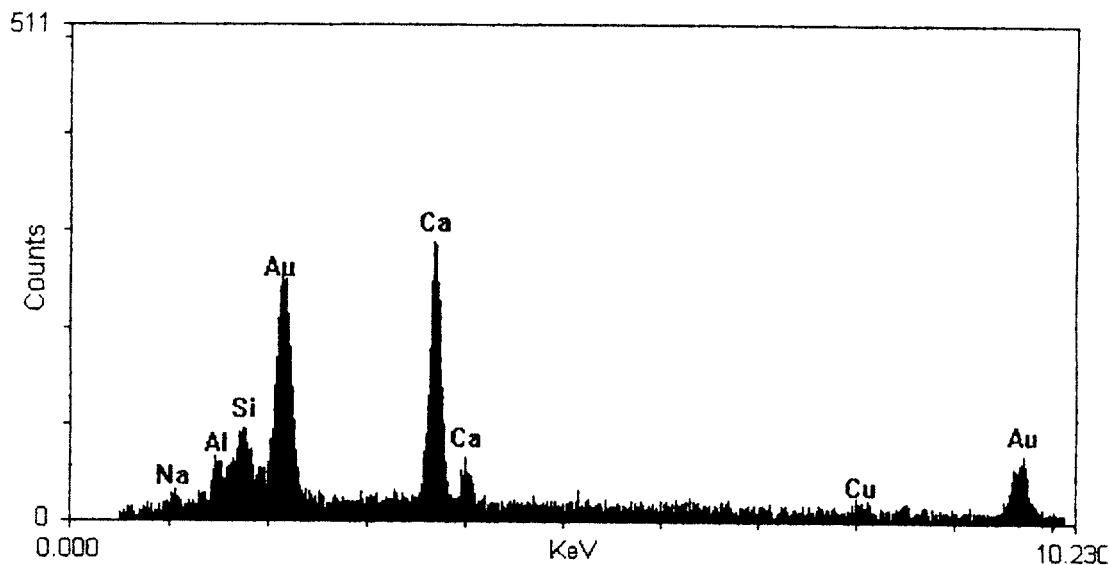
### 7.6.2.3 Aufwuchsversuch mit Sodalith

Unter dem REM, in Abbildung 21 dargestellt, zeigten sich auf der Oberfläche der Scherben Aufwachsungen von kleinen stängeligen und plättchenförmigen Kristallen, die nur vereinzelt die Oberfläche bedeckten. Daneben fanden sich ebenfalls vereinzelt größere, würfelförmige Kristalle mit etwa 5 µm Kantenlänge. Aus dem leicht rhomboedrigen Habitus könnte man schlussfolgern, dass es sich um Chabasit ( $[\text{Ca}, \text{Na}_2][\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) handelt. Eine röntgenographische Bestimmung der Aufwachsungen mittels der Guiniermethode, erwies tatsächlich Chabasit neben Hydrosodalith. Der erwartete Chlorid-Sodalith fand sich im Bodensatz des Autoklaven als polykristallines Pulver. Ein Spülen der Zementscherben mit fließendem Wasser zeigte eine weitestgehende Haftung der Kristalle. Auch die EDX-Analyse, in Abbildung 22 dargestellt, erwies einen Elementgehalt der den beiden röntgenographisch bestimmten Phasen zuordenbar ist.



**Abbildung 21: REM-Aufnahme der Aufwachsungen von Sodalith auf der Zementoberfläche**

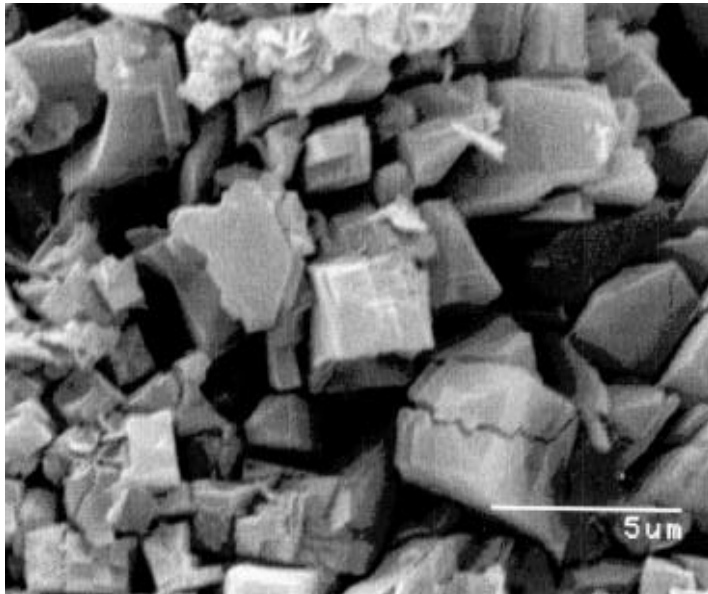




**Abbildung 22: EDX-Analyse der Zeolithaufwachsungen auf der Zementoberfläche**

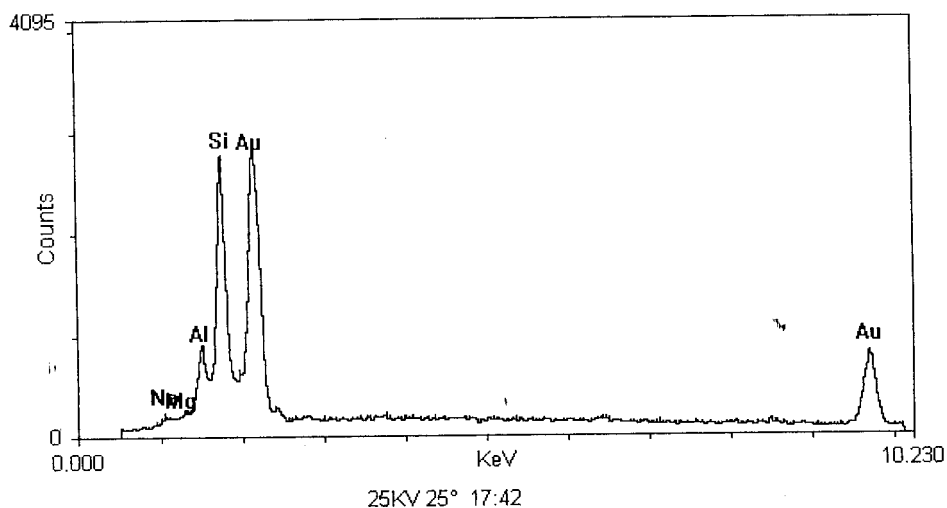
#### 7.6.2.4 Aufwuchsversuch mit Cancrinit

Die Oberfläche der Scherben wies einen dichten Belag von Kristallen bis zu 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser auf. Die Kristallform zeigte vor allem Ikositetraeder. Die röntgenographische Phasenbestimmung mit der Guiniermethode zeigte, dass es sich hierbei um Analcim ( $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) handelt. Diesen Elementbestand zeigte auch die EDX-Analyse der Oberfläche. Da die gesamte Scherbenoberfläche mit Analcim bedeckt ist, zeigt sich hier kein Kalzium. Die Analcimschicht erwies sich auch bei einem Spülvorgang mit Wasser als haftend.



**Abbildung 23: REM-Aufnahme der Analcimschicht auf der Zementoberfläche**

Die Abbildung 23 zeigt eine REM-Aufnahme der aufgewachsenen, gut haftenden Analcimschicht auf der Zementoberfläche, die auch nach einem Spülvorgang mit Wasser bestand.



**Abbildung 24: EDX-Analyse der Analcimschicht auf Zement**

Die Abbildung 24 zeigt bei der EDX-Analyse einen dem Analcim entsprechenden Elementbestand. Es wurden keine Kalziumsignale gemessen, woraus sich

---

folgern lässt, dass die gesamte Oberfläche des Zementmörtels mit Analcim bedeckt ist.

#### **7.6.2.5 Kurzzusammenfassung und Folgerungen dieser Versuchsreihe**

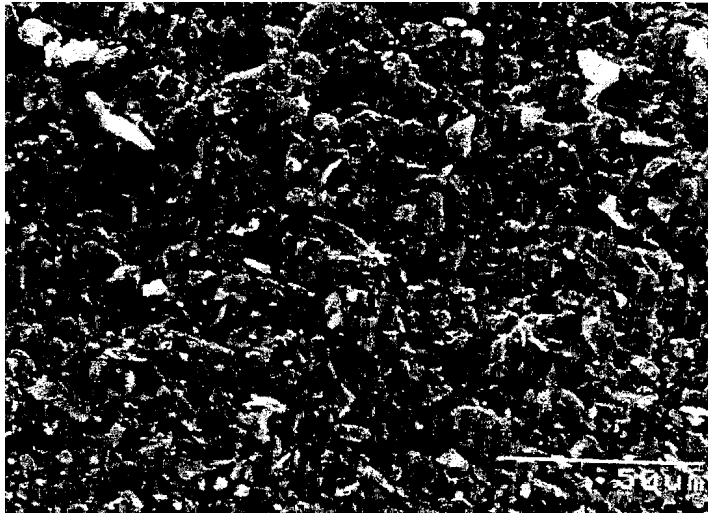
Die Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, die Oberfläche der Zementmörtelauskleidung mit einer Schicht aus Produktkristallen wie Analcim zu bedecken. Beim Aufwachsversuch mit Sodalith, ist die Hauptmenge der Produktphase innerhalb der wässrigen Lösung ausgefallen. Ob dabei die gleichzeitig aus der Zementmörtelauskleidung herausgelösten Ionen, die ansonsten für die unerwünschte pH-Wertveränderung verantwortlich sind, immobilisiert wurden, müssen spezielle analytische Untersuchungen zeigen. Für ein weiteres experimentelles Vorgehen dieser Versuchsreihe sind die experimentellen Parameter im Labormaßstab zu optimieren. Diese sind Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer, Templatsalzkonzentration und Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis.

#### **7.6.3 Einsatz von Ionentauschern**

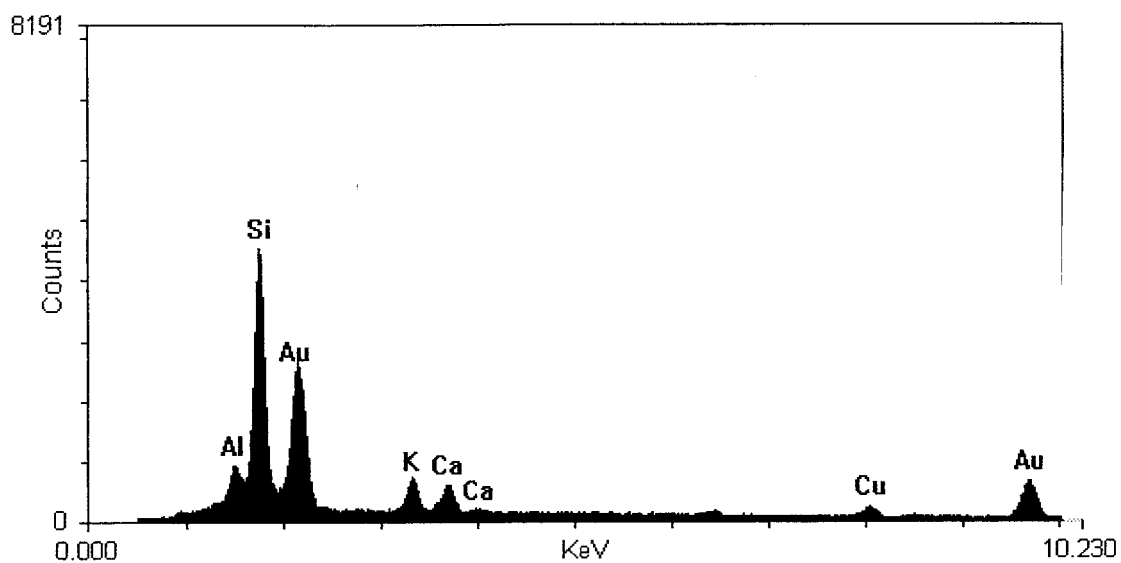
Der Einsatz der Ionentauscher als Pulverüberschichtung konnte kein befriedigendes Ergebnis hinsichtlich eines Oberflächenschutzes liefern. Dabei war es unerheblich ob ein schnelleres Verfestigen des Zementes im Trockenschrank bei 60°C erfolgte, oder aber die Zementreifung an der Luft durchgeführt wurde. In beiden Fällen zeigte sich durch das Trocknen des Zementleimes keine Reaktion und Haftung der Pulverschichten auf der Oberfläche. Es wurden zugleich negative Auswirkungen auf den Zement festgestellt. Durch die Wasseraufnahme der Pulver zeigte der Zement, insbesondere beim schnelleren Aushärten im Trockenschrank, oberflächliche Risse.

Der Einsatz der Ionentauscher als Suspension führte in allen Fällen zu Bedeckungen der Zementoberfläche. Allerdings zeigten die im Trockenschrank behandelten Proben ebenfalls Risse in der Zementoberfläche. Die an der Luft getrockneten Proben hatten hingegen keine Rissbildung. Die besten Ergebnisse zeigten die

Überdeckungen mit Zeolith Linde A und Green Rust. Es lagen in beiden Fällen dichte Suspensionsschichten mit guter Haftung bei mechanischer Beanspruchung vor. Spülen mit Wasser löste diese Schichten jedoch vollständig ab. Die Abbildung: 25 zeigt eine REM-Aufnahme der Überdeckung mit Zeolith Linde A.



**Abbildung 25: REM-Aufnahme der Überdeckung mit Zeolith Linde A**



**Abbildung 26: EDX-Analyse der Überdeckung mit Zeolith Linde A**

Nachfolgend sind die Veränderungen des Zeolith Linde A nach dem Aufbringen dargestellt.

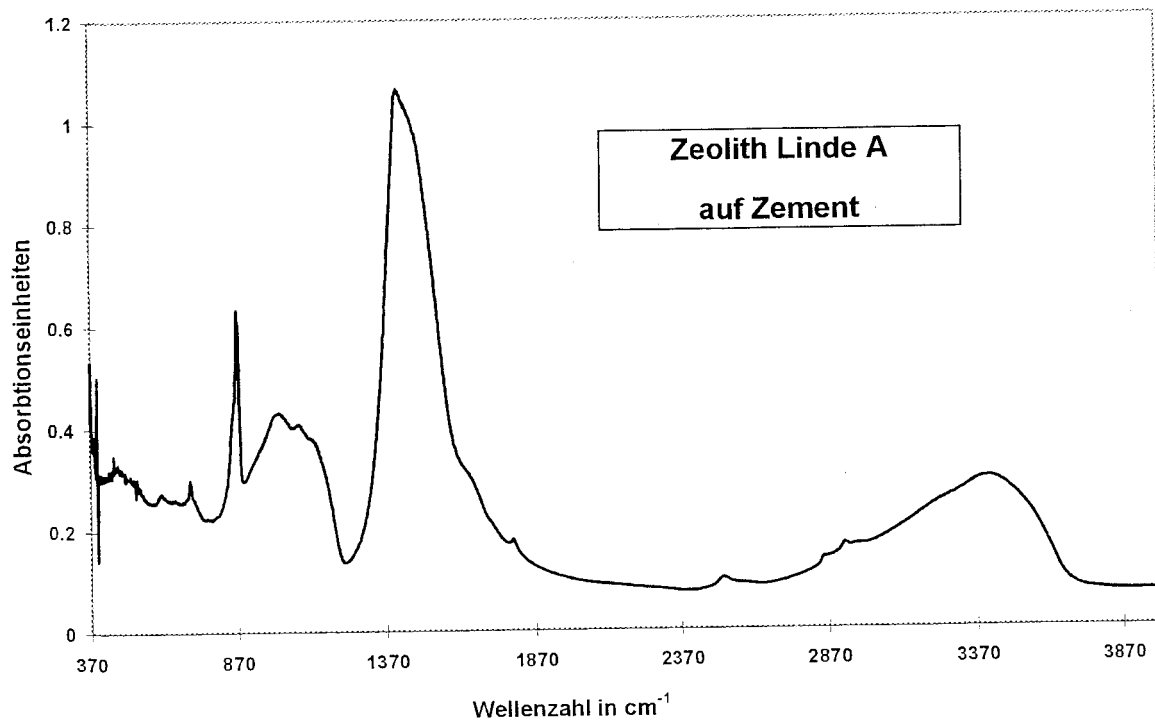


Abbildung 27: MIR-Spektrum von Zeolith Linde A auf Zement

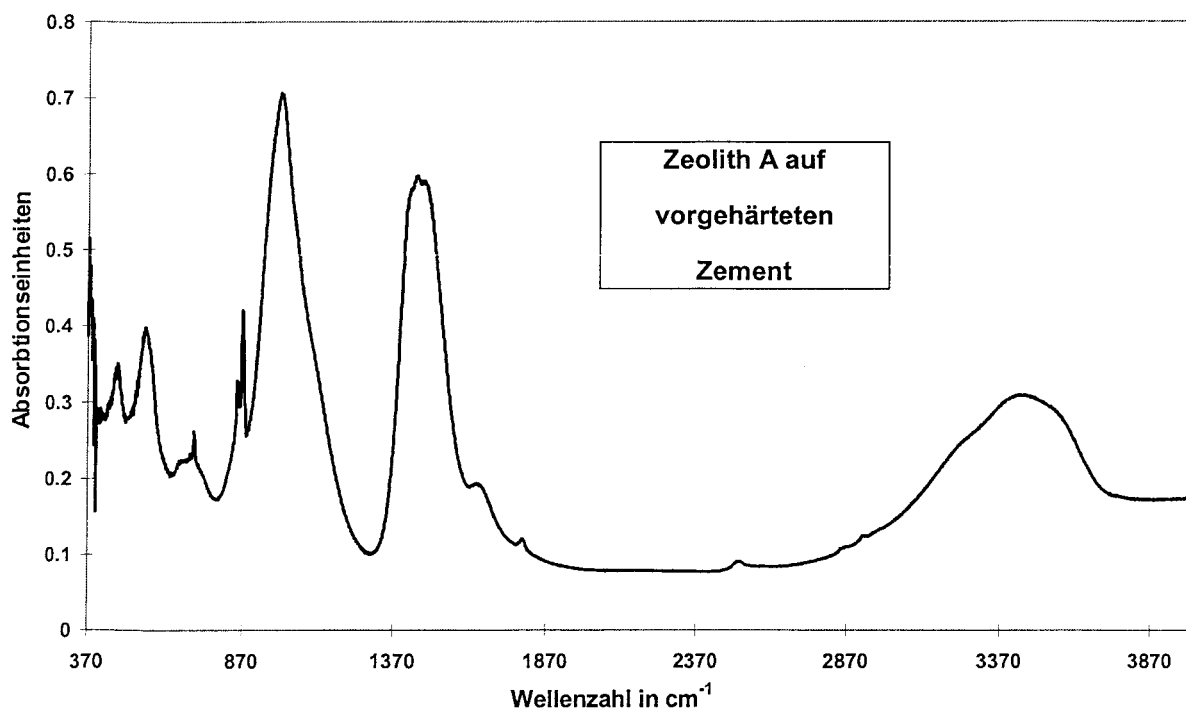
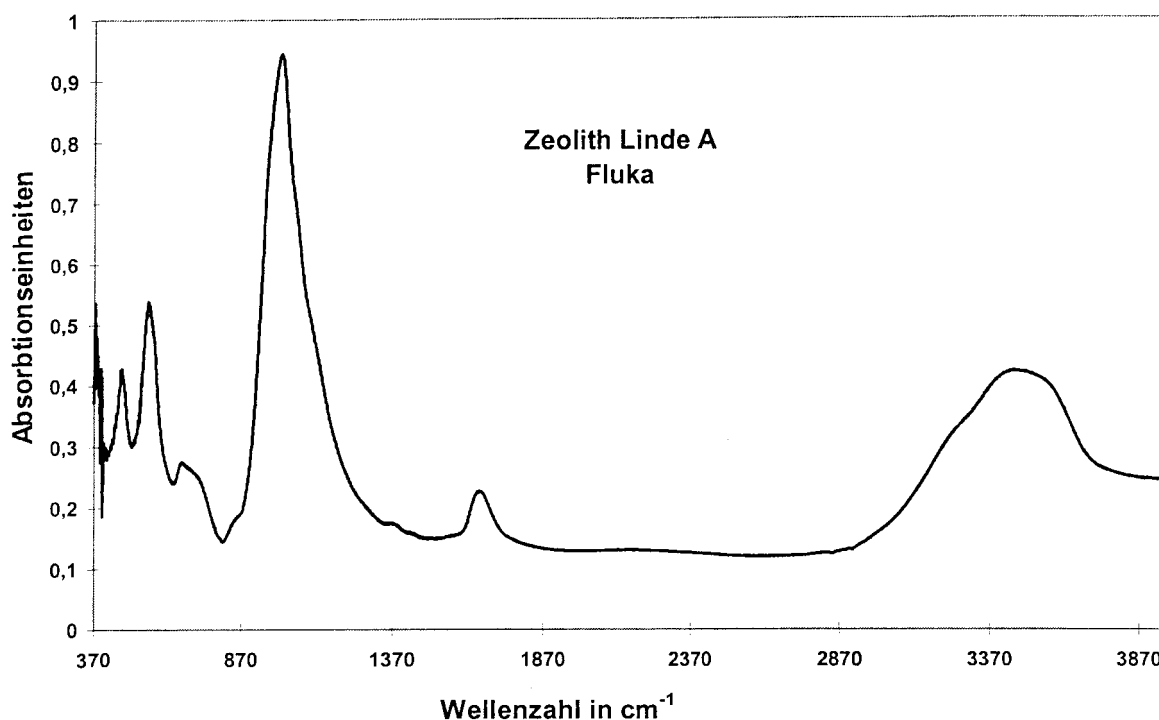
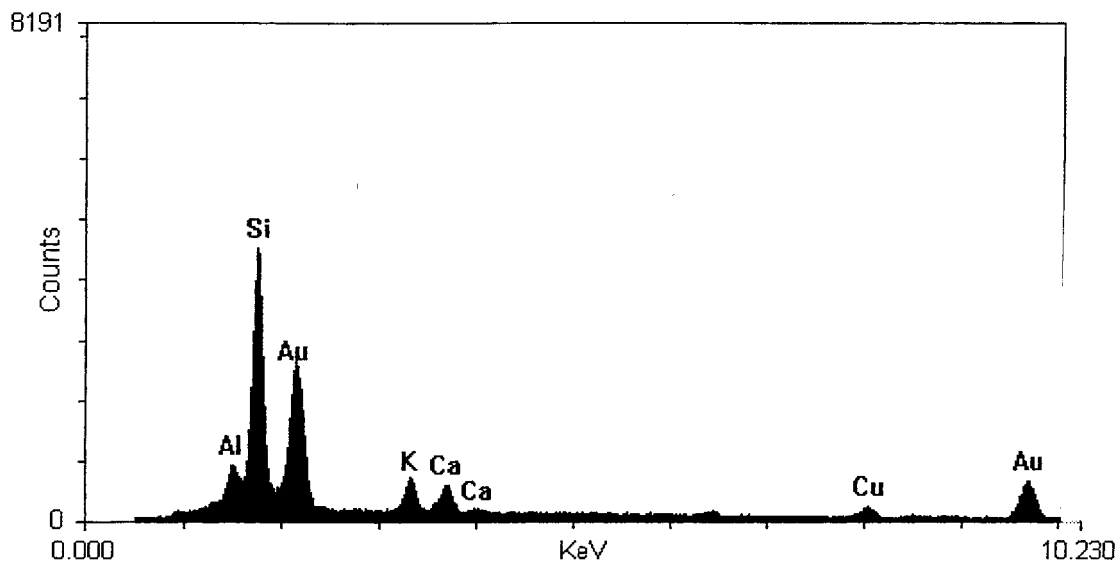


Abbildung: 28 MIR-Spektrum von Zeolith Linde A auf vorgehärtetem Zement



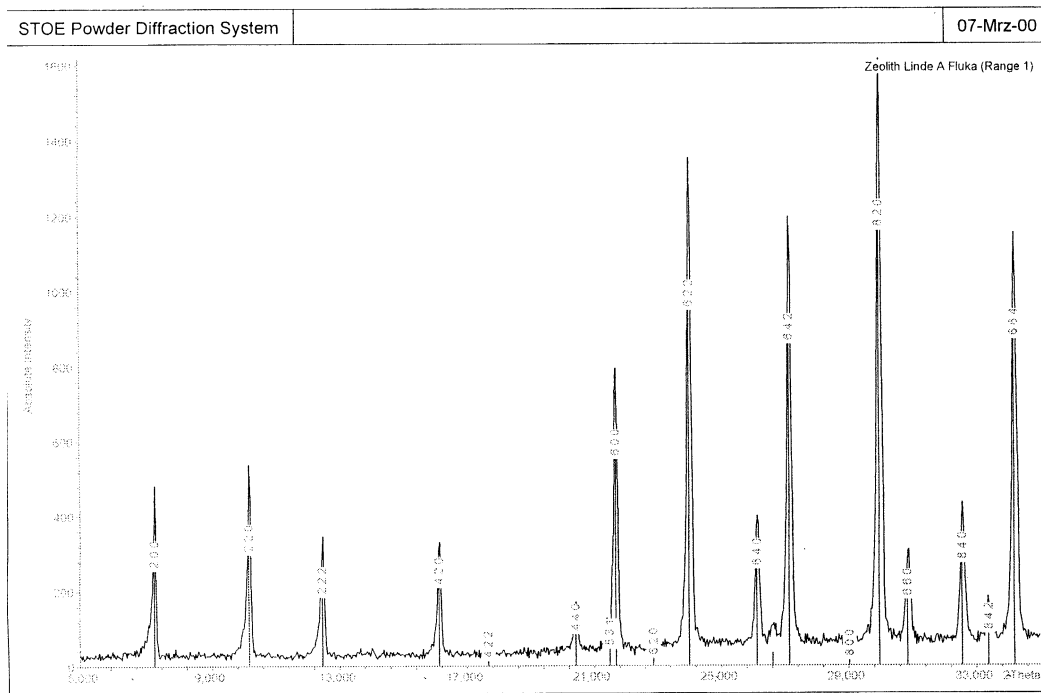
**Abbildung 29: MIR-Spektrum der Ausgangssubstanz Zeolith Linde A**

Die Abbildungen 27, 28 und 29 zeigen die Spektren im mittleren Infrarot von Zeolith Linde A und der Zementoberflächenschicht. Im Vergleich der IR-Spektren wird deutlich, dass der Zeolith A auf der frischen Zementoberfläche die stärksten Veränderungen zeigte. In den Abbildungen 27 und 28 zeigen sich deutlich Kalzitbanden. Auch die EDX-Analyse der Überdeckung mit Zeolith Linde A, in Abbildung 26 und 30 dargestellt, erwies einen Kalziumgehalt der Zeolithschicht.

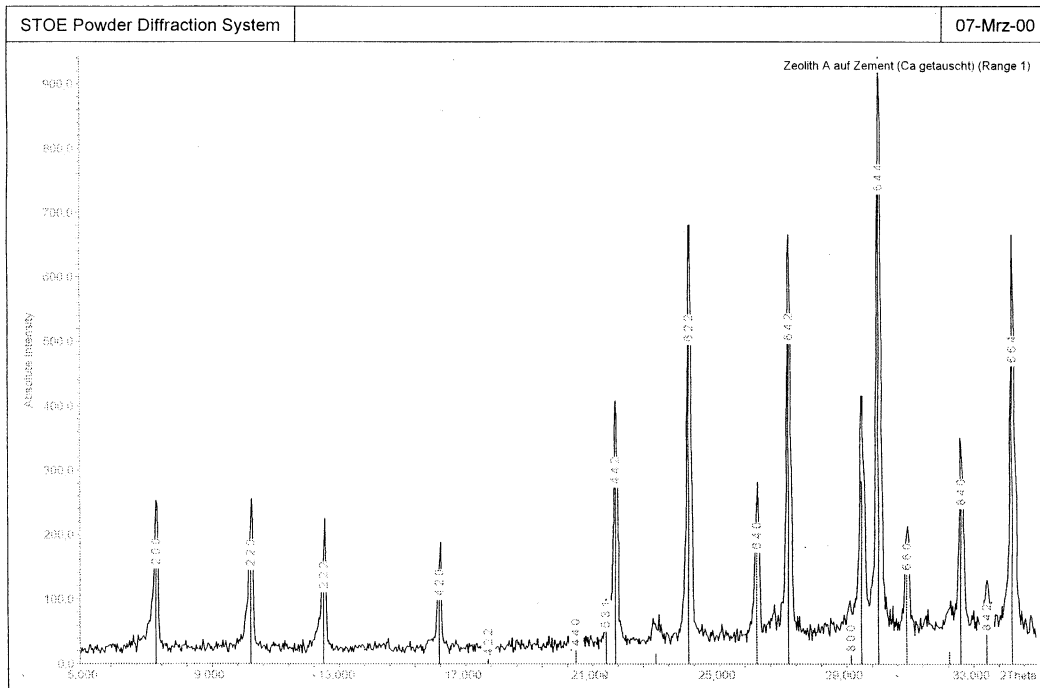


**Abbildung 30: EDX-Analyse der Zementoberflächenbedeckung mit Zeolith Linde A**

Ob nun auch Kalzium getauscht wurde, ist mit Röntgendiffraktometeruntersuchungen und anschließender Berechnung der Gitterkonstanten nachgeprüft worden. Ein Tausch von Natrium aus dem Käfig des kubischen Zeolith A gegen Kalzium, würde zur Expansion des Käfigs führen und sich damit in einer Änderung der Gitterkonstante äußern. In den Abbildungen 31 und 32 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangssubstanz Zeolith Linde A und die auf die Zementoberfläche aufgebrauchte Schicht von Zeolith Linde A dargestellt.



**Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramm der Ausgangssubstanz Zeolith Linde A**



**Abbildung 32: Röntgenpulverdiffraktogramm des Zeolith Linde A auf der Zementoberfläche**



**Tabelle 16: Berechnung der Gitterkonstante aus dem Diffraktogramm der****Abbildung 30: Ausgangssubstanz Zeolith Linde A**

```

Peak File   : D:\user\buhllis\thomas\Buderus\Zeola_1.pks
File title  : Zeolith Linde A Fluka

Wavelength  : 1.540598

Number of accepted peaks : 19

2Theta window : 0.100

2Theta zeropoint : 0.0031 ( refineable )

Symmetry    : Cubic F
Spacegroup  : F m -3 m   ( No. 225 )

Initial cell parameters calculated from 18 user-indexed peaks :
( User-indexed peaks are denoted by '*' below. )
Cell_A      : 24.5822

Refined cell parameters :
Cell_A      : 24.582(22)
Cell_Volume: 14854.7(233)

Number of single indexed lines : 18
Number of unindexed lines      : 1

2Theta zeropoint : 0.003(23)

Final 2Theta window : 0.0100

  N   2Th[obs]   H   K   L   2Th[calc]  obs-calc  Int.  d[obs]  d[calc]
  ---
  1 *   7.168    2   0   0    7.186   -0.0178   22.4  12.3216  12.2911
  2 *  10.155    2   2   0   10.170   -0.0144   25.9   8.7034   8.6911
  3 *  12.453    2   2   2   12.463   -0.0109   16.3   7.1024   7.0963
  4 *  16.107    4   2   0   16.112   -0.0042   18.4   5.4982   5.4967
  5 *  17.656    4   2   2   17.661   -0.0046    1.7   5.0191   5.0178
  6 *  20.413    4   4   0   20.421   -0.0074    7.8   4.3471   4.3456
  7 *  21.483    5   3   1   21.367    0.1160    4.3   4.1330   4.1552
  8 *  21.674    6   0   0   21.674    0.0004   47.7   4.0970   4.0970
  9 *  22.866    6   2   0   22.862    0.0047    2.2   3.8860   3.8868
 10 *  23.987    6   2   2   23.994   -0.0061   81.8   3.7068   3.7059
 11 *  26.118    6   4   0   26.119   -0.0014   22.6   3.4091   3.4089
 12    26.604          --- not indexed ---         2.9   3.3479
 13 *  27.120    6   4   2   27.124   -0.0034   74.2   3.2853   3.2849
 14 *  29.016    8   0   0   29.036   -0.0198    1.7   3.0748   3.0728
 15 *  29.946    8   2   0   29.950   -0.0043  100.0   2.9815   2.9810
 16 *  30.833    6   6   0   30.840   -0.0065   15.6   2.8976   2.8970
 17 *  32.548    8   4   0   32.553   -0.0047   23.9   2.7488   2.7484
 18 *  33.369    8   4   2   33.380   -0.0113    7.8   2.6830   2.6821
 19 *  34.186    6   6   4   34.190   -0.0040   75.2   2.6208   2.6205

Average delta(2Theta) = 0.013      Npossible / Nobs = 30 / 19 = 1.58

Maximum delta(2Theta) = 0.116 ( peak 7 ) = 8.6 * average
Figure of Merit F( 19 ) = 47.1 = ( Nobs/Nposs ) / delta(2Th, avg)

Durbin-Watson serial correlation = 2.000 ( not significant )

Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00023119

```

**Tabelle 17: Berechnung der Gitterkonstante aus dem Diffraktogramm der  
Abbildung 31: Zeolith Linde A auf der Zementoberfläche**

```

Peak File   : D:\user\buhlis\thomas\Buderus\Zeocem_1.pks
File title  : Zeolith A auf Zement (Ca getauscht)

Wavelength  : 1.540598

Number of accepted peaks : 20

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : 0.0524 ( refineable )

Symmetry    : Cubic F
Spacegroup  : F m -3 m   ( No. 225 )

Initial cell parameters calculated from 17 user-indexed peaks :
( User-indexed peaks are denoted by '*' below. )
Cell_A      : 24.5897

Refined cell parameters :
Cell_A      : 24.584(11)
Cell_Volume: 14858.2(116)

Number of single indexed lines : 17
Number of unindexed lines      : 3

2Theta zeropoint : 0.046(11)

Final 2Theta window : 0.0100

  N   2Th[obs]   H   K   L   2Th[calc]  obs-calc  Int.  d[obs]  d[calc]
  ---
  1 *   7.178     2   0   0     7.186   -0.0082   20.5  12.3061 12.2921
  2 *  10.163     2   2   0    10.169  -0.0059   20.2   8.6969  8.6918
  3 *  12.466     2   2   2    12.462   0.0040   15.6   7.0946  7.0968
  4 *  16.117     4   2   0    16.110   0.0069   13.9   5.4949  5.4972
  5 *  17.652     4   2   2    17.660  -0.0080    1.4   5.0205  5.0182
  6 *  20.420     4   4   0    20.419   0.0014    3.5   4.3456  4.3459
  7 *  21.372     5   3   1    21.365   0.0064    7.4   4.1543  4.1555
  8 *  21.673     4   4   2    21.672   0.0011   37.8   4.0972  4.0974
  9    22.951     --- not indexed ---         2.2   3.8719
 10 *  23.987     6   2   2    23.992  -0.0044   68.0   3.7069  3.7062
 11 *  26.122     6   4   0    26.117   0.0048   23.9   3.4086  3.4092
 12 *  27.116     6   4   2    27.121  -0.0053   68.3   3.2858  3.2852
 13 *  29.084     8   0   0    29.034   0.0507    2.3   3.0678  3.0730
 14    29.417     --- not indexed ---         38.6   3.0338
 15 *  29.942     6   4   4    29.948  -0.0057  100.0   2.9818  2.9813
 16 *  30.833     6   6   0    30.837  -0.0041   19.5   2.8977  2.8973
 17    32.187     --- not indexed ---         2.7   2.7788
 18 *  32.544     8   4   0    32.550  -0.0064   33.2   2.7491  2.7486
 19 *  33.362     8   4   2    33.378  -0.0157    6.9   2.6836  2.6824
 20 *  34.175     6   6   4    34.187  -0.0116   63.5   2.6215  2.6207

Average delta(2Theta) = 0.009      Npossible / Nobs = 30 / 20 = 1.50

Maximum delta(2Theta) = 0.051 ( peak 13 ) = 5.7 * average
Figure of Merit F( 20 ) = 75.3 = ( Nobs/Nposs ) / delta(2Th,avg)

Durbin-Watson serial correlation = 2.051 ( not significant )

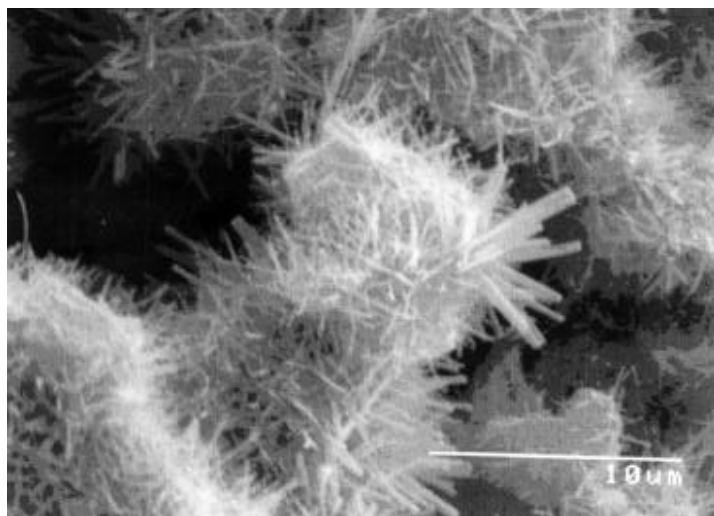
Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00011433

```

Der Vergleich der berechneten Gitterkonstanten des Zeolith A auf dem Zement mit der des Ausgangseduktes Zeolith Linde A in den Tabellen 16 und 17 dargestellt, zeigte sich keine Änderung. Ein Kationentausch wurde somit nicht erzielt. Die mittels IR-Spektroskopie nachgewiesenen Veränderungen erlauben für sich allein noch keine gesicherte Aussage bezüglich einer positiven Kalziumhydroxid auslaugung. Zur endgültigen Prüfung müssten Ergebnisse aus Elutionsversuchen herangezogen werden.

Die anderen Suspensionsschichten zeigten sich wenig dicht und waren schon mechanisch leicht abzutragen. Die Querschnitte der Zementproben zeigten beim Betrachten mit dem bloßen Auge und unter dem Auflichtmikroskop keine Verbindungsbildung zwischen Mörtel und getrockneter Suspensionsschicht.

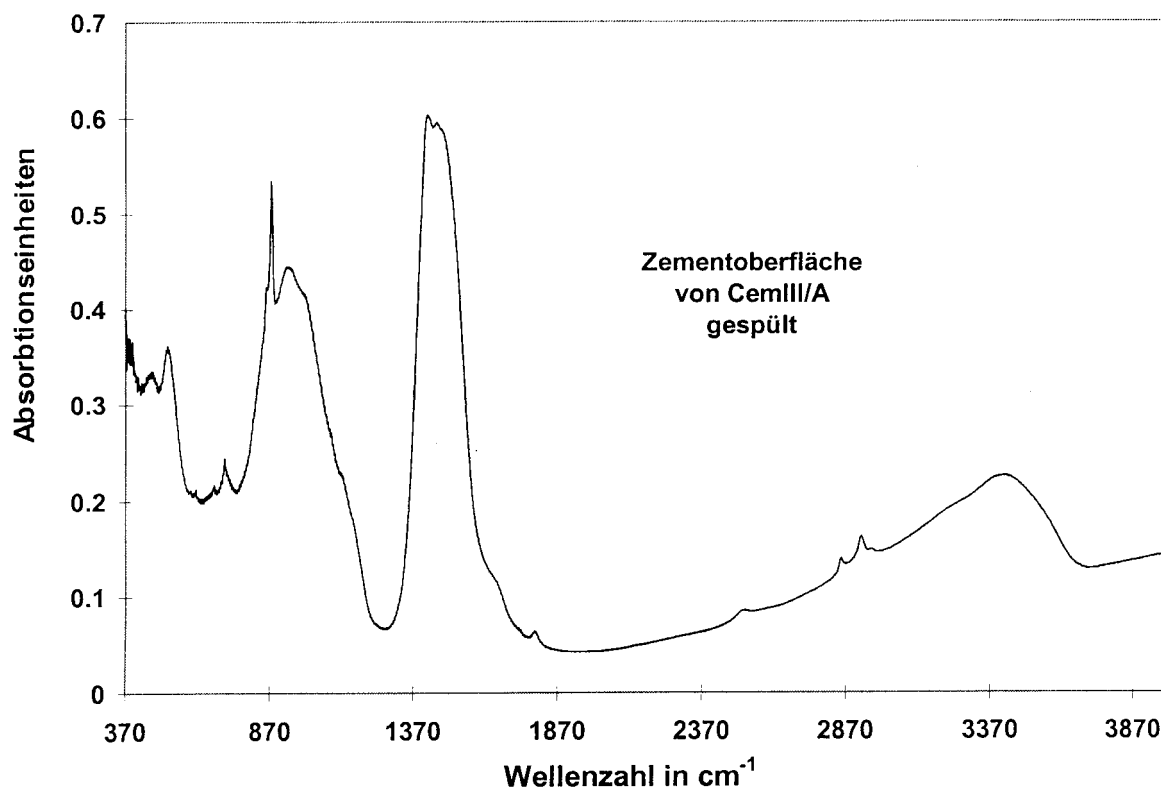
Die mit Green Rust behandelte Zementoberfläche zeichnete sich durch eine veränderte Ausbildung der C-S-H-Phasen an der Zementoberfläche aus, wie Abbildung 33 zeigt.



**Abbildung 33: REM-Aufnahme der Zementoberfläche nach der Behandlung mit Green Rust**

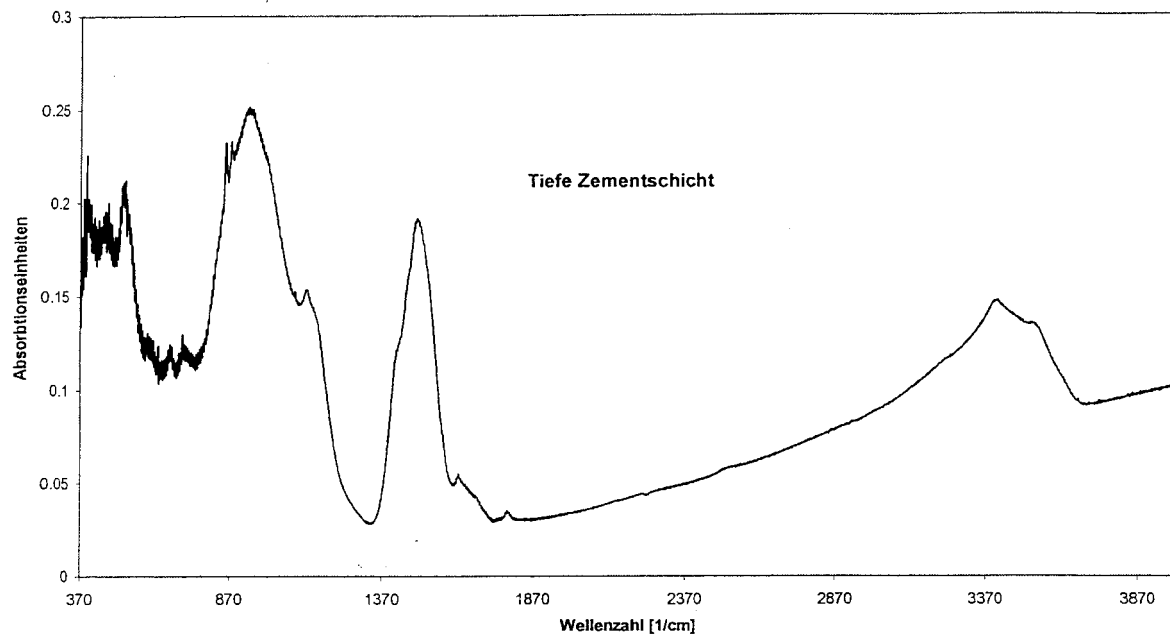
Eine Untersuchung der Zementoberflächen nach dem Abspülen der Suspensionsschicht mittels IR-Spektroskopie, zeigte Veränderungen der Zementoberfläche, insbesondere das Fehlen der Portlanditbande. Ein ähnliches

Ergebnis erwies jedoch auch die Untersuchung der unbehandelten Zementoberfläche nach dem Spülvorgang mit Wasser, wie Abbildung 34 zeigt.

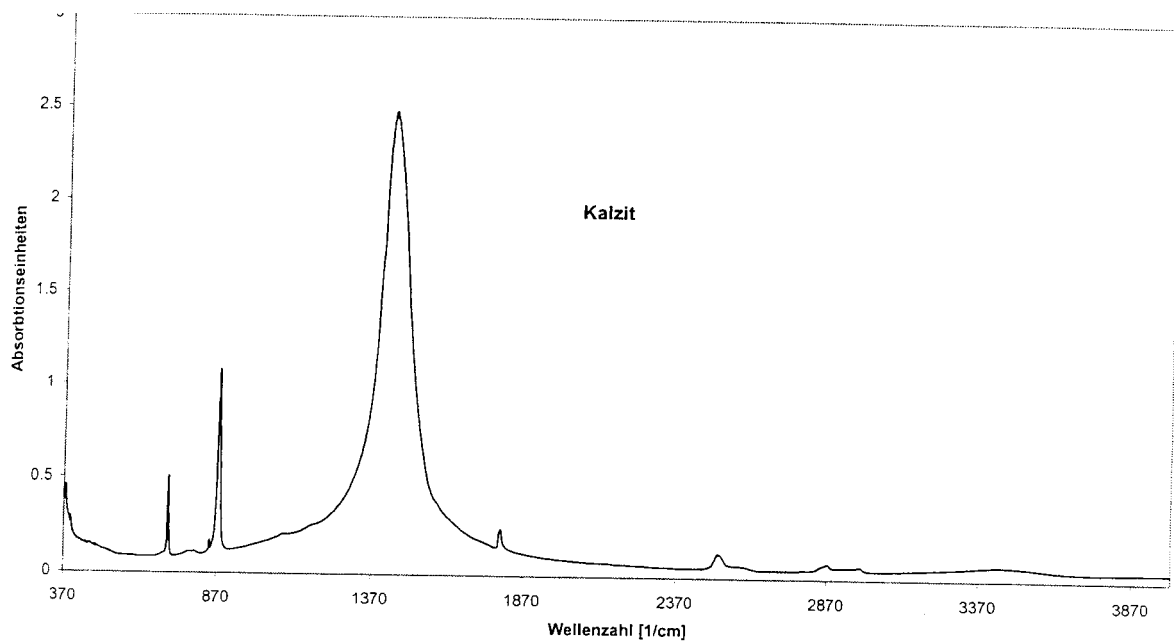


**Abbildung 34: MIR-Spektrum einer mit Wasser gespülten Zementoberfläche von CemIII/A**

Es ist also anzunehmen, dass Portlandit leicht durch Spülen mit Wasser von der Oberfläche zu entfernen ist, wodurch sich natürlich auch dessen Elution in das Trinkwasser erklären lässt. Die Abbildung 35 zeigt die tiefer gelegene Schicht des Zementes. Hier erkennt man deutliche Unterschiede zur obersten Zementschicht. Im Ansatz erkennt man hier Portlandit. Im Spektrenvergleich zeigt sich jedoch auch deutlich der stärkere Kalzitanteil in der Oberflächenschicht des Mörtels, wie ein Vergleich mit dem Spektrum des Kalzits in Abbildung 36 zeigt.



**Abbildung 35: MIR-Spektrum der tiefen Zementlagen von CemIII/A nach Spülen der Oberfläche mit Wasser**



**Abbildung 36: MIR-Spektrum von Kalzit**

Somit muss auch die Bewertung der nicht vorhandenen Portlanditbande in der Oberflächenschicht differenziert betrachtet werden. Hier kann durchaus die Wirkung von Luft- $\text{CO}_2$  auf Portlandit nachgewiesen sein, also die Umwandlung von Kalziumhydroxid in Kalziumkarbonat.

#### 7.6.4 Ergebnisse der Versuche mit Pasten und übersättigten Lösungen

Die Versuche mit den Pasten lieferten nur unzureichende Ergebnisse. Sie zeigten eine schnelle Trocknung und nur geringe Haftung, insbesondere die Paste 1 zeigte keinerlei Oberflächenhaftung. Die aufgetragene Paste 2 haftete auf der Oberfläche, ließ sich jedoch mit Wasser leicht abspülen. Diese weiße Schicht bestand aus Natriumkarbonat und veränderte die Oberfläche nicht messbar. Eine Verlängerung der Verweildauer im Trockenschrank brachte keine Verbesserung des Ergebnisses. Außer Natriumkarbonat waren röntgenographisch keine weiteren Phasen der Pastenversuche 1 bis 3 nachzuweisen. Die gewünschten Bildungen von Cancrinit oder Sodalith blieben aus. Eine Verlängerung der Versuchszeiten erbrachte kein verbessertes Ergebnis. Einen messbaren Einfluss auf die Zementoberfläche erwiesen die EDX-Analysen der Paste 3a und 3b, wo die Pastenlösung mit und ohne Beteiligung von Natriumhydroxid hergestellt wurde. Aufwachsungen auf die Oberfläche waren in beiden Fällen optisch nicht zu erkennen. Allerdings zeigt die Paste 3b im EDX der Abbildung 38 Natrium und Aluminium auf der Zementoberfläche, während im Vergleich dazu die Paste 3a ohne NaOH-Beteiligung (EDX-Analyse in der Abbildung 37 dargestellt), keinen zusätzlichen Elementbestand aufwies. Die Abbildung 39 zeigt eine EDX-Analyse der mit der Paste 2 behandelten Oberfläche.

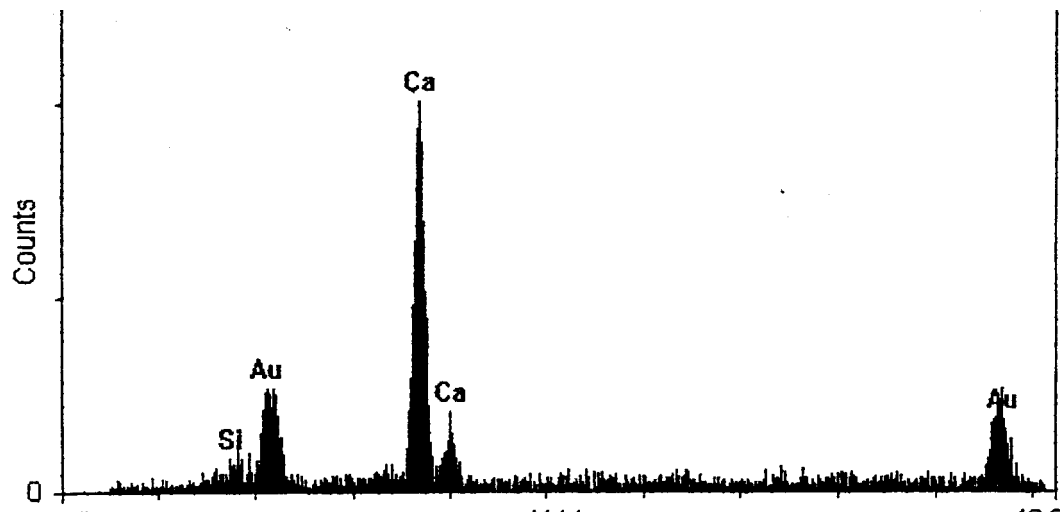


Abbildung 37: EDX-Analyse der Paste 3a, 72h bei 80°C, ohne NaOH

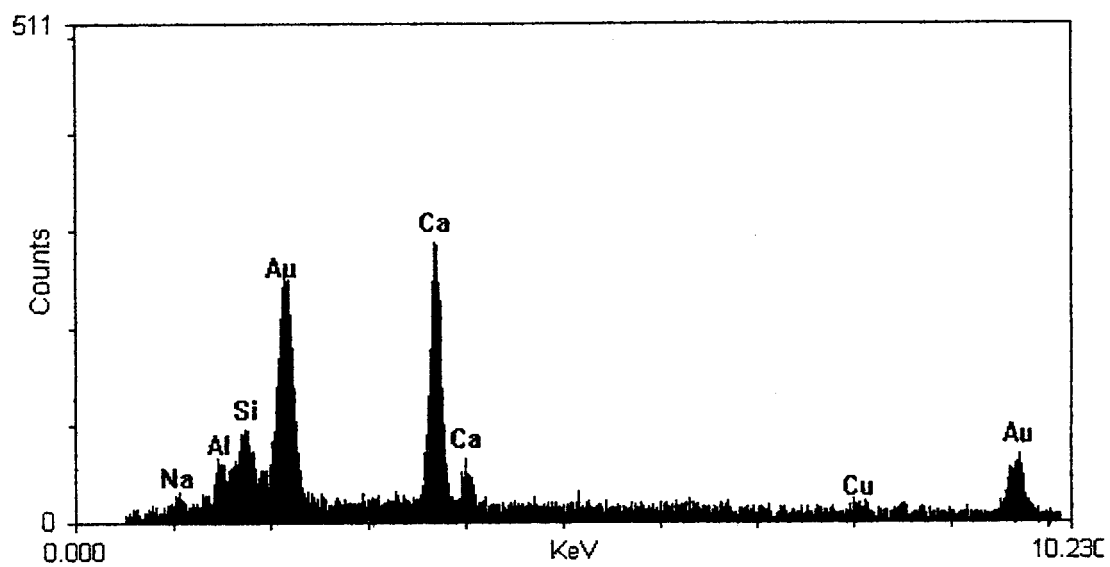
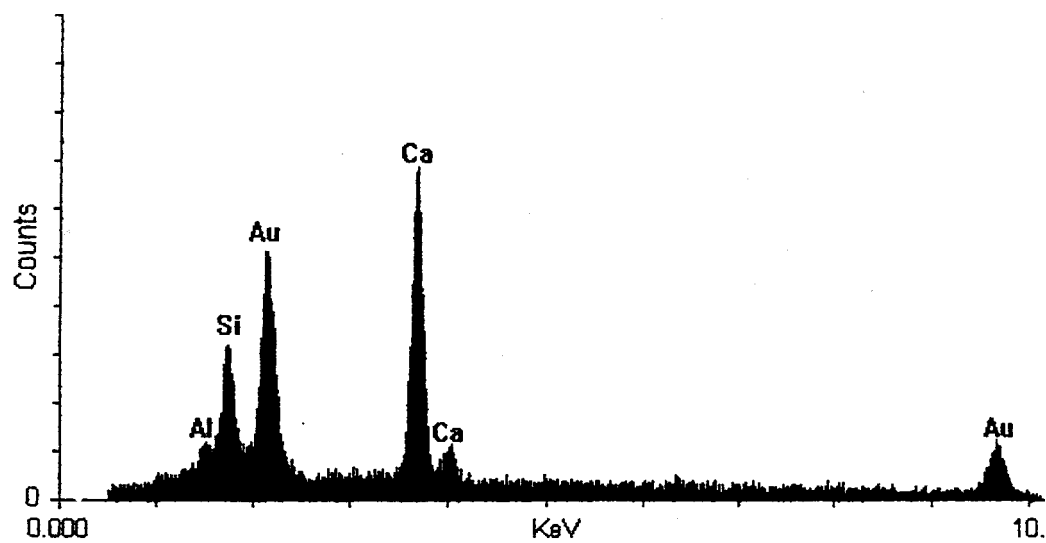


Abbildung 38: EDX-Analyse der Paste 3b, 72h bei 80°C, mit NaOH



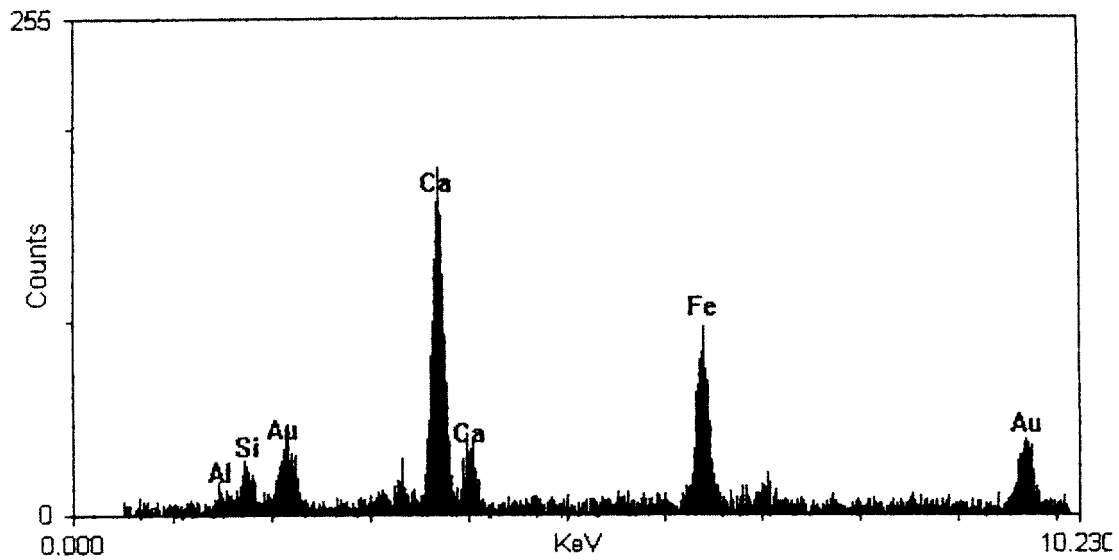
**Abbildung 39: EDX-Analyse der Paste 2 nach 72 Stunden bei 80°C**

Lediglich Aluminium scheint durch die Paste 2 auf der Oberfläche hinzugekommen zu sein. In diesem Zement wurde zudem eine Auffälligkeit beobachtet, die Abbildung 40 zeigt. Die EDX-Analyse in Abbildung 41 dargestellt, lässt hier ein Ferritkorn vermuten, das jedoch nicht aus der Paste stammt.



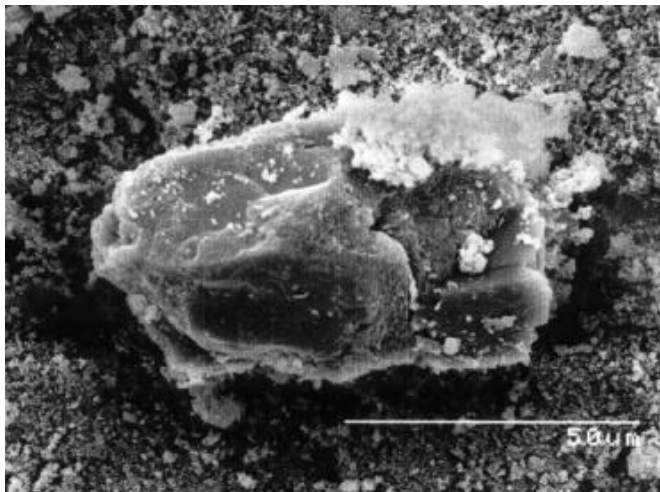
**Abbildung 40: REM-Aufnahme eines möglichen Ferritkorns der mit Paste 2 behandelten Oberfläche**



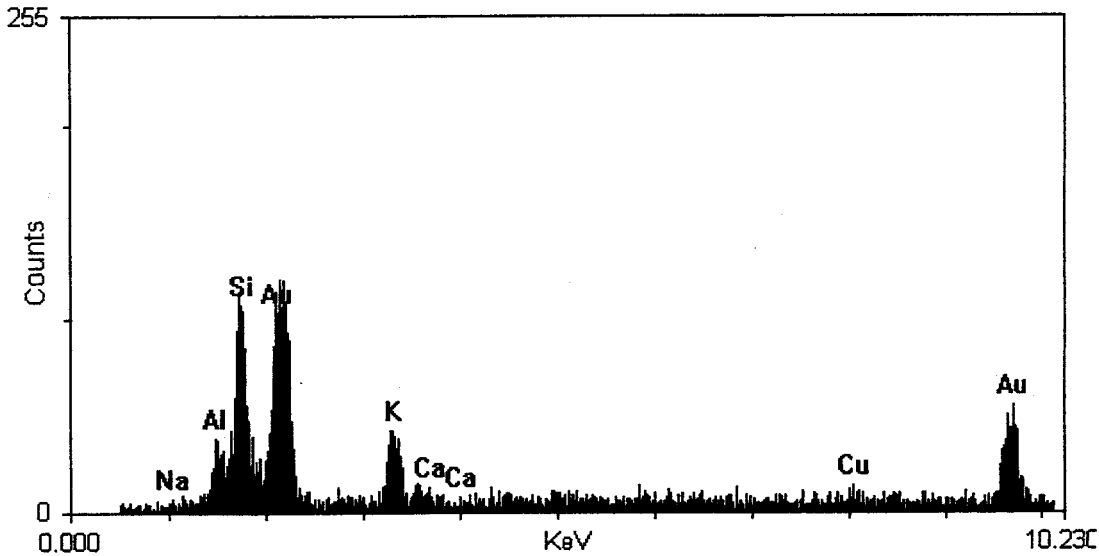


**Abbildung 41: EDX-Analyse des vermutlichen Ferritkorns im Zement der mit Paste 2 behandelten Oberfläche**

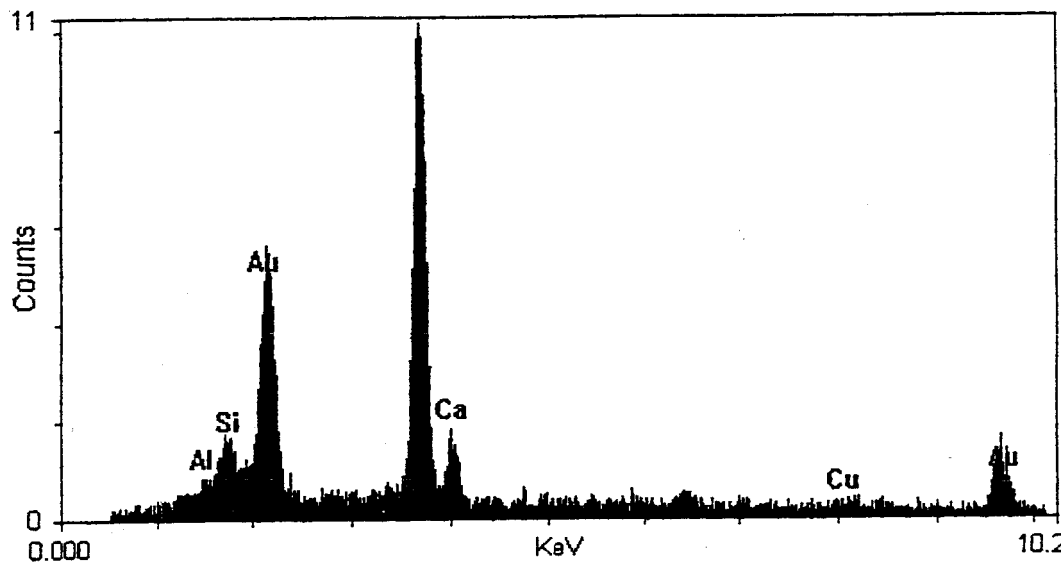
In der Abbildung 42 zeigt sich ein anhaftender Rest des Kaolins aus der Paste 4, dessen EDX-Analyse in Abbildung 43 dargestellt ist.



**Abbildung 42: REM-Aufnahme eines möglichen Kaolinrestes der mit Paste 4 48 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche**



**Abbildung 43: EDX-Analyse des möglichen Kaolinrestes der mit Paste 4 48 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche**

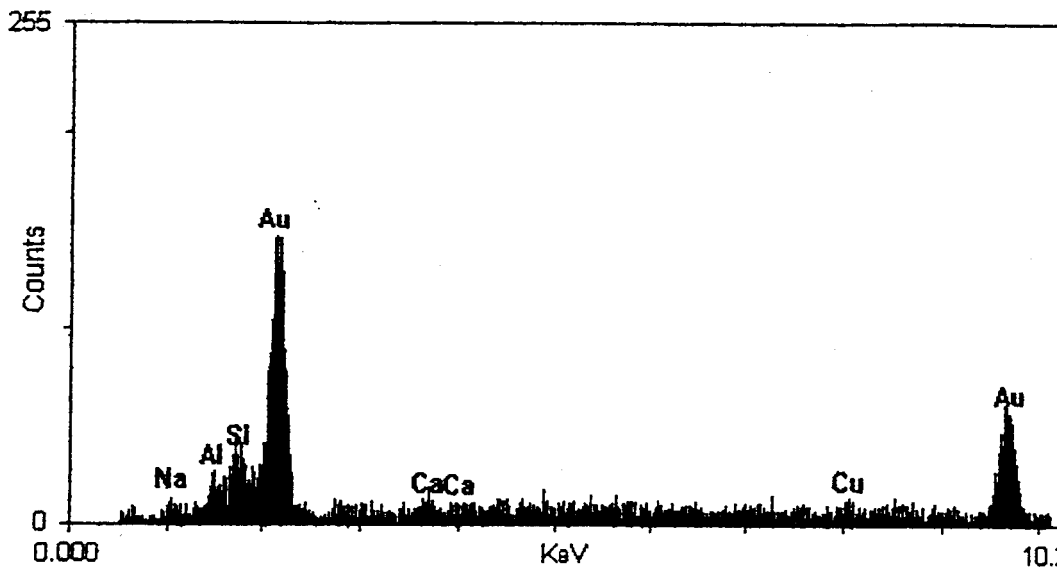


**Abbildung 44: EDX-Analyse der freien Oberfläche der mit Paste 4 48 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche**

Eine zusammenhängende Bedeckung war nicht entstanden. Die freie Oberfläche, deren EDX-Analyse in Abbildung 44 dargestellt ist, zeigte keine signifikanten Veränderungen im Elementbestand.

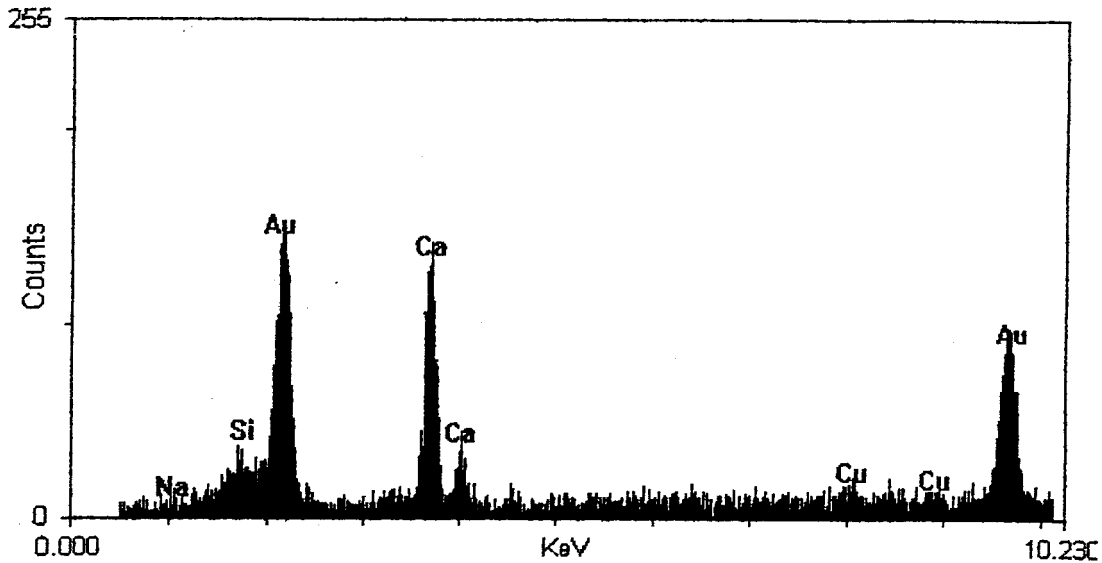
Bei den Versuchen mit Lösungen aus anorganischen Reagenzien wurden zusammenhängende Aufwachsungen nicht beobachtet. Die Rückstände zeigten nur

Zersetzungsprodukte des Kaolins. Lediglich bei den längeren Versuchszeiten von 72 Stunden waren röntgenographisch Ansätze einer Sodalithbildung zu erkennen.

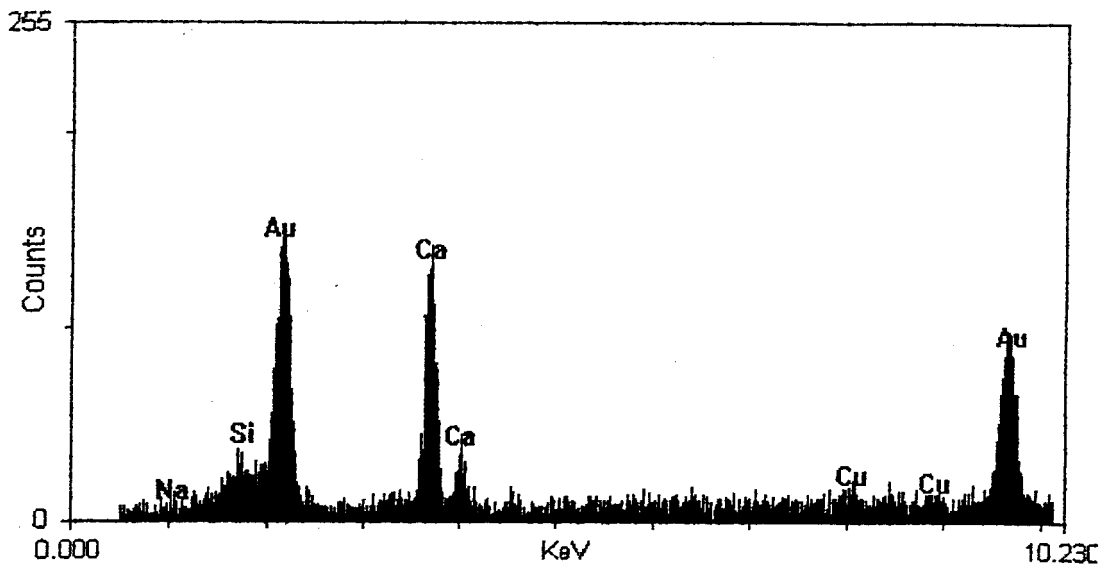


**Abbildung 45: EDX-Analyse der Zementoberfläche nach Behandlung mit der Lösung 2 nach 72 Stunden bei 80°C**

Die Abbildung 45 zeigt eine EDX-Analyse der mit der Lösung 2 für 72 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche. Kalzium zeigt sich nur gering. Im Rückstand ist durch Röntgenuntersuchungen ansatzweise Sodalith nachzuweisen. Optisch ist jedoch eine Oberflächenbedeckung nicht auszumachen. Bei kürzeren Versuchszeiten zeigten die EDX-Analysen ein typisches Spektrum wie in Abbildung 46 und 47 dargestellt. Die mit der Lösung 1 behandelten Zemente zeigten ähnliche Spektren.



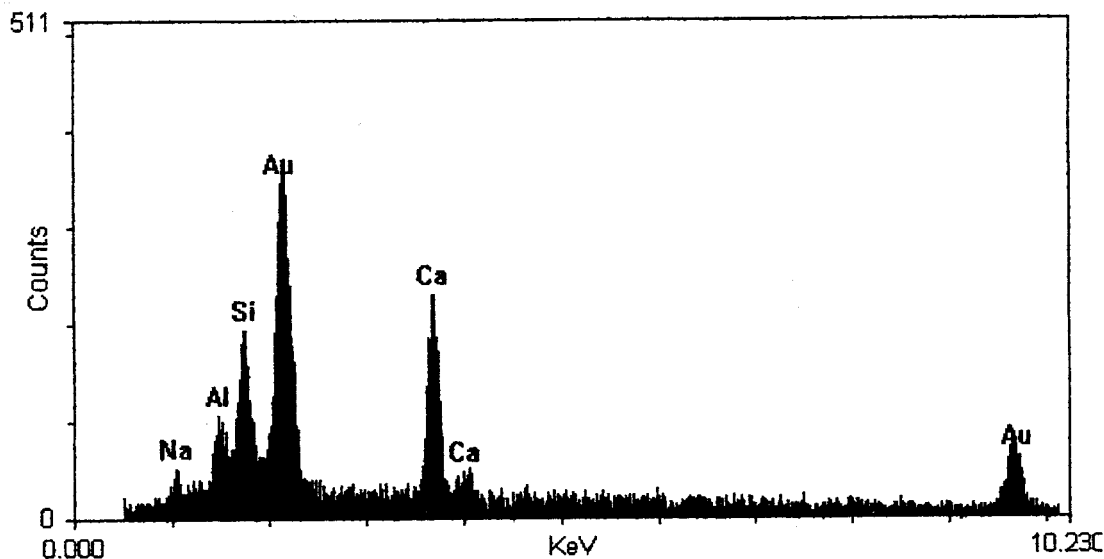
**Abbildung 46: EDX-Analyse der mit der Lösung 2 für 24 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche**



**Abbildung 47: EDX-Analyse der mit der Lösung 2 für 48 Stunden bei 80°C behandelten Oberfläche**

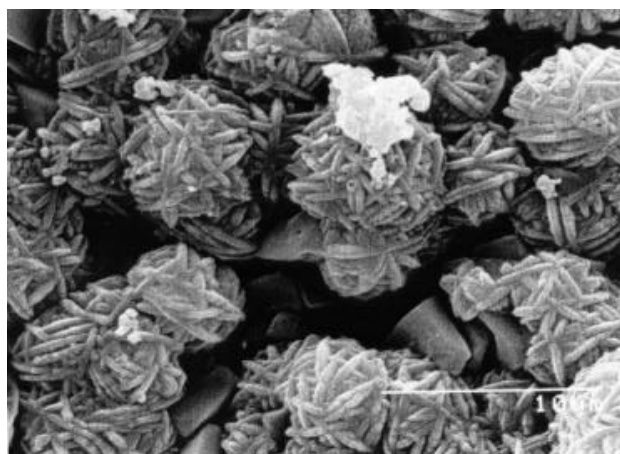
Die Behandlung der Zementscherben mit Lösungen aus organischen Reagenzien ergaben keine sichtbaren Veränderungen auf der Oberfläche. Es zeigten sich jedoch deutliche Farbänderungen der Scherben von grau zu dunkelbraun. Selbst bei Synthesedauer von 72 Stunden hatten sich noch keine nachweisbaren kristallinen

Phasen gebildet. Erst bei einer längeren Verweildauer von über 120 Stunden fielen aus der Lösung 4 tafelige Kristalle infolge von Übersättigung aus. Diese hafteten fest auf der Oberfläche der Zementmörtelscherben. Eine Phasenanalyse zeigte, dass es sich um ein mehrphasiges Gemisch mit Natriumkarbonat als wesentlichen Bestandteil handelt. Die Abbildung 48 zeigt die EDX-Analyse dieser Aufwachsungen.



**Abbildung 48: EDX-Analyse der Aufwachsungen aus der Lösung 4 nach über 120 Stunden bei 80°C**

Das Spektrum zeigt deutlich Kalzium, wobei erst eine genauere Phasenanalyse klären kann, ob dieses Kalzium inert in neue Strukturen eingebaut ist. Bislang konnte die anderen Phasen dieser Probe, neben Natriumkarbonat, nicht eindeutig zugeordnet werden. Optisch lassen die sphärolithischen Aufwachsungen, die Ähnlichkeit mit Zeolith „LOSOD“ haben, die Vermutung zu, dass es sich um Verwachsungen von cancrinitischen und sodalithischen Strukturen handelt. Hier wurde optisch, in Abbildung 48 durch eine REM-Aufnahme dargestellt, sehr ähnlich Erscheinungen wie beim „LOSOD“ beobachtet.



**Abbildung 49: REM-Aufnahme der Aufwachsungen aus Lösung 2 nach über 120 Stunden bei 80°C**

#### **7.6.4.1 Zusammenfassung der Ergebnisse mit Pastenaufstrichen und übersättigten Lösungen**

Die Versuche mit Pasten und Lösungen aus anorganischen Reagenzien im Trockenschrank lieferten unbefriedigende Ergebnisse, gaben jedoch wertvolle Hinweise auf zukünftiges Vorgehen. Da die Synthesetemperaturen von 80°C ausreichen sollten um nanoporöse Alumosilikate zu bilden, die dabei unerwünschte Ionen einbinden, ist mit großer Wahrscheinlichkeit hier der fehlende Temperaturgradient im Trockenschrank und die damit nicht ausreichende Konvektion der Lösung für eine mangelnde Kristallisation verantwortlich. Für zukünftige Synthesen dieser Art wird daher zur Verbesserung der Konvektion eine Versuchsdurchführung auf einer Heizplatte vorgeschlagen. Die Pasten mit organischen Lösungsmitteln trockneten zu schnell ein, um Kristalle auszufällen. Möglicherweise könnten sie jedoch als mögliche Vorbehandlung in Form eines Aufstriches unter Verwendung weiterer Silizium- und Aluminiumquellen dienlich sein. Die Fällungsreaktionen aus übersättigten Lösungen zeigten zwar keine zusammenhängende Aufwachsungen, aber bei Versuchszeiten ab 72 Stunden waren röntgenographische Ansätze einer Sodalithbildung zu erkennen. Hier erscheint

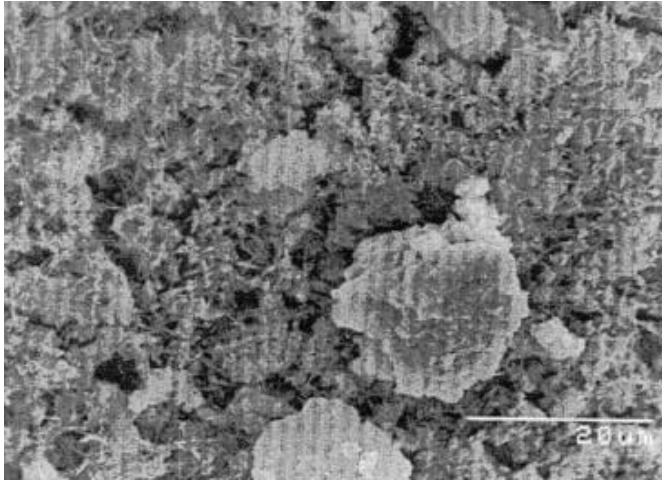
---

eine Optimierung sinnvoll. Interessante neue Ergebnisse erbrachten die Versuche mit der Lösung 4. Neben Natriumkarbonat könnte es sich bei den noch nicht eindeutig charakterisierten Kristallen um Kalziumzeolithe handeln. Somit erscheint die Ausführung dieses Experimentes im Temperaturgradienten sinnvoll, um die Oberflächenbelegung bei kurzer Reaktionszeit zu erreichen. Der notwendige Temperaturgradient wird bei Verwendung einer Heizplatte erreicht. Autoklavexperimente sind aufgrund der mangelnden Übertragung in technische Anwendungsprozesse nicht geeignet.

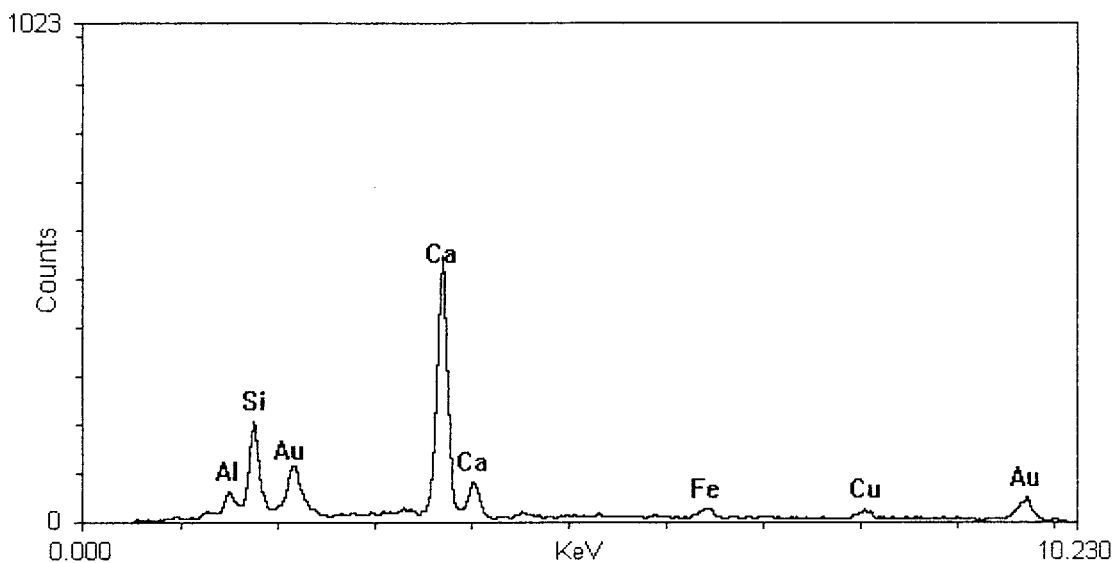
#### **7.6.5 Einfluss additiver Zusätze auf die Rohrauskleidung**

Der Zusatz von Smectit in der gewählten Größenordnung erwies sich als ungeeignet, da der Mörtel nicht mehr die gewünschte Dichte und Haftungsneigung aufwies. Es zeigte sich optisch eine starke Auflockerung des Gefüges, mit wesentlich geringerer Festigkeit.

Der Zusatz von Mikrosilika zeigte makroskopisch keine negativen Auswirkungen. Sowohl die Dichte, als auch Mörtelhaftung und -festigkeit scheinen unbeeinflusst des Einsatzes von Mikrosilika. Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 50 zeigten sich Veränderungen der Mörteloberfläche. Oberflächlich konnten im Vergleich mit dem Zementstandard tafelige Kristallite ausgemacht werden, deren EDX-Analyse in Abbildung 51 dargestellt ist, die Kalzium und Silizium aufweisen.



**Abbildung 50: REM-Aufnahme der Oberfläche des Zementes bei Zusatz von Mikrosilika**



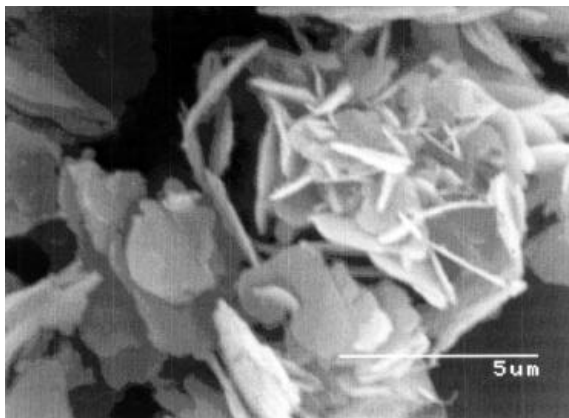
**Abbildung 51: EDX-Analyse der Zementoberfläche bei Zusatz von Mikrosilika**

Beim Ersatz des eingesetzten Hochofenzementes durch Tonerdeschmelzzement zeigten sich vom Anteil des Ersatzes abhängige differenzierte Ergebnisse. Bei einem Ersatz von 5 und 10 Gew. % zeigte sich der Zement in seiner Verarbeitbarkeit noch befriedigend, bei einem höheren Ersatz muss allerdings die Ausschleudertauglichkeit in Frage gestellt werden. Der Mörtel trocknete zu



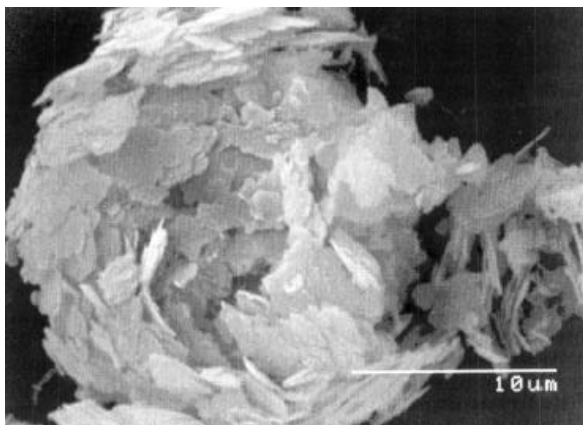
schnell und ließ sich nur schwer verarbeiten. Auch die ausgereiften Probekörper zeigten ein unterschiedliches Ergebnis. Die Trockenrissneigung nahm dabei mit steigendem Tonerdeschmelzzementgehalt zu. Zeigte sich bei Ersatz von 5 Gew. % noch eine glatte und dichte Oberfläche, konnte schon bei Gehalten ab 10 Gew. % eine Rissneigung der Auskleidung beobachtet werden. Noch höhere Gehalte erwiesen sich als gänzlich ungeeignet für diesen Einsatz. Der Mörtel war spröde und zeigte deutliche Risse an der Oberfläche.

Der Zusatz von Green Rust in der Zementmatrix zeigte Veränderungen in der Ausbildung der C-S-H-Phasen wie Abbildung 52 zeigt.



#### **Abbildung 52: REM-Aufnahme des Zementes bei Zusatz von Green Rust**

Deutlich wird in Abbildung 52 eine kugelförmige Akkumulation von C-S-H. In der vergrößerten Aufnahme der Abbildung 53 zeigt sich, dass es sich bei diesen Anhäufungen um differenzierbare Formen der Kalziumsilikathydrate handelt. Man kann deutlich plättchenförmige, sowie nadelige Formen unterscheiden.



---

**Abbildung 53: Vergrößerte REM-Aufnahme der Abbildung 52: C-S-H-Phasen des Zementes mit Zusatz von Green Rust**

Hier sind Zusammenhänge mit beobachteten C-S-H I, plättchenförmig, sowie C-S-H II, nadelig, zu sehen. Beim untersuchten Hochofenzement CemIII/A wurde diese Phasenausbildung nur bei Zusatz von Green Rust gefunden.

Beim kombinierten Einsatz von Green Rust und Tonerdeschmelzzement erwies sich nur die Mischung mit einem Zementersatz von 10 Gew. % durch Tonerdeschmelzzement als geeignet. Allerdings muss man auch hier Abstriche machen, da sich auch hier eine verstärkte Neigung zur Rissbildung an der Oberfläche zeigte.

#### **7.6.6 Untersuchungsergebnisse der aufgetragenen Schutzschichten mit Sulfatzusatz**

Als wesentliches Untersuchungsergebnis dieser Versuchsreihe zeigte es sich, dass ein Sulfatzusatz die Oberflächengüte der Schutzschicht verbessert. Als Optimum des Sulfatzusatzes werden 10 Gew. % bezogen auf die Gesamtmischung der Schutzschicht angesehen. Die in dieser Schutzschicht nachweislich neu gebildeten Phasen, Ettringit und Thumasit, binden Kalziumionen ein. Eine infrarotspektroskopische Untersuchung der Oberflächenschicht zeigte kein Portlandit. Auch chemisch zeigen hydratisierte Kalziumsilikatsulfatphasen eine geringere Löslichkeit im sauren bis neutralen pH-Bereich von Trinkwasser. Damit wird eine deutlich verringerte Kalziumelution in das Trinkwasser postuliert. Inwieweit diese Mischungen tatsächlich den pH-Wert des Wassers beeinflussen, können nur Elutionsversuche nach DIN zeigen. Als weiteres, wichtiges Ergebnis dieser Versuchsreihe ist festzuhalten, dass der Zusatz von Mikrosilika tatsächlich die Bildung von kristallinen C-S-H-Phasen fördert. Eine Reaktion mit primär gebildetem Portlandit kann hier ursächlich verantwortlich gemacht werden. Damit ist ein weiterer Kalziumionenfänger in der Schutzschicht vorhanden. Die Mi-

sungen GM 10/10 und G10, beide mit einem Sulfatzusatz von 10 Gew. %, erwiesen sich in der Beurteilung als besser im Vergleich mit einem Zusatz von 20 Gew. %.. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Versuchsreihe näher dargestellt.

Augenfällig waren deutliche Unterschiede der anhydrithaltigen Mischungen im Vergleich zur Referenz. Hier zeigten sich deutliche Verbesserungen in der ersten, optischen Begutachtung! Die Tabelle 18 fasst die Ergebnisse der ersten Beurteilung zusammen.

**Tabelle 18: Ergebnisse der optischen Beurteilung bezogen auf Referenz Z 100, dem Standardzement CemIII/A**

	G 10	G 20	GM 10/10	GM 20/10	R 10	Z 100**	T 50
Festigkeit	+	+	+	-	-	0	0
Wasserbest.	+	0	+	0	0	0	0
Opt.Beurt.	+	+	+	0	-	0	-
Haftg.a.Grs.	0	0	0	0	-	0	-

\*\* Referenzprobe mit reinem Zementleim als Aufstrich

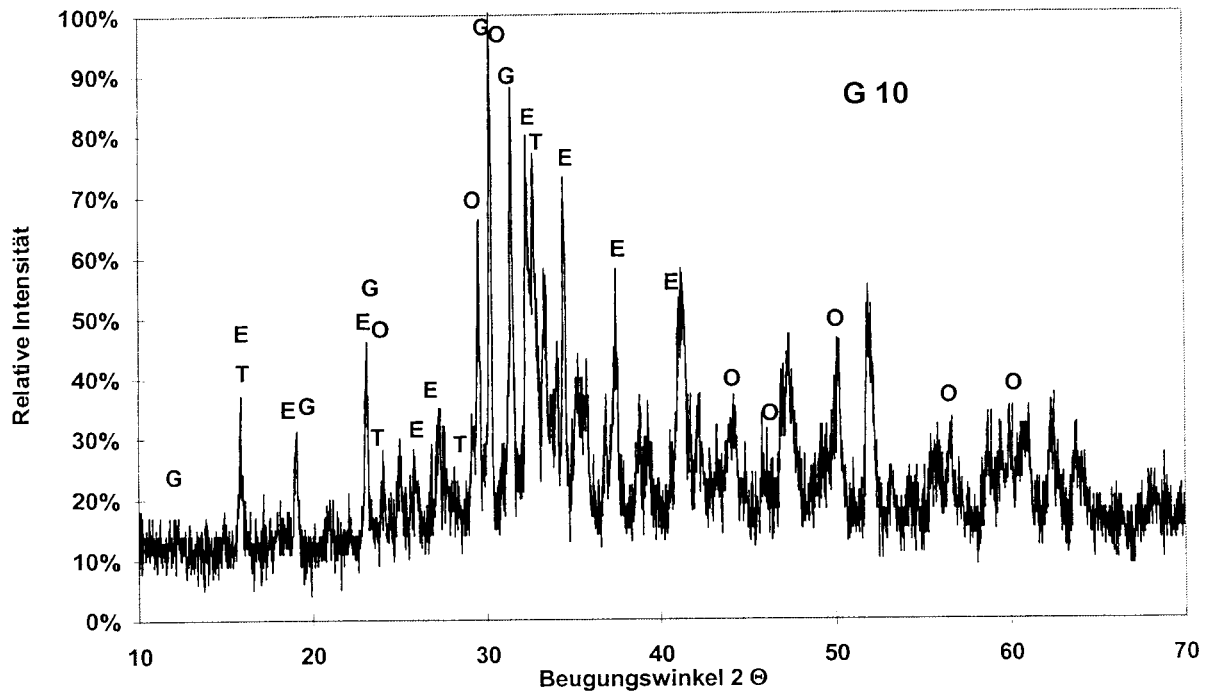
0 = Referenz

Plus und Minus sind auf Referenz bezogen

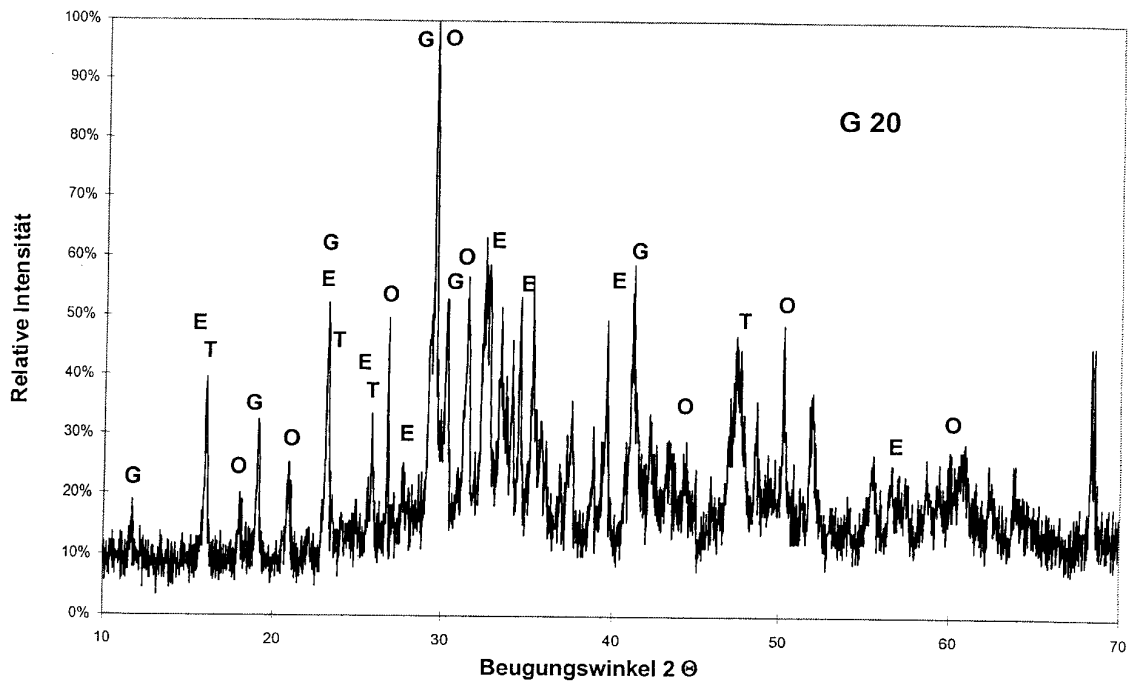
Die Proben mit Green Rust (R 10) und einer Mischung aus Zement und Tonerdeschmelzzement im Verhältnis 1:1 (T 50) zeigten oberflächlich eine deutliche Rissbildung. Da allerdings auch eine Referenzprobe Risse zeigte, ist der wahrscheinliche Grund hier in einem nicht optimal eingestellten Wasserzementwert zu suchen. Alle Proben wurden in dieser Versuchsreihe mit einem ähnlichen Wasserzementwert von etwa 0,57 bezogen auf das Gesamtmischungsgewicht durchgeführt. Dabei ist das tatsächliche Verhältnis von Wasser zu verwandter Zementmenge variabel. Aus Tabelle 18 geht hervor, dass die mit Anhydrit angemengten Mischungen überwiegend eine Verbesserung bei der ersten Bewertung zeigten. Vor allem bei einem Anhydritzusatz von 10 Gew. % sind diese Ergebnisse signifikant.

Die Abbildungen 54 ,55 und 56 zeigen die Röntgendiffraktogramme der gipshaltigen Mischungen mit und ohne Mikrosilikaeinfluß. Zum besseren Verständnis

sind die entsprechenden Signale der Phasen Thaumasit, Ettringit, Oyelit und Gips beschriftet.

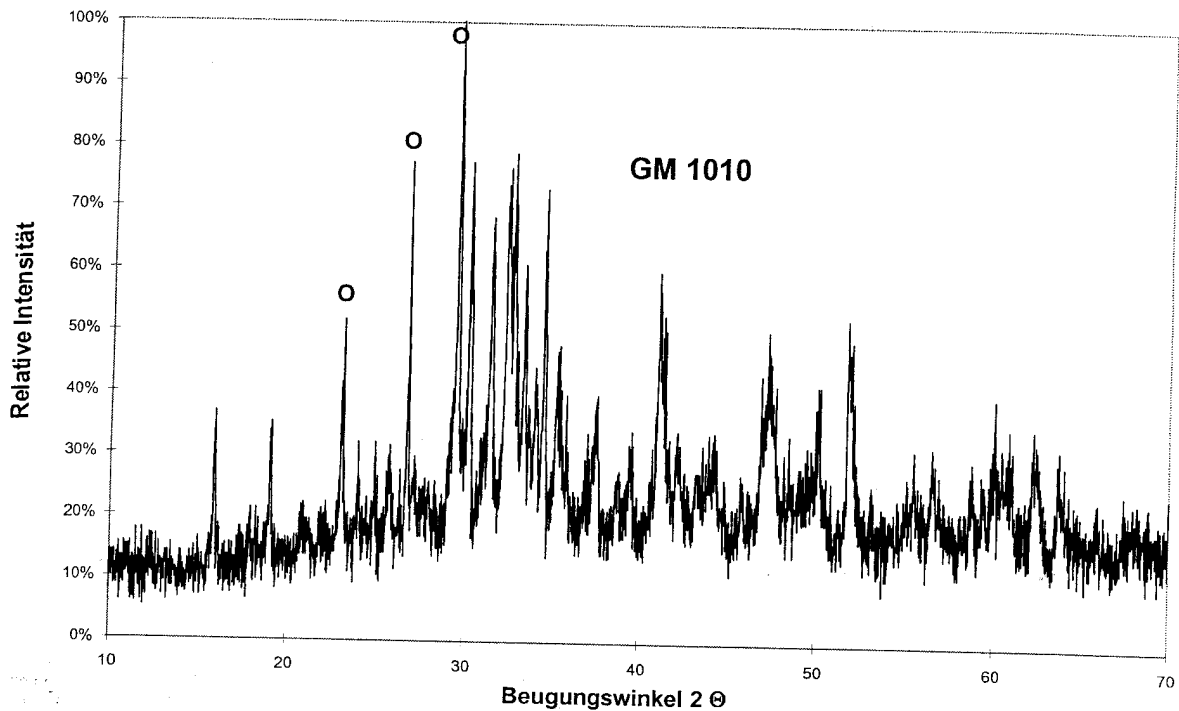


**Abbildung 54: Diffraktogramm der Mischung G 10 mit 10 % Gipsgehalt und Thaumasit- (T) Ettringitbildung (E), sowie der C-S-H-Phase Oyelit (O)  $C_xSH_z$  nach PDF 6-20 und Gips (G)**



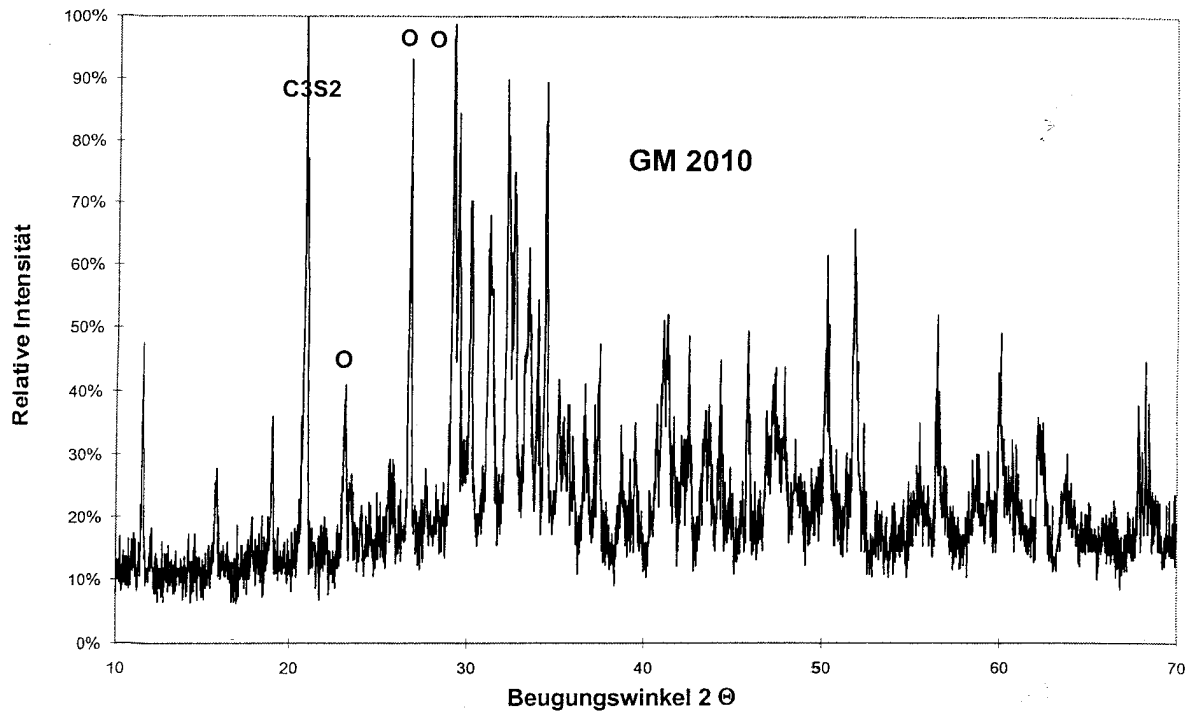
**Abbildung 55: Diffraktogramm der Mischung G 20 mit 20 % Gipsgehalt und Thaumasit- (T)-Ettringitbildung (E), sowie der C-S-H-Phase Oyelit (O)  $C_xSH_z$  nach PDF 6-20 und Gips (G)**

Vergleicht man die Abbildungen 54 und 55, so fällt lediglich ein Unterschied in der relativen Intensität der Gipspeaks, bedingt durch den unterschiedlichen Gehalt auf. Als neue Phasen durch den Gipszusatz, wurden Thaumasit und Ettringit, wie erwartet gebildet. Diese Phasen zeigen jedoch keine signifikante Veränderung mit Erhöhung des Gipseintrages, so dass hier ein Optimum schon bei Gipszusätzen von 10 Gew. % oder weniger erzielt wird.



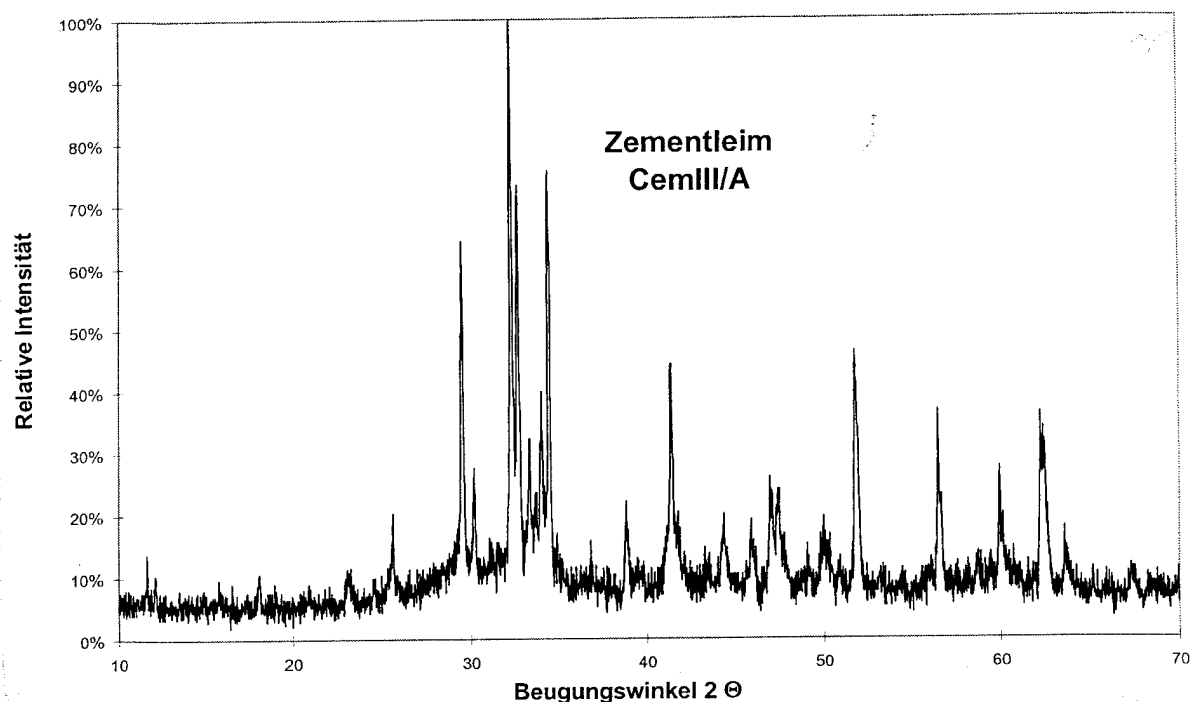
**Abbildung 56: Diffraktogramm der Mischung GM 1010 mit 10 % Gips- und 10 % Mikrosilikazusatz. O steht für Oyelit**

Abbildung 56 zeigt die Mischung GM 1010, die im Wesentlichen mit den Proben G 10 und G 20 identisch ist, mit Ausnahme der deutlich höheren Oyelitsignals. Hier scheint eine weitere Reaktion des Mikrosilikas zu einer C-S-H-Phase erfolgt zu sein. Somit lässt sich der Mikrosilikazusatz als C-S-H-Phasenbildner röntgenographisch bestätigen. Die Abbildung 57 zeigt bei Erhöhung der Sulfatzugabe auf 20 Gew. % zusätzlich eine neue C-S-H-Phase ausgebildet, die dem  $2C_3S_2H_3$  nach PDF 3-548 zuzuordnen ist. Die Entstehung dieser C-S-H-Phase bei einem erhöhten Gipszusatz ist möglicherweise dem damit gekoppelten geringeren Ton-erdeschmelzzementeintrag zuzuschreiben. Aber die Abbildungen 55 und 56 belegen beide eine verbesserte Zementphasenbildung durch den Zusatz von Mikrosilika. Zum Vergleich zeigt Abbildung 58 die Referenzprobe des reinen CemIII/A.



**Abbildung 57: Diffraktogramm der Mischung GM 2010, die neben oyleitmarkierten Peaks noch  $2C_3S_2H_3$ -Peaks nach PDF 3-548 zeigt**

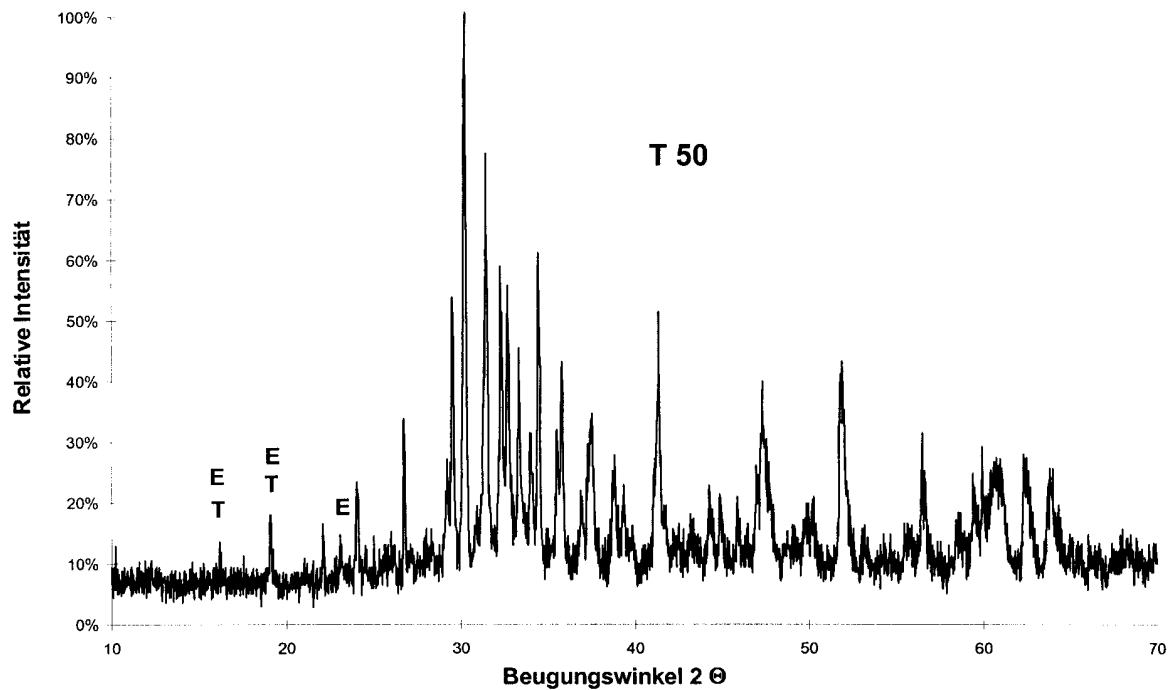
Betrachtet man Abbildung 58 so fällt das Fehlen eines deutlich ausgeprägten  $2C_3S_2H_3$ -Peaks auf. Diese Phase spielt also beim reinen Zementleim keine Rolle im kristallinen Phasenbestand. Die darauf folgende Abbildung 59 zeigt die Mischung aus Tonerdeschmelzzement TSZ mit Hochofenzement CemIII/A.



**Abbildung 58: Diffraktogramm der Referenzprobe des reinen Zementleimes CemIII/A mit einem w/z von 0,57**

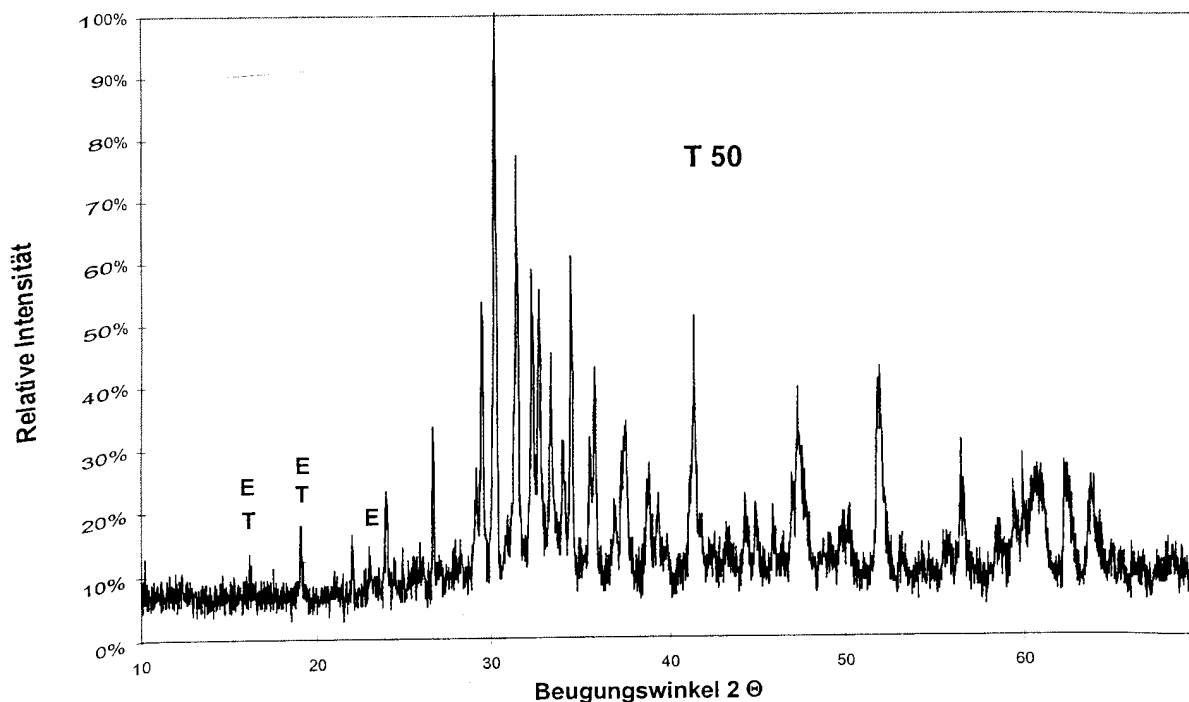
Abbildung 59 zeigt ebenfalls eine Bildung von Ettringit und Thaumasit, durch den röntgenographisch nachgewiesenen Gehalt von Kalziumsulfat im Tonerdeschmelzzement. Im Vergleich zum Hochofenzement ist die Ausprägung der C-S-H-Phasen aufgrund des hinzukommenden Aluminatanteiles zurückgedrängt. Abbildung 60 zeigt die mit Green Rust versetzte Mischung.





**Abbildung 59: Diffraktogramm der Mischung T 50, mit einem Tonerdeschmelzzementgehalt von 50 Gew. %**

Tatsächlich verändert sich die Ausbildung der Phasen durch den Zusatz von Green Rust in einigen Fällen deutlich. Vor allem eine bessere Ausbildung der sulfathaltigen Phasen Thaumasit und Ettringit wird beobachtet. Eine Änderung des Phasenbestandes erfolgt nicht.



**Abbildung 60: Diffraktogramm der Mischung R 50 mit einem Zusatz von 6 Gew. % Green Rust**

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen erbrachten dabei folgende Aussagen, die mit Abbildungen verdeutlicht werden. Zum Vergleich wird das Spektrum des Zementes CemIII/A in Abbildung 61 vorangestellt. Der reine Zementleim der Abbildung 61 zeigt im mittleren Infrarot neben den erwarteten Karbonat- ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) und Wasserbanden ( $\text{H}_2\text{O}$ ) vor allem eine dem Portlandit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zuzuordnende Bande. Dieser Portlanditanteil (P) wird vor allem für die pH-Werterhöhung des Wassers verantwortlich gemacht. Der Einfluss des Zusatzes von Gips und Mikrosilika wird in den vergleichenden Abbildungen 62 und 63 gezeigt.

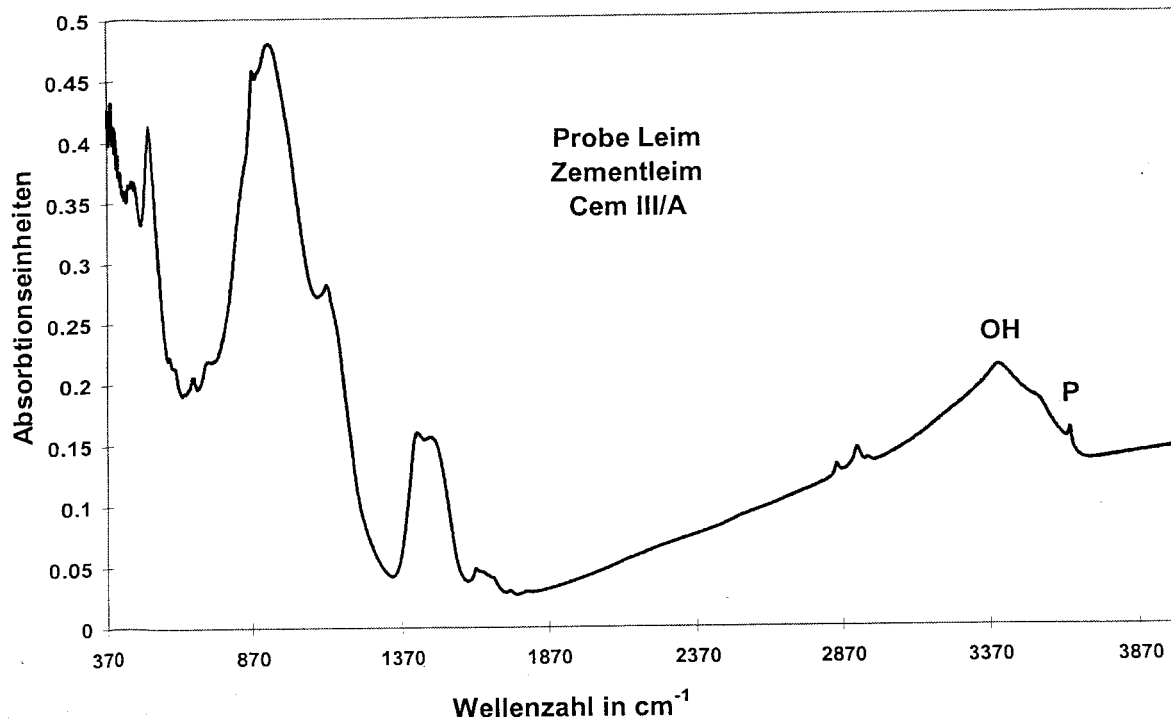


Abbildung 61: MIR-Spektrum des reinen Zementleimes

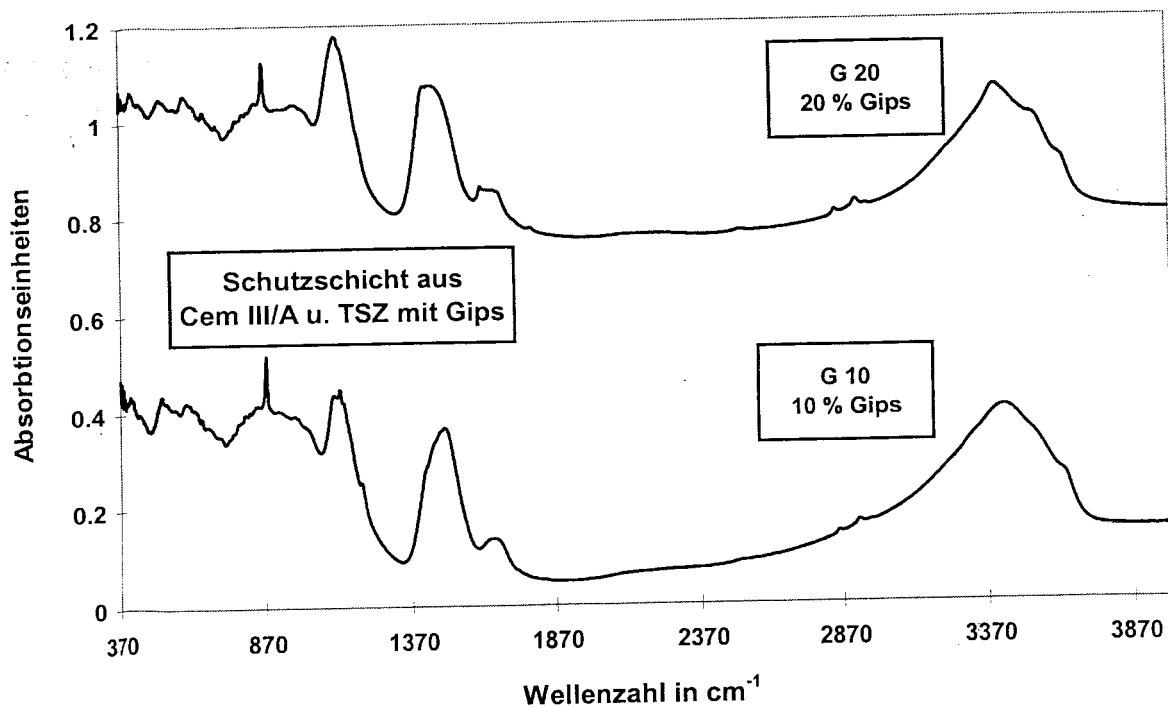
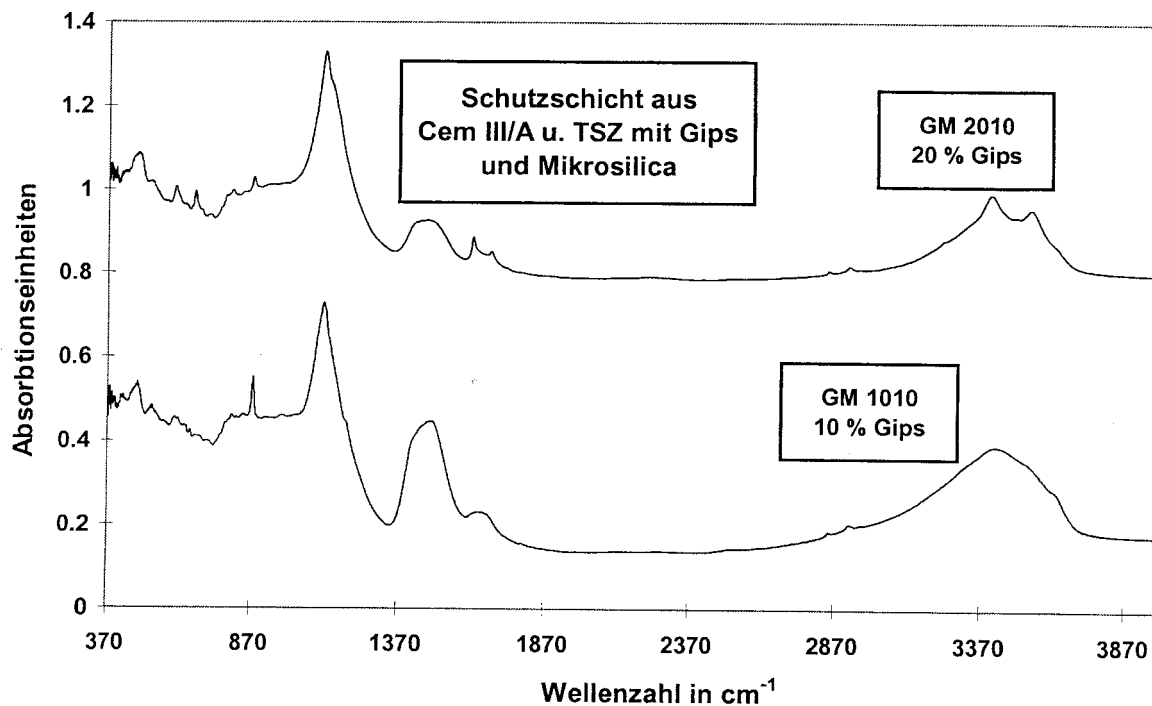


Abbildung 62: Einfluss des Gipsgehaltes im MIR

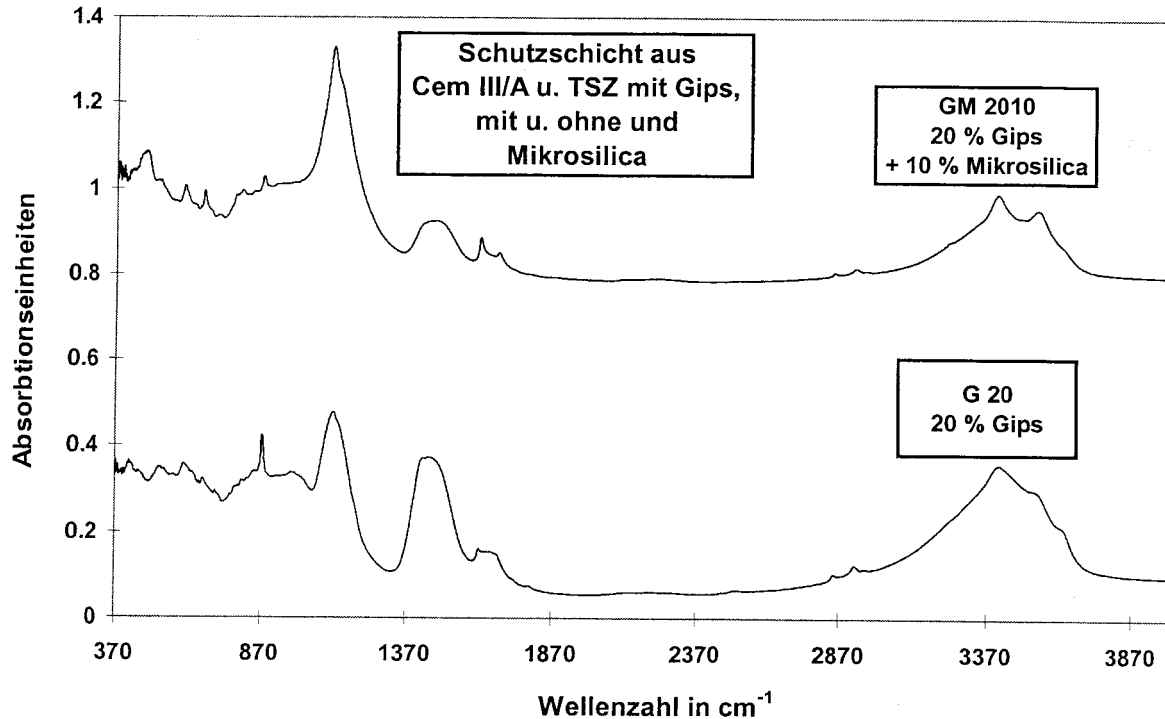
Abbildung 62 zeigt den Einfluss des Gipsgehaltes, der sich signifikant nur in der Wasserbande bei 3400 Wellenzahlen äußert. Hier zeigt sich eine beginnende

Aufspaltung in zwei unterschiedlich lokalisierte Wasserpositionen, wobei die eine eindeutig dem Kristallwasser des Gipses zuzuordnen ist. Deutlicher wird diese Aufspaltung in Abbildung 63 beim zusätzlichen Eintrag von Mikrosilika.



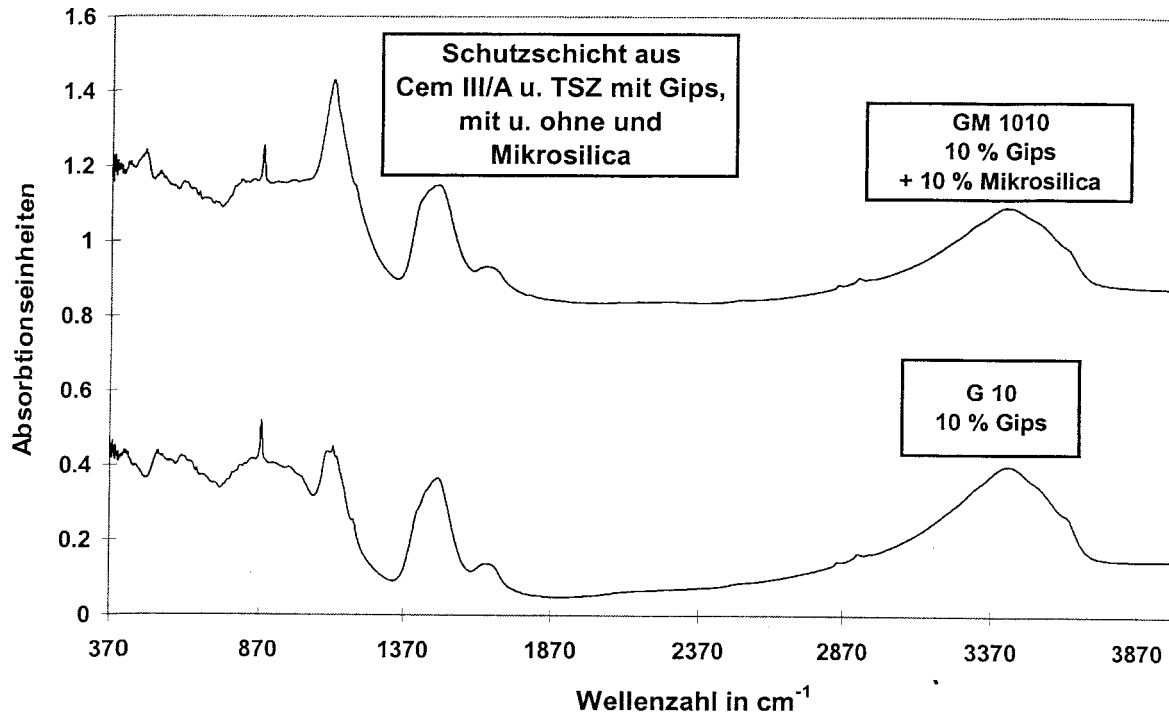
**Abbildung 63: MIR-Spektrum der Proben mit Gips- und Mikrosilikazusatz**

Zusätzlich zur deutlicheren Aufspaltung der Wasserbande, bedingt durch den höheren Gipsanteil, zeigen sich in der Abbildung 63 zusätzlich Veränderungen in den Banden bei 880 und 1450 Wellenzahlen durch eine Änderung des C-S-H Gehaltes und einer neuen Phase, die schon röntgenographisch in Abbildung 56 nachgewiesen ist. In beiden Abbildungen wird zudem deutlich, dass die Portlanditbande verschwindet. Beim Vergleich der Mischungen mit einem Sulfatzusatz von 20 Gew. % in Abbildung: 64 wird das Entstehen der neuen Phase, sowie eine signifikantere Aufspaltung der Wasserbande, bedingt durch einen höheren, relativen Gipsanteil der Mischung deutlich.



**Abbildung 64: Einfluss von Mikrosilika bei 20 %igen Sulfatzusatz im MIR**

Entscheidend scheint bei dem in Abbildung 64 dargestellten Ergebnis der Abbau der Aluminate zugunsten der C-S-H-Phasen, bedingt durch einen Ersatz von Tonerdeschmelzzement mit Sulfat. Bei einem Sulfatgehalt von 10 Gew. % ist dieser Rückgang von Tonerdeschmelzzement durch den Mikrosilikaersatz jedoch noch nicht so entscheidend, wie Abbildung 65 zeigt. Erst bei einem weiteren Ersatz von Tonerdeschmelzzement stellt sich eine signifikante Änderung des Phasenbestandes ein. Ein wesentlicher Unterschied im MIR-Spektrenvergleich der Abbildung 65 ist lediglich bei etwa 1050 Wellenzahlen zu erkennen und könnte einen Hinweis auf eine Veränderung der C-S-H-Ausbildung sein, die röntgenographisch festgestellt wurden. In diesem Bereich sind die Banden von C-S-H (II) zu finden und decken sich daher gut mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen.

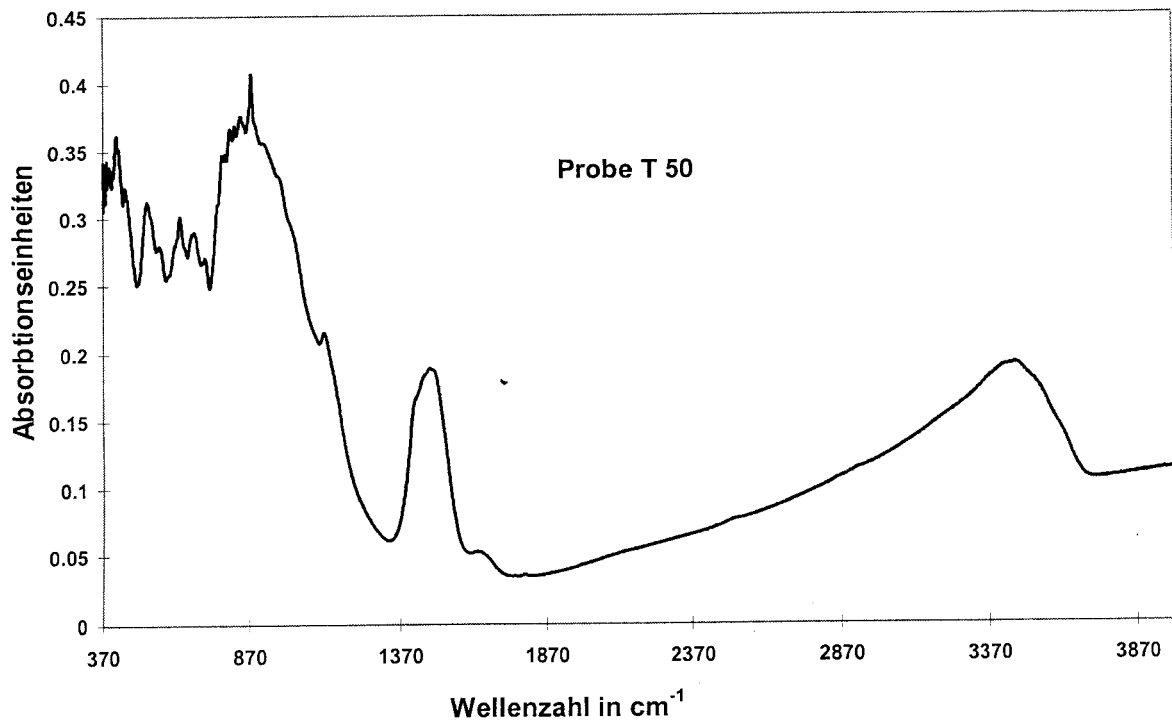


**Abbildung 65: Einfluss von Mikrosilika bei einem Sulfatgehalt von 10 Gew. % im MIR**

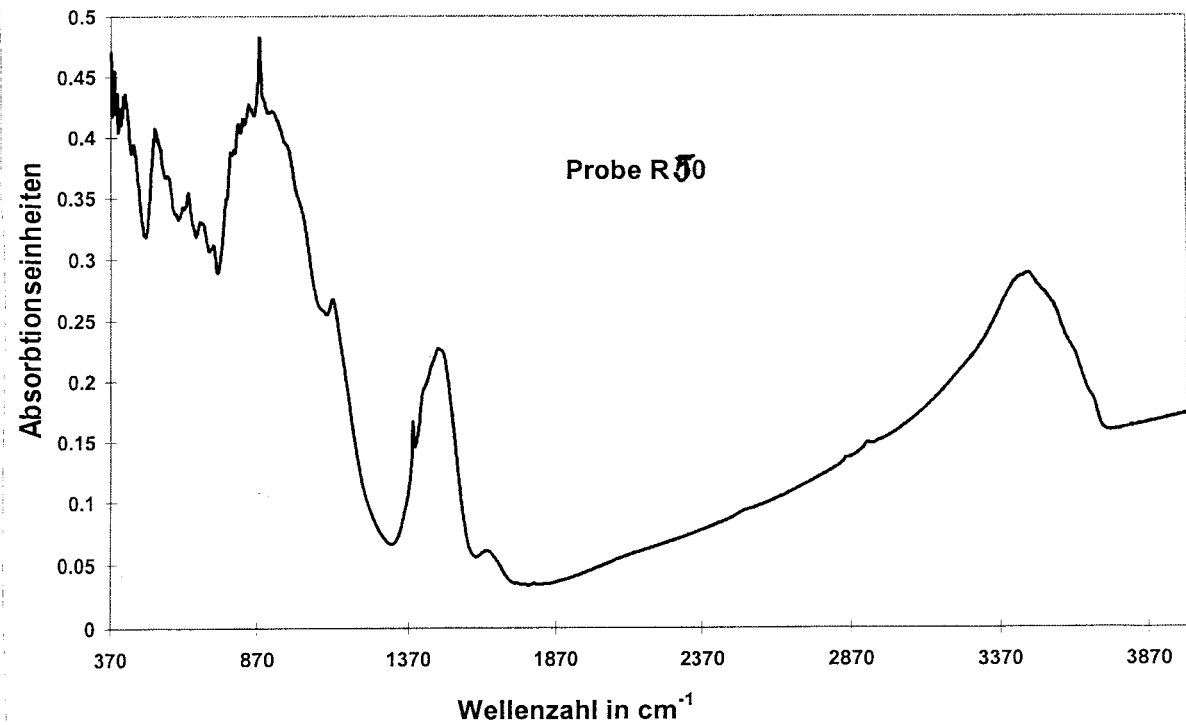
Die Abbildung 66 zeigt das mittlere Infrarotspektrum (MIR) der Mischung von Cem III/A und Tonerdeschmelzzement. In der Abbildung: 66 wird deutlich, dass vor allem die Bandenlage bei etwa 880 Wellenzahlen vom Tonerdeschmelzzement, beziehungsweise Aluminaten geprägt wird. Deutlich wird auch hier das Fehlen der Portlanditbande. In Abbildung 66 wird zudem der Einfluss von Green Rust dargestellt. Vergleicht man die Abbildungen 66 und 67 miteinander, so fällt im Wesentlichen kein Unterschied auf. Lediglich die stärkere Ausprägung der Banden unterhalb von 600 Wellenzahlen könnte ein Indiz für eine verbesserte Ausprägung der C-S-H-Phasen sein.

Nach diesen Ergebnissen gelangt man zu den Folgerungen, dass der Sulfatzusatz neben einem veränderten Phasenbestand auch zu einer Verbesserung der Oberflächengüte führt. Wesentlich ist zudem die Erkenntnis, dass der Zusatz von Mikrosilika tatsächlich die Bildung von weiteren C-S-H-Phasen fördert und damit einen aktiven Beitrag zum Einbau von Kalzium, sehr wahrscheinlich aus Portlan-

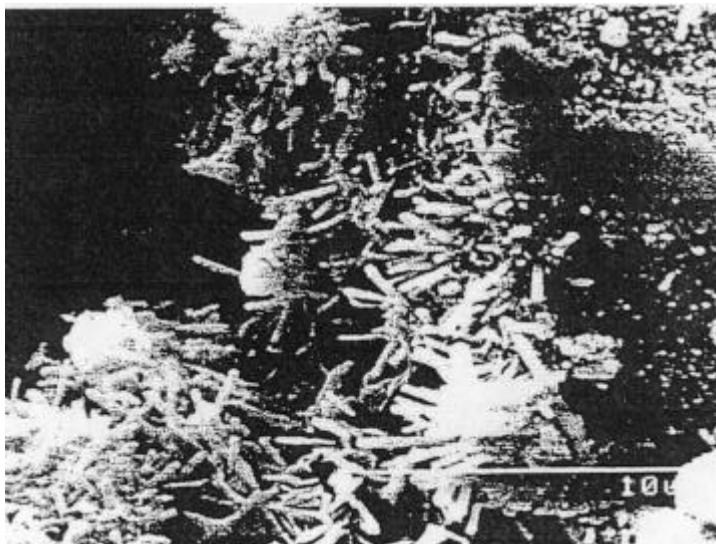
dit, leistet. Dies könnte durchaus zu einer gewünschten Inertisierung der Kalziumionen führen. Die veränderte Ausbildung von C-S-H-Phasen durch den Einsatz von Green Rust wird zusätzlich durch die Abbildung 68 unter dem Raster-Elektronenmikroskop belegt.



**Abbildung 66: MIR-Spektrum der Probe T 50 aus TSZ mit CemIII/A ohne additive Zusätze**



**Abbildung 67: MIR-Spektrum einer Mischung aus Tonerdeschmelzzement mit CemIII/A mit Zusatz von Green Rust**



**Abbildung 68: REM-Aufnahme der C-S-H-Phasen im Zement bei Zusatz von Green Rust**



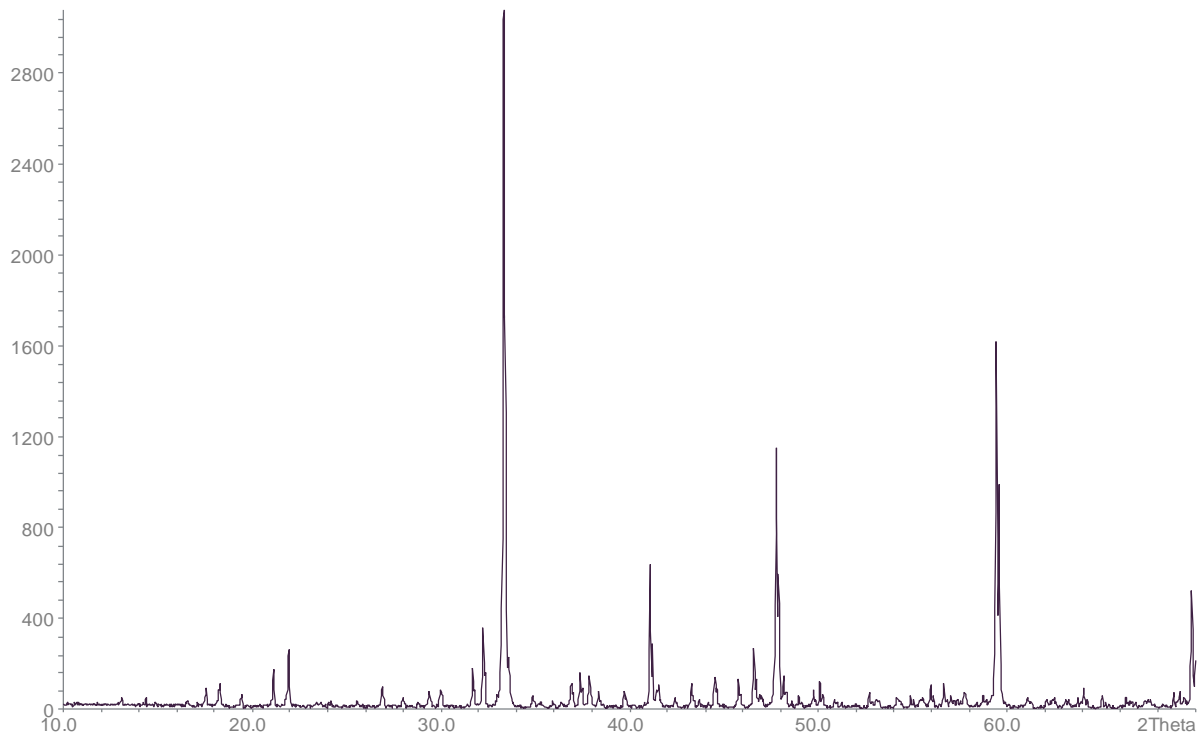
---

### **7.6.7 Kurzzusammenfassung der Experimente mit Zusatz von Sulfat, Mikrosilika und Green Rust**

Durch den Einsatz von Mikrosilika wird zusätzliches C-S-H gebildet und Kalzium möglicherweise weiter inertisiert. Ein Zusatz von Sulfat bewirkt eine Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit des Zementes und eine Veränderung des Phasenbestandes. Green Rust scheint tatsächlich eine verbesserte Ausbildung der Zementphasen zu bewirken.

### **7.6.8 Sintern von Trikalziumaluminat**

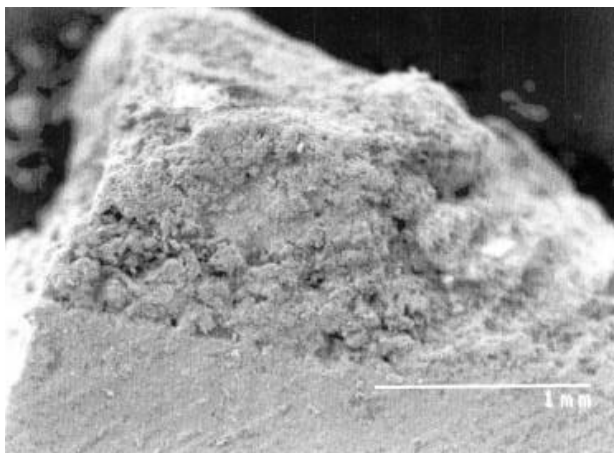
Die Sinterversuche zu Trikalziumaluminat zeigten wie erwartet geringere Sinterzeiten der Hydroxidfällungsprodukte. Hinsichtlich der Synthesetemperatur erwiesen sich 1400°C als optimal. Die aus Gelen gebrannten Pulver erbrachten schon bei 1200°C unter 48 Stunden Dauer das gewünschte Produkt, jedoch erwies sich bei der beschriebenen alternativen Synthese aus Kalziumkarbonat und Tonerde eine Sintertemperatur von 1400°C und 48 Stunden Dauer als optimal. Um ein vergleichbares Produkt zu erhalten, wurden diese Parameter gewählt. Das Diffraktogramm in Abbildung 69 zeigt die kubische Modifikation von Trikalziumaluminat.



**Abbildung 69: Diffraktogramm von Trikalziumaluminat**

### 7.6.9 Trikalziumaluminat auf Zement

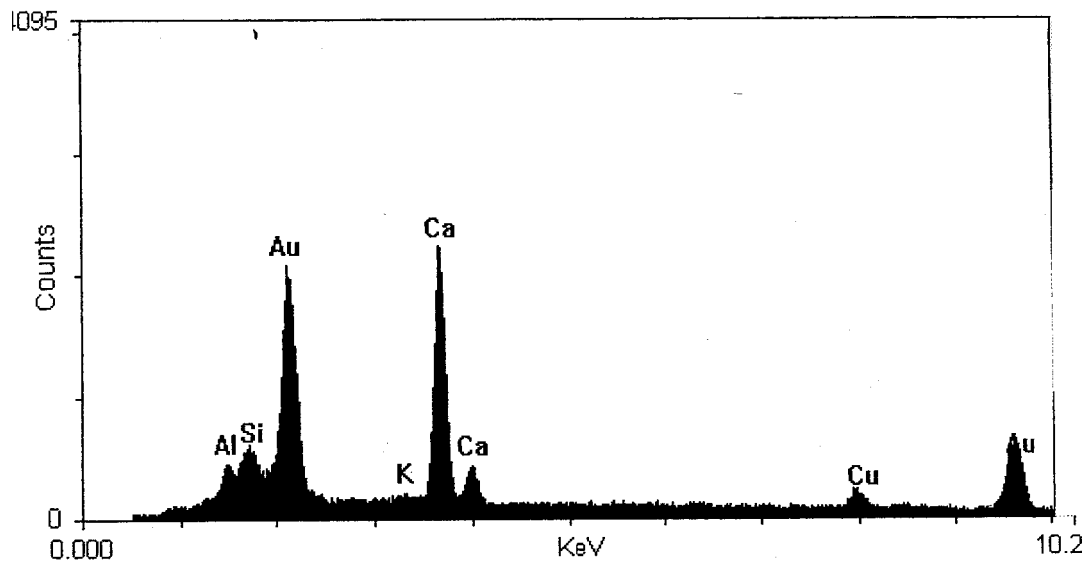
Die folgende Abbildung 70 zeigt einen Querschnitt der aufgetragenen Aluminatschicht auf den Zement unter dem Raster-Elektronenmikroskop.



**Abbildung 70: REM-Aufnahme von Aluminat auf Zement**

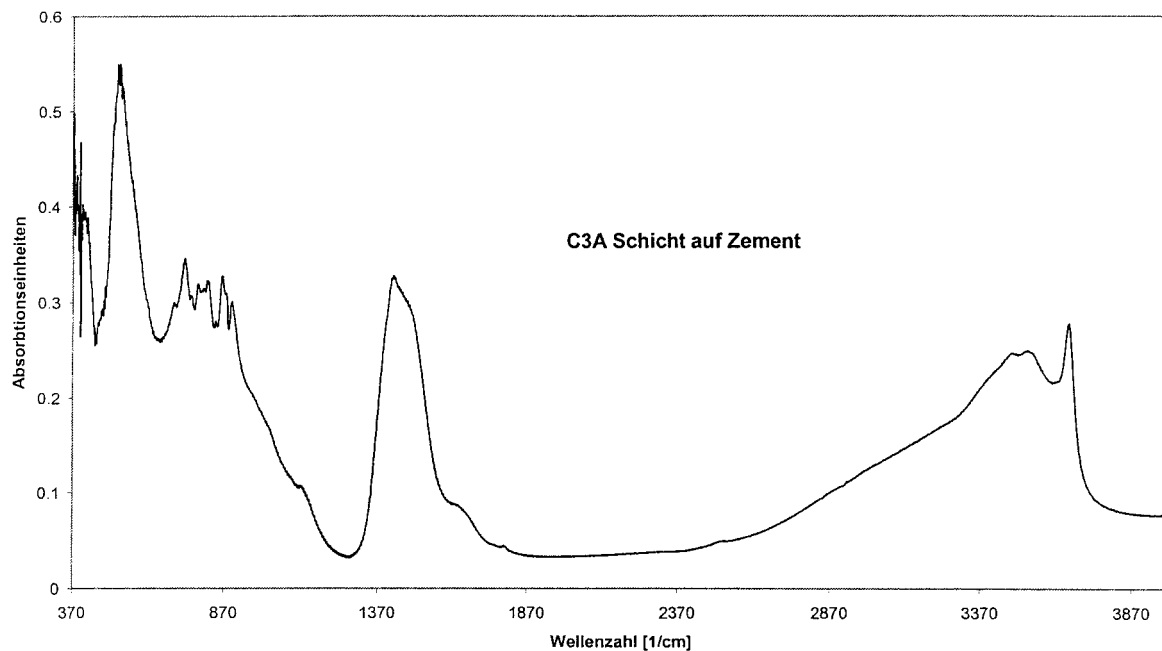
Diese Aluminatschicht erwies sich als sehr dicht und gut haftend, sowohl gegenüber Spülvorgängen, als auch gegenüber mechanischer Beanspruchung. In der Abbildung 70 ist der Übergangsbereich von Aluminat und Zement deutlich

sichtbar, jedoch war die Haftungsneigung äußerst gut. Die EDX-Analyse, in Abbildung 71 dargestellt, zeigte zudem Signale von Silizium in der Aluminatschicht, die auf Diffusionsvorgänge zurückzuführen sind und eine feste Haftung durch Verwachsungen mit der Zementoberfläche belegt.



**Abbildung 71: EDX-Analyse der Aluminatschicht auf dem Zement**

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der aufgetragenen Aluminatschicht zeigten deutlich die Bande von Aluminiumhydroxid,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , wie die Abbildung 72 zeigt.



**Abbildung 72: Mittleres Infrarotspektrum der Schicht aus Trikalziumaluminat auf Zement**

Neben der Aluminiumhydroxidbande bei  $3668\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen, erkennt man in der Abbildung 72 zusätzlich im Bereich von  $3500$  bis  $3550\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen eine beginnende Aufspaltung der Wasserbande, die auf unterschiedlich lokalisierte Wasserpositionen schließen lässt.

## 7.7 Diskussion der Ergebnisse

### 7.7.1 Portlanditbildung bei der Kalziumsilikathydratation

Die Untersuchungen zur zeitabhängigen Portlanditbildung zeigten Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Hydratationen, wenn die absoluten Werte der Portlanditbande in den Spektren des mittleren Infrarotbereiches ausgewertet werden. Da die Proben mit den signifikanten Abweichungen allerdings im Verhältnis der Absorptionsbanden ähnlich ausgebildet sind, kann jedoch unter Berücksichtigung von Fehlern (Einwaage bei Präparation) tendenziell von einer kontinuierlichen Portlanditbildung ausgegangen werden, insbesondere, wenn man das röntgenographische Untersuchungsergebnis mit heranzieht. Inwieweit Karbo-

---

natisierungsreaktionen das Ergebnis beeinflussen, kann bisher nicht gesagt werden. Eindeutige Aussagen über signifikante Phasenbildungen werden durch Überlagerungen von Banden im Infrarotspektrum und Signalüberlagerung in den Diffraktogrammen erschwert. Somit können diese Untersuchungen zwar bereits wichtige Hinweise auf Reaktionen liefern, allerdings sind detailliertere Experimente nötig, um eindeutige Aussagen treffen zu können.

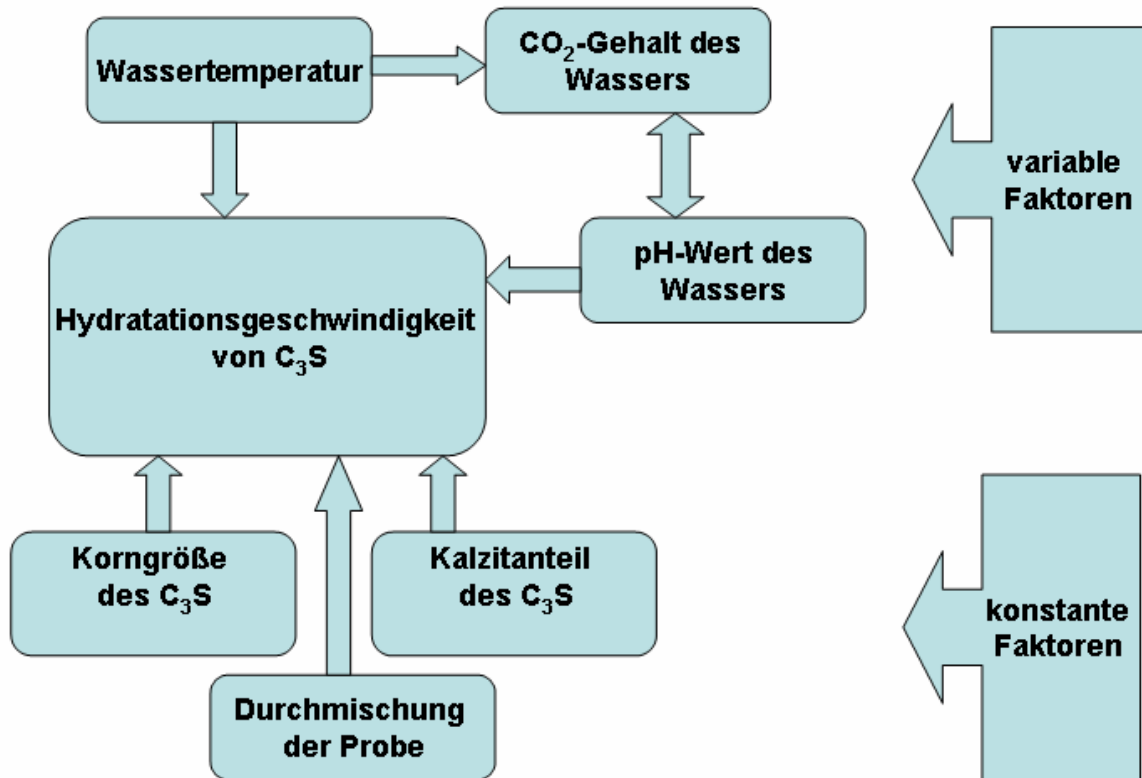
Die beobachteten Abweichungen bei der zeitabhängigen Hydratation sind möglicherweise auf unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten der Proben zurückzuführen. Das Modell von einem LD C-S-H (low density, geringere Dichte) welches während der Haupthydratationsphase entsteht und einem HD C-S-H (high density, höhere Dichte), welches im Ausklang der Hydratation um noch nicht vollständig reagierte  $C_3S$ -Körner gebildet wird hierbei für eine Erklärung herangezogen [81., 103., 108.]. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit kann somit das Verhältnis von HD C-S-H zu  $C_3S$  herangezogen werden. Da HD C-S-H die Diffusion aufgrund der höheren Dichte und des geringeren Porenraumes stark erschwert, ist ein Weiterreagieren von noch unverbrauchten  $C_3S$  deutlich behindert. Änderungen der Umgebungsbedingungen haben extreme Auswirkungen auf die Hydratation von  $C_3S$  [103.] und können für die geringere Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sein.

**Tabelle 19: Einflussfaktoren bei den Hydratationsexperimenten von C<sub>3</sub>S**

Einflussfaktor	Probenspezifische Ausprägung
pH-Wert des Wassers	Variabel
CO <sub>2</sub> -Gehalt des Wassers	Variabel
Kalzitgehalt der Probe	Konstant
Temperatur des Wassers	Variabel
Durchmischung der Probe	Geringe Abweichungen
Wassermenge	Konstant
Korngröße der Probe	Konstant
Verhältnis Wasser zu Probe	Konstant
Umgebungstemperatur	variabel

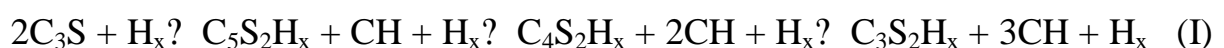
Betrachtet man die in der Tabelle 19 aufgeführten Einflussfaktoren mit ihrer probenspezifischen Ausprägung, erkennt man die variierenden Parameter pH-Wert des Wassers, CO<sub>2</sub>-Gehalt des Wassers, Wassertemperatur und Umgebungstemperatur, die bei den durchgeführten Experimenten zum tragen kamen.

Als verallgemeinerndes Ergebnis der wesentlichen Erkenntnisse der experimentellen Untersuchungen zur Hydratationskinetik von C<sub>3</sub>S wird in der Abbildung 73 ein Reaktionsschema vorgeschlagen.



**Abbildung 73: Darstellung der Einflussfaktoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit von  $C_3S$**

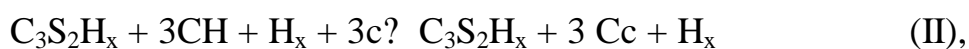
In diesem Fließschema sind die Abhängigkeiten der Bedingungsfaktoren voneinander durch Pfeile hervorgehoben. In anderen zeitabhängigen Hydratationsexperimenten [91., 92.] wurde ein Abbau von gebildeten Portlandit beobachtet. Dieser Abbau wäre allerdings nur dann möglich, wenn sich das C/S-Verhältnis der C-S-H-Phasen ändert, oder aber Karbonatisierungsreaktionen stattfinden. Für die kontinuierliche Portlanditbildung kann daher aus den Ergebnissen dieser Arbeit vereinfacht folgendes Reaktionsschema zugrunde gelegt werden:



Hier wird kontinuierlich mit Verringerung des C/S-Verhältnisses des sich formierenden C-S-H Portlandit gebildet. Über eine reversible Reaktionsführung mit

einer Änderung des C/S-Verhältnisses ist nach bisherigem Wissenstand nichts bekannt. Wohl aber, dass Änderungen des C/S-Verhältnisses Auswirkungen auf die Verknüpfungsverhältnisse der Tetraeder haben [119., 120.]. Als stabile Endform wird aber nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen ein C/S-Verhältnis um 1,5 angenommen [108.].

Als weiterer Reaktionsvorschlag aus den vorliegenden Untersuchungen zum Portlanditabbau wurde die Karbonatisierung angesprochen. Hier baut sich nach folgender Reaktion,



Karbonat aus Portlandit auf. Diese Karbonatbildung (II) würde allerdings IR-spektroskopisch nachweisbar sein. Bei den durchgeführten Untersuchungen ergaben sich jedoch keine Hinweise auf eine starke Beteiligung dieser Reaktion zum Portlanditabbau. Inwieweit eine Veränderung der Verknüpfungsverhältnisse mittels IR-Spektroskopie nachzuweisen sind, ist derzeit nicht bekannt. Hier ist die NMR-Spektroskopie sicher aussagekräftiger [119.]. In den hier durchgeführten Experimenten kann durch die Ergebnisse eine unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit durch die angesprochenen Einflüsse bei der Reaktionsdurchführung angenommen werden.

### 7.7.2 Hydrothermal gebildete Aufwachsungen

Die Untersuchungen zeigten, dass es möglich ist, die Oberfläche der Zementmörtel auskleidung mit einer Schicht aus Produktkristallen wie Analcim zu bedecken. Dieses positive Ergebnis wurde lediglich in einem Versuch, hier 5.5.2.6, erbracht. Ansatzweise positiv zeigte sich das Ergebnis des Versuches 5.5.2.5, wobei hier keine ausreichende Flächenbedeckung gegeben war. Auch fand sich die Hauptmenge der Produktphase innerhalb der wässrigen Lösung. Weitere Versuche mit mildereren Reaktionsbedingungen zum Zweck eines wirtschaftlichen Einsatzes brachten keine befriedigenden Ergebnisse. Auch Änderungen der Reagenzien zeigten sich als ungeeignet. Daher sind diese Versuche hier nicht weiter darge-



stellt. Aufgrund der zu wählenden Reaktionsparameter ist die Methode mit hydrothermalen Aufwachsungen für einen fertigungstechnischen Einsatz von Trinkwasserrohren ungeeignet. Ungeachtet dessen, zeigt sie jedoch eine Möglichkeit von Oberflächenbedeckungen der Zementmörtel.

### 7.7.3 Zementadditive und Oberflächenbehandlungen

Bei den additiven Zusätzen zum eingesetzten Zement CemIII/A konnte die Wirksamkeit eines Mikrosilikazusatzes auf die Ausbildung der C-S-H-Phasen nachgewiesen werden. Es wird die Theorie bestätigt, dass Mikrosilika hier reaktiv durch Neuphasenbildung mit Kalziumhydroxid wirkt. Diese Reaktion wirkt damit puffernd auf die Portlanditbildung und verbessert das Zementgefüge durch weitergehende Phasenbildungen nachhaltig.

Die folgenden Reaktionsgleichungen verdeutlichen den Einfluss von Mikrosilika:



Inwieweit die Neuphasenbildung von C-S-H durch Mikrosilikazusatz einer Karbonatisierung des Kalziumhydroxids entgegenwirkt, müssten weitergehende Untersuchungen klären.

Green Rust zeigte Veränderungen der C-S-H-Phasenausprägung, wobei hier nicht eindeutig geklärt ist, ob nicht lediglich die erhöhte Wasserbereitstellung durch diesen Zusatz als Suspension für diesen Sachverhalt verantwortlich ist. Ionentauschende Wirkungen und damit eine mögliche Inertisierung von Kalziumhydroxid durch geeignete Reagenzien an der Oberfläche wurden nicht nachgewiesen. Ein Einsatz solcher Oberflächenbedeckungen erscheint daher nicht sinnvoll. Überhaupt erwiesen die Ergebnisse der zahlreichen Versuchsreihen die geringe Wirksamkeit von Oberflächenbehandlungen. Auch die praktische Handhabung hinsichtlich eines technischen Einsatzes ist zum Teil sehr aufwendig. Die in der Praxis durchgeführte Begasung mit  $\text{CO}_2$  erweist sich hier scheinbar als geeignet, Nachhaltigkeit und Dauerhaftigkeit sind aber noch kaum untersucht.

---

#### 7.7.4 Aufbringung von Oberflächenschutzschichten

Ein wesentliches Ergebnis dieser Versuchsreihe ist sicherlich die Aussage, dass ausschleudertaugliche Schutzschichten auf den Zementmörtel aufgebracht werden können, die durchaus zu einer Verbesserung hinsichtlich eines Einsatzes in Trinkwasserrohren beitragen. Neutralisierungsreaktionen auf den unterhalb liegenden Zement mit Auswirkungen auf den Korrosionsschutz der Gussrohre sind dabei nicht zu erwarten. Oberflächendichte und Lösungsverhalten geeigneter Schichten lassen einen Einsatz zu. Da die Oberfläche frei von Kalziumhydroxid ist, ist eine Elution dieser Phase ebenfalls nicht zu erwarten. Die durch einen gemeinsamen Einsatz von Tonerdeschmelzzement und Sulfat gebildeten Verbindungen Ettringit und Thaumasit sollten ebenfalls elutionsbeständig sein. Auch die gute Verfügbarkeit der für solche Schutzschichten benötigten Grundbestandteile lässt eine technische Anwendung zu. Produktionstechnisch müsste lediglich ein weiterer Ausschleudervorgang eingebracht werden. Auch das Aufbringen einer Schicht aus synthetischem Aluminat scheint den gewünschten Anforderungen zu genügen. Auch diese Schicht erwies sich als sehr dicht, fest haftend und ausschleudertauglich. Der Vorteil des Aluminates liegt zudem in der Möglichkeit extrem dünne Schichten auftragen zu können. Eine Eignung als Diffusionsbarriere für Kalziumhydroxid müsste allerdings dafür noch untersucht werden. Um eine endgültige Eignung zu bewerten, müssen auch Elutionstests mit diesen Schichten durchgeführt werden um deren Auswirkungen auf die Trinkwasserqualität beurteilen zu können.

#### 7.8 Folgerungen und Ausblick

Die Untersuchungen der Zementmörtel auskleidungen zeigten vielfältige Möglichkeiten einer positiven Veränderung der Oberflächeneigenschaften auf. Für eine endgültige Bewertung und Eignung in sensiblen Einsatzbereichen wie der Trinkwasserversorgung, müssen weitergehende Untersuchungen, insbesondere Elutionstests bezüglich einer Umweltverträglichkeit, durchgeführt werden. Auch

---

über das Langzeitverhalten müssen weitere Erkenntnisse gewonnen werden. Neben der positiven Oberflächenveränderung zeigten die Versuchsreihen auch die Möglichkeiten einer veränderten Reaktionsführung beim Hydratationsverhalten von Zement durch geeignete Zusätze auf. Inertisierung von pH-Wert erhöhenden Bestandteilen, verbesserte Ausbildung der Zementphasen ließen sich zum Teil nachweisen. Für endgültige Aussagen müssen jedoch weitere Untersuchungen erfolgen. So auch die Einflüsse auf Kenndaten der hydratisierten Zemente wie zum Beispiel die Druckfestigkeit und Dichte, die durchaus ebenfalls positiv durch verbesserte Phasenausbildung beeinflusst sein können. Zahlreiche Forschungsergebnisse zum Baustoff Zement sind erbracht, zeigen jedoch zugleich weitere Möglichkeiten für untersuchungswert auf.

---

**8 Literaturverzeichnis**

1. Alper, A.M. Phase Diagrams  
Material Science and Technology, Vol.II  
Academic Press, New York, 1970
2. Andersen, K. T., Thaulow, N. The Study of Alkali-Silica Reactions in  
Concrete by the Use of Fluorescent Thin  
Sections  
ASTM STP 1061: Petrography Applied to  
Concrete and Concrete Aggregates  
Erlin and Stark (ed), Philadelphia, 1990
3. ASTM designation Standard Test Method for Potential Alkali  
1260-94 Reactivity of Aggregates  
Annual Book of ASTM Standards Vol.  
04.02, 1994
4. ASTM designation Standard Test Method for Potential Alkali  
C227-90 Reactivity of Aggregates  
Annual Book of ASTM Standards Vol  
04.02, 1994
5. Beavers, K. Institut für Mineralogie, Universität Han-  
nover  
Mündliche Mitteilungen
6. Bollmann, K., Stark, J. Untersuchungen zur späten Ettringitbil-  
dung im erhärteten Beton  
Bauhaus-Universität Weimar, 1997
7. Bonzel, J., Dahms, J. Alkalireaktion in Beton  
Beton 11/1973, S.495-500  
Beton 12/1973, S.547-554

- 
8. Bonzel, J., Krell, J.,  
Siebel, E. Alkalireaktion in Beton  
Beton 9/1986, S.345-348  
Beton 10/1986, S.385-389
9. Bosold, D. Alkalireaktion in Beton  
10.Int.Konferenz über Alkalireaktion  
Melbourne  
Beton 2/1997, S.96-98
10. Brianza M. Betonzusatzmittel und Betonzusatzstoffe,  
TFB-Seminarunterlagen,  
Wildegger 1994
11. Buhl, J.-Ch. Institut für Mineralogie, Universität Han-  
nover  
Mündliche Mitteilungen
12. Buderus Gussrohr-  
technik Herstellungsprozeß von duktilen Gussroh-  
ren für Wasser und Abwasser  
Informationsheft  
Mündliche Mitteilungen
13. Bunnemann, W.,  
Kauba, M., Kusch-  
mann, J., Michalik, P. Sicherung der Qualität zementmörtelaus-  
gekleideter Trinkwasserleitungen  
Z. TIS 2, 1997
14. Chatterji, S., Thau-  
low, N.,  
Damgaard, Jensen, A. Studies of Alkali-Silica Reaction. Part 4:  
Effect of Different Alkali Salt Solutions  
on Expansion  
Cem. And Concr. Res. 17, 1987, S. 777-  
783

- 
15. Chiara, F., Ferraris, C. Alkali-Silica-Reaction and High Performance Concrete  
National Institute of Standards and Technology  
Gaithersburg, 1995
  16. Cong, X., Kirpatrick, R. J., Jeffrey, L. Y., McMillan, P. F. The Structure of Calcium Silicate Hydrate- NMR and Raman Spectroscopic Results  
J. Am. Ceram. Soc. 76, 1993 S. 409ff
  17. Czernin, W. Zementchemie für Bauingenieure  
Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 1977
  18. Dahms, J. Alkalireaktion im Beton  
Beton 10/1994  
S.588-593
  19. Dahms, J. Alkalireaktion im Beton-Vorbeugende Maßnahmen und neuere Versuchsergebnisse  
Beton 10/1994, S.588-593
  20. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Richtlinie Alkalireaktion im Beton  
Deutscher Ausschuss für Stahlbeton  
1986
  21. Diamond, S. Alkalis in Cement and in Concrete Pore Solutions  
Cem. Concr. Res. 5, 1975, S. 329ff.
  22. DIN 1164 Zement  
Deutscher Normenausschuss  
Beuth Verlag Berlin

- 
23. DIN 2614 Zementmörtelauskleidungen für Gussrohre, Stahlrohre und Formstücke  
Deutscher Normenausschuss, Beuth Verl.  
1990
24. DVGW Zementmörtelauskleidung von erdverlegten Guss- und Stahlrohrleitungen:  
Einsatzbereiche, Anforderungen und Prüfungen  
Regelwerk des DVGW 1981
25. Eckart, A., Stark, J. Betrachtung der Hydratationsprodukte des Calciumaluminats und des Calciumferrits im ESEM-FEG  
Bauhaus-Universität Weimar, 1997
26. Ecker, M. Hydratationsprodukte von Calciumaluminatferraten vom Typ Brownmillerit  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
27. Exner, K. Bewitterung von Kalk- und Zementmörteln mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$   
Dissertation, Universitäts-Gesamthochschule Siegen, 2000
28. Exner, K., Knöfel, D. Umweltsimulationsapparatur zur gleichzeitigen künstlichen Bewitterung von Baustoffen mit  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$   
Proc.of the 13<sup>th</sup> Int.Conference of Building Materials, S.857-867, Weimar 1997

- 
29. Feldrappe, D., Ilgner, R. Zur Bewertung des Gehalts wirksamer Alkalien in zumahlstoffhaltigen Portland- und Zumahlstoffzementen  
Baustoffindustrie 3/1990, S. 75-77
30. Ferraris, C. F., Garboczi, E. J., Davis, F. L., Clifton, J. R. Stress Due to Alkali-Silica Reaction in Mortars  
Proceeding of the 4<sup>th</sup> Material Engineering Process Conference, Washington Nov. 10.-14., 1996  
Chong, K. P. Ed. Vol. 2, S. 1379-1387
31. Freyburg, E. Petrographische Aspekte der Alkali-Kieselsäure-Reaktion  
Tagungsbericht 13.Int.Baustofftagung in Weimar 24.-26.Sept.1997  
Bauhaus Universität Weimar
32. Garbev, K., Stemmermann, P. Ein Experimentaler Ansatz zur Quantitativbestimmung der C-S-H-Phasen  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
33. Gathemann, B., Chartchenko, I., Stark, J. Ettringitstabilität nach einer thermischen Behandlung  
Bauhaus-Universität Weimar, 1998
34. Gesing, T. M. Institut für Mineralogie, Universität Hannover  
Mündliche Mitteilungen
35. Golovastikov, N. I., Mateeva, R., Maki, I. Tricalciumsilicate  
Sov. Phys. Cryst. 20, 1975, S. 441ff.



- 
36. Grube, H., Spanka, G. Zementgebundene Baustoffe im Trinkwasserbereich  
Z. Beton 6, 1998
37. Grutzeck, M.W., Kwan, S., Benesi, A. A Sorosilicate Model for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H)  
Journal of Materials Science Letters, 1999
38. Hamada, M. Neutralisation (Carbonation) of Concrete and Corrosion of reinforcing Steel  
5<sup>th</sup> Int.Symposium of the Chemistry of Cement, S.343-369, Tokio 1968
39. Harr, K. Die Abhängigkeiten zwischen den Mineralphasen CA und C<sub>4</sub>AF in Tonerdezementen mit unterschiedlichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO-Verhältnissen  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
40. Heidemann, D., Wierker, W. Characterization of Protons in C-S-H Phases by Means of High-Speed <sup>1</sup>H MAS NMR Investigations  
TU Berlin Inst. F. Bauing.
41. Heidemann, D., Wierker, W., Grimmer, A.-R. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-based Materials  
Springer Berlin 1997
42. Helmuth, R. Alkali-Silica-Reactivity: An Overview of Research  
SHRP Report C-342, 1993
43. Henning, O.,Knöfel, Baustoffchemie 2.Aufl.

- 
- D. Baustoffverlag GmbH, Wiesbaden, 1980
44. Henning, O., Knöfel, D. Baustoffchemie  
Bauverlag 5.Aufl., Berlin 1997
45. Hensel, W. Chemische Reaktionen von Atmosphäri-  
len mit zementgebundenen Baustoffen  
Betonwerk und Fertigungstechnik 52,  
S.714-721, 1985
46. Hermann K. Zusatzstoffe: Silicastaub, Cementbulletin  
63, Nr. 7, 1995
47. Herold, A., Kleeberg, R., Bergmann, J. Vollautomatische Rietveld-Phasenanalyse  
mit dem Programm Autoquant  
Tagung Technische und Angewandte Mi-  
neralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
48. Hobbs, D.W. Alkali-Silica-Reaction in Concrete  
Thomas Telford, London 1988
49. Hollemann, A. F., Wiberg, E. Lehrbuch der anorganischen Chemie  
De Gruyter, Berlin, 81.-90. Aufl. 1976,
50. Hubert, M., Fehr, K. T., Zürn, S. G. Bestimmung von CSH-Phasen in Hydro-  
thermal gehärteten Baustoffen mit der  
Mikrostrahl-Elekrtonenesonde über  
„Beam Scanning“ Verteilungsbilder  
Tagung Technische und Angewandte Mi-  
neralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
51. Jeffrey, J. Tricalciumsilicate  
Acta Cryst. 5, 1952, S. 26ff.

- 
52. Johannsen, V., Thau- Dehnungsreaktionen in Mörtel und Beton  
low, N., Idorn, G.M. Zement-Kalk-Gips 3/1994, S. 150-155
53. Johannsen, V., Thau- Simultaneous Presence of Alkali-Silica  
low, N., Skaluy, J. Gel in Ettringite and Concrete  
Advances in Cement Research 17,1993
54. Kaska, R. Kristallchemie der Klinkerphasen  
Vortrag DGG
55. Keil, F. Zement, Herstellung und Eigenschaften  
Springer-Verlag, Berlin, 1971
56. Kleber, W. Einführung in die Kristallographie  
Verlag Technik GmbH Berlin, 17. Aufl.  
1990
57. Klur, I., Pollet, R., C-S-H Structure Evolution with Calcium  
Virlet, J., Nonat, A. Contend by Multinuclear NMR
58. Klug, H. P., Alexan- X-ray-Diffraction Procedures for Poly-  
der, L. P. crystalline and Amorphous Materials
59. Knöfel, D. Betonkorrosion - eine Übersicht  
Bautenschutz und Bausanierung, 1978
60. Knöfel, D. Portlandzementklinker-Portlandzement,  
Relation zwischen Zusammensetzung und  
Druckfestigkeit  
Fortschr. der Mineralogie, 58, 1980, S.  
17-36
61. Knudsen, T., Thau- Quantitative Microanalysis of Alkali-  
low, N. Silica Gel in Concrete

- 
62. Knudsen, T., Thau-  
low, N. Cem. Concr. Res. 5, 1975, S. 443ff.  
Quantitative Microanalyses of Alkali-  
Silica Gel in Concrete  
Cem. And Concr. Res. 5, 1975, S. 443-  
454
63. Kraus, Ch., Pöllmann,  
H., Scrivener, K., Ret-  
tel, A. Zum Carbonatisierungsverhalten von Sul-  
fatettringit: Synthese verschiedener  
Kristallgrößen und deren Carbonatisierung  
bei unterschiedlichen Bedingungen  
Tagung Technische und Angewandte Mi-  
neralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
64. Krell, J., Grube, H. Zur Bestimmung der Carbonatisierungstie-  
fe von Mörtel und Beton  
Beton 36, S.69-73, 1993
65. Kuening, W. H. Resistance of Portland Cement Mortar to  
Chemical Attack – A Progress Report –  
Research Bulletin 204  
Research and Development Laboratories  
of the Portland Cement Association, 1966
66. Langenfeld, M., Stark,  
J. Frühe Hydratation von Portlandzement  
unter Zusatzmitteleinfluß-dargestellt im  
ESEM-FEG  
Bauhaus-Universität Weimar, 1998
67. Lea, F.M. The Chemistry of Cement and Concrete  
Edward Arnold Publ. Ltd., London, 1970
68. Lenzner, D. Untersuchungen zur Alkali-

- 
- Zuschlagreaktion mit Opalsandstein aus  
Schleswig-Holstein  
Diss. TH Aachen 1981
69. Locher, F.W., Sprung, S. Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion  
Beton 7/1973, S. 303-306  
Beton 8/1973, S. 349-353
70. Matthes, S. Mineralogie  
Springer Verlag, 3. Aufl. 1990
71. Meyer, H. W. Die leistungsfähigkeit der Rietveld-Analyse bei der Qualitätskontrolle von Portlandzementklinker  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
72. Möhmel, S., Geßner, W., Müller, D. Umsatz und Phasenentwicklung bei der Hydratation von Tonerdezement  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
73. Möller, H. Anwendung der Rietveldanalyse in der Prozessentwicklung der Zementherstellung  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie

- 
74. Möser, B. Untersuchungen an wasserhaltigen Baustoffproben mittels ESEM-FEG-Ein Vergleich zum konventionellen REM Bauhaus-Universität Weimar, 1998
75. Möser, B. Energiedisperse Röntgenspektroskopie im FEG-REM unter ESEM-Bedingungen Bauhaus-Universität Weimar, 1998
76. Möser, B. Anwendung der ESEM-Technologie in der Baustoffforschung Bauhaus-Universität Weimar, 1998
77. Möser, B. Betrachtung der frühen Hydratation von Klinkerphasen im ESEM-FEG Bauhaus-Universität Weimar, 1997
78. Motzet, H., Pöllmann, H. Zur Mineralogie von eisenreichen Tonerdeschmelzzement  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
79. Motzet, H., Riedmiller, J., Pöllmann, H. Quantifizierung von Calciumsulfathydraten – Ein Vergleich der Rietveld-Methode mit Thermoanalytischen und IR-Spektroskopischen Verfahren  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie

- 
80. MPA Eckernförde      Forschungsbericht  
Der Einfluß der Grauwacke als Betonzu-  
schlag auf die Alkalireaktion im Beton  
IRB Verlag T 2679
81. Neubauer, J.      Quantitative Zementklinkeranalyse: Ent-  
wicklungsstand und Anwendung in der  
Qualitätskontrolle  
Tagung Technische und Angewandte Mi-  
neralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
82. Nishi, F., Takeuchi,  
Y., Maki, I.      Tricalciumsilicate  
Z. Krist. 168, 1984, S. 197ff.
83. Nishi, F., Takeuchi,  
Y., Maki, I.      Tricalciumsilicate  
Z. Krist. 172, 1985, S. 297ff.
84. Oberholster, R. E.      Alkali Reactivity of Siliceous Rock Ag-  
gregates: Diagnose of the Reactions  
Testing of Cement and Aggregate and  
Prescription of Preventive Measures  
Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf. Alkalis in Concrete,  
Kopenhagen, 1983, S. 419ff.
85. Orth, H.      Korrosion und Korrosionsschutz  
Wissensch. Verlagsges., Stuttgart, 1974
86. Partlic, G., Hartmuth,  
H., Thalhammer, O.      Mikroskopische und mikroanalytische Un-  
tersuchung von Zementklinkern und  
Vergleich mit der Rietveld-Methode  
Tagung Technische und Angewandte Mi-  
neralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie

- 
87. Petzold, A. Physikalische Chemie der Silikate  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,  
Leipzig, 1991
88. Regourd, M. Crystal Chemistry of Portland Cement  
Phases  
Microstructures Dep. CERILH, Paris
89. Regourd, M. Tricalciumsilicate  
Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 87,  
1964
90. Riedmiller, J., Motzet, H., Pöllmann, H. Quantitative Phasenanalyse an bauchemischen Produkten  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
91. Rüscher, C. IR-Untersuchungen zum Abbindeverhalten von  $C_3S$   
Institut für Mineralogie, Universität Hannover  
Tagungsbeitrag, nicht veröffentlicht
92. Rüscher, C. Institut für Mineralogie, Universität Hannover  
Mündliche Mitteilungen
93. Schießl, R. Zur Frage der zulässigen Rißbreite und der erforderlichen Betondeckung im Stahlbeton unter besonderer Berücksichtigung der Carbonatisierung des Betons  
Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 255 der Schriftenreihe, 1975



- 
94. Scholl, E., Knöfel, D. On the Effect of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on Cement Paste  
Cement and Concrete Research 21,  
S.127-136, 1991
95. Scrivener, K. L. The Alkali-Silica-Reaction in a Monolithic Opal  
J. Am. Ceram. Soc. 77 (11), 1994, S.  
2849ff.
96. Seyfarth, K., Stark, J. Ettringitbildung im erhärteten Beton-  
Schadensbilder, mögliche Ursachen  
Bauhaus-Universität Weimar, 1998
97. Seyfarth, K., Stark, J. Schädigende Ettringitbildung inwärmbe-  
handelten Betonen  
Bauhaus-Universität Weimar, 1997
98. Siebel, E., Reschke, Alkali-Reaktion mit Zuschlägen aus dem  
T., Sylla, H.-M. südlichen Bereich der neuen Bundesländer  
Beton 5/1996, S. 298-301  
Beton 6/1996, S.366-370
99. Siebel, E., Reschke, Alkali-Reaktion mit Zuschlägen aus dem  
T. südlichen Bereich der neuen Bundesländer  
Beton 12/1996, S.740-744  
Beton 1/1997 S. 26-32
100. Sprung, S., Sylla, H.- Beurteilung de Alkaliempfindlichkeit und  
M. Wasseraufnahme von Betonzuschlagstof-  
fen  
ZKG International 2/1997, S.63-74

- 
101. Stark, D. Effects of Water-Cement Ratio on Expansion Due ASR  
Concrete Technology Today, S.3-5, 1995
102. Stark, J., Bollmann, K. Ettringite Formation-A Durability Problem of Concrete Pavements  
Bauhaus-Universität Weimar, 1997
103. Stark, J., Möser, E., Eckart, A. Neue Ansätze zur Zementhydratation  
ZKG Int. 1/2001 und 2/2001  
Bauverlag, Wiesbaden, 2001
104. Stemmermann, P. Cristalline Low Calcium C-S-H-Phases as Model in late C-S-H Carbonation of OPC and Effect of Fixation of Hazardous Waste with Cement  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
105. Stöber, St., Pöllmann, H. Phasenneubildungen und Hydratationsverhalten von Portlandzementen unter Zugabe von Sulfonsäuren  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
106. Struble, L. The Influence of Cement Pore Solution on Alkali-Silica Reaction  
NISTIR 87-3632, 1987

- 
107. Stutzmann Chemical and Structure of Hydration Products  
Nat. Inst. Of Standards and Technology  
Cem. Res. Progress Ch. 2  
Am. Ceram. Soc., 1999, S. 37-69
108. Swamy, R.N. The Alkali-Silica-Reaction in Concrete  
Blackie and So Ltd., London 1992
109. Taylor, H. F. W. Cement Chemistry  
Academic Press Ltd., 1992
110. Terzis, A., Kuzel, H.- J., Burzlauff, H. The Crystal Structure of  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Academic Press 1992
111. Thaulow, N., Knudsen, T. Quantitative Microanalyses of the Reaction Zone between Cement Paste and Opal  
Symp. On Alkali-Aggregate Reaction, Reykjavik, 1975
112. Thoulow, N., Jakobsen, U.H., Clark, B. Composition of Alkali-Silica-Gel and Ettringie in Concrete Railroad Ties  
Cement and Concrete Research 2/1996  
S. 309-318
113. Verein deutscher Zementwerke Zement Taschenbuch  
Bauverlag, Wiesbaden, 1979
114. Wang, H., Gilott, J. E. Mechanism of Alkali-Silica-Reaction and the Significance of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   
Cem. Concr. Res. 21, 1991, S. 647ff.

- 
115. Wang, L., Seals, R., Roy, A. Investigation of utilization of amorphous silica residues as supplementary cementing materials  
Adv. In Cem. Research 13, No. 2, 2001, S. 85-89
116. Weigler H., Karl S. "Beton / Arten-Herstellung-Eigenschaften", Ernst, Berlin, 1989
117. Wenda, R., Betz, H., Iff, P., Reichel, D., Waidhauser, R. Ein Verfahren für baupraktische rheologische Messungen an Zementleimen und Mörteln  
Tagung Technische und Angewandte Mineralogie 14.-16.Juni 1998 Halle  
KTM Bauchemie/Zementchemie
118. West, G. Alkali-aggregate Reaction in Concrete Roads and Bridges  
Thomas Telford, London 1996
119. Wieker, W., Hübert, C., Ebert, R. Contribution to the Chemical Reaction Mechanism of the Alkali-Aggregate-Reaction  
Proc. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction, Melbourne 1996
120. Wieker, W., Hübert, C., Heidemann, D. Recent Results of Solid-State NMR Investigations and their Possibilities of Use in Cement Chemistry  
X Int. Congr. In Cement Chemistry  
Gothenburg (Swe) 1997



---

## 9 Lebenslauf

**Persönliche****Daten**

Name	Kulhawy
Vorname	Thomas
Geburtsdatum	25.07.1960
Geburtsort	Alfeld/Leine
Familienstand	ledig
Wohnort	Bachstraße 13 31157 Sarstedt Tel.: 05066 602220

**Schulbildung**

Aug. 1967-Juli 1971	Grundschule in Sarstedt
Aug. 1971-Juli 1973	Gymnasium Himmelsthür
Aug. 1973-Juni 1980	Gymnasium Sarstedt Abschluß: Abitur

**Wehrdienst**

Juli 1980-Sep. 1981	Grundwehrdienst in Ahlen und Dörverden
---------------------	--

**Studium**

Okt. 1985-März 1988	Studium der Mineralogie an der Universität Hannover
April 1993- Dez. 1998	Studium der Mineralogie an der Universität Hannover Abschluss: Dipl. Mineraloge

**Promotion**

Juni 1999 – Juni 2002	Dissertation: Mineralogische Untersuchungen zum komplexen Reaktionsverhalten von C-S-H-Phasen in zementgebundenen Baustoffen
6. Nov. 2002	Mündliche Doktorprüfung: Dr. rer. nat.

**Tätigkeiten**

Okt. 1981- Sep. 1985	Geschäftsführer des Fitness-Centers Athletic&Sun in Hildesheim, ab Aug. 1982 in Wolfsburg
April 1988- März 1993	Geschäftsführer in Läden für Sport- und Fitnessbedarf in Hannover
Sep. 1996- Dez. 1998	Mitarbeiter am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover. Umweltverträglichkeits- und Reststoffverwertungsuntersuchungen
Seit Jan. 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mineralogie der Universität Hannover

---

## 10 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Mineralogie der Universität Hannover in Zusammenarbeit mit den Materialprüfanstalten Bernburg und Magdeburg (Kap. 3), sowie mit der Fa. BUDERUS GUSS GmbH Wetzlar (Kap. 5).

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. J.-Ch. Buhl für das sehr interessante Arbeitsthema, sowie die gute Betreuung, stetige Diskussionsbereitschaft und sein Verständnis.

Mein Dank gilt ferner den Mitarbeitern der Firma Buderus Guss GmbH, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. F. Schmax, Herrn Dipl.-Ing. M. Hilka und Herrn Dipl.-Ing. Chem. W. Gecks für die interessante Themenstellung zu Kap. 5, die Bereitstellung von Probenmaterial und Unterstützung zur Durchführung dieses Teils der Arbeit, sowie für die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dipl.-Min. M. Zimmermann von der Materialprüfanstalt Bernburg für die Überlassung von Informations- und Probenmaterial. Herrn Dr. D. Feldrappe und Mitarbeitern der Materialprüfanstalt Magdeburg und Bernburg danke ich mich für die aufschlussreichen Gespräche und Diskussionen.

Ich bedanke mich bei Herrn PD Dr. C. Rüscher für die fruchtbaren und anregenden Diskussionen zum Thema des Abbindeverhaltens von Kalziumsilikaten.

Bei Dr. D. Ziegenbein bedanke ich mich für die Hilfestellung zur Durchführung experimenteller Arbeiten an den Hochtemperaturöfen.

Bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Buhl für die freundliche Unterstützung und gute Atmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt meinen Kommilitonen Dipl.-Min. A. Hartmann und Dipl.-Min. O. Bode für die guten Gespräche, auch außerhalb der wissenschaftlichen Arbeit.

Ich danke meinen Eltern für die gewährten Unterstützungen und Hilfen während der Durchführung der Arbeiten.

In liebevoller Erinnerung an Inge  
und alle jenen Menschen,  
denen man nur im Geiste danken kann.

Nicht die sichtbare und vergängliche Materie  
ist das Wirkliche, Reale, Wahre-  
sondern der unsichtbare unsterbliche Geist.

Max Planck