

# Der direkte Nachweis des Reaktionsmechanismus von Steinkohlenflugasche

## Eine neue Untersuchungsmethode

Von Roland Hüttl, Berlin

### 1 Einführung

Der Einfluss von Steinkohlenflugasche als Zusatzstoff auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim war und ist Gegenstand eingehender Untersuchungen und zahlreicher Veröffentlichungen und Dissertationen [1,2,3,4]. Er lässt sich einteilen in:

- Einfluss auf die Rheologie und die Anfangshydratation (des Zements), hauptsächlich durch die physikalische Wirkung der Steinkohlenflugasche, und
- Einfluss auf die Festbetoneigenschaften, hauptsächlich durch die Umwandlung von  $\text{Ca(OH)}_2$  in Calciumsilikathydratphasen durch die Steinkohlenflugasche.

Bei der Hydratation von Portlandzement entstehen rd. 25 M.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  und rd. 75 M.-% Calciumsilikat- und Calciumaluminathydratphasen (CSH-Phasen). Bei herkömmlichen Betonen mit Portlandzement kristallisiert das  $\text{Ca(OH)}_2$  vorzugsweise zwischen den Klinkerkörnern in den Bereichen aus, die zuvor vom Zugabewasser eingenommen wurden, sowie auf der Oberfläche der Zuschlagkörner. Dadurch entsteht eine dreidimensional vernetzte  $\text{Ca(OH)}_2$ -Struktur, die den gesamten Beton durchzieht (Bild 1).

Durch den Einsatz von Steinkohlenflugasche kommt es zur Umwandlung dieses  $\text{Ca(OH)}_2$  in zusätzliche CSH-Phasen. Bild 2 zeigt die dadurch bedingte Abnahme des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts.

Über den Einfluss der Steinkohlenflugasche auf Rheologie, Anfangshydratation und Festbetoneigen-

schaften herrscht im Prinzip Einigkeit.

- **Rheologie:** Der Austausch von Zement durch Steinkohlenflugasche führt aufgrund der mehr oder weniger idealen Kugelform der Flugaschepartikel und aufgrund ihrer Feinheit zumeist zu einer Verbesserung der Konsistenz von Beton und Mörtel, wenn die Wassermenge, bezogen auf das Bindemittel, konstant gehalten wird ( $w/(z+f) = \text{konstant}$ ).
- **Anfangshydratation:** Wird bei Beton oder Mörtel Zement gegen

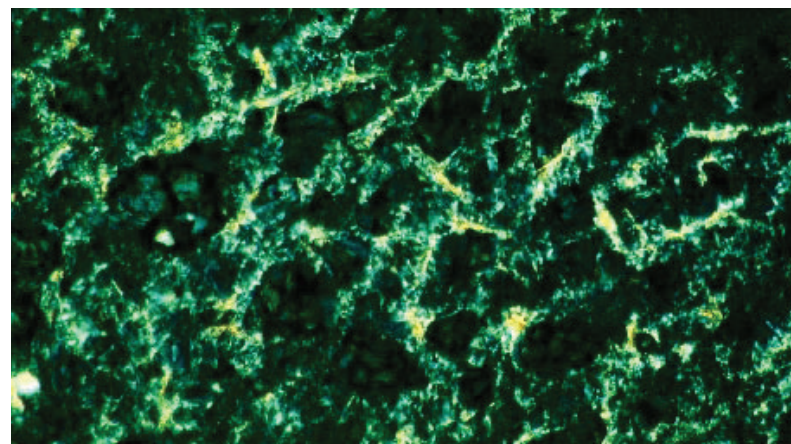


Bild 1: Polarisationsmikroskopische Aufnahme des dreidimensional vernetzten  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gefüges (aus [5]) (hell:  $\text{Ca(OH)}_2$  dunkel: CSH-Phasen oder Klinkerkörner)

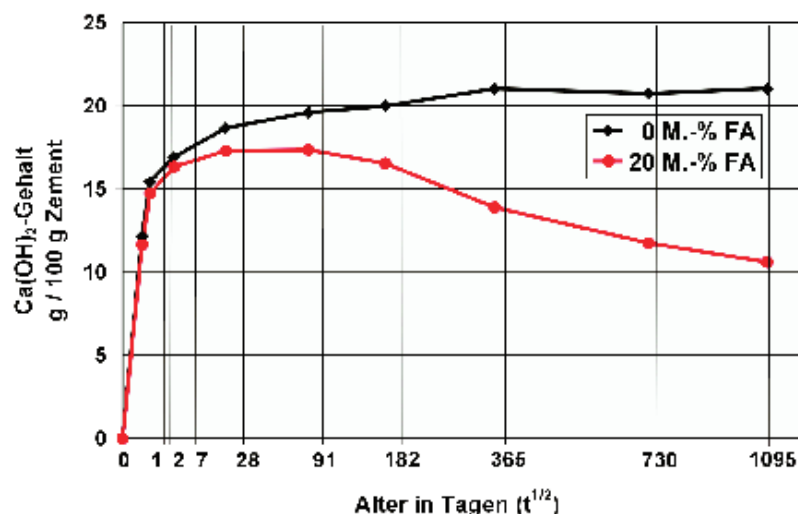


Bild 2: Die Abnahme des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts mit der Zeit bei Einsatz von Steinkohlenflugasche in Portlandzementbeton ( $w/(z+f) = 0,6$ ) (aus [3])

Feinststoff ausgetauscht bzw. Feinststoff zugegeben, so stellt man eine Erhöhung der Anfangsfestigkeit fest, wenn die Wassermenge, bezogen auf den Zement, konstant gehalten wird. Dies wird als Füllereffekt bezeichnet. Für die Steigerung der Anfangsfestigkeit durch Feinststoff werden zwei Wirkungsmechanismen verantwortlich gemacht: Die Zwickelfüllung durch die Flugasche und die Hydratationsbeschleunigung des Zements in der Anfangsphase der Hydratation durch die Kristallisationskeimbildung der Flugasche (und eventuell Oberflächenbeläge).

- **Festbetoneigenschaften:** Durch die Umwandlung von  $\text{Ca(OH)}_2$  in CSH-Phasen durch die Steinkohlenflugasche wird u.a. das Kapillarporenggefüge unterbrochen und der mittlere Porenradius in den Bereich kleinerer Poren verschoben, die Feinheit der CSH-Phasen erhöht und die Kontaktzone zwischen den Zuschlagkörnern und der Matrix verringert. Makroskopisch wird eine Steigerung der Festigkeit beobachtet sowie eine Zunahme der Dichtheit der Zementstein-/Flugasche-Matrix gegenüber Gasen und Flüssigkeiten, eine stark erhöhte Ad- und Absorptionsfähigkeit von Ionen durch die CSH-Phasen und insgesamt eine erhöhte Beständigkeit des Betons gegenüber betonangreifenden Prozessen.

Umstritten ist jedoch der Wirkungsmechanismus, der für die Umwandlung des  $\text{Ca(OH)}_2$  in CSH-Phasen verantwortlich ist und damit die Ursache des hauptsächlichsten Einflusses von Steinkohlenflugasche auf die Eigenschaften des Festbetons [6,7].

Die Kenntnis der Reaktions- bzw. Wirkungsmechanismen der Zusatzstoffe und deren Wechselwirkungen bildet jedoch zusammen mit der Kenntnis der Mikrostruktur der Matrix die Voraussetzung zum gezielten

„Baustoffdesign“, die Grundlage zum Verständnis und zur Vermeidung von Schädigungsmechanismen und damit einen gesicherten Schritt zur Planung der Dauerhaftigkeit von Beton. Gerade in Hinsicht auf die Planung der Dauerhaftigkeit wird es in Zukunft zunehmend nicht mehr ausreichen, sich hauptsächlich mit den Einflüssen der Zusatzstoffe auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim zu beschäftigen.

Die Anzahl und Art der heutigen Bauschäden verdeutlichen dies: 1998 wurden in Deutschland 15 Milliarden DM zur Sanierung von Betonbauten ausgegeben [8]. Selbst wenn diese Summe nur zu einem Teil direkten Problemen mit dem Baustoff Beton zuzurechnen ist, zeigt sie doch, wie wichtig nach wie vor praxisorientierte „Grundlagenforschung“ im Bereich der Baustoffe ist.

## 2 Die Abnahme des $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts durch Steinkohlenflugasche: Chemische Reaktion oder physikalische Wirkung?

Als Wirkungsmechanismus der Steinkohlenflugasche, der für die Umwandlung von  $\text{Ca(OH)}_2$  in CSH-Phasen verantwortlich ist, wird in der Literatur zumeist die puzzolanische

Reaktion genannt. Unter dem Begriff „puzzolanische Reaktion“ versteht man die chemische Reaktion, bei der Zusatzstoffe (Puzzolane), die einen hohen Glasanteil besitzen, durch den hohen pH-Wert einer gesättigten  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung (pH 12,6) langsam gelöst werden und die Bestandteile (zum größten Teil Silizium und Aluminium) mit dem Calciumhydroxid unter Bildung von CSH-Phasen reagieren.

Die nachfolgende Formel beschreibt die puzzolanische Reaktion, dargestellt anhand der Reaktion des  $\text{SiO}_2$ :

$$x \text{Ca(OH)}_2 + y \text{SiO}_2 + z \text{H}_2\text{O} \rightarrow x \text{CaO} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot (x + z) \text{H}_2\text{O}$$

Während jedoch die puzzolanische Reaktion von Mikrosilika und die latent-hydraulische Reaktion von Hütensand als Hauptursache für die Umwandlung des  $\text{Ca(OH)}_2$  in CSH-Phasen unbestritten sind, ist dies bei Steinkohlenflugasche nicht der Fall.

Steinkohlenflugasche wird erst bei pH-Werten > etwa 13,1 bis 13,3 merklich gelöst (Bild 3), so dass die Bestandteile mit  $\text{Ca(OH)}_2$  reagieren können. Im Sinne der Definition des Begriffs „Puzzolan“ ist Steinkohlenflugasche demnach kein „echter“ puzzolanischer Zusatzstoff.

Ein pH-Wert > 13,1 bis 13,3 wird in der Porenlösung von Beton, Mörtel

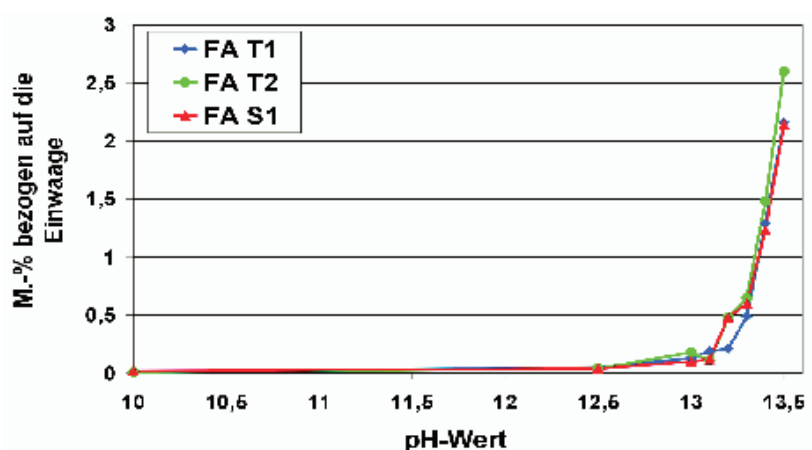


Bild 3: Die gelösten Anteile  $\text{SiO}_2$  dreier Steinkohlenflugaschen nach einem Monat Lagerung in NaOH in Abhängigkeit vom pH-Wert (T = Trockenfeuerung, S = Schmelzkammerfeuerung)

oder Zementleim erst nach etwa einem Tag durch die bei der Hydratation des Zements frei werdenden Alkalien erreicht. Der endgültige pH-Wert von etwa 13,6 wird erst nach mehreren Tagen bis Wochen erreicht. Steinkohlenflugasche wird demnach erst nach einem bis zu mehreren Tagen merklich gelöst, so dass die puzzolanische Reaktion verstärkt einsetzen kann.

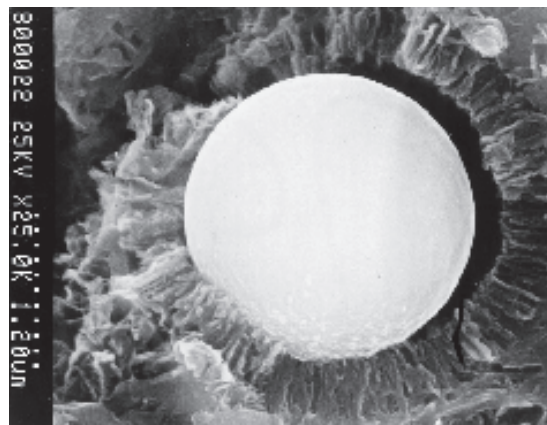
Betrachtet man die Mikrostruktur der Matrix um Flugaschekugeln, so zeigen jedoch elektronenmikroskopische Aufnahmen schon nach einigen Stunden eine rd. 0,5  $\mu\text{m}$  bis 1  $\mu\text{m}$  dicke, kompakte und dichte Schicht aus CSH-Phasen (und eventuell  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) direkt auf der Oberfläche der Flugaschekugeln. Diese Schicht wird als Kontaktzone [9] bzw. als Duplex-Film [10] bezeichnet. Auf diesem Duplex-Film beginnt sich nach 10 bis 18 Stunden eine weitere Schicht epitaktisch (gerichtet) aufgewachsener CSH-Phasen auszubilden (Übergangszone). Erst nach dieser Übergangszone bildet sich die für die ungestörte Matrix typische ungeordnete Struktur der Hydratationsprodukte aus (Bild 4). (Der Duplex-Film ist aufgrund seiner geringen Dicke nicht zu erkennen.)

Die Reaktionssäume aus CSH-Phasen, die sich innerhalb des ersten Tages bzw. der ersten Tage um die Steinkohlenflugasche bilden, müssen demnach nach der bis jetzt vorherrschenden Meinung hauptsächlich aus der Zementhydratation stammen und für die Bestandteile der Porenlösung bzw. die gelösten Bestandteile der Flugasche durchlässig sein, damit die puzzolanische Reaktion stattfinden kann.

Nach [5] und [9] sind diese Reaktionssäume jedoch schon nach kurzer Zeit so dicht, dass eine spätere puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche verhindert wird.

Durch die Kristallisationskeimwirkung der Flugasche kommt es nach [5] innerhalb der ersten 24

*Bild 4: Steinkohlenflugasche mit epitaktisch (gerichtet) auf dem Duplex-Film aufgewachsenem Reaktionssaum (aus [5])*



Stunden zur Bildung wesentlich kleinerer und gleichmäßiger in der Matrix verteilter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle als bei der Hydratation von Portlandzement. Dieses mikrofeine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wird durch das  $\text{SiO}_2$  in der Porenlösung je nach Größe oberflächlich oder vollständig in CSH umgewandelt. Die verstärkte Umsetzung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ergibt sich demnach als Folgeprozess der frühen Feinstverteilung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durch die erhöhte für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche der Kristalle.

In [9] wird die verstärkte Umsetzung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei Verwendung von Steinkohlenflugasche damit erklärt, dass die aus einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung gefällten frühen Calciumsilikathydrate ein höheres Ca/Si-Verhältnis aufweisen als die später gebildeten. Je größer die Anzahl der Kristallisationskeime z.B. durch Flugasche, desto größer die Anzahl der früh gebildeten Calciumsilikathydrate und um so stärker die Abnahme von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Hauptargument für eine physikalische Wirkungsweise der Steinkohlenflugasche sind nach [5,7,9,11] elektronenmikroskopische Aufnahmen von bis zu 30 Jahre altem Flugaschebeton, die völlig unbeeinflusst erscheinende Flugaschekugeln zeigen, auf deren nach wie vor glatter runder Oberfläche weder Ätzreliefe noch aufgewachsene Reaktions-

produkte zu erkennen sind. Chemische Reaktionen scheinen nicht stattgefunden zu haben!

### 3 Das Problem: Die Methodik

Zur Untersuchung der Wirkungsweise von Steinkohlenflugasche werden hauptsächlich die nachfolgend kurz beschriebenen Methoden verwendet, wobei unter dem Begriff „Wirkungsweise“ im Allgemeinen der Einfluss der Flugasche auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittel-leim verstanden wird, gleichzeitig aber auch der Wirkungsmechanismus der Flugasche, der diesen Einflüssen zugrunde liegt.

- **Untersuchung der mechanischen Kennwerte:** Hierbei wird zumeist die Druckfestigkeit und damit der festigkeitsbildende Beitrag der Zusatzstoffe bestimmt.
- **Untersuchung chemischer Parameter:** Man unterscheidet zwischen der indirekten chemischen Methode und den direkten chemischen Methoden. Bei der indirekten chemischen Methode wird die Löslichkeit des Flugascheglasses in alkalischer Lösung untersucht. Die direkten chemischen Methoden basieren auf der Messung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauchs durch die Flugasche, der Bestimmung der reagierten Menge der Flugasche mittels selektivem Lösen, der Be-

stimmung des chemisch gebundenen Wassers und der Bestimmung der Zusammensetzung der Porenlösung (hauptsächlich des pH-Werts).

- **Untersuchung des Porengefüges:** Sie umfasst die Bestimmung der Porengrößenverteilung (Quecksilberdruckporosimetrie) sowie die Ermittlung des Gesamtporenvolumens (Quecksilberdruckporosimetrie, Differenz aus Roh- und Reindichte).
- **Untersuchung der Mikrostruktur:** Hier unterscheidet man zwischen den mikroskopischen Methoden (Lichtmikroskopie: Aufsicht-, Durchsicht-, Polarisationsmikroskopie; Elektronenmikroskopie: Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie) und den Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und Struktur im mikroskopischen Bereich (Ionensonde,  $^{29}\text{Si}$ -Magnetresonanzspektroskopie, Röntgenspektrometrie, Röntgenstrukturanalyse).

Eindeutig kann man mit diesen Methoden jedoch lediglich den Einfluss nachweisen, den die Umwandlung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in CSH-Phasen auf die Eigenschaften von Beton, Mörtel oder Bindemittelleim besitzt. Es können keine eindeutigen Aussagen über den Wirkungsmechanismus gemacht werden, da die Ergebnisse entweder durch beide grundsätzlichen Theorien zum Wirkungsmechanismus der Flugasche erklärt werden können (puzzolanische Reaktion bzw. Wirkung der Flugasche als Kristallisationskeim) oder keine eindeutigen Schlüsse bezüglich der Art und des Verlaufs des Wirkungsmechanismus zulassen:

1) Der Einfluss der Flugasche auf die mechanischen Kennwerte, den  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt, das chemisch gebundene Wasser, die Porenlösung, das Porengefüge und die Mikrostruktur kommt hauptsächlich durch die Umwandlung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in

CSH-Phasen zustande. Sowohl die Theorie der puzzolanischen Reaktion als auch die Theorie der Kristallisationskeimbildung erklären die Umwandlung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in zusätzliche CSH-Phasen bei Verwendung von Steinkohlenflugasche.

Der Einfluss der Flugasche auf die genannten Eigenschaften hängt zudem in hohem Maße von der Mischungsberechnung ab. Da in der Literatur häufig sehr unterschiedliche Formen der Mischungsberechnung verwendet werden (Austausch von Zement gegen Flugasche bzw. Zugabe von Flugasche, Anrechnung der Flugasche mit Hilfe eines Zementäquivalentwerts  $k$  bzw. unterschiedlicher  $k$ -Werte, Angabe von volumenbezogenen bzw. massebezogenen Zugabemengen bzw.  $k$ -Werten), ist eine zusammenfassende Interpretation oft schwer möglich.

2) Die Untersuchung der Löslichkeit des Glases in alkalischer Lösung gibt lediglich eine Antwort auf die Frage, ob das Flugascheglas generell bei den pH-Werten einer Porenlösung gelöst wird und damit potentiell eine puzzolanische Reaktion stattfinden könnte. Zur Beurteilung des Wirkungsmechanismus ist jedoch neben der Löslichkeit des Flugascheglasses die Durchlässigkeit der sich um die Flugaschekugeln bildenden Hüllen aus Reaktionsprodukten entscheidend. Genau dieser Punkt ist jedoch strittig.

3) Die mittels selektivem Lösen zu bestimmende Menge an reagierter (gelöster) Flugasche wird von den Befürwortern der puzzolanischen Reaktion als „direkter“ Beweis des Wirkungsmechanismus angesehen. Die Frage ist jedoch, ob das Flugascheglas, wenn es mit den hohen pH-Werten der Porenlösung in Kontakt steht, auch ohne eine puzzolanische Reaktion strukturell soweit verändert wird, dass es im Gegensatz zum unbeeinflussten Flugascheglas durch die eingesetzten Säuren gelöst werden kann. Auch bei einem kor-

rekt ermittelten Wert für den gelösten Anteil der Flugasche liegt zudem keine Information darüber vor, ob die gelösten Bestandteile direkt um die Flugasche herum oder in tieferen Bereichen der Matrix vorzufinden sind. Die entscheidende Frage nach der Durchlässigkeit der sich um die Flugaschekugeln bildenden Hüllen aus Reaktionsprodukten bleibt auch hier unbeantwortet.

4) Die Veränderung der Zusammensetzung der CSH-Phasen um die Flugaschekugeln wird sowohl von den Befürwortern der puzzolanischen Reaktion als auch von den Befürwortern der Kristallisationskeimbildung als indirekter Beweis für die jeweilige Theorie gewertet. Die Befürworter der puzzolanischen Reaktion führen an, dass in direkter Umgebung der Steinkohlenflugasche zumeist ein erhöhtes Silizium/Calcium-Verhältnis der CSH-Phasen gemessen wird. Die Befürworter der Theorie der Kristallisationskeimbildung führen an, dass in direkter Umgebung der Steinkohlenflugasche zumeist kein erhöhter Aluminiumanteil gegenüber der unbeeinflussten Matrix festzustellen ist.

5) Die Ergebnisse der Mikroskopie sind ebenfalls umstritten. Weder die Reaktionssäume um die Steinkohlenflugasche noch die Struktur der Oberfläche der Flugaschekugeln oder der zu beobachtende geringe Haftverbund zwischen Flugasche und Matrix geben eindeutig Aufschluss über den Reaktionsmechanismus und demnach über die Herkunft der entstehenden zusätzlichen CSH-Phasen um die Flugaschekugeln und in tieferen Bereichen der Matrix. Die Interpretation von mikroskopischen Aufnahmen, in diesem Fall besonders des Grades des Angriffs der Flugascheoberflächen durch den hohen pH-Wert der Porenlösung, kann zudem nur subjektiv sein und ist daher meist sehr unterschiedlich.

Das Problem der genannten Untersuchungsmethoden bzw. der Inter-

pretation der damit gewonnenen Ergebnisse liegt darin, dass mit diesen Methoden nicht geklärt werden kann, ob es sich bei den CSH-Phasen, die durch den Einsatz von Flugasche durch Umwandlung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zusätzlich entstehen, um CSH-Phasen aus einer eventuellen puzzolanischen Reaktion oder einer eventuell verstärkten Zementhydratation handelt. Bei einer puzzolanischen Reaktion der Flugasche muss das Silizium (bzw. das Aluminium) der zusätzlich gebildeten CSH-Phasen aus der Flugasche stammen, bei einer verstärkten Zementhydratation aus dem Zement.

Wenn man also nachweisen kann, dass die CSH-Phasen der Matrix in weiter von der Flugasche entfernten Bereichen Silizium (bzw. Aluminium) aus der Steinkohlenflugasche enthalten, so ist die puzzolanische Reaktion nachgewiesen. Ist dies nicht der Fall, würde das bedeuten, dass die Flugasche lediglich physikalisch wirkt.

Das Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen [4] war es, eindeutig den Mechanismus, der die Hauptursache für die Umwandlung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in CSH-Phasen durch die Steinkohlenflugasche ist, sowie den (zeitlichen) Ablauf der Vorgänge zu klären. Weiterhin sollte der Einfluss der reaktionsbestimmenden Parameter auf den Wirkungsmechanismus der Steinkohlenflugasche untersucht werden. Dazu wurde eine neue Untersuchungsmethodik entwickelt.

## 4 Die Lösung: $^{29}\text{Si}$ -Flugasche

### 4.1 Die $^{29}\text{Si}$ -Flugasche

Um die CSH-Phasen, die durch eine eventuelle puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche entstehen, von den CSH-Phasen zu unterscheiden, die aus der Zementhydratation stammen, wurde eine künstliche Flugasche hergestellt (Bild 5), die dieselbe Zusammensetzung wie

„natürliche“ Steinkohlenflugasche besaß. Der Unterschied zu natürlicher Steinkohlenflugasche bestand darin, dass der Siliziumanteil der künstlichen Flugasche zu 96 M.-% aus dem Silizium-Isotop  $^{29}\text{Si}$  bestand. Das natürliche Silizium, also das im Zement enthaltene, besteht demgegenüber zu 92,2 M.-% aus dem Silizium-Isotop  $^{28}\text{Si}$  und lediglich zu 4,7 M.-% aus dem Silizium-Isotop  $^{29}\text{Si}$  (neben 3,1 M.-%  $^{30}\text{Si}$ ). (Da Aluminium-Isotope extrem teuer sind [1 mg etwa 60000 DM], wurde auf die Verwendung von Aluminium-Isotopen verzichtet. Zum Vergleich: 1 mg  $^{29}\text{Si}$  rd. 140 DM.)

In Vorversuchen wurde nachgewiesen, dass die künstliche  $^{29}\text{Si}$ -Flugasche dieselben Eigenschaften wie natürliche Steinkohlenflugasche besaß, also dieselbe Abhängigkeit der Löslichkeit des Flugascheglasses in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Jeweils ein Splitter der künstlichen  $^{29}\text{Si}$ -Flugasche wurde in unterschiedliche Zement-/Flugasche-Leime eingebettet. Nach drei Monaten Reaktionszeit wurden die Probekörper in dünne Scheiben zersägt und das  $^{29}\text{Si}$  /  $^{28}\text{Si}$ -Verhältnis der CSH-Phasen um die künstliche  $^{29}\text{Si}$ -Flugasche untersucht.

### 4.2 Das Messprinzip

Das Prinzip des generellen Nachweises des Reaktionsmechanismus der Steinkohlenflugasche (chemisch oder physikalisch) ist einfach:



Bild 5: Das künstliche  $^{29}\text{Si}$ -Flugascheglas

Wenn man nachweisen kann, dass die CSH-Phasen der Matrix Silizium aus der Flugasche enthalten, also einen gegenüber reinem Zementstein erhöhten  $^{29}\text{Si}$ -Gehalt, so stammen die CSH-Phasen (auch) aus der puzzolanischen Reaktion der Flugasche. Besitzen die CSH-Phasen ein natürliches Isotopenverhältnis, so stammen sie vollständig aus der Zementhydratation und die Flugasche wirkt lediglich physikalisch.

## 5 Die Untersuchungen

An den aus den Prüfkörpern herausgeschnittenen Scheiben mit den eingebetteten  $^{29}\text{Si}$ -Flugaschegassplitttern wurde der generelle Reaktionsmechanismus sowie der zeitliche Ablauf des Reaktionsmechanismus untersucht.

### 5.1 Der Nachweis des $^{28}\text{Si}$ / $^{29}\text{Si}$ -Isotopenverhältnis mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

Der Nachweis des  $^{28}\text{Si}$  /  $^{29}\text{Si}$ -Verhältnisses der CSH-Phasen der Matrix erfolgte mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS). Innerhalb der SIMS wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mit einem hochenergetischem Ionenstrahl abgerastert. Die Fragmente bzw. Isotope der Oberflächenschicht, die durch den Ionenstrahl abgetragen werden, werden mit Hilfe eines Massenspektrometers entsprechend ihrer Masse aufgeteilt und analysiert. Damit kann das Siliziumisotopen-Verhältnis bestimmt werden.

Bei der Auswertung der Messungen mit Hilfe der SIMS sind folgende Dinge zu beachten:

- Die SIMS misst Intensitäten, keine absoluten Mengen.
- Die SIMS hat eine gewisse Unschärfe, die durch die Dicke des Primärionenstrahls zustande kommt. Eine in der Realität abrupte Konzentrationsänderung wird

also als mehr oder weniger langsame Intensitätsänderung gemessen. Die Unschärfe wurde jedoch für jede Messung gesondert bestimmt und bei der Auswertung berücksichtigt.

- Die SIMS besitzt eine geringe Tiefenschärfe, so dass z.B. Poren und Risse die gemessenen Intensitäten beeinflussen.

Um dennoch eine Information über absolute Mengen zu erhalten und den Einfluss der Unregelmäßigkeit der Matrix zu eliminieren, wurde ein Anreicherungsfaktor  $k$  definiert.

Da das gemessene Intensitätsverhältnis zweier Isotope des gleichen Elements dem tatsächlichen Mas-

senverhältnis entspricht, konnte das gemessene Intensitätsverhältnis für  $^{28}\text{Si}$  und  $^{29}\text{Si}$  ins Verhältnis gesetzt werden zur „natürlichen“ Isotopenverteilung von  $^{28}\text{Si}$  und  $^{29}\text{Si}$ .

Der Anreicherungsfaktor gibt damit an, um wievielfach sich der gemessene  $^{29}\text{Si}$ -Gehalt gegenüber dem „natürlichen“  $^{29}\text{Si}$ -Gehalt erhöht. Bei einem natürlichen Isotopenverhältnis, also CSH-Phasen aus der Zementhydratation mit 4,7 M.-%  $^{29}\text{Si}$ , beträgt der Anreicherungsfaktor demnach 1.

Für die künstliche Flugasche mit 96 M.-%  $^{29}\text{Si}$  ergibt sich ein Anreicherungsfaktor von etwa 20, also

20 mal der „natürliche“  $^{29}\text{Si}$ -Gehalt von ca. 4,7 M.-%.

Mit Hilfe des Anreicherungs-faktors lässt sich damit direkt ablesen, zu wie viel Massenprozent sich die Calciumsilikathydratphasen der Matrix aus der puzzolanischen Reaktion bzw. aus der Zementhydratation zusammensetzen.

Durch die Verhältnisbildung der gemessenen Intensitäten werden zudem die Unregelmäßigkeiten der Matrix herausgerechnet, da die Intensitäten beider Isotope durch Risse oder Poren in gleicher Weise beeinflusst werden.

## 5.2 Die Untersuchung des generellen Reaktionsmechanismus

Zur Untersuchung des generellen Reaktionsmechanismus wurden die Dünnschnitte poliert und das  $^{28}\text{Si} / ^{29}\text{Si}$ -Verhältnis der CSH-Phasen der Matrix um die künstliche  $^{29}\text{Si}$ -Flugasche bestimmt. Bild 6 zeigt einen Dünnschnitt mit eingebettetem Splitter sowie das Messfeld von  $100\mu\text{m} \cdot 100\mu\text{m}$ .

Anhand dieses Anreicherungs-faktors und einer zusätzlichen REM-Untersuchung der Messfläche wurde eine repräsentative Stelle ausgesucht und zusätzlich der Anreicherungs-faktor entlang eines so genannten Line-Scans dargestellt (Bild 6).

Mit diesem Versuch lässt sich nachweisen, bis zu welchem Abstand die Matrix auch CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion enthält.

Aufgrund des wesentlich höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts der künstlichen  $^{29}\text{Si}$ -Flugasche (etwa 30 M.-%) im Vergleich zu den verwendeten Zementen (etwa 5 M.-%) müssten sich aus den gemessenen Intensitäten für das Aluminium zusätzliche Informationen über den Verbleib des Aluminiums der  $^{29}\text{Si}$ -Flugasche und damit über den Reaktionsmechanismus der Steinkohlenflugasche gewinnen lassen. Aus diesem Grund wurde

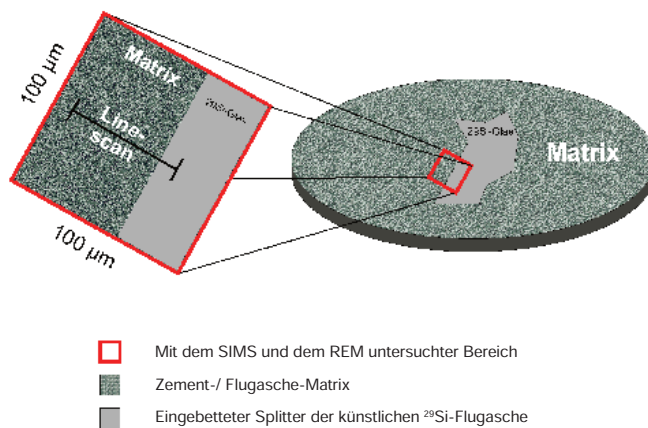


Bild 6: Die Untersuchung des generellen Reaktionsmechanismus am Dünnschnitt

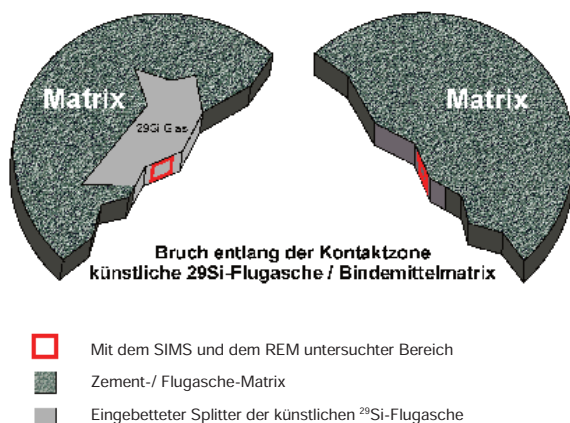


Bild 7: Die Untersuchung des zeitlichen Ablaufs des Reaktionsmechanismus am gebrochenen Dünnschnitt

zusätzlich für jede Matrixzusammensetzung das Verhältnis Al / Gesamt-Si entlang des Line-Scans berechnet.

### 5.3 Die Untersuchung des zeitlichen Ablaufs des Reaktionsmechanismus

Um den zeitlichen Ablauf des Reaktionsmechanismus zu klären, wurden die Bindemittelscheiben gebrochen und der Anreicherungsfaktor der genannten Reaktions-säume direkt um die Flugasche bestimmt, indem die Bruchfläche senkrecht von oben untersucht wurde (Bild 7).

Durch die Unschärfe der SIMS konnte dies nicht durch die Untersuchung der polierten Dünnschnitte erfolgen, da die SIMS die einzelnen Schichten der Reaktionssäume nicht auflöst.

Da die Reaktionssäume direkt um die Steinkohlenflugasche wie erläutert nacheinander entstehen, lässt sich aus der Information der Herkunft der CSH-Phasen der Säume (puzzolanische Reaktion bzw. Zementhydratation) der zeitliche Ablauf des Reaktionsmechanismus herleiten.

Durch den Vergleich der REM-Aufnahmen der Flugascheglasoberfläche nach drei Monaten Reaktionszeit mit den Ergebnissen der Isotopenversuche ließ sich zusätzlich untersuchen, ob sich die Oberflächenstruktur des Flugascheglasses bei einer eventuellen puzzolanischen Reaktion tatsächlich ändert und damit die chemische Reaktion auch im REM-Bild sichtbar wird. Dass die Oberflächen der Flugaschekugeln oft unangegriffen erscheinen, ist, wie erläutert, eines der Hauptargumente der Vertreter, die der Flugasche eine puzzolanische Reaktion absprechen.

Mit Hilfe des energiedispersiven Röntgenspektrometers des REM ließ sich zudem die Zusammensetzung des Duplex-Films bestimmen. Mit

Hilfe dieser Untersuchung konnte damit auch auf den Verbleib des Aluminiums aus der Flugasche geschlossen werden.

### 5.4 Die Untersuchung der physikalischen Wirkungsweise

Um festzustellen, ob der Wirkungsmechanismus der Steinkohlenflugasche, der für die Umsetzung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in CSH-Phasen verantwortlich ist, eine Kombination aus puzzolanischer Reaktion und der Wirkung als Kristallisationskeim ist, wurde an Probekörpern, die die gleiche Zusammensetzung hatten wie die Probekörper des  $^{29}\text{Si}$ -Isotopenversuchs, zusätzlich die Mikrostruktur (besonders das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gefüge der Matrix) mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

### 5.5 Die Untersuchung des Einflusses des Zements und weiterer Zusatzstoffe (Mikrosilika) auf den Reaktionsmechanismus

Der Einfluss des Zements und von Mikrosilika auf den Reaktionsmechanismus wurde untersucht, indem die Isotopenversuche mit unterschiedlichen Matrixzusammensetzungen durchgeführt wurden. Mit Hilfe der „üblichen“ Untersuchungsmethoden wurde gleichzeitig an Probekörpern, die die gleiche Matrixzusammensetzung hatten wie die Probekörper des  $^{29}\text{Si}$ -Isotopenversuchs, die „äußeren Bedingungen“ nachgewiesen, unter denen der Reaktionsmechanismus ablief. Dazu wurden die Parameter untersucht, die den Reaktionsmechanismus der Steinkohlenflugasche bestimmen bzw. durch den Alkaligehalt des Zements und den Einsatz von Mikrosilika verändert werden: die Zusammensetzung und der pH-Wert der Porenlösung, die Löslichkeit der Steinkohlenflugasche in Abhängigkeit vom pH-Wert sowie der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt, das chemisch gebundene Wasser, das Porengefüge und die Mikrostruktur der Matrix.

## 6 Die Untersuchungsergebnisse

### 6.1 Die Ergebnisse der Untersuchung des generellen Reaktionsmechanismus

Die Ergebnisse der Untersuchung des generellen Wirkungsmechanismus an den polierten Dünnschliffen soll anhand einer Probe mit Zement ohne Flugasche erläutert werden.

Bild 8 zeigt das REM-Bild der Untersuchungsfläche. In der REM-Aufnahme ist das  $^{29}\text{Si}$ -Glas zu erkennen sowie ein abgebrochener Randbereich, wahrscheinlich eine Folge des Polierens. Zwischen dem abgebrochenen Randbereich und der Matrix

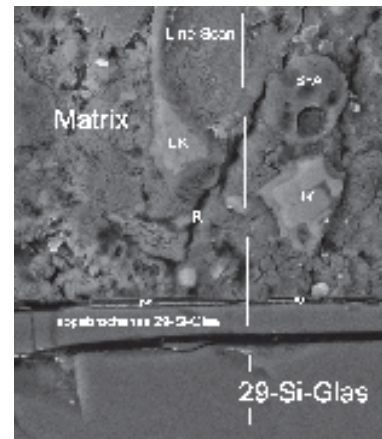


Bild 8: Die REM-Aufnahme der Messfläche (UK: unhydratisierter Klinker, R: Riss, SFA: natürliche Flugaschekugel, RS: Reaktionssaum)

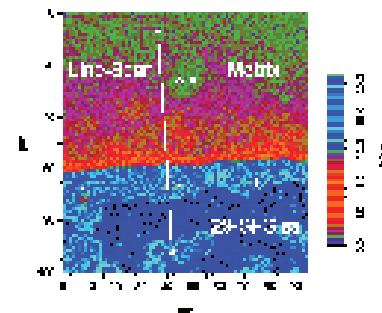


Bild 9: Die zweidimensionale Darstellung des berechneten  $^{29}\text{Si}$ -Anreicherungsfaktors  $k$  der Messfläche

sieht man den hauchdünnen Duplex-Film, hier mit RS für Reaktionsraum gekennzeichnet. Es folgt die Matrix, in der unhydratisierte Klinkerkörner, mehrere Risse sowie überraschend auch eine Flugaschekugel zu erkennen ist.

**Bild 9** zeigt den Anreicherungsfaktor desselben Bereichs, der aus den SIMS-Daten berechnet wurde. Die Farbskala wurde so gewählt, dass deutlich zwischen drei Bereichen unterschieden werden kann:

1. dem  $^{29}\text{Si}$ -Glas mit einem Anreicherungsfaktor von ca. 20 (blau),
2. der Matrix mit CSH-Phasen auch aus der puzzolanischen Reaktion (orange oder rot) und
3. der unbeeinflussten Matrix mit CSH-Phasen ausschließlich aus der Zementhydratation (mit „natürlicher“ Isotopenzusammensetzung:  $k = 1$ ).

Mit Hilfe dieser beiden Abbildungen wurde eine repräsentative Lage für den Line-Scan zwischen den unhydratisierten Klinkerkörnern und der Flugaschekugel ausgewählt. **Bild 10** zeigt den berechneten Anreicherungsfaktor entlang dieses Line-Scans.

In dem Bereich, in dem ein Anreicherungsfaktor von etwa 20 ermittelt wurde, trifft der Primärionenstrahl noch vollständig auf das  $^{29}\text{Si}$ -Glas. Das Minimum kommt durch

den Spalt zwischen Glas und abgebrochenem Randbereich zustande.

An der Stelle, an der der Ionenstrahl zum ersten Mal auf die Matrix trifft, fällt das Messsignal ab. Mit Hilfe der ermittelten Unschärfe der SIMS lässt sich die Lage der Grenzfläche zwischen dem Flugascheglas und der Matrix lokalisieren, hier durch den Farbwechsel grau / weiß gekennzeichnet.

Kennt man die Lage der Grenzfläche, kann man aus dem Line-Scan ablesen, dass die Matrix bis zu einem Abstand von  $53\ \mu\text{m}$   $^{29}\text{Si}$  aus der Flugasche und damit CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion enthält – wodurch die puzzolanische Reaktion als Reaktionsmechanismus der Steinkohlenflugasche nachgewiesen ist!

Es ist zu beachten, dass der Abstand von  $53\ \mu\text{m}$  (von der Kontaktfläche  $^{29}\text{Si}$ -Glas / Matrix aus gesehen), bis zu dem die Matrix CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion enthält, an Matrixprobekörpern gemessen wurde, die mit einem NA-Zement ( $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent  $\leq 0,60$ ) und nach nur drei Monaten Reaktionszeit ermittelt wurde. Bei der Verwendung eines Zements mit höherem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent, bei längerer Versuchsdauer und bei Probekörpern aus Mörtel oder Beton, die eine höhere Porosität gegenüber Probekörpern

aus reinem Leim besitzen, ist mit Reaktionsprodukten aus der puzzolanischen Reaktion in Bereichen zu rechnen, die noch weiter von der Steinkohlenflugasche entfernt sind.

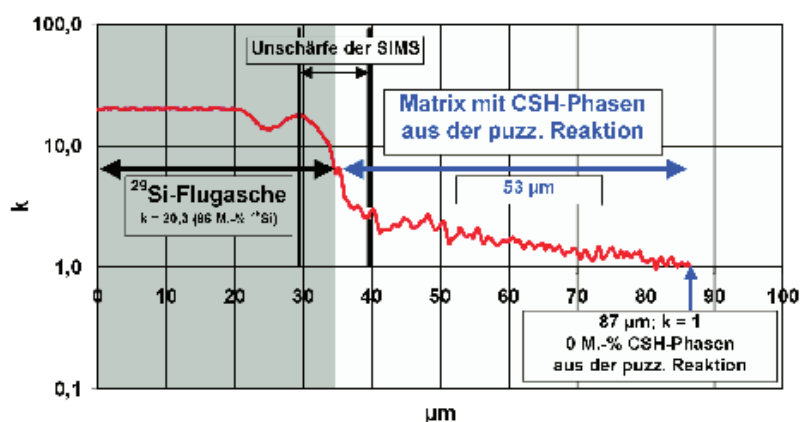
Bei „natürlichen“ Flugaschekugeln muss man sich die  $53\ \mu\text{m}$  zudem als Radius eines Kugelvolumens um die einzelnen Flugaschekugeln vorstellen. In der Matrix überschneiden sich diese Volumina vielfach.

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass die Matrix bei der Verwendung „natürlicher“ Steinkohlenflugasche insgesamt in hohem Maße Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion enthält.

Die gemessenen Intensitäten entlang des Line-Scans für das Aluminium zeigte folgendes Ergebnis: Obwohl für drei der vier untersuchten Leimzusammensetzungen eine eindeutige puzzolanische Reaktion mit Hilfe des  $^{29}\text{Si}$  nachgewiesen wurde, ergab sich bei den Untersuchungen kein eindeutig erhöhtes Al / Si-Verhältnis außerhalb des Unschärfebereichs der SIMS.

Dieses Ergebnis kann unterschiedlich interpretiert werden: Das Aluminium könnte vollständig direkt in der Nähe der Flugascheoberfläche und damit im Bereich der Unschärfe der SIMS zu Reaktionsprodukten reagieren, so dass außerhalb des Unschärfebereichs kein Abfall der Intensität mehr gemessen werden kann. In diesem Fall müsste der Duplex-Film jedoch in hohem Maße aus Calciumaluminathydraten bestehen. Die EDX-Analyse des Duplex-Films zeigte jedoch, dass dieser fast ausschließlich aus Calciumsilikathydrat besteht.

Die zweite, wahrscheinlichere Annahme ist, dass die hohen Mengen an gelöstem Aluminium umgekehrt sehr tief in die Matrix vordringen, ohne sofort Reaktionsprodukte zu bilden. Diese Annahme wird durch Untersuchungen in [13] über die Eigenschaften von Calciumaluminat-



**Bild 10:** Der Anreicherungsfaktor  $k$  für  $^{29}\text{Si}$  entlang des Line-Scans



hydraten unterstützt. Damit würde es zu einer hohen Al-Anreicherung bis in weite Bereiche der Matrix kommen, so dass kein entscheidender Abfall der Intensität außerhalb des Unschärfebereichs der SIMS gemessen werden kann. Diese Annahme wird durch die Untersuchungen zur Laugenlöslichkeit von Steinkohlenflugasche unterstützt. Es wurde nachgewiesen, dass in Abhängigkeit von der Lauge und vom pH-Wert bis zu zweimal mehr Aluminium im Verhältnis zum Silizium aus der Flugasche gelöst wird, als es dem natürlichen Al / Si-Verhältnis der Steinkohlenflugasche entspricht.

Aus den Vorgängen der Bildung von Calciumsilikathydratphasen kann demnach nicht direkt auf die Vorgänge bei der Bildung der Calciumaluminathydratphasen geschlossen werden. Anders formuliert: Das Fehlen einer erhöhten Al-Konzentration der Matrix in der Nähe der Steinkohlenflugasche ist kein Beweis dafür, dass Flugasche nicht puzzolanisch reagiert.

## 6.2 Die Ergebnisse der Untersuchung des zeitlichen Ablaufs des Reaktionsmechanismus

Die Ergebnisse der Untersuchung des zeitlichen Ablaufs des Reaktionsmechanismus soll anhand derselben Probe mit reinem Zement erläutert werden.

Bei der Untersuchung des zeitlichen Ablaufs des Reaktionsmechanismus wurde entsprechend dem Ablauf bei der Untersuchung des generellen Mechanismus vorgegangen: Mit Hilfe des REM wurde eine geeignete Stelle ausgesucht, der Bereich mit Hilfe der SIMS gescannt und anhand des ermittelten Anreicherungsfaktors die Si-Isotopen-Zusammensetzung und damit die Herkunft der Reaktionssäume direkt um die Flugasche bestimmt (puzzolanische Reaktion bzw. Zementhydratation).

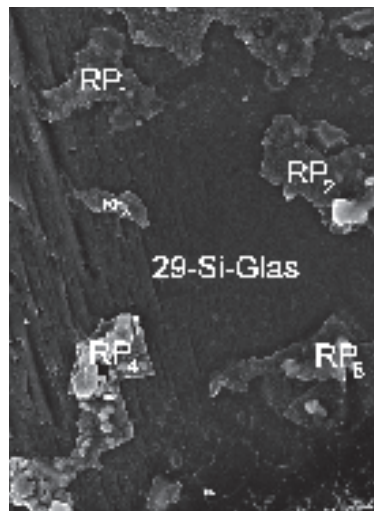


Bild 11: Die REM-Aufnahme der Messfläche (RP: Reaktionsprodukt)

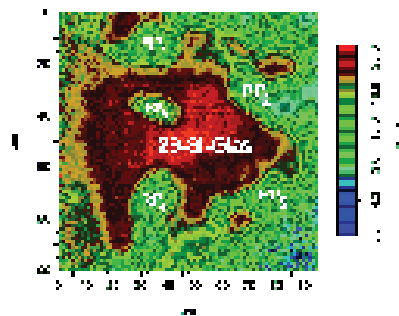


Bild 12: Die zweidimensionale Darstellung des berechneten <sup>29</sup>Si-Anreicherungsfaktors *k* der Messfläche

Bild 11 zeigt das REM-Bild der Untersuchungsfläche. Es ist die Oberfläche der künstlichen Flugasche zu erkennen, die durch den Bruch freigelegt wurde sowie beim Bruch hafte gebliebene Bestandteile des Duplex-Films (hier jeweils mit RP für Reaktionsprodukt gekennzeichnet).

Bild 12 zeigt die graphische Darstellung des errechneten Anreicherungsfaktors der Untersuchungsfläche. Gegenüber der Untersuchung der polierten Dünnschnitte wurde hier bei der graphischen Darstellung des Anreicherungsfaktors eine Farbskala mit feinerer Abstufung gewählt.

Innerhalb des untersuchten Bereichs wird für die Oberfläche der künstlichen <sup>29</sup>Si-Flugasche ein Anreicherungsfaktor von etwa 19 bis 20,3 aus den SIMS-Daten berechnet. Dies entspricht einem <sup>29</sup>Si-Anteil von rd. 90 M.-% bis 96 M.-%, bezogen auf den Gesamt-Silizium-Gehalt (tatsächlicher <sup>29</sup>Si-Anteil der künstlichen <sup>29</sup>Si-Flugasche, bezogen auf den Gesamt-Silizium-Gehalt: 96 M.-%).

Die der Matrix zugewandte sichtbare Seite der auf der <sup>29</sup>Si-Flugasche hafte gebliebenen Schicht aus Reaktionsprodukten besitzt (unter Berücksichtigung des Unschärfebereichs der SIMS) einen Anreicherungsfaktor von 6 bis 8. Dies entspricht einem <sup>29</sup>Si-Anteil aus der Flugasche von 24 M.-% bis 33 M.-%.

Die Untersuchung weiterer Proben zeigte, dass die Reaktionsschicht zwischen <sup>29</sup>Si-Glas und Matrix, also der Duplex-Film, ein Mischprodukt aus der puzzolanischen Reaktion der Flugasche und der Hydratation des Zements ist. Innerhalb der nur 0,3 µm bis 1 µm dicken Reaktionsschicht (Duplex-Film) nimmt der Anteil der Reaktionsprodukte aus der puzzolanischen Reaktion in zunehmender Entfernung von der <sup>29</sup>Si-Flugascheoberfläche stark ab (von rd. 70 M.-% direkt an der Kontaktfläche „<sup>29</sup>Si-Flugasche / Duplex-Film“ bis etwa 30 M.-% bis 40 M.-% an der Kontaktfläche „Duplex-Film / Matrix“).

Zusammenfassend ist festzustellen: Der Duplex-Film besteht in hohem Maße aus CSH-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion. Da sich der Duplex-Film schon innerhalb der ersten 10 bis 18 Stunden ausbildet, muss damit die puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche schon wesentlich früher beginnen, als bisher angenommen wurde.

Die mikroskopische Untersuchung der Oberfläche des Flugascheglasses zeigte folgendes Ergebnis: Obwohl, wie erläutert, innerhalb der Untersuchung der polierten Dünnschnitte

für drei der vier untersuchten Proben eindeutig eine puzzolanische Reaktion nachgewiesen wurde, konnte keine Veränderung der Oberflächenstruktur des  $^{29}\text{Si}$ -Glases bei der Untersuchung der Bruchproben erkannt werden.

Die Ausbildung des bei den Bruchproben untersuchten direkt an der Kontaktfläche  $^{29}\text{Si}$ -Glas / Matrix entstehenden Duplex-Films korreliert jedoch sehr gut mit den Ergebnissen der Untersuchung der polierten Dünnschnitte. Die Ausbildung des Duplex-Films kann daher für die Beurteilung der Reaktivität der Steinkohlenflugasche bei verschiedenen Leimzusammensetzungen herangezogen werden.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die mikroskopische Untersuchung der Oberflächenstruktur von Steinkohlenflugasche alleine nur bedingt für die Beurteilung des Reaktionsmechanismus herangezogen werden kann.

### 6.3 Die Ergebnisse der zusätzlichen Untersuchung der physikalischen Wirkungsweise

Die vergleichende Untersuchung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gefüges von Probekörpern mit und ohne Steinkohlenflugasche bzw. Quarzmehl im Polarisationsmikroskop zeigte, dass sich der sichtbare Anteil an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei der Zugabe von 10 M.-% Quarzmehl bzw. 10 M.-% Steinkohlenflugasche nach einem Tag stark verminderte. Die Verminderung war wesentlich deutlicher als der Verdünnungseffekt des Zements um den Faktor 0,9. Zwischen dem Quarzmehl und der Flugasche konnte kein sichtbarer Unterschied beobachtet werden. Die Proben wurden nach einem Tag untersucht, um eine Verfälschung der Untersuchung durch eine erhöhte Umsetzung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf Grund der puzzolanischen Reaktion der Flugasche zu verhindern. Die Bestimmung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalts der Proben zeigte jedoch, dass sich der absolute  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt der Probe

ohne und der Proben mit Flugasche bzw. Quarzmehl zu diesem frühen Zeitpunkt nahezu nicht unterschied.

Durch die Wirkung der Flugasche (und des Quarzmehls) als Kristallisationskeim muss demnach das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entsprechend der Theorie nach [5] gegenüber reinem Portlandzement in feineren, gleichmäßiger in der Matrix verteilten Kristallen auskristallisieren, die polarisationsmikroskopisch zu einem großen Teil nicht mehr sichtbar sind.

Die mikroskopischen Untersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops zeigten, dass sich nicht nur in der Nähe der Klinkerkörner und der Steinkohlenflugasche CSH-Phasen bilden, sondern auch auf der Oberfläche von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen mikrofeine CSH-Phasen entstehen. Die Bildung von CSH-Phasen auf  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen ist auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen als unscharf erscheinende Oberfläche der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle zu erkennen (Bild 13). Da das REM eine hohe Tiefenschärfe besitzt und demnach eine falsche Scharfeinstellung nahezu ausgeschlossen ist, kommt die Unschärfe durch CSH-Phasen zustande, deren Größe unterhalb des Auflösungsvermögens des REM liegt. Der Nachweis, dass sich auf den unscharf erscheinenden Oberflächen tatsächlich CSH-Phasen gebildet

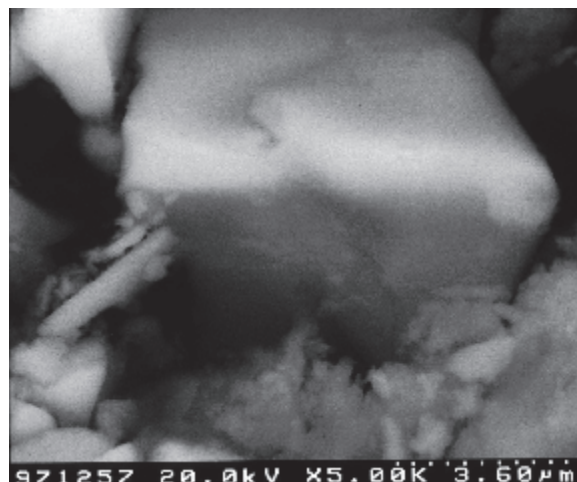
hatten, erfolgte mit Hilfe des energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDX).

Zusammenfassend lässt sich folgern: Da das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durch die Kristallkeimwirkung der Flugasche zu einem frühen Zeitpunkt der Hydratation (etwa 15 h bis 24 h) in wesentlich feineren Kristallen ausfällt und nachgewiesen wurde, dass sich auch auf der (insgesamt stark vergrößerten) Oberfläche der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle CSH-Phasen bilden können, muss die Feinheit der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in CSH-Phasen besitzen. Die Umwandlung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalts in CSH-Phasen durch die Steinkohlenflugasche ist damit sowohl eine Folge der chemischen puzzolanischen Reaktion der Flugasche als auch der frühen Feinstverteilung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle durch die physikalische Kristallkeimwirkung der Steinkohlenflugasche.

### 6.4 Die Untersuchung des Einflusses des Zements und weiterer Zusatzstoffe (Mikrosilika) auf den Reaktionsmechanismus

Die Ergebnisse der Isotopenversuche, die mit Zementen mit unterschiedlichem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent und mit Mikrosilika ermittelt wurden sowie die Ergebnisse der Untersuchung der Zusammensetzung und des pH-Werts der Porenlösung, der Löslich-

Bild 13: Die Oberfläche eines  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalls mit aufgewachsenen mikrofeinen CSH-Phasen



keit der Steinkohlenflugasche in Abhängigkeit vom pH-Wert, des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts, des chemisch gebundenen Wasser und des Porengefüges bestätigen die bekannte Tatsache, dass der Grad der puzzolanischen Reaktion hauptsächlich durch den pH-Wert der Porenlösung (und die Dichte der Matrix) bestimmt wird.

Die Ergebnisse der Versuche zur Laugenlöslichkeit zeigten, dass Steinkohlenflugasche bei dem pH-Wert einer gesättigten  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung von 12,6 nahezu unlöslich ist, so dass mit einer  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung alleine nahezu keine puzzolanische Reaktion stattfindet. Im strengen Sinne der Definition des Begriffs „puzzolanische“ Reaktion ist Steinkohlenflugasche daher kein puzzolanischer Zusatzstoff. Steinkohlenflugasche wird erst bei pH-Werten  $> 13,1$  bis  $13,3$  nennenswert gelöst und kann mit dem  $\text{Ca}^{2+}$  der Porenlösung zu CSH-Phasen reagieren. pH-Werte  $> 12,6$  können jedoch nur durch Alkalien (NaOH, KOH) erreicht werden. Aus diesem Grund sollte bei Steinkohlenflugasche der Begriff „puzzolanische Reaktion“ durch den Begriff „Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion“ ersetzt werden.

## 7 Interpretation der Ergebnisse: Der Reaktionsmechanismus von Steinkohlenflugasche

Auf Grund der Ergebnisse der Isotopenversuche und der „indirekten“ Untersuchungsmethoden wird das folgende in vier Zeitphasen unterteilte Modell zum Ablauf des Reaktionsmechanismus von Steinkohlenflugasche vorgeschlagen:

### Phase 1: 0 bis 10 Stunden

Durch den niedrigen pH-Wert der Porenlösung von etwa 12,6 (gesättigte  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung) findet nahezu keine Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion statt.

### Phase 2: 10 bis etwa 18 Stunden: Frühe Alkali-induzierte puzzolani-

*sche Reaktion der Steinkohlenflugasche. Der Duplex-Film wird gebildet.*

Der pH-Wert der Porenlösung steigt in dieser Zeit auf etwa 13 an. Da das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Ca(OH)}_2$  überschritten wird, beginnt  $\text{Ca(OH)}_2$  auszufallen und die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration sinkt langsam. Gleichzeitig bilden sich CSH-Phasen aus der Zementhydratation, die jedoch aufgrund der noch ausreichend hohen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration der Porenlösung bevorzugt in der Nähe der Klinkerkörner ausfallen.

Durch den steigenden pH-Wert wird die Steinkohlenflugasche leicht angelöst, die frühe Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion beginnt. Durch die noch hohe  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration fallen die gebildeten CSH-Phasen aus der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion direkt an der Flugaschekugeloberfläche aus. Es bildet sich der Duplex-Film mit einem hohen Anteil an CSH-Phasen aus der frühen Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion der Steinkohlenflugasche.

Nach etwa 10 bis 12 Stunden beginnt gleichzeitig die sekundäre Hydratation der  $\text{C}_3\text{A}$ -Phase, wodurch auf den Oberflächen der Klinkerkörner und in wesentlich feinerer Form auch auf den Oberflächen der Flugaschekugeln Aft-Kristalle (Ettringit) entstehen. Die auf der Flugascheoberfläche sitzenden Aft-Phasen bzw. die von benachbarten Klinkerkörnern auf die Flugascheoberfläche stoßenden Aft-Nadeln werden von dem Duplex-Film eingeschlossen bzw. in den Duplex-Film eingebaut.

*Phase 3: 18 bis etwa 24 Stunden: Beginn der späten Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion der Steinkohlenflugasche. Feinstverteilung des  $\text{Ca(OH)}_2$  durch die Wirkung der Flugasche als Kristallisationskeim.*

Der pH-Wert der Porenlösung steigt in dieser Zeit auf etwa 13,4.  $\text{Ca(OH)}_2$  und CSH aus der Zementhydratation kristallisieren an allen zur Verfügung

stehenden Kristallisationskeimen massiv aus.

Durch die fortschreitende Reaktion der  $\text{C}_3\text{A}$ -Phase des Zements und die geringen Calcium- und Sulfationen-Konzentrationen in der Porenlösung werden die Aft-Phasen zunehmend instabil und langsam in AFm-Phasen umgewandelt, wodurch ein Teil der Aft-Phasen unter Zurücklassung von Löchern und Fehlstellen in dem kompakten Duplex-Film verschwindet. Durch die entstehenden Löcher bzw. Fehlstellen im kompakten Reaktionssaum kann Porenlösung an die Flugasche und können Bestandteile der Flugasche in die Porenlösung gelangen und die späte Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion beginnt.

Das gelöste  $\text{SiO}_2$  aus der Flugasche sorgt für eine hohe  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der Nähe der Flugascheoberfläche. Aus diesem Grund entstehen direkt auf dem Duplex-Film um die Flugaschekugeln in dieser Phase hauptsächlich CSH-Phasen und keine massiven  $\text{Ca(OH)}_2$ -Schichten wie auf der Oberfläche der inerten Zuschlagkörner (Kontaktzone).

Die epitaktisch (gerichtet) auf dem Duplex-Film aufwachsenden CSH-Säume (gemischt mit  $\text{Ca(OH)}_2$ -Kristallen) bilden sich aus CSH-Phasen der Zementhydratation und der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion. Die CSH-Säume (Übergangszone) bilden einen Kristallisationskeim für das ausfallende  $\text{Ca(OH)}_2$ , so dass sich kleinere und homogener in der Matrix verteilte  $\text{Ca(OH)}_2$ -Kristalle mit einer insgesamt wesentlich erhöhten Oberfläche gegenüber reinem Portlandzement bilden. Da das  $\text{Ca(OH)}_2$  nicht mehr hauptsächlich große Kristalle in dem Raum bildet, der von der Porenlösung eingenommen wird, steigt das Gesamtporenvolumen.

*Phase 4:  $> 24$  Stunden: Späte Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche. Langsame Abnahme des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts durch die*

*späte Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion und die großen Oberflächen der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle.*

Der pH-Wert der Porenlösung steigt auf etwa 13,6. Die Porenlösung besteht von diesem Zeitpunkt an fast ausschließlich aus Alkalilauge. Die CSH-Säume um die Flugaschekugeln wachsen durch die fortschreitende Alkali-induzierte puzzolanische Reaktion der Flugasche und die Hydratation des Zements, so dass die CSH-Säume um benachbarte Flugaschekugeln oder Klinker zusammenwachsen. Dadurch werden Porenräume eingeschlossen. Eine Verringerung der mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie gemessenen mittleren Porengröße ist die Folge (Flaschenhalseffekt).

Aufgrund des niedrigen  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalts der Porenlösung können sich CSH-Phasen aus der Alkali-induzierten puzzolanischen Reaktion in tieferen Bereichen der Matrix ausbilden. CSH-Phasen fallen aus der Porenlösung an vorhandenen CSH-Phasen aus oder bilden sich durch Umsetzung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle auf deren Oberfläche. Die wesentlich vergrößerte Oberfläche der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle und damit der frühe kristallkeimbildende Effekt der Steinkohlenflugasche hat damit großen Anteil an der zu beobachtenden späten Abnahme des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalts.

## 8 Folgerungen für die Theorie und die Praxis

### 8.1 Folgerungen für die Theorie

Die Chemie zementgebundener Bindemittel ist zum Großteil Silikatchemie. Durch die dargestellte Untersuchungsmethode ( $^{29}\text{Si}$ -Anreicherung bzw. -Dotierung und nachfolgende SIMS-Untersuchung) ist es möglich, CSH-Phasen und andere Silikatphasen unterschiedlicher Herkunft voneinander zu unterscheiden und somit Reaktionsmechanismen entsprechend den in der Biologie üblichen Tracerversuchen in ihren einzelnen

Stufen aufzuklären. Damit eröffnen sich neue Perspektiven bei der Untersuchung zementgebundener Bindemittel.

### 8.2 Folgerungen für die Praxis

Auf der Grundlage der Erkenntnisse über den Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche<sup>1)</sup> war es möglich, die Reaktivität von Steinkohlenflugasche in Hinsicht auf eine maximale Säurebeständigkeit des Betons zu optimieren.

1. Der Duplex-Film bildet eine Schwachstelle im Haftverbund zwischen Steinkohlenflugasche und Matrix, so dass Schadstoffe die Flugaschekugeln umlaufen können. Durch die Kenntnis des Reaktionsmechanismus und der Parameter, die ihn beeinflussen, konnte die Ausbildung dieses Duplex-Films gezielt verhindert und damit ein fester Haftverbund zwischen Flugasche und Zementsteinmatrix erreicht werden.

Damit war es gleichzeitig möglich, die dichteste Packung der gegenüber CSH-Phasen wesentlich säurebeständigeren Bestandteile des Betons bis in den Feinstbereich fortzusetzen. Den säurebeständigeren Bestandteil  $> 0,63$  mm bildet der Zuschlag, den gegenüber den CSH-Phasen säurebeständigeren Bestandteil  $< 0,63$  mm bildet die Steinkohlenflugasche.

2. Das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kristallisiert bevorzugt in einer dreidimensional vernetzten Struktur, die den gesamten Beton durchzieht (siehe Bild 1). Wird das Calciumhydroxid durch Säure gelöst, so dringt der Angriff entlang dieser Bahnen in die Tiefe der Bindemittelmatrix vor. Diese Art der Schädigung ist besonders gefährlich, weil sie eine lange Inkubationszeit besitzt und meist erst kurz vor der Totalzerstörung sichtbar wird. Es findet

<sup>1)</sup> Die Ergebnisse entstammen einem durch die RWE-Energie AG finanzierten Forschungsvorhaben „Entwicklung eines dauerhaften Betons für Kühltürme“ an der TU Berlin.

eine Tiefenschädigung der Matrix statt, die zu einem „schlagartigen“ Versagen des Betons führt. Die Beständigkeit von Beton oder Mörtel kann entscheidend erhöht werden, wenn das dreidimensional vernetzte Calciumhydroxidgefüge unterbrochen und das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf eine sinnvolle Menge beschränkt wird. Die Steuerung des Reaktionsmechanismus bildet dabei die Voraussetzung, um diese Vorgänge gezielt zu beeinflussen und z.B. ein unerwünschtes Fortschreiten der Umwandlung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in CSH-Phasen auszuschließen.

Mit Hilfe einer neuartigen Mischungsberechnung, die die Beständigkeit des Betons und nicht wie üblich die Konsistenz und die Festigkeit des Betons als Zielgrößen hat [14], der Kenntnis des jeweiligen Schädigungsmechanismus, der Struktur der Matrix und der Reaktionsmechanismen der Zusatzstoffe ist es möglich, die Eigenschaften von Hochleistungsbeton gezielt den jeweiligen Anforderungen des Bauprojekts anzupassen.

Unter Nutzung dieser Erkenntnisse wurde 1999 in Niederaußem der mit 200 m derzeit höchste Kühlturm der Welt mit einem hinsichtlich seiner Säurebeständigkeit optimierten Hochleistungsbeton ohne zusätzliche Innenbeschichtung gebaut.

## 9 Ausblick

Hochleistungsbetone mit sehr hohen Festigkeiten bzw. hohem Widerstand gegen chemischen und physikalischen Angriff werden zumeist nur mit Mikrosilika als Zusatzstoff hergestellt, da die Verwendung von Mikrosilika von den genannten Zusatzstoffen den vermeintlich deutlichsten Effekt auf die Festigkeit, Dichtheit und damit Dauerhaftigkeit des Betons besitzt.

Die in vorgenanntem Forschungsvorhaben durchgeführten Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit von Betonen mit Mikrosilika und

von Betonen mit Mikrosilika und Flugasche bzw. Hüttensand zeigten jedoch, dass besonders die Langzeitbeständigkeit gegen physikalischen und chemischen Angriff der Betone mit Mikrosilika und Flugasche bzw. Hüttensand deutlich größer war als die Langzeitbeständigkeit der Mischungen nur mit Mikrosilika.

Schwindmessungen sowie mikroskopische Untersuchungen der Bindemittelmatrix der Mischungen legen nahe, dass die geringere Langzeitbeständigkeit der Betone nur mit

Mikrosilika eine Folge des erhöhten chemischen Schwindens der Matrix durch Mikrosilika ist. Die mikroskopische Untersuchung der Mischungen mit 10 M.-% Mikrosilika nach 70 Tagen zeigte, dass die Matrix in hohem Maße mit Mikrorissen durchsetzt und die meisten Klinkerkörner mit Schwindsäumen umgeben waren. Als Folge dieser Mikrorisse und Schwindsäume zeigten z.B. Betone mit 10 M.-% Mikrosilika trotz anfänglich sehr guter Werte nach rd. 250 Frost-Tausalzwechseln schlagartig starke Zerfallserscheinungen, während die Betone mit

20 M.-% Flugasche und 10 M.-% Mikrosilika nach nunmehr über 600 Frost-Tausalzwechseln Masseverluste von lediglich rd. 4 kg/m<sup>2</sup> aufweisen.

Untersuchungen deuten darauf hin, dass der positive Effekt von Flugasche und Hüttensand auf die Langzeitbeständigkeit von Mikrosilikabetonen eine Folge des Aluminium- und Eisengehalts der Flugasche bzw. des Hüttensands ist. Weitere Forschung in diesem Bereich ist zur genaueren Klärung der Ursache allerdings noch erforderlich.

## 10 Literatur

[1] Fraay, A. L. A.: Fly ash a pozzolan in concrete. Dissertation Technische Universität Delft (NL), 1990.  
 [2] Sybertz, F.: Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, 1993, Heft 434.  
 [3] Härtl, R.: Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, 1995 Heft 448.  
 [4] Hüttl, R.: Der Reaktionsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff. Dissertation Technische Universität Berlin, 2000.

[5] Blaschke, R.: Zur Einbindung der Flugasche in den Bindemittelstein. VGB-Sondertagung Essen, 1984, VGB-Bericht TB 203, S. 80-88, 1985.  
 [6] Wiens, U.; Müller, Chr.: Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche. Beton-Informationen 40 (2000) H. 2/3, S. 27- 35.  
 [7] Wihler, H.-D.: Puzzolanität von Steinkohlenflugasche. Beton-Informationen, 40 (2000) H. 2/3, S. 36 - 43.  
 [8] Süddeutsche Zeitung: Die Chemie stimmt. 22. / 23. / 24. Mai, 1999.  
 [9] Rudert, V.: Wie puzzolanisch ist Steinkohlenflugasche? In: Böttger, K. G. (Hrsg.): Bauchemie heute: Fakten, Modelle, Anwendungen. Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. D. Knöfel. Darmstadt: Dissertationsdruck Darmstadt, 1996, S. 117-120.

[10] Diamond, S.: The microstructures of cement paste in concrete. In: Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Stockholm, 1 (1986), S. 122-147.  
 [11] Rudert, V.; Strunge, J.; Wihler, H.-D.: Beton aus anderer Sicht - filigranes Mikrogefüge. Betonwerk + Fertigteile-Technik 60 (1994) H. 9, S. 86-93.  
 [12] Grasserbauer, M.; Dudek, H. J.; Ebel, M. F.: Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES, XPS. Springer-Verlag, 1985.  
 [13] Goto, S.; Akazawa, K.; Daimon, M.: Solubility of silica-alumina gels in different pH solutions - discussion on the hydration of slags and fly ashes in cement. Cement and Concrete Research 22 (1992) H. 6, S. 1216-1223.  
 [14] Hillemeier, B.; Hüttl, R.: Hochleistungsbeton - Beispiel Säureresistenz. Betonwerk + Fertigteile-Technik 66 (2000) H. 1, S. 52-60.

## Berichtigung

zu Heft 4.2000, Seite 57, Tafel 5

Tafel 5: Grenzwerte für eine dauernde Beanspruchung von Beton im Kanalnetz durch kommunales Abwasser

treibend	Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	< 250 mg/l	≤ 600 mg/l	w/z ≤ 0,50 e ≤ 30 mm ohne HS-Zement
			≤ 3.000 mg/l	w/z ≤ 0,50 e ≤ 30 mm HS-Zement