

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Centrum Baustoffe und Materialprüfung
Fachgebiet Gesteinshüttenkunde

Thaumasitbildung in
Modellsystemen und die Bedeutung des Ettringits

Sibylle Köhler

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Kurosch Thuro

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter,
Technische Universität Clausthal

Die Dissertation wurde am 09.03.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen am 14.07.2009 angenommen.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Heinz, der es mir ermöglichte dieses interessante Forschungsvorhaben zu bearbeiten und mit diesem Thema am Centrum Baustoffe und Materialprüfung zu promovieren.

Bei Herrn Dr.-Ing. Urbonas bedanke ich mich für die stete Diskussionsbereitschaft und für seinen persönlichen Einsatz bei schwierigen Fragestellungen. Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. rer. nat. Hanzlik für die Untersuchungen am REM und TEM und die ausgiebigen fachlichen Diskussionen. Herrn Dr. rer. nat. Beddoe danke ich ebenfalls für ausführliche Diskussionen und manchen fachlichen Rat. Bei Herrn Dr. rer. nat. Hilbig und bei Herrn Dr. rer. nat. Dorner bedanke ich mich für ihre uneingeschränkte Diskussionsbereitschaft.

Danken möchte ich weiterhin Herrn Dr. rer. nat. Nauman vom GFZ Potsdam für die RFA-Analysen der Ausgangsstoffe und Herrn Dr. rer. nat. Kleeberg von der TU Bergakademie Freiberg für die zahlreichen aufbauenden Worte.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Allen, die mich bei der Durchführung der Probenahme und bei der Untersuchung des Materials unterstützen. Außerdem möchte ich die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Bindemittel und Zusatzstoffe nicht vergessen, die immer eine Tasse Kaffee und jede Menge motivierende Worte für mich übrig hatten.

Schließlich danke ich meinem Lebensgefährten Herrn Laureana für seine Geduld und die Unterstützung bei Hard- und Softwarefragen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	<i>Sulfatangriff und kombinierter Sulfat-/Carbonatangriff.....</i>	<i>1</i>
1.2	<i>Hintergrund der verstärkten Untersuchung des thaumasitbildenden Sulfatangriffs (TSA)</i>	<i>2</i>
2	Problemstellung.....	3
3	Stand des Wissens.....	4
3.1	<i>Thaumasitbildender Sulfatangriff in der Baupraxis.....</i>	<i>4</i>
3.1.1	Schadensfälle durch TSA.....	4
3.1.1.1	Brückenfundamente.....	4
3.1.1.2	Tunnelauskleidung.....	5
3.1.1.3	Wohnhäuser.....	6
3.1.1.4	Tragschichten von Straßen	6
3.1.2	Prüfung auf Beständigkeit gegen einen thaumasitbildenden Sulfatangriff	6
3.1.3	Maßnahmen zum Schutz gegen den kombinierten Sulfat- und Carbonatangriff.....	8
3.2	<i>Das Mineral Thaumasit</i>	<i>9</i>
3.2.1	Struktur des Thaumasits.....	9
3.2.2	Mischkristallreihe Thaumasit - Ettringit.....	10
3.2.3	Charakterisierung der Mischkristallreihe Thaumasit - Ettringit	12
3.2.3.1	Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie.....	12
3.2.3.2	Charakterisierung mittels Röntgenbeugungsanalyse und Rietveldmethode	13
3.2.4	Bildungstheorien für Thaumasit im Zementstein	14
3.2.4.1	Thaumasitbildung — direkt aus der Porenlösung	15
3.2.4.2	Thaumasitbildung — über die Woodfordit-Route	15
3.2.4.3	Thaumasitbildung — unter dem Einfluss von Aluminat.....	16
3.2.5	Bildung von Thaumasit in der Natur	16
3.2.6	Untersuchungen zur Thaumasitbildung	18
3.2.6.1	Thaumasitbildung mit synthetischen Klinkerphasen.....	18
3.2.6.2	Thaumasitbildung in Mörtel und Beton	19
3.3	<i>Zusammenfassung der Literatur und Zielsetzung der Arbeit.....</i>	<i>23</i>
4	Eigene Arbeiten.....	24
4.1	<i>Arbeitsablauf.....</i>	<i>24</i>
4.2	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>24</i>
4.2.1	Synthese der Klinkerphasen.....	24
4.2.2	Synthese des Ettringits	26
4.2.3	Eigenschaften der Ausgangsstoffe	27
4.3	<i>Probenpräparation</i>	<i>29</i>
4.3.1	Präparation von Pasten.....	29
4.3.2	Präparation von Suspensionen mit Calcit und Gips oder Natriumsulfat	31
4.3.3	Präparation von Suspensionen mit Calcit und Ettringit.....	32
4.4	<i>Probenahme und Probenvorbereitung.....</i>	<i>32</i>
4.5	<i>Analysemethoden</i>	<i>33</i>
4.5.1	Untersuchungen der Filtrerrückstände	33
4.5.2	Untersuchung der Lösungen	34
4.6	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	<i>35</i>
4.6.1	Serie A.....	35
4.6.1.1	Resultate nach 28 Tagen Lagerungsdauer.....	35
4.6.1.2	Resultate nach 56 Tagen Lagerungsdauer.....	39
4.6.1.3	Resultate nach 120 Tagen Lagerungsdauer	42
4.6.1.4	Resultate nach 365 Tagen Lagerungsdauer	46

4.6.2	Mischung A3.....	53
4.6.2.1	Rietveldanalysen.....	53
4.6.2.2	Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> von Ettringit und Thaumasit.....	55
4.6.3	Mischung A1.....	62
4.6.3.1	Mischungen mit C ₃ S und synthetisiertem Ettringit.....	62
4.6.3.2	Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> von Ettringit und Thaumasit.....	65
4.6.4	Serien B und C.....	68
4.6.4.1	Resultate nach 28 Tagen Lagerungsdauer.....	68
4.6.4.2	Resultate nach 56 Tagen Lagerungsdauer.....	71
4.6.4.3	Resultate nach 120 Tagen Lagerungsdauer.....	74
4.6.4.4	Resultate nach 365 Tagen Lagerungsdauer.....	76
4.6.5	Mischung B2.....	78
4.6.5.1	Rietveldanalysen der woodfordithaltigen Mischungen.....	78
4.6.5.2	Serie B2 — Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> von Ettringit und Thaumasit.....	83
4.6.5.3	Serie B2 — Untersuchungen mit ESEM und TEM.....	87
4.6.6	Lagerungslösungen der Serien A, B und C.....	90
4.6.6.1	pH-Werte der Lagerungslösungen.....	90
4.6.6.2	Analysen der Lagerungslösungen der Suspensionen mit Na ₂ SO ₄	95
4.7	Zusammenfassung.....	100
5	Literaturverzeichnis.....	105
6	Anlagen	
	<i>Anlage 1 A) bis H) — REM - Abbildungen der Ausgangsstoffe</i>	
	<i>Anlage 2 A) bis G) — Serie A3: Röntgendiffraktogramme</i>	
	<i>Anlage 3 A) bis C) — Serie A3: Thaumasit- versus Ettringitgehalte</i>	
	<i>Anlage 4 — Ettringit - Thaumasit, Serie A3: Gitterparameter <i>a</i> versus Lagerungsdauer</i>	
	<i>Anlage 5 — Ettringit - Thaumasit, Serie A3: Gitterparameter <i>c</i> versus Lagerungsdauer</i>	
	<i>Anlage 6 — pH-Werte der Suspensionen</i>	
	<i>Anlage 7 — Elementkonzentrationen in den Lösungen nach 28 Tagen</i>	
	<i>Anlage 8 — Elementkonzentrationen in den Lösungen nach 56 Tagen</i>	
	<i>Anlage 9 — Elementkonzentrationen in den Lösungen nach 120 Tagen</i>	
	<i>Anlage 10 — Elementkonzentrationen in den Lösungen nach 365 Tagen</i>	

Allgemeine Abkürzungen

Å	Ångström
$C_2(A, F)$	$2CaO(Al_2O_3, Fe_2O_3)$
C_3A	$3CaO*Al_2O_3$
C_3S	$3CaO*SiO_2$
C-S-H Phase	CaO – SiO ₂ – H ₂ O Phase
C/S-Verhältnis	Verhältnis CaO : SiO ₂
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
EDX - Analyse	Energy Dispersive X-ray - Analyse
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
RG	Raumgruppe
$R_{wp}, R_{exp.}$	Güteparameter für die Rietveldverfeinerung
TEM	Transmission Electron Microscopy
TF	Thaumasite formation
TSA	Thaumasite form of sulfate attack
w/f	Verhältnis Wasser : Feststoff

1 Einleitung

1.1 Sulfatangriff und kombinierter Sulfat-/Carbonatangriff

Beim Sulfatangriff auf Betonbauteile laufen eine Anzahl chemischer und physikalischer Prozesse unter Beteiligung von gelöstem Sulfat ab. Allgemein führt die Einwirkung von gelöstem Sulfat auf Zementstein zu unerwünschten Lösungs- und Fällungsprozessen innerhalb des betroffenen Bauteils. Neben der chemischen Zusammensetzung ändern sich die Mineralogie des Zementsteins und die Mikrostruktur des Betons. Es bilden sich wasserhaltige Sulfatminerale, die durch ihr größeres Volumen in Bezug auf die Ausgangsphasen zur Zerstörung des Betons beitragen. Die wichtigsten Minerale sind Gips und Ettringit (Skalny und Pierce, 1999).

Ein weiteres Sulfatmineral, das erst vor einigen Jahren durch gravierende Schäden an Brückenfundamenten große Aufmerksamkeit erregte, ist der Thumasit mit der chemischen Formel $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Der Prozess, der zur Thumasitbildung führt, wird eingeleitet durch einen kombinierten Angriff von Sulfat und Carbonat und erhielt die spezielle Bezeichnung *thumasitbildender Sulfatangriff* oder engl. *TSA - thaumasite form of sulfate attack*. Für die Bildung von Thumasit sind neben Sulfationen auch Carbonat- und Silicationen notwendig. Sulfationen können sich im Grundwasser oder im Boden befinden. Carbonationen können ebenfalls bereits im Grundwasser vorhanden sein. Sie können aber zusätzlich aus carbonathaltigen Zuschlagstoffen und Zusatzstoffen gelöst werden. Gelöstes CO_2 aus der Umgebungsluft könnte ebenfalls eine Rolle im oberflächennahen Bereich des Betons spielen. Silicat für die Thumasitbildung wird durch die Auflösung der festigkeitsbildenden C-S-H Phasen im Zementstein frei. Diese Auflösung führt zur Entfestigung des Zementsteins. Der Beton wird weich und zerfällt.

Im Gegensatz zum Sulfatangriff mit Ettringit- oder Gipsbildung, der bei Temperaturen von $> 20^\circ\text{C}$ erfolgen kann, findet die Bildung von Thumasit bevorzugt unterhalb von 15°C statt. Nur in wenigen Fällen wurde Thumasit auch in wärmeren Gebieten beispielsweise in Südkalifornien nachgewiesen (Diamond, 2003 und Sahu et al., 2002). Das Mineral Thumasit $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist mit Ettringit $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ chemisch und strukturell verwandt und bildet mit ihm eine Mischkristallreihe. Die Mischkristalle tragen den Namen Woodfordit. Sowohl Thumasit als auch Ettringit sind hexagonal, weisen jedoch unterschiedliche Raumgruppen auf. In Woodforditmischkristallen liegt eine Substitution von Al^{3+} durch Si^{4+} sowie von $[\text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}]$ durch $[\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}]$ vor.

Auf dieser strukturellen und chemischen Verwandtschaft der Minerale basieren verschiedene Theorien zum Bildungsmechanismus des Thaumasits (Bensted, 2003 und Crammond, 2003). Neben der Theorie, dass Thaumasit direkt aus der Porenlösung ausfällt (Bensted, 2003 und Crammond, 2003), wird diskutiert, ob Thaumasit durch die Auflösung von Ettringit über die Bildung des Mischkristalls Woodfordit entstehen kann (Woodforditroute - Bensted, 2003). Eine weitere Theorie geht von einer Thaumasitbildung über einen topochemischen Austausch im Ettringit von $[Al^{3+}]$ gegen $[Si^{4+}]$ und $[SO_4^{2-} + H_2O]$ gegen $[CO_3^{2-} + SO_4^{2-}]$ aus (Crammond, 2003). Außerdem besteht die Möglichkeit, dass Ettringitkristalle als Nukleationskeime für eine Thaumasitbildung dienen (Crammond, 2003). Welche dieser Bildungsmechanismen tatsächlich ablaufen, ist aufgrund der Komplexität des Systems noch nicht geklärt.

1.2 Hintergrund der verstärkten Untersuchung des thaumasitbildenden Sulfatangriffs (TSA)

Bei Arbeiten an ca. 30 Jahre alten Autobahnbrücken in Gloucestershire, Großbritannien wurden gravierende Schäden unter Beteiligung von Thaumasit entdeckt. Die Fundamente von 10 Brückenpfeilern wiesen starke Zerfallserscheinungen auf, obwohl sie aus qualitativ hochwertigem Beton bestanden, der nach den, auch zur damaligen Zeit bereits gültigen Richtlinien des BRE Digest 363 (1996) und BS 5328 (1997) für Sulfat im Boden hergestellt wurde (Clark, 1999). Aus diesem Grund wurde im Auftrag des britischen Bauministers eine Expertengruppe gegründet, die sich mit den Schäden auseinandersetzte und im Januar 1999 den ersten Bericht vorlegte (Clark, 1999).

Dieser Bericht umfasst das damalige Wissen auf dem Gebiet des thaumasitbildenden Sulfatangriffs und gibt erste praktische Hinweise zu Sanierungsarbeiten an beschädigten Konstruktionen sowie Empfehlungen für den Bau von Elementen mit Ortbeton. Im Bericht werden außerdem die Risiken eines TSA für Bauwerke des Hoch- und Tiefbaus abgeschätzt, Untersuchungsmethoden für betroffenen Bauwerke und Klassifizierungsmethoden für sulfathaltige Böden aufgelistet sowie Vorschläge zur Abschätzung für Schadensfälle des konstruktiven Baus angeführt.

Der erste Bericht wurde drei Jahre später durch einen zweiten Bericht ergänzt (Clark, 2002). Bemerkenswert ist, dass in den drei Jahren nach dem Erscheinen des ersten Berichts über 50 neue, teilweise gravierende Schadensfälle unter Beteiligung von Thaumasit in Großbritannien, vor allem bei Sanierungsarbeiten von Autobahnen, entdeckt wurden (Clark, 2002). Diese Bilanz ist erschreckend und dementsprechend groß ist das Interesse an der grundle-

genden Aufklärung des Bildungsmechanismus des Minerals Thaumasit, um zukünftig Schäden dieses Ausmaßes zu vermeiden.

2 Problemstellung

Bei einem kombinierten Sulfat- und Carbonatangriff auf Zementstein werden die festigkeitsbildenden C-S-H Phasen aufgelöst. Es entsteht Thaumasit, der nicht zur Festigkeit des Zementsteins beiträgt, sodass der Beton weich wird und zerfällt. Solche Zerstörungerscheinungen wurden in starkem Ausmaß 1998 bei Sanierungsarbeiten an mehreren Fundamenten von Autobahnbrücken in Gloucestershire, Großbritannien entdeckt. Daraufhin wurde umgehend eine Expertengruppe mit der Untersuchung der Schadensfälle beauftragt.

Aus den Untersuchungen und Beobachtungen der Baupraxis geht hervor, dass die Thaumasitbildung bevorzugt bei Temperaturen von $< 15\text{ °C}$ abläuft. Unbestritten ist weiterhin, dass zur Bildung des Minerals neben einer Sulfatquelle zusätzlich eine Carbonat- und eine Silicatquelle vorhanden sein müssen. Umstritten ist jedoch der Mechanismus der zur Thaumasitbildung führt. Es existieren mehrere Theorien, die sich auf die strukturelle Verwandtschaft von Thaumasit mit Ettringit und die Bildung von Mischkristallen (Woodfordit) stützen.

Um Schäden zu beheben und in Zukunft zu vermeiden, ist es notwendig die Mechanismen der Thaumasitbildung möglichst vollständig zu verstehen. In dieser Arbeit sollen verschiedene Mischungen mit synthetischen Klinkerphasen und Zusatzstoffen in Suspensionen unter einem kombinierten Sulfat- und Carbonatangriff analysiert werden. Neben dem Einfluss von Temperatur, C/S-Verhältnis und Alkaliäquivalent sollen insbesondere die bereits existierenden Bildungstheorien des Thaumasits in Bezug auf die Thaumasit-Ettringit-Mischkristallreihe untersucht werden.

3 Stand des Wissens

3.1 Thamasitbildender Sulfatangriff in der Baupraxis

3.1.1 Schadensfälle durch TSA

Da der thaumasitbildende Sulfatangriff bevorzugt bei Temperaturen unter 15 °C stattfindet und gelöstes Sulfat und Carbonat benötigt werden, sind besonders Bauwerke, die in Berührung mit sulfat- und carbonathaltigem Untergrund stehen gefährdet. Das sind beispielsweise:

1. Tunnel und Stollen in carbonatisch- und sulfatischem Nebengestein (Hagelia et al., 2003; Šuput et al., 2003; Romer et al., 2003, Freyburg und Berninger, 2003 und Lukas, 1975),
2. Fundamente (Clark, 1999, Clark, 2002, Collard-Jenkins et al., 2003; Crammond, 2002 und Diamond, 2003) und Abwasserkanäle (D. Stark, 2003 und Tulliani et al., 2002),
3. Bauwerke unter Meerwassereinfluss (Sibbick et al., 2003).

Der thaumasitbildende Sulfatangriff betrifft vereinzelt auch Wohnhäuser (Sahu et al., 2002 und Corinaldesi et al., 2003; Kollmann, 1978 und Bickley, 1999) und historische Gebäude (Van Hees et al., 2003 und Colleparidi, 1999). Aber auch die englische Thamasitexpertengruppe untersuchte viele verschiedene Fälle. In den nächsten Kapiteln werden die Ergebnisse erläutert.

3.1.1.1 Brückenfundamente

Bei Sanierungsarbeiten an mehreren ca. 30 Jahre alten Brückenfundamenten in Gloucestershire und Wiltshire, Großbritannien, wurden gravierende Schäden mit Thamasitbildung entdeckt. Einen eindrucksvollen Einblick in die Schadenslage vermittelt das Gebiet: „Area 2“ (Gloucestershire, GB). Dort wurden 24 Brückenfundamente im Zeitraum zwischen 1998 und 2002 untersucht (White et al., 2002). Davon sind 16 durch den thaumasitbildenden Sulfatangriff geschädigt. An weiteren zwei Brückenfundamenten wurde Thamasit nachgewiesen. Demzufolge sind nur 6 von 24 Fundamenten nicht von TSA oder TF (Thamasite Formation) betroffen. Der stärkste Fall von TSA weist eine Korrosionstiefe von 60 mm auf (White et al., 2002). In Abbildung 1 ist ein solcher, stark angegriffener Brückenpfeiler zu sehen.

Alle Brückenfundamente wurden auf der Basis von Baugrunduntersuchungen nach den damals gültigen Richtlinien mit einem durchschnittlichen Zementgehalt von 370 kg/m^3 und einem w/z-Wert von 0,5 hergestellt (Clark, 1999). Der verwendete Portlandzement enthielt 11 M.-% C_3A . Darüber hinaus wurde im Beton neben Quarzsand jedoch auch carbonatischer Zuschlag (dolomitisches Grobkorn und oolithischer Kalkstein, Korngröße 6-2,4 mm) verwendet (Clark, 1999).

Weiterhin besteht der Baugrund aus Tonschichten mit bis zu 5 % Pyrit. Während der Arbeiten wurde der Ton ausgehoben und aufgelockert, sodass der Pyrit mit Sauerstoff in Berührung kam und oxidieren konnte. Mit diesem Material wurden die Baugruben später auch wieder verfüllt. Daher lag nach Beendigung der Baumaßnahmen die Sulfationenkonzentration im Boden und im Grundwasser höher, als zum Zeitpunkt der Baugrunduntersuchung. Der Beton war demnach nicht für solch einen starken Sulfatangriff ausgelegt (Clark, 1999). Bei nachfolgenden Untersuchungen an Brückenfundamenten in Gloucestershire und Wiltshire, GB wurden 50 weitere Fälle von TSA nachgewiesen (Clark, 2002). Für eine langfristige Sanierung wurde ein Programm entwickelt, das vorsieht, innerhalb von 20 Jahren alle besonders gefährdeten Brückenfundamente in dieser Gegend in Großbritannien zu untersuchen und gegebenenfalls zu sanieren (White et al., 2002).



Abbildung 1: Brückenpfeiler (BRE)

3.1.1.2 Tunnelauskleidung

Weitere Fälle von TSA wurden an Tunnelauskleidungen entdeckt. Allen diesen Fällen gemeinsam ist eine große Sickerwassermenge. Schäden durch TSA wurden z. B. an mehreren Stellen der 90 bis 100 Jahre alten Auskleidung der Londoner U-Bahn entdeckt. Im ersten Fall wurde der Mörtel hinter der eigentlichen gusseisernen Tunnelauskleidung durch sulfathaltiges Sickerwasser stark beschädigt. Die sekundären Sulfatminerale, die nachgewiesen wurden, waren Thumasit und Gips. Im zweiten Fall wurde der Mörtel eines Mauerwerks teilweise in Thumasit umgewandelt. Die Quellen für Sulfat- und Carbonationen werden im umgebenden Gestein bzw. im Grundwasser vermutet (Bracegirdle et al., 1996 in: Clark, 1999). In diesen beiden Fällen wurde der Schaden durch Thumasit in Tunnelauskleidungen

sehr spät bemerkt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Auswirkung auf die Stabilität der Tunnel gering ist.

3.1.1.3 Wohnhäuser

Schäden durch TSA an Wohnhäusern treten nicht sehr häufig auf. Meist sind Bodenplatten, Mauerwerk und Außenputz betroffen; seltener das Fundament. Carbonat- und Sulfationen werden aus Zuschlägen gelöst oder sind bereits im Grundwasser vorhanden (Clark, 1999).

Fundamente von kleineren Wohnhäusern besitzen den Vorteil, dass sie sich im oberflächennahen Bereich des Bodens befinden. So ist es wahrscheinlich, dass die Sulfate aus diesen Bereichen bereits ausgewaschen sind. Des Weiteren sind Fundamente kleinerer Häuser selten starken Kräften ausgesetzt, so dass eine Zerstörung des Zementsteins im Fundament in den meisten Fällen die Stabilität des Hauses nicht wesentlich beeinträchtigt. Gefahr besteht nur, wenn gleichzeitig eine Bewegung im Boden beispielsweise von Ton-schichten stattfindet (Clark, 1999).

3.1.1.4 Tragschichten von Straßen

Thaumasit als Zerstörungsprodukt wurde ebenfalls in unteren Tragschichten von Straßen in den USA (Erlin und Stark, 1965 in: Clark, 1999) und Kanada (Rogers et al., 1997 in: Clark, 1999) nachgewiesen. Das Alter der Straßen betrug 11 bzw. 33 Jahre. Als Sulfat- und Carbonatquellen fungierten der Boden bzw. das Grundwasser.

3.1.2 Prüfung auf Beständigkeit gegen einen thaumasitbildenden Sulfat-angriff

Für die Prüfung auf die Beständigkeit von Zement gegen einen thaumasitbildenden Sulfat-angriff existieren bisher keine eigenständigen standardisierten Verfahren. Daher werden diese Prüfungen in Anlehnung an Prüfverfahren zum Sulfatwiderstand bei Temperaturen von ≤ 10 °C durchgeführt.

Für die Prüfung von Zement auf die Beständigkeit gegen einen Sulfatangriff existieren verschiedene Prüfverfahren, wie beispielsweise das *Wittekindt-* oder das *Koch-Steinegger-Verfahren* und das vom Sachverständigenausschuss des DIBt nach *Wittekindt* abgewandelte *SVA-Verfahren*. Bei diesen Prüfmethode werden Flachmörtelprismen (*Wittekindtverfahren*) oder Kleinprismen (*Koch-Steinegger-Verfahren*) unterschiedlicher Abmaße hergestellt und in

einer Sulfatlösung gelagert. Die Sulfatkonzentration variiert dabei je nach Verfahren (*Koch-Steinegger*: 29 800 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ und *Wittekindt*: 14 400 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$). Nach Ablauf einer bestimmten Lagerungsdauer, die wiederum für jedes Verfahren verschieden ist, werden Flachmörtelprismen auf Längenänderung untersucht und Kleinprismen auf Biegezugfestigkeit geprüft. Aufgrund der großen Streuung der Messergebnisse der oben angeführten Verfahren, ist jedoch bisher noch kein Verfahren für eine Normung in Betracht gezogen worden (Locher, 2000).

Für Zulassungsverfahren wurde das Wittekindt-Flachprismenverfahren vom Deutschen Institut für Bautechnik DIBt modifiziert. Es wird unter dem Namen Sachverständigenausschuß (SVA) - Verfahren für Prüfungen herangezogen. Beim SVA-Verfahren werden Flachmörtelprismen mit den Abmaßen 1 x 4 x 16 cm und einem w/z -Wert von 0,5 hergestellt. Die Unterschiede zwischen den Prismen des Wittekindt - und des SVA - Verfahrens sind in Heinz und Urbonas (2000) gegenübergestellt. Beim SVA-Verfahren werden die Prismen 14 Tage in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorgelagert und anschließend dem Angriff einer 0,15 molaren Na_2SO_4 - Lösung ausgesetzt. In Abständen von vier Wochen wird die Längenänderung der Prismen über eine Gesamtlagerungsdauer von 91 Tagen geprüft. Der Grenzwert für die Dehnung, die für ein positives Ergebnis der Prüfung nicht überschritten werden darf, beträgt 0,5 mm/m.

Heinz und Urbonas (2000) untersuchten Mörtelprismen mit Zementen (CEM I 42, R) und Steinkohlenflugasche, um einen Beitrag zur Verbesserung der Prüfverfahren zu leisten. Sie führten speziell Versuche mit Zugabe unterschiedlicher Anteile Steinkohleflugasche durch und variierten die Lagerungsparameter. Aufgrund der Ergebnisse kommen sie zu dem Schluß, dass der Zeitrahmen von 91 Tagen Sulfatlagerung zu eng gefaßt ist und dass eine Lagerung oberhalb von 5 °C stattfinden sollte, da es sonst zu einer unverhältnismäßigen Verschärfung der Prüfungsbedingungen kommt. Außerdem erhielten sie eine Thaumasilbildung ohne eine expansiv wirkende Ettringitbildung bei relativ niedrigen Sulfatkonzentrationen (3000 mg/l) und niedrigen Temperaturen. Die Ergebnisse zeigen, dass auch in Zukunft an einem einheitlichen Verfahren zur Prüfung auf Beständigkeit gegen einen Sulfatangriff und v. a. auch speziell gegen einen kombinierten Sulfat- und Karbonatangriff weiter gearbeitet werden muss.

3.1.3 Maßnahmen zum Schutz gegen den kombinierten Sulfat- und Carbonatangriff

In der Beton-Baupraxis existieren keine speziellen Normen für das Verhalten bei einem möglichen kombinierten Sulfat- und Carbonatangriff. Bei Verdacht auf erhöhte Sulfat- und Carbonatgehalte im Boden und im Grundwasser, gelten daher die im Folgenden erläuterten Maßnahmen gegen einen Sulfatangriff.

Um in der Baupraxis einen drohenden Sulfatangriff zu erkennen, müssen im Vorfeld Bau- grunduntersuchungen durchgeführt werden. Weisen Boden und Grundwasser hohe Sulfat- gehalte auf, erfolgt die Einordnung in die Expositionsklassen XA1-XA3 nach DIN 1045-2 (2001) und EN 206-1 (2001). Die Grenzwerte für Sulfat liegen in der niedrigsten Expositi- onsklasse XA1 im Grundwasser bei < 600 mg/l und im Boden bei < 3000 mg/kg. In die dritte Expositionsklasse XA3 fallen Sulfatwerte im Grundwasser von über 3000 mg/l und im Boden von über 12 000 mg/kg.

Aufbauend auf die in EN 206-1 (2001) aufgeführte Einordnung der Böden und des Grund- wassers in Expositionsklassen, werden Betonrezepturen zusammengestellt. Weiterhin ist die Verwendung von HS-Zement mit hohem Sulfatwiderstand nach DIN 1164-10 (2004) für die Expositionsklassen XA2 und XA3 unabdingbar.

3.2 Das Mineral Thaumazit

3.2.1 Struktur des Thaumazits

Das Mineral Thaumazit ist hexagonal (RG: $P6_3$, $a = 11,04 \text{ \AA}$, $c = 10,39 \text{ \AA}$) mit der chemischen Formel $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Edge und Taylor, 1971). Die komplexe Struktur des Thaumazits basiert auf Säulen mit der Zusammensetzung $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]^{4+}$, die parallel der kristallographischen c -Achse verlaufen. Auf der c -Achse der Säulen befinden sich Si^{4+} -Ionen, die von 6 (OH)-Gruppen umgeben sind (Abbildung 2a). Die Säulen sind durch Wasserstoffbindungen mit SO_4^{2-} - und CO_3^{2-} Gruppen, die entlang der c -Achse alternieren, verbunden.

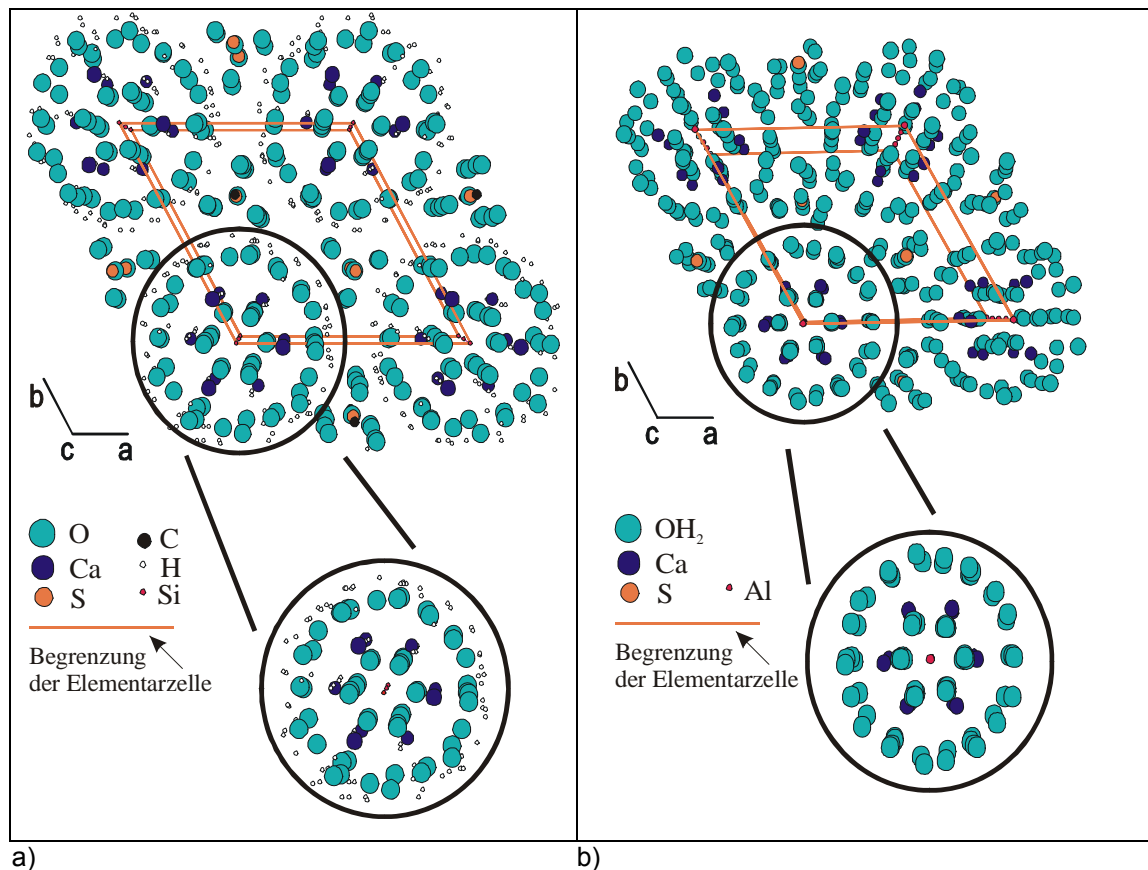


Abbildung 2: Struktur der Minerale a) Thaumazit (Edge und Taylor, 1971) und b) Ettringit (Moore und Taylor, 1970).

Thaumazit besitzt eine der wenigen Strukturen, in denen Silicium in oktaedrischer Koordination nachgewiesen wurde. Da aus energetischen Gründen die tetraedrische Koordination für Silicium eher angestrebt wird, glaubte man lange Zeit, die oktaedrische Koordination könne nur unter hohem Druck zustande kommen. Si^{4+} in oktaedrischer Koordination wurde jedoch auch in einigen Polymorphen von SiP_2O_7 (Bissert und Liebau, 1969 sowie Liebau und Hes-

se, 1969 in: Edge und Taylor, 1971) nachgewiesen, die unter atmosphärischem Druck entstehen. Die oktaedrische Koordination von Si^{4+} durch O^{2-} ist offenbar möglich, wenn die anderen Atome, die zum Sauerstoff koordiniert sind eine hohe Elektronegativität aufweisen, wie beispielsweise C, H und P. Die relativ hohe Elektronegativität zieht Elektronen aus der Si-O-Bindung und dehnt sie auf diese Weise. Dabei wird die gegenseitige Abstoßung vermindert und ein Anstieg in der Si-Koordinationszahl zugelassen. Unter diesen Bedingungen verhalten sich O-Atome ähnlich wie F-Atome und $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ -Gruppen sind damit ähnlich SiF_6^{2-} -Gruppen, die unter Atmosphärendruck gebildet werden.

3.2.2 Mischkristallreihe Thumasit - Ettringit

Thumasit ist im Wesentlichen isostrukturell mit Ettringit $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (hexagonal, RG: P31c, $a = 11,26 \text{ \AA}$, $c = 21,48 \text{ \AA}$ - Moore und Taylor, 1970). Die Struktur des Ettringits basiert auf Säulen von $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ Oktaedern und zwischengelagerten SO_4^{2-} Gruppen sowie H_2O (Abbildungen 2b und 3).

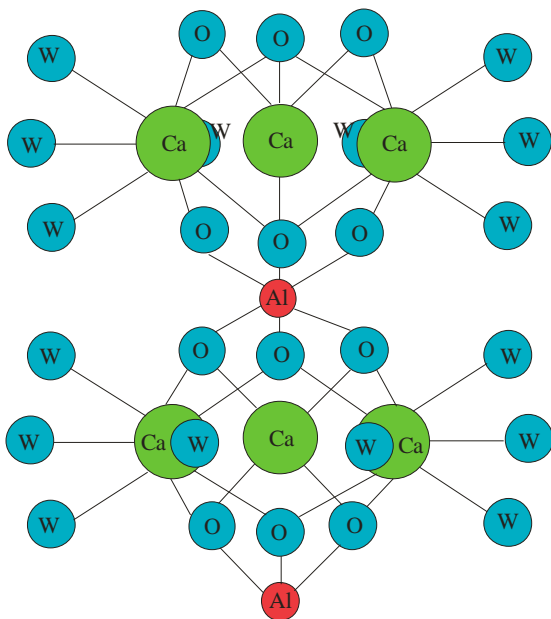


Abbildung 3: Ausschnitt aus der Struktur des Ettringits parallel der c -Achse (Taylor, 1990), O = Sauerstoffatome von OH^- -Gruppen, Ca = Calcium, Al = Aluminium, W = Sauerstoffatome von Wassermolekülen.

Zwischen Ettringit und Thumasit existiert eine Mischkristallreihe, deren Mischungen den Namen Woodfordit tragen. Dieser Name wurde von der *Commission on New Minerals and Mineral Names* (CNMMN) der *International Mineralogical Association* (IMA) als Bezeichnung für die gesamte Gruppe der Mischkristalle zwischen den beiden Endgliedern Ettringit und Thumasit zugelassen.

Barnett et al. (2000, 2001 und 2003) synthetisierten bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Anzahl verschiedener Proben mit Mischkristallen zwischen den Endgliedern Ettringit und Thumasit. Mischungen konnten sowohl mit der Thumasit- als auch mit der Ettringitstruktur nachgewiesen werden. Jede Probe

enthielt je eine thumasit- und eine ettringitähnliche Mischphase. Ausnahmen bilden Mischungen mit 80 und 90 Mol-% Si, die nur eine, dem Thumasit ähnliche Phase aufwiesen und Mischungen mit 70 Mol-% Si, die zwei thumasitähnliche Mineralphasen enthielten. Ei-

ne kontinuierliche Mischungsreihe zu synthetisieren war nicht möglich (Barnett et al., 2000, 2001 und 2003). Aufgrund dieser Resultate gehen die Autoren von einer Diskontinuität, die durch eine Mischungslücke zwischen $a = 11,11$ und $11,17 \text{ \AA}$ gekennzeichnet ist, aus. Die Mischungslücke wird mit den Unterschieden in der Thaumasil- und Ettringitstruktur und den Substitutionsmöglichkeiten der Anionengruppen begründet (Barnett et al., 2000).

In Abbildung 4 sind Werte für die Gitterparameter a und c von Ettringit-Thaumasil Mischkristallen aus 5 Jahre alten Mörtelprismen von Torres et al. (2004) gegeneinander aufgetragen (Kreise). Die von Barnett et al. (2000, 2001 und 2003) postulierte Mischungslücke ist ebenfalls gekennzeichnet. Die Gitterparameter der meisten Proben liegen innerhalb der Mischkristallreihe (Torres et al., 2004). Zwei der Woodfordite weisen jedoch Gitterparameter auf, die innerhalb der postulierten Mischungslücke liegen. Da diese Mörtelproben nur 5 bzw. 0 M.-% Kalksteinfüller enthielten, wurde angenommen, dass im Mischkristall ein Sulfatüberschuss vorherrscht, der die Gitterparameter verändert.

Eine Probe mit ähnlichen Gitterparametern, wie die innerhalb der Mischungslücke von Torres et al. (2004), wurde von Barnett et al. (2001) aus einer U-Bahnstation in London beschrieben (Abbildung 4 – rotes Kreuz). Sie wies hohe Sulfatgehalte und kein Aluminium auf. Auch diese Ausnahmen in den Gitterparametern führen die Autoren auf eine sulfatreiche Zusammensetzung des thaumasilähnlichen Mischkristalls zurück. Weitere Ausnahmen in Bezug auf die Mischungslücke wurden von Barnett et al. (2002) nachgewiesen. Bei einigen handelt es sich um carbonathaltige Ettringite. Andere waren nicht zuzuordnen und sind vermutlich auf den Einbau von Eisen und die Substitution weiterer Elemente zurückzuführen.

Auch Kollmann et al. (1976) und Kollmann (1978) wiesen Mischkristalle innerhalb der Mischungslücke nach. Sie synthetisierten Woodfordit bei 2 °C in Suspensionen aus gemahltem Portlandzementklinker, Calciumhydroxid, -carbonat und -sulfat. Aus der Berechnung der Gitterparameter geht hervor, dass es sich um eine kontinuierliche Mischkristallreihe ohne eine Mischungslücke handelt. In Abbildung 4 sind die Werte von Kollmann et al. (1976) als Dreiecke dargestellt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die zahlreichen Ausnahmen deutlich zeigen, dass eine Mischungslücke in dieser Größe nicht existiert.

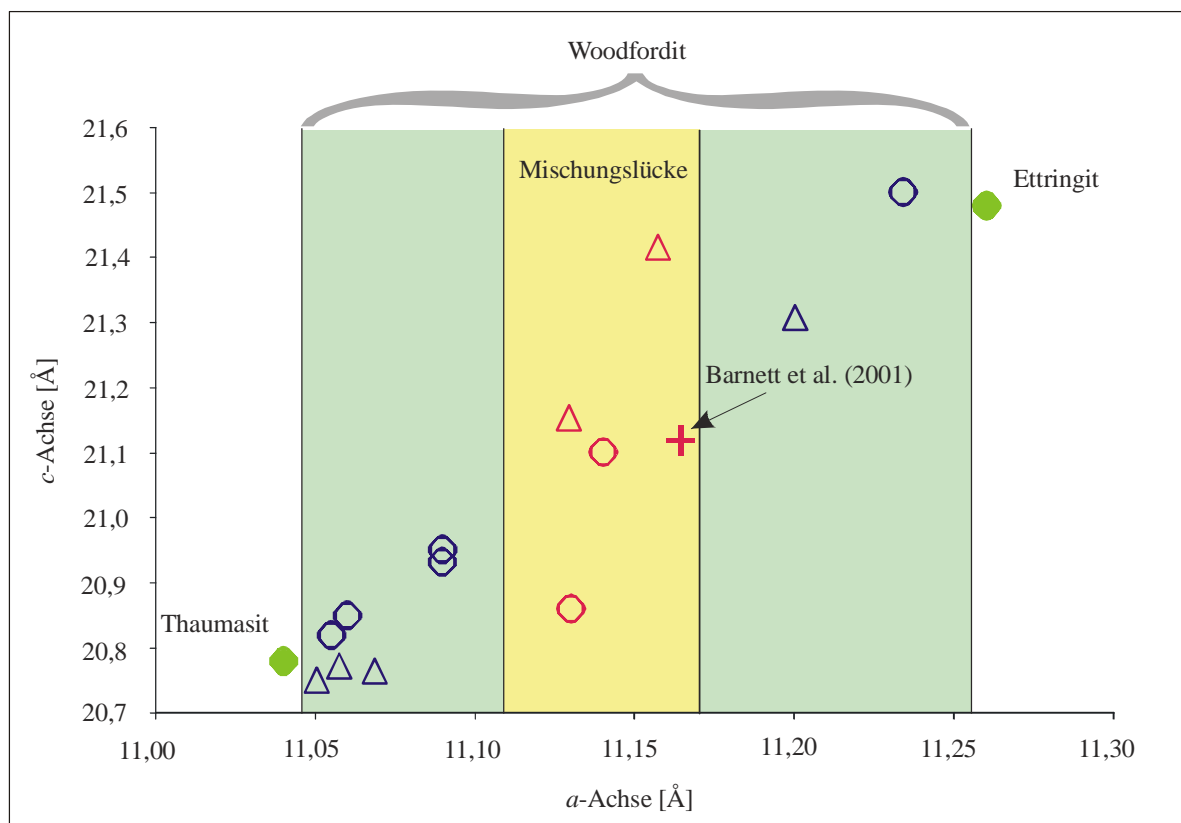


Abbildung 4: Darstellung der Gitterparameter c über a mit Werten von Torres et al. (2004) — Kreise, Kollmann et al. (1976) — Dreiecke und einem Wert von Barnett et al. (2001) — rotes Kreuz.

3.2.3 Charakterisierung der Mischkristallreihe Thaumasit - Ettringit

3.2.3.1 Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Eine wichtige Methode zur Charakterisierung sehr kleiner Kristalle ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Barnett et al. (2002) stellten für die Analyse unter dem TEM spezielle Präparate aus den Syntheseprodukten ihrer Proben her. Dazu brachten sie eine stark verdünnte Suspension mit Probematerial auf ein Kupfernetz mit einem Kohlenstofffilm auf. An solchen Präparaten ist eine chemische und mineralogische Untersuchung einzelner μm -großer Kristalle im Durchstrahlmodus möglich.

Barnett et al. (2002) beschrieben anhand des Habitus zwei Typen von Kristallen, die sie zunächst den beiden Endgliedern der Mischkristallreihe zuordneten: kurze, gedrungene Kristalle - Ettringit und lange, nadelige Kristalle - Thaumazit. Sie räumten allerdings ein, dass zusätzlich durchgeführte EDX-Analysen keine klare Unterscheidung erlaubten. Während in einigen Fällen tatsächlich eine deutliche Zuordnung möglich war, zeigten andere Kristalle mit unterschiedlichem Habitus die gleiche chemische Zusammensetzung (Barnett et al., 2002). Auch weiterführende Untersuchungen zur Struktur der Kristalle unter dem TEM an demselben Material bestätigten die Aussage, dass sowohl die langen, nadeligen als auch die kurzen, gedrungenen Kristalle die Thaumazit- oder Ettringitstruktur aufweisen (Lachowski et al., 2002; Lachowski et al., 2003). Es ist daher nicht möglich, wie zunächst angenommen, Thaumazit und Ettringit anhand des Habitus zu unterscheiden.

3.2.3.2 Charakterisierung mittels Röntgenbeugungsanalyse und Rietveldmethode

Die einfachste und schnellste Methode Thaumazit und Ettringit zweifelsfrei voneinander zu unterscheiden, ist die Röntgenphasenanalyse. Aus den Peaklagen lassen sich die Gitterparameter a und c von Thaumazit und Ettringit berechnen, so dass auch die Woodfordite in die Mischkristallreihe eingeordnet werden können, wie in Kapitel 3.2.2 - Abbildung 4 gezeigt.

Um weitere Informationen, beispielsweise zum Anteil der Phasen an der Mischung und zur Güte der Kristallinität einzelner Phasen aus den Messdaten der Röntgenbeugungsanalysen zu erhalten, werden Diffraktogramme mit der Rietveldmethode ausgewertet. Diese Methode wurde ursprünglich für die Strukturverfeinerung kristalliner Phasen entwickelt (Rietveld, 1969), ist aber für die Quantifizierung von Phasengemischen erweitert worden (Hill et al. (1993), Mumme et al. (1996), Weidler et al. (1998) und Raudsepp et al. (1999)).

Bei der Rietveld-Methode handelt es sich um ein mathematisches Optimierungsverfahren, bei dem ein mittels eines Startmodells aus Kristallstrukturparametern, Profilform- und Untergrundfunktionen simuliertes Diffraktogramm an ein gemessenes Diffraktogramm angepasst wird. Dabei wird der gesamte gemessene Winkelbereich berücksichtigt. Aus den Informationen über Peaklagen, Peakbreiten und Intensitäten der Peaks werden Phasenanteile berechnet.

Die Rietveld-Methode ist gegenüber Linienüberlagerungen und Präparationsfehlern (Korngrößen- sowie Textureffekte) relativ unempfindlich, da das gesamte Diffraktogramm zur Anpassung genutzt wird und Korrekturmodelle zum Einsatz kommen.

Die Rietveldmethode wurde beispielsweise von Freyburg und Berninger (2003) eingesetzt, um den Thaumasitanteil in stark zerstörten Betonen eines Tunnels und eines Salzwasserbeckens von einem Schwimmbad zu bestimmen. Sie erhielten Werte zwischen 20 und 75 M.-%. Allerdings schlossen die Autoren den röntgenamorphen Anteil, zu dem vor allem C-S-H Phasen gehören, nicht in ihre Berechnungen ein. Daher ist der reale Thaumasitanteil niedriger.

Mit der Rietveldmethode kann der amorphe Anteil in einer Probe durch die Zugabe einer definierten Menge eines internen Standards z. B. ZnO, der als Bezug dient, bestimmt werden. Eine einfachere, wenn auch aufwendigere und ungenauere Möglichkeit zur Bestimmung des amorphen Anteils nutzten Aguilera et al. (2003). Sie setzten ebenfalls die Rietveldmethode zur Quantifizierung der Phasenbestandteile einer Mörtelprobe ein und bestimmten zusätzlich den säureunlöslichen Anteil der Probe. Es wurde angenommen, dass dieser zu 100 % aus Quarz besteht. Mit Hilfe dieses „realen“ Quarzgehalts wurde der Phasenbestand korrigiert.

3.2.4 Bildungstheorien für Thaumasit im Zementstein

Bensted (2003) und Crammond (2003) haben verschiedene Bildungstheorien für den Thaumasit erarbeitet. Nach Bensted (2003) gibt es folgende mögliche Bildungswege für Thaumasit:

- (B1) Woodfordit-Route: Ettringit und C-S-H Phasen werden gelöst → die intermediäre Phase Woodfordit bildet sich → Woodfordit wird gelöst → Thaumasit wird gebildet.
- (B2) Thaumasit bildet sich direkt aus der Lösung. Ettringit löst sich nicht und Woodfordit muss ebenfalls nicht als intermediäre Phase gebildet werden.

Crammond (2003) stellt drei verschiedene Möglichkeiten vor und diskutiert diese wie folgt:

- (C1) Thaumasit wird mit Hilfe von Ettringit durch einen topochemischen Austausch von $[\text{Si}^{4+}]$ gegen $[\text{Al}^{3+}]$ und $[\text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}]$ gegen $[\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}]$ gebildet. Das auf diese Weise freigesetzte Aluminium verbindet sich mit Sulfat und Calcium zu sekundärem Ettringit.

- (C2) Die Bildung von Thaumasit findet direkt aus der Porenlösung statt. In diesem Fall entsteht zunächst Ettringit. Thaumasit wird nach dem Verbrauch des Aluminats gebildet. In dieser Umgebung ist die Löslichkeit von Thaumasit niedriger als die Löslichkeit der C-S-H Phasen. Die C-S-H Phasen werden zugunsten einer Thaumasitbildung gelöst.
- (C3) Thaumasit nutzt Ettringitkristalle als Template für die Nukleation.

Im Hinblick auf die Komplexität des Systems „Zementstein“ ist es nicht verwunderlich, dass in der Praxis Hinweise auf alle diese Theorien vorliegen, die im Folgenden näher erläutert werden.

3.2.4.1 Thaumasitbildung — direkt aus der Porenlösung

Malolepszy und Mróz (2003) erhielten in aluminatfreien Mörtelmischungen nach 360 Tagen Thaumasit und bestätigten damit die Theorie der Thaumasitbildung direkt aus der Lösung (B2, C2) ohne Umwege über eine Ettringit- und Woodforditbildung (Woodfordit-Route – B1).

3.2.4.2 Thaumasitbildung — über die Woodfordit-Route

Freyburg und Berninger (2003) schlussfolgerten aufgrund der Vergesellschaftung von Thaumasit und Gips in Poren, dass Thaumasit über die Woodfordit-Route (B1) gebildet wird und beim Zerfall von Ettringit aus dem überschüssigen Sulfat Gips entsteht. Mehr (1986) untersuchte Mischungen aus Portlandzement, amorphem Silicat sowie Calciumcarbonat und -sulfat. Er beobachtete eine Umwandlung von Ettringit ab dem 20. Tag in Thaumasit. Damit schließt er sich ebenfalls der Theorie der Bildung des Thaumasits über die Woodfordit-Route (B1) an. Umfangreiche Untersuchungen zum Thema der Thaumasitbildung wurden von Kollmann et al. (1976) und Kollmann (1978) durchgeführt. Sie lagerten Gemische aus Calciumhydroxid, -carbonat, -sulfat und Portlandzementklinker in Suspension bei 2 °C und erhielten zunächst Ettringit. Dieser wandelte sich innerhalb von 60 Tagen über Woodfordit zu Thaumasit um. Dieser Reaktionsablauf entspricht ebenfalls der Bildung von Thaumasit über die Woodfordit-Route (B1).

3.2.4.3 Thaumasitbildung — unter dem Einfluss von Aluminat

Da Ettringit bei der Thaumasitbildung in fast jeder Theorie eine große Rolle spielt, wurden Versuche sowohl mit synthetischem Ettringit als auch mit Al_2O_3 in verschiedenen Verbindungen durchgeführt. Nobst und Stark (2003 a, b) untersuchten den Einfluss von C_3A , C-A-H Phasen, Kaolinit und Ettringit auf die Thaumasitbildung in Pasten aus hydratisiertem C_3S . Sie stellten fest, dass bei Zugabe von Kaolinit und Ettringit keine verstärkte Thaumasitbildung stattfindet. Beim Hinzufügen von C_3A und C-A-H Phasen nehmen die Gehalte v. a. von Thaumasit, aber auch von Ettringit stark zu. Das bedeutet, dass Ettringit unter den gegebenen Bedingungen stabil ist und sich nicht zugunsten von Woodfordit und Thaumasit auflöst. Demzufolge findet in diesem Fall keine Thaumasitbildung über die Woodfordit-Route (B1) statt. Außerdem lässt sich eine direkte Proportionalität zwischen dem C_3A -Gehalt und dem Thaumasitanteil feststellen. Leider geben Nobst und Stark (2003 a, b) keine Gitterparameter der Mineralphasen an. Sie schlussfolgern jedoch, dass unter den gegebenen Bedingungen eine ettringitähnliche Mischkristallphase unter Einbau von Silicium entsteht, die als Vorläufer für Thaumasit wirkt. Ob dieser Vorläufer sich jedoch, wie von Crammond (2003) in der Theorie (C1) beschrieben verhält und ein topochemischer Austausch einzelner Komponenten stattfindet oder ob er als Template wirkt (C3), wird nicht weiter ausgeführt.

Dass der Aluminatgehalt für die Entstehung von Thaumasit wichtig ist, zeigen auch weiterführende Experimente von Nobst und Stark (2003 a, b) an Portlandzementen, Flugaschezementen und Portlandkalksteinzementen jeweils mit variablen Al_2O_3 -Gehalten. Es ergibt sich ebenfalls eine positive lineare Korrelation des Al_2O_3 -Anteils mit dem Thaumasitgehalt.

Ein weiteres Beispiel für die Bedeutung des Al_2O_3 -Gehalts zeigen Aguilera et al. (2003). Sie verglichen Ergebnisse von Untersuchungen an Zementen mit 3 und 6 M.-% Al_2O_3 und fanden ein größeres Ausmaß der Zerstörung bei höherem Al_2O_3 -Gehalt. Sie schlußfolgerten, dass die Zerstörung auf verstärkte Thaumasitbildung zurückzuführen ist.

3.2.5 Bildung von Thaumasit in der Natur

In der Natur kommt Thaumasit selten und in derben Aggregaten, feinen Nadeln oder in bis zu mehreren Millimeter großen durchscheinenden Kristallen vor (Abbildungen 5 a bis d). Durch die sich überlagernden Ereignisse im Verlauf der Erdgeschichte und die Komplexität der Gesteine in der Erdkruste müssen die Bildungsbedingungen einzelner Minerale oft mühsam rekonstruiert werden und sind schwer einzugrenzen.



Abbildung 5a: Thaumasil, Schellkopf, Eifel, D.



Abbildung 5c:

Thaumasilkristall
1,1 x 0,9 x 0,6 mm

N'Chwaning II Mine
S-Afrika



Abbildung 5b: Thaumasil, Poudrette Mine,
Mt. Saint-Hilaire, Canada



Abbildung 5d:

Thaumasilkristall, ge-
schliffen
7 x 5 mm

N'Chwaning II Mine
S-Afrika

Quelle für Abbildungen 5a-d:
www.mindat.org/gallery.php?min=3933

Thaumasil wurde als Alterationsprodukt in mafischen Gesteinen nachgewiesen, wo er unter atmosphärischen Drücken und niedrigen Temperaturen vermutlich $< 100\text{ °C}$ entstanden ist (Jacobsen et al., 2003). Thaumasil entsteht aber auch bei höheren Drücken und Temperaturen. Letzteres wird beispielsweise von Blanc et al. (1995) beschrieben. Sie fanden Thaumasil als Sekundärmineral in alterierten vulkanischen Sedimenten im Tonga *fore-arc basin* im Südwestpazifischen Ozean. Thaumasil wurde in diesem Bereich in Bohrungen in einer Tiefe von 350 bis 500 m unter dem Meeresboden mit bis zu 40 M.-% neben Zeolithen und Tonmineralen nachgewiesen. In diesem Milieu herrschten zur Zeit der Bildung des Thaumasis vermutlich Drücke von bis zu 2 kbar und Temperaturen bis zu etwa 200 °C .

Weitere Fundorte sind in Phonolithen, Eifel (Abbildung 5a), in Nephelinsyeniten, Quebec, Kanada, (Abbildung 5b) und in einer Mangan Mine in Südafrika (Abbildungen 5c und d). Da die Bildungsbedingungen des Thaumasis unter atmosphärischem Druck in der Natur noch nicht ausführlicher untersucht worden sind, können auch keine Rückschlüsse auf die Bildung von Thaumasil im Zementstein gezogen werden.

3.2.6 Untersuchungen zur Thaumasitbildung

Versuche zur Thaumasitbildung wurden bisher im Wesentlichen unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt.

1. Die Thaumasitbildung wurde in Gemischen mit ausgewählten synthetischen Klinkerphasen und verschiedenen Sulfaten nachvollzogen. Damit konnte der Prozess der Thaumasitbildung im weniger komplexen System als dem des Zementleims untersucht werden.
2. Die Thaumasitbildung wurde mit ausgewählten industriellen Zementen, Zusatzstoffen und Gesteinskörnungen nachvollzogen. Die Lagerung der Probekörper erfolgte unter definierten Bedingungen im Labor oder unter natürlichen Bedingungen in sulfatreichen Böden. Mit dieser Herangehensweise sollte die Thaumasitbildung unter baupraktischen Bedingungen untersucht werden.

Erkenntnisse aus diesen Versuchsansätzen werden in den folgenden Kapiteln weiter ausgeführt.

3.2.6.1 Thaumasitbildung mit synthetischen Klinkerphasen

Untersuchungen mit synthetischen Klinkerphasen und der Zugabe von Zusatzstoffen erlauben es, die Thaumasitbildung in einem System zu untersuchen, das realitätsnah und dennoch überschaubar ist. Die Reaktionsprodukte von Zementklinkerphasen können gezielt untersucht werden. Im Folgenden werden einige Beispiele ausgeführt.

Purnell et al. (2003) untersuchten nach ca. 3 Monaten die Reaktionsprodukte von Mischungen mit synthetischen Calciumsilicatphasen (unterschiedliche Kristallsysteme und unterschiedliche Al_2O_3 – Gehalten von 0, 1 und 2 M.-% Al_2O_3) unter Zugabe von Carbonat und der Lagerung in MgSO_4 -Lösung. Das erste Calciumsilicatphasengemisch bestand aus monoklinem C_3S und C_2S , das zweite Gemisch setzte sich aus triklinem C_3S mit Spuren von monoklinem C_3S zusammen. Überraschenderweise bildete sich unabhängig vom Aluminiumanteil in monoklinen $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ -Mischungen Thaumasit, während sich in keiner der Mischungen mit triklinem C_3S Thaumasit bildete. Leider werden keine Aussagen zur Menge des Thaumasits in Bezug auf den Al_2O_3 -Anteil getroffen. Aus welchem Grund sich in Gemischen mit triklinem C_3S kein Thaumasit bildete wird ebenfalls nicht erklärt.

Um Zusammenhänge der Thaumasitbildung mit Ettringit zu finden wurden Versuche mit Al_2O_3 -haltigen Phasen durchgeführt. So stellten Nobst und Stark (2003 a, b) Pasten aus C_3S mit verschiedenen aluminiumhaltigen Phasen her. Sie fanden eine lineare positive Korrelation zwischen dem Al_2O_3 -Gehalt und dem Thaumasitanteil. Die Ergebnisse wurden bereits in Kapitel 3.2.4.3 diskutiert.

Den Einfluss des C/S-Verhältnisses auf die Thaumasitbildung untersuchten Malolepszy und Mróz (2003). Zunächst synthetisierten sie C-S-H Phasen mit amorphem Silicat und CaO auf zwei verschiedenen Wegen: erstens unter atmosphärischem Druck und Raumtemperatur und zweitens unter hydrothermalen Bedingungen. Um unterschiedliche C/S-Verhältnisse einzustellen, variierten sie die Phasenanteile. Leider wird keine Aussage zur Zusammensetzung und Kristallinität der Reaktionsprodukte (C-S-H Phasen) und zur Vollständigkeit des Stoffumsatzes getroffen. Nach Zusatz von Calciumcarbonat und Natriumsulfat wurden die Proben bis zu 360 Tagen gelagert. Ungeachtet des Herstellungsprozesses der C-S-H Phasen wurde in allen Proben, außer in denen mit dem niedrigsten C/S-Verhältnis von 0,8 Thaumasit nachgewiesen. Die Experimente zeigen, dass Aluminat nicht notwendig für eine Thaumasitbildung ist. Es wurden jedoch keine Vergleichsproben mit Al_2O_3 hergestellt, sodass unklar ist, ob eine Thaumasitbildung durch die Zugabe von Aluminat beschleunigt worden wäre.

3.2.6.2 Thaumasitbildung in Mörtel und Beton

Seit dem Bekanntwerden der Schadensfälle in Großbritannien 1999 wurden zahlreiche Untersuchungen zum thaumasitbildenden Sulfatangriff an Probekörpern mit unterschiedlichen Mörteln durchgeführt. Die Mörtel wurden in Labors hergestellt und gelagert mit dem Ziel, Gesetzmäßigkeiten zur Thaumasitbildung zu finden und Aussagen über die Wirkung von Zusatzstoffen zu treffen, die eine Thaumasitbildung verzögern oder verhindern können.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus den Untersuchungen verschiedener Labors können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Temperatur: Auch in Laborversuchen zeigte sich, dass niedrige Temperaturen ganz erheblich die Thaumasitbildung beschleunigen. Probekörper, die unter Temperaturen von $5\text{ }^\circ\text{C}$ lagerten, weisen meist nach einigen Monaten erste Zerfallserscheinungen bedingt durch TSA auf. Vergleichsproben, die bei $> 20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurden, zeigten hingegen keine Zerfallserscheinungen in vergleichbaren Zeiträumen (Tsvilis et al., 2003 und Kalkali et al., 2003).

Allerdings gelang es Brown et al. (2003) in Langzeitversuchen über 21 und 23 Jahren an Betonproben bei durchschnittlich 23 °C Thaumasit zu identifizieren. Die Proben wurden mit ASTM - Zement vom Typ I (12,3 % C₃A) und mit 45 sowie 72 % Hüttensandanteil hergestellt. Sie enthielten silikatische und carbonatische Zuschläge. Die zerstörte Zone an den Probekörpern war jedoch mit 5 mm sehr schmal. Irassar et al. (2003, 2005) untersuchten das Verhalten von Mörteln aus OPC – Zementen (6 % C₃A) mit 20 M.-% Kalksteinfüller bei 20 °C und wiesen bereits nach 2 Jahren Thaumasit in bis zu 6 mm Tiefe nach. Weiterhin fanden Santhanam et al. (2003) in Portlandzementmörtelproben nach 8 Monaten Spuren von Thaumasit bei Lagerungstemperaturen von > 20 °C. Bereits nach 6 ½ Monaten wiesen Nobst und Stark (2003 a, b) Thaumasit in 20 °C gelagerten Pasten aus verschiedenen Zementen mit unterschiedlichen Zusatzstoffen nach. Mehr (1986) wies in Proben mit Portlandzement, Gips und Calcit, die bei 20 °C lagerten, nach 600 Tagen Thaumasit nach. In Vergleichsproben, die bei Temperaturen von 2 °C gelagert wurden, wurde Thaumasit bereits nach 90 Tagen nachgewiesen.

Das zeigt, dass eine Thaumasitbildung auch bei Temperaturen um 20 °C stattfinden kann und dass demnach ein thaumasitbildender Sulfatangriff auch bei > 10 °C nicht gänzlich auszuschließen ist. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Zementsteins und das Ausmaß der Zerstörung sind jedoch wesentlich geringer, als bei niedrigen Temperaturen.

2. Carbonat: Die effektivste Carbonatquelle für die Thaumasitbildung ist Kalksteinmehl. Bereits bei Zugabe von 5 % Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff findet Thaumasitbildung statt. Jedoch ist die Zerstörung in vergleichbaren Zeiträumen geringer, als in Proben mit höheren Kalksteinmehlanteilen (Torres et al., 2003; Torres et al., 2004; Hartshorn et al., 1999; Hartshorn et al., 2002; Kakali et al., 2003; Hill et al., 2003).

Collett et al. (2004) konnten auch in Mörteln ohne Zugabe von Kalksteinmehl oder kalksteinhaltigen Zuschlägen nach 3 Monaten Thaumasit deutlich nachweisen und begründeten dieses Phänomen mit dem Einfluss von atmosphärischem CO₂ während der Vorbehandlung.

3. Sulfat: Die Probekörper wurden entweder in Natrium-, in Magnesiumsulfatlösungen oder unter Zugabe von Gips gelagert. Die Sulfatkonzentration der Lagerungslösungen variiert von Versuch zu Versuch. Beispielsweise setzten Justnes (2003) Natriumsulfat (2,8 % SO₃) und zusätzlich einen Überschuss an Gips ein, während Higgins (2003) Na₂SO₄- und MgSO₄-Lösungen mit je 1,5 % SO₃ und Kakali et al. (2003) MgSO₄-Lösungen mit

1,2 % SO₃ verwendeten. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich der Ergebnisse schwierig. Die Proben wiesen eine unterschiedliche Intensität der Zerstörung nach unterschiedlichen Lagerungszeiten auf.

Vergleichsproben, die nicht in Sulfatlösungen, sondern in Wasser oder an der Luft lagerten und nur den Sulfatgehalt aus dem Zement beinhalteten zeigen keine Anzeichen einer TSA (Smallwood et al. 2003 und Torres et al., 2003). Blanco-Valera et al. (2003) untersuchten den Einfluss von atmosphärischen SO₂, dem sie ihre Proben bei 95 % rel. F. ein Jahr lang aussetzten. Es konnten jedoch nur Spuren von Thaumasit nachgewiesen werden. Demnach scheint es, dass im Niederschlag gelöstes SO₃ im Gegensatz zum atmosphärischen CO₂ wesentlich schwieriger als Quelle für die Thaumasitbildung genutzt werden kann.

4. Zemente mit erhöhtem Sulfatwiderstand: Untersuchungen mit Zement mit erhöhtem Sulfatwiderstand fallen sehr unterschiedlich aus. Crammond (2003) und Higgins (2003) zeigten, dass auch dieser Zement im gleichen Maße wie Portlandzement anfällig für den thaumasitbildenden Sulfatangriff ist. Während Barker und Hobbs (1999) sowie Nobst und Stark (2003) nachwiesen, dass Zement mit erhöhtem Sulfatwiderstand weniger anfällig gegenüber dem thaumasitbildenden Sulfatangriff, als Portlandzement ist. Irassar et al. (2004) und Mulenga et al. (2003) konnten keinen Thaumasit in Mörteln mit Zement mit erhöhtem Sulfatwiderstand nachweisen. Crammond et al. (2003) untersuchten nach drei Jahren Betonprobekörper, die bei Shipston-on-Stour, Großbritannien, in einer Tiefe von 2,3 - 2,5 m vergraben waren. Sie konnten Thaumasit nur dann in Proben mit Zement mit erhöhtem Sulfatwiderstand nachweisen, wenn carbonatischer und nicht silicatischer Zuschlag verwendet wurde.
5. Zusatzstoffe: Von einigen Autoren wurden Untersuchungen zur Begrenzung eines Sulfatangriffs durch Herstellung einer dichten Zementsteinmatrix unter Zugabe von Zusatzstoffen durchgeführt. Zemente mit Zusatzstoffen wie Flugasche, Hüttensand oder Metakaolin zeigen aufgrund ihrer erhöhten puzzolanischen bzw. latentlydraulischen Reaktivität eine höhere Sulfatbeständigkeit als reiner Portlandzement (Tsilivilis et al., 2003; Brown et al., 2003; Hill et al., 2003; Higgins, 2003; Smallwood et al., 2003 und Crammond et al., 2003). Für natürliche Puzzolane gilt dies nur, wenn sie eine hohe Reaktivität besitzen (Tsilivilis et al., 2003).

Mikro- und Nanosilica wurden u. a. von Nobst und Stark (2003) eingesetzt. Erstaunlicherweise führte die Zugabe von Mikrosilica zu einer Beschleunigung der Thaumasitbil-

dung, während Nanosilica puzzolanisch reagierte und die Thaumasitbildung eingeschränkt wurde. Da dennoch eine Thaumasitbildung nachweisbar ist, gilt für alle Untersuchungen, dass trotz der Verringerung der Permeabilität ein TSA durch den Einsatz von Zumahlstoffen nicht gänzlich auszuschließen ist.

6. Vorbehandlung: Die Bedeutung der Wärmebehandlung für Mörtelproben mit Zementen deren Sulfatgehalte innerhalb der durch die EN 206-1 (2001) gegebenen Grenze liegen, wurde von Heinz und Urbonas (2003) untersucht. Dazu wurden Mörtelproben im Wasserbad für 4 Stunden bei 95 °C behandelt. Anschließend lagerten sie bei 5 °C ohne Zugabe von zusätzlichem Sulfat in Wasser. Nach einem Jahr wurden nur geringe Spuren von Thaumasit mikroanalytisch nachgewiesen. Die Autoren gehen davon aus, dass während der Wärmebehandlung die Sulfationen zunächst in C-S-H Phasen eingebaut werden und sich später wieder lösen, um Ettringit zu bilden. Danach steht für eine Thaumasitbildung nicht genug Sulfat zur Verfügung.

Crammond et al. (2003) verglichen nach 3 Jahren Betonprobekörper gleicher Zusammensetzung, die sowohl ohne Vorbehandlung als auch mit einer 14 tägigen Vorlagerung an der Luft in Böden mit sulfathaltigem Grundwasser eingebracht wurden. Sie stellten fest, dass die Probekörper, die in situ hergestellt und eingebracht wurden größere Schäden aufwiesen, als Probekörper, die vorbehandelt wurden. Das zeigt ebenso wie bei der Verwendung von Zusatzstoffen, dass eine physikalisch dichte Betonoberfläche besser einem Angriff sulfathaltiger Wässer standhält.

3.3 Zusammenfassung der Literatur und Zielsetzung der Arbeit

Aus der vorliegenden Literatur ist ersichtlich, dass die Rahmenbedingungen für eine Thaumasilbildung aus Beobachtungen in der Baupraxis und aus Laboruntersuchungen weitestgehend geklärt sind. So ist bekannt, dass eine Thaumasilbildung im Zementstein bevorzugt unterhalb von 15 °C unter Beteiligung von Sulfat-, Carbonat- und Silicaten stattfinden kann. Aufgrund der Komplexität der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte, ist es jedoch schwierig, sich ein detailliertes Bild von der Thaumasilbildung und vom Ablauf der Zerstörung zu verschaffen. Daher existieren mehrere konkurrierende Theorien zum Bildungsmechanismus von Thaumasil.

Um die Thaumasilbildung besser zu verstehen, sollen in dieser Arbeit Reaktionsprodukte von Mischungen mit synthetischen Klinkerphasen und Zusatzstoffen in Suspension innerhalb eines Jahres in definierten Abständen analysiert werden. Dabei sollen vor allem die verschiedenen Theorien für den Bildungsmechanismus des Thaumasis mit der Röntgenphasenanalytik und unter dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden.

Weiterhin sollen Aussagen zum Einfluss verschiedener niedriger Lagerungstemperaturen von 5 und 10 °C und der Auswirkung verschiedener Sulfatträger (Gips und Na_2SO_4) auf die Bildungsrate des Thaumasis getroffen werden. Ettringit soll speziell als Sulfatträger eingesetzt werden, um die Theorie der Woodfordit-Route (Bensted, 2003) zu überprüfen. Außerdem wird der Einfluss von unterschiedlichen SiO_2 -Gehalten mittels Zugabe von Nanosilica untersucht. Dafür sollen die Reaktionsprodukte von Mischungen mit C/S-Verhältnissen von 3 – 1,7 – 1,0 verglichen werden. Durch Zugabe von KOH wird zusätzlich in einem parallelen Mischungsansatz der Einfluss eines erhöhten Alkaliäquivalents von 0,5 M.-% untersucht.

4 Eigene Arbeiten

4.1 Arbeitsablauf

Für die Experimente wurden zunächst Klinkerphasen und Ettringit synthetisiert. Die Einzelheiten zur Synthese werden in den folgenden Abschnitten erläutert. Weiterhin wurden Flugasche, Nanosilica, Calciumsulfat und Calciumcarbonat für die Experimente verwendet. Die Eigenschaften dieser Stoffe sind ebenfalls in den folgenden Kapiteln aufgeführt.

In einem weiteren Schritt wurden zunächst mit den synthetischen Klinkerphasen und den anderen genannten Stoffen Pasten hergestellt und 28 Tage bei 22 °C vorhydratisiert. Anschließend wurden die Proben aufgemahlen, um in Suspension einem kombinierten Sulfat- / Carbonatangriff ausgesetzt zu werden. Die Details des Versuchsablaufs und der Probenzusammensetzung werden in einem Ablaufschema in Abbildung 6 und in den weiteren Kapiteln erläutert.

4.2 Ausgangsstoffe

4.2.1 Synthese der Klinkerphasen

Die Synthese der Hauptklinkerphasen Alit, C_3S , $C_2(A, F)$ und C_3A erfolgte durch Laborbrände stöchiometrischer Mischungen von p. a. Materialien am Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen. Als Ausgangsmaterialien wurden $CaCO_3$, Kieselsäure $SiO_2 \cdot xH_2O$, Fe_2O_3 , $4 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ (alle p. a.) und $Al(OH)_3$ (rein) verwendet. Der Alit enthielt je 1 M.-% Fe_2O_3 , Al_2O_3 sowie MgO. Die Ausgangsmaterialien wurden entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung der jeweiligen Klinkerphase in einer Porzellankugelmühle homogenisiert, anschließend befeuchtet und zu Presslingen verarbeitet. Die Presslinge wurden getrocknet und 4h bei 1450 °C (Alit), 1400 °C (C_3A) bzw. 1250 °C ($C_2(A, F)$) gebrannt und anschließend auf den Freikalkgehalt untersucht. Bei Freikalkgehalten $>0,5$ M.-% wurden die Mischungen erneut gemahlen, verpresst und gebrannt. Einen Eindruck von der Beschaffenheit der synthetischen Klinkerphasen unter dem Rasterelektronenmikroskop vermitteln die Abbildungen in Anlage 1 A) bis C).

1) Synthetisieren der Klinkerphasen und des Ettringits (Kap. 4.2.1 und 4.2.2)

2) Herstellung von Pasten mit Klinkerphasen, Ettringit und Zusatzstoffen

(Kap. 4.3.1 - Zusammensetzung der Mischungen siehe Tabelle 5)

w/f = 0,5 Ohne Nanosilica C/S ca. 3 A1 bis A6	w/f = 1,0 mit Nanosilica C/S = 1,7 B1 bis B3	w/f = 3,0 mit Nanosilica C/S = 1,0 C1 bis C3
---	--	--

Herstellung aller Pasten mit:

$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0,5$ und $1,0$ M.-% (KOH im Anmachwasser)

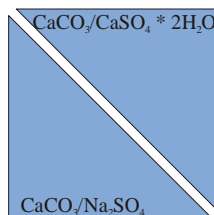
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ M.-% (ohne Zugabe von KOH)

28 d vorhydratisieren bei $22\text{ }^\circ\text{C}$

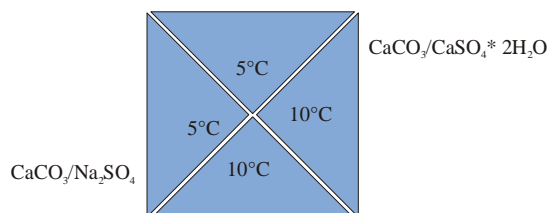
Aufbereitung mit Isopropanol Mahlen und Trocknen

3) Herstellung von Suspensionen (Kap. 4.3.2 und 4.3.3)

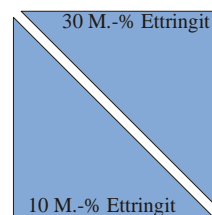
Halbieren und Zugabe
der Carbonat- und Sulfatträger



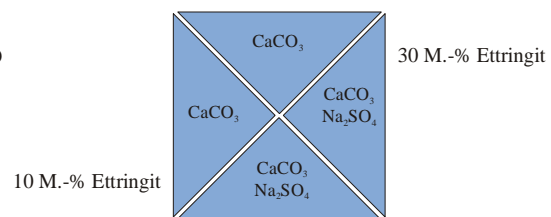
Teilen und Zugabe von Wasser
w/f = 10/1



Halbieren der Mischung A1
($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ M.-%), Zugabe von Ettringit



Teilen und Zugabe von Calcit (und Na_2SO_4)
Wasser w/f = 10/1, Lagerung bei $5\text{ }^\circ\text{C}$



4) Probenahme aus den Suspensionen (Kap. 4.4)

nach 28, 56, 120 und 365 Tagen

nach 7, 14, 28 und 56 Tagen

Filtrieren unter Isopropanol

**5) Untersuchen der festen Phase mit Röntgenbeugung, ESEM und TEM
und der flüssigen Phase mit ICP-OES (Kap. 4.5)**

Abbildung 6: Arbeitsablaufschemata, w/f = Wasser/Feststoff

4.2.2 Synthese des Ettringits

Ettringit wurde aus einer stöchiometrischen Mischung von CaO und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ nach der Anleitung von Atkins et al. (1992) mit $\text{Ca}/\text{SO}_4 = 2$ und $w/f = 10$ synthetisiert. Das verwendete bidestillierte Wasser wurde vorher unter N_2 -Atmosphäre gekocht, um CO_2 zu entfernen und später die Gefahr der Carbonatisierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sowie den Einbau von CO_2 in die Struktur des Ettringits zu reduzieren. Die Suspension wurde mit 30 Umdrehungen pro Minute 7 Tage lang über Kopf gedreht und danach im Trockenschrank bei 40°C getrocknet.

Der synthetisierte Ettringit wurde anschließend mit dem Röntgendiffraktometer (XRD) untersucht. Zur Durchführung einer Rietveldanalyse wurde die XRD-Messung mit CuK_α von 5 bis $60^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,025^\circ 2\theta$ und einer Zählzeit von 6 s pro Schritt aufgenommen. Die Güteparameter für eine Rietveldverfeinerung $R_{\text{wp}} = 12,49$ M.-% und $R_{\text{exp}} = 10,06$ M.-% liegen relativ nahe beieinander und kennzeichnen auf diese Weise eine gute Rietveldanpassung. Das Material enthielt neben Ettringit Spuren von Gips mit <1 M.-%.

Die Rietvelduntersuchung ergab, dass in der Struktur des Ettringits die Positionen des Schwefels nicht von Kohlenstoff belegt sind. Das zeigt, dass während der Ettringitsynthese kein CO_2 aus der Atmosphäre in den Behälter eindringen konnte. Der Microstrain ist relativ gering und beträgt gemittelt über die untersuchten Ettringitkristalle $0,106 \pm 0,015$ %. Das zeigt eine gute Homogenität in Bezug auf die Kristallinität des Ettringits. Die Gitterparameter wurden mit $a = 11,24 \text{ \AA}$ und $c = 21,48 \text{ \AA}$ bestimmt und stimmen mit den von Moore und Taylor (1970) bestimmten Parametern $a = 11,26 \text{ \AA}$ und $c = 21,48 \text{ \AA}$ sehr gut überein. Die Durchschnittsgröße der Kristallite wurde in den kristallographischen Richtungen a und b mit $146,4 \pm 14,7$ nm und in Richtung c mit 190 ± 48 nm bestimmt.

In Abbildung 7 ist die Rietveldverfeinerung dargestellt. Dabei kennzeichnen die blauen Punkte das gemessene Diffraktogramm. Die grüne Linie wurde auf der Basis der Daten des Strukturmodells an die blauen Punkte mit der Methode der kleinsten Quadrate angepasst. Die rote Kurve ist die Differenzkurve.

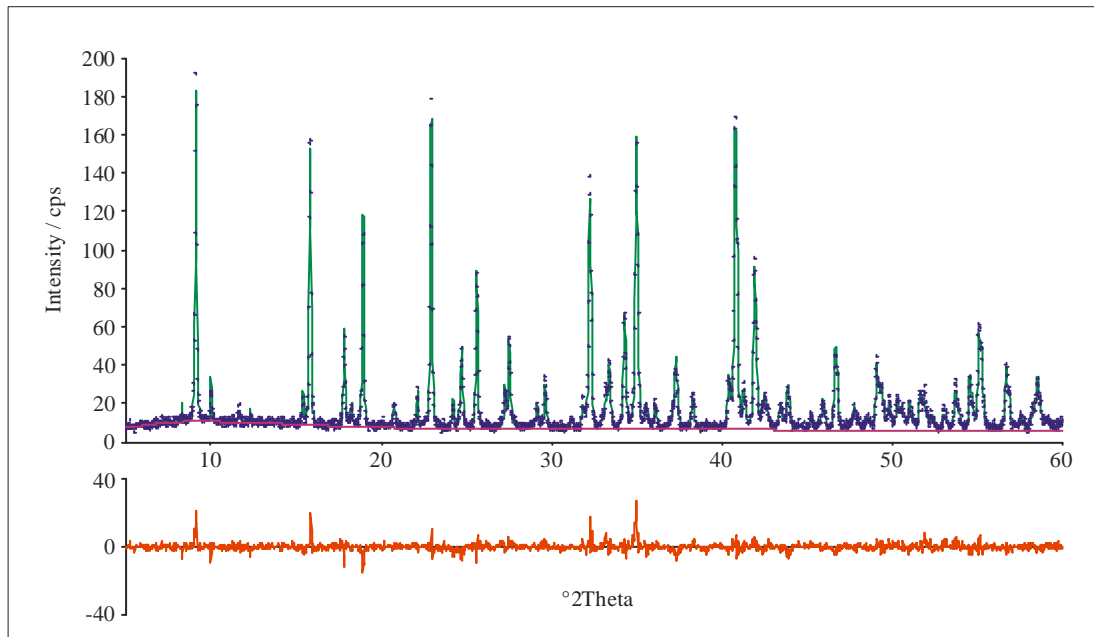


Abbildung 7: Diffraktogramm der Rietveldverfeinerung des synthetisierten Ettringits

4.2.3 Eigenschaften der Ausgangsstoffe

Für die Experimente zur Thaumazitbildung wurde amorphes SiO_2 [Aerosil® (7 nm), Degussa] und Steinkohlenflugasche aus der Verbrennung deutscher Steinkohle in einer Trockenfeuerung sowie Calciumsulfat und -carbonat (Firma Merck) verwendet. Die chemische Zusammensetzung des Nanosilicas und der Flugasche wurde mit der Röntgenfluoreszenzanalyse am GeoForschungsZentrum in Potsdam bestimmt und ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Die mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe wurde mit der Röntgenbeugung bestimmt. Die Klinkerphasen C_3S und Alit bestehen zu 100 % aus triklinem C_3S . Die Klinkerphase C_3A besteht zu 100 % aus kubischem C_3A . Die mineralogische Zusammensetzung des Calciumcarbonats, des Calciumsulfats, der Flugasche und des $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$'s ist in Tabelle 2 dargestellt. Einen Eindruck von der Beschaffenheit der Materialien unter dem Rasterelektronenmikroskop vermittelt Anlage 1 D) bis G).

Die Blaine-Werte, als Maß für die Feinvermahlung der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Klinkerphasen sind relativ fein, jedoch im Vergleich zu Standard-Portlandzement weniger fein gemahlen. Ihre Blaine-Werte für die spezifische Oberfläche liegen mit ca. 2300 bis 3000 cm^2/g im unteren Bereich der für einen Portlandzement üblichen Blaine-Werte.

Tabelle 1:
Zusammensetzung des Aerosils und der
Flugasche in M.-%, GV = Glühverlust

	Aerosil®	Flugasche
SiO ₂	96,8	46,4
TiO ₂	0,02	1,07
Al ₂ O ₃	<0,5	27,9
Fe ₂ O ₃	<0,2	8,48
MnO	<0,004	0,1
MgO	0,17	2,56
CaO	<0,1	3,84
Na ₂ O	<0,1	1,06
K ₂ O	<0,02	3,55
P ₂ O ₅	0,10	0,65
H ₂ O	2,73	—
CO ₂	0,12	—
GV	—	3,85
SO ₃	—	0,67

Tabelle 3: Blaine-Werte

	[cm ² /g]
Alit	2406
Calcit	1750
C ₃ A	2300
C ₃ S	3000
C ₂ (A,F)	2300
Flugasche	4900
Gips	3000

Tabelle 2:
Mineralogische Zusammensetzung
und R-Werte in M.-%

Calciumcarbonat:	Gehalt ± 3σ
Calcit	92,98 ± 0,60
Aragonit	7,02 ± 0,60
R _{wp} / R _{exp}	11,97 / 8,46

Calciumsulfat:	Gehalt ± 3σ
Gips	97,43 ± 0,87
Bassanit	2,57 ± 0,87
R _{wp} / R _{exp}	13,53 / 7,77

Flugasche:	Gehalt ± 3σ
Glasgehalt	73,02 ± 2,13
Mullit	18,52 ± 1,95
Quarz	4,06 ± 0,81
Magnetit	1,61 ± 0,48
Hämatit	1,31 ± 0,54
Anhydrit	< 1
CaO	< 1
Periklas	< 1
R _{wp} / R _{exp}	11,45 / 10,61

C ₂ (A,F):	Gehalt ± 3σ
C ₂ (A,F)	89,94 ± 1,38
C ₂ F	10,06 ± 1,38
R _{wp} / R _{exp}	11,97 / 9,43

4.3 Probenpräparation

4.3.1 Präparation von Pasten

Zunächst erfolgte die Präparation von Pasten, aus Mischungen, deren Zusammensetzung in Tabelle 4 aufgeführt ist.

Tabelle 4

Zusammensetzung der Mineralgemische [M.-%], aus denen je zwei Pasten mit verschiedenen $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ (0 und 0,5 M.-%, für A6: 0 und 1 M.-%) präpariert wurden

	C_3S	Alit	C_3A	$\text{C}_2(\text{A},\text{F})$	Gips	Flugasche	Nanosilica
A1	100						
A2		100					
A3		77	8		15		
A4		85	8		7		
A5		85		8	7		
A6		80				20	

B1		83					17
B2		67	7		13		13
B3		73		7	6		14

C1		65					35
C2		55	5		11		29
C3		58		6	5		31

A ohne Zusatz von Nanosilica (Aerosil[®]), $\text{C}/\text{S} = 3,0$, Pasten mit $w/f = 0,5$ wurden hergestellt

B mit Zusatz von Nanosilica (Aerosil[®]), $\text{C}/\text{S} = 1,7$, Pasten mit $w/f = 1,0$ wurden hergestellt

C mit Zusatz von Nanosilica (Aerosil[®]), $\text{C}/\text{S} = 1,0$, Pasten mit $w/f = 3,0$ wurden hergestellt

Die Zusammensetzung der einzelnen Serien lässt sich, wie folgt erklären:

Die Mischungen A1 und A2 mit 100 M.-% C_3S bzw. Alit sollten zeigen, ob eine Thaumasitbildung ohne zusätzliches Aluminat möglich ist und inwieweit der geringe Aluminiumgehalt des Alits bei der Thaumasitbildung unterstützend wirkt. Die Mischung A3 enthält neben Alit Aluminat in Form von C_3A und als Sulfatträger Gips, der stöchiometrisch mit dem C_3A auf die Zusammensetzung des Ettringits berechnet wurde. Die Mischung A4 ist wie A3 zusam-

mengesetzt, enthält jedoch weniger Gips (3,5 M.-% SO_3), sodass nach einer Ettringitbildung noch Aluminat für weitere Reaktionen vorhanden ist. Die Mischung A5 enthält neben Alit auch $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$ und ebenfalls Gips (3,5 M.-% SO_3). Die Mischung A6 enthält zusätzlich zum Alit 20 M.-% Flugasche.

Die Mischungsblöcke B und C entsprechen den Mischungen A2, 3 und 5, enthalten jedoch einen Anteil an Nanosilica. Dieser Anteil berechnet sich für jede Mischung des Blockes B auf ein C/S-Verhältnis von 1,7 und für die Mischungen des Blockes C auf ein C/S-Verhältnis von 1. In die Berechnung der C/S Verhältnisse wurde der SiO_2 -Anteil des Alits aus jeder Mischung miteinbezogen.

Es wurden zwei identische Serien, aller in Tabelle 4 aufgeführten Mischungen hergestellt. Als Anmachwasser für die erste Serie wurde entionisiertes Wasser verwendet. Dem entionierten Anmachwasser der zweiten Serie wurde zusätzlich KOH hinzugefügt, um ein Alkaliäquivalent von 0,5 M.-% in Bezug auf den Feststoff zu erreichen. Eine Ausnahme bilden hierbei die Pasten der Mischung A6 (Alit und Flugasche), deren Alkaliäquivalent aufgrund des zu erwartenden starken Einbaus von Alkalien in C-S-H Phasen auf 1 M.-% eingestellt wurde. Die w/f-Verhältnisse betragen für den Mischungsblock A 0,5, für den Block B 1,0 und für C 3,0 (Tabelle 4). Die unterschiedlichen w/f-Verhältnisse sind auf die Verarbeitbarkeit der Pasten aufgrund der hohen Nanosilica-Anteile zurückzuführen.

Die Pasten wurden 28 Tage bei 22°C in geschlossenen Kunststoffbehältern vorhydratisiert. Die Hydratation der Pasten wurde nach 28 Tagen mit Isopropanol gestoppt. Danach wurden die erhärteten Pasten unter Isopropanol in einer Scheibenschwingmühle gemahlen und etwa 10 Stunden bei 50°C getrocknet, um die vollständige Verdunstung des Alkohols sicherzustellen. Dieser Abschnitt der Pastenpräparation ist in Abbildung 8 dargestellt.

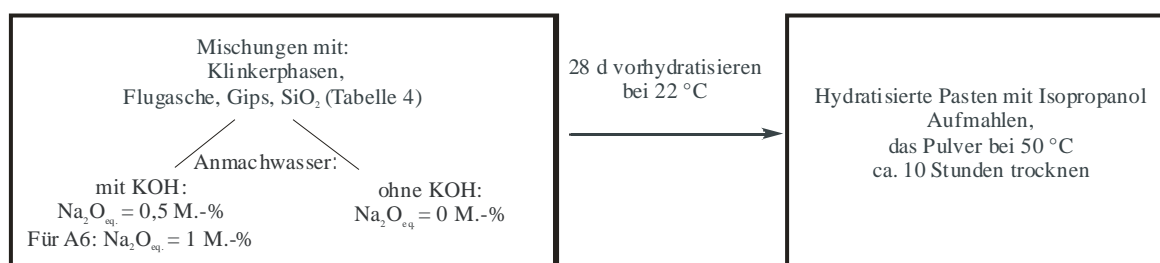


Abbildung 8: Präparation von Pasten auf der Grundlage der Mischungen in Tabelle 4.

4.3.2 Präparation von Suspensionen mit Calcit und Gips oder Natriumsulfat

Im Anschluss an die Herstellung und Vorbehandlung der Pasten erfolgte die Präparation von Suspensionen. Dazu wurde das aufgemahlene und getrocknete Pastenmaterial geteilt und:

1. mit Calcit und Gips sowie entionisiertem Wasser ($w/f = 10$) und
2. mit Calcit und Natriumsulfat sowie entionisiertem Wasser ($w/f = 10$) vermischt (Abbildung 9).

Die Calcit- und Gipszugabe berechnet sich, mit in den gemahlene Pasten vorhandenem SiO_2 , stöchiometrisch auf Thaumasit. Natriumsulfat wurde prinzipiell mit 4,4 g/l (3 g/l SO_4^{2-}) zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe des leicht löslichen Natriumsulfats wurde der Einfluss einer hohen Sulfationenkonzentration in der Lösung untersucht, während mit der Zugabe des schwerer löslichen Gipses eine niedrigere Sulfationenkonzentration in Lösung vorlag, die durch weiteres Lösen des Gipses bis zum restlosen Verbrauch über mehrere Monate stabil blieb.

Die Suspensionen lagerten in geschlossenen Kunststoffflaschen zum Vergleich bei unterschiedlichen Temperaturen von 5 und 10 °C (Abbildung 9). Nach 56 Tagen wurde Na_2SO_4 auf 4,4 g/l in den entsprechenden Suspensionen nachdosiert.

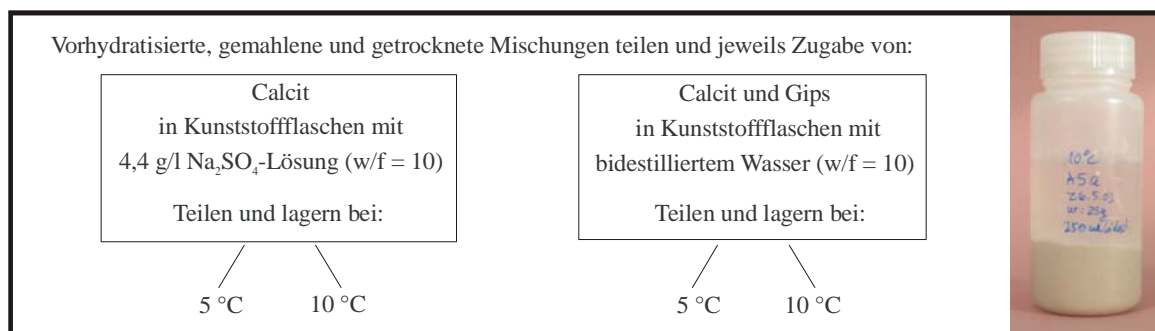


Abbildung 9: Herstellung von Suspensionen auf der Basis der vorhydratisierten Mischungen und Beispiel einer Suspension der Mischung A5, die mit Calcit und Gips vermischt bei 10°C gelagert wurde

4.3.3 Präparation von Suspensionen mit Calcit und Ettringit

Zusätzlich zu den in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Suspensionen mit der Zugabe von Calcit und Gips bzw. Natriumsulfat, wurden Suspensionen aus vorhydratisiertem und gemahlenem C_3S ($Na_2O_{eq.} = 0$ M.-%) mit 10 M.-% und 30 M.-% synthetisiertem Ettringit bezogen auf die Gesamtmasse hergestellt (Abbildung 10). Calcit wurde, bezogen auf den SiO_2 -Gehalt des C_3S stöchiometrisch für eine Thaumasitbildung zugemischt.

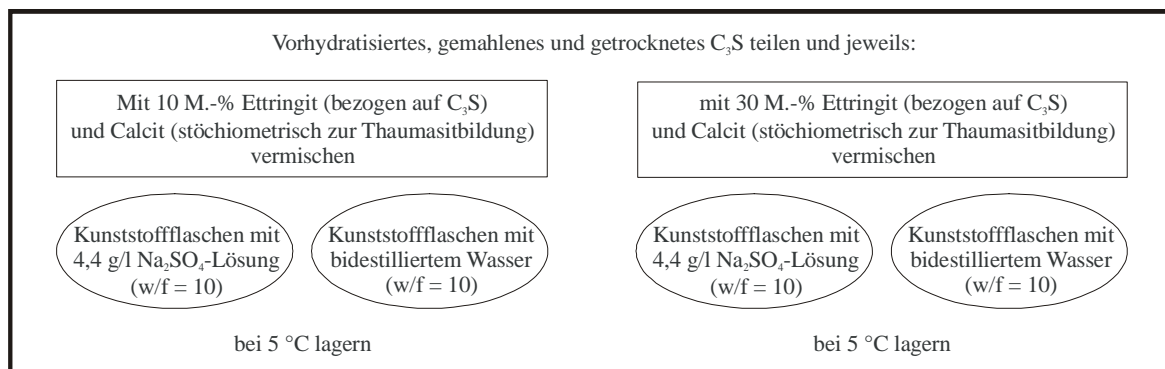


Abbildung 10: Präparation und Lagerung von Suspensionen aus hydratisierten C_3S -Pasten, gemischt mit Ettringit, Calcit und Na_2SO_4 -Lösung

Danach wurde jede Mischung halbiert. Ein Teil wurde mit bidestilliertem Wasser und der andere Teil mit Na_2SO_4 -Lösung (4,4 g/l) im Verhältnis w/f = 10 in Polyethylenflaschen gefüllt und bei 5 °C gelagert (Abbildung 10). Die Mischungen, die außer Ettringit keine weitere Sulfatquelle enthielten, sollten zeigen, ob eine Bildung von Thaumasit über die Woodfordit-Route (Bensted, 2003) möglich ist.

4.4 Probenahme und Probenvorbereitung

Von jeder Suspension wurde, nach gründlichem Aufschütteln 15 ml Probematerial für die verschiedenen Suspensionen in folgenden Zeitabständen entnommen:

1. Pasten in Suspension mit Zugabe von Calcit und Gips oder Natriumsulfat — nach 28, 56, 120 und 365 Tagen

2. hydratisierte C_3S -Pasten in Suspension mit Calcit und synthetischem Ettringit bzw. Calcit, synthetischem Ettringit und Natriumsulfat — nach 7, 14, 28 und 56 Tagen.

Die flüssige Phase der Suspensionen wurde von der festen Phase durch Absaugen über einen Büchnertrichter mit Saugflasche getrennt. Die abfiltrierten Lösungen wurden in geschlossene Probenröhrchen gefüllt.

Die Filtrerrückstände wurden mit Isopropanol gewaschen, um die Hydratation des Probematerials abzustoppen und eine Carbonatisierung zu verhindern. Danach wurden sie bei 50 °C ca. eine Stunde, bis zur vollständigen Verdunstung des Isopropanols getrocknet und in geschlossene Probenröhrchen abgefüllt.

Anschließend wurden die getrockneten Filtrerrückstände auf die Analyse mit dem Röntgendiffraktometer vorbereitet. Dazu wurden alle Proben sehr vorsichtig mit der Hand im Achatmörser gemahlen. Um die Probe zu kühlen und damit eine Zerstörung der Kristallstrukturen wasserhaltiger Phasen zu verhindern, wurde den Proben beim Mahlen Isopropanol zugesetzt. Danach wurde das Probenmaterial vollständig durch ein Sieb, mit einer Maschenweite von 32 μm gegeben. Nach der Probenvorbereitung erfolgte die Präparation in, von oben zu befüllende Edelstahlküvetten. Um Texturbildung zu vermeiden wurde das Probenpulver nur leicht mit der Kante eines Glasplättchens verdichtet.

4.5 Analysemethoden

4.5.1 Untersuchungen der Filtrerrückstände

Die Röntgenphasenanalyse des gepulverten Probenmaterials erfolgte in Bragg-Brentano-Geometrie mit einem Gerät der Serie 3003TT der Firma GE Inspection Technologies. Die verwendete Röntgenstrahlung war $\text{Cu}_{K\alpha}$ bei einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA. Die Messungen wurden im Streuwinkelbereich von 5 bis 60 ° 2θ durchgeführt. Für die Schrittweite wurde 0,025 ° 2θ und für die Zählzeit 6 Sekunden pro Schritt gewählt. Diese Parameter haben sich als optimal für die Bestimmung der Phasenanteile mit der Rietveldmethode erwiesen. Die Rietveldanalyse wurde mit der Rietveldsoftware Autoquan der Firma GE Inspection Technologies durchgeführt.

Weitere Untersuchungen der Reaktionsprodukte zum Habitus und zur Verwachsung der Kristalle erfolgten am Umweltelektronenmikroskop (ESEM - FEI XL30 FEG, 250 kV) des Lehrstuhls für Bauchemie der TU München. Für diese Untersuchungen wurde das Pulver auf einen massiven Träger mit einem Kohlenstofffilm locker aufgestreut.

Des Weiteren wurde am Transmissionselektronenmikroskop (TEM - JEOL JEM 100 CX, 100 kV) an der Fakultät Chemie der TU München, Fachgebiet Elektronenmikroskopie Untersuchungen zur Struktur und zu möglichen Verwachsungen speziell von Mineralen der Mischkristallreihe Thaumasil - Ettringit durchgeführt. Die Untersuchungen mit dem TEM erfolgten an Präparaten auf Kupfernetzen mit Kohlenstofffilmen. Um für die Transmission möglichst freiliegende Kristalle zu erhalten, wurde eine Probemenge von der Größe eines Stecknadelkopfes in Alkohol gegeben und im Ultraschallbad dispergiert. Ein Tropfen der dispergierten Lösung wurde auf den Kohlenstofffilm, der sich bereits auf dem Kupfernetz befand, aufgetropft und an der Luft getrocknet.

4.5.2 Untersuchung der Lösungen

Mit einer pH-Elektrode wurde der pH-Wert der filtrierten Lösungen bestimmt. Um einen realistischen pH-Wert zu erhalten, wurden die Lösungen bis zur Messung weiterhin bei 5 bzw. 10 °C gelagert. Das Gerät wurde vor der Messung je nach Lösung auf 5 oder 10 °C eingestellt.

Mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) wurden die Probelösungen der Suspensionen der in Natriumsulfatlösung gelagerten Proben auf die Hauptelemente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} sowie Schwefel untersucht. Um herauszufinden, ob und in welchen Mengen Aluminium aus dem Ettringit in Lösung geht und welchen Einfluss das Lösungsverhalten von Aluminium und Silicium auf die Thaumasil – Ettringit Mischkristallreihe ausübt, wurde nach 365 Tagen zusätzlich der Aluminium- und der Siliciumgehalt bestimmt.

4.6 Ergebnisse und Diskussion

4.6.1 Serie A

4.6.1.1 Resultate nach 28 Tagen Lagerungsdauer

Die Ergebnisse der Röntgenphasenanalysen der vorhydratisierten Mischungen des Blocks A nach 28 Tagen Lagerung in Suspension sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die ersten beiden Abschnitte enthalten Ergebnisse der Suspensionen mit Gipszugabe und in den letzten Abschnitten sind die Resultate der Suspensionen mit Natriumsulfatzugabe aufgeführt.

Tabelle 5
Mineralphasen in Proben aus Suspensionen A, Lagerungstemperaturen 5 und 10°C, nach 28 d

Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%	Sulfatquelle in den Suspensionen: Gips (5°C / 10°C)					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Alit/C ₃ S	X / X	— / X*	X* / X*	X* / X*	— / X*	— / —
Gips	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Ettringit	— / —	— / —	X / X	X / X	— / X*	— / —
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% (für A6 = 1 M.-%)						
Alit/C ₃ S	X / X	X* / X*	X* / X*	X* / X*	X* / X*	X* / X*
Gips	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Ettringit	— / —	— / —	X / X	X / X	— / —	— / —
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% Sulfatquelle in den Suspensionen: Na ₂ SO ₄ (5°C / 10°C)						
Alit/C ₃ S	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X* / X*	X* / X*	— / —	X* / X*	X* / X*	X* / X*
Ettringit	— / —	— / —	X / X	X / X	X / X	X / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% (für A6 = 1 M.-%)						
Alit/C ₃ S	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X* / X*	X* / X*	— / —	X* / X*	X* / X*	X* / X*
Ettringit	— / —	— / —	X / X	X / X	X / X	X / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —

— Phase ist nicht nachweisbar, X* = nur in Spuren nachweisbar, X = deutlich nachweisbar; alle Suspensionen der Serie A5 enthalten C₇(A, F); keine Gipsbildung in Susp. mit Na₂SO₄- Zugabe

Anhand dieser Resultate lässt sich folgendes zusammenfassen:

1. In jeder Mischung sind die, zur Suspension zugegebenen Carbonat- / und Sulfatträger Calcit und Gips nach 28 Tagen noch deutlich nachweisbar. In den Suspensionen, denen das leicht lösliche Natriumsulfat zugegeben wurde, wurden weder Reste von Gips aus den vorhydratisierten Mischungen nachgewiesen, noch wurde eine Gipsneubildung festgestellt. Aragonit ist in einigen Mischungen nachweisbar und vermutlich ein Edukt aus dem zugegebenen Carbonat, welches neben Calcit Aragonit enthielt (Kapitel 4.2.3). Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass Aragonit in den Suspensionen neu gebildet wurde.
2. In den Mischungen A1 ist C_3S noch deutlich nachweisbar. In den Mischungen, die Alit enthalten schreitet vermutlich aufgrund der Spurenelemente Eisen und Aluminium die Hydratation schneller voran und Alit ist nur noch in Spuren vorhanden oder bereits vollständig hydratisiert. $C_2(A, F)$ ist als Edukt in Suspensionen der Mischung A5 nachweisbar. Erwartungsgemäß hat sich in jeder Mischung Portlandit gebildet.
3. Generell sind die Ettringitreflexe in den Röntgendiffraktogrammen schwach, aber deutlich ausgebildet. In allen Mischungen, in denen eine Ettringitbildung aufgrund des C_3A -Anteils zu erwarten ist (A3 und A4) wurde Ettringit nachgewiesen. In den Mischungen A5 und A6 mit der schwerer löslichen aluminathaltigen Verbindung $C_2(A, F)$ und Flugasche konnte nur in einigen Proben Ettringit nachgewiesen werden. Die Mischung A2 enthält weniger als 1 M.-% Al_2O_3 , das im Alit gebunden ist und zeigte ebenfalls noch keine Ettringitbildung. Vermutlich liegt in diesen Mischungen nach 28 Tagen der Ettringitanteil noch unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 1 %.
4. Wie zu erwarten ist in den Mischungen A1, 2, 4, 5 und 6 nach einer kurzen Lagerungsdauer von nur 28 Tagen noch kein Thaumasit nachweisbar. Daher überrascht es, dass sich in allen Suspensionen der Serie A3 (vorhydratisierte Mischung: Alit, $(C_3A + Gips)_{\text{stöchiometrisch}} = \text{Ettringit}$, Tabelle 4) ungeachtet der Unterschiede in der Lagerungstemperatur, der Sulfatquelle und dem Alkaliäquivalent bereits nach 28 Tagen neben Ettringit deutlich Thaumasit nachweisen lässt. Woodfordit wurde jedoch nicht nachgewiesen.

Beispielhaft für alle Diffraktogramme der Serie A, sind die Röntgendiffraktogramme der Serien A1 bis A6, $Na_2O_{\text{eq.}} = 0$ M.-%, Sulfatquelle Gips in Abbildung 11 dargestellt.

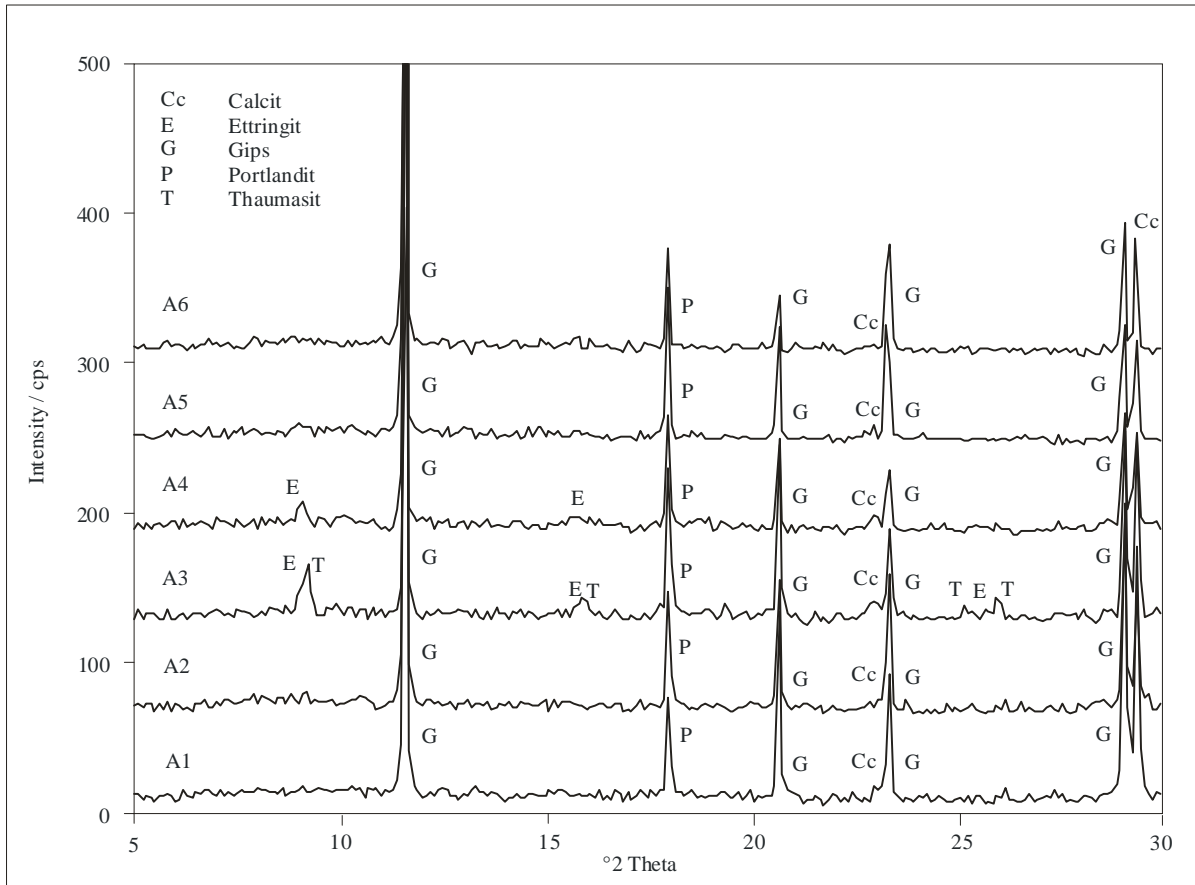


Abbildung 11: Röntgendiffraktogramme der Serien A1 bis A6, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Sulfatquelle Gips nach 28 Tagen Lagerungsdauer bei $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Um die Reproduzierbarkeit der frühen Thaumasitbildung der Serie A3 zu überprüfen und um den Beginn der Thaumasitbildung in dieser Serie einzugrenzen, wurden nochmals Pasten hergestellt und wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben behandelt. Mit der Probennahme wurde bereits nach 2 Tagen begonnen. Weitere Proben wurden nach 7, 14 und 28 Tagen entnommen.

Das Ergebnis der schnellen Thaumasitbildung konnte reproduziert werden. Thaumasit wurde neben Ettringit in allen Suspensionen, ungeachtet der Unterschiede in der Lagerungstemperatur, dem Alkaliäquivalent und der Sulfatquelle, nach spätestens 14 Tagen Lagerung zweifelsfrei nachgewiesen. Drei der acht Serien wiesen bereits nach 7 Tagen Thaumasit auf, wobei sich keine Systematik bezüglich der Lagerungstemperatur, der Sulfatquelle oder dem Alkaliäquivalent nachweisen lässt. Die drei Suspensionen der Serie A3 sind:

1. Sulfatquelle: Na_2SO_4 , Lagerungstemperatur: $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$,
2. Sulfatquelle: Na_2SO_4 , Lagerungstemperatur: $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0,5 \text{ M.-%}$,
3. Sulfatquelle: Gips, Lagerungstemperatur: $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$.

Das bedeutet, dass eine Thaumazitbildung in Gemischen mit der Zusammensetzung der Serie A3 vor dem 7. und spätestens bis zum 14. Tag der Lagerung stattfindet. Eine Woodforditbildung als Zwischenstadium konnte zu keinem der Probenahmezeitpunkte belegt werden.

In Abbildung 12 sind Röntgendiffraktogramme des Suspensionsmaterials mit der Grundmischung A3 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ M.-%, Lagerung in Na_2SO_4 -Lösung bei 5°C) vor der Lagerung in Suspension und nach 2, 7, 14 und 28 Tagen zum Vergleich übereinander dargestellt. Die Diffraktogramme der anderen Feststoffe aus der Mischung A3 sind in Anlage 2 A) bis G) aufgeführt.

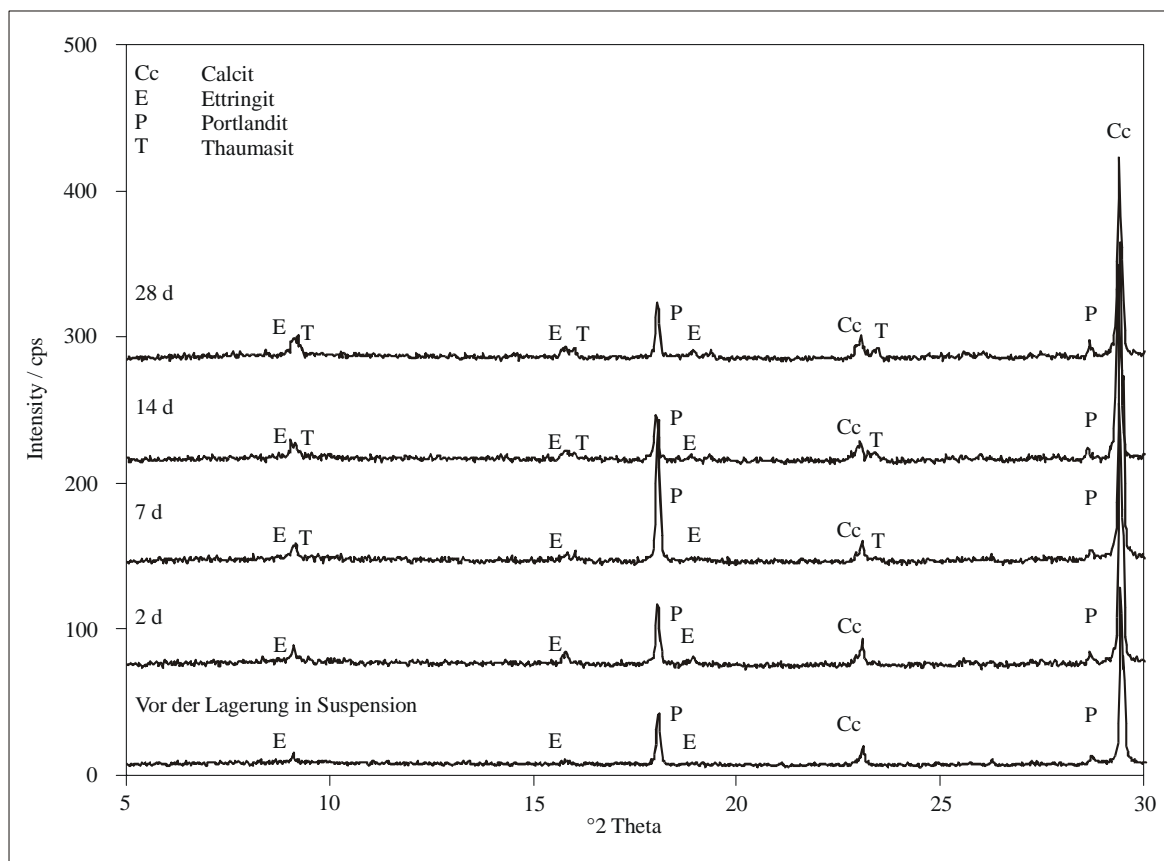


Abbildung 12: Röntgendiffraktogramme der Suspension mit der Grundmischung A3 - $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equ.}} = 0$ M.-%, Lagerung in Na_2SO_4 Lösung, bei 5°C , vor Lagerung in Suspension, nach 2, 7, 14 und 28 Tagen

4.6.1.2 Resultate nach 56 Tagen Lagerungsdauer

Die Ergebnisse der qualitativen Röntgenphasenanalysen der Mischungen der Serie A nach 56 Tagen Lagerung in Suspension sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6
Mineralphasen in Proben aus Suspensionen A, Lagerungstemperaturen: 5 und 10°C, nach 56 d

Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%	Sulfatquelle in den Suspensionen: Gips (5°C/10°C)					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Alit/C ₃ S	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Gips	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X* / X*	X / X	X* / X*	— / —	X* / X*	X* / —
Ettringit	— / —	— / —	X / X	X / X	X / X	X / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	X / X	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% (für A6 = 1 M.-%)						
Alit/C ₃ S	X / X	X* / X*	— / —	— / —	— / —	— / —
Gips	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X* / X*	X / X	— / —	— / —	X* / X*	— / X*
Ettringit	— / —	— / —	X / X	X / X	X / X	— / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	X / X	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% Sulfatquelle in den Suspensionen: Na ₂ SO ₄ (5°C/10°C)						
Alit/C ₃ S	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X* / X*	X / X	— / X*	X* / X*	X* / X*	X* / X*
Ettringit	— / —	— / —	X / X	X / X	X / X	X / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% (für A6 = 1 M.-%)						
Alit/C ₃ S	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X* / X*	X / X	— / X*	X / X	X / X	X / X
Ettringit	— / —	— / —	X / X	X / X	X / X	X* / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	X* / —	— / —	— / —

— = Phase ist nicht nachweisbar, X* = Phase ist nur in Spuren nachweisbar, X = Phase ist deutlich nachweisbar, alle Suspensionen der Serie A5 enthalten C₄AF, keine Gipsbildung in Susp. mit Na₂SO₄-Zugabe

Folgendes kann anhand dieser Resultate festgestellt werden:

1. Wie bereits nach 28 Tagen sind auch nach 56 Tagen in jeder Suspension die Carbonat- und Sulfatträger Calcit und Gips deutlich nachweisbar, und in den Suspensionen, denen Natriumsulfat zugegeben wurde, wurde keine Gipsneubildung festgestellt. Einige Mischungen enthalten geringe Mengen Aragonit, darunter auch Mischungen, in denen nach 28 Tagen Lagerung kein Aragonit nachgewiesen wurde. Daher wird angenommen, dass sich das Mineral neu gebildet hat.
2. In den Suspensionen der Mischungen A1 ist auch noch nach 56 Tagen C_3S deutlich nachweisbar (Abbildung 13). In zwei Suspensionen der Mischung A2 ist Calciumsilicat ebenfalls noch enthalten. In allen anderen Suspensionen ist es bereits aufgebraucht. Auch nach 56 Tagen ist die Ausgangskomponente $C_2(A, F)$ in allen Suspensionen der Mischung A5 nachweisbar. Jede Suspension weist, wie zu erwarten Portlandit auf.

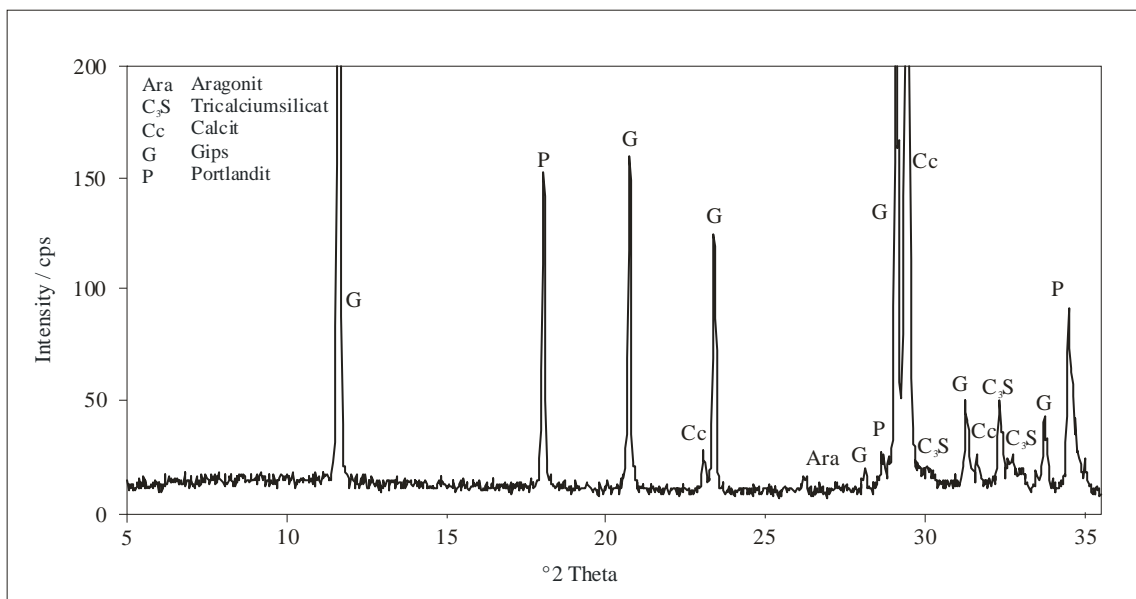


Abbildung 13: Suspension A1, $Na_2O_{eq.} = 0$ M.-%, Sulfatquelle: Gips, nach 56 Tagen Lagerung bei 5 °C

3. In nahezu jeder Suspension der Mischungen A3 bis A6 wurde Ettringit nachgewiesen. Zu den Ausnahmen, die keinen Ettringit aufweisen gehören alle Suspensionen der Serie A2 ($Al_2O_3 = 1$ M.-% im Alit) und eine Suspension der Serie A6 (Alit + Flugasche, $Na_2O_{eq.} = 1$ M.-%, Lagerungstemperatur 5 °C, Sulfatzugabe Gips). Es kann angenommen werden, dass Ettringit aufgrund des geringen Al_2O_3 -Gehaltes im Alit und der relativ geringen Löslichkeit der Flugasche unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 1 M.-% liegt.

4. Die Suspensionen der Mischung A3 enthalten neben Ettringit weiterhin Thaumazit, Woodfordit, dessen Reflexe zwischen denen von Ettringit und Thaumazit liegen, wurde nicht nachgewiesen. Zusätzlich ist Thaumazit neben Ettringit in der Mischung A4 (Alit, C₃A, Gips = 3,5 M.-% SO₃, Tabelle 4) in Suspensionen, denen Gips zugegeben wurde sehr deutlich und in einer Suspension, die Na₂SO₄ enthielt (5 °C, Na₂O_{eq.} = 0,5 M.-%) in Spuren nachweisbar (Abbildung 14). Woodfordit ist auch hier nicht nachweisbar.

Für eine schnelle und starke Thaumazitbildung ist demnach nicht die hohe Ausgangssulfatkonzentration, wie in den Suspensionen mit Na₂SO₄-Lösungen entscheidend. Dennoch nimmt die Sulfationenkonzentration in diesen Lösungen bereits nach 28 Tagen stark ab. Das kann mit der Bindung von Sulfat an C-S-H Phasen erklärt werden. Im Gegensatz dazu sorgt Gips als Sulfatquelle durch seine geringere Löslichkeit über einen längeren Zeitraum durch ständiges Nachlösen für einen ausgeglichenen Sulfatpegel in den Suspensionen.

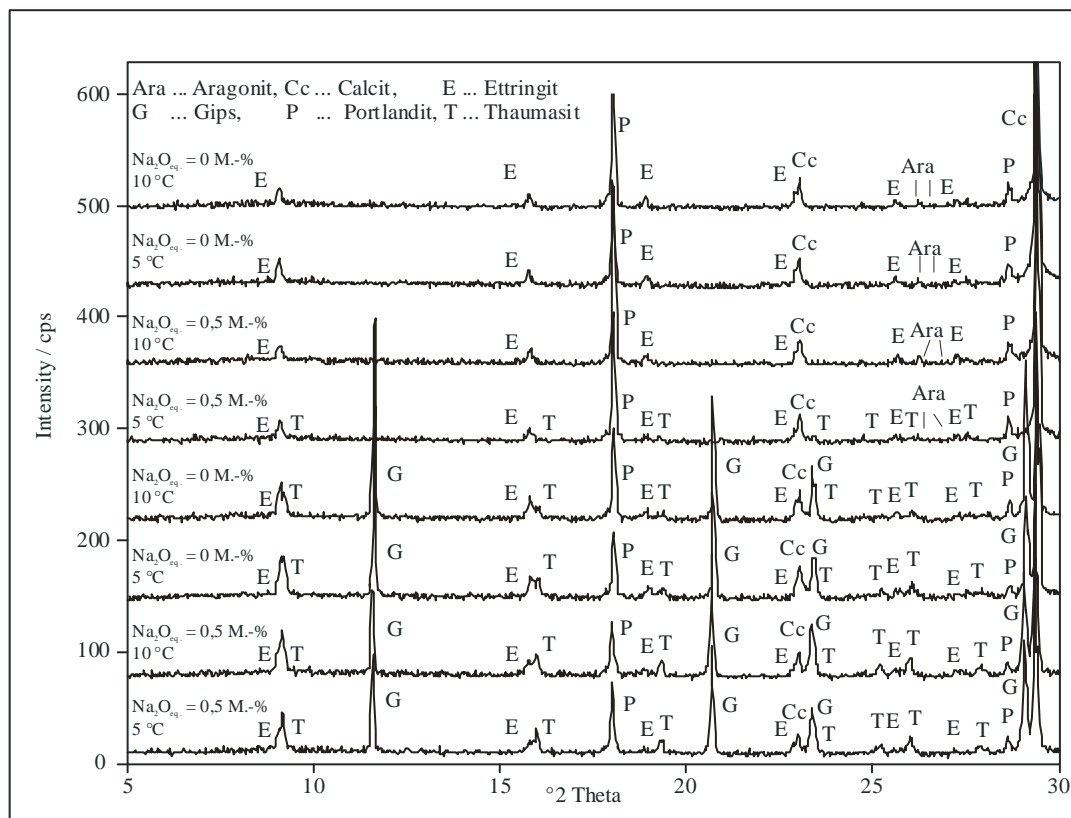


Abbildung 14: Phasenbestand der Mischungen der Serie A4 nach 56 Tagen Lagerung in Suspension

4.6.1.3 Resultate nach 120 Tagen Lagerungsdauer

Die Ergebnisse der Röntgenphasenanalyse der Suspensionen der Serie A nach 120 Tagen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7
Mineralphasen in Proben aus Suspensionen A, Lagerungstemperaturen: 5 und 10°C, nach 120 d

Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%	Sulfatquelle in den Suspensionen: Gips (5°C/10°C)					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Alit/C ₃ S	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Gips	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X [*] / X [*]	X [*] / X [*]	überlagert	überlagert	X [*] / X [*]	X [*] / X [*]
Ettringit	— / —	X [*] / X [*]	X / X	X / X	X / X	X / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	X / X	X [*] / X [*]	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% (für A6 = 1 M.-%)						
Alit/C ₃ S	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Gips	X / X	X / X	X [*] / X [*]	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X [*] / X [*]	X [*] / X [*]	überlagert	überlagert	X [*] / X [*]	X [*] / X [*]
Ettringit	— / —	X [*] / X [*]	X / X	X / X	X / X	X / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	X / X	X [*] / X [*]	X [*] / —
Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% Sulfatquelle in den Suspensionen: Na ₂ SO ₄ (5°C/10°C)						
Alit/C ₃ S	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X [*] / X [*]	X [*] / X [*]	überlagert	X [*] / X [*]	X [*] / X [*]	X [*] / X [*]
Ettringit	— / —	X [*] / X [*]	X / X	X / X	X / X	X / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	X [*] / —	X [*] / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% (für A6 = 1 M.-%)						
Alit/C ₃ S	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	X [*] / X [*]	X [*] / X [*]	überlagert	X [*] / X [*]	X [*] / —	X [*] / X [*]
Ettringit	— / —	X [*] / X [*]	X / X	X / X	X / X	X / X
Portlandit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	— / —	X / X	X [*] / —	X [*] / —	— / —

— = Phase ist nicht nachweisbar, X^{*} = Phase ist nur in Spuren nachweisbar, X = Phase ist deutlich nachweisbar. In Suspensionen A3 und A4 werden die schwachen Aragonitreflexe von deutlich stärkeren Thaumasit und Ettringitreflexen überlagert und sind daher nicht mehr zweifelsfrei zu erkennen, alle Suspensionen der Serie A5 enthalten C₄AF, keine Gipsbildung in Susp. mit Na₂SO₄- Zugabe

Folgendes lässt sich aus diesen Untersuchungen erkennen:

1. Carbonat- und Sulfatträger Calcit und Gips sind in jeder Suspension auch nach 120 Tagen noch deutlich nachweisbar. Fast jede Suspension enthält geringe Mengen Aragonit, der sich vermutlich neu gebildet hat. In einigen Suspensionen der Mischung A3 und A4 werden die charakteristischen Reflexe des Aragonits von Peaks des Thaumasits überlagert, sodass nicht mit Bestimmtheit gesagt werden kann, ob Aragonit in diesen Suspensionen enthalten ist.
2. Nach 120 Tagen ist nur in den Suspensionen der Mischungen A1 noch C_3S nachweisbar. $C_2(A, F)$ wurde als Edukt in allen Suspensionen der Mischung A5 nachgewiesen. Jede Suspension weist Portlandit auf.
3. In den Suspensionen der Mischung A2 wurde erstmals nach 120 Tagen Ettringit nachgewiesen, sodass nun alle Suspensionen, deren Grundmischung Aluminat enthielt (A2 bis A6), Ettringit aufweisen.
4. Die Suspensionen der Mischung A6 (Alit, Flugasche), die in Natriumsulfatlösung lagerten, zeigen im Gegensatz zu denen, deren Sulfatquelle Gips ist, ausgeprägte Ettringitreflexe (Abbildung 15). Das ist auf die höhere Löslichkeit von SFA und die Freisetzung von SiO_2 und Al_2O_3 bei höheren pH-Werten zurückzuführen. Trotz der hohen Ettringitgehalte, weisen die in Natriumsulfatlösung dispergierten Mischungen A6 (Alit, Flugasche) jedoch auch nach 120 Tagen keinen Thaumasit auf. Thaumasit wurde in dieser Mischung in Suspensionen mit Gipszugabe in Spuren in nur einer Probe nachgewiesen (Abbildung 15). Das zeigt, dass ein hoher Sulfatgehalt in Lösung keine Garantie für eine Thaumasitbildung darstellt.

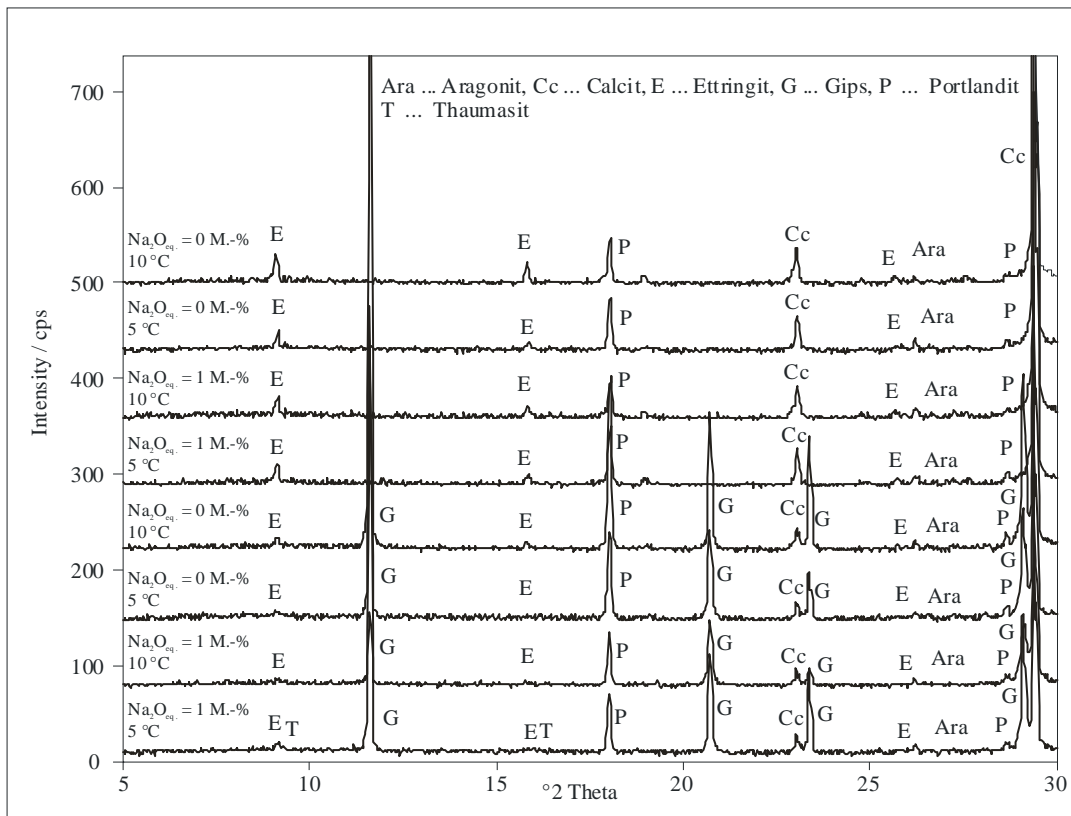


Abbildung 15: Diffraktogramme von Mischung A6 nach 120 Tagen Lagerung mit Gips / Na_2SO_4 in Suspensionen

5. In allen Suspensionen der Mischung A3 liegt weiterhin Thaumasit neben Ettringit vor. Auch nach 120 Tagen wurde in keiner Suspension Woodfordit identifiziert.
6. In der Serie A4 wurde nach 120 Tagen in einer weiteren Suspension ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0 \text{ M.-%}$, Na_2SO_4 -Zugabe, Lagerung bei 5 °C) Thaumasit nachgewiesen (Abbildung 16). Das ist ein weiterer Hinweis auf die bevorzugte Bildung des Thaumasits unter niedrigen Temperaturen. Woodfordit wurde nicht identifiziert.

In der Mischung A4 wurde demnach bisher nur in zwei Suspensionen kein Thaumasit nachgewiesen. Die betreffenden Suspensionen wurden beide mit Zugabe von Na_2SO_4 hergestellt und bei 10 °C gelagert. Die Alkaliäquivalente der Pasten, die vorhydratisiert wurden, betragen 0 und $0,5 \text{ M.-%}$. Das zeigt, dass der Unterschied im Na_2O - Äquivalent, der in der Zeit der Vorlagerung der Proben zur Hydratation zum Tragen kommt, nicht ausschlaggebend für eine Änderung des pH-Wertes und damit für die Thaumasitbildung ist. Der Zusatz von Gips und Natriumsulfat beeinflusst den pH-Wert der Lösung wesentlich mehr (siehe Kap. 4.6.6.1).

Die Bildung von Thaumazit bei 5 und nicht bei 10 °C bestätigt den Einfluss der niedrigen Temperatur auf die Thaumazitbildung.

- In weiteren Suspensionen der Mischungen A5 (Alit, C₂(A, F), Gips = 3,5 M.-% SO₃) konnte Thaumazit nachgewiesen werden. Auch in diesen Mischungen, tritt Thaumazit in den Suspensionen, die unter Zugabe von Gips als Sulfatquelle und in Suspensionen, die in Na₂SO₄-Lsg. bei 5 °C lagerten, auf. Das ergänzt die Beobachtungen, die bei Suspensionen der Mischung A4 gemacht wurden und bekräftigt die, in 4. des vorigen Kapitels ausgeführten Schlussfolgerungen. Woodfordit wurde in keiner Suspension nachgewiesen.

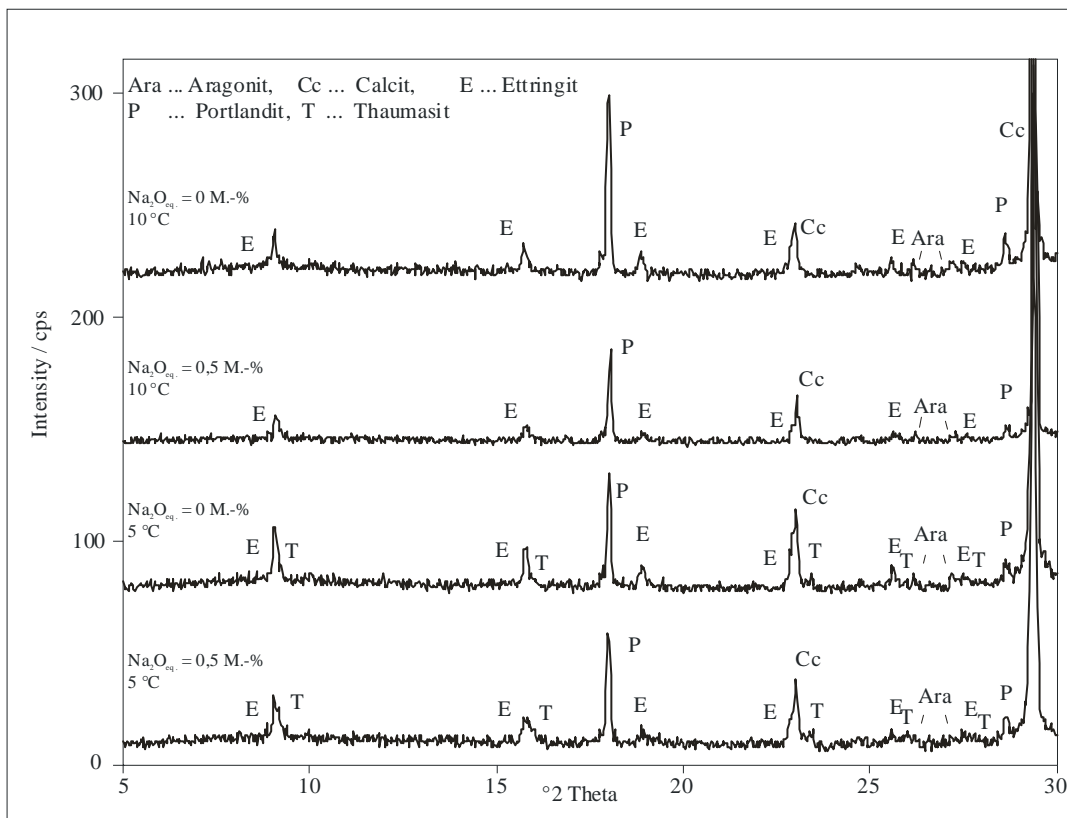


Abbildung 16: Phasenbestand der Mischung A4 nach 120 Tagen, Lagerung in Na₂SO₄-Lösung

4.6.1.4 Resultate nach 365 Tagen Lagerungsdauer

In Tabelle 8 sind die Resultate der Röntgenphasenanalyse für Proben der Serie A nach der letzten Probenahme nach 365 Tagen dargestellt.

Tabelle 9
Mineralphasen in Proben aus Suspensionen A, Lagerungstemperaturen: 5 und 10°C, nach 365 d

Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%	Sulfatquelle in den Suspensionen: Gips (5°C/10°C)					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Alit/C ₃ S	X [*] /X [*]	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—
Gips	X/X	X/X	X [*] /X [*]	X [*] /X [*]	X/X	X/X
Calcit	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Aragonit	X [*] /X [*]	—/—	überlagert	überlagert	—/—	X [*] /X [*]
Ettringit	—/—	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Portlandit	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Thaumasit	—/—	X/X	X/X	X/X	X/X	X/—
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% (für A6 = 1 M.-%)						
Alit/C ₃ S	X/X [*]	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—
Gips	X/X	X/X	X [*] /X [*]	X [*] /X [*]	X/X	X/X
Calcit	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Aragonit	X [*] /X [*]	—/—	überlagert	überlagert	—/—	X [*] /X [*]
Ettringit	—/—	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Portlandit	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Thaumasit	—/—	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% Sulfatquelle in den Suspensionen: Na ₂ SO ₄ (5°C/10°C)						
Alit/C ₃ S	X/X	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—
Calcit	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Aragonit	X [*] /X [*]	X [*] /X [*]	überlagert	X [*] /X [*]	—/—	X [*] /—
Ettringit	—/—	X/X [*]	X/X	X/X	X/X	X/X
Portlandit	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Thaumasit	—/—	X/—	X/X	X/—	X/X [*]	—/—
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% (für A6 = 1 M.-%)						
Alit/C ₃ S	X/X [*]	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—
Calcit	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Aragonit	X [*] /X [*]	X [*] /X [*]	überlagert	X [*] /X [*]	—/—	X [*] /X [*]
Ettringit	—/—	X/X [*]	X/X	X/X	X/X	X/X
Portlandit	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X	X/X
Thaumasit	—/—	X/—	X/X	X/—	X/X [*]	—/—

— = Phase ist nicht, X^{*} = Phase ist nur in Spuren, X = Phase ist deutlich nachweisbar. In Suspensionen A3 und A4 werden die schwachen Aragonitreflexe von deutlich stärkeren Thaumasit und Ettringitreflexen überlagert und sind daher nicht mehr zweifelsfrei zu erkennen, alle Suspensionen der Serie A5 (außer Suspension: Na₂O_{eq.} = 0 M.-%, 5 °C, Sulfatquelle: Gips) enthalten C₄AF, keine Gipsbildung in Susp. mit Na₂SO₄- Zugabe

Die Ergebnisse der abschließenden Probenahme lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Calcit ist in allen Suspensionen auch nach 365 Tagen deutlich nachweisbar. Gips dagegen ist in den Suspensionen der Serien A3, 4 und 5, aufgrund der Thaumazitbildung stark zurückgegangen. Abbildung 17 zeigt Diffraktogramme der bei 5 °C gelagerten Suspensionen A3 und A4 mit der Sulfatquelle Gips und einem Alkaliäquivalent von 0,5 M.-%. Suspensionen mit Natriumsulfatzugabe weisen auch nach 365 Tagen keine Neubildung von Gips auf. Wie über den bisherigen Lagerungszeitraum enthalten einige Suspensionen auch nach einem Jahr Aragonit. In Diffraktogrammen von Suspensionen mit starken Thaumazitreflexen kommt es zur vollständigen Überlagerung des Aragonithauptreflexes bei 3,395 Å (Abbildung 17) und daher ist der Nachweis von Aragonit in diesen Diffraktogrammen nicht möglich.

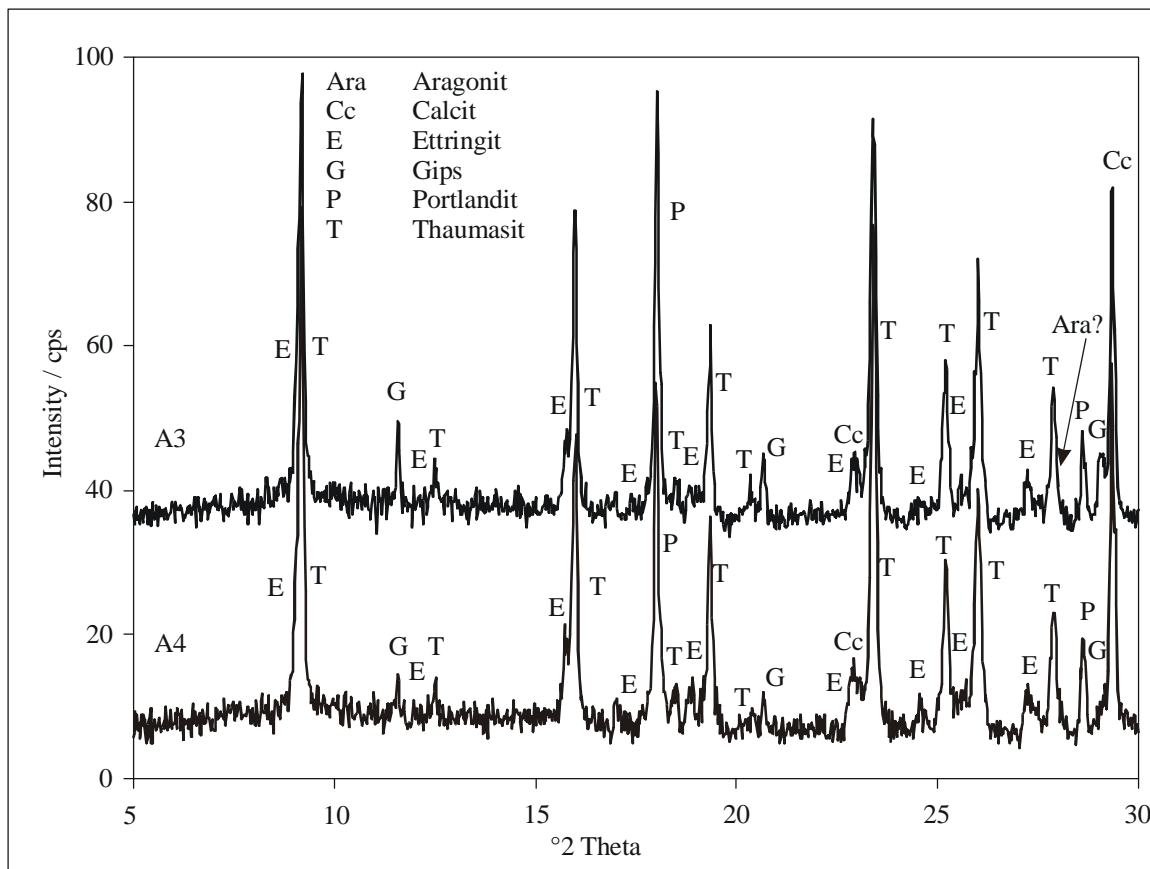


Abbildung 17: Suspensionen der Serien A3 und A4 (Sulfatquelle: Gips, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0,5 \text{ M.-%}$, Lagerungstemperatur 5 °C) nach 365 Tagen Lagerung

2. C_3S ist in den Suspensionen der Mischungen A1 auch nach 365 Tagen Lagerung noch in geringen Mengen vorhanden. Auch in allen Suspensionen der Mischung A5, außer in einer Suspension mit Gipszugabe ($Na_2O_{eq.} = 0$ M.-%, 5 °C Lagerung) wurde $C_2(A, F)$ in Spuren nachgewiesen. Portlandit wurde ebenfalls in allen Suspensionen nachgewiesen. Ettringit ist in den Suspensionen der Mischungen A2 bis A6 deutlich nachweisbar.
3. In allen Suspensionen der Mischung A3 liegt auch nach 365 Tagen Thaumasit neben Ettringit vor. Woodfordit wurde nicht nachgewiesen.
4. In allen Suspensionen der Serien A2 bis auf zwei Ausnahmen (Natriumsulfatlösung, Lagerung bei 10 °C), konnte nach 365 Tagen Thaumasit neben Ettringit nachgewiesen werden. Die Suspensionen der Mischung A4, die ebenfalls, wie die bereits beschriebenen Ausnahmen in Serie A2 in Natriumsulfatlösung bei 10 °C lagerten, weisen auch keinen Thaumasit auf. Für die Serie A5 gilt, dass diese Suspensionen erst nach 365 Tagen Thaumasit zeigten. In den Abbildungen 18 bis 20 ist zur Veranschaulichung des eben Gesagten der Nachweis von Thaumasit über die Zeitdauer der Lagerung für die Serien A2, A4 und A5 dargestellt. In Abbildung 21 ist zum Vergleich schematisch der Nachweis von Thaumasit über der Lagerungsdauer für die Suspensionen der Serien A3 aufgetragen.

Die Ausnahmen in Serie A2 und A4 sowie die späte Thaumasitbildung der zwei Suspensionen der Serie A5 zeigen einen Trend zur Thaumasitbildung bei niedrigen Temperaturen und verdeutlichen, dass eine höhere Sulfationenkonzentration in der Lösung, durch die Zugabe von Natriumsulfat, nicht allein für eine Thaumasitbildung ausreichend ist. Das bestätigt die in Kapitel 4.6.1.3, Absatz 4 sowie Kapitel 4.6.1.3, Absatz 6 und 7 getroffenen Aussagen.

Alle Mischungen der Serie A1, die aus 100 % vorhydratisiertem C_3S bestanden, wiesen auch nach 365 Tagen noch keinen Thaumasit auf. Dieses Phänomen könnte auf einen Mangel an Spurenelementen, beispielsweise Aluminat und damit an Katalysatorwirkungen verschiedener Verbindungen auf die Thaumasitbildung zurückgeführt werden.

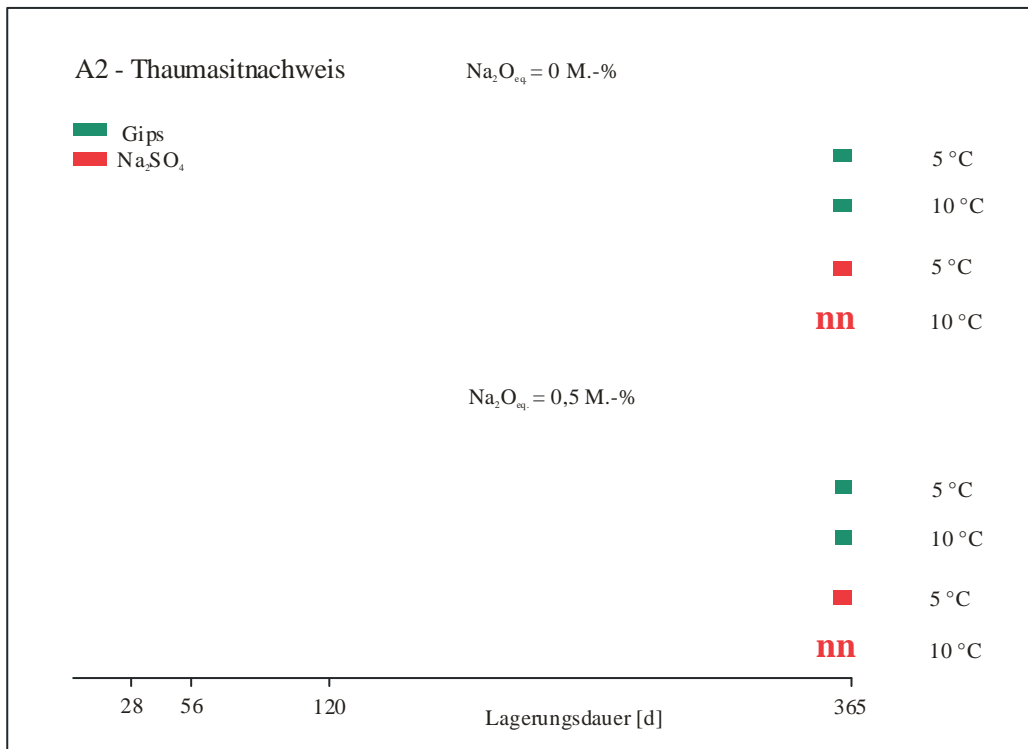


Abbildung 18: Serie A2, Nachweis von Thaumasinachweis über der Lagerungsdauer, nn = nicht nachgewiesen

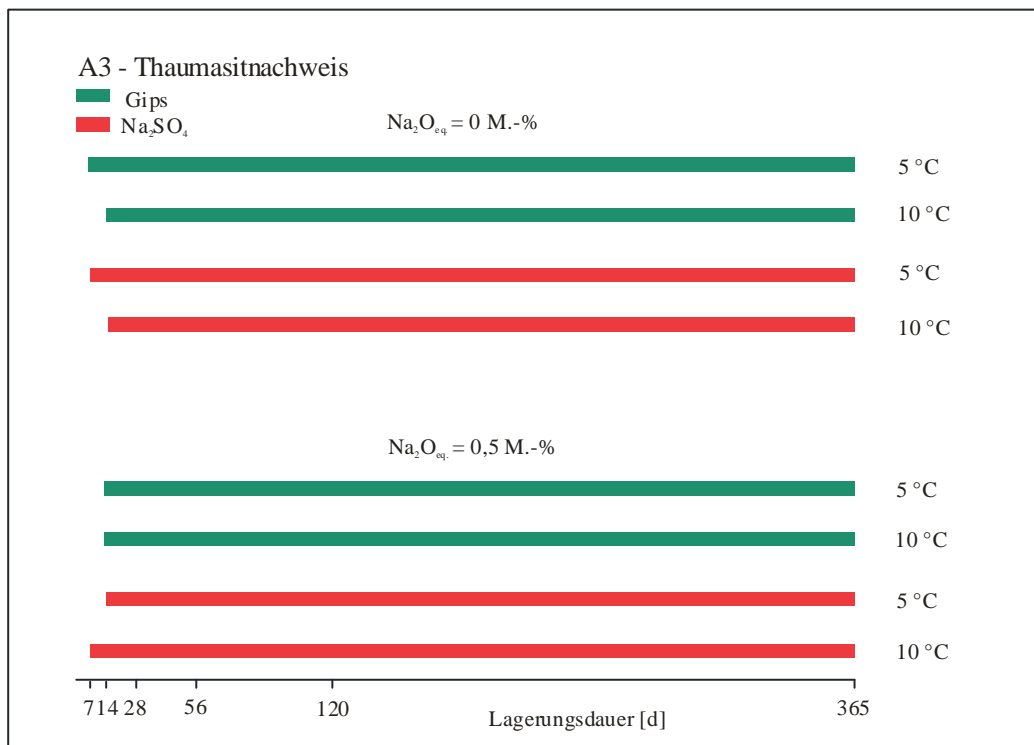


Abbildung 19: Serie A3, Nachweis von Thaumasinachweis über der Lagerungsdauer

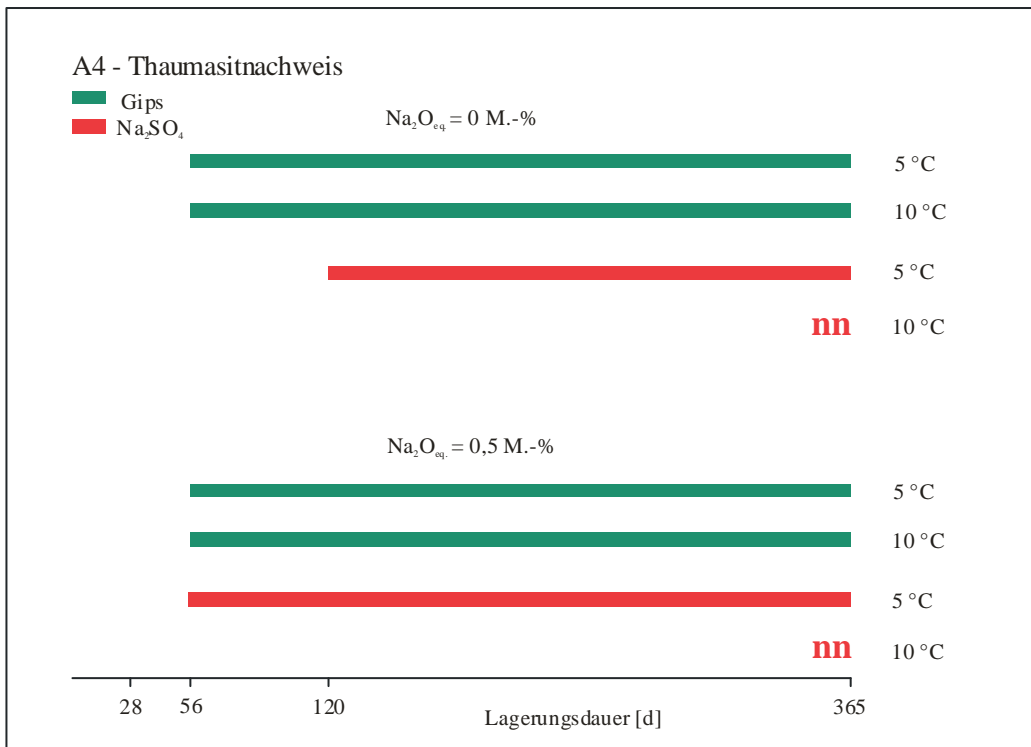


Abbildung 20: Serie A4, Nachweis von Thaumazit über der Lagerungsdauer, nn = nicht nachgewiesen

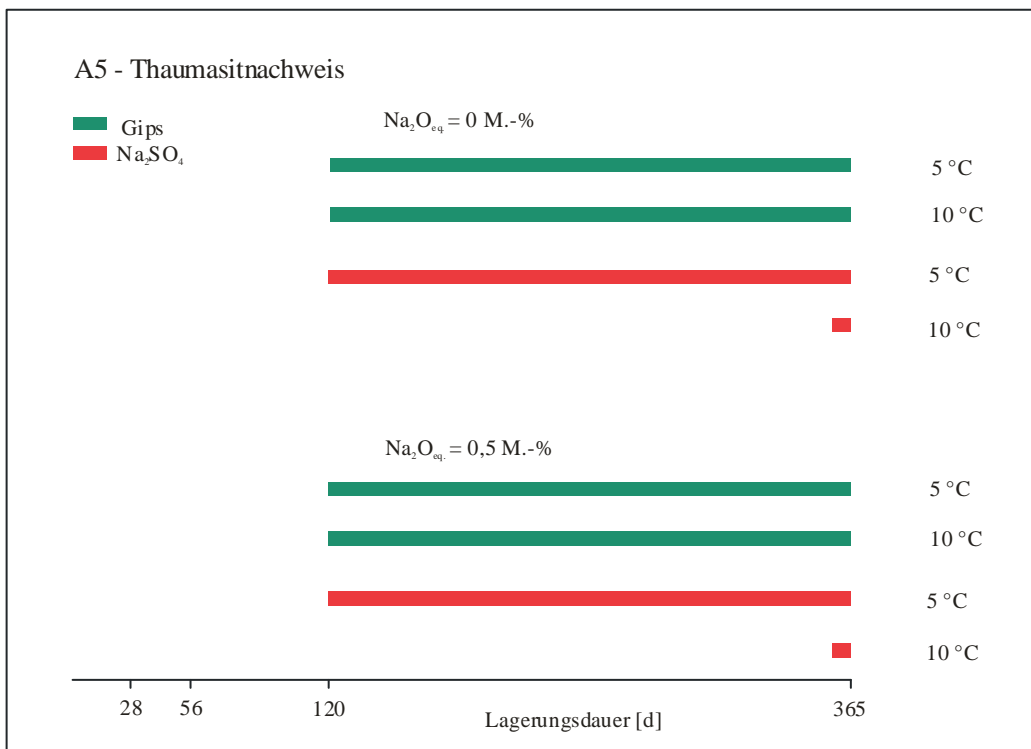


Abbildung 21: Serie A5, Nachweis von Thaumazit über der Lagerungsdauer

5. Die Mischung A6 (Alit, Flugasche) weist auch nach 365 Tagen nur in drei Suspensionen mit Gips als Sulfatquelle Thaumazit auf (Abbildung 22). Das zeigt, dass innerhalb eines Jahres trotz des hohen Al_2O_3 -Gehaltes der Flugasche, keine starke Thaumazitbildung stattfand. Diese Mischung ist damit innerhalb eines Jahres bei Lagerung in Suspension im Vergleich zu Mischungen mit hohen C_3A -Gehalten (A3 und A4) wesentlich stabiler. Jedoch muss der Gipsgehalt bei der Vorhydratisierung der Mischungen A3 und A4 mit in Betracht gezogen werden. Einen direkten Vergleich wird man nur durch weitere Versuche erzielen können. Abbildung 23 zeigt den Nachweis der Thaumazitbildung über die Lagerungsdauer.

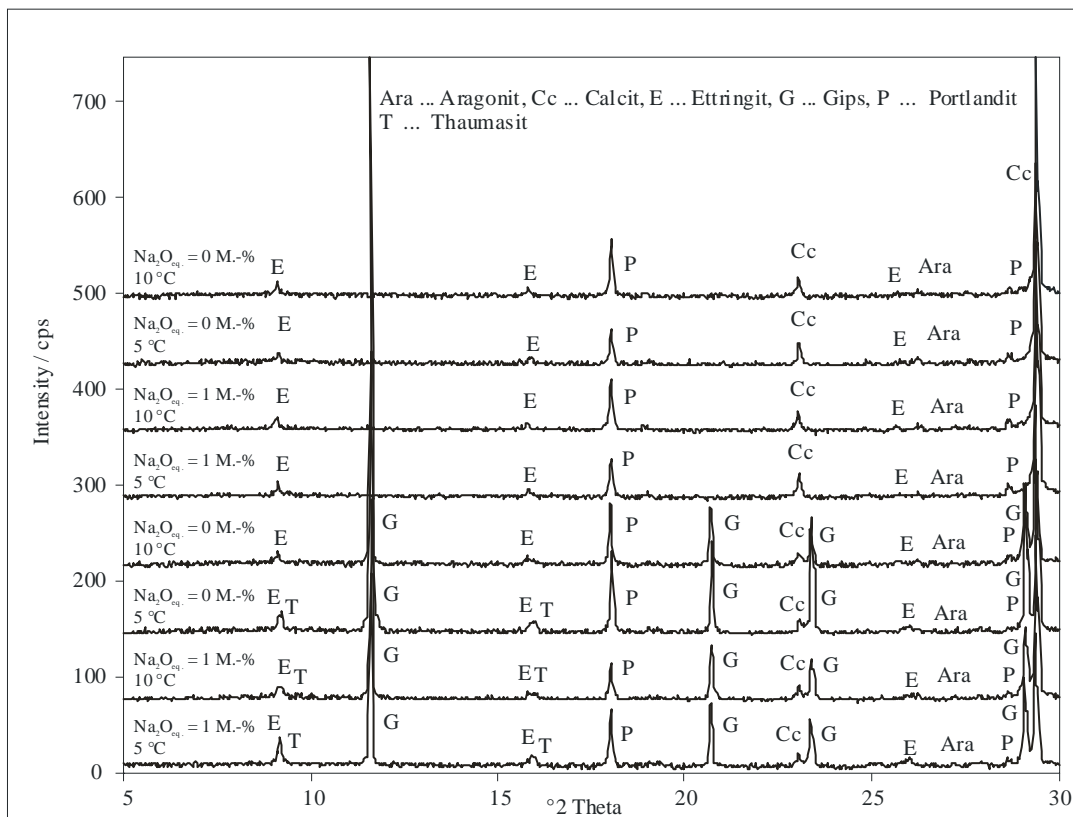


Abbildung 22: Diffraktogramme von Mischung A6 nach 365 Tagen Lagerung mit Gips / Na_2SO_4 in Suspensionen

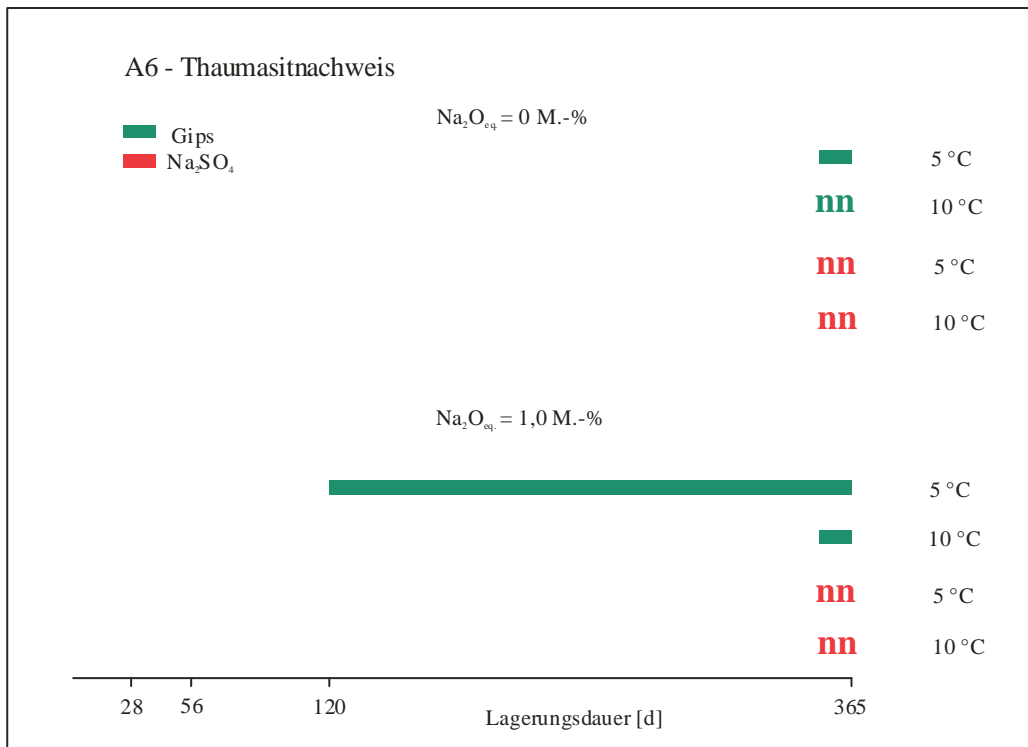


Abbildung 23: Serie A6, Nachweis von Thaumasit über der Lagerungsdauer, nn = nicht nachgewiesen

4.6.2 Mischung A3

4.6.2.1 Rietveldanalysen

Von den Suspensionen der Mischung A3, die bereits nach 7 und spätestens 14 Tagen eine erste Thaumazitbildung aufwiesen, wurden Rietveldanalysen erstellt. Die Ettringit- und Thaumazitwerte aller Proben der Serie A3 sind in Tabelle 9 a und b aufgeführt.

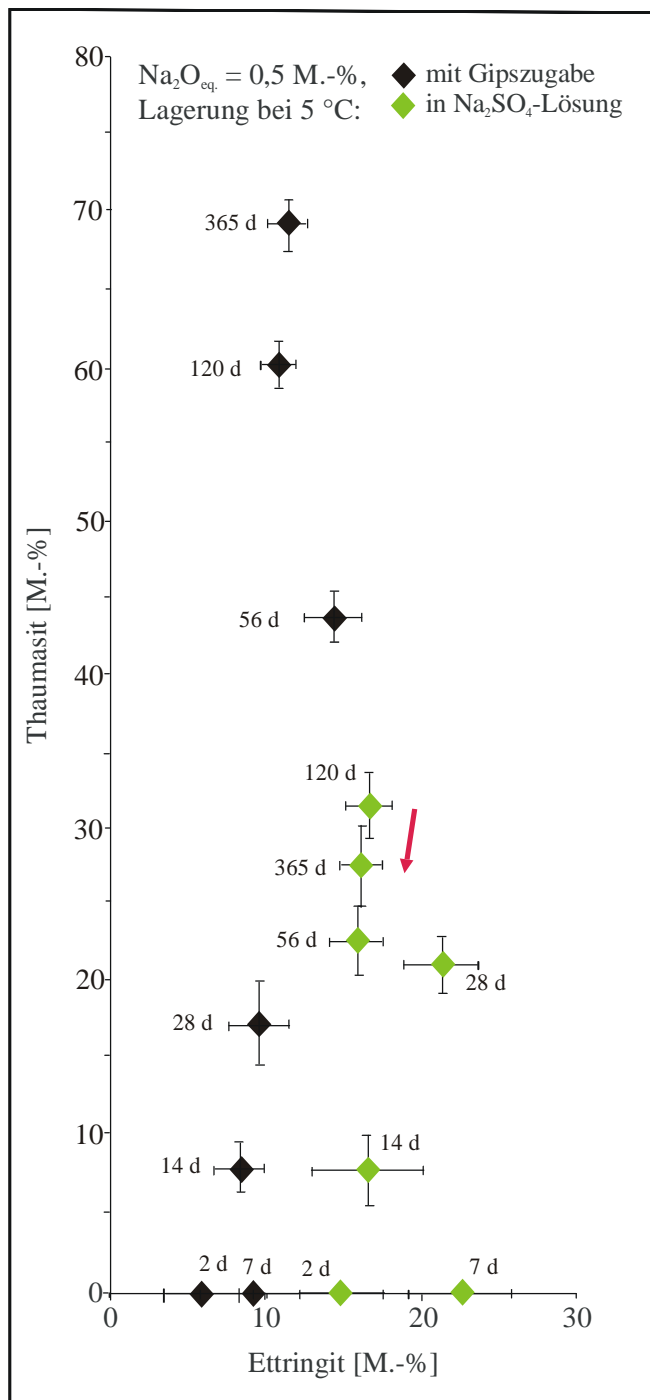


Abbildung 24: Thaumazitgehalt versus Ettringitgehalt, Probenahme nach 2 bis 365 Tagen, die Standardabweichungen 3σ sind durch Balken gekennzeichnet

Stellvertretend für alle Proben ist in Abbildung 24 der Gehalt von Thaumazit gegen den von Ettringit für die Proben der Serie A3 (Na₂O_{eq.} = 0,5 M.-%, Lagerungstemperatur: 5 °C, Sulfatquelle: Gips bzw. Na₂SO₄-Lösung) aufgetragen. Die Aussagen, die anhand dieses Diagramms getroffen wurden, können auf die der anderen Proben übertragen werden. Die Diagramme der anderen Proben sind in Anlage 3 A) bis C) aufgeführt.

Folgende Schlussfolgerungen konnten aus den Diagrammen gezogen werden:

- 1) Thaumazit war nach 14 Tagen mit über 5 M.-% in beiden Serien nachweisbar. In Proben, denen Gips zugegeben wurde, stieg der Thaumazitgehalt kontinuierlich bis zu einem Jahr auf maximal $68,9 \pm 1,6$ M.-% an (Tabelle 9 b).
- 2) In Suspensionen, die mit Na₂SO₄ gelagert wurden stiegen die Werte ebenfalls, jedoch nur bis auf maximal $31,5 \pm 2,0$ M.-% nach 120 Tagen und fielen wieder leicht

nach 120 und 365 Tagen. Obwohl die Differenz sehr gering ist und durch die Standardabweichung 3σ abgefangen werden könnte, kann dieser Trend in jedem Diagramm nachvollzogen werden und ist durch einen roten Pfeil gekennzeichnet (Abbildung 24 und Anlage 3 A bis C).

- 3) Der relativ steile Anstieg des Thaumasitgehaltes von 56 auf 120 Tage wurde mit der Nachdosierung von Natriumsulfat nach 56 Tagen in Zusammenhang gebracht.
- 4) Die Schwankungen des Ettringitgehalts und des Thaumasitanteils können mit der teilweise hohen Standardabweichung und der Ungenauigkeit bei der Probenahme und der Probenvorbereitung erklärt werden.

Tabelle 9 a

Ettringit- und Thaumasitgehalte der Suspensionen der Serie A3 (Lagerung in Na_2SO_4 -Lösung) von 2 bis 365 Tagen mit der Rietveldmethode ermittelt, d = Tage

Lagerung in Na_2SO_4 -Lösung

$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%} - \text{Lagerungstemperatur } 5 \text{ }^\circ\text{C}$			$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%} - \text{Lagerungstemperatur } 10 \text{ }^\circ\text{C}$		
d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]	d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]
2	$20,3 \pm 3,0$	—	2	$20,4 \pm 3,0$	—
7	$13,7 \pm 2,9$	$8,4 \pm 2,0$	7	$23,4 \pm 2,4$	—
14	$17,4 \pm 2,5$	$22,8 \pm 3,6$	14	$23,4 \pm 3,0$	$11,6 \pm 2,3$
28	$19,1 \pm 2,3$	$24,1 \pm 3,0$	28	$26,2 \pm 2,3$	$14,5 \pm 2,3$
56	$17,7 \pm 2,6$	$18,9 \pm 2,7$	56	$20,4 \pm 2,6$	$13,2 \pm 2,4$
120	$14,2 \pm 2,1$	$28,6 \pm 2,7$	120	$24,6 \pm 1,7$	$22,3 \pm 2,2$
365	$18,5 \pm 2,6$	$27,3 \pm 2,4$	365	$20,9 \pm 2,1$	$18,6 \pm 2,9$

$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0,5 \text{ M.-%} - \text{Lagerungstemperatur } 5 \text{ }^\circ\text{C}$			$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0,5 \text{ M.-%} - \text{Lagerungstemperatur } 10 \text{ }^\circ\text{C}$		
d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]	d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]
2	$15,3 \pm 2,7$	—	2	$13,8 \pm 2,7$	—
7	$22,8 \pm 3,3$	—	7	$20,5 \pm 3,0$	$6,0 \pm 2,1$
14	$16,9 \pm 3,6$	$8,0 \pm 2,3$	14	$19,5 \pm 3,0$	$10,2 \pm 2,2$
28	$21,6 \pm 2,4$	$21,2 \pm 1,8$	28	$22,2 \pm 2,8$	$10,9 \pm 2,4$
56	$16,1 \pm 1,6$	$22,9 \pm 2,2$	56	$20,4 \pm 2,1$	$11,9 \pm 2,8$
120	$17,0 \pm 1,5$	$31,5 \pm 2,0$	120	$18,2 \pm 2,6$	$20,5 \pm 2,5$
365	$16,5 \pm 1,2$	$27,6 \pm 2,6$	365	$24,4 \pm 2,2$	$16,1 \pm 2,6$

Tabelle 9 b

Ettringit- und Thaumasitgehalte der Suspensionen der Serie A3 (Lagerung mit Gipszugabe) von 2 bis 365 Tagen mit der Rietveldmethode ermittelt, d = Tage

Lagerung mit Gipszugabe

Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% - Lagerungstemperatur 5 °C			Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% - Lagerungstemperatur 10 °C		
d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]	d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]
2	8,1 ± 1,8	—	2	7,7 ± 1,7	—
7	9,7 ± 1,7	5,8 ± 1,6	7	12,6 ± 1,8	—
14	9,7 ± 1,8	14,4 ± 2,6	14	10,5 ± 1,8	12,2 ± 3,0
28	10,1 ± 1,7	19,3 ± 2,2	28	11,8 ± 1,7	18,9 ± 2,3
56	11,0 ± 1,5	31,8 ± 1,9	56	16,1 ± 2,5	34,8 ± 2,2
120	14,0 ± 1,2	51,3 ± 1,5	120	12,7 ± 1,1	50,8 ± 1,5
365	9,2 ± 1,3	64,4 ± 1,7	365	12,1 ± 2,0	62,8 ± 2,1

Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% - Lagerungstemperatur 5 °C			Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% - Lagerungstemperatur 10 °C		
d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]	d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]
2	6,0 ± 2,4	—	2	9,0 ± 3,3	—
7	9,3 ± 2,9	—	7	14,9 ± 3,0	—
14	8,4 ± 1,6	8,2 ± 1,6	14	11,1 ± 1,7	6,9 ± 1,7
28	9,6 ± 1,9	17,5 ± 2,7	28	11,2 ± 1,8	16,8 ± 2,5
56	14,4 ± 1,8	43,7 ± 1,7	56	13,7 ± 1,3	45,0 ± 1,7
120	10,9 ± 1,1	59,9 ± 1,5	120	12,2 ± 1,1	61,9 ± 1,5
365	11,5 ± 1,2	68,9 ± 1,6	365	9,8 ± 1,2	66,8 ± 1,7

4.6.2.2 Gitterparameter *a* und *c* von Ettringit und Thaumasit

Um die, in den Suspensionen nachgewiesenen Phasen Thaumasit und Ettringit mit den reinen Endgliedern der Mischkristallreihe zu vergleichen und Aussagen zu möglichen Bildungswegen des Thaumasits zu treffen, wurden mit der Rietveldmethode die Gitterparameter *a* und *c* der Proben der Serie A3 (Alit, C₃A + Gips = Ettringit, Calcit und Gips bzw. Na₂SO₄) bestimmt.

In den Tabellen 10 a und b sind die Gitterparameter *a* und *c* von Ettringit und Thaumasit der Serie A3 über den Zeitraum von 2 bis 365 Tagen und zum Vergleich die Werte aus der Literatur für Ettringit (Moore und Taylor, 1970) und Thaumasit (Edge und Taylor, 1971) aufgeführt, die für die Startwerte der Rietveldanalysen genutzt wurden.

Tabelle 10 a

Gitterparameter *a* und *c* von Ettringit und Thaumasit der Suspensionen der Serie A3 (Alit, C₃A + Gips = Ettringit und Calcit, Sulfatquelle: Gips) nach 2, 7, 14, 28, 56, 120 und 365 Tagen, zum Vergleich die Daten von Ettringit (Moore und Taylor, 1970) und Thaumasit (Edge und Taylor, 1971)

Serie A3 Sulfatquelle: Gips Lagerungsdauer [d]		Ettringit Gitterparameter [Å]		Thaumasit Gitterparameter [Å]	
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
Ettringit (Moore und Taylor, 1970)		11,26	21,48	—	—
Thaumasit (Edge und Taylor, 1971)		—	—	11,04	20,78
Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%					
5 °C	2	11,21	21,52	—	—
	7	11,23	21,44	11,07	20,89
	14	11,23	21,45	11,08	20,90
	28	11,23	21,41	11,07	20,87
	56	11,23	21,44	11,06	20,85
	120	11,23	21,44	11,06	20,85
	365	11,21	21,47	11,06	20,84
10 °C	2	11,22	21,48	—	—
	7	11,21	21,52	—	—
	14	11,23	21,45	11,07	20,91
	28	11,23	21,44	11,07	20,86
	56	11,22	21,46	11,06	20,85
	120	11,22	21,45	11,06	20,85
	365	11,21	21,47	11,06	20,84
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%					
5 °C	2	11,23	21,48	—	—
	7	11,19	21,41	—	—
	14	11,22	21,43	11,08	20,86
	28	11,21	21,44	11,06	20,86
	56	11,22	21,46	11,06	20,84
	120	11,20	21,47	11,06	20,84
	365	11,21	21,47	11,06	20,84
10 °C	2	11,22	21,38	—	—
	7	11,19	21,42	—	—
	14	11,22	21,46	11,06	20,88
	28	11,23	21,42	11,07	20,86
	56	11,22	21,47	11,06	20,84
	120	11,22	21,45	11,06	20,85
	365	11,21	21,47	11,06	20,84

Tabelle 10 b

Gitterparameter a und c von Ettringit und Thaumasit der Suspensionen der Serie A3 (Alit, C_3A + Gips = Ettringit und Calcit, Sulfatquelle: Na_2SO_4) nach 2, 7, 14, 28, 56, 120 und 365 Tagen

Serie A3		Ettringit		Thaumasit	
Sulfatquelle: Na_2SO_4		Gitterparameter [Å]		Gitterparameter [Å]	
Lagerungsdauer [d]		a	c	a	c
$Na_2O_{eq.} = 0$ M.-%					
5 °C	2	11,22	21,45	—	—
	7	11,22	21,45	11,08	20,87
	14	11,23	21,42	11,08	20,87
	28	11,23	21,39	11,08	20,90
	56	11,23	21,45	11,06	20,85
	120	11,23	21,46	11,06	20,85
	365	11,24	21,44	11,06	20,86
10 °C	2	11,23	21,47	—	—
	7	11,23	21,42	—	—
	14	11,23	21,46	11,07	20,90
	28	11,23	21,41	11,07	20,85
	56	11,23	21,44	11,06	20,85
	120	11,23	21,44	11,07	20,86
	365	11,23	21,44	11,06	20,84
$Na_2O_{eq.} = 0,5$ M.-%					
5 °C	2	11,21	21,42	—	—
	7	11,21	21,42	—	—
	14	11,20	21,39	11,06	20,89
	28	11,23	21,39	11,05	20,86
	56	11,23	21,43	11,06	20,84
	120	11,23	21,42	11,06	20,85
	365	11,23	21,45	11,06	20,85
10 °C	2	11,22	21,43	—	—
	7	11,22	21,41	11,08	20,94
	14	11,22	21,41	11,08	20,87
	28	11,22	21,44	11,06	20,85
	56	11,22	21,47	11,06	20,86
	120	11,23	21,42	11,07	20,87
	365	11,23	21,42	11,06	20,88

In Abbildung 25 sind die Gitterparameter a und c in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen. Der von Barnett et al. (2000) definierte Bereich einer möglichen Mischungslücke zwischen $a = 11,11$ und $11,17$ Å ist ebenfalls gekennzeichnet.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Gitterparameter a und c dieser Arbeit von den Literaturwerten (Moore und Taylor, 1970 und Edge und Taylor, 1971) abweichen. Diese Abweichung ist für den Gitterparameter a mit maximal $0,07$ Å für Ettringit und $0,04$ Å für Thaumasit sehr gering. Der Literaturwert für den Gitterparameter c des Ettringits liegt bei $21,48$ Å (Moore und Taylor, 1970), während die Werte dieser Arbeit zwischen $21,38$ und $21,52$ Å schwan-

ken. Die Werte für den Gitterparameter c des Thaumasits liegen maximal $0,26 \text{ \AA}$ über dem Wert von Edge und Taylor (1971).

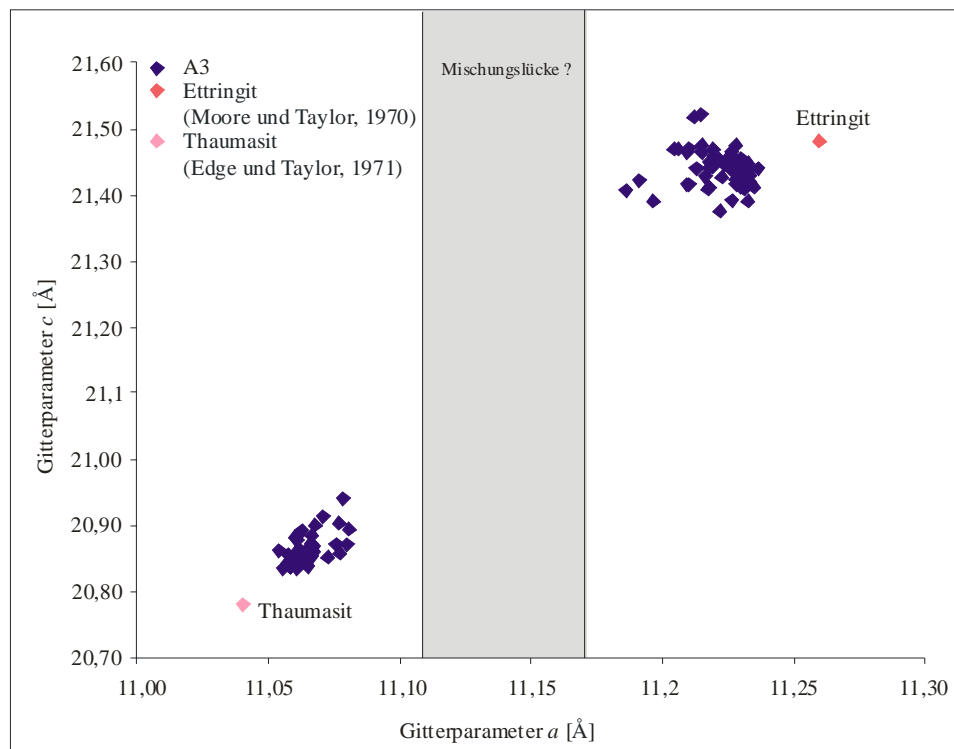


Abbildung 25: Gitterparameter a und c der Proben der Serie A3, von der Probenahme nach 2 bis 365 Tagen

Diese geringfügigen Schwankungen sind auf Gitterbaufehler, die beispielsweise durch Substitution von Atomen im Gitter des Ettringits und des Thaumasits entstehen, zurückzuführen. Dieses Ergebnis war aufgrund der komplexen chemischen Zusammensetzung der Suspensionen und der hohen Bildungsgeschwindigkeit des Ettringits und des Thaumasits zu erwarten.

Weiterhin wurde festgestellt, dass keine der Mischungen innerhalb der von Barnett et al. (2000) postulierten Mischungslücke liegt. Da diese Auswertungen an 104 Datensätze durchgeführt wurden, sind die Untersuchungen statistisch betrachtet relativ fundiert. Daher kann geschlussfolgert werden, dass für Gemische der Zusammensetzung A3 (Alit, C_3A + Gips = Ettringit, Calcit und Gips bzw. Na_2SO_4), die bei 5 und 10 °C lagern vermutlich keine Mischkristallbildung innerhalb der Mischungslücke (grau gekennzeichnete Bereich in Abbildung 25) zu erwarten ist.

Um festzustellen ob eine Veränderung der Gitterparameter von Ettringit und Thaumasit über die Zeitspanne eines Jahres erfolgt ist, wurden die Daten über die Zeit aufgetragen (Abbil-

dungen 26 und 27, Anlage 4 A und B). Im Vergleich zeigen alle Serien unabhängig von der Lagerungstemperatur, dem Alkaliäquivalent und der Art der Sulfatquelle übereinstimmende Muster. Die Gitterparameter a und c , sowohl von Ettringit, als auch von Thaumasit, weisen bis auf wenige Ausreißer einen gleich bleibenden Verlauf auf.

Dieses Resultat zeigt deutlich, dass die Thaumasitbildung in dieser Mischung und unter den hier gegebenen Bedingungen nicht über die Umbildung von Ettringit erfolgt. Dagegen wiesen Kollmann et al. (1976) in Mischungen mit Ca(OH)_2 , CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Portlandzementklinker bei einer Lagerungstemperatur von $2\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 40 Tagen eine Abnahme des Gitterparameters a von Ettringit bis hin zu Thaumasit und damit eine Umwandlung von Ettringit in Thaumasit nach. Aufgrund dieser unterschiedlichen Ergebnisse ist anzunehmen, dass die Thaumasitbildung prinzipiell auf mehreren Wegen stattfinden kann.

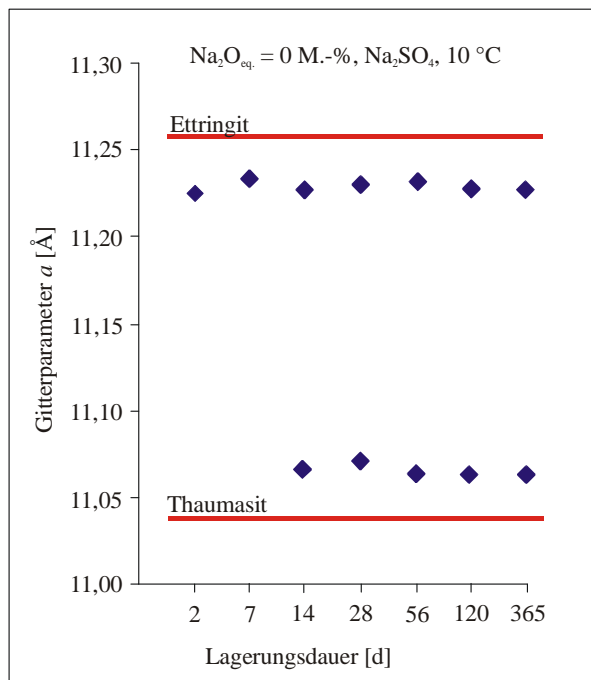
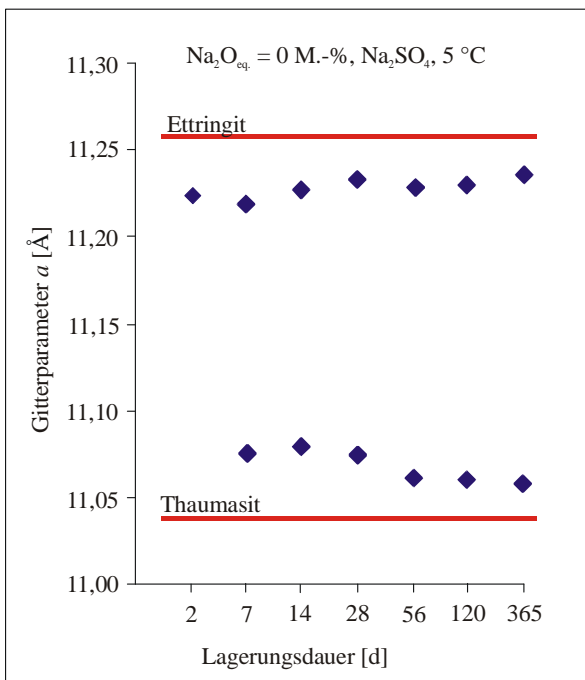
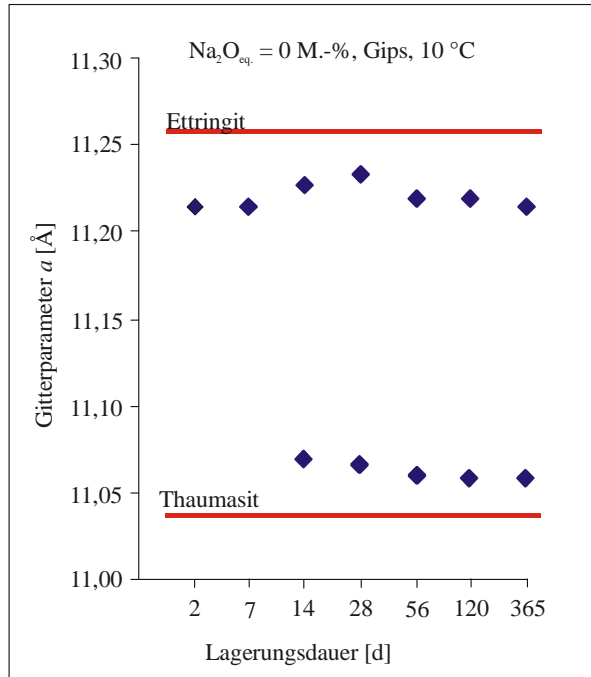
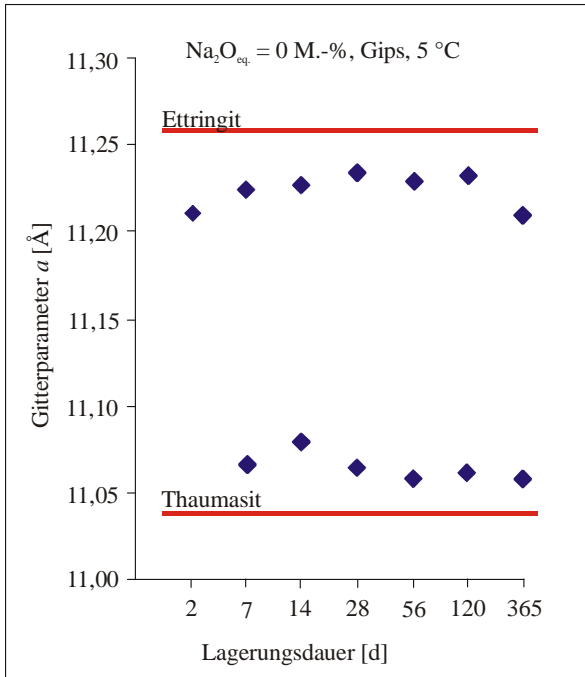


Abbildung 26: Gitterparameter a in Bezug auf die Lagerungsdauer der Suspensionen der Serie A3 mit $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$

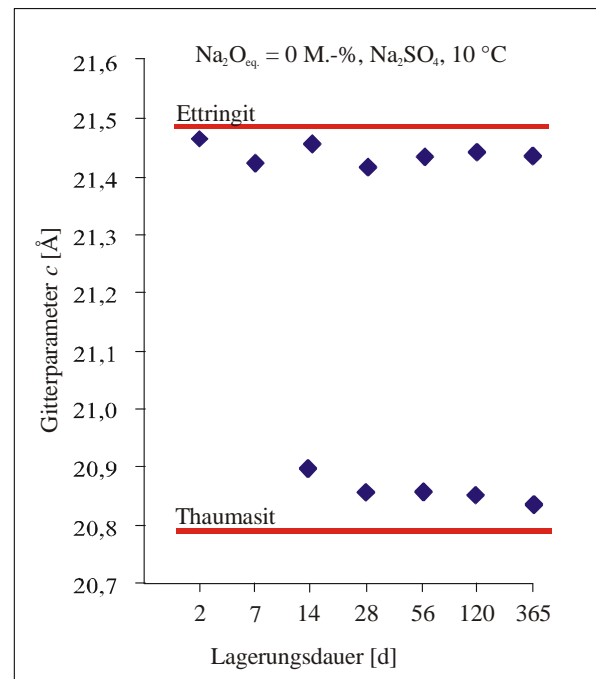
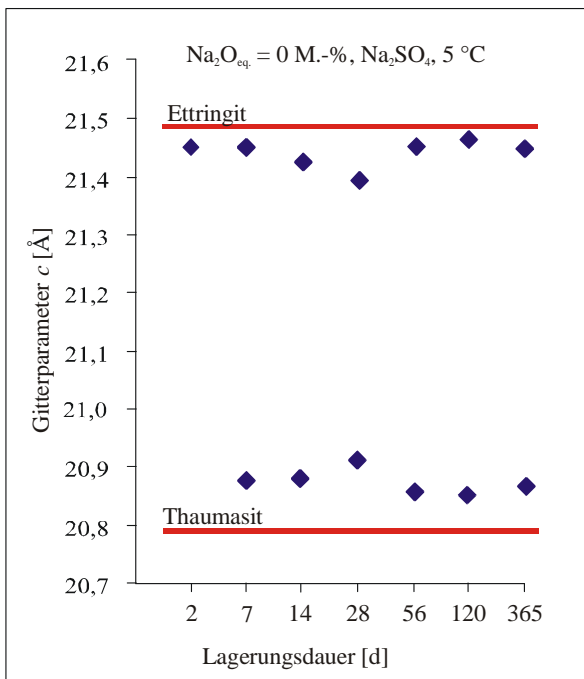
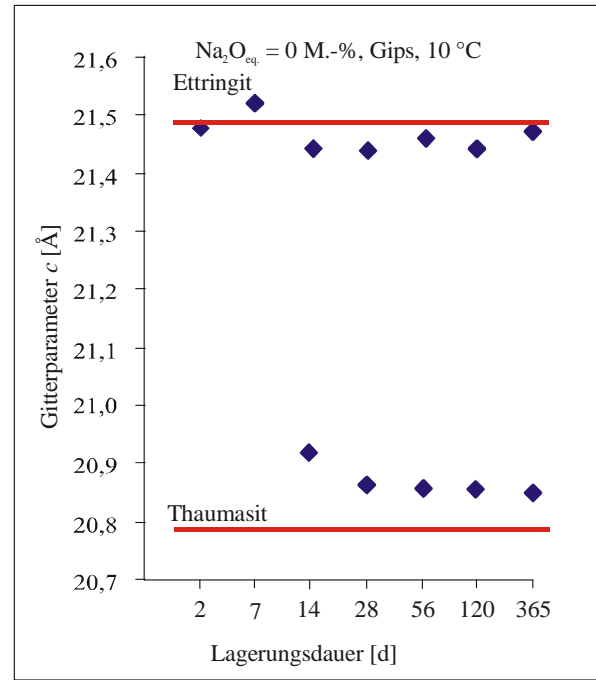
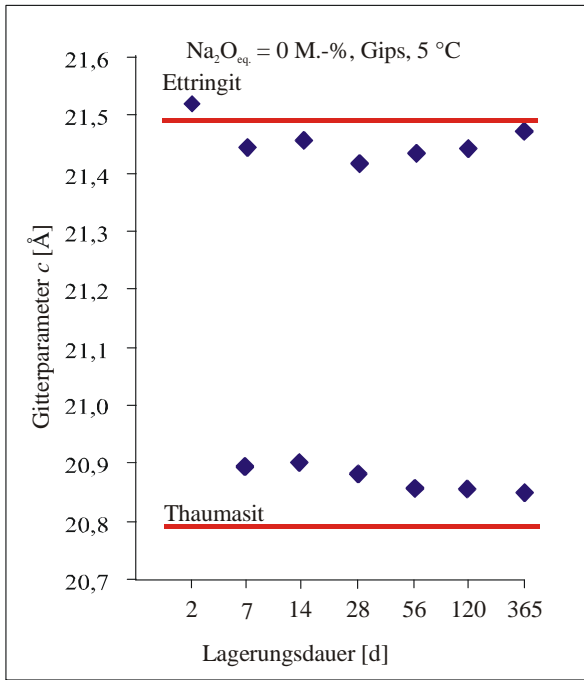


Abbildung 27: Gitterparameter c in Bezug auf die Lagerungsdauer der Suspensionen der Serie A3 mit $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0 \text{ M.-%}$

4.6.3 Mischung A1

4.6.3.1 Mischungen mit C₃S und synthetisiertem Ettringit

In einem weiteren Ansatz wurde der vorhydratisierten Mischung A1 (C₃S, Na₂O_{eq.} = 0 M.-%) Carbonat sowie synthetisierter Ettringit zugegeben. Dabei sollte untersucht werden, welche Rolle der Ettringit bei der Thaumasitbildung spielt und inwieweit es auf diesem Weg möglich ist, Thaumasit über die Woodfordit-Route zu bilden. In einem Vergleichsansatz wurde dem gleichen Gemisch Natriumsulfat als zusätzlicher Sulfatträger zugegeben. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Suspensionen, die in Natriumsulfatlösung lagerten weisen, unabhängig von der Menge des zugegebenen synthetischen Ettringits, bereits nach 7 Tagen Thaumasit auf (Abbildung 28). Das zeigt noch deutlicher als bei Suspensionen der Serie A3, dass die Zugabe von Ettringit die Thaumasitbildung wesentlich beschleunigt. Weiterhin wurde mit der Rietveldanalyse keine Abnahme des Ettringitgehaltes zugunsten einer Thaumasitbildung festgestellt (Tabelle 11).
2. Suspensionen, die in Wasser gelagert wurden, zeigen auch nach 56 Tagen keine Thaumasitbildung (Abbildung 29). Das lässt den Schluss zu, dass sich Ettringit nicht auflöst, um Sulfat für eine Thaumasitbildung freizugeben. Das Fazit dieses Versuches ist, dass für eine Thaumasitbildung Ettringit und zusätzliches Sulfat in der Lösung vorhanden sein müssen.

Tabelle 11

Ettringit- und Thaumasitgehalte in Suspensionen mit vorhydratisiertem C₃S (Na₂O_{eq.} = 0 M.-%) und 10 bzw. 30 M.-% synth. Ettringit (bezogen auf C₃S + Ettringit) und Calcit, Lagerung bei 5 °C in Natriumsulfatlösung

10 M.-% Ettringit			30 M.-% Ettringit		
d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]	d	Ettringit [M.-%]	Thaumasit [M.-%]
7	6.9 ± 2.7	15.4 ± 2.9	7	26.0 ± 2.4	12.3 ± 1.9
14	5.9 ± 2.6	21.0 ± 2.1	14	25.3 ± 2.5	17.3 ± 1.9
28	6.4 ± 2.1	22.2 ± 2.0	28	24.9 ± 2.3	18.8 ± 1.8
56	5.8 ± 2.8	20.1 ± 2.2	56	24.5 ± 2.7	19.7 ± 2.0

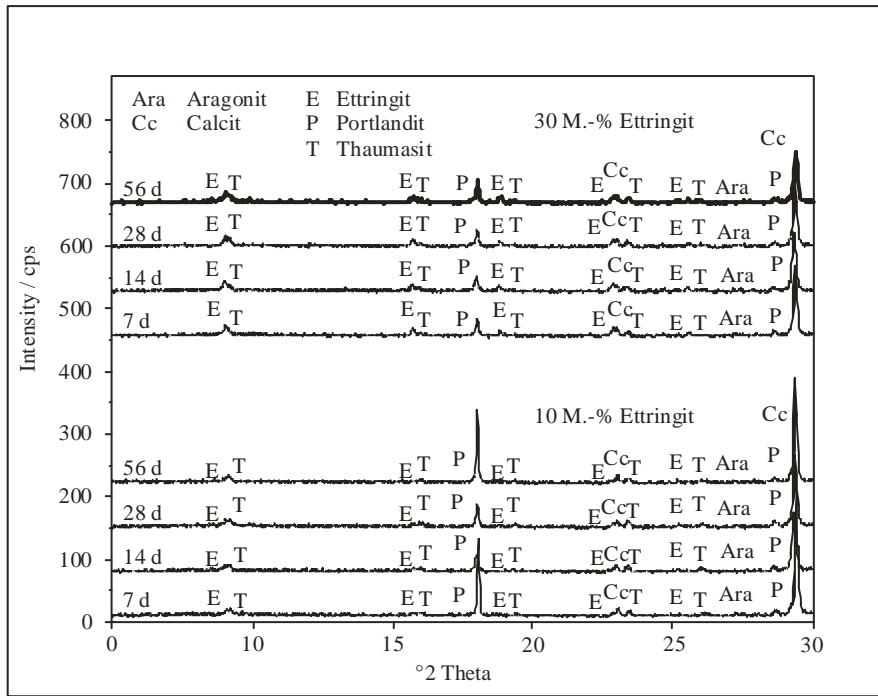


Abbildung 28: Diffraktogramme von Suspensionen mit vorhydratisiertem C₃S (Na₂O_{eq.} = 0 M.-%), Calcit und 10 bzw.30 M.-% synth. Ettringit (bezogen auf C₃S + Ettringit) - Lagerung bei 5 °C in Natriumsulfatlösung

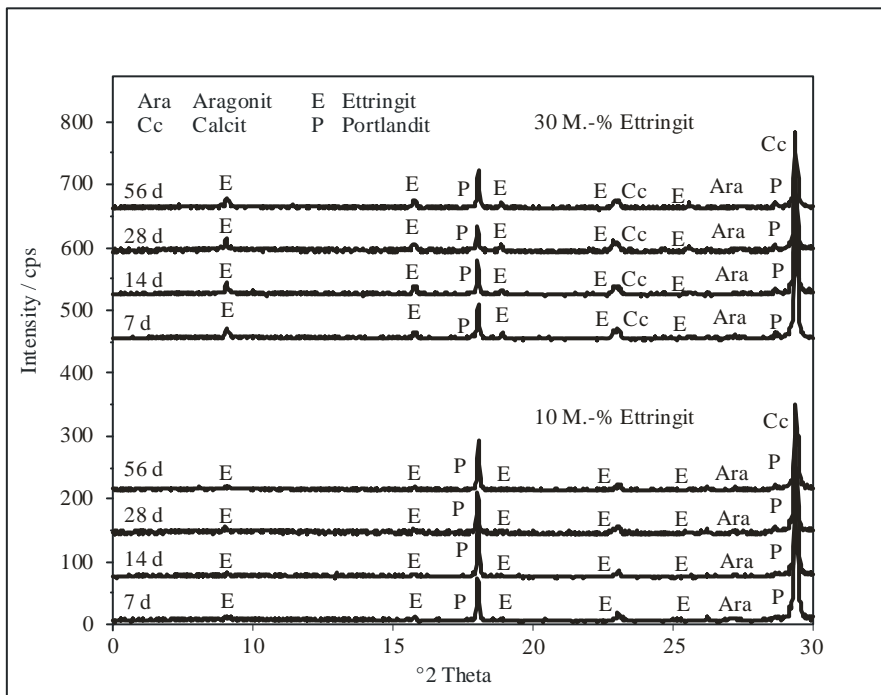


Abbildung 29: Diffraktogramme von Suspensionen mit vorhydratisiertem C₃S (Na₂O_{eq.} = 0 M.-%), Calcit und 10 bzw. 30 M.-% synth. Ettringit (bezogen auf C₃S + Ettringit) und Lagerung bei 5 °C in destilliertem Wasser

In Abbildung 30 ist der Thaumasitgehalt gegen den Ettringitanteil der Serie A1 mit synthetischem Ettringit und zusätzlicher Natriumsulfatzugabe aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Thaumasitgehalt nach der ersten Probenahme nach 7 Tagen zur zweiten Probenahme nach 14 Tagen sprunghaft ansteigt. Zwischen 14 und 56 Tagen schwankt der Thaumasitgehalt jedoch innerhalb der dreifachen Standardabweichung und steigt nicht weiter. In Abbildung 30 sind diese Werte mit einem Kreis markiert. Unabhängig vom Ettringitanteil wurden Thaumasitgehalte von $19,7 \pm 2,0$ M.-% (Zugabe von 30 M.-% synth. Ettringit - bezogen auf C_3S + Ettringit) und $20,1 \pm 2,2$ (Zugabe von 10 M.-% synth. Ettringit - bezogen auf C_3S + Ettringit) ermittelt.

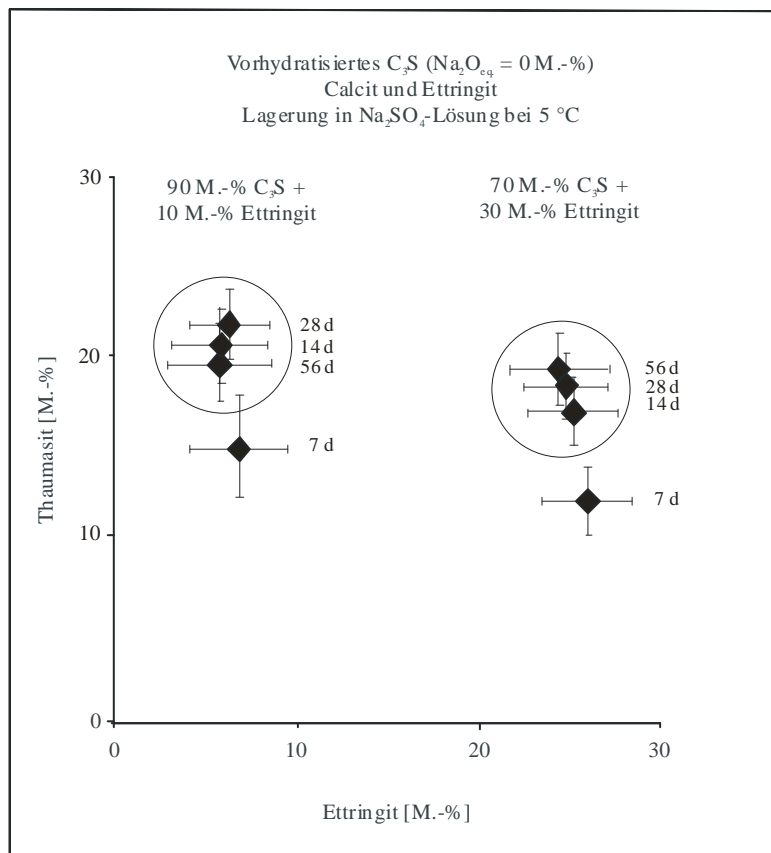


Abbildung 30: Thaumasitgehalt versus Ettringitgehalt, Probenahme nach 7 bis 56 Tagen, die Standardabweichungen 3σ sind durch Balken gekennzeichnet

4.6.3.2 Gitterparameter *a* und *c* von Ettringit und Thaumazit

In Tabelle 12 sind die Gitterparameter *a* und *c* der Serie A1 (vorhydratisiertes C₃S + synthetischer Ettringit, Calcit und Na₂SO₄) angeführt. In Abbildung 31 sind die Gitterparameter gegeneinander aufgetragen.

Tabelle 12:

Gitterparameter *a* und *c* von Ettringit und Thaumazit der Suspensionen der Serie A1 (C₃S, synth. Ettringit und Calcit, Sulfatquelle: Na₂SO₄, Na₂O_{eq.} = 0 M.-%, 5 °C) nach 7, 14, 28 und 56 Tagen

Serie A1 (C ₃ S, synthet. Ettringit, Calcit, Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%, 5 °C) Sulfatquelle: Na ₂ SO ₄ Lagerungsdauer [d]	Ettringit Gitterparameter [Å]		Thaumazit Gitterparameter [Å]	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
10 % synthet. Ettringit				
7	11,22	21,48	11,06	20,83
14	11,24	21,45	11,06	20,85
28	11,24	21,46	11,06	20,84
56	11,24	21,43	11,06	20,84
30 % synthet. Ettringit				
7	11,24	21,46	11,07	20,84
14	11,24	21,46	11,07	20,86
28	11,24	21,46	11,05	20,86
56	11,25	21,45	11,07	20,85

Die Werte verhalten sich ähnlich, wie die der Serie A3 (Abbildung 25). Die Gitterparameter *a* und *c* dieser Arbeit weichen von den Literaturwerten (Moore und Taylor, 1970 und Edge und Taylor, 1971) ebenfalls geringfügig ab. Die maximale Abweichung des Gitterparameters *a* beträgt 0,04 Å für Ettringit und 0,03 Å für Thaumazit. Die Abweichung des Gitterparameters *c* wurde mit maximal 0,05 Å für Ettringit und 0,08 Å für Thaumazit bestimmt. Diese Veränderungen in den Gitterparametern sind auf Fehler im Gitter, die z.B. durch den Einbau von Fremdatomen entstehen zurückzuführen. Wie bereits bei Serie A3 fällt keiner der Werte in den grau gekennzeichneten Bereich, der von Barnett et al. (2000) als Mischungslücke postuliert wurde und dessen Existenz aufgrund verschiedener Mischkristallbildungen (Torres et al., 2004 und Kollmann et al., 1976), die in diesen Bereich einzuordnen sind, angezweifelt wird.

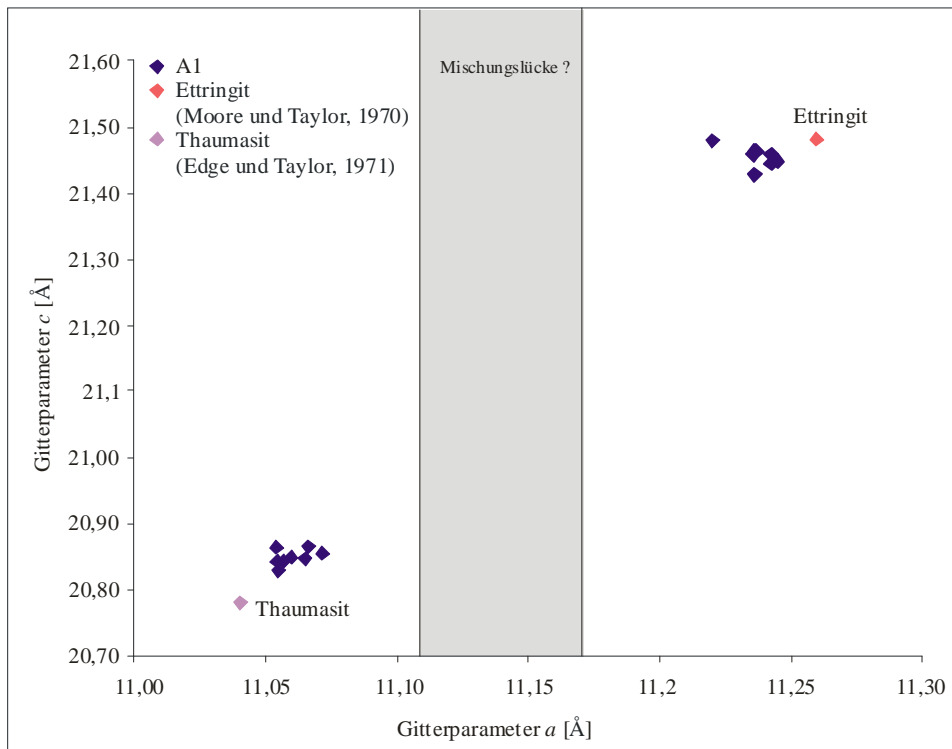


Abbildung 31: Gitterparameter c versus a der Proben der Serie A1 (C_3S , Ettringit, Calcit, Na_2SO_4)

Abbildung 32 zeigt jeweils die Gitterparameter a und c in Abhängigkeit von der Zeit. Wie bereits bei der Serie A3, ist auch hier ein gleich bleibender Verlauf der Gitterparameter über die Zeitspanne von 7 bis 56 Tagen zu beobachten. Weiterhin kann festgestellt werden, dass hinsichtlich der Zugabe von Ettringit (10 und 30 M.-% - bezogen auf C_3S + synth. Ettringit) keine Unterschiede in den Gitterparametern des neu gebildeten Thaumasits ersichtlich sind.

Diese Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der Suspensionen der Serie A3 überein und bestätigen ebenfalls, dass keine Umwandlung des Ettringits über Woodfordit hin zu Thaumasit (Woodfordit-Route nach Bensted, 2003) stattfindet.

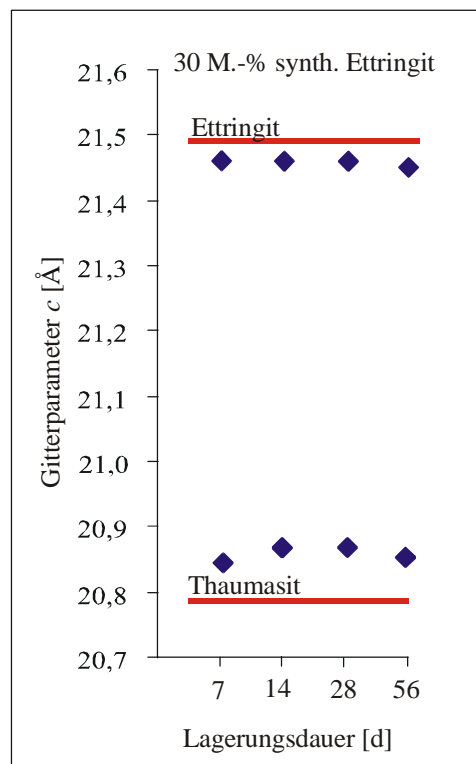
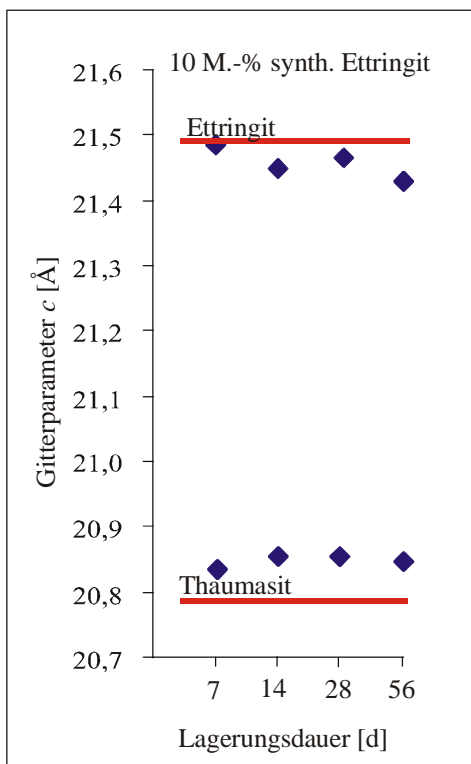
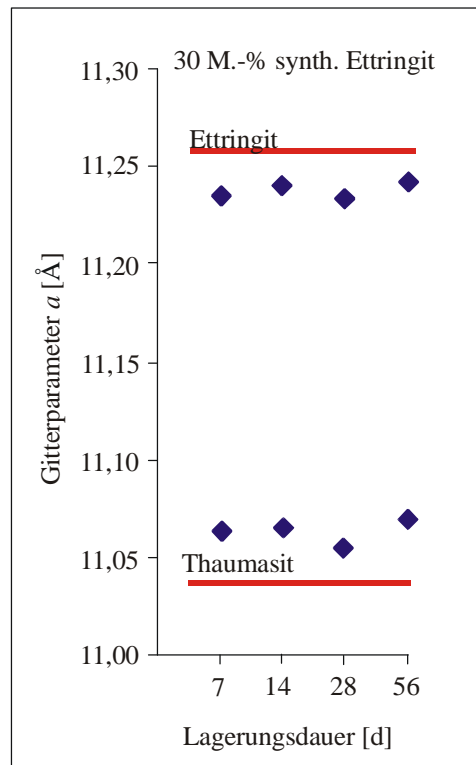
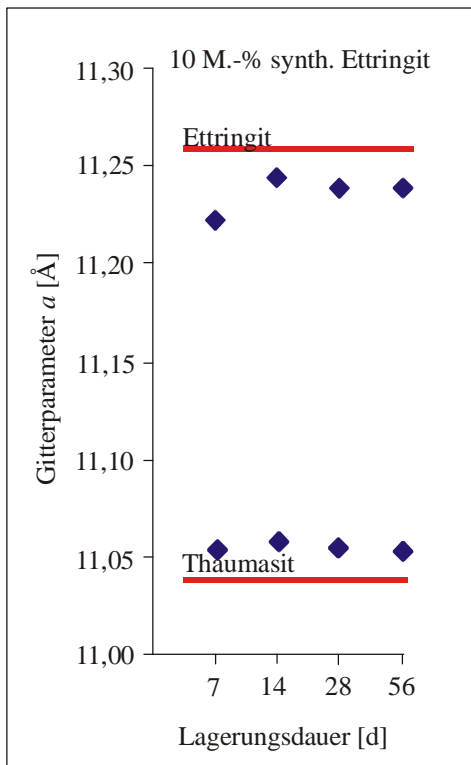


Abbildung 32: Gitterparameter a und c in Bezug auf die Lagerungsdauer der Suspensionen der Serie A1 mit Zugabe von synthetisiertem Ettringit, Calcit und Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0$ M.-%, Lagerungstemperatur der Suspension 5°C

4.6.4 Serien B und C

4.6.4.1 Resultate nach 28 Tagen Lagerungsdauer

Die Ergebnisse der qualitativen Röntgenphasenanalyse der Suspensionen der Mischungen B und C, die im Gegensatz zu Serie A mit Zugabe von Nanosilica hergestellt wurden sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13
Mineralphasen in Proben aus Suspensionen B und C, Lagerungstemperaturen 5 und 10°C, nach 28 Tagen

Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%	Sulfatquelle in den Suspensionen: Gips (5°C/10°C)					
	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Gips	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Ettringit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%						
Gips	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —	— / —
Ettringit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%	Sulfatquelle in den Suspensionen: Na ₂ SO ₄ (5°C/10°C)					
	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	— / —	— / —	X / X	X / X	X / X
Ettringit	— / —	X / X	X* / X*	— / —	X / X	X* / X*
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%						
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	— / —	— / X	X / X	X / X	X / X
Ettringit	— / —	X / X	X* / X*	— / —	X / X	X* / X*
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —

— = Phase ist nicht nachweisbar, X* = Phase ist nur in Spuren nachweisbar, X = Phase ist deutlich nachweisbar, keine Gipsbildung in Suspensionen mit Na₂SO₄- Zugabe

Folgendes lässt sich zusammenfassend sagen:

1. In allen Suspensionen sind die Sulfat- und Carbonatträger Gips und Calcit nachweisbar. In keiner Suspension, die mit Zugabe von Natriumsulfat lagerte wurde Gips nachgewiesen. Aragonit wurde ebenfalls in einigen Suspensionen nachgewiesen. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln für die Mischungen A diskutiert, ist es möglich, dass Aragonit sowohl aus dem Carbonatträger stammt, als auch neu gebildet wurde. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich Aragonit durch Reaktion mit CO_2 aus der Luft bei ungenügendem Trocknen unter Isopropanol neu gebildet hat.
2. In keiner Suspension wurden Reste von C_3S / Alit oder $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$ nachgewiesen. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass es im Vergleich zur Serie A durch den hohen Anteil an hydratisiertem Nanosilica (C-S-H Phasen) zu einem Verdünnungseffekt kommt.
3. Ettringit wurde in allen Suspensionen der Serie B2 und in Suspensionen mit Zugabe von Na_2SO_4 der Serien B3, C2 und C3 nachgewiesen. Diese Serien enthielten Aluminat, das entweder an C_3A oder $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$ gebunden war. Aus welchem Grund lediglich die Suspensionen der Serien B3, C2 und C3, die in Na_2SO_4 -Lösung lagerten Ettringit zeigten, kann nicht erklärt werden.
4. Ettringit wurde in keiner Suspension der Serien B1 und C1 nachgewiesen. Die beiden Serien bestehen aus Alit (1 M.-% Al_2O_3) wie auch die Serie A2. Sie enthalten jedoch zusätzlich Nanosilica in unterschiedlichen Anteilen. Da A2 nach 28 Tagen keinen Ettringit aufwies, war für B1 und C1 ebenfalls eine verzögerte Reaktion zu erwarten.
5. Thaumasit wurde in Suspensionen der Mischung B2 mit Na_2SO_4 und mit Gips nachgewiesen (Abbildung 33). Die Zusammensetzung der Mischung B2 ist der Mischung A3 ähnlich (Tabelle 4). Der Unterschied besteht im zusätzlichen Nanosilicaanteil der Mischung B2, um ein C/S Verhältnis der C-S-H Phasen von 1,7 zu erzielen. Die schnelle Thaumasitbildung der Suspensionen der Mischung B2 bestätigt das Ergebnis von A3 und bekräftigt, dass Mischungen mit hohen Ettringitgehalten zur Thaumasitbildung neigen. Die Mischung C2, die abgesehen von einem höheren Nanosilica-Anteil die gleiche Zusammensetzung wie die Mischungen A3 und B2 aufweist, enthält nach 28 Tagen keinen Thaumasit. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass höhere Gehalte an C-S-H Phasen durch einen Verdünnungseffekt die Thaumasitbildung verzögert.

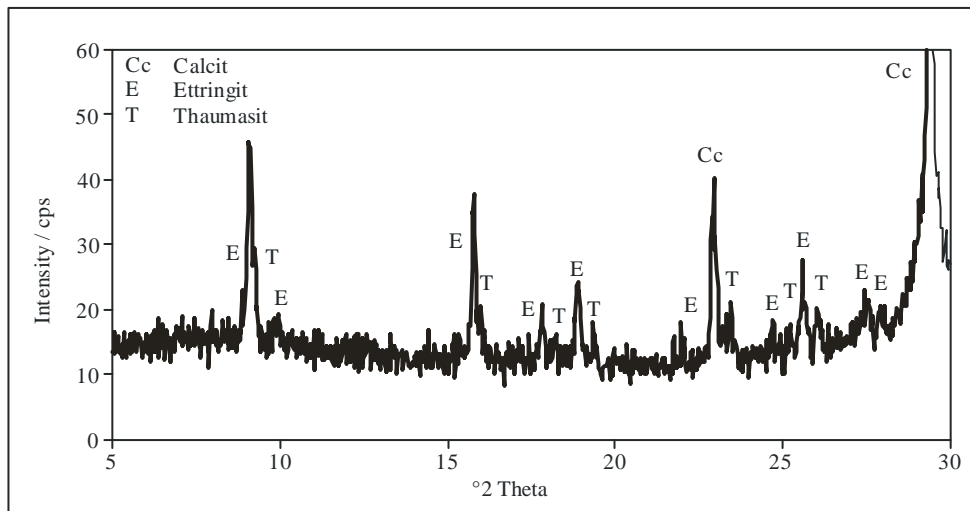


Abbildung 33: Serie B2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$), nach 28 Tagen Lagerung in Suspension mit Natriumsulfat bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$

4.6.4.2 Resultate nach 56 Tagen Lagerungsdauer

In Tabelle 14 sind die Resultate der Röntgenphasenanalysen für die Suspensionen der Mischungen B und C nach 56 Tagen dargestellt.

Tabelle 14
Mineralphasen in Proben aus Suspensionen B und C, Lagerungstemperaturen 5 und 10°C, nach 56 d

Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%	Sulfatquelle in den Suspensionen: Gips (5°C/10°C)					
	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Gips	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X* / X*	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X / X	X* / X*	X* / X*
Ettringit	— / —	X / X	— / —	— / —	X / X	— / —
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	X / X	— / —
Woodfordit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%						
Gips	X / X	X / X	X / X*	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X / X	X* / X*	X* / X*
Ettringit	— / —	X / X	— / —	— / —	X / X	— / —
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	X / X	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%						
Sulfatquelle in den Suspensionen: Na ₂ SO ₄ (5°C/10°C)						
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X / X	X* / X*	X* / X*
Ettringit	— / —	X / X	— / —	— / —	X / X	X* / X*
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%						
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X / X	X* / X*	X* / X*
Ettringit	— / —	X / X	— / X*	— / —	— / —	X* / X*
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —

— = Phase ist nicht nachweisbar, X* = Phase ist nur in Spuren nachweisbar, X = Phase ist deutlich nachweisbar. In einigen Suspensionen werden die schwachen Aragonitreflexe von deutlich stärkeren Thaumasit und Ettringitreflexen überlagert und sind daher nicht mehr zweifelsfrei zu erkennen, keine Gipsbildung in Suspensionen mit Na₂SO₄- Zugabe

Aus dieser Tabelle lässt sich folgendes entnehmen:

1. In allen Suspensionen liegen auch nach 56 Tagen noch die ursprünglichen Sulfat- und Carbonatträger Gips und Calcit vor. In zwei Suspensionen B2 mit Gips als Sulfatträger ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, 5 und 10 °C Lagerungstemperatur) ist Calcit nur noch in Spuren nachweisbar. Aragonit wurde in den Suspensionen der Mischungsserie C deutlich nachgewiesen. In den Suspensionen der Mischung B2 werden die charakteristischen Linien des Aragonits jedoch von Reflexen des Thaumasits überlagert, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass Aragonit in der Suspension enthalten ist.
2. Ettringit ist in den meisten Suspensionen nur in Spuren vorhanden. In einigen, in denen er nach 28 Tagen nachweisbar war, wie beispielsweise in Suspensionen der Mischung B3, ist er nach 56 Tagen nicht nachweisbar. Es ist möglich, dass sich Ettringit wieder aufgelöst hat, jedoch ist es wahrscheinlicher, dass dieses empfindliche Mineral bereits unter dem leichten Druck durch das Zerreiben im Mörser per Hand Wasser verlor und zerfiel. Es ist daher nicht auszuschließen, dass es im Spurenbereich trotz sorgfältigster und schonendster Aufbereitung unter Isopropanol im Achatmörser zum Zerfall des Ettringits gekommen ist.
3. In allen Suspensionen der Mischung B2 wurde Thaumasit nachgewiesen. Auch die Mischungen C2 mit höheren Nanosilicagehalten, die mit Gips in Suspensionen gelagert wurden, weisen nach 56 Tagen Thaumasit auf. Das zeigt, dass ein höherer C-S-H Phasenanteil nicht nur in Mörtelproben für eine höhere Dichte in der Oberfläche sorgt, sondern tatsächlich auch in Suspension die Thaumasitbildung verzögert.
4. Zwei Suspensionen der Mischung B2 mit Gips ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Lagerungstemperaturen 5 und 10 °C), zeigten zwischen den Ettringit- und Thaumasitpeaks eindeutig Woodforditreflexe. In Abbildung 34 ist ein Röntgenphasendiagramm mit Woodfordit im Vergleich zu einer Mischung mit Ettringit und Thaumasit ohne Woodfordit dargestellt. Im grau unterlegten Bereich kann man die Aufspaltung der drei Reflexe sehr gut erkennen.

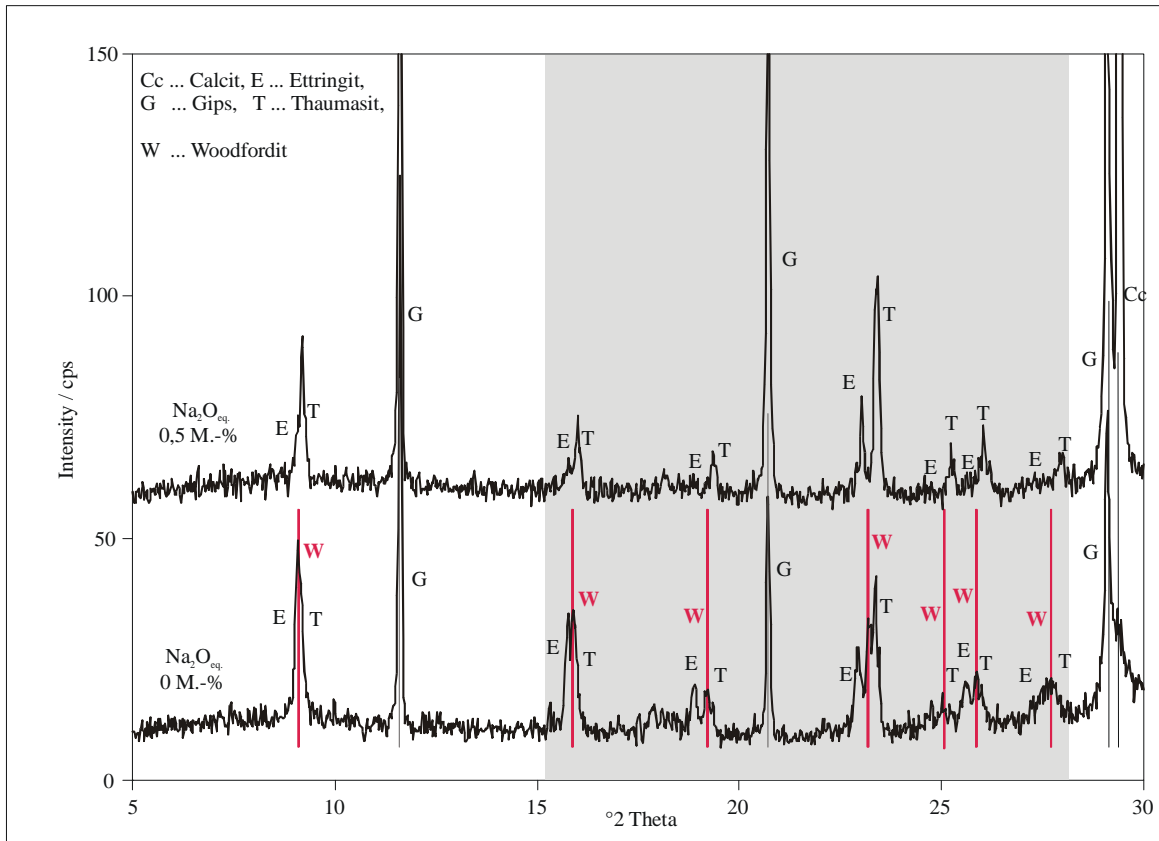


Abbildung 34: Woodfordit, Ettringit und Thaumasit nach 56 Tagen in einer Suspension der Mischung B2

Aus welchem Grund sich lediglich in der Suspension der Mischung B2 Woodfordit bildete und ob der Anteil an C-S-H Phasen in der Suspension bei der Entstehung der Mischkristallphase eine Rolle spielt, kann in dieser Arbeit nicht geklärt werden. Dafür sind weiterführende systematische Untersuchungen und Experimente nötig. Von der Aufstellung einer Hypothese wird daher abgesehen!

4.6.4.3 Resultate nach 120 Tagen Lagerungsdauer

Die Ergebnisse der Röntgenphasenanalysen für Proben der Mischungsserien B und C nach 120 Tagen sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15

Mineralphasen in Proben aus Suspensionen B und C, Lagerungstemperaturen 5 und 10°C, nach 120 d

Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%	Sulfatquelle in den Suspensionen: Gips (5°C/10°C)					
	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Gips	X / X	— / —	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X* / X*	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X* / X*	überlagert	X* / X*
Ettringit	— / —	X / X	X / X	— / —	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	X / X	X / X	— / —	X / X	— / —
Woodfordit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%						
Gips	X / X	X / X	X / X*	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X* / X*	überlagert	X* / X*
Ettringit	— / —	X / X	X / X	— / —	X / X	X* / X*
Thaumasit	— / —	X / X	X / X	— / —	X / X	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%						
Sulfatquelle in den Suspensionen: Na ₂ SO ₄ (5°C/10°C)						
Calcit	X / X	X* / X*	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X* / X*	X / X	X / X
Ettringit	— / —	X / X	X* / X*	— / —	X / X	X* / X*
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%						
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X* / X*	X* / X*	X / X
Ettringit	— / —	X / X	X* / X*	— / —	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	X / —	— / —

— = Phase ist nicht nachweisbar, X* = Phase ist nur in Spuren nachweisbar, X = Phase ist deutlich nachweisbar. In einigen Suspensionen werden die schwachen Aragonitreflexe von deutlich stärkeren Thaumasit und Ettringitreflexen überlagert und sind daher nicht mehr zweifelsfrei zu erkennen, keine Gipsbildung in Suspensionen mit Na₂SO₄- Zugabe

Die Resultate können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Calcit konnte in allen Mischungen nachgewiesen werden. In den Mischungen mit steigendem Thaumasitanteil ist Calcit jedoch nur noch in Spuren vorhanden. Der ursprüngliche Sulfatträger Gips ist ebenfalls in den meisten Suspensionen noch deutlich vorhanden, lediglich in den Suspensionen B2, in denen sich Woodfordit gebildet hat, ist er aufgebraucht. Aragonit wurde, wie bereits nach 28 und 56 Tagen, auch nach 120 Tagen in den Suspensionen der Mischungsserie C deutlich nachgewiesen. In den Suspensionen der Mischung B2 und C2 werden die charakteristischen Linien des Aragonits von Reflexen des Thaumasits überlagert, sodass möglicherweise in diesen Mischungen ebenfalls Aragonit vorhanden ist.
2. Ettringit ist in allen Suspensionen, ausser in den Mischungen B1 und C1 enthalten. In der gleichen Mischung ohne Nanosilica (A2) wurde jedoch nach 120 Tagen Ettringit nachgewiesen. Das ist vermutlich auf den Verdünnungseffekt durch die C-S-H Phasen in den Mischungen B1 und C1 zurückzuführen. Die Reflexe des Ettringits sind in einem Gemisch aus kristallinen Phasen ab Ettringitgehalten von etwa 1 % in einem Röntgendiffraktogramm erkennbar. Sind jedoch amorphe Bestandteile im Gemisch enthalten, wie in diesem Fall die C-S-H Phasen, dann werden die Ettringitreflexe vom Untergrund überlagert und die Nachweisgrenze von Ettringit ist höher. Da hierzu keine Versuche durchgeführt wurden und keine Ergebnisse aus der Literatur vorliegen, können keine Aussagen getroffen werden.
3. Die Suspensionen der Mischung B2 und die Suspensionen mit Gips der Mischungen C2 enthalten weiterhin Thaumasit neben Ettringit. In zwei Suspensionen der Mischung B3 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0,5 \text{ M.-%}$, Sulfatquelle Gips, 5 und 10 °C Lagerungstemp.) ist Thaumasit nach 120 Tagen ebenfalls nachweisbar. In Abbildung 35 sind Diffraktogramme der Serien B3 und C2 als Beispiele dargestellt.
4. Auch nach 120 Tagen enthalten die zwei Suspensionen mit Gips ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Lagerungstemperaturen 5 und 10 °C) der Mischung B2 eindeutig Woodfordit neben Ettringit und Thaumasit.

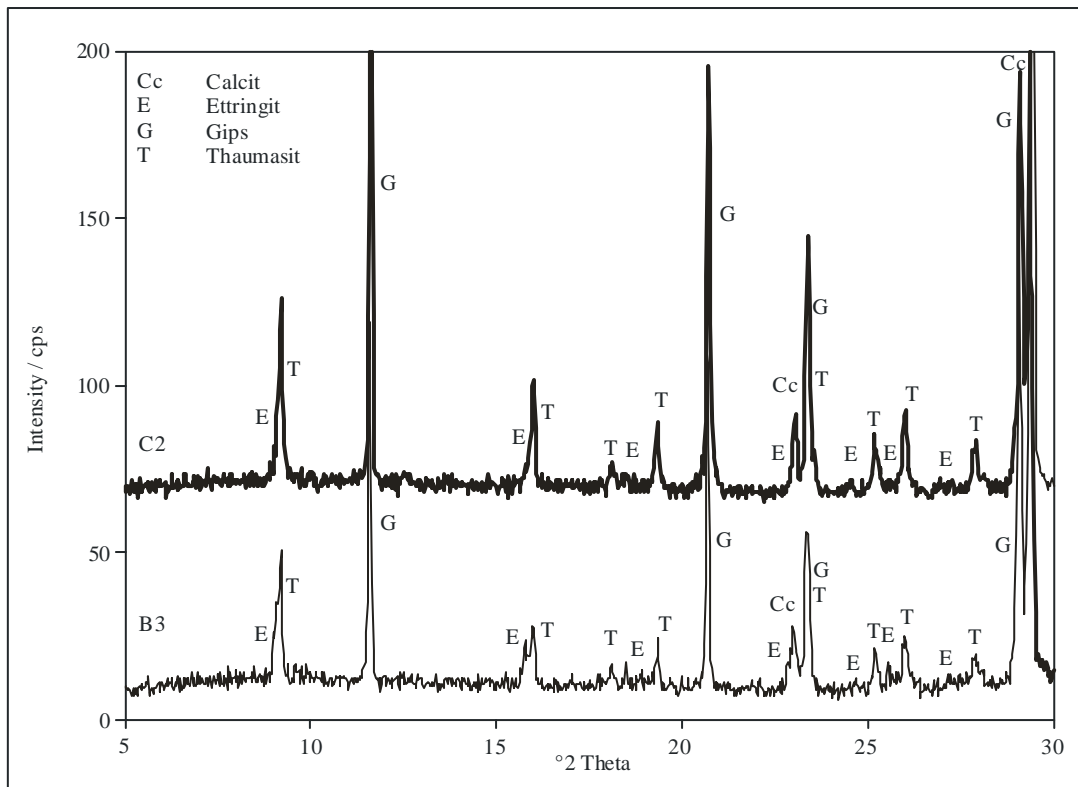


Abbildung 35: Serie B3 und C2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0,5 \text{ M.-%}$), Sulfatquelle: Gips, nach 120 Tagen Lagerung bei 5°C

4.6.4.4 Resultate nach 365 Tagen Lagerungsdauer

Nach 365 Tagen lassen sich die Ergebnisse der Röntgenphasenanalysen (Tabelle 16) wie folgt zusammenfassen:

1. Calcit und Gips wurden in den meisten Suspensionen nachgewiesen, waren jedoch in Suspensionen mit starker Thaumascitbildung nur in Spuren vorhanden. Aragonit wurde, wie bereits über den gesamten Probenahmezeitraum in den Suspensionen der Mischungsserie C nachgewiesen. In Suspensionen mit starker Thaumascitbildung werden die charakteristischen Linien des Aragonits von Reflexen des Thaumascits vollständig überlagert. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass sich in diesen Mischungen ebenfalls Aragonit befindet. Zusätzlich tritt in den woodfordithaltigen Suspensionen der Serie B2 Vaterit auf, der sich ebenfalls neugebildet hat.

Tabelle 16
Mineralphasen in Proben aus Suspensionen B und C, Lagerungstemperaturen 5 und 10°C, nach 365 d

Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%	Sulfatquelle in den Suspensionen: Gips (5°C/10°C)					
	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Gips	X / X	— / —	X / X	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X* / X*	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X* / X*	überlagert	— / X*
Ettringit	X / X	X / X	X / X	— / —	X / X	X / X
Thaumasit	X / X	X / X	X / X	— / —	X / X	— / —
Woodfordit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Vaterit	— / —	X / X	— / —	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%						
Gips	X / X	X* / X*	X / X*	X / X	X / X	X / X
Calcit	X / X	X* / X*	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X* / X*	überlagert	— / X*
Ettringit	X / X*	X / X	X / X	— / —	X / X	X / X
Thaumasit	X / X*	X / X	X / X	— / —	X / X	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%						
Sulfatquelle in den Suspensionen: Na ₂ SO ₄ (5°C/10°C)						
Calcit	X / X	X* / X*	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X* / X*	X* / X*	X* / X*
Ettringit	X* / X*	X / X	X / X*	— / —	X / X	X / X
Thaumasit	X* / —	X / X	X / —	— / —	— / —	— / —
Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%						
Calcit	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X	X / X
Aragonit	— / —	überlagert	— / —	X* / X*	X* / X*	X* / X*
Ettringit	X* / —	X / X	X* / X*	— / —	X / X	X / X
Thaumasit	— / —	X / X	— / —	— / —	X / —	— / —

— = Phase ist nicht nachweisbar, X* = Phase ist nur in Spuren nachweisbar, X = Phase ist deutlich nachweisbar. In einigen Suspensionen werden die schwachen Aragonitreflexe von deutlich stärkeren Thaumasit und Ettringitreflexen überlagert und sind daher nicht mehr zweifelsfrei zu erkennen, keine Gipsbildung in Suspensionen mit Na₂SO₄-Zugabe

- Ettringit ist in fast allen Suspensionen B1, außer in einer Probe (Natriumsulfatlagerung bei 10 °C, Na₂O_{eq.} = 0,5 M.-%) zumindest in Spuren nachweisbar. Der niedrige Gehalt an Ettringit und das Fehlen von Ettringit in einer Probe kann wiederum auf eine Erhöhung der Nachweisgrenze durch die hohen C-S-H Phasen zurückgeführt werden. In Suspensionen der Mischung C1 wurde hingegen keine Ettringitbildung nachgewiesen. Das zeigt den verzögernden Einfluss des Nanosilicas auf die Ettringitbildung.
- Zusätzlich zu den bereits thaumasitführenden Suspensionen, wurde Thaumasit in weiteren Suspensionen der Serie B1 nachgewiesen.

4. Auch nach 365 Tagen enthalten zwei Suspensionen der Mischung B2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Lagerungstemperaturen 5 und 10 °C, Suspensionen mit Calcit und Gips) eindeutig neben Ettringit und Thaumasit auch Woodfordit.

4.6.5 Mischung B2

4.6.5.1 Rietveldanalysen der woodfordithaltigen Mischungen

Zwei Suspensionen der Serie B2 (Mischung: Alit, C_3A und Gips = Ettringit, Nanosilica und Calcit) in Gipslagerung weisen ab der zweiten Probenahme nach 56 Tagen im Röntgendiffraktogramm zwischen Ettringit und Thaumasit liegende Peaks auf, die dem Mischkristall Woodfordit zugeordnet wurden. Die Rietveldmethode wurde genutzt, um die Gitterparameter a und c und die Reflexlagen (d -Werte) des Mischkristalls zu ermitteln. Für die Ausgangsparameter der Anpassung wurde der Strukturvorschlag des Ettringits von Moore und Taylor (1970) genutzt. Die Verwendung der Thaumasitstrukturparameter von Edge und Taylor (1971) wurde verworfen, da weniger zufrieden stellende Ergebnisse erzielt wurden.

In Tabelle 17 sind die Werte der Verfeinerung für den Woodfordit (Suspension nach 56 Tagen Lagerung bei 5 °C) den Basis-Werten von Moore and Taylor (1970) gegenübergestellt. Der Woodfordit ist dementsprechend trigonal mit der Raumgruppe $P31c$. Die Güteparameter der Anpassung R_{wp} und R_{exp} liegen mit 11,73 M.-% und 9,71 M.-% trotz des hohen Untergrundes relativ nahe beieinander. Zur Kristallitgröße und dem Microstrain können aufgrund von Peaküberlagerungen und den dadurch entstehenden gegenseitigen Beeinflussungen keine Angaben erfolgen.

In Abbildung 36 ist die dazugehörige Rietveldverfeinerung dargestellt. Bei den blauen Punkten handelt es sich um die Messwerte, die grüne Kurve stellt das angepasste Modell und die rote Kurve darunter die Differenzkurve dar. Da die Suspensionen B2 aufgrund ihrer C-S-H Phasen einen hohen amorphen Anteil aufweisen, wurde Zinkit als innerer Standard hinzugefügt, um den amorphen Anteil ebenfalls zu ermitteln.

Tabelle 17

Gitterparameter a and c , d -Werte für Ettringit von Moore und Taylor (1970) im Vergleich mit Werten des Mischkristalls Woodfordit, berechnet mit der Rietveldmethode (Serie B2, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Gipslagerung, $5 \text{ }^\circ\text{C}$)

Ettringit (ICSD PDF Nummer: 72-0646)					Mischkristall Woodfordit				
$a = 11,23 \text{ \AA}, c = 21,50 \text{ \AA}$					$a = 11,15 \text{ \AA}, c = 21,11 \text{ \AA}$				
d-Wert	Intensität	h	k	l	d-Werte	Intensität	h	k	l
[\AA]	[cps]				[\AA]	[cps]			
5,7713	58	1	0	3	5,6874	56	1	0	3
5,6300	414	1	1	0	5,5748	626	-1	-1	0
5,3700	2	0	0	4	5,2783	0,6	0	0	4
4,9864	130	-1	-1	2	4,9297	153	-1	-1	2
					4,9297	12	-1	-1	-2
4,8757	24	2	0	0	4,8280	47	2	0	0
4,7547	19	2	0	1	4,7065	19	2	0	1
4,7039	225	1	0	4	4,6315	286	1	0	4
4,4396	7	2	0	2	4,3906	11	2	0	2
4,0300	41	2	0	3	3,9812	60	2	0	3
3,9314	12	1	0	5	3,8689	7	1	0	5
3,8858	308	-1	-1	4	3,8329	221	-1	-1	4
					3,8329	217	-1	-1	-4
3,6857	29	2	1	0	3,6496	45	-2	-1	0
3,6326	14	-2	-1	1	3,5963	1	-2	-1	-1
					3,5963	19	-2	-1	1
3,6097	67	2	0	4	3,5625	107	2	0	4
					3,5189	2	0	0	-6
3,4861	139	-2	-1	2	3,4493	134	-2	-1	-2
					3,4493	68	-2	-1	2
3,3606	2	1	0	6	3,3062	2	1	0	6
3,2770	35	-2	-1	3	3,2399	23	-2	-1	3
					3,2399	38	-2	-1	-3
3,2504	74	3	0	0	3,2186	148	3	0	0
					3,1785	0,3	2	0	5
3,2138	6	3	0	1	3,1819	8	3	0	1
3,1111	4	3	0	2	3,0787	7	3	0	2
					3,0019	2	-2	-1	4
					3,0019	2	-2	-1	-4
3,0209	26	-1	-1	6	2,9757	35	-1	-1	6

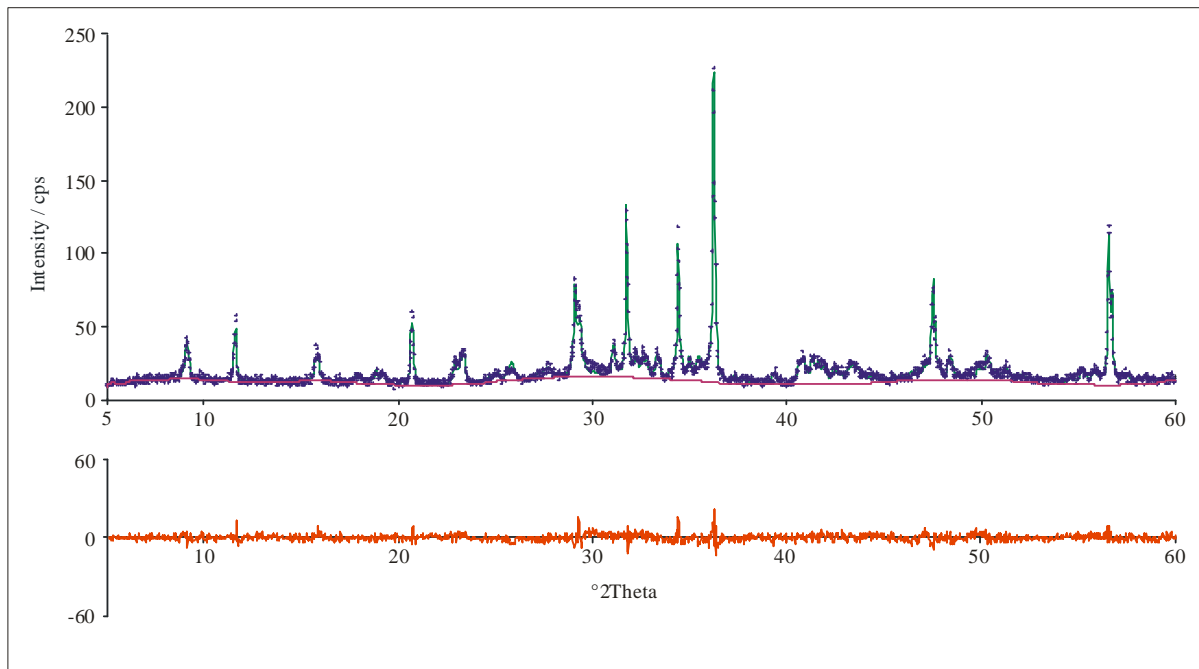


Abbildung 36: Rietveldverfeinerung des Diffraktogramms einer Probe der Serie B2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$), die bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ und Zugabe von Gips 56 Tage lang gelagert wurde

Die Ergebnisse der quantitativen Röntgenphasenanalyse mittels Rietveldmethode sind für alle Suspensionen der Serie B2, die Woodfordit aufwies in Tabelle 18 aufgeführt. Die Proben, die nach 28 Tagen entnommen wurden, enthielten nur Ettringit. Da mit den später entnommenen Proben, aufgrund der 100 %-Regel kein Vergleich stattfinden kann, wurde mit diesen Proben keine Rietveldanalyse durchgeführt. Aus Tabelle 18 ist ersichtlich, dass der dominierende amorphe Anteil der Proben zugunsten kristalliner Phasen abnimmt. Gips ist nach 365 Tagen nicht mehr nachweisbar.

Calcit geht ebenfalls zurück, allerdings ist, in der bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagerten Probe nach 120 Tagen eine deutliche Calcitzunahme zu verzeichnen. Tatsächlich geht aus diesem Röntgen-diffraktogramm hervor, dass der stärkste Reflex des Calcits nicht, wie im gut kristallinen Ausgangsmaterial relativ schmal, sondern sehr breit ausgebildet ist (Abbildung 37). Die Peakverbreiterung ist auf eine schlechte Kristallinität durch Gitterbaufehler zurückzuführen und zeigt an, dass sich Calcit entweder in der Suspension oder durch Karbonatisierung des Probenmaterials während der Probenahme oder des Probenvorbereitungsprozesses neu gebildet hat. In diesem Zusammenhang ist auch nach 365 Tagen das Auftreten der Calciumcarbonatmodifikation Vaterit zu sehen. Aragonit wurde in diesen Proben nicht nachgewiesen.

Tabelle 18

Rietveldanalysen der Proben der Serie B2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Sulfatquelle: Gips) nach 56, 120 und 365 Tagen Lagerung bei 5 und 10 °C, Gehalt $\pm 3\sigma$

	5 °C			10 °C		
	56 d	120 d	365 d	56 d	120 d	365 d
amorpher Anteil	53,8 ± 2,6	43,7 ± 2,9	45,8 ± 3,9	60,3 ± 2,8	42,4 ± 3,0	36,9 ± 4,2
Calcit	5,8 ± 0,8	3,6 ± 0,6	2,1 ± 0,7	2,1 ± 0,6	8,5 ± 1,1	3,3 ± 0,7
Gips	10,4 ± 1,1	2,8 ± 0,7	—	12,1 ± 1,1	1,3 ± 0,5	—
Ettringit	11,5 ± 1,3	11,0 ± 1,4	9,0 ± 2,4	11,9 ± 1,3	8,3 ± 1,3	9,9 ± 1,8
Woodfordit	11,6 ± 1,4	30,1 ± 2,1	29,7 ± 3,3	7,1 ± 1,4	29,4 ± 1,9	28,8 ± 3,3
Thaumasit	7,0 ± 1,2	8,8 ± 1,3	7,5 ± 1,7	6,5 ± 1,8	10,1 ± 1,2	8,0 ± 1,7
Vaterit	—	—	5,9 ± 1,4	—	—	13,0 ± 1,8
R_{WP}	11,73	12,27	15,1	12,15	12,59	14,68
R_{exp}	9,1	9,0	12,44	9,21	8,97	12,42

Die Suspensionen verhalten sich unabhängig von der Lagerungstemperatur über die Zeitspanne vom 56. bis zum 365. Tag ähnlich. Für beide Temperaturlagerungen nehmen die Ettringitgehalte leicht ab. Bezieht man jedoch die dreifachen Standardabweichungen in die Betrachtungen mit ein, so ergibt sich innerhalb der Zeitspanne von mehr als 300 Tagen keine wesentliche Änderung. Die Mischkristallphase Woodfordit ist, nach dem amorphen Anteil bereits nach 120 Tagen die dominierende Phase. Ihr Anteil nimmt vom 56. zum 120. Tag der Probenahme sehr stark zu und bleibt bis zum 365. Tag im Rahmen der dreifachen Standardabweichung konstant (Abbildung 38). Der Thaumasitgehalt der Suspensionen zeigt vom 56. bis zum 120. Tag der Probenahme einen geringen Anstieg um 1,8 M.-% (5 °C) und 3,6 M.-% (10 °C) und bis zum 365. Tag einen geringen Abfall um 1,4 M.-% (5 °C) und 2,0 M.-% (10 °C).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Ettringitgehalt sich über den Probenahmezeitraum nicht wesentlich verändert. Die Gehalte von Woodfordit und Thaumasit nehmen zunächst zu, Woodfordit bleibt konstant und Thaumasit nimmt wieder leicht ab. Dieses Verhalten lässt den Schluss zu, dass sich Thaumasit nicht über die Woodfordit-Route bildet. Daher wird vermutet, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den drei Phasen einstellt.

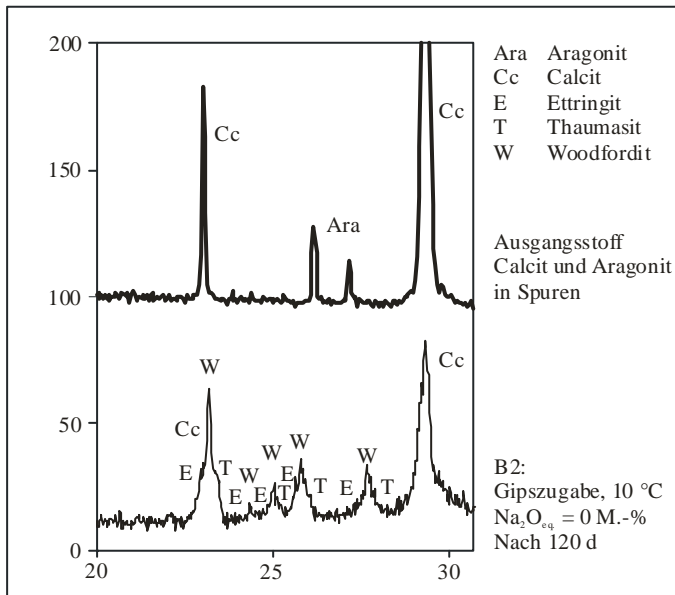


Abbildung 37: oben – Ausgangsstoff Calcit mit Spuren von Aragonit, unten – eine Probe der Serie B2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0 \text{ M.-%}$) nach 120 Tagen Lagerung, ursprünglich mit Gipszugabe, gelagert bei 10 °C

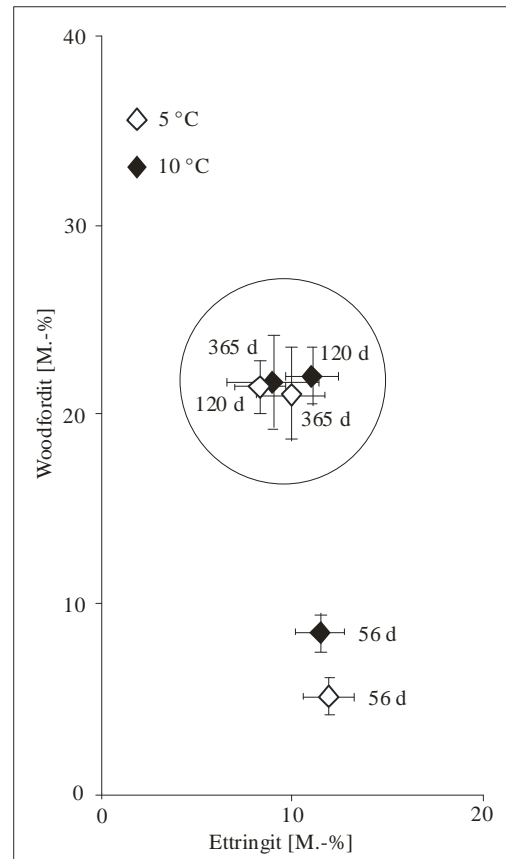


Abbildung 38: Woodforditgehalt versus Ettringitgehalt der Suspensionen der Serie B2 (Gipszugabe, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0 \text{ M.-%}$, Lagerung bei 5 und 10 °C nach 56, 120 und 365 Tagen)

4.6.5.2 Serie B2 — Gitterparameter *a* und *c* von Ettringit und Thaumasit

Die Suspensionen der Serie B2, die neben Ettringit und Thaumasit eine Mischphase aufwiesen wurden ebenfalls im Hinblick auf die Veränderung der Gitterparameter *a* und *c* dieser drei Minerale über den Lagerungszeitraum untersucht. Die Ergebnisse für Ettringit, Thaumasit und Woodfordit sind in Tabelle 19 aufgeführt. In Abbildung 39 sind die Gitterparameter *c* über *a* dargestellt.

Tabelle 19

Gitterparameter *a* und *c* von Ettringit und Thaumasit der Suspensionen der Serie B2 (Alit, C₃A + Gips = Ettringit, Nanosilica und Calcit, Sulfatquelle: Gips) nach 56, 120 und 365 Tagen

Serie B2		Ettringit Gitterparameter [Å]		Thaumasit Gitterparameter [Å]	
Lagerungsdauer [d]		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
Gips / Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%					
5 °C	56	11,22	21,43	11,10	20,86
	120	11,22	21,43	11,08	20,84
	365	11,23	21,42	11,08	20,86
10 °C	56	11,22	21,43	11,07	20,85
	120	11,23	21,39	11,06	20,85
	365	11,24	21,44	11,05	20,92
		Woodfordit Gitterparameter [Å]			
		<i>a</i>	<i>c</i>		
5 °C	56	11,15	21,09		
	120	11,14	21,09		
	365	11,15	21,12		
10 °C	56	11,15	21,04		
	120	11,14	21,08		
	365	11,15	21,13		

Die Gitterparameter des Ettringits und Thaumasits weichen, wie bereits bei den Serien A3 und A1 (Kapitel 4.6.3.1 und 4.6.3.2) leicht von den, für Ettringit und Thaumasit bestimmten Werten von Moore und Taylor (1970) und Edge und Taylor (1971) ab. Der Gitterparameter *a* von Ettringit weist eine maximale Abweichung von 0,04 und von Thaumasit von 0,06 Å auf. Die maximale Abweichung des Gitterparameters *c* beträgt für Ettringit 0,09 und für Thaumasit 0,14 Å. Diese Abweichungen sind mit Baufehlern im Gitter der Minerale Ettringit und Thaumasit erklärbar, die durch die komplexe chemische Zusammensetzung der Suspensionen und die hohen Bildungsgeschwindigkeit von Ettringit und Thaumasit entstehen.

Weiterhin konnte weder für Ettringit noch für Thaumasil eine Verschiebung in den Gitterparametern über den Probenahmezeitraum festgestellt werden, die auf einen Übergang des Ettringit in Woodfordit und anschließend Thaumasil gemäß der von Bensted (2003) vorgeschlagenen Woodfordit-Route, schließen lässt.

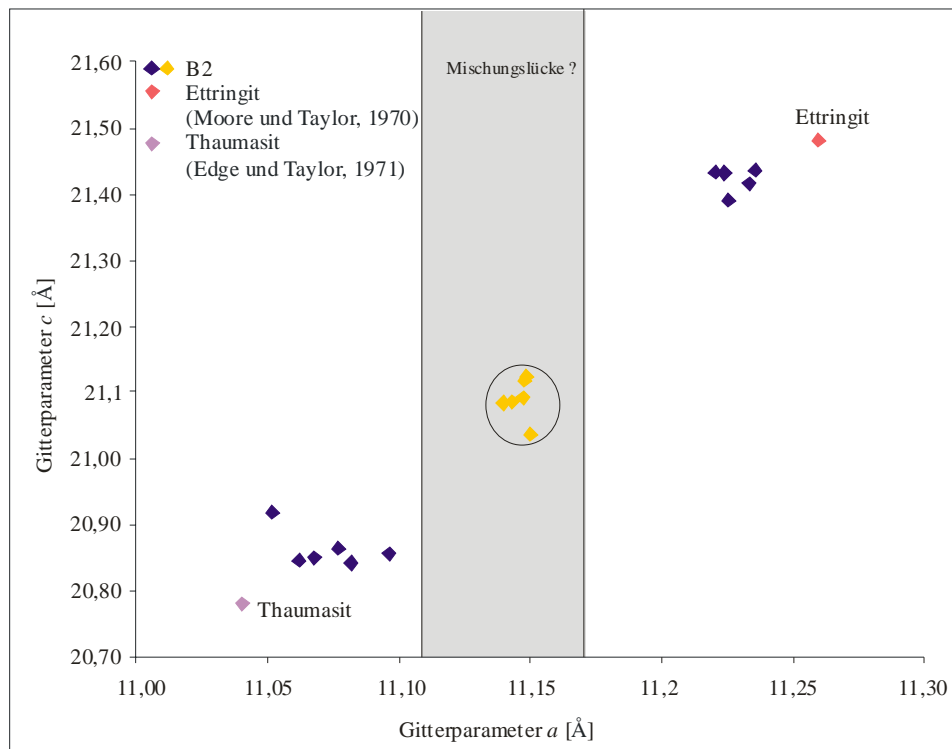


Abbildung 39: Gitterparameter a und c der Proben der Suspensionen der Serie B2, die eine dritte Mischphase enthielten

Die Werte aller Woodfordit-Mischkristalle dieser Suspensionen liegen innerhalb des grau gekennzeichneten Bereiches, der von Barnett (2000) postulierten Mischungslücke in Abbildung 39. Das bedeutet, für dieses Gemisch B2 (Alit, C_3A + Gips = Ettringit, Nanosilica und Calcit, Sulfatquelle: Gips), das unter den hier vorliegenden Bedingungen gelagert wurde, existiert keine Mischungslücke in der Ettringit-Thaumasil-Mischkristallreihe in dem von Barnett et al. (2000) beschriebenen Bereich. Jedoch handelt es sich auch nicht um einen kontinuierlichen Übergang von Ettringit über Woodfordit in Thaumasil.

In der Literatur werden weitere Beispiele, die ebenfalls in den grau gekennzeichneten Bereich einzuordnen sind von Torres u. a. (2004) und Barnett u. a. (2001) angeführt (Kapitel 3.2.2). Barnett u. a. (2001) bestimmten die chemische Zusammensetzung der Probe innerhalb des grau gekennzeichneten Bereiches und fanden mehr Sulfat, als erwartet für die Stöchiometrie von Thaumasil. Demnach könnte der Einbau von Sulfat auch hier der Grund für

die Verschiebung der Gitterparameter sein. Im nachfolgenden Kapitel wird auf Untersuchungen der Probe B2 mittels ESEM und TEM näher eingegangen.

In Abbildung 40 sind die Gitterparameter a und c über die Probenahmezeit aufgetragen. Obwohl nur drei Probenahmepunkte existieren, ist deutlich erkennbar, dass sich Ettringit und Thaumasit ebenso verhalten, wie in den Proben der Serien A1 und A3 (Kapitel 4.6.1.6 und 4.6.1.7), d.h. die Gitterparameter bleiben im Rahmen geringer Abweichungen konstant. Die Gitterparameter a und c von Woodfordit zeigen über den Zeitraum von 309 Tagen ebenfalls im Rahmen geringfügiger Schwankungen gleiche Werte.

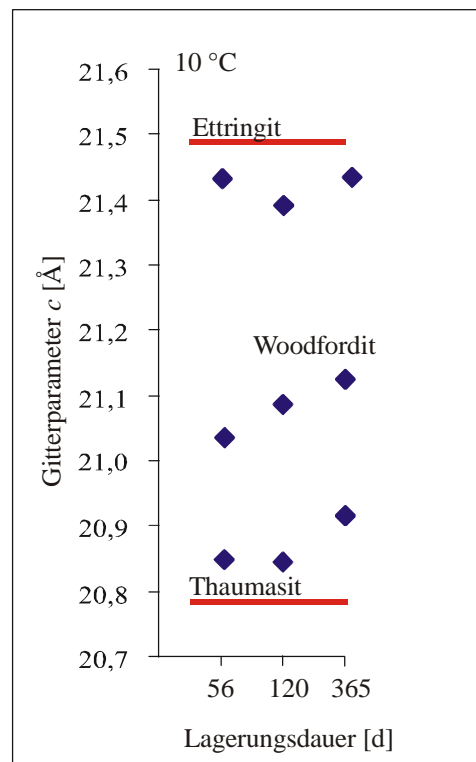
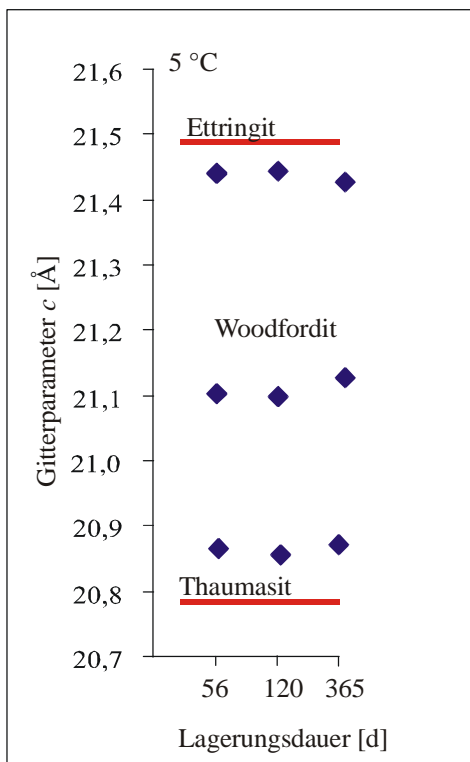
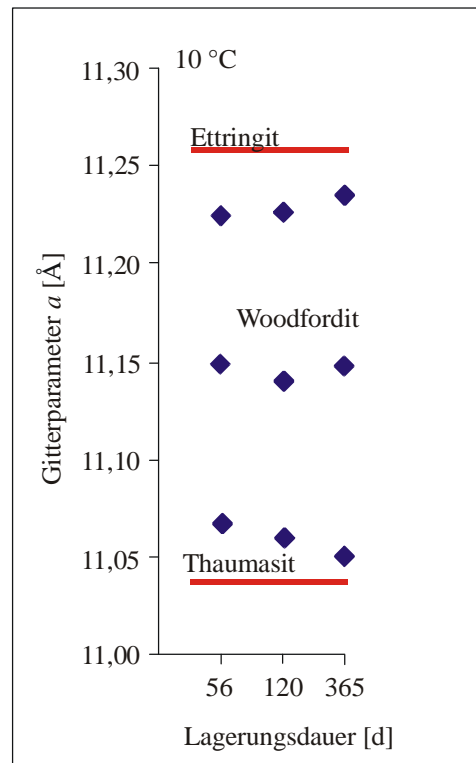
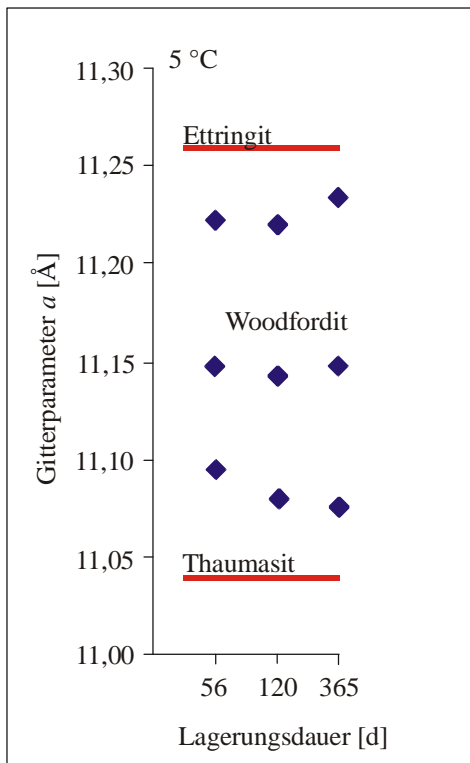


Abbildung 40: Gitterparameter a und c von Ettringit, Thaumasil und Woodfordit in Bezug auf die Lagerungsdauer der Suspensionen der Serie B2, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ M.-%, Sulfatquelle Gips, Lagerungstemperaturen der Suspensionen 5 und 10 °C

4.6.5.3 Serie B2 — Untersuchungen mit ESEM und TEM

Für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Mineralphasen Ettringit, Thaumasit und Woodfordit der Serie B2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Sulfatquelle: Gips, Lagerungstemperatur 5 und 10 °C nach 365 Tagen Lagerung) wurden ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscope*) und TEM (*Transmission Electron Microscopy*) eingesetzt.

Die Abbildung 41 wurde mit dem ESEM aufgenommen und zeigt ein kugelförmiges Aggregat (Durchmesser ca. 10 μm), das sich aus nadeligen Mineralphasen zusammensetzt. Der Versuch, an diesem Präparat eine chemische Analyse eines Teilbereiches durchzuführen, verlief nicht zufrieden stellend – das Material verlor sehr schnell Wasser und löste sich vom Kohlenstofffilm.

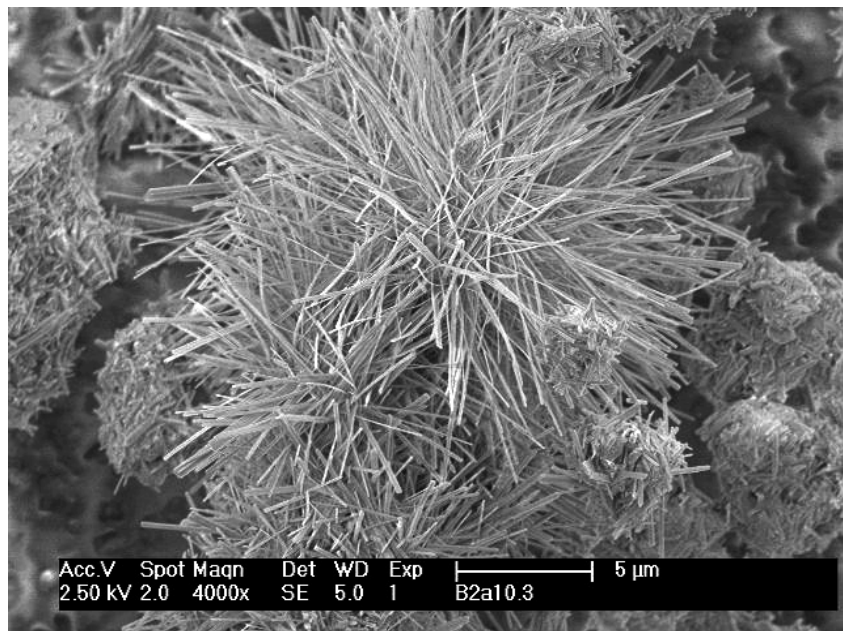


Abbildung 41: ESEM-Abbildung von nadeligen Kristallen der Mischkristallreihe Ettringit-Thaumasit der Probe B2, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Sulfatquelle Gips, Lagerungstemperatur 10 °C, Lagerungsdauer 365 Tage

Daher wurde im nächsten Schritt durch Untersuchungen am TEM versucht, von einzelnen Kristallen individuell Informationen über das Kristallgitter zu erhalten. Abbildung 42 zeigt dünne, durchscheinende, nadelige bis kurzprismatische Kristalle, die nicht miteinander verwachsen oder verzwilligt sind. Sie sind bis zu 1,5 μm lang, von 0,08 bis 0,3 μm breit und ca. 0,1 μm mächtig. Betrachtet man die Kanten der Nadeln, so stellt man fest, dass sie ebenmäßig sind und keine Auflösungserscheinungen, wie Löcher oder ausgefranzte Kanten aufweisen. Diese visuellen Eindrücke bestätigen, dass keine Auflösung von Mineralen statt-

findet und damit auch keine Auflösung von Ettringit und Bildung von Thaumazit über die Woodfordit-Route (Bensted, 2003) erfolgt.

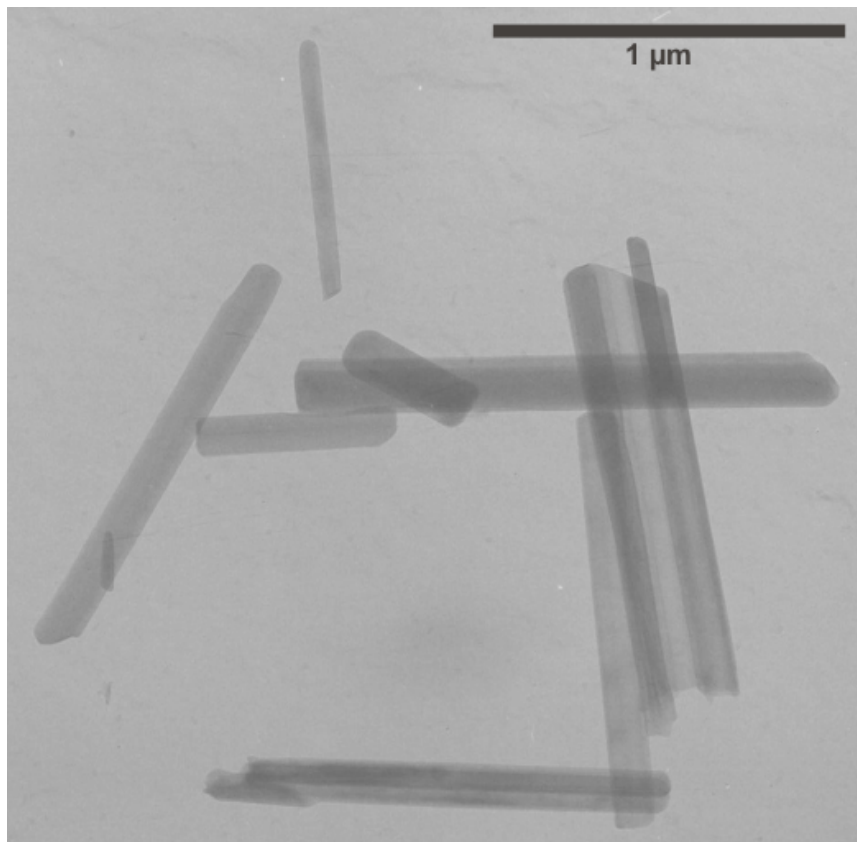
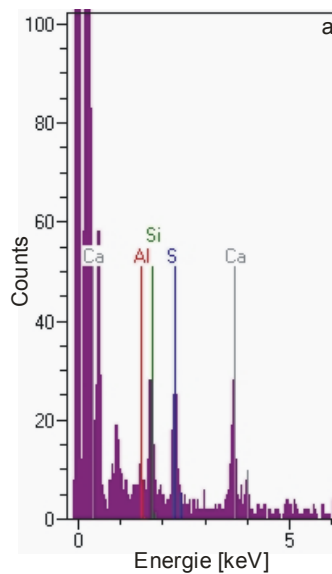


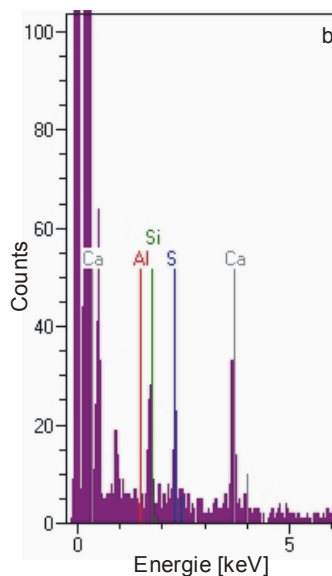
Abbildung 42: Kristallnadeln der Probe B2, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Sulfatquelle: Gips, Lagerungstemperatur $10 \text{ }^\circ\text{C}$, Lagerungsdauer 365 Tage

Auch an TEM-Präparaten wurde der Versuch, Informationen über die chemische Zusammensetzung mittels EDX zu erhalten unternommen. Aufgrund der Instabilität des wasserhaltigen Materials unter dem Elektronenstrahl und der geringen Mächtigkeit der Kristalle, ergab sich nur eine geringe Signalstärke und die EDX-Analyse verlief in fast allen untersuchten Kristallen nicht zufrieden stellend.

An einer etwas mächtigeren Kristallnadel konnte an beiden Enden je eine EDX-Analyse durchgeführt werden, wobei in einem Bereich Al^{3+} nachgewiesen wurde, während der zweite Bereich des Kristalls kein Al^{3+} aufwies (Abbildung 43). Dieses Ergebnis könnte ein erster Hinweis auf epitaktische Aufwachsung von Thaumazit auf einer aluminiumhaltigen Mineralphase (Ettringit oder Woodfordit) sein und entspricht der Bildungstheorie von Crammond (2003) wonach Thaumazit das Mineral Ettringit als Template nutzt, darauf weiterzuwachsen (C3) in Kapitel 3.2.4).



	Atom-%	σ
C	69,96	14,81
O	26,42	7,55
Si	1,02	0,36
S	0,95	0,38
Ca	1,36	0,54
Al	0,29	0,22



	Atom-%	σ
C	71,83	14,69
O	25,05	7,02
Si	0,98	0,35
S	0,68	0,32
Ca	1,37	0,51
Al	0,09	0,17

Abbildung 43: Zwei EDX-Analysen a und b durchgeführt an einer Kristallnadel der Probe B2, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ M.-%, Sulfatquelle: Gips, Lagerungstemperatur 10 °C, Lagerungsdauer 365 Tage

Um diesem ersten Hinweis auf Epitaxie zu folgen und zu sehen, ob eine Grenze zwischen diesen Mineralphasen innerhalb des Gitters tatsächlich existiert und inwieweit Gitterbaufehler und Unregelmäßigkeiten in der Struktur zu lokalisieren sind, wurden die Proben mit hochauflösendem TEM (*HRTEM-High Resolution Transmission Electron Microscopy*) auf Gitterabbildungen parallel der kristallographischen *c*-Achse untersucht. Jedoch konnte auch in diesem Fall, durch die Instabilität des Materials unter dem Elektronenstrahl keine Gitterabbildung aufgenommen werden. Auch der Versuch die Probe einzufrieren und mit Kryotechnik am TEM zu untersuchen schlug, aus den bereits genannten Gründen, fehl.

4.6.6 Lagerungslösungen der Serien A, B und C

Die chemische Zusammensetzung der Lagerungslösungen der Suspensionen spiegelt die Zusammensetzung der Feststoffe wider. Die Serien A, B und C unterscheiden sich im Wesentlichen in ihren C/S-Verhältnissen, die über die Zugabe von Alit und Nanosilica gesteuert wurden. Durch Zugeben oder Weglassen von KOH zum Anmachwasser während der Vorhydratisierung wurden verschiedene Alkaliäquivalente von 0 und 0,5 M.-% eingestellt. Im Anschluss an die Vorhydratisierung wurden den Serien entweder Gips oder Natriumsulfat zur Lagerungslösung zugegeben. Aufgrund dieser unterschiedlichen Zusammensetzungen lassen sich auch Unterschiede und Gemeinsamkeiten in der chemischen Zusammensetzung der Lagerungslösungen feststellen.

4.6.6.1 pH-Werte der Lagerungslösungen

Die pH-Werte aller Lösungen wurden über den gesamten Lagerungszeitraum geprüft. In den Tabellen 20 und 21 sind die pH-Werte von der ersten Probenahme nach 28 Tagen bis zur letzten Probenahme nach 365 Tagen für die Lagerung der Feststoffe bei 5 °C mit einem $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ und 0,5 M.-% in Na_2SO_4 -Lösung und die Lagerung der Feststoffe mit einem $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ und 0,5 M.-% in Suspension mit Gipszusatz zum Vergleich aufgeführt. In Anlage 5 befinden sich die Werte für die Lagerung bei 10 °C.

Im Allgemeinen spiegeln die Werte den Einfluss von Temperatur und Löslichkeit der unterschiedlichen festen Phasen in den verschiedenen Suspensionen wieder. Das zeigt sich besonders in den pH-Werten der Mischungen, die Nanosilica enthielten. Sie lagen bis zu 0,2 Einheiten niedriger als pH-Werte von Mischungen ohne Nanosilica.

Der Gleichgewichts-pH-Wert der Thaumasitlöslichkeit in Wasser ist 8,19 (Bellmann, 2003). Dennoch sind keine starken Schwankungen der pH-Werte und kein Absinken unter 10 in den Suspensionen zu verzeichnen (Tabelle 21, 22 und Anlage 5). Da auch Ettringit sich erst bei einem pH-Wert unterhalb von 10 auflöst, weisen die gemessenen pH-Werte dieser Arbeit ebenfalls darauf hin, dass die Bildung von Thaumasit über die Woodfordit-Route unwahrscheinlich ist.

Tabelle 20

pH-Werte der Lösungen der Suspensionen mit Na₂SO₄-Zusatz, mit Na₂O_{eq.} = 0 und 0,5 M.-%, bei 5 °C gelagert und gemessen

Probebezeichnung	Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%				Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%			
	28 d	56 d	120 d	365 d	28 d	56 d	120 d	365 d
A1	12,4	13,1	13,4	13,1	12,4	13,2	13,0	13,0
A2	12,4	13,2	13,2	13,1	12,5	13,3	13,2	13,4
A3	12,5	13,3	13,2	13,2	12,5	13,3	13,3	13,3
A4	12,5	13,4	13,2	13,3	12,6	13,3	13,2	13,2
A5	12,5	13,1	13,1	13,3	12,5	13,3	13,2	13,4
A6	12,5	13,3	13,0	13,3	12,5	13,2	13,1	13,4
B1	12,4	13,0	13,0	13,3	12,4	13,1	13,0	13,3
B2	12,4	13,0	13,0	13,0	12,4	13,2	13,0	13,0
B3	12,4	13,0	13,0	13,3	12,4	13,1	12,9	13,1
C1	11,7	12,5	12,5	12,4	11,6	12,4	12,4	12,5
C2	11,7	12,4	12,5	12,5	11,7	12,4	12,6	12,6
C3	11,6	12,3	12,4	12,5	11,6	12,4	12,4	12,5

Tabelle 21

pH-Werte der Lösungen der Suspensionen mit Gipszusatz, mit Na₂O_{eq.} = 0 und 0,5 M.-%, bei 5 °C gelagert und gemessen

Probebezeichnung	Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-%				Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-%			
	28 d	56 d	120 d	365 d	28 d	56 d	120 d	365 d
A1	12,5	12,2	12,7	12,5	12,4	12,1	13,0	13,1
A2	12,5	12,2	13,0	12,8	12,4	12,2	13,0	13,0
A3	12,4	12,2	13,1	13,1	12,3	12,1	13,0	13,0
A4	12,4	12,0	13,1	13,1	12,4	12,1	13,0	13,0
A5	12,5	12,1	13,1	12,9	12,4	12,2	13,1	13,1
A6	12,4	12,1	13,0	12,7	12,4	12,2	12,0	12,7
B1	12,3	12,0	12,8	12,7	12,3	12,5	12,5	12,9
B2	12,3	12,2	12,2	12,2	12,3	12,6	13,1	13,1
B3	12,2	12,1	12,8	12,8	12,3	12,7	12,9	13,0
C1	11,5	11,9	12,0	12,2	11,7	12,2	12,4	12,2
C2	11,4	11,8	11,8	11,8	11,3	12,0	12,0	12,0
C3	11,3	11,8	11,8	11,4	11,5	12,0	11,6	11,7

In Abbildung 44 sind die pH-Werte der Serien A1, A3 und B2 (Lagerung mit Na₂SO₄-Zusatz) mit einem Alkaliäquivalent von 0 M.-% der Ausgangspaste gegen pH-Werte der gleichen Serien mit einem Alkaliäquivalent von 0,5 M.-% aufgetragen. Mit Hilfe der Trendlinien und der R²-Werte, die zwischen 0,74 und 0,98 liegen, ist deutlich erkennbar, dass die unterschiedli-

chen Alkaliäquivalente keine signifikanten Unterschiede in der Entwicklung der pH-Werte hervorrufen. Abschätzungen des pH-Wertes für Suspensionen mit KOH-Zugabe, die einem $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ von 0,5 M.-% entsprechen, wie z. B. die Suspension A3 ergaben einen pH-Wert von 13,8. Dieser Wert liegt höher als die tatsächlich gemessenen Werte (12,5 und 13,3) und könnte durch die teilweise Einbindung von Alkalien in die C-S-H-Phasen erklärt werden.

Die Abbildung 44 zeigt weiterhin, dass keine Unterschiede zwischen thaumasitführenden Suspensionen A3 und B2 sowie Suspensionen der Serie A1, die auch nach 365 Tagen keinen Thaumasit aufwiesen, feststellbar sind. Die pH-Werte aller drei Serien liegen nach 28 Tagen bei 12,4 und 12,5. Im Laufe der Lagerung steigen die Werte und liegen nach 365 Tagen zwischen 13,0 und 13,3.

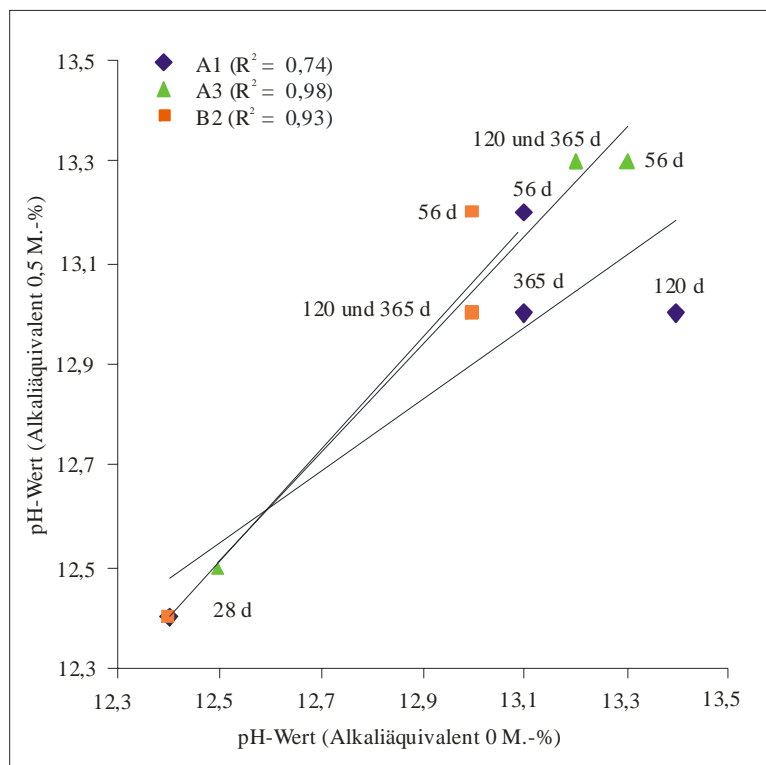


Abbildung 44: pH-Werte der Lösungen der Suspensionen A1, A3 und B2 mit Na_2SO_4 -Zusatz, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ versus 0,5 M.-%, Lagerung bei 5 °C

In Abbildung 45 sind pH-Werte mit einem Alkaliäquivalent von 0 M.-% der Serien A2 (*Alit*, *Calcit*), B1 (83 M.-% *Alit*, 17 M.-% *Nanosilica*, *Calcit*) und C1 (65 M.-% *Alit*, 35 M.-% *Nanosilica*, *Calcit*), die in Na_2SO_4 -Lösung lagerten und pH-Werte der gleichen Serien mit einem Alkaliäquivalent von 0,5 M.-% gegenübergestellt. Wie zu erwarten, liegen bei sehr hohen Nanosilicagehalten, wie in der Serie C1 die pH-Werte der Lagerungslösungen deutlich niedriger, als bei niedrigeren Nanosilicagehalten, wie in Serie B1 oder in Suspensionen, die nur

Alit enthalten (A2). Zwischen den Serien A2 und B1 ist der Unterschied aufgrund des relativ geringen Nanosilicaanteils von B1 jedoch nicht ganz so gravierend.

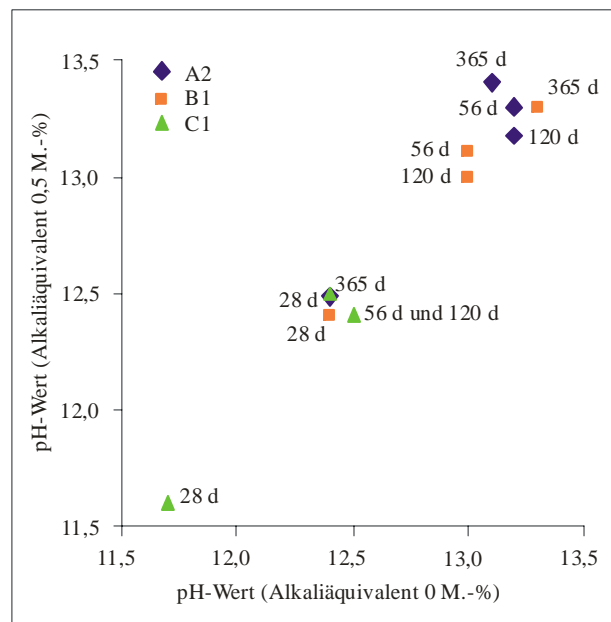


Abbildung 45: pH-Werte der Lösungen der Suspensionen A2, B1 und C1 mit Na₂SO₄-Zusatz, Na₂O_{eq.} = 0 versus 0,5 M.-%, Lagerung bei 5 °C

Zum Vergleich der Auswirkungen der Sulfatquellen Gips und Natriumsulfat auf den pH-Wert der Lagerungslösungen, sind in Abbildung 46 pH-Werte der Serie A3, Lagerungstemperatur 5 °C, Na₂O_{eq.} = 0 M.-% (Gips und Natriumsulfat) gegen pH-Werte der gleichen Serie, Na₂O_{eq.} = 0,5 M.-% (Gips und Natriumsulfat) aufgetragen. Wie zu erwarten, liegen die pH-Werte der Gipslösungen zu den jeweiligen Probenahmezeitpunkten niedriger, als die der Natriumsulfatlösung (Abbildung 46). Aus welchem Grund die pH-Werte der Suspensionen mit Gips nach 56 Tagen niedriger sind als nach 28 Tagen kann nicht geklärt werden.

Die pH-Werte der woodfordithaltigen Serie B2, Gipslagerung, 5 und 10 °C, Na₂O_{eq.} = 0 M.-% verhalten sich zu den pH-Werten der gleichen Serie mit Na₂O_{eq.} = 0,5 M.-% nicht linear (Abbildung 47). Zum Vergleich ist in dieser Abbildung die Serie A3, Gipslagerung, 5 °C mit aufgenommen. Die woodfordithaltigen Suspensionen weisen, bis auf zwei Ausnahmen (10 °C, nach 120 und 365 Tagen), niedrigere pH-Werte, als die gleichen Suspensionen mit Na₂O_{eq.} = 0,5 M.-% auf. Zur Begründung des, im Vergleich zu den anderen Suspensionen niedrigen pH-Wertes, kann der stark sinkende Vorrat an Gips und Calcit in diesen Suspensionen herangezogen werden.

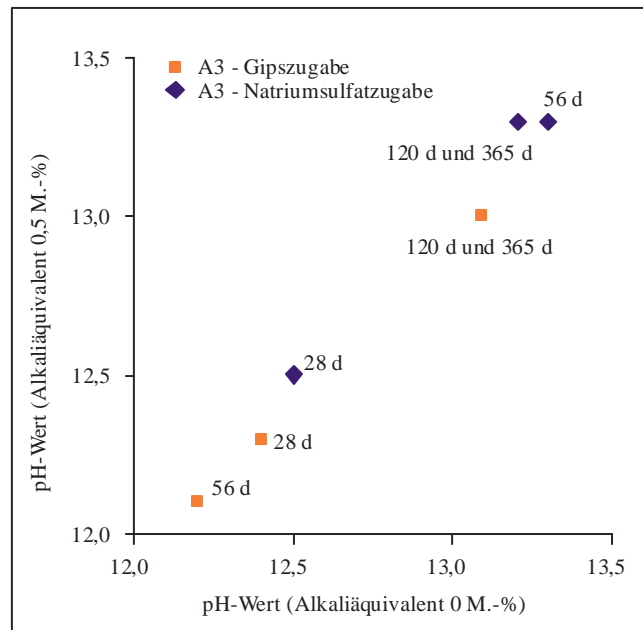


Abbildung 46: pH-Werte der Lösungen der Serie A3 mit Na_2SO_4 - und Gipszusatz, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0$ versus 0,5 M.-%, Lagerung bei 5 °C

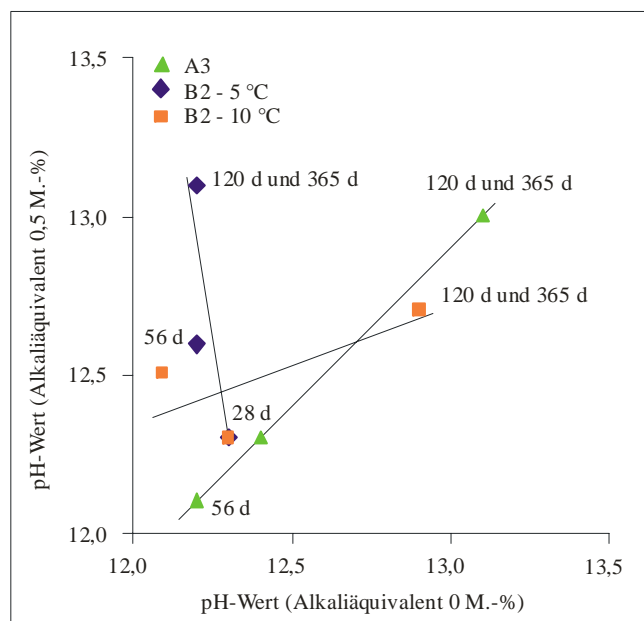


Abbildung 47: pH-Werte der Lösungen der Serie A3 - Lagerungstemp. 5 °C, B2 – Lagerungstemp. 5 °C und B2 – Lagerungstemp. 10 °C mit Gipszusatz, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0$ versus 0,5 M.-%

4.6.6.2 Analysen der Lagerungslösungen der Suspensionen mit Na₂SO₄

Um zu überprüfen, welchen Einfluss die C-S-H Phasen bei ihrer Bildung durch Adsorption von Sulfat aus der Lösung auf die Verfügbarkeit von Sulfat für die Thaumasitbildung haben, wurden die Natriumsulfatlösungen der entsprechenden Suspensionen bei jeder Probenahme v. a. auf den Sulfatgehalt untersucht. Weiterhin wurden chemische Analysen mittels ICP-OES der Elementkonzentrationen von Ca²⁺, K⁺, Na⁺ und nach den Probenahmen nach 365 Tagen Si⁴⁺ und Al³⁺ durchgeführt (Anhang 6 bis 9).

Die Gehalte von Al³⁺ liegen für jede Suspension unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ppm. Si⁴⁺ ist mit 0,2 bis 10 mg/l in den Suspensionen gelöst. Für die Serien A, B und C (Na₂O_{eq.} = 0 M.-%, 5 °C Lagerungstemperatur) wurden die Si⁴⁺-Gehalte in Abbildung 48 zum Vergleich nebeneinander aufgeführt (Tabelle 22).

Die gelöste Menge Si⁴⁺ variiert erwartungsgemäß, bedingt durch die unterschiedliche Menge an Silicat im Feststoff. Die Gemische der Serie C enthalten im Vergleich zur Serie B einen hohen Anteil an C-S-H Phasen und dementsprechend höher ist auch der Siliciumanteil der Lösungen. Die gleiche Feststellung kann jedoch nicht auf den Vergleich der Serien A und B angewendet werden. Die Ausgangsstoffe der Serie A enthielten Alit und die der Serie B Alit und Nanosilica. Die Lösungen beider Serien enthalten ähnlich niedrige Siliciumkonzentrationen. Da genügend Ca²⁺ in allen Lösungen vorhanden ist, wird vermutet, dass die C-S-H-Phasen in den Serien A und B stabiler, als in der Serie C sind. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass relativ hohe Si⁴⁺, Ca²⁺ und Sulfatgehalte in den Lösungen der Serie C keine Garantie für hohe Thaumasitgehalte in den Suspensionen sind.

Den niedrigsten Si⁴⁺-Gehalt zeigt die Lösung A1, deren Feststoffmischung ursprünglich synthetisiertes C₃S enthielt. Das zeigt, dass die aus dem synthetischen C₃S gebildeten C-S-H Phasen sehr stabil sind. Die Struktur der C-S-H-Phasen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Die Lösung der thaumasitreichsten Suspension A3 wies die größte Si⁴⁺-Konzentration, innerhalb der Serie A auf. Das zeigt, dass vermutlich bei genügend hohen Calcium- und Sulfatgehalten auch nach 365 Tagen ein Zuwachs an Thaumasit mit Silicium aus der Lösung möglich ist.

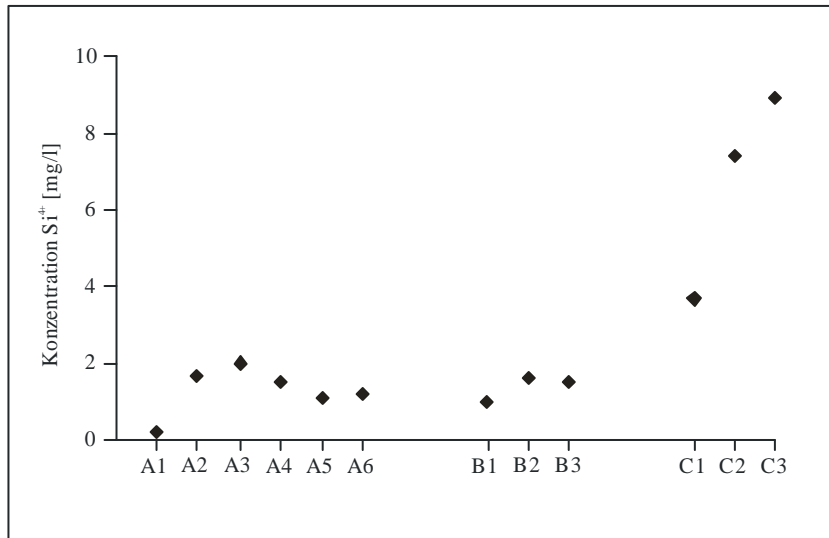


Abbildung 48: Vergleich der Si⁴⁺-Konzentrationen in den Na₂SO₄-Lösungen der Serien A, B und C nach 365 Tagen, Na₂O_{eq.} = 0 M.-%, 5 °C Lagerungstemperatur

Tabelle 22

Konzentration von Si⁴⁺ in Na₂SO₄-Lösungen der Serien A, B und C nach 365 Tagen, Na₂O_{eq.} = 0 M.-%, 5 °C Lagerungstemperatur

Serie A / 5°C	Si ⁴⁺ [mg/l]
1	0,2
2	1,7
3	2,0
4	1,5
5	1,1
6	1,2

Serie B / 5°C	Si ⁴⁺ [mg/l]
1	1,0
2	1,6
3	1,5

Serie C / 5°C	Si ⁴⁺ [mg/l]
1	3,7
2	7,4
3	8,9

Weiterhin wurde, ausgehend von den chemischen Analysen die Aufnahme von Sulfat durch den Feststoff berechnet. In Abbildung 49 sind die Aufnahme von Sulfat aus der Natriumsulfatlösung und die Bindung an den Feststoff für die Suspensionen A3, B2 und C2 (Na₂O_{eq.} = 0 M.-%, Lagerungstemperatur 5 °C) über den Zeitraum von 28 bis 365 Tagen dargestellt.

Dieses Diagramm zeigt, wie zu erwarten, dass die Sulfataufnahme in diesen Serien vom 28. bis zum 365. Tag ansteigt. Jedoch wird ebenfalls deutlich, dass die Menge des aufgenommenen Sulfats bei gleicher Sulfationkonzentration in der Ausgangslösung bei den drei Mischungen sehr unterschiedlich ist. Mischung A3 entzieht der Lösung die größte Menge Sulfat, während C2 den geringsten Sulfatverbrauch aufweist. B2 befindet sich zwischen A3 und

C2. In diesem Ergebnis spiegelt sich der Verlauf der Thaumasitbildung der Serien A3 und B2 sehr deutlich wider.

Da in der Serie C2 kein Thaumasit nachgewiesen wurde, jedoch ein geringer Sulfatverbrauch feststellbar ist, wird davon ausgegangen, dass dieses Sulfat in Ettringit gebunden und an C-S-H Phasen adsorbiert wurde. Die Kurve der Serie C2 weist über den gesamten Zeitraum der Untersuchung einen relativ konstanten Anstieg auf.

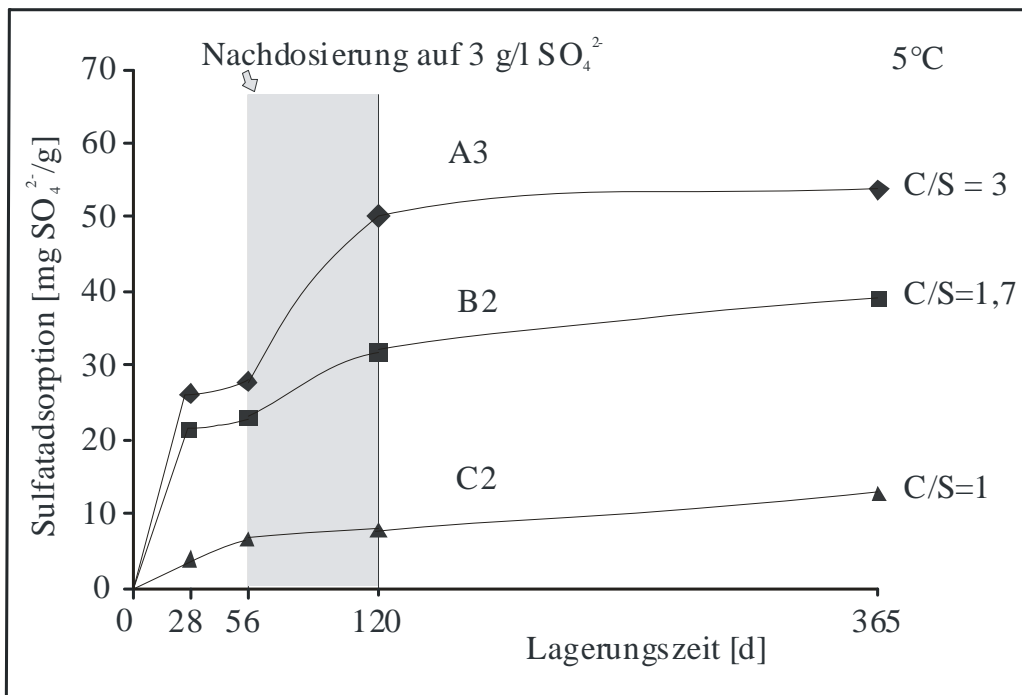


Abbildung 49: Aufnahme von Sulfat aus der Na₂SO₄-Lagerungslösung (Suspensionen A3, B2 und C2, Na₂O_{eq} = 0 M.-%, Lagerungstemperatur 5 °C)

In den Mischungen A3 und B2 ist nach einer anfänglich starken Sulfatadsorption, die sich im steilen Kurvenanstieg bis zum 28. Tag bemerkbar macht, zwischen dem 28. und dem 56. Tag ein flacher Kurvenverlauf zu verzeichnen. Der starke Anstieg widerspiegelt neben der Ettringitbildung und der Adsorption von Sulfat an C-S-H-Phasen die Bildung von Thaumasit. Der flache Kurvenverlauf zwischen dem 28. und 56. Tag deutet darauf hin, dass sich zu diesem Zeitpunkt ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Sulfatgehalt der Lösung und dem des Feststoffs einstellt.

Nach 56 Tagen wurde Sulfat auf die Ausgangskonzentration von 3 g/l nachdosiert. Danach steigt die Sulfataufnahme wiederum besonders in den Mischungen B2 und A3 bis zur Probenahme nach 120 Tagen stark an. Dieses Verhalten der Mischungen A3 und B2 ist mit der Thaumasitbildung gekoppelt. Vom 120. bis zum 365. Tag steigt die Sulfataufnahme im Ver-

gleich zum vorherigen Kurvenverlauf nur noch schwach an. Das zeigt, dass nach 365 Tagen die Gleichgewichtskonzentration in Bezug auf die Thaumasitbildung nahezu erreicht ist.

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 50 den zeitlichen Verlauf der Entwicklung des Sulfatgehaltes in der Lösung der oben genannten Suspensionen.

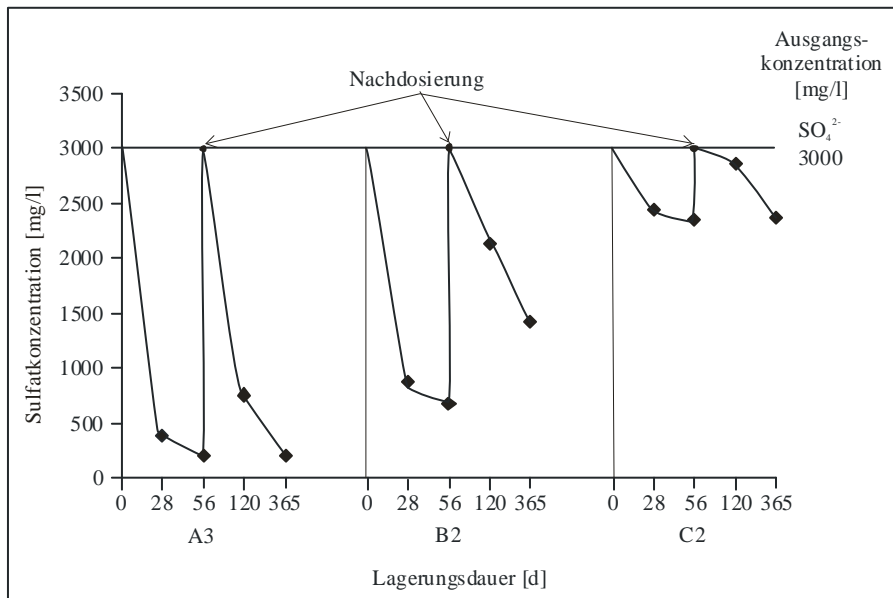


Abbildung 50: Lagerungsdauer versus Entwicklung des Sulfatgehalts in den Lösungen der Suspensionen A3, B2, C2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Lagerungstemp. $5 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die Ausgangssulfatkonzentration betrug 3000 mg/l . Es ist deutlich erkennbar, dass die Suspension A3 den höchsten Sulfatverbrauch aufweist. Bereits nach 28 Tagen liegt in der Lösung der Suspension A3 nur noch ein Sulfatgehalt von 383 mg/l vor, während in Suspension C2 noch 2439 mg/l nachgewiesen werden. Nach 56 Tagen erfolgte in allen Suspensionen eine individuelle Nachdosierung auf 3000 mg/l SO_4 . Danach sinkt der Sulfatgehalt insbesondere in den Suspensionen A3 sehr schnell auf 755 mg/l und liegt nach 365 Tagen bei 200 mg/l . Die Lösungen der Serien B2 und C2 weisen höhere Sulfatgehalt auf, verhalten sich jedoch ähnlich.

Diese Ergebnisse widerspiegeln wie Abbildung 49 den Einbau des Sulfats aus der Lösung in Sulfatphasen (Ettringit, Thaumasit, Woodfordit) und die Adsorption von Sulfat an C-S-H Phasen.

Die Natriumgehalte der Suspensionslösungen verhalten sich zunächst wie erwartet und sinken ab (Abb. 51). Nach 56 Tagen erfolgte die Nachdosierung mit Na_2SO_4 auf die ursprüngli-

che Ausgangskonzentration von 3000 mg/l SO_4^{2-} . Da in den Suspensionen A3 und B2 die Sulfatgehalte stark abgenommen hatten, mußte entsprechend nachdosiert werden. Die Natriumgehalte der Suspensionslösungen sanken jedoch bis zum 56. Tag nicht im gleichen Maße, wie die Sulfatgehalte ab. Daher ergeben sich nach der Nachdosierung in diesen Suspensionen sehr hohe Natriumgehalte.

Im Vergleich dazu muß wesentlich weniger Sulfat zur Suspension C2 nachdosiert werden. Daher steigen auch die Natriumgehalte nach der Nachdosierung nicht so stark an, wie in den Suspensionen A3 und B2.

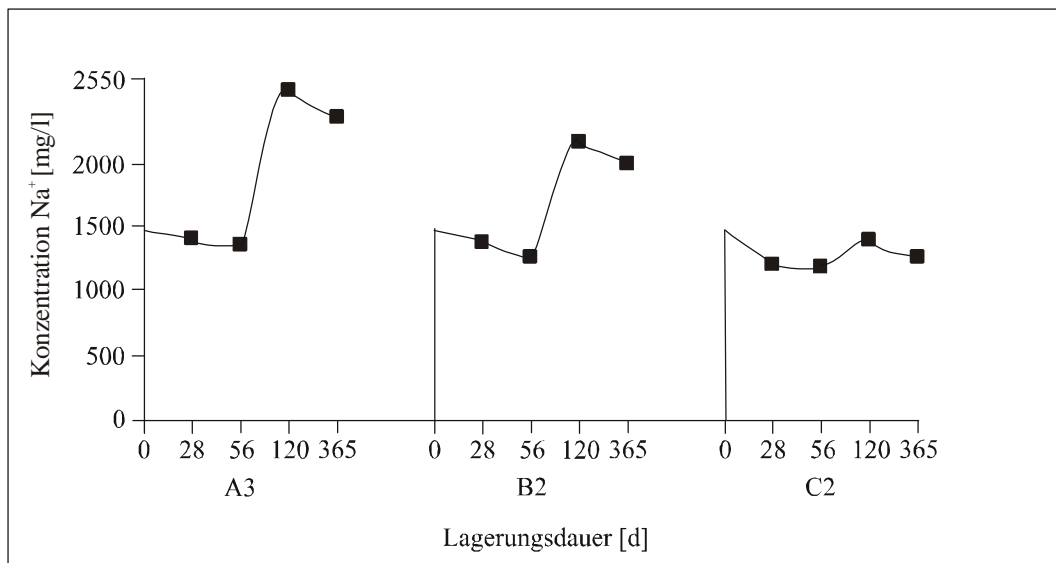


Abbildung 51: Lagerungsdauer versus Entwicklung des Na^+ - Gehalts in den Lösungen der Suspensionen A3, B2, C2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$, Lagerungstemperatur $5 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus der Lagerung von unterschiedlichen, vorhydratisierten Gemischen synthetischer Klinkerphasen und Zusatzstoffe, unter Zugabe von Calcit und Gips oder Natriumsulfat in Suspensionen, werden unter folgenden Gesichtspunkten zusammengefasst:

1. Einfluss der Sulfatquellen Gips und Natriumsulfat auf die Thaumasitbildung in Suspensionen
2. Einfluss der Lagerungstemperatur auf die Thaumasitbildung
3. Einfluss der Alkalinität auf die Thaumasitbildung
4. Einfluss des Anteils an C-S-H-Phasen mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen auf die Thaumasitbildung
5. Einfluss des Minerals Ettringit auf die Thaumasitbildung
6. Einfluss der Flugasche auf die Thaumasitbildung

Im Anschluss daran, werden die Ergebnisse der Untersuchung an den Ettringit-, Woodfordit- und Thaumasitkristallen ausgeführt. Danach werden mögliche Bildungsmechanismen für Thaumasit, unter den, in dieser Arbeit gewählten Lagerungsbedingungen zusammengefasst und erörtert.

1. Einfluss der Sulfatquellen Gips und Natriumsulfat auf die Thaumasitbildung in Suspensionen:

Bei Zugabe von Gips weisen einige Suspensionen deutlich früher Thaumasit auf, als bei der Lagerung in Na_2SO_4 -Lösung. Die pH-Werte der Suspensionen mit Gipszugabe liegen, wie zu erwarten niedriger als die der Natriumsulfatsuspensionen. Demnach ist nicht die hohe Ausgangssulfatkonzentration, wie in Na_2SO_4 -Lösungen für eine schnelle Thaumasitbildung entscheidend. Vielmehr ist ein ausgeglichener Sulfatpegel über einen längeren Zeitraum und evtl. ein etwas niedrigerer pH-Wert, wie im Fall von Gips, der ständig nachgelöst wird, für die Thaumasitbildung entscheidender. Findet dagegen eine sehr schnelle Thaumasitbildung statt, wird der Einfluss verschiedener Sulfatquellen aufgrund der schnellen Thaumasitbildung in der Suspension nicht deutlich sichtbar.

2. Einfluss der Lagerungstemperatur auf die Thaumasitbildung:

Der Trend zur schnelleren Thaumasitbildung bei Lagerungstemperaturen von 5 statt von 10 °C ist deutlich zu erkennen. Wenn jedoch die Thaumasitbildung sehr schnell ab-

läuft, ist wie bereits oben geschildert, aufgrund der schnellen Thaumasitbildung dieser Trend weniger eindeutig feststellbar.

3. Einfluss der Alkalinität durch Zugabe von KOH zur Ausgangsmischung auf die Thaumasitbildung:

Die Thaumasitbildung zeigt in Bezug auf die gewählten Alkalinitätsäquivalente von 0 und 0,5 M.-% keine Trends. Die Differenz zwischen diesen Äquivalenten ist zu gering und sicher ist der Einfluss anderer Phasen wie beispielsweise Na_2SO_4 auf den pH-Wert und auf die Thaumasitbildung wesentlich größer, wie bereits in 1. beschrieben.

4. Einfluss des Anteils an C-S-H-Phasen mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen auf die Thaumasitbildung:

Mit zunehmendem Nanosilicaanteil in der Ausgangsmischung d. h., mit C-S-H-Phasen mit niedrigerem C/S-Verhältnis verzögert sich die Thaumasitbildung. Während Suspensionen ohne Nanosilica in der Ausgangsmischung bereits nach 7 und 14 Tagen deutlich Thaumasit zeigen, weisen Mischungen ähnlicher Zusammensetzung mit Zugabe von Nanosilica erst nach 28 und 56 Tagen Thaumasit auf. C-S-H-Phasen verzögern daher durch den Verbrauch von Calcium und die Adsorption von Sulfat die Thaumasitbildung.

5. Einfluss des Minerals Ettringit auf die Thaumasitbildung:

Einige Serien weisen nach der Vorhydratisierung aufgrund der verschiedenen Aluminate und eines Anteils an Gips in den Ausgangsmischungen Ettringit auf. Die Thaumasitbildung findet in den Suspensionen mit dem höchsten Ettringitanteil bereits nach 7 bzw. 14 Tagen statt, während Thaumasit in den Suspensionen mit dem niedrigsten Ettringitgehalt erst nach 365 Tagen nachweisbar ist. Das ist ein deutliches Anzeichen dafür, dass Ettringit die Thaumasitbildung wesentlich beschleunigt.

Mischungen mit C_3S , Calcit und synth. Ettringit unter Zugabe von Natriumsulfat wiesen bereits nach 7 Tagen Thaumasit auf. Das belegt ebenfalls die beschleunigende Wirkung des Ettringits auf die Thaumasitbildung.

Um zu prüfen, ob sich Ettringit löst und das freigesetzte Sulfat zur Thaumasitbildung beiträgt, wurden Mischungen der gleichen Zusammensetzung aber ohne Natriumsulfat hergestellt. In diesen Mischungen konnte auch nach 56 Tagen keine Thaumasitbildung

nachgewiesen werden. Das zeigt, dass für eine Thaumasitbildung zusätzlich Sulfat in der Lösung vorhanden sein muss und dass sich Ettringit nicht wieder auflöst zugunsten der Thaumasitbildung.

6. Einfluss der Flugasche auf die Thaumasitbildung:

Eine Serie wurde mit Alit und unter Zugabe von Flugasche gelagert. Diese Serie verhält sich vergleichbar der Serie mit Alit ohne Zugabe von Flugasche. Die Proben mit Alit und Flugasche zeigen nach 120 Tagen in einer von 8 Suspensionen und, erst nach 365 Tagen in zwei weiteren Suspensionen Thaumasitreflexe. Das Verhalten der Flugasche ist daher in Bezug auf die Thaumasitbildung in diesen Suspensionen als neutral einzuschätzen.

Ergebnisse der Untersuchungen des Thaumasits, des Ettringits sowie des Woodfordits:

Die Gitterparameter a und c des Thaumasits dieser Arbeit weichen geringfügig von denen von Edge und Taylor (1971) bestimmten Werten ab. Das ist u.a. auf den Einbau von Spurenelementen (z. B. Aluminat) zurückzuführen. Das Gleiche gilt für den Ettringit.

Die Gitterparameter sowohl von Ettringit als auch von Thaumasit verändern sich nicht über den gesamten Zeitraum der Lagerung. Die Serie, in der Woodfordit nachgewiesen wurde zeigt die gleiche Konstanz der Gitterparameter über den Lagerungszeitraum. Das weist darauf hin, dass hier kein signifikanter Austausch von Atomen zwischen Ettringit und Thaumasit stattfindet, der zu einer Umwandlung von Ettringit über Woodfordit zu Thaumasit führt.

Untersuchungen unter dem ESEM zeigen kugelige Aggregate, die aus nadeligen Kristallen zusammengesetzt sind. Die Nadeln sind sehr dünn und weisen eine Länge von maximal ca. 5 μm auf. Unter dem TEM kann man erkennen, dass sie fast zweidimensional ausgebildet sind mit einer Breite von ca. 0,1 bis 0,3 μm und einer geschätzten Mächtigkeit von 0,1 μm . Des Weiteren wurden erste Hinweise auf eine Verwachsung von Ettringit und Thaumasitkristallen unter dem TEM gefunden. Das könnte auf eine Nutzung von Ettringit als Keim für die Thaumasitbildung hindeuten.

Diskussion möglicher Bildungsmechanismen von Thaumazit unter den vorhandenen Bedingungen:

I. Bildung von Thaumazit über die Woodfordit-Route:

Anhand der Ergebnisse dieser Arbeit kann die Bildung von Thaumazit auf dem Weg der Umwandlung von Ettringit in Woodfordit und Thaumazit ausgeschlossen werden.

Der Mischkristall Woodfordit wurde zusammen mit Ettringit und Thaumazit in nur zwei von 120 Proben von 56 Tagen über den weiteren Probenahmezeitraum nachgewiesen. Rietveldanalysen dieser Serien ergaben keine Verringerung des Ettringitanteils zugunsten von Woodfordit und auch keine Verringerung des Woodforditanteils aufgrund einer verstärkten Thaumazitbildung. Eine Verschiebung der Reflexlagen konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.

Andere Mischungsserien wiesen über den gesamten Probenahmezeitraum neben Ettringit lediglich Thaumazit und keinen Woodfordit auf. Auch Rietveldanalysen dieser Serien ergaben keine Verringerung des Ettringitanteils zugunsten einer verstärkten Thaumazitbildung.

In Suspensionen, die mit synth. Ettringit hergestellt wurden und zusätzlich Natriumsulfat enthielten, wurde ebenfalls nur Thaumazit und kein Woodfordit nachgewiesen. Suspensionen mit synth. Ettringit ohne zusätzliche Zugabe von Natriumsulfat enthielten auch nach 56 Tagen keinen Thaumazit. Das zeigt ebenfalls sehr deutlich, dass Ettringit sich nicht wieder auflöst zugunsten einer Woodfordit- bzw. Thaumazitbildung.

II. Thaumazitbildung über den Austausch von atomaren Bausteinen des Ettringits gegen Moleküle des Thaumazits:

Die Thaumazitbildung über einen topochemischen Austausch der Bausteine des Ettringits gegen Moleküle des Thaumazits basiert auf einem Transfer der äußeren Molekülschichten und nicht des gesamten Minerals und kann daher insbesondere die schnelle Bildung großer Mengen Thaumazit nach 7 und 14 Tagen nicht erklären. Dieser Bildungsmechanismus ist daher ebenfalls auszuschließen.

III. Direkte Bildung von Thaumazit aus der Lösung:

Die Thaumazitbildung direkt aus der Lösung (im Sinne von homogener Keimbildung), in Suspensionen mit stöchiometrischer Zusammensetzung für Thaumazit ohne Zusatz von Aluminat konnte im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass sich in diesen Mischungen zu einem späteren Zeitpunkt Thaumazit bildet.

Eine Thaumazitbildung aus der Lösung kann jedoch in den chemisch komplexeren aluminathaltigen Lösungen unter Einbau von Aluminat in die Struktur des Thaumazits erfolgt sein. Darauf weisen zum Einen die starke Thaumazitbildung innerhalb kürzester Zeit und zum Anderen die Veränderung der Gitterparameter a und c gegenüber den Werten von Edge und Taylor (1971) hin. Ein weiterer Hinweis ist die geringe Größe der Thaumazitkristalle.

IV. Nutzung von Ettringitkristallen als Template zum Aufwachsen von Thaumazit:

In Suspensionen, die eine starke Ettringitbildung aufwiesen, erfolgte eine deutliche Forcierung der Thaumazitbildung. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass Ettringit für die schnelle Thaumazitbildung mitverantwortlich ist und die Rate der Thaumazitbildung kontrolliert. Des Weiteren wurden Hinweise auf Verwachsungen von Thaumazit und Ettringit mit Hilfe des TEM gefunden. Diese Resultate sprechen für eine Bildung von Thaumazit durch Nutzung von Ettringitkristallen als Template.

Fazit:

Die Thaumazitbildung in den Suspensionen erfolgt vermutlich auf folgenden Wegen:

- Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten mit Ettringit wächst Thaumazit epitaktisch auf bereits vorhandenen Ettringitkristallen auf. Auf diese Weise beschleunigt Ettringit die Thaumazitbildung.
- Die relativ große Menge an Thaumazit und die geringe Größe der Kristalle weisen auf eine homogene Keimbildung von Thaumazit direkt aus der Lösung hin. Die Gitterparameter der Thaumazitkristalle zeigen, dass die homogene Keimbildung vermutlich in relativ kurzem Zeitraum mit Hilfe von Spurenelementen wie dem Aluminat erfolgt. Der fehlgeschlagene Versuch innerhalb eines Jahres Thaumazit ohne Aluminat herzustellen zeigt jedoch, dass Spurenelemente für eine Thaumazitbildung wichtig sind.

5 Literaturverzeichnis

- Aguilera J., Martínez-Ramírez S., Pajares-Colomo I., Blanco-Varela M.T. (2003) Formation of thaumasite in carbonated mortars, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 991-996.
- Atkins M, Glasser F.P., Kindness A. (1992) Cement hydrate phases: solubility at 25 °C, in: *Cement and Concrete Research*, 22, S. 241-246.
- Barker A.P., Hobbs D.W. (1999) Performance of Portland limestone cements in mortar prisms immersed in sulfate solutions at 5°C, in: *Cement and Concrete Composites*, 21, S. 129-137.
- Barnett S. J., Adam C. D. u. a. (2000) Solid solutions between ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, and thaumasite, $\text{Ca}_3\text{SiSO}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, in: *Journal of Materials Science*, 35, S. 4109-4114.
- Barnett S. J., Macphee D.E., Crammond N.J. (2001) Solid solutions between thaumasite and ettringite and their role in sulfate attack, in: *Concrete Science and Engineering*, 3, S. 209-215.
- Barnett S. J., Macphee D.E., Lachowski E.E., Crammond N.J. (2002) XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite, in: *Cement and Concrete Research*, 32, S. 719-730.
- Barnett S. J., Macphee D.E., Crammond N.J. (2003) Extend of immiscibility in the ettringite-thaumasite system, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 851-855.
- Bellmann F., Stark J. (2003) Ein Beitrag zum Chemismus der Thaumasitbildung, in: 15. Internationale Baustofftagung Weimar, *ibausil*, 2, S. 659-671.
- Bensted J. (2003) Thaumasite-direct, woodfordite and other possible formation routes, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 873-877.
- Bickley J.A. (1999) The repair of Arctic structures damaged by thaumasite, in: *Cement and Concrete Composites*, 21, S. 155-158.
- Blanc G., Vitali F., Stille P. (1995) Unusual diagenetic alteration of volcanoclastic sediments in the Tonga fore-arc: Evidence from chemical and strontium isotopic compositions of interstitial waters, in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, S. 4633-4644.
- Blanco-Varela M.T., Aguilera J., Martínez-Ramírez S., Puertas F., Palomo A., Sabbioni C., Zappia G., Riontino C., Balen K. van, Toumbakari E. E. (2003) Thaumasite formation due to atmospheric SO_2 -hydraulic mortar interaction, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 983-990.
- BS 5328, British Standards Institution (1997) Methods of specifying concrete, including ready-mixed concrete.

- Brown P.W., Hooton R.D., Clark B.A. (2003) The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulfate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulfate resistance, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 939-945.
- BRE Digest 363, Building Research Establishment (1996) New Edition. Sulfate and acid resistance of concrete in the ground.
- Clark L. und Thaumasite Expert Group (1999) The thaumasite form of sulfate attack: Risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction, Report of the Thaumasite Expert Group, S. 180.
- Clark L. und Thaumasite Expert Group (2002) Thaumasite Expert Group Report: Review after three years experience, S. 41.
- Collard-Jenkins S.J., Ilett E., Pearson-Kirk D. (2003) Thaumasite investigations to M4 overbridges, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1095-1103.
- Collepari M. (1999) Thaumasite formation and deterioration in historic buildings, in: *Cement and Concrete Composites*, 21, S. 147-154.
- Collett G., Crammond N. J., Swamy R.N., Sharp J.H. (2004) The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite, in: *Cement and Concrete Research*, 34, S. 1599-1612.
- Corinaldesi V., Moriconi G., Tittarelli F. (2003) Thaumasite: Evidence for incorrect intervention in masonry restoration, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1157-1160.
- Crammond N. (2002) The occurrence of thaumasite in modern construction - a review, in: *Cement and Concrete Composites*, 24, S. 393-402.
- Crammond N. (2003) The thaumasite form of sulfate attack in the UK, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 809-818.
- Crammond N.J., Collett G.W., Longworth T.I. (2003) Thaumasite field trial at Shipston on Stour: three-year preliminary assessment of buried concretes, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1035-1043.
- Diamond S. (2003) Thaumasite in Orange County, Southern California: An inquiry into the effect of low temperature, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1161-1164.
- DIN 1045-2 (2001) Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton, Teil 2: Beton-Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1, S. 45.
- DIN 1164-10 (2004) Zement mit besonderen Eigenschaften – Teil 10: Zusammensetzung, Anforderung und Übereinstimmungsnachweis von Normalzement mit besonderen Eigenschaften, S. 12.
- DIN EN 206-1 (2001) Beton, Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, S. 74.

- Edge R.A., Taylor H.F.W. (1971) Crystal structure of thaumasite, $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$, in: *Acta Crystallographica*, B27, S. 594-601.
- Freyburg E., Berninger A.M. (2003) Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: Possibilities and problems in thaumasite analysis, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1105-1110.
- Hagelia P., Sibbick R.G., Crammond N.J., Larsen C.K. (2003) Thaumasite and secondary calcite in some Norwegian concretes, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1131-1140.
- Hartshorn S.A., Sharp J.H., Swamy R.N. (1999) Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes, in: *Cement and Concrete Research*, 29, S. 1331-1340.
- Hartshorn S.A., Sharp J.H., Swamy R.N. (2002) The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution, in: *Cement and Concrete Composites*, 24, S. 351-359.
- Hees R.P.J. van, Wijffels T.J., Klugt L.J.A.R. van der (2003) Thaumasite swelling in historic mortars: Field observations and laboratory research, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1165-1171.
- Heinz D., Urbonas L. (2000) Einfluß der Lagerungsparameter und der Mörtelzusammensetzung bei der Prüfung des Sulfatwiderstandes von Zement-Flugasche-Gemischen, in: 14. Internationale Baustofftagung Weimar, *ibausil*, 1, S. 849-858.
- Heinz D., Urbonas L. (2003) About thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes and mortars-effect of heat treatment at 95 °C and storage at 5 °C, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 961-967.
- Higgins D.D. (2003) Increased sulfate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 913-919.
- Hill J., Byars E.A., Sharp J.H., Lynsdale C.J., Cripps J.C., Zhou Q. (2003) An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 997-1003.
- Hill, R.J., Tsambourakis, G., Madsen, I.C. (1993) Improved petrological modal analyses from X-ray powder diffraction data by use of the Rietveld method; I, Selected igneous, volcanic, and metamorphic rocks, *J. Petrol.*, 34, 867-900.
<http://www.mindat.org/min-3933.html>.
- Irassar, Bonavetti u. a. (2003) Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature, in: *Cement and Concrete Research*, 33, S. 31-41.
- Irassar E.F., Bonavetti V.L., Trezza M.A., González M.A. (2005) Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20 °C, in: *Cement and Concrete Composites*, 27, S. 77-84.

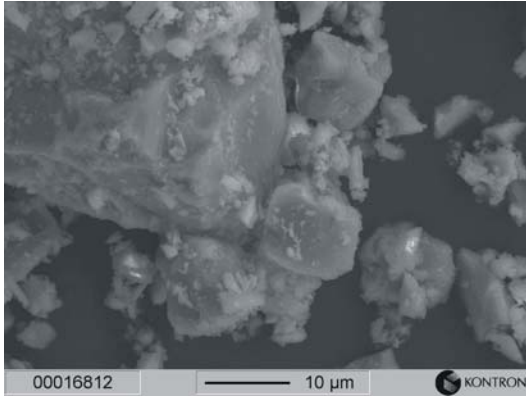
- Jacobsen, Smyth u. a. (2003) Thermal expansion of hydrated six-coordinate silicon in thaumasite, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, in: *Phys Chem Minerals*, 30, S. 321-329.
- Justnes H. (2003) Thaumasite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 955-959.
- Kakali G., Tsvivilis S., Skarapoulou A., Sharp J.H., Swamy R.N. (2003) Parameters affecting thaumasite formation in limestone cement mortar, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 977-981.
- Kollmann H., Strübel G., Trost F. (1976) Experimentelle Untersuchungen über Treibkernbildungen, in: *Giessener Geologische Schriften*, 9, S. 104.
- Kollmann H. (1978) Mineralogische Untersuchungen über Ausblühungs- und Treiberscheinungen an Baustoffen durch Sulfate, in: *Giessener Geologische Schriften*, 18, S. 159.
- Lachowski E.E., Barnett S.J., Macphee D.E. (2002) Transmission electron optical study of ettringite and thaumasite, in: *Proceedings of the First International Conference on Thaumasite in Cementitious Materials*, paper no. 02.
- Lachowski E.E., Barnett S.J., Macphee D.E. (2003) Transmission electron optical study of ettringite and thaumasite, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 819-822.
- Locher F.W. (2000) Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung (ed. Locher F.W.) Verlag Bau + Technik GmbH, S. 522.
- Lukas W. (1975) Betonzerstörung durch SO_3 -Angriff unter Bildung von Thaumasit und Woodfordit, in: *Cement and Concrete Research*, 5, S. 503-518.
- Malolepszy J., Mróz R. (2003) The conditions of thaumasite formation and its role in concrete, in: *11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban, South Africa (ed. Sheath J.).
- Mehr S. (1986) Entwicklung von sulfatbeständigen Mörteln auf Zement – Hüttensand – Puzolan – Basis, Dissertation, S. 174.
- Moore A.E., Taylor H.F.W. (1970) Crystal structure of ettringite, in: *Acta Crystallographica*, B26, S. 386-393.
- Mulenga D.M., Stark J., Nobst P. (2003) Thaumasite formation in concrete and mortars containing fly ash, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 907-912.
- Mumme, W.G., Tsambourakis, G., Madsen, I.C., Hill, R.J. (1996) Improved petrological modal analyses from X-ray powder diffraction data by use of the Rietveld method; Part II, Selected sedimentary rocks, *J. Sed. Res.*, 66, 132-138.
- Nobst P., Stark J. (2003) Grundlagenuntersuchungen zur Thaumasitbildung in Zementsteinpasten, in: *15. Internationale Baustofftagung Weimar*, ibausil, 2, S. 685-700.
- Nobst P., Stark J. (2003) Investigations on the influence of cement type on the thaumasite formation, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 899-906.

- Purnell P., Francis O.J., Page C.L. (2003) Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 857-860.
- Raudsepp, M., Pani, E., Dipple, G.M. (1999) Measuring mineral abundances in skarn. I. The Rietveld method using X-ray powder-diffraction data. *Can. Mineral.*, 37, 1-15.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Romer M., Holzer L., Pfiffner M. (2003) Swiss tunnel structures: Concrete damage by formation of thaumasite, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1111-1117.
- Sahu S., Badger S., Thaulow N. (2002) Evidence of thaumasite formation in Southern California concrete, in: *Cement and Concrete Composites*, 24, S. 379-384.
- Santhanam, Cohen u. a. (2003) Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack, in: *Cement and Concrete Research*, 33, S. 325-332.
- Scalny J., Pierce J.S. (1999) Sulfate attack issues: an overview, in: *Materials Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanisms* (eds. Marchand J., Scalny J.P.) The American Ceramic Society S.371.
- Sibbick T., Fenn D., Crammond N. (2003) The occurrence of thaumasite as a product of seawater attack, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1059-1066.
- Smallwood I., Wild S., Morgan E. (2003) The resistance of metakaolin (MK)-Portland cement (PC) concrete to the thaumasite-type of sulfate attack (TSA)-Programme of research and preliminary results, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 931-938.
- Šuput J. S., Mladenovič A., Černilogar L., Olenšek V. (2003) Deterioration of mortar caused by the formation of thaumasite on the limestone cladding of some Slovenian railway tunnels, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1141-1145.
- Stark D.C. (2003) Occurrence of thaumasite in deteriorated concrete, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 1119-1121.
- Taylor H.F.W. (1990) *Cement Chemistry* (ed. Taylor H.F.W.) Academic Press, London, S. 473.
- Torres S.M., Sharp J.H., Swamy R.N., Lynsdale C.J., Huntley S.A. (2003) Long term durability of Portland-limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 947-954.
- Torres S.M., Kirk C.A., Lynsdale C.J., Swamy R.N., Sharp J.H. (2004) Thaumasite-ettringite solid solutions in degraded mortars, in: *Cement and Concrete Research*, 34, S. 1297-1305.
- Tsivilis S., Kakali G., Skarapoulou A., Sharp J.H., Swamy R.N. (2003) Use of mineral admixtures to prevent thaumasite formation in limestone cement mortar, in: *Cement and Concrete Composites*, 25, S. 969-976.

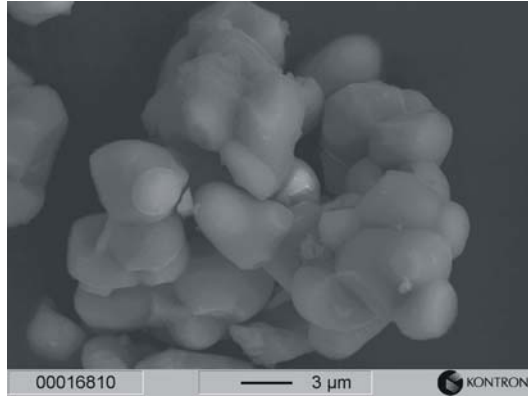
- Tulliani J.-M., Montanaro L., Negro A, Collepari M. (2002) Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters, in: *Cement and Concrete Research*, 32, S. 843-849.
- Weidler, P.G., Luster, J., Schneider, J., Sticher, H., Gehring, A.U. (1998) The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical and chemical analysis of a ferralitic soil, *European Journal of Soil Science*, 49, 95-105.
- White S.J., Smy R.H., Lynch M. (2002) UK Highways Agency Area 2: Managing the threat of thaumasite sulfate attack, in: *Proceedings of the First International Conference on Thaumasite in Cementitious Materials*, paper no. 49.

6 Anlagen

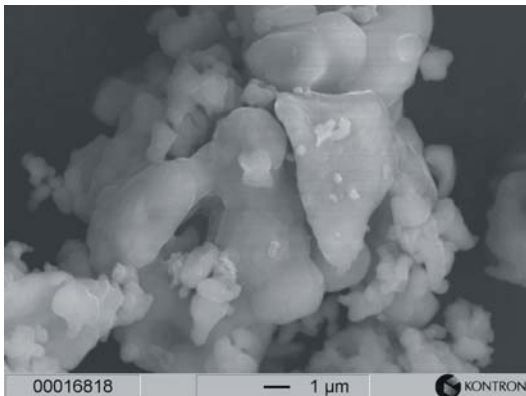
Anlage 1 A) bis H) — REM - Abbildungen der Ausgangsstoffe



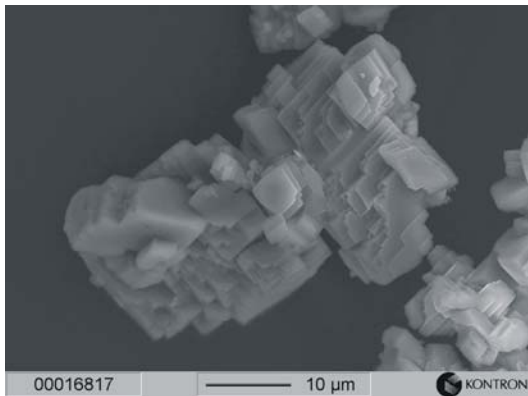
A)



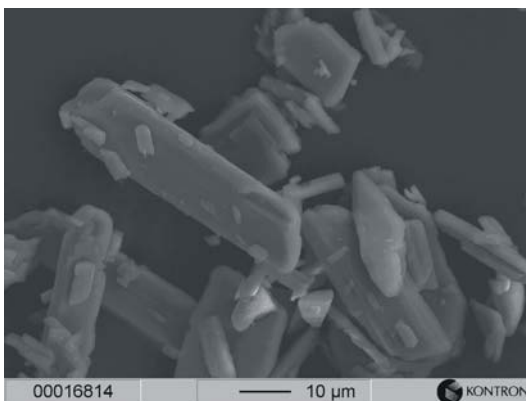
B)



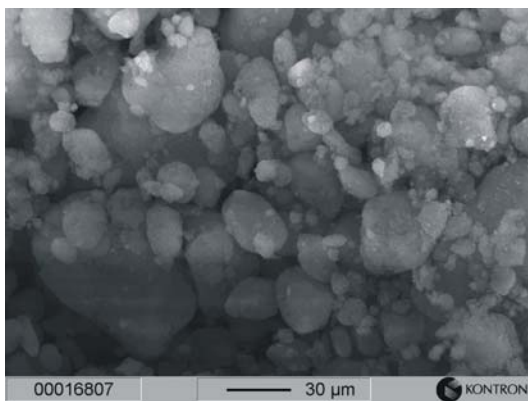
C)



D)



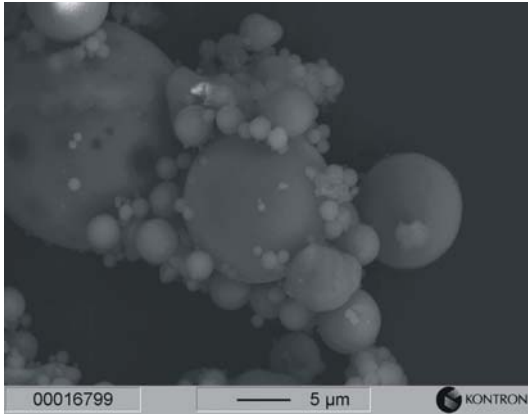
E)



F)

REM - Abbildungen der Ausgangsstoffe

A) Alit	B) C ₃ A
C) C ₂ (A,F)	D) Calcit
E) Gips	F) SiO ₂ (Aerosil)



G)

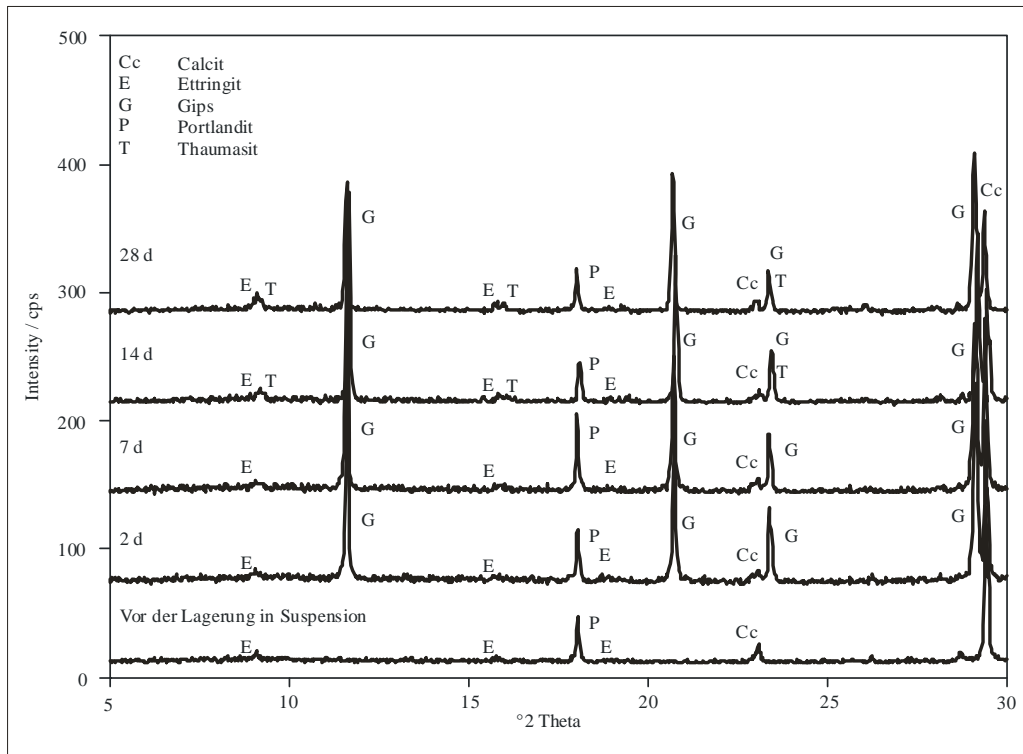


H)

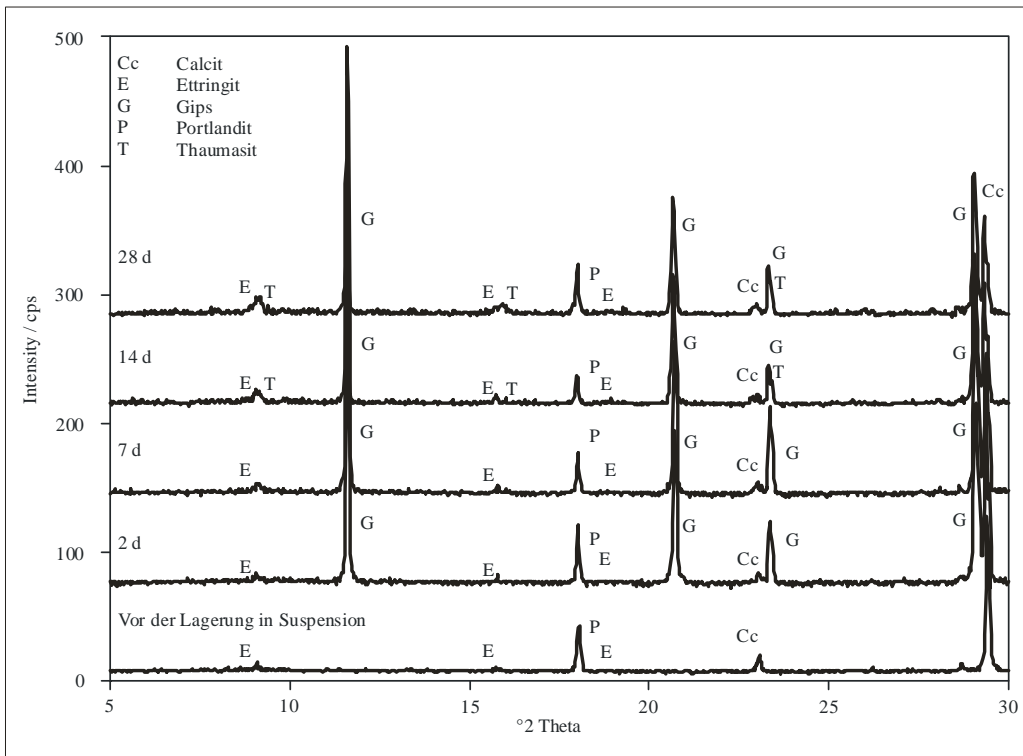
G) REM – Abbildung der Flugasche

H) TEM – Abbildung des synthetisierten Ettringits

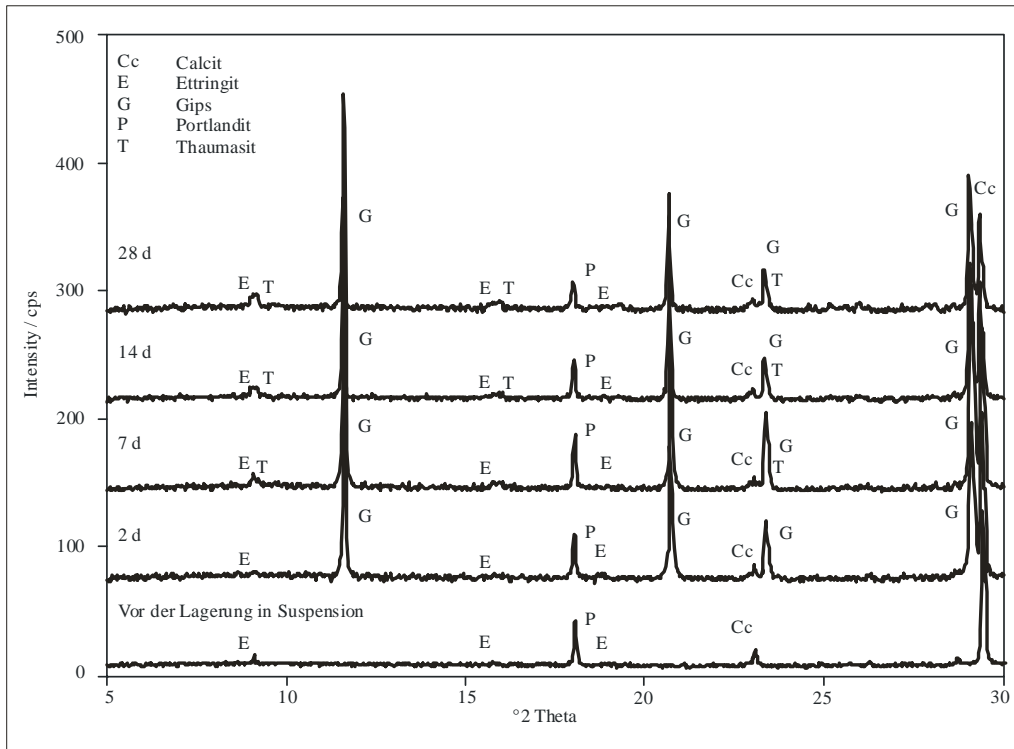
Anlage 2 A) bis G) — Serie A3: Röntgendiffraktogramme



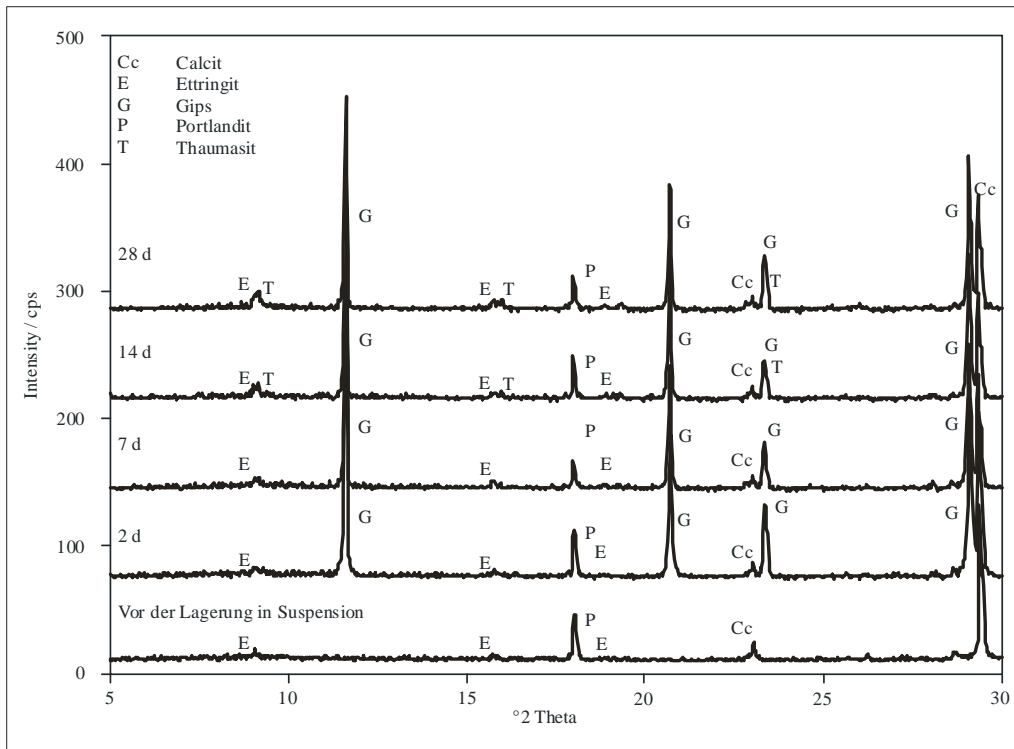
A) Röntgendiffraktogramme von Reaktionsprodukten aus der Suspension A3: Lagerung bei 5 °C, Sulfatquelle Gips, Alkaliäquivalent 0,5 M.-%



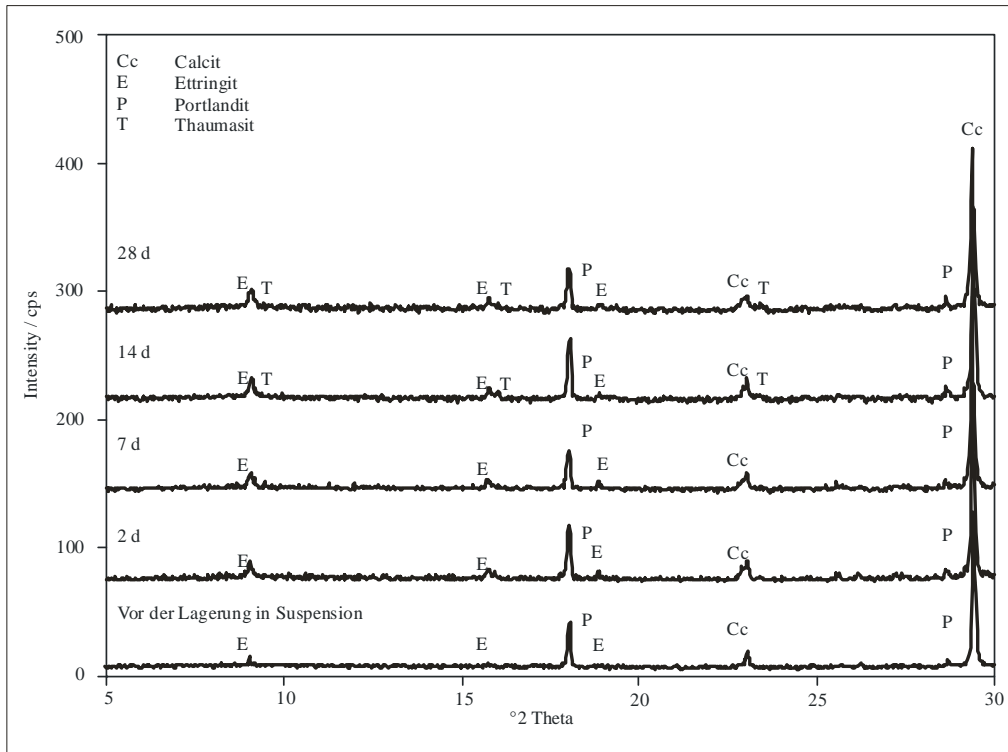
B) Röntgendiffraktogramme von Reaktionsprodukten aus der Suspension A3: Lagerung bei 10 °C, Sulfatquelle Gips, Alkaliäquivalent 0,5 M.-%



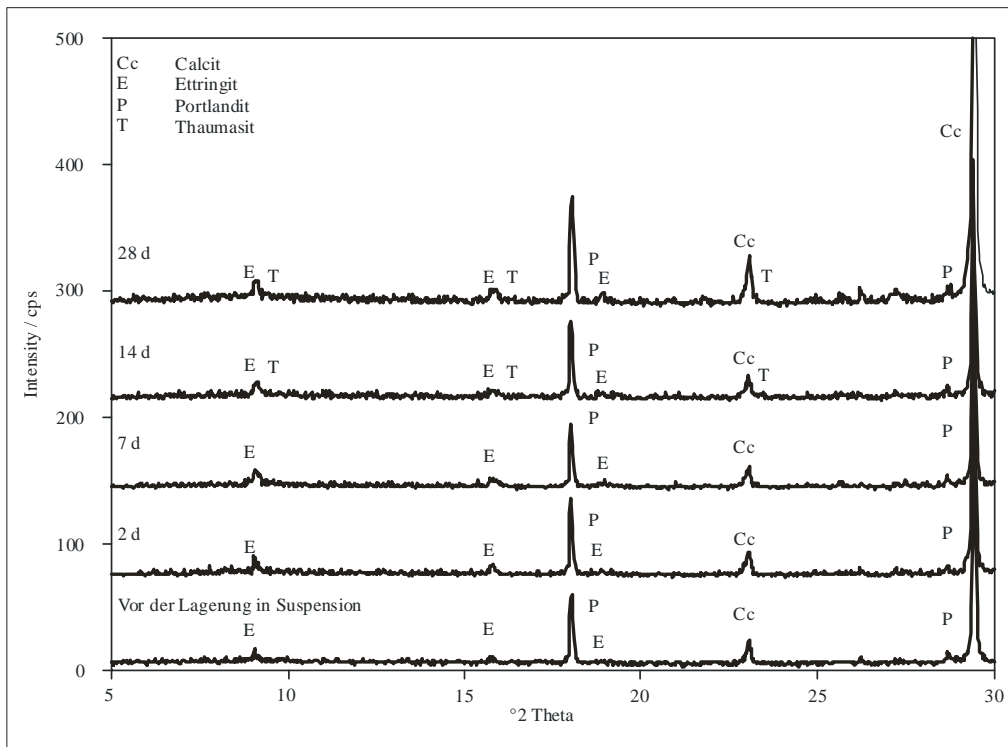
C) Röntgendiffraktogramme von Reaktionsprodukten aus der Suspension A3: Lagerung bei 5 °C, Sulfatquelle Gips, Alkaliäquivalent 0 M.-%



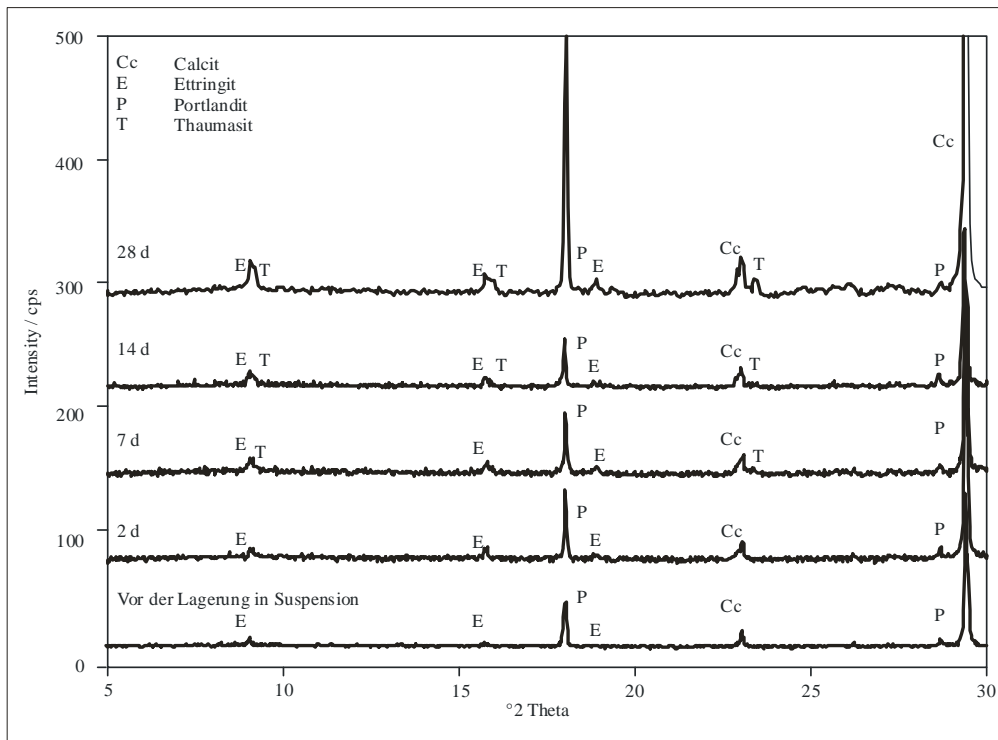
D) Röntgendiffraktogramme von Reaktionsprodukten aus der Suspension A3: Lagerung bei 10 °C, Sulfatquelle Gips, Alkaliäquivalent 0 M.-%



E) Röntgendiffraktogramme von Reaktionsprodukten aus der Suspension A3: Lagerung bei 10 °C, Sulfatquelle Na₂SO₄, Alkaliäquivalent 0 M.-%

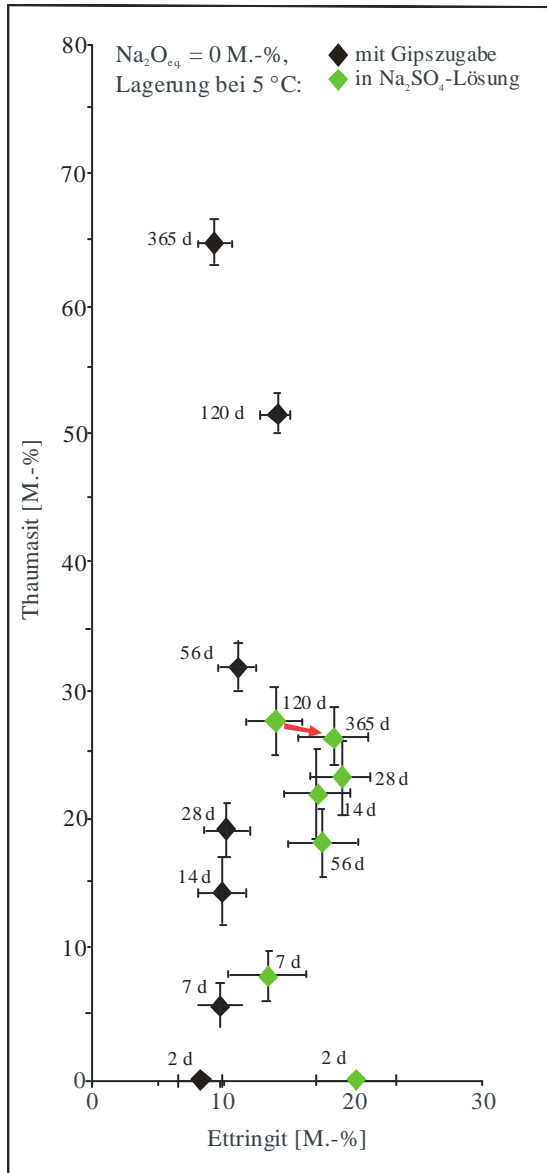


F) Röntgendiffraktogramme von Reaktionsprodukten aus der Suspension A3: Lagerung bei 5 °C, Sulfatquelle Na₂SO₄, Alkaliäquivalent 0,5 M.-%

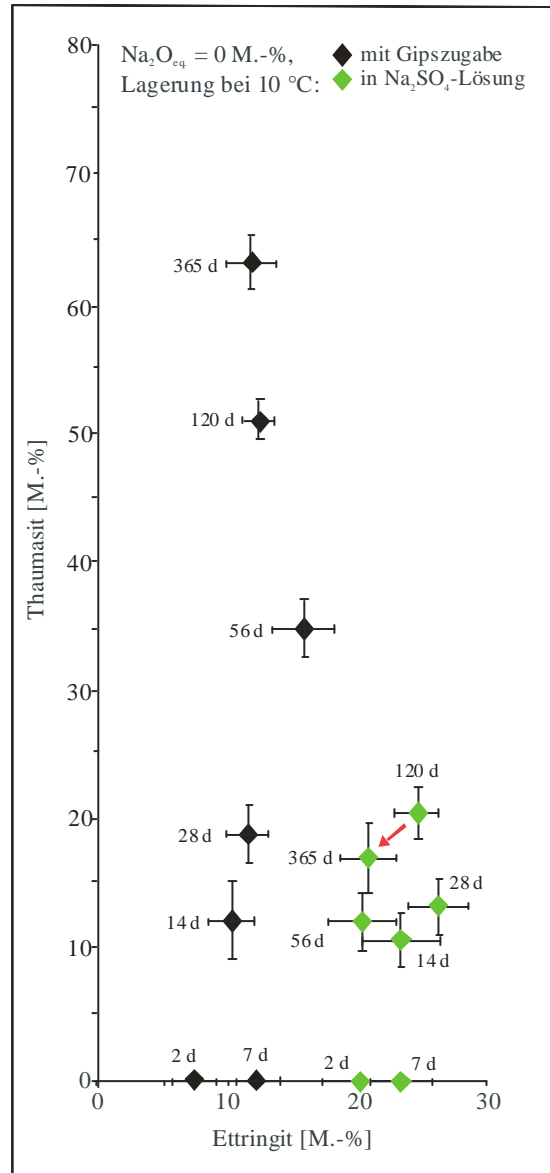


G) Röntgendiffraktogramme von Reaktionsprodukten aus der Suspension A3: Lagerung bei 10 °C, Sulfatquelle Na_2SO_4 , Alkaliäquivalent 0,5 M.-%

Anlage 3 A) bis C) — Serie A3: Thaumazit- versus Ettringitgehalte

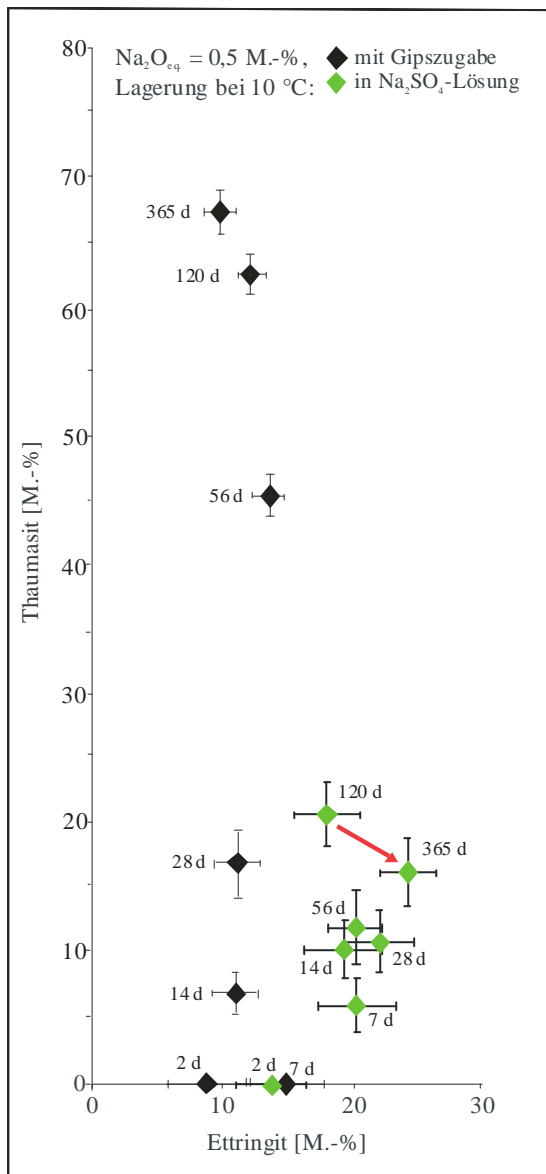


A)



B)

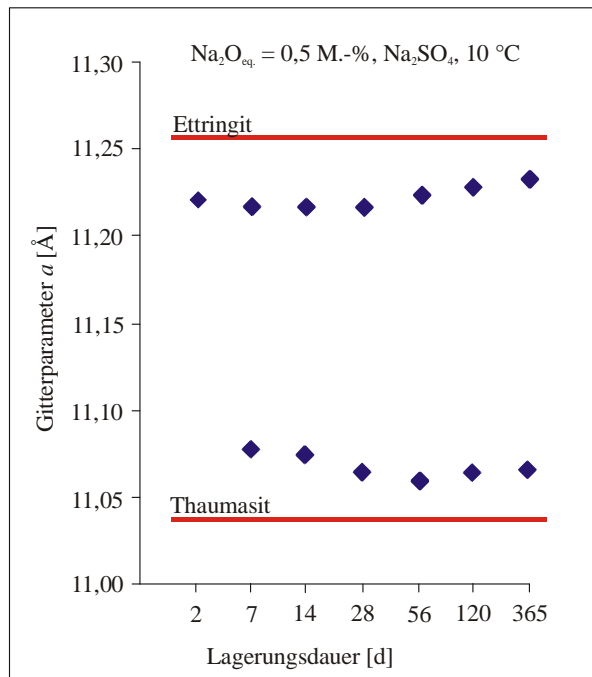
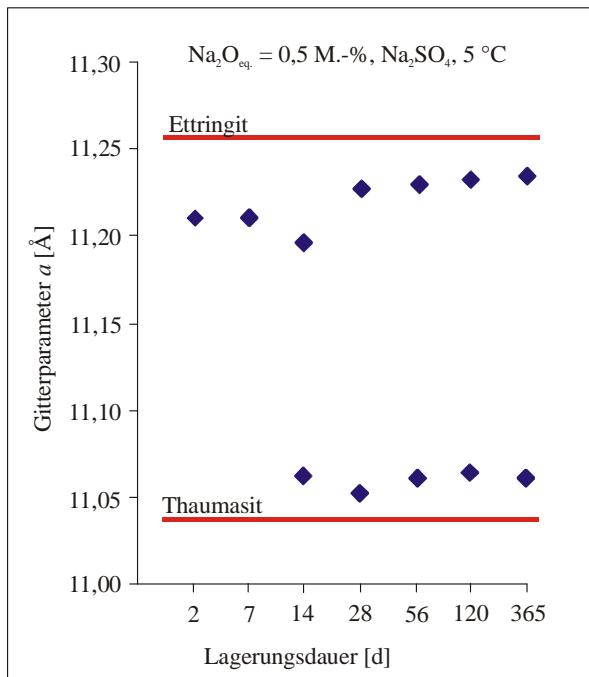
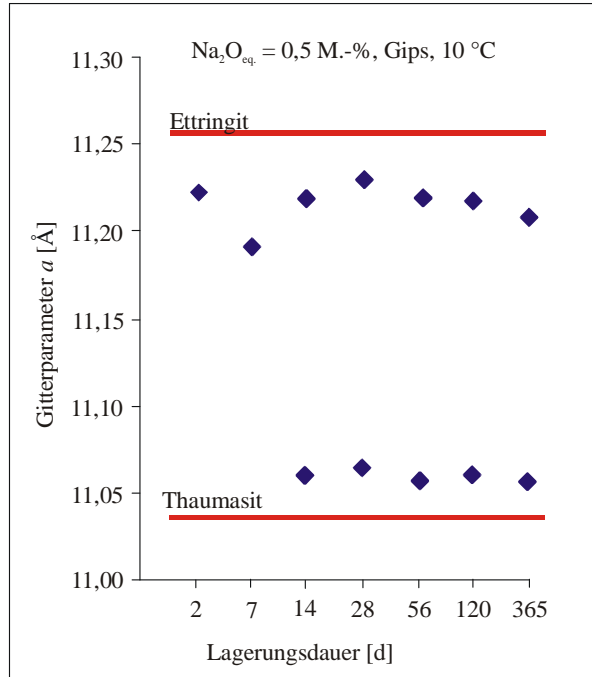
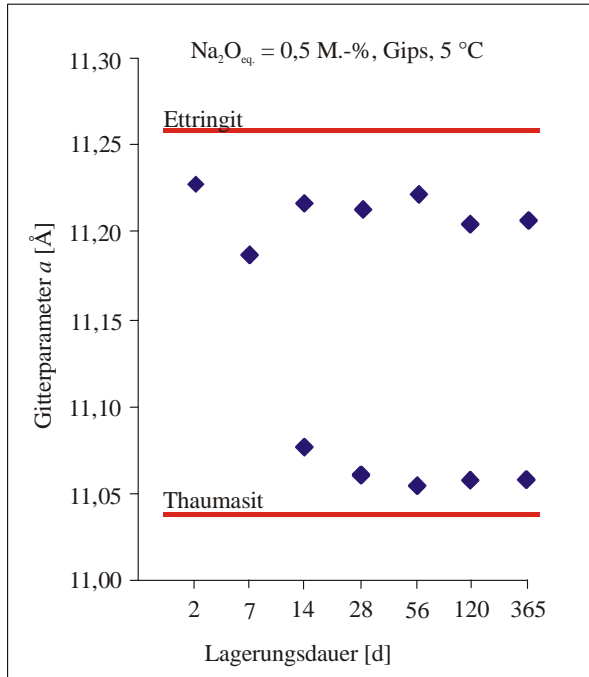
Serie A3: Thaumazitgehalt versus Ettringitgehalt, Probenahme nach 2 bis 365 Tagen, die Standardabweichungen 3 Sigma sind durch Balken gekennzeichnet, der rote Pfeil bezeichnet den Trend der Reduzierung von Thaumazit von 120 zu 365 Tagen



C)

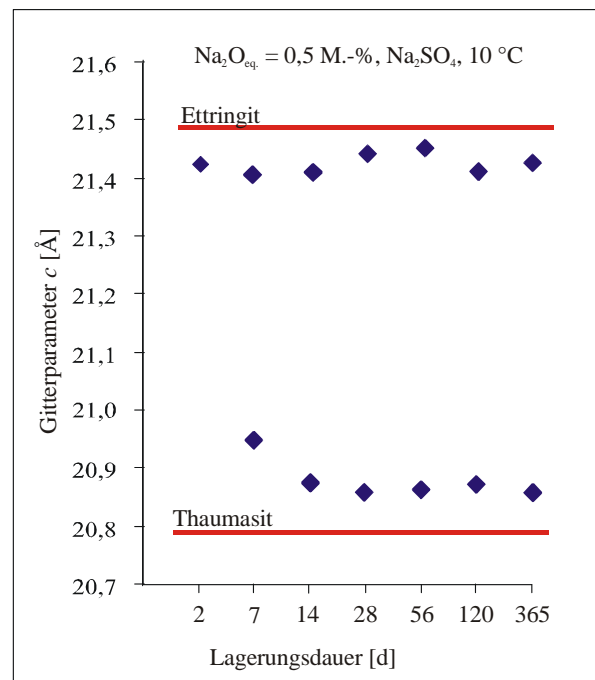
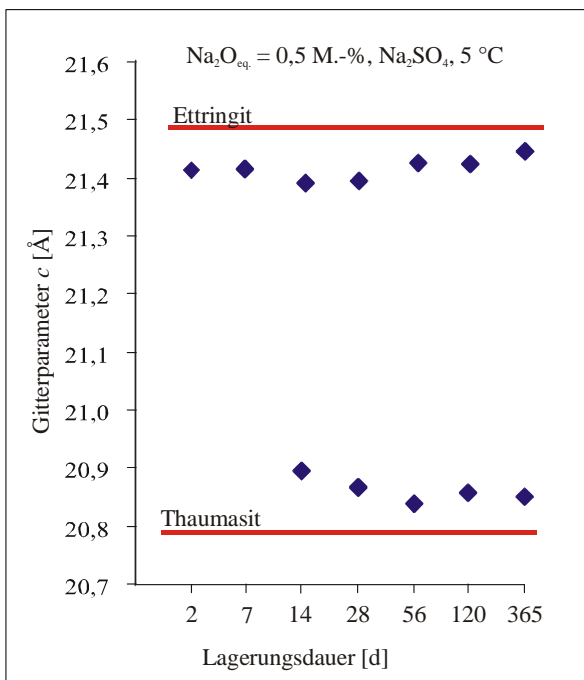
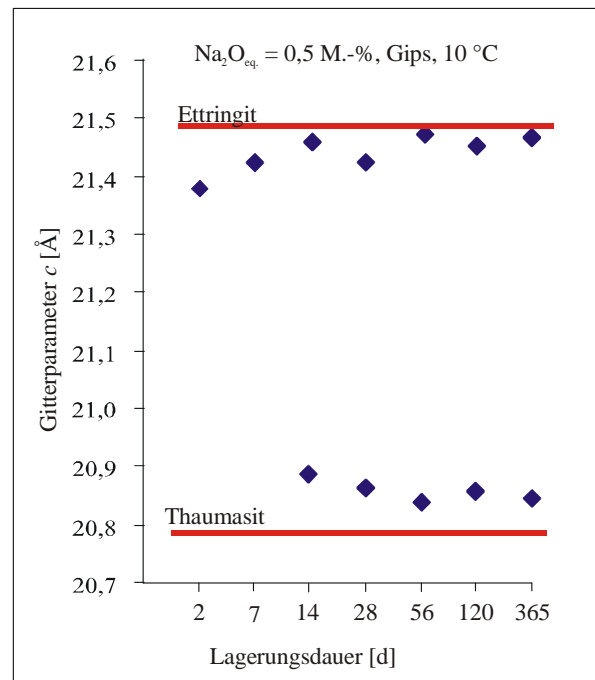
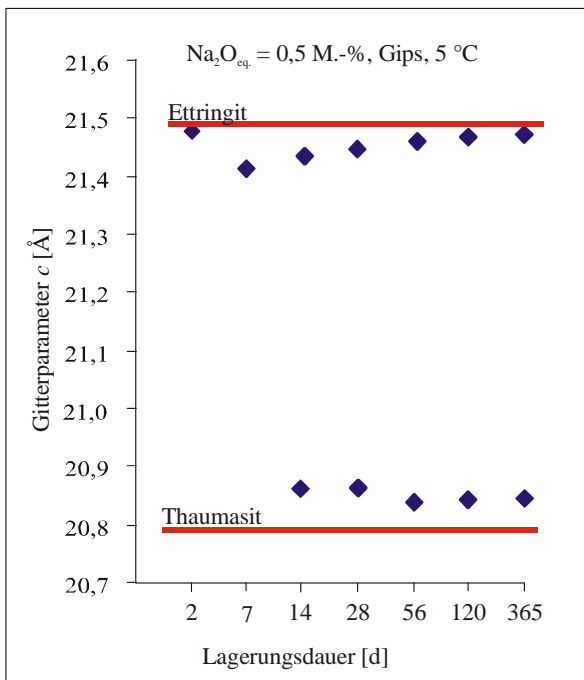
Serie A3: Thaumassitgehalt versus Ettringitgehalt, Probenahme nach 2 bis 365 Tagen, die Standardabweichungen 3 Sigma sind durch Balken gekennzeichnet, der rote Pfeil bezeichnet den Trend der Reduzierung von Thaumassit von 120 zu 365 Tagen

Anlage 4 — Ettringit - Thaumasit, Serie A3: Gitterparameter a versus Lagerungsdauer



Gitterparameter a in Bezug auf die Lagerungsdauer der Suspensionen der Serie A3 mit Na₂O_{eq.} = 0,5 M.-% bei Lagerungstemperaturen von 5 und 10 °C und mit Gips sowie Natriumsulfat als Sulfatquelle

Anlage 5 — Ettringit - Thaumazit, Serie A3: Gitterparameter c versus Lagerungsdauer



Gitterparameter c in Bezug auf die Lagerungsdauer der Suspensionen der Serie A3 mit Na₂O_{eq.} = 0,5 M.-%, bei Lagerungstemperaturen von 5 und 10 °C und mit Gips sowie Natriumsulfat als Sulfatquelle

Anlage 6 — pH-Werte der Suspensionen

pH-Werte der Lösungen der Suspensionen mit Gipszusatz, mit $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ und 0,5 M.-%, bei 10 °C gelagert und gemessen

Probebezeichnung	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$			
	28 d	56 d	120 d	365 d
A1	12,5	12,2	12,5	12,8
A2	12,5	12,2	12,5	12,9
A3	12,4	12,1	12,6	12,6
A4	12,4	12,2	12,5	12,5
A5	12,4	12,0	13,0	12,9
A6	12,4	12,1	12,8	12,4
B1	12,3	12,0	12,5	12,7
B2	12,3	12,1	12,9	12,9
B3	12,1	12,0	12,5	12,6
C1	11,5	11,8	12,0	11,7
C2	11,4	11,6	12,0	12,0
C3	11,4	11,6	11,7	11,7

$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0,5 \text{ M.-%}$				
28 d	56 d	120 d	365 d	
	12,4	12,2	12,7	12,9
	12,4	12,2	12,6	12,9
	12,4	12,2	12,8	12,8
	12,4	11,7	12,8	12,8
	12,4	12,1	12,7	12,8
	12,4	12,2	12,9	12,8
	12,3	12,3	12,8	12,9
	12,3	12,5	12,7	12,7
	12,3	12,6	12,7	12,7
	11,6	11,8	12,2	12,0
	11,4	11,8	11,8	11,8
	11,4	11,8	11,9	11,8

pH-Werte der Lösungen der Suspensionen mit Natriumsulfatzusatz, mit $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0$ und 0,5 M.-%, bei 10 °C gelagert und gemessen

Probebezeichnung	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0 \text{ M.-%}$			
	28 d	56 d	120 d	365 d
A1	12,4	12,9	12,9	13,1
A2	12,5	12,9	12,9	13,1
A3	12,5	13,0	13,0	13,0
A4	12,6	13,2	13,0	13,1
A5	12,4	13,1	12,9	13,1
A6	12,5	13,0	13,0	13,1
B1	12,4	12,8	13,0	12,9
B2	12,4	12,8	13,0	13,1
B3	12,4	13,0	12,9	12,9
C1	11,8	12,3	12,3	12,3
C2	11,7	12,3	12,3	12,3
C3	11,6	12,2	12,2	12,2

$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}} = 0,5 \text{ M.-%}$				
28 d	56 d	120 d	365 d	
	12,4	13,1	12,9	13,0
	12,5	13,1	13,0	13,1
	12,5	13,0	13,0	13,3
	12,6	13,2	13,0	13,0
	12,5	13,0	13,0	13,1
	12,5	13,1	13,0	13,0
	12,4	13,0	12,9	13,0
	12,4	12,8	12,9	13,0
	12,4	13,0	12,8	13,0
	11,7	12,3	12,3	12,3
	11,7	12,3	12,3	12,4
	11,6	11,6	12,2	12,2

Anlage 7 — Elementkonzentrationen in den Lösungen nach 28 Tagen

Elementkonzentrationen von Ca, K, Na und SO₄ in den Lösungen der Suspensionen mit Na₂SO₄ als Sulfatquelle nach 28 Tagen, bestimmt mittels ICP-OES

28 d	Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% [mg/l]			
5 °C	Ca	K	Na	SO ₄
A1	982	<10	1395	2142
A2	768	<10	1352	1502
A3	517	<10	1394	383
A4	487	<10	1355	303
A5	770	<10	1425	1789
A6	733	40	1231	1235
10 °C				
A1	969	<10	1407	2093
A2	757	<10	1428	1425
A3	551	<10	1403	646
A4	446	<10	1415	271
A5	866	<10	1479	1946
A6	591	53	1313	995
5 °C				
B1	568	<10	1393	1636
B2	274	<10	1360	861
B3	550	<10	1405	1817
10 °C				
B1	516	<10	1288	1470
B2	306	<10	1352	1151
B3	526	<10	1389	1714
5 °C				
C1	273	<10	1226	2754
C2	174	<10	1186	2439
C3	203	<10	1162	2529
10 °C				
C1	266	<10	1230	2659
C2	156	<10	1178	2278
C3	202	<10	1217	2532

Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% [mg/l]				
5 °C	Ca	K	Na	SO ₄
A1	959	226	1381	2329
A2	623	232	1355	1384
A3	425	276	1307	512
A4	470	235	1475	576
A5	667	244	1487	1996
A6	474	530	1291	1089
10 °C				
A1	902	231	1351	2149
A2	663	253	1393	1277
A3	516	296	1385	778
A4	451	241	1473	527
A5	773	262	1484	1896
A6	431	584	1336	900
5 °C				
B1	553	221	1361	1710
B2	263	224	1369	1222
B3	466	218	1370	1880
10 °C				
B1	521	216	1353	1608
B2	312	220	1343	1518
B3	409	216	1289	1681
5 °C				
C1	229	109	1202	2767
C2	194	101	1213	2604
C3	190	123	1207	2670
10 °C				
C1	234	118	1250	2767
C2	188	102	1196	2571
C3	183	127	1228	2652

Anlage 8 — Elementkonzentrationen in den Lösungen nach 56 Tagen

Elementkonzentrationen von Ca, K, Na und SO₄ in den Lösungen der Suspensionen mit Na₂SO₄ als Sulfatquelle nach 56 Tagen, bestimmt mittels ICP-OES

56 d	Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% [mg/l]			
5 °C	Ca	K	Na	SO ₄
A1	724	<25	1369	2028
A2	502	<25	1360	1323
A3	220	37	1345	216
A4	165	<25	1267	107
A5	545	<25	1436	1683
A6	387	46	1204	916
10 °C				
A1	643	<25	1298	1928
A2	446	<25	1355	1169
A3	245	<25	1317	327
A4	169	<25	1285	76
A5	542	30	1421	1606
A6	265	88	1240	571
5 °C				
B1	348	<25	1315	1501
B2	124	<25	1243	683
B3	345	<25	1292	1624
10 °C				
B1	323	<25	1245	1530
B2	169	<25	1217	1000
B3	357	<25	1269	1674
5 °C				
C1	248	<25	1232	2755
C2	137	<25	1178	2351
C3	155	<25	1160	2468
10 °C				
C1	247	<25	1155	2756
C2	121	<25	1106	2273
C3	152	<25	1136	2556

	Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% [mg/l]			
5 °C	Ca	K	Na	SO ₄
A1	696	226	1346	2234
A2	400	234	1326	1132
A3	211	278	1342	248
A4	214	239	1506	280
A5	490	249	1486	1796
A6	256	548	1317	820
10 °C				
A1	617	234	1379	2179
A2	398	241	1359	1036
A3	110	269	1304	317
A4	206	238	1442	219
A5	484	265	1462	1689
A6	184	560	1269	556
5 °C				
B1	365	210	1313	1519
B2	119	222	1310	807
B3	304	219	1320	1727
10 °C				
B1	367	237	1273	1559
B2	195	212	1276	1401
B3	288	200	1248	1692
5 °C				
C1	212	126	1217	2795
C2	161	101	1198	2638
C3	134	120	1156	2603
10 °C				
C1	214	108	1160	2820
C2	156	103	1228	2596
C3	131	120	1129	2581

Anlage 9 — Elementkonzentrationen in den Lösungen nach 120 Tagen

Elementkonzentrationen von Ca, K, Na und SO₄ in den Lösungen der Suspensionen mit Na₂SO₄ als Sulfatquelle nach 120 Tagen, bestimmt mittels ICP-OES

120 d	Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% [mg/l]			
5 °C	Ca	K	Na	SO ₄
A1	672	<12	1627	2186
A2	578	<12	2106	2441
A3	166	<12	2528	755
A4	220	<12	2623	1334
A5	479	<12	1999	2089
A6	414	56	2115	2134
10 °C				
A1	749	<12	1889	2646
A2	535	<12	2072	2427
A3	224	<12	2472	1451
A4	236	<12	2612	1758
A5	587	<12	2015	2532
A6	313	88	2235	2029
5 °C				
B1	436	<12	1929	2731
B2	157	<12	2145	2133
B3	367	<12	1941	2834
10 °C				
B1	435	<12	1972	2641
B2	181	<12	2127	2092
B3	421	<12	1924	2758
5 °C				
C1	248	<12	1302	3040
C2	113	<12	1386	2863
C3	136	<12	1343	2896
10 °C				
C1	247	<12	1293	2980
C2	117	<12	1419	2861
C3	128	<12	1323	2798

	Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% [mg/l]			
5 °C	Ca	K	Na	SO ₄
A1	802	216	1724	2696
A2	548	214	2121	2408
A3	162	281	2559	671
A4	149	213	2641	1154
A5	510	249	2065	2314
A6	310	540	2096	1847
10 °C				
A1	759	203	1742	2736
A2	518	212	2176	2426
A3	200	267	2487	1399
A4	213	222	2629	1614
A5	519	243	2064	2421
A6	251	562	2309	2022
5 °C				
B1	470	213	1950	2793
B2	87	217	2227	1785
B3	336	208	1853	2816
10 °C				
B1	437	206	1896	2570
B2	180	211	1958	2306
B3	354	202	1847	2759
5 °C				
C1	203	109	1263	3001
C2	79	97	1281	2589
C3	104	112	1299	2843
10 °C				
C1	215	114	1264	3008
C2	111	95	1321	2897
C3	108	112	1314	2842

Anlage 10 — Elementkonzentrationen in den Lösungen nach 365 Tagen

Elementkonzentrationen von Ca, K, Na, SO₄ und Si in den Lösungen der Suspensionen mit Na₂SO₄ als Sulfatquelle nach 365 Tagen, Al³⁺ = < 1ppm, bestimmt mittels ICP-OES

365 d	Na ₂ O _{eq.} = 0 M.-% [mg/l]			
5 °C	Ca	Na	SO ₄	Si
A1	651	1794	2310	0.2
A2	328	1912	1582	1.7
A3	14	2327	200	2.0
A4	100	2390	668	1.5
A5	221	1733	845	1.1
A6	177	1879	959	1.2
10 °C				
A1	593	1698	2373	0.8
A2	376	1938	2082	1.0
A3	115	2492	935	1.0
A4	137	2656	1198	1.1
A5	313	1808	1693	1.4
A6	113	1996	776	0.8
5 °C				
B1	312	1876	2181	1.0
B2	81	1976	1417	1.6
B3	216	1754	2028	1.5
10 °C				
B1	302	1768	2229	1.2
B2	84	1870	1261	1.5
B3	294	1776	2340	0.8
5 °C				
C1	178	1215	2739	3.7
C2	40	1241	2358	7.4
C3	85	1412	2912	8.9
10 °C				
C1	189	1267	2772	5.6
C2	96	1527	2948	6.5
C3	99	1420	2751	8.0

	Na ₂ O _{eq.} = 0,5 M.-% [mg/l]				
5 °C	Ca	K	Na	SO ₄	Si
A1	289	213	1717	857	1.8
A2	335	207	2156	1645	1.6
A3	64	261	2550	66	1.4
A4	81	211	2609	269	2.5
A5	205	231	2082	908	1.1
A6	131	568	2103	797	1.7
10 °C					
A1	578	199	1714	2355	1.2
A2	349	200	2204	2088	0.9
A3	87	250	2423	863	1.4
A4	97	210	2623	728	1.4
A5	300	235	1995	1618	1.1
A6	106	616	2327	803	1.5
5 °C					
B1	371	208	1994	2280	0.8
B2	71	209	2277	1351	1.1
B3	217	213	1874	2058	0.5
10 °C					
B1	356	209	1944	2325	1.1
B2	102	209	1996	1753	1.5
B3	266	205	1871	2496	1.4
5 °C					
C1	171	112	1312	2816	3.6
C2	44	92	1299	2373	8.0
C3	70	113	1311	2634	7.0
10 °C					
C1	179	112	1286	2807	3.9
C2	93	93	1347	2607	4.9
C3	80	108	1329	2661	6.4