



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt

Fachgebiet Gesteinshüttenkunde

**Beeinflussung der Glaslösungsmechanismen und der puzzolanischen Aktivität von
Flugaschen durch organische Additive**

Dipl.-Ing. Manuel Göbel

Vollständiger Abdruck der von der Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Schmidt (i.R.)

Die Dissertation wurde am 17.09.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt am 16.01.2015 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit basiert auf Ergebnissen des DFG-Forschungsvorhabens „Wirkung von Additiven auf die Lösungsmechanismen von Flugaschen in zementären Systemen“ (HE 3217/9-1) sowie auf dem darauf aufbauenden Vorhaben (HE 3217/9-2).

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz betreut, dem ich für die Bereitstellung des Themas sowie für die wertvollen Diskussionen und Anregungen herzlich danke.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Schmidt danke ich für die Bereitschaft, die vorliegende Arbeit zu begutachten.

Besonders dankbar bin ich auch Herrn Dr. Urbonas, der sich immer Zeit genommen hat für Fragen und anregende Diskussionen und der als Gruppenleiter in der Arbeitsgruppe Bindemittel und Zusatzstoffe immer für eine angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt hat.

Herrn Dr. Beddoe danke ich sehr für seine Anregungen und Hilfe.

Für die Unterstützung in allen chemischen Belangen und für die NMR-Messungen danke ich Herrn Dr. Hilbig sowie Frau Dr. Hanzlik für den Einblick in die Elektronenmikroskopie und die von Ihr durchgeführten Untersuchungen.

Die Mößbauerspektroskopie an den untersuchten SFA wurde von Herrn Prof. Dr. Wagner durchgeführt. Hierfür und für den freundlichen Kontakt bedanke ich mich ausdrücklich.

Auch an die Kollegen am Centrum Baustoffe und Materialprüfung (cbm) geht ein besonderer Dank. Der fachliche Austausch und die anregenden Gespräche haben für eine angenehme und fruchtbare Arbeitsatmosphäre gesorgt.

Für die Unterstützung und Hilfe bei den Untersuchungen im Labor bedanke ich mich bei den Kollegen im Labor der AG1 und AG4. Hierbei sind auch meine studentischen Hilfskräfte dankbar zu erwähnen: Herr Christian Blatt, Frau Monika Langer, Herr André Michels, Frau Natalia Rachmatulin und Herr Hang'ou Zhang.

Meiner Mutter, Anne Göbel, bin ich zutiefst dankbar für die durchgehende Unterstützung. Ihr ist diese Arbeit gewidmet.

Kassel im September 2014

Manuel Göbel

Kurzfassung

Der Einsatz von Steinkohlenflugasche (SFA) im Beton wird u.a. durch die spät einsetzende puzzolanische Reaktion der SFA begrenzt. Flugaschereiche Betone werden fast ausschließlich für massige Bauteile verwendet, da hier eine geringe Hydratationswärmeentwicklung von Vorteil ist. Im Hochbau ist aufgrund von frühen Ausschulfristen eine hohe Frühfestigkeit entscheidend. Um die puzzolanische Reaktion von SFA in Bindemittelgemischen mit Portlandzement zu beschleunigen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Erhöhung der Kornfeinheit der SFA durch Sichten oder Mahlen führt zu einer Vergrößerung der reaktiven Oberfläche, wobei der zusätzliche Energieaufwand für die Aufbereitung von Nachteil ist. Die Zugabe von Alkalien führt zu einer schnelleren Lösung der SFA und daher zu einer beschleunigten puzzolanischen Reaktion. Um eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) zu vermeiden, ist eine Erhöhung der Alkalität nur begrenzt möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden organische Additive eingesetzt, um eine gesteigerte Glaslösung von SFA zu erreichen und die frühe puzzolanische Reaktion zu beschleunigen. Hierfür wurden SFA und synthetische Flugaschegläser verwendet. Im Gegensatz zu SFA waren in den verwendeten Gläsern keine kristallinen Bestandteile oder leicht lösliche Oberflächenbeläge enthalten. So konnte die Reaktion der Glasphase getrennt betrachtet werden. Durch Untersuchungen zur Glaslösung und Kalkbindung von Flugaschegläsern im alkalischen Milieu sowie Versuche mit flugaschehaltigen Bindemitteln und Mörteln wurde die Reaktion der SFA untersucht. Um die frühe puzzolanische Reaktion zu beschleunigen, wurden organische Additive zugegeben, durch die eine beschleunigte Glaslösung erreicht werden kann. Einige der verwendeten Substanzen haben eine verzögernde Wirkung auf die Hydratation von Portlandzement zur Folge. Erfolgreicher ist hingegen die Verwendung von Alkanolaminen. Besonders Triethanolamin (TEA) führt zu einer erhöhten Lösung von Flugascheglas in alkalischen Lösungen ohne Portlandzement sowie zu höheren Hydratationswärmemengen und gesteigerten Frühfestigkeiten von Pasten und Mörteln mit Bindemittelgemischen aus SFA und Portlandzement. Grund für die gesteigerte Löslichkeit des Glases ist die Komplexbildung von Glasbestandteilen mit TEA, was eine beschleunigte Zerstörung des silicatischen Netzwerkes zur Folge hat. Die Anwesenheit von Aluminium-TEA-Komplexen konnte nachgewiesen werden. Verfärbungen deuteten auch auf Eisenkomplexe hin. Eine Erhöhung des pH-Wertes durch zusätzliche Alkalien führt zu keiner überproportionalen Zunahme der Glaslöslichkeit in Anwesenheit von TEA. Die Leistungssteigerung von TEA auf die Hydratationswärmeentwicklung flugaschehaltiger Pasten wird durch sulfathaltige Oberflächenbeläge der SFA verzögert. Auch eine zusätzliche Kaliumsulfatzugabe führt zu einer verzögerten Hydratationswärmeentwicklung.

Als Ursache für die leistungssteigernde Wirkung von TEA auf flugaschehaltige Bindemittel wird eine katalytische Wirkung vermutet. In der Porenlösung von frischem, flugaschehaltigem Zementleim sind hohe Konzentrationen an Ionen enthalten, die Komplexe mit TEA eingehen können. Aus Porenlösungsanalysen geht hervor, dass TEA-Komplexe mit Aluminium oder Eisen weniger stabil sind als die sich bildenden Hydratphasen. Daher löst sich der Komplex auf, die komplexierten Ionen werden in Hydratphasen eingebunden und freigesetztes TEA kann erneut Komplexe bilden. Hierdurch wird die frühe puzzolanische Reaktion beschleunigt und es kommt zu einer Steigerung der Frühfestigkeit flugaschehaltiger Mörtel.

Abstract

The use of lignite coal fly ash as a supplementary cementitious material in concrete is limited due to the slow pozzolanic reaction of fly ash. High volume fly ash concrete is commonly used in mass concrete structures because of the reduced heat of hydration. However, high early strength is desirable in construction practice because this enables early stripping of the formwork. Different techniques can be applied to accelerate the pozzolanic reaction of fly ash. Increasing fineness by classifying and grinding fly ash produces a larger reactive surface area which although increasing performance requires additional energy for processing. Increasing the alkalinity of the pore solution of cement pastes containing fly ash leads to higher glass solubility and thus an accelerated pozzolanic reaction. However, high alkalinity promotes the alkali silica reaction and concrete damage.

This thesis considers organic additives which accelerate glass dissolution as a means of accelerating the early pozzolanic reaction. Fly ash and synthetic fly ash glass were used. In contrast to fly ash, the synthetic glass has neither crystalline phases nor surface coatings. Thus it was possible to study the reaction of just the glass phase. To examine the early fly ash reaction in cementitious systems, the solubility and calcium hydroxide consumption of fly ash glass in alkaline solution as well as cement pastes and mortar containing fly ash were investigated. Some of the investigated substances are not compatible with Portland cement and retard the hydration. However, the use of alkanolamines proved to be beneficial. In particular, triethanolamine (TEA) increased the dissolution of fly ash glass in alkaline solutions without Portland cement as well as an increase in heat of hydration and in the early age strength of binders containing fly ash and Portland cement. The enhanced glass dissolution is caused by the formation of aqueous complexes with glass components which promote the disintegration of the siliceous network. The presence of an aluminium TEA complex was shown. In addition, discolouration of filtrate samples indicated the presence of iron complexes. No increase in the effectiveness of TEA was observed on increasing the pH by alkali addition. The accelerating effect of TEA on the development of the heat of hydration of cement pastes containing fly ash is reduced by soluble sulphate on the surface of fly ash. The addition of potassium sulphate retarded the development of the heat of hydration.

A catalytic effect of TEA is assumed to be responsible for the increased performance of cementitious binders containing fly ash. In the pore solution of fresh cement paste high concentrations of ions occurs which remove TEA from the solution by forming complexes. Pore solution analysis indicates that the formation of complexes with iron and aluminium is less favourable than their incorporation in hydrate phases. Thus the chelated ions are released from the complexes to reform TEA which is then available to form new complexes. This accelerates the pozzolanic reaction and increases the early age strength of mortar containing fly ash.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	I
Kurzfassung	III
Abstract.....	V
Inhaltsverzeichnis	VII
1 Einleitung.....	1
2 Auswertung der Literatur	2
2.1 Flugasche – Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften	2
2.2 Die Wirkung der Flugasche im Beton	7
2.3 Puzzolanität von Steinkohlenflugasche	10
2.4 Mechanismen der Lösung von Glas	16
2.5 Möglichkeiten der Aktivierung von Steinkohlenflugasche	21
2.5.1 Vergrößerung der Oberfläche.....	21
2.5.2 Temperatursteigerung	22
2.5.3 Wirkung von Alkalien und weiteren anorganischen Additiven	24
2.5.4 Wirkung organischer Additive.....	25
2.6 Zusammenfassung der Literaturrecherche	28
3 Zielsetzung.....	30
4 Untersuchungsmethoden	31
4.1 Lösungsversuche an Flugaschen und Flugaschegläsern	31
4.2 Mikroskopie.....	31
4.3 Bestimmung leicht löslicher Bestandteile von Flugaschen	32
4.4 Wärmeflusskalorimetrie.....	32
4.5 Thermogravimetrie	32
4.6 Röntgenbeugung (XRD).....	34
4.7 Lasergranulometrie	34
4.8 ²⁷ Al-NMR-Spektroskopie	34
4.9 Normkonsistenz und Erstarrungszeiten.....	35
4.10 Wasseranspruch nach Puntke	35
4.11 Porenlösungsanalytik	35
4.12 Mörteldruckfestigkeiten	36
5 Ausgangsstoffe	37
5.1 Flugaschen und synthetische Flugaschegläser	37
5.1.1 Flugaschen	37

5.1.2	Gewaschene Flugaschen.....	38
5.1.3	Synthetische Flugaschegläser.....	39
5.2	Zement.....	42
5.3	Quarzmehl	42
5.4	Organische Additive	43
6	Ergebnisse und Diskussion	47
6.1	Frühe puzzolanische Reaktion von Flugaschen in zementären Systemen	47
6.1.1	Verhalten von Flugaschen und synthetischen Flugaschegläsern in alkalischen Lösungen.....	47
6.1.2	Veränderung der Glasoberfläche durch Korrosion.....	50
6.1.3	Puzzolanität von Flugaschen und synthetischen Flugaschegläsern	52
6.1.4	Hydratationswärme zementärer Systeme.....	59
6.1.5	Zusammensetzung der Porenlösung zementärer Systeme	68
6.1.6	Frühfestigkeit und Aktivitätsindex	72
6.1.7	Zusammenfassung.....	74
6.2	Wirkung organischer Additive auf die Hydratation flugaschehaltiger Zemente.....	75
6.2.1	Auswahl geeigneter Additive	75
6.2.2	Einfluss des Sulfatgehaltes auf die Wirkung der Alkanolamine.....	86
6.2.3	Nachweis von Al-Komplexen.....	95
6.2.4	Wirkung organischer Additive auf die Glaslösung.....	97
6.2.5	Korrosionserscheinungen von SFA und Gläsern.....	109
6.2.6	Wirkung organischer Additive auf die Reaktivität von SFA und Gläsern	111
6.2.7	Physikalische Wirkung von Alkanolaminen.....	114
6.2.8	Veränderung der Porenlösungen zementärer Systeme durch organische Additive	117
6.2.9	Festigkeitsentwicklung von Mörteln mit organischen Additiven.....	121
6.3	Zusammenfassung	124
7	Schlussfolgerungen	126
7.1	Lösung von Flugascheglas und frühe puzzolanische Reaktion	126
7.2	Wirkung organischer Additive auf die Flugaschereaktion	127
7.3	Beurteilung der Leistungssteigerung flugaschehaltiger Bindemittel durch organische Additive	128
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	130
	Literaturverzeichnis	133

9	Anhang	A-1
9.1	Optische Basizität	A-1
9.2	²⁷ Al-NMR-Spektren	A-2
9.3	Lösungsversuche.....	A-2
9.4	Analyse der leicht löslichen Bestandteile der Flugaschen	A-9
9.5	Wärmeflussmessungen.....	A-10
9.6	Röntgenbeugungsanalysen.....	A-15
9.7	Porenlösungsanalysen.....	A-19
9.8	Leimuntersuchungen.....	A-23
9.9	Festigkeitsuntersuchungen an Mörteln.....	A-24

Nomenklatur

C ₃ S:	3CaO · SiO ₂ (Tricalciumsilicat, Alit)
C ₂ S:	2CaO · SiO ₂ (Dicalciumsilicat, Belit)
C ₃ A:	3CaO · Al ₂ O ₃ (Tricalciumaluminat)
C ₄ AF:	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ (Tetracalciumaluminatferrit)
CH:	Ca(OH) ₂ (Calciumhydroxid, Portlandit)
H:	H ₂ O
C ₃ S ₂ H ₄ :	3CaO · 2SiO ₂ · 3H ₂ O (mittlere Zusammensetzung von Calciumsilicathydrat [1])
C-S-H:	Calcium-Silicat-Hydrat
C-A-S-H:	Calcium-Aluminium-Silicat-Hydrat
C-A-H:	Calcium-Aluminium-Hydrat
AFt:	Al,Fe-Triphasen, Ettringit (Calciumaluminattrisulfat)
AFm:	Al,Fe-Monophasen, Monosulfat (Calciumaluminatmonosulfat)

Ausgangsstoffe:

Steinkohleflugaschen (SFA):	F1 F2
	G1 (analog zur Glaszusammensetzung der SFA F1)
Synthetische Flugaschegläser:	G2 (analog zur Glaszusammensetzung der SFA F2) G3 (analog zu Glas G2 mit reduziertem Aluminiumgehalt)
Portlandzement CEM I 42,5 R:	C
Quarzmehl:	Q

Bindemittel:

100C:	reiner Portlandzement
50C50F1:	50 M.-% Portlandzement, 50 M.-% SFA F1 Neben 50 M.-% Zementaustausch wurden auch Bindemittel mit 25 M.-% (z.B. 75C25F1) und 75 M.-% (z.B. 25C75F1) Zementaustausch hergestellt. Bindemittel mit F2 und Q wurden analog dazu bezeichnet.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bindemittelgemische aus Steinkohlenflugaschen oder Quarzmehl mit Portlandzement werden nachfolgend als „zementäre Systeme“ bezeichnet.

1 Einleitung

Bei der Verbrennung von Kohle in Kraftwerken zur Erzeugung elektrischer Energie werden mineralische Begleitstoffe der Kohle aufgeschmolzen. Die schnelle Abkühlung der im Rauchgas mitgeführten Begleitstoffe führt zu einem glasigen Erstarren dieser Stoffe. Das Potential dieses in Elektrofiltern anfallenden Nebenproduktes als reaktiver Betonzusatzstoff wurde bereits früh erkannt. Wegen seiner Eigenschaft, mit dem Rauchgasstrom transportiert zu werden, entstand der Name Flugasche (FA).

Frühe Betonbauwerke, bei denen Flugasche eingesetzt wurde, wie beispielsweise der Hungry Horse Dam (Baubeginn: 1947; 35 M.-% Zementaustausch durch FA) [2] in den USA, zeigten, dass neben verbesserten Frischbetoneigenschaften auch höhere Lebensdauern möglich waren. Die spät einsetzende puzzolanische Reaktion der FA und die geringere Hydratationswärmemenge flugaschehaltiger Betone sorgt für geringere Temperaturgradienten in massigen Bauteilen, was die Gefahr der Rissbildung durch Eigenspannungen vermindert [3]. Außerdem führt die späte puzzolanische Reaktion zu einer Nacherhärtung und damit einer Gefügeverdichtung des Betons, die zu einem höheren Widerstand gegen das Eindringen betonschädigender Stoffe führt [4-7].

In der modernen Zement- und Betontechnologie ist FA ein wichtiger Bestandteil, um leistungsfähige Betonbauwerke herzustellen. Jedoch ist das Einsatzgebiet flugaschereicher Betone meist auf massige Bauteile begrenzt, da die puzzolanische Reaktion und damit der Beitrag zur Nacherhärtung und zur Steigerung der Lebensdauer vergleichsweise spät einsetzt. In der Literatur wird erst nach mehr als sieben Tagen vom Einsetzen einer puzzolanischen Reaktion ausgegangen [4, 6, 7].

In dieser Arbeit wurde die frühe puzzolanische Aktivität von FA in zementären Systemen untersucht. Besonderer Schwerpunkt lag dabei auf den Mechanismen der Lösung des Flugascheglasses im alkalischen Milieu. Darauf aufbauend sollten Ansätze entwickelt werden, die frühe puzzolanische Reaktion zu intensivieren. Dies sollte ohne zusätzliche Energie, wie beispielsweise durch Mahlung der FA oder Wärmebehandlung während der Hydratation, erreicht werden. Die Dauerhaftigkeit flugaschehaltiger Bindemittel durfte durch die Maßnahmen nicht negativ beeinflusst werden, wie es bei hohen Zugabemengen an Alkalien der Fall sein könnte. Daher wurden organische Additive untersucht, die in der Glaschemie für ihre glaslösende Wirkung bekannt sind. Hierdurch soll die Lösung des Flugascheglasses und damit des Trägers der puzzolanischen Reaktion beschleunigt werden. Diese beschleunigte puzzolanische Reaktion könnte helfen, die Anwendungsgebiete flugaschehaltiger und flugaschereicher Betone zu erweitern. So könnten ressourcenschonende Betone für dauerhafte Bauteile entwickelt werden.

2 Auswertung der Literatur

2.1 Flugasche – Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften

Die Verwendung und kommerzielle Nutzung von Flugaschen aus der Feuerung von Kohlestäuben als Betonzusatzstoff war bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts ein Thema in den USA, wie u. a. von THORSON [8] und HOWE et al. [9] berichtet wurde. Nach BRAUN et. al [10] und MAGEL [11] setzte in Deutschland in den 1970er Jahren der vermehrte Einsatz von Flugasche ein. Allgemein fallen Flugaschen als Nebenprodukt aus der Verfeuerung von Brennstoffen bei der Energieerzeugung an. Flugaschen für Beton stammen ausschließlich aus der Verbrennung von Steinkohle und Braunkohle. Dabei ist ein gewisser Anteil von weiteren so genannten sekundären Brennstoffen möglich. Die Anforderungen an Flugasche als Zusatzstoff für Beton sind in der DIN EN 450 [12] geregelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich Steinkohlenflugasche behandelt. Der Vollständigkeit halber wird hier jedoch auch auf Braunkohlenflugasche eingegangen.

Da Steinkohle und Braunkohle nicht komplett aus brennbaren Substanzen bestehen, verbrennen sie nicht rückstandslos. Mineralische Begleitstoffe wie Tonminerale, Carbonate, Quarz und Sulfide sowie weitere Bestandteile, die jedoch nur in geringen Mengen vorhanden sind, werden mit der Kohle in den Feuerraum des Kraftwerkskessels eingebracht. Diese nicht brennbaren Bestandteile bilden nach der Verbrennung den Ascherückstand. Die Aschen fallen entweder am Brennkammerboden als Grobasche oder Schlacke an oder werden in Entstaubungsanlagen abgeschieden. Die am Elektrofilter abgeschiedenen Partikel werden, je nach verfeuerter Kohle, als Steinkohlenflugasche (SFA) oder Braunkohlenflugasche (BFA) bezeichnet [6, 13]. Das Funktionsprinzip eines Elektrofilters ist Abb. 2-1 zu entnehmen.

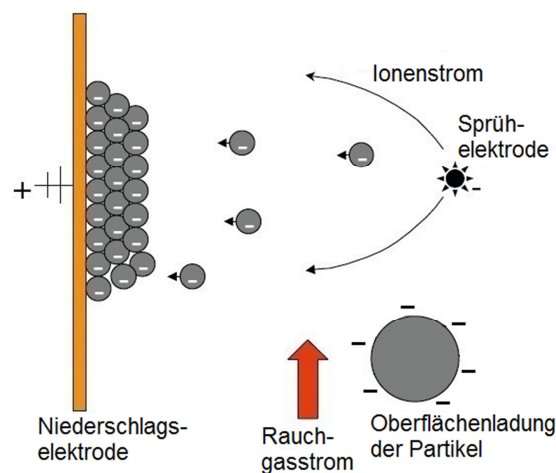


Abb. 2-1: Schema der EGR (elektrischen Rauchgasreinigung) in einem Elektrofilter (vgl. [14])

SFA und BFA unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung vor allem durch ihren Calciumoxidgehalt. In der DIN EN 197-1 [15] wird daher in kieselsäurereiche Flugasche mit weniger als 10 M.-% reaktionsfähigem Calciumoxid und kalkreiche Flugasche mit mindestens 10 M.-% bis maximal 15 M.-% reaktionsfähigem Calciumoxid unterteilt. Die kieselsäurereichen Aschen sind meist SFA und die kalkreichen BFA [13]. In der ASTM C 618 [16] findet eine Unterteilung in drei Klassen statt (Class N, F, C). Die Unterteilung erfolgt hauptsächlich durch eine Klassifizierung der Summe aus Silicium-, Aluminium- und Eisenoxid sowie dem Glühverlust (GV). Eine Class F entspricht in etwa einer kieselsäurereichen Flugasche, während Class C einer kalkreichen Flugasche entspricht. Class N entspricht einer kieselsäurereichen Flugasche, jedoch mit erhöhten Grenzwerten für den GV.

Die in Deutschland heutzutage am weitesten verbreitete Feuerung in Kohlekraftwerken ist die Kohlenstaubfeuerung. Hierbei wird die Kohle vor der Verbrennung staubfein aufgemahlen und in den Feuerraum eingeblasen. Man unterscheidet dabei zwischen Trocken- und Schmelzkammerfeuerung. Durch die höhere Feuerraumtemperatur bei der Schmelzkammerfeuerung von 1500 bis 1700 °C liegen die mineralischen Bestandteile nahezu komplett als Schmelze vor und fließen als Schlacke aus der Brennkammer. Die Schlacke wird durch Wasser abgekühlt und man erhält Schmelzkammergranulat. Aufgrund der höheren Temperatur bei der Schmelzkammerfeuerung entstehen mehr Stickoxide im Rauchgas im Unterschied zur Trockenfeuerung. Um die Stickoxidemission zu reduzieren wird eine selektive katalytische Reduktion (selective catalytical reduction: SCR) durchgeführt. Bei diesem Verfahren kann es zu einer Anreicherung von Ammoniak in der Flugasche kommen. Die Mengen sind jedoch gering und mit Ausnahme einer Geruchsentwicklung im alkalischen Milieu wurden keine Veränderungen von betontechnologischen Eigenschaften beobachtet [6, 17].

Mit Ausnahme von einigen wenigen Kraftwerken arbeiten Kohlekraftwerke in Deutschland heute nach dem Trockenfeuerungsverfahren. Hier liegt die Feuerraumtemperatur bei 1100 bis 1300 °C. Ein Großteil der mineralischen Bestandteile der verfeuerten Asche fällt bei dieser Feuerungsart als Flugasche an [6, 18]. Etwa 10 % werden am Brennkammerboden als Grobasche abgeschieden [6].

Bei der Verbrennung der Kohle im Feuerraum schmelzen die mineralischen Bestandteile zumindest teilweise auf und liegen als fein verteilte sphärische Partikel vor. Bei dem Abtransport mit dem Gasstrom kühlen diese Partikel so schnell ab, dass sie glasig erstarren und oft ihre Kugelform beibehalten (Abb. 2-2). Neben Vollkugeln gibt es auch Hohlkugeln, (Cenosphären) und mit kleineren Kugeln gefüllte Hohlkugeln (Plerosphären) [4, 7, 19].

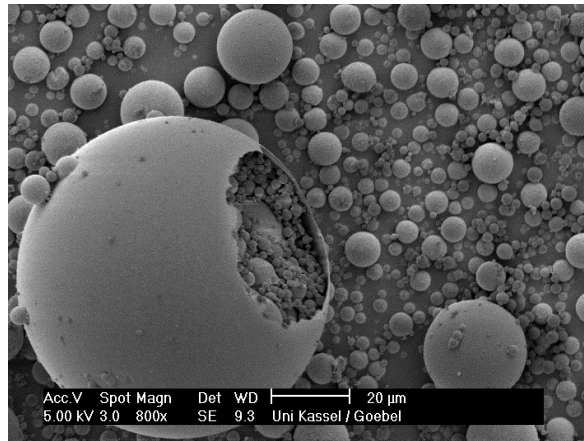


Abb. 2-2: Elektronenmikroskopische Aufnahme von SFA-Partikeln

Diese glasigen Bestandteile sind im Wesentlichen für die puzzolanischen Eigenschaften der Flugasche verantwortlich. Häufige kristalline Phasen sind Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$), Quarz (SiO_2), Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit (Fe_2O_3) [6, 13]. Mullitkristalle entstehen durch langsame Abkühlung von Flugaschepartikeln und bilden die Kerne. Da die quarzhaltigen Bestandteile der Kohle aufgrund ihrer hohen Schmelztemperatur von rd. 1700°C und der relativ großen Korndurchmesser meist nicht aufgeschmolzen werden, liegt Siliciumdioxid in der Tieftemperaturmodifikation als beta-Quarz vor [18].

Weitere im Feuerraum gasförmig vorliegende Bestandteile der Kohle kondensieren auf den Aschepartikeln. Diese Oberflächenbeläge machen den Großteil der wasserlöslichen Bestandteile der Flugasche aus und bestehen zum überwiegenden Teil aus Calcium- aber auch aus Natrium- und Kaliumsulfat [6, 7, 18] (Abb. 2-3). RICHARTZ [18] ergänzt hierzu, dass z.B. Kaliumsulfate wesentlich schneller löslich sind als z.B. Anhydrit II CaSO_4 . Darüber hinaus können auch geringe Mengen an Alkalichloriden und Schwermetallsalzen als Oberflächenbeläge vorliegen [7].

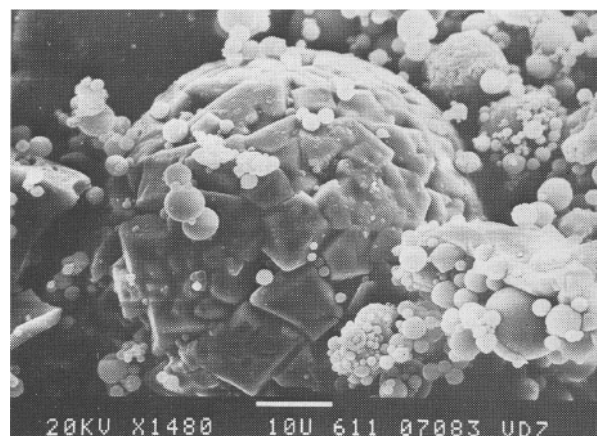
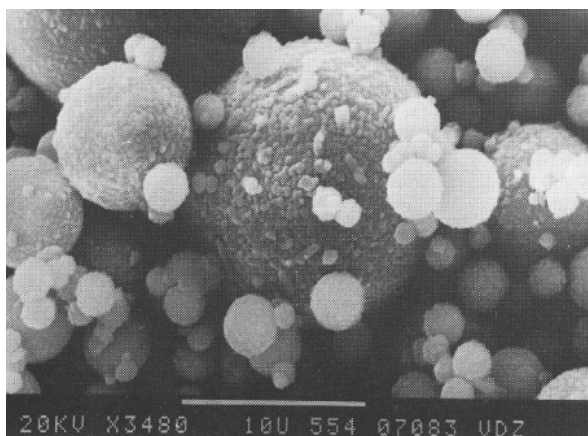


Abb. 2-3: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächenbeläge auf SFA-Partikeln: links Calciumsulfat, rechts Eisenoxid [18]

Auch kleine Mengen an unverbrannter Kohle, sogenannter Restkoks oder Flugkoks, sind in Flugaschen enthalten. Dieser wird indirekt über den Glühverlust (GV) bestimmt und hat aufgrund seiner hohen Porosität negative Auswirkungen auf die Verwendung im Beton, wie unter 2.2 erläutert wird.

Aufgrund des Entstehungsprozesses ist Flugasche ein sehr inhomogener Stoff. Die chemische Zusammensetzung ist abhängig von der verbrannten Kohle [6, 13] und liegt nach LUTZE et al. [13] in dem in Tab. 2-1 dargestellten Bereich.

Tab. 2-1: Bandbreite der chemischen Zusammensetzung von Steinkohlenflugaschen [13]

Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	GV
[M.-%]	36–59	20–35	3–19	1–12	0,7–4,8	0,5–6	0,1–3,5	0,1–2	0,5–1,8	0,5–5

Durch die Verbrennung von Kohle findet außerdem eine Anreicherung von Spurenelementen statt. Die Bandbreite der Gehalte an Spurenelementen von Flugaschen im Vergleich zu den Konzentrationen im Gesteinsmantel der Erde (Lithosphäre) ist Tab. 2-2 zu entnehmen. Werden neben Kohle sekundäre Brennstoffe verfeuert, kann es zu erhöhten Gehalten an Spurenelementen kommen. In diesen Fällen ist die Auslaugung von Schwermetallen aus den Betonen zu prüfen [13]. Jedoch ist davon auszugehen, dass die Schwermetalle fest in den Zementstein eingebunden werden und es zu keiner verstärkten Auslaugung dieser Stoffe kommt [4, 13, 20]. MÜLLAUER et al. [20] untersuchten die Auslaugung von Betonen und flugaschehaltigen Betonen in Abhängigkeit einer Carbonatisierung sowie bei Natriumchlorid- oder Sulfateintrag von außen. Bei carbonatisierten, flugaschehaltigen Betonen stellten die Autoren mit zunehmendem Vanadiumgehalt der Flugasche steigende Gehalte an ausgelaugtem Vanadium fest.

Tab. 2-2: Bandbreite der Spurenelementgehalte [mg/kg] in Flugaschen im Vergleich zur Lithosphäre [13]

Stoffe		Flugasche	Lithosphäre
Antimon	Sb	<0,5–43	-
Arsen	As	0,6–461	5
Barium	Ba	612–2249	430
Blei	Pb	23–974	16
Cadmium	Cd	0,2–12,2	0,2
Chrom	Cr	29–385	40
Kobalt	Co	36–125	200
Kupfer	Cu	33–613	70
Nickel	Ni	41–489	100
Quecksilber	Hg	0,1–4	-
Thalium	Tl	0,1–43	-
Vanadium	V	78–619	150
Zink	Zn	47–1500	80

Die mineralogische Zusammensetzung von Flugasche ist hauptsächlich abhängig von der Feuerungsart [4, 6, 7, 18] und der Abkühlgeschwindigkeit [7]. Nach LUTZE et al. [13] liegt die mineralogische Zusammensetzung in dem in Tab. 2-3 dargestellten Bereich. Der Glasgehalt der Flugaschen ist bei der Trockenfeuerung geringer als bei der Schmelzfeuerung [4, 6, 7, 18]. Der Anteil an Flugkoks nimmt mit abnehmender Verbrennungstemperatur zu [7].

Tab. 2-3: Bandbreite der mineralogischen Zusammensetzung von Steinkohlenflugaschen [13]

Mineralphasen	Glas (amorph)	Mullit	Quarz	Hämatit	Magnetit	Flugkoks
[M.-%]	60–83	4–25	4–18	0,5–2	1–7	0,5–5

Wie bereits beschrieben bestehen Flugaschen zu einem großen Teil aus kugeligen Partikeln. Nach DUDAS et al. [19] bestehen die Vollkugeln der Flugaschepartikel aus einer reaktiveren äußeren Glashülle und der weniger reaktiven inneren Glasmatrix (Abb. 2-4). Den Autoren zufolge kann Mullit auch oberflächennah vorliegen. Die Zusammensetzung des Flugascheglasses variiert nicht nur von Partikel zu Partikel, sondern ist auch innerhalb eines Partikels inhomogen [4, 6, 7].

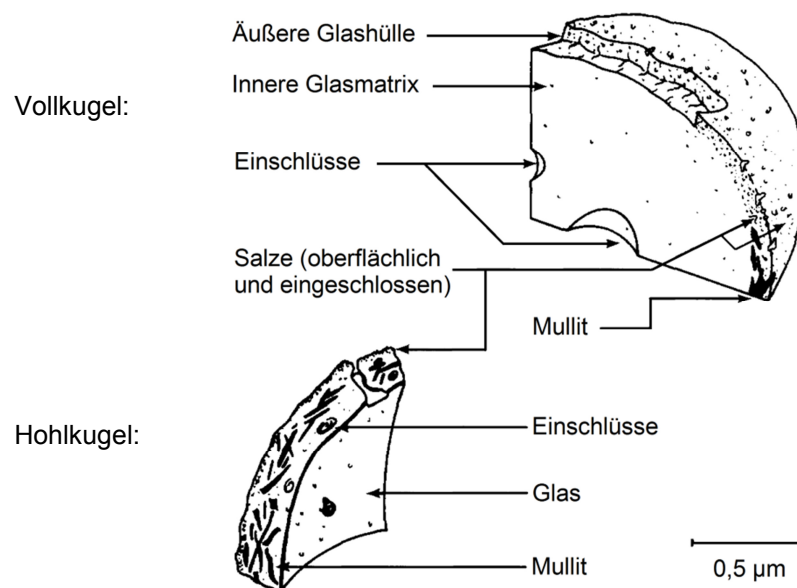


Abb. 2-4: Aufbau von Flugaschepartikeln nach DUDAS & WARREN [19]

Kugelförmige Partikel liegen vor allem in den feineren Korngrößen der Flugaschen vor. Unregelmäßig geformte und poröse Partikel sind hingegen in den gröberen Korngrößen vorzufinden [5-7, 13]. Dabei liegt die Kornrohichte von Flugasche zwischen 2000 und 2500 kg/m³ [13]. Die Feinheit von Flugaschen ist ähnlich der Feinheit von Zement [4-6, 13, 18] (Abb. 2-5). Der mittlere Korndurchmesser d_{50} wird von LUTZE et al. [13] mit 10–30 µm angegeben.

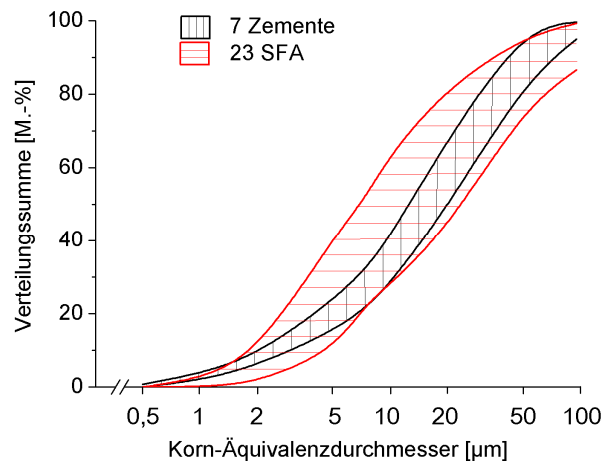


Abb. 2-5: Bereiche der Korngrößenverteilungen von Zementen und Steinkohlenflugaschen (SFA) im Vergleich (vgl. [6])

Weitere umfangreiche Details zur Entstehung und zu den Eigenschaften von Flugaschen sind in den zitierten Arbeiten von FRAAY, SYBERTZ, HÜTTL, LUTZE et al. und RICHARTZ [4, 6, 7, 13, 18] zu finden.

2.2 Die Wirkung der Flugasche im Beton

Flugaschen können die Hydratationsreaktion und Gefügeentwicklung von Portlandzement in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Der Glühverlust (GV) stellt im Wesentlichen den Gehalt an Restkoks dar. Durch dessen poröse Struktur steigt der Wasseranspruch von flugaschehaltigen Zementpasten. Bei Verwendung von Flugaschen mit hohem GV führt der erhöhte Wasseranspruch zu geringeren Festigkeiten und die erhöhte Porosität zu einem reduzierten Frostwiderstand des damit hergestellten Betons [4, 6, 18]. Ein erhöhter GV äußert sich außerdem an einer dunkelgrauen bis schwarzen Farbe der Flugasche [18].

In der frischen Bindemittelpaste wirkt Flugasche als Zwickelfüller zwischen den Zementkörnern [4, 6, 7, 18]. Hierdurch kann der Wasser/Bindemittel-Wert reduziert werden, was zu Festigkeitssteigerungen von flugaschehaltigen Mörteln und Betonen führt [6, 7]. Da der Mechanismus der Füllerwirkung auf einer verbesserten Kornabstufung beruht, nimmt dieser Effekt meist mit höherer Feinheit des Füllers zu [6]. Hier spielt jedoch auch die Kornabstufung des Zementes eine wesentliche Rolle.

Die zum großen Teil kugelige Partikelform der Flugasche kann darüber hinaus zu einer verflüssigenden Wirkung von flugaschehaltigen Zementleimen, Mörteln und Betonen bei gleichbleibender Zugabewassermenge führen, wie schon im Jahre 1937 von DAVIS et al. [21] beschrieben wurde. SYBERTZ [6] und HÄRDTL [5] fassen unter dem Begriff „Füller“-Wirkung die Verbesserung der Kornabstufung und eine beschleunigte Hydratation durch eine Keimbildungswirkung im Beton zusammen.

Der Sulfatgehalt von Flugasche kann die Erstarrungszeiten von Zementen beeinträchtigen, je nachdem, wie viel Sulfat vorliegt und ob es leicht löslich ist [18]. PLOWMAN et al. [22] untersuchten die Wirkung von Sulfat auf Tricalciumaluminat und Tetracalciumaluminatferrit. Neben der bekannten Verzögerungswirkung des Sulfatträgers auf die Aluminatphase des Portlandzementes stellten die Autoren fest, dass durch die aus den Oberflächenbelägen stammenden, leicht löslichen Calcium- und Sulfationen eine weitere Verzögerung der Hydratationsreaktion verursacht werden kann. Anhand von Messungen mit der isothermen Wärmeflusskalorimetrie an Zementleimen mit 40 M.-% Flugasche kamen FAJUN et al. [23] zu dem Schluss, dass sowohl kieselsäurereiche als auch kalkreiche Flugasche die Hydratation von C_3S und C_3A verzögert. Nach dem Waschen dieser Flugasche in entionisiertem Wasser und anschließender Trocknung wurde die verzögernde Wirkung reduziert. Eine Zugabe der Waschlösung der Flugasche zu Zementleim führte jedoch nicht zu einer Verzögerung der Hydratationsreaktion. Die leicht löslichen Oberflächenbeläge von Flugasche scheinen somit die reaktive Oberfläche der Flugasche zu blockieren. In Lösung haben sie hingegen keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die unterschiedliche Wirkung von verschiedenen Flugaschen ist ein Grund, warum MAGEL [11] und WISCHERS [24] eine Verwendung der Flugasche als Zementhauptbestandteil dem Einsatz als Betonzusatzstoff vorziehen. Den Autoren zufolge ist so eine Steuerung des Erstarrungsverhaltens des flugaschehaltigen Zementes in Abhängigkeit von der eingesetzten Flugasche besser möglich. Dies könnte für minderwertige Flugaschen, im Rahmen der Anforderungen an die DIN EN 450 [12], relevant sein.

PRATT et al. [25] zeigten anhand von Wärmeflussmessungen zum einen, wie in Abb. 2-6 zu sehen, dass Flugasche (Bold fly ash, Drax fly ash) zu einer Verdünnung und damit einem reduzierten Wärmefluss führten. Des Weiteren wurde eine verlängerte dormante Phase beobachtet [25, 26]. Mit der quantitativen Röntgenbeugungsanalyse wurde die Phasenentwicklung während der Hydratation untersucht. Aufgrund eines Verbrauchs von Aluminat und Sulfat zum Zeitpunkt 3 wurde dieser als Zeitpunkt identifiziert, an dem der Sulfatträger durch Reaktion mit Aluminat und unter Bildung von Ettringit verbraucht wird. Die weiteren markierten Stellen definieren die Induktionsphase (1) und die Hauptreaktion (2). Der Peak 4, der zu einem späteren Zeitpunkt auftritt, wurde von den Autoren als Verbrauch der Aluminatferritphase beschrieben. Auch von weiteren Autoren, wie z.B. HESSE [27], wurde der von PRATT et al. [25] als Zeitpunkt verstärkter Ettringitbildung bestimmte dritte Peak im Wärmefluss bestätigt. Wärmeflussuntersuchungen an quarzmehl- und flugaschehaltigen Zementleimen von DESCHNER et al. [26] zeigten, dass der Füllereffekt des Quarzmehls und der Flugasche im Vergleich zu reinen Zementleimen zu einer verstärkten Aluminatreaktion nach 15 bis 35 h und damit zu einem stärker ausgeprägten dritten Peak des Wärmeflusses führten. Die Silicatreaktion wurde hingegen nur geringfügig beeinflusst.

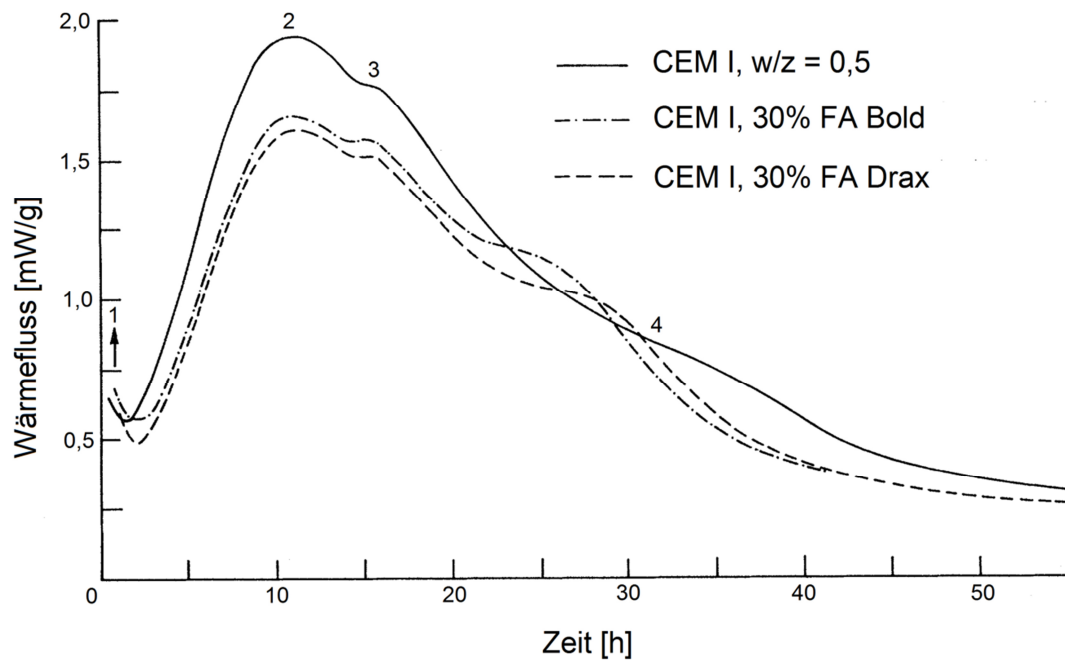


Abb. 2-6: Wärme Flüsse von Zementleim aus Portlandzement und aus Gemischen mit zwei verschiedenen FA (Bold und Drax) bei einem w/z-, bzw. w/b-Wert von 0,5 (vgl. [25])

Auch DITTRICH et al. [28] kommen zu dem Schluss, dass die Aluminatreaktion beschleunigt und die Silicatreaktion nicht signifikant beeinflusst, tendenziell jedoch verzögert wird. Außerdem stellten die Autoren fest, dass von der Flugasche stammendes, zusätzliches Sulfat die Aluminatreaktion verzögern kann. Der von PRATT et al. [25] als Verbrauch der Aluminatferritphase definierte Peak 4 wurde von HOLTEN et al. [29] als Enthalpie aus der Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat erklärt und durch Ergebnisse aus der quantitativen Röntgenbeugung belegt. Diese These ist auch zusammenfassend von ODLER in [30] zu finden.

Zusammengefasst begünstigt die Flugasche durch eine Zwickelfüllerwirkung die Kornabstufung und damit die Packungsdichte von flugaschehaltigen Zementleimen. Durch eine kugelige Kornform wird der Wasseranspruch gesenkt. Außerdem wirken die Oberflächen der FA als Keimbildungsflächen für Hydratationsprodukte. Durch die Nacherhärtung der Flugasche in flugaschehaltigen Betonen, die bei ausreichender Feuchtigkeit über einen sehr langen Zeitraum erfolgt, kommt es zu einer Gefügeverdichtung [4-7, 18]. Hierbei bilden sich Hydratphasen in Kapillarporen und verhindern so das Eindringen von betonschädigenden Stoffen [5].

Die Herstellung flugaschehaltiger Betone erfolgt über die Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen, wie z.B. einem CEM II B-V, oder als Betonzusatzstoff. Auch eine Kombination flugaschehaltiger Zemente und eine zusätzliche Zugabe von Flugasche als Betonzusatzstoff ist möglich und in DIN EN 206-1 [31] geregelt. So hergestellter flugaschereicher Beton oder auch high-volume fly ash cement bzw. concrete wurde u.a. von

[32-34] beschrieben und untersucht. Die maximale Menge an Portlandzement, die durch Flugasche ersetzt werden kann, um praxisgerechte Betone herzustellen, wird bisher mit 50 bis 60 M.-% angegeben [32, 35-37]. Um diese hohen Austauschraten zu erreichen, wurden von Heinz et. al [35] Hochleistungsfließmittel eingesetzt, um so den Wasser/Bindemittel-Wert zu reduzieren und die Leistungsfähigkeit der flugaschereichen Betone anforderungsgerecht einzustellen.

2.3 Puzzolanität von Steinkohlenflugasche

Betonzusatzstoffe können nach DIN EN 206-1 [31] in verschiedene Typen unterschieden werden: nahezu inaktive Stoffe wie Gesteinsmehle (Typ I) und latent hydraulische Stoffe sowie Puzzolane (Typ II). Eine entsprechende Einstufung ergibt sich für Zementhauptbestandteile nach DIN EN 197 [15]. Nahezu inaktive Stoffe liegen in der Zementmatrix als Füller vor und können die Packungsdichte und das Wasserrückhaltevermögen verbessern. Jedoch können auch nahezu inaktive Stoffe mit Portlandzement reagieren, wie z.B. Untersuchungen von RAHHAL [38, 39] an Quarzmehlen und Kalksteinmehlen zeigen. Latent hydraulische und puzzolanische Stoffe haben ebenfalls eine Füller- und Hydratationskeimwirkung. Sie sind darüber hinaus in Anwesenheit eines Anregers in der Lage, festigkeitsbildende Phasen zu bilden. Puzzolane haben die Eigenschaft mit dem Portlandit, welcher durch die Hydratation der Klinkerphasen entsteht, selbst C-S-H-, C-A-H- oder C-A-S-H- Phasen zu bilden. Diese Reaktionen werden mit zunehmendem pH-Wert verstärkt. Bei Puzzolanen wird in DIN EN 197-1 [15] zwischen natürlichen und künstlichen Puzzolanen unterschieden. Flugaschen gehören aufgrund ihrer Herstellung zu den künstlichen Puzzolanen. Braunkohlenflugaschen (BFA) können wegen ihres höheren Calciumgehaltes latent hydraulisch wirken. Flugaschen bestehen zu einem Teil aus einer amorphen Glasphase. Während kristalline Bestandteile bei der puzzolanischen Reaktion keinen Beitrag leisten, reagieren die glasigen Bestandteile mit Calciumhydroxid [4, 6, 7, 18]. Hierbei werden in der alkalischen Porenlösung eines flugaschehaltigen Zementleims Silicium und Aluminium aus dem Glas der Flugasche gelöst und bilden zusammen mit Calciumhydroxid C-S-H-Phasen [4, 7, 18]. Für diese Reaktion ist jedoch ein hoher pH-Wert nötig, um das chemisch stabile Glas zu lösen. Der pH-Wert von gesättigter Calciumhydroxid-Lösung beträgt 12,6 und ist nicht ausreichend hoch, um das Glasnetzwerk effektiv zu zerstören [4, 7]. Durch Alkalien, die im Laufe der Hydratation aus dem Portlandzementklinker in Lösung gehen, steigt der pH-Wert weiter und die Glasbestandteile gehen allmählich in Lösung. Daher beginnt die puzzolanische Reaktion erst nach mehreren Tagen bis Wochen [4, 6, 40, 41].

Ergebnisse aus Porenlösungsanalysen an Portlandzementen von GUNKEL [42] zeigen, wie sich der Verlauf der Ionenkonzentration im erhärtenden Portlandzement im Laufe der Zeit

einstellt (Abb. 2-7). Daraus wird ersichtlich, dass erst nach mehr als 10 h Hydratation die OH^- -Konzentration deutlich zunimmt. LOTHENBACH et al. [43] kommen zu ähnlichen Ergebnissen.

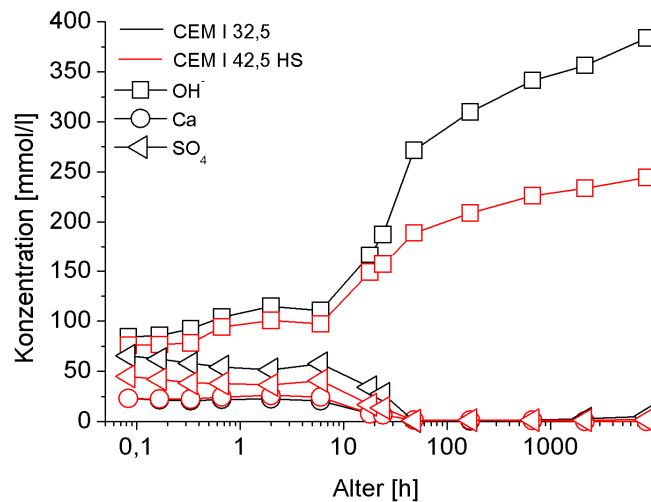


Abb. 2-7: Ergebnisse aus der Porenlösungsanalyse zweier Zemente in Abhängigkeit zu der Hydrationsdauer bei einem w/z-Wert von 0,65 (vgl. [42])

SHEHATA et al. [44] fanden höhere Alkaligehalte in Porenlösungen von Zementpasten mit Flugasche mit zunehmendem Alkaligehalt der Flugaschen. Dennoch ist nach SCHMIDT [45] und DRESSLER [46] der Verdünnungseffekt der Flugaschen auf den Alkaligehalt in der Porenlösung größer. In DIN EN 450-1 [12] geregelte Flugaschen mit einem max. Alkaliequivalent von 5 M.-%, bewirken daher u.a. eine Verringerung der Alkalität der Porenlösung. Erst bei Alkaligehalten der Flugaschen von mehr als 8 M.-% erhöht sich nach DIAMOND et al. [47] die Alkalität der Porenlösung auch absolut. Kalkarme Flugaschen führen zu höheren Siliciumgehalten in der Porenlösung. Daraus folgen C-S-H-Phasen mit geringerem C/S-Verhältnis im Vergleich zu reinem Portlandzement oder Mischungen mit kalkreichen Flugaschen [44]. Unter anderen wird von FRAAY [4], HONG et al. [48, 49] und SCHÄFER [50] berichtet, dass eine Reduzierung des Calciums in C-S-H- oder C-A-S-H-Phasen eine höhere Einbindung von Alkalien ermöglicht. Kalkarme Flugaschen können daher in zementären Systemen zu einer höheren Einbindung von Alkalien führen. Dies ist hinsichtlich einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) von Bedeutung [45, 46]. Nach einer Modellvorstellung von OGAWA et al. [40] bildet sich auf der Oberfläche der Flugaschepartikel durch die Reaktion der OH^- -Ionen mit dem glasigen Netzwerk zunächst ein dünner Film, der mit Si und Al angereichert ist (Abb. 2-8). Durch das Ionenkonzentrationsgefälle zwischen innerem und äußerem Bereich des beschriebenen Filmes quillt dieser. Es entsteht ein Zwischenraum, der sich mit Alkalien, SiO_4^{4-} - und AlO_2^- -

reicher Lösung füllt. Der osmotische Druck führt schließlich zu einem Bruch des Films. SiO_4^{4-} und AlO_2^- können so nach außen diffundieren und zusammen mit Ca^{2+} , welches vorwiegend aus dem C_3S stammt, C-S-H oder C-A-H bilden. Direkt auf dem Flugaschepartikel ist jedoch die Alkalikonzentration zu hoch für eine Ausfällung von C-S-H oder C-A-H. Eine Vernetzung der Flugaschepartikel mit der umgebenden Zementsteinmatrix findet weniger ausgeprägt statt. Daraus folgern die Autoren, dass mit steigendem Alkaligehalt der Flugaschen der Haftverbund zwischen Flugasche und Zementsteinmatrix geringer wird [40].

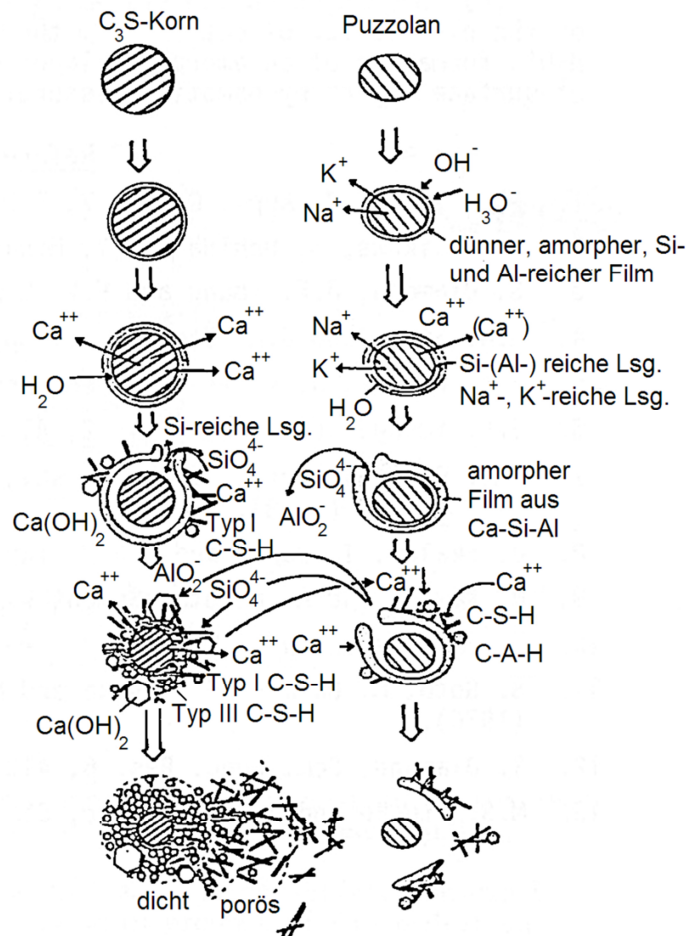


Abb. 2-8: Modell zur Reaktion von C_3S mit puzzolanischen Stoffen (vgl. [40])

BLASCHKE [51] beschreibt Kalium-stabilisiertes Alumosilicathydrogel als Reaktionsprodukt der Flugasche. Dem Autor zufolge umhüllt dieses die Flugaschepartikel und dient als Kristallisationskeimfläche für C-S-H aus der Portlandzementhydratation. Gleichzeitig inhibiert es eine weitere Reaktion der Flugaschepartikel [51]. HÜTTL [7] konnte jedoch nachweisen, dass Silicium aus der Flugasche an der C-S-H-Bildung beteiligt ist. Anstelle der von BLASCHKE gefundenen Hüllen aus Kalium-stabilisierten Alumosilicathydraten fand HÜTTL Filme aus C-S-H auf den Flugascheoberflächen als Produkte einer frühen puzzolanischen Reaktion (etwa 10-18 h) der Flugasche [7].

Im System C_3A /Puzzolan werden nach UCHIKAWA et al. [41] ähnliche Mechanismen erwartet wie im System C_3S /Puzzolan, jedoch mit entsprechend abweichenden Phasenbildungen. So kommt es aufgrund des vorhandenen Calciumsulfats auf den C_3A -Partikeln zur Bildung von AFt- und AFm-Phasen. Hierbei bildet sich zunächst ein mit Aluminium angereicherter Film auf den C_3A -Partikeln. Vor allem im inneren Bereich des Films entsteht aufgrund des geringeren Sulfatangebotes Monosulfat, während auf dem äußeren Film Ettringit ausfällt. Die Oberfläche des Puzzolans dient als zusätzliche Fläche, auf der Ettringit ausfallen kann. Außerdem adsorbiert Ca^{2+} auf den negativ geladenen Flugascheoberflächen. Hierdurch wird die Lösung des C_3A beschleunigt [28, 41]. FAJUN et al. [23] kommen hingegen zu dem Ergebnis, dass Flugasche die Hydratation von C_3A und C_3S verzögert. Als Grund für die Verzögerung nennen die Autoren ebenfalls die Adsorption von Calcium auf den Oberflächen der Flugaschepartikel. Hierdurch kommt es nach Ansicht der Autoren zu einer Senkung der Ca-Konzentration in der Porenlösung und einer verzögerten Hydratation des Portlandzementklinkers. Auch DITTRICH et al. [28] stellten eine verzögerte Silicatreaktion aufgrund einer Adsorption von Calciumionen auf der Flugascheoberfläche fest, wenn die Flugasche eine höhere Feinheit aufweist. Die Autoren zeigten außerdem, dass die Aluminatreaktion durch die zusätzliche Keimbildungsfläche der Flugasche beschleunigt wird. Es ist davon auszugehen, dass in Abhängigkeit von der Feinheit und der Zusammensetzung der verwendeten Flugasche eine unterschiedliche Wirkung auf die einzelnen Klinkerphasen erfolgen kann.

Eine gesteigerte Festigkeit von flugaschehaltigen Zementen durch einen guten Haftverbund von C-S-H-Phasen auf den Flugaschepartikeln wird von RICHARTZ [18] beschrieben. Außerdem nannte der Autor neben einer beschleunigten puzzolanischen Reaktion durch eine hohe OH^- -Konzentration der Porenlösung den w/z-Wert und den Feuchtegehalt im Zementstein als weitere maßgebende Parameter für eine fortlaufende puzzolanische Reaktion. Es zeigte sich, dass bei höheren w/z-Werten die Verdünnung der OH^- -Ionen zu einer Verlangsamung und ein Austrocknen des Zementsteins zu einer Inhibierung der puzzolanischen Reaktion führen [18].

SHARARA et al. [52] untersuchten die Hydratation von β C_2S mit und ohne puzzolanische Zusatzstoffe. Die Autoren stellten fest, dass die verwendeten Puzzolane Flugasche, Hüttensand und Silicastaub die Reaktion des β C_2S beschleunigten. Die Versuche wurden mit entionisiertem Wasser durchgeführt. Deshalb wird der pH-Wert vom Calciumhydroxid bestimmt. Demnach fand eine Reaktion der Flugasche bei einem pH-Wert von maximal 12,6 statt. Auch NÄGELE et al. [53] fanden, dass bereits nach 10 minütigem Kontakt mit einer 0,01 normalen Calciumhydroxidlösung eine messbare Menge Flugasche reagiert. Dieses Erkenntnis leiteten die Autoren von Sekundärionen-Massenspektroskopie-Messungen (SIMS) ab. Hiermit wurde eine Veränderung von Ionenkonzentration bis zu einer Tiefe von

5-7 nm gemessen. Es wird bei dieser Methode jedoch nicht klar, wie genau die Tiefe der Reaktion bestimmt wird. Nach FRAAY [4] tritt erst nach mehr als einer Woche ein zunehmender oder messbarer Umsatz der Flugasche ein. Untersuchungen von HÜTTL [7] zeigten, dass bei einem pH-Wert von $\leq 13,1$ das Flugascheglas nahezu unlöslich ist. In Versuchsreihen stellte er fest, dass bei Mischungen mit Flugasche und zusätzlichem Mikrosilica die späte puzzolanische Reaktion wegen des herabgesetzten pH-Wertes nicht einsetzte. Um eine Reaktion der Flugasche zu erreichen, ist der pH-Wert einer mit Portlandit gesättigten Lösung nicht ausreichend. Nur durch zusätzliche Alkalien wird das Glas der Flugasche gelöst. Daher wurde von HÜTTL vorgeschlagen, die Reaktion der Flugasche als Alkali-induzierte, puzzolanische Reaktion zu bezeichnen [7].

RICHARTZ [18] beschreibt eine Reduzierung der puzzolanischen Reaktion von Flugasche durch oberflächliche Anlagerungen aus Eisenoxid in Form von Magnetit- (Fe_3O_4) oder Hämatitkristallen (Fe_2O_3). Eisenoxidreiche Aschen haben meist eine dunkelbraune Farbe. Da diese eisenhaltigen Kristalle im basischen pH-Wertbereich nicht löslich sind, inhibieren sie die Reaktion der von ihnen überdeckten glasigen Bestandteile.

Um nun die Puzzolanität von Flugaschen zu bewerten, gibt es verschiedene Messmethoden. Als indirekte Messmethode ist das selektive Lösen der Flugasche zu nennen. In der DIN EN 450 [12] wird auf das Kalilaugenverfahren nach DIN EN 196-2 [54] verwiesen, bei dem eine Probe zunächst mit Salzsäure gelöst und der unlösliche Rückstand anschließend in Kalilauge gekocht wird. Nach SYBERTZ [6] kann mit diesem Verfahren zumindest annähernd der Glasgehalt und damit der potentiell reaktive Bestandteil ermittelt werden. Das Aktimetverfahren ist ebenfalls eine indirekte Methode, um die Aktivität von Flugasche zu beurteilen. Nach KAUTZ et al. [55] wird hierbei die Flugasche in Flusssäure gelöst und die Lösungswärme mit einem Kalorimeter gemessen. Von der freiwerdenden Wärmemenge wird auf das reaktive Glas in der Flugasche geschlossen. Das mit dieser Methode ermittelte puzzolanische Potential wird jedoch überschätzt, da sich nicht nur das reaktive Glas in Flusssäure löst [6].

Weitere Methoden wurden von BUMRONGJAROEN et al. [56] zusammenfassend aufgeführt. Eine weitere Möglichkeit ist die Quantifizierung der Kalkbindung durch Flugasche. Hierbei wird die im Laufe der puzzolanischen Reaktion von der Flugasche gebundene Menge an Calciumhydroxid ermittelt. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass Flugasche mit Calciumhydroxid in reinem Wasser durch die geringe OH^- -Konzentration sehr langsam reagiert. Wird eine Zementpaste verwendet, steht dem Verbrauch des Calciumhydroxids die Neubildung aus der Zementhydratation entgegen. Eine Gegenrechnung zu einer Referenz ohne Flugasche führt ebenfalls zu Ungenauigkeiten, da die Veränderung der Hydratationsgeschwindigkeit durch die Flugasche nicht berücksichtigt wird [6]. Eine Näherung kann die Verwendung alkalischer Lösungen sein, um darin die Kalkbindung der

Flugasche zu bestimmen. FRAAY gibt außerdem zu bedenken, dass durch den Calciumgehalt der Flugasche die Kalkbindung verfälscht wird [4]. Um den Reaktionsgrad von Flugaschen abzuschätzen, kann nach SYBERTZ [6] die von DALZIEL et al. [57] aus Versuchsreihen ermittelte Menge von 0,7 g Calciumhydroxid je g Flugasche angenommen werden. Wie von SYBERTZ [6] beschrieben gibt HELMUTH [58] anhand von theoretischen Zusammenhängen eine Menge von 0,8 g gebundenem Calciumhydroxid je g Flugasche an. Als geeignete Messverfahren zur Bestimmung von Calciumhydroxid werden von BUMRONGJAROEN et al. [56] die Röntgenbeugung, die Neutronenstreuung (IENS: inelastic neutron scattering), die nasschemische Analyse und die Thermoanalyse genannt. Jedoch ist bei der Röntgenbeugung zu beachten, dass Portlandit auch kryptokristallin vorliegen kann und so nicht detektiert wird. Die IENS ist eine sehr verlässliche Methode, jedoch schränkt der begrenzte Zugang zu einer geeigneten Neutronenquelle die Anwendbarkeit ein. Bei der nasschemischen oder der thermogravimetrischen Analyse müssen die Proben mit besonderer Sorgfalt vorbereitet werden und insbesondere eine Carbonatisierung des Calciumhydroxids muss vermieden oder mitbilanziert werden [59]. Die nasschemische Bestimmung des freien Calciumhydroxidgehaltes nach Franke ist in DIN EN 451-1 [60] geregelt.

Nach MARSH [59] kann bei der Auswertung der Thermogravimetrie der Calciumhydroxidgehalt mit einer Tangentenmethode losgelöst von überlagernden Prozessen quantifiziert werden, wie in Abb. 2-9 zu sehen ist. Dabei wird zunächst Beginn (Onset) und Ende der Calciumhydroxid-Entwässerung bestimmt. Mit dem Mittelpunkt zwischen Beginn und Ende und den verlängerten Tangenten vor dem Beginn bzw. nach dem Ende ergibt sich schließlich der korrigierte Masseverlust aus der Entwässerung von Calciumhydroxid. Der stöchiometrisch errechnete Calciumhydroxidgehalt wird auf die Masse der geglühten Probe bezogen [59].

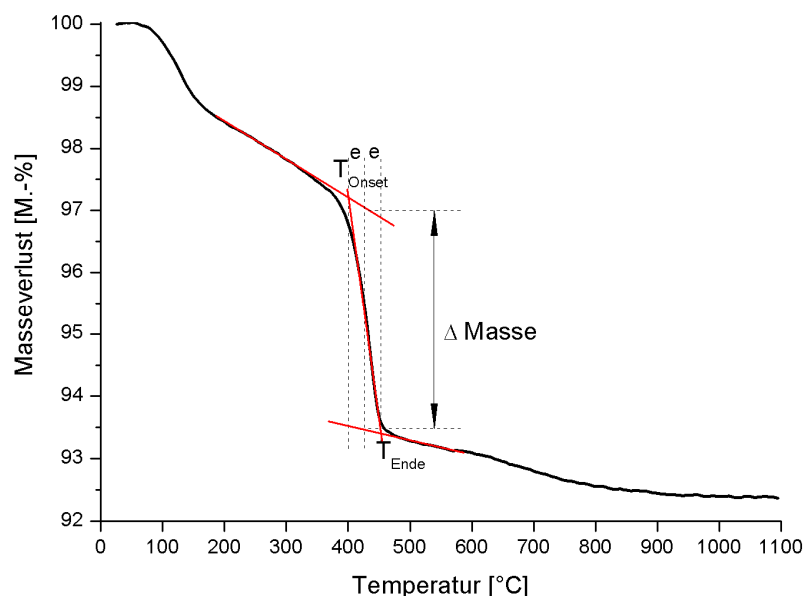


Abb. 2-9: Darstellung der Tangentenmethode nach MARSH [59]

2.4 Mechanismen der Lösung von Glas

Glas kann als Schmelzprodukt, das im Wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt, bezeichnet werden (z.B. SCHOLZE [61]). Im Gegensatz zu einem Kristall ist bei einem Glas die Struktur ungeordnet. Das Netzwerk von Glas besteht dabei aus Netzbildnern, Netzwandlern und Stabilisatoren. Beispiele für Netzbildner sind Siliciumdioxid oder Bortrioxid, für Netzwandler u.a. Alkalien und Erdalkalien und für Stabilisatoren Aluminiumoxid, Eisen(II)- und Eisen(III)-oxid oder Titandioxid.

Das Glasnetzwerk besteht aus Polymerketten, die beim SiO_2 -basierten Glas aus Netzbildnern in Tetraederkonfiguration vorliegen. Unterbrochen wird dieses Netzwerk durch Netzwandler. Diese verursachen eine Unterbrechung der verkettenden Sauerstoffbrücken. Dies führt zu einer geringeren chemischen Stabilität des Glases. Daher kann die Reaktivität von Glas durch das Verhältnis von nicht-brückenbildendem Sauerstoff je Tetraeder (NBO/T: non-bridging oxygen per tetrahedron) abgeschätzt werden. Ein hoher NBO/T bedeutet einen geringen Vernetzungsgrad und umgekehrt [56].

Nach MILLS [62] ist der NBO/T-Wert am besten geeignet, um den Vernetzungsgrad von Schmelzen auszudrücken. Der Autor nennt außerdem die optische Basizität Λ nach DUFFY et al. [63] als weitere Möglichkeit, den Vernetzungsgrad abzuschätzen. Λ gibt an, welche Konzentrationen an O^0 , O^- und O^{2-} sich in einer Schmelze befinden. Die Berechnung erfolgt durch die folgende Gleichung:

$$\Lambda = \frac{\sum x_1 n_1 \Lambda + x_2 n_2 \Lambda + x_3 n_3 \Lambda + \dots}{\sum x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3 + \dots}$$

mit:

x = molarer Anteil

n = Anzahl an Sauerstoffatomen im Oxid

Λ = siehe Tab. 9-1 im Anhang unter 9.1

Die optische Basizität gibt die Neigung von Oxiden an, negative Ladung abzugeben. Wird in nicht rein silicatischen Schmelzen die Ladung von beispielsweise Aluminium im Netzwerk durch ein Kation ausgeglichen, kommt es zu einer Fehleinschätzung des Vernetzungsgrades bei Verwendung der optischen Basizität. Der Autor schlägt daher eine Korrektur zu Λ_{corr} vor. Hierbei werden die Kationen, die zum Ladungsausgleich von Stabilisatoren dienen, damit diese als Netzbildner wirken, bei der Berechnung der optischen Basizität nicht berücksichtigt. Für die Anwendung der optischen Basizität ist neben der Glaszusammensetzung die genaue Kenntnis der Struktur notwendig [62].

Eine einfachere Abschätzung der chemischen Stabilität ist nach BUMRONGJAROEN et al. [64] durch den Aluminiumsättigungsindex (ASI) möglich. Da neben Silicium Aluminium ein

Hauptbestandteil von SFA ist, wird nachfolgend die Rolle von Aluminium im Glasnetzwerk näher beleuchtet. Das positiv geladene, dreiwertige Aluminiumion kann als Netzwerkwandler oder Netzbildner wirken. Als Netzbildner benötigt Aluminium ein „Gegenion“ zum Ladungsausgleich, um die Tetraederkonfiguration annehmen zu können. Als Gegenionen kommen Alkalien oder Erdalkalien in Frage [61]. Der Einbau von Aluminium als Netzbildner und die Stabilisierung durch ein Gegenion ist in Abb. 2-10 dargestellt.

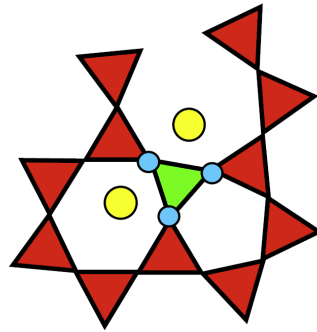


Abb. 2-10: Glasnetzwerk aus Siliciumtetraedern (rot) mit Aluminium (grün) als Netzbildner mit Gegenion (gelb) sowie einem weiteren Anion (gelb), welches als Netzwerkwandler wirkt (vgl. [65])

Mit $ASI = Al / (Na + K + 2 Ca)$ kann nach [64] eine Abschätzung erfolgen, wie Aluminium im Glasnetzwerk vorliegt. Wenn $ASI > 1$ ist, kann das „überschüssige“ Aluminium als Netzwerkwandler wirken. Ein $ASI \leq 1$ führt demnach zu einer Wirkung als Netzbildner im Glas. Untersuchungen von HAMILTON et al. [66] an Natriumalumosilicatgläsern mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt bestätigen dies. Bei einem $ASI \leq 1$ ist jedoch zu berücksichtigen, dass „überschüssige“ Natrium-, Kalium- und Calciumionen, welche nicht als Gegenionen für Aluminium benötigt werden, als Netzwerkwandler die Reaktivität des Glases erhöhen. Die Reaktivität des Glases wird deshalb bei einem $ASI \leq 1$ maßgeblich durch den Gehalt an Natrium, Kalium und Calcium und bei einem $ASI > 1$ im Wesentlichen durch den Aluminiumgehalt beeinflusst.

Nach NISHIDA et al. [67] kann Eisen wie Aluminium in die Tetraederkonfiguration übergehen und als Netzbildner wirken, wenn entsprechende Gegenionen für einen Ladungsausgleich sorgen. Während Fe (II) als Netzwerkwandler im Glas wirkt, kann Fe (III) als Netzbildner eingebaut werden. Bei Schlacken mit 10 M.-% Fe_2O_3 kann nach MYSEN [68] aus dem Verhältnis von $Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Fe^{2+})$ abgeschätzt werden, in welcher Koordination Eisen vorliegt. Demnach neigt Eisen bei einem Verhältnis von $> 0,5$ dazu, in sechsfach-Koordination vorzuliegen, während bei einem Verhältnis von $< 0,3$ die vierfach-Koordination wahrscheinlicher ist.

Um die Vorgänge der Lösung von Glas zu verdeutlichen, kann ein einfaches Modell von BOUYER et al. [69] (Abb. 2-11) zur Löslichkeit von Wasser in Calciumalumosilicatglas herangezogen werden. Durch Hydrolyse entstehen zunächst Silanolgruppen. Calcium, welches im Ausgangssystem als Ladungsausgleich diente, wirkt nun als Netzwerkwandler, wodurch das Glasnetzwerk geschwächt wird. Die Silanolgruppen werden schließlich über eine Wasserstoffbindung stabilisiert.

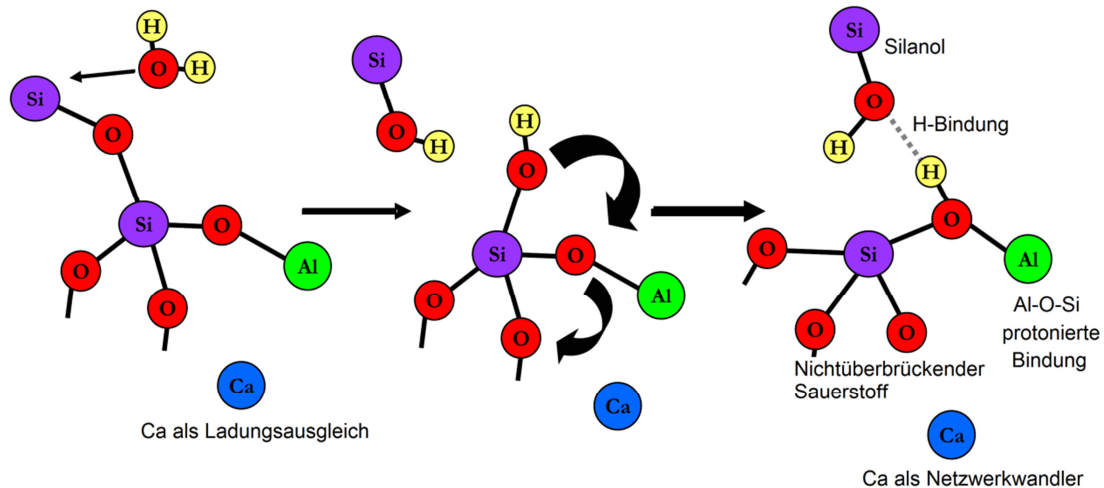


Abb. 2-11: Modell zur Löslichkeit von Wasser in Calciumalumosilicatglas (vgl. [69])

CONRADT [70] beschreibt in einer Literaturübersicht die Vorgänge auf der Glasoberfläche detaillierter anhand eines Natriumsilicatglases (Abb. 2-12). Durch Kontakt von Glas mit einer wässrigen Lösung bildet sich zunächst eine Oberflächenschicht, die sich in ihren Eigenschaften von denen des Glaskörpers unterscheidet. An der Grenzschicht zwischen Lösung und Oberflächenschicht des Glases kommt es zum elektrochemischen Gleichgewicht (1). Darauf folgt die Auslaugung von Na⁺ aus dem Glas durch den Austausch mit H⁺-Ionen (2). Durch die Schwächung des Glasnetzwerkes kommt es schließlich zur Lösung von Glasbestandteilen und Bildung von Silanolgruppen, die in Lösung gehen (3). Im Glaskörper bildet sich nun Silicatgel (4). Durch die hohe Mobilität in der Oberflächenschicht kommt es zum schnellen Austausch von Metallionen, Protonen und Wasser zwischen der Lösung und dem Glaskörper (5).

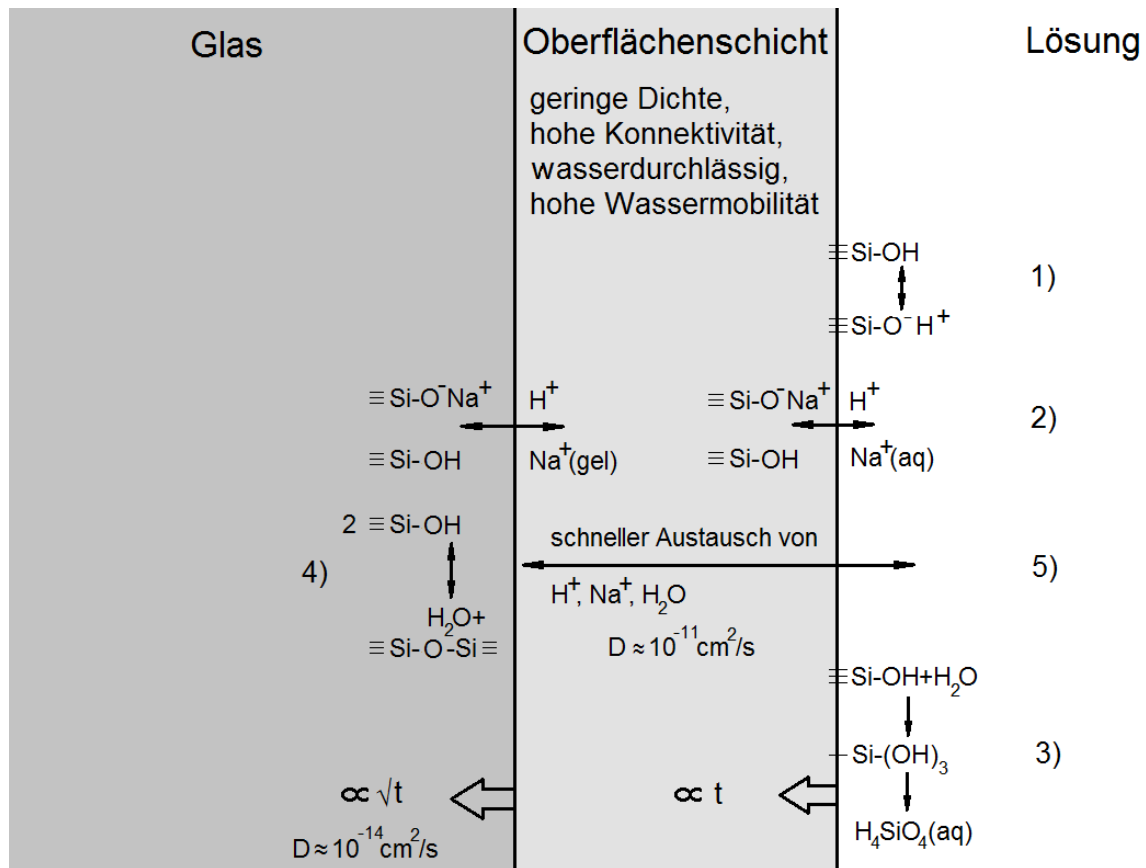
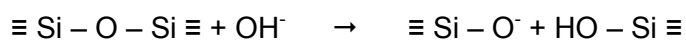


Abb. 2-12: Darstellung der Vorgänge auf einer Natriumsilicatglasoberfläche in alkalischer Lösung (vgl. [70])

In Systemen mit Portlandzement ist immer von alkalischen Porenlösungen auszugehen. Im basischen Milieu wird die Netzwerklösung durch OH^- -Ionen bestimmt [61, 71]. Hierbei spaltet sich das Netzwerk auf und ein überbrückendes O^- -Ion wird durch ein OH^- -Ion ersetzt. Durch diese Aufspaltung entstehen Kieselsäureanionen mit geringem Vernetzungsgrad. Für ein Silicatglas gilt demnach folgende Reaktionsgleichung [61]:



Daraus ergibt sich ein beschleunigter Lösungsprozess des Glases mit zunehmender OH^- -Konzentration [61, 71]. Die Menge an gelöstem Glas nimmt dabei linear mit der Zeit zu [61]. An Glasmembranen aus Lithiumsilicat, die für pH-Elektroden verwendet werden, konnte BAUCKE [72] den Zusammenhang zwischen pH-Wert und Glaslösung ebenfalls feststellen. Darüber hinaus konnte die Bildung der Oberflächenschicht beobachtet und deren Dicke quantifiziert werden. Auch die Temperaturabhängigkeit des Lösungsprozesses von Glas konnte im Rahmen von Untersuchungen im sauren pH-Wertbereich abgebildet werden. Hierfür wurden Glasmembrane in 0,1 mol/l Schwefelsäure bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert. Aus der Oberflächenanalyse der ausgelaugten Glasmembrane wurde die gelöste Konzentration an Glas bestimmt. Anhand der Ergebnisse konnte schließlich der Logarithmus der maximalen Glaslösungskonzentration als

Aktivierungsenergie A in Abhängigkeit zur Temperatur dargestellt werden (Abb. 2-13). Demnach läuft A mit zunehmender Temperatur gegen eine Asymptote.

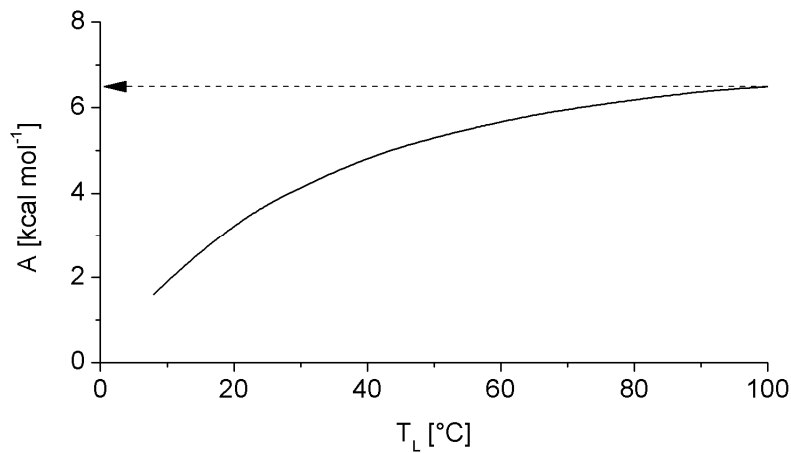


Abb. 2-13: Logarithmus der maximalen Glaslösungskonzentration als Aktivierungsenergie A in Abhängigkeit zur Temperatur (vgl. [72])

KRIEGL et al. [73] stellten fest, dass der Lösungsvorgang von Flugaschegläsern auch von der Glaszusammensetzung und -struktur abhängig ist. Bei Versuchen mit verschiedenen Flugaschen in Lösungen mit Calciumhydroxid, mit und ohne Natriumhydroxid, wurden Unterschiede in der Kalkbindung festgestellt. Diese Unterschiede waren auf die unterschiedlichen Glasgehalte und spezifischen Oberflächen, aber auch auf die Variation in der Glaszusammensetzung und damit der Netzwerkstruktur bzw. -stabilität der untersuchten Flugaschen zurückzuführen [73]. Die Lösungsgeschwindigkeit des Flugascheglasses wird demnach von der Zusammensetzung des Glases, dem korrosiven Medium und der Temperatur bestimmt. Theoretisch kann mit diesen Parametern eine thermodynamische Modellierung der Glaskorrosion erfolgen. Bei Gläsern mit komplexen Zusammensetzungen führt die vereinfachte Annahme der Gibbsschen Energie (ΔG_{hydr}) dennoch zu Unterschieden zwischen Berechnungsergebnissen der Lösung des Glases und Untersuchungsergebnissen aus Laborversuchen mit industriellen oder natürlichen Gläsern. Zusätzlich zu ΔG_{hydr} wird von CONRADT [74] daher die Berücksichtigung von oberflächlich angelagerten Ionen mithilfe des Langmuirfaktors Θ vorgeschlagen.

$$\Theta \approx \sum_j \frac{k_j c_j}{1 + k_j \cdot c_j}$$

Hierin werden der Adsorptionskoeffizient k_j und die Konzentration der oberflächlich angelagerten Spezies c_j berücksichtigt.

Die Modellierung der Lösung von Flugascheglas wird zusätzlich durch die inhomogene Glaszusammensetzung, die kristallinen Bestandteile und die Oberflächenbeläge erschwert.

2.5 Möglichkeiten der Aktivierung von Steinkohlenflugasche

Unter dem Begriff „Aktivierung von Flugasche“ versteht man meist eine eigenständige Festigkeitsentwicklung von Flugasche ohne Portlandzementklinker. Hierbei bringt man die Flugasche durch Zugabe von Alkalien, Sulfaten und Wasser zu einer Hydratphasenbildung. Aufgrund der Netzbildung und des hohen Vorkommens der anorganischen Ausgangsstoffe in der Erdkruste hat sich die von DAVIDOVITS et al. [75] verwendete Bezeichnung Geopolymer für diese Bindemittel durchgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit werden keine portlandzementfreien Bindemittelsysteme behandelt. Einen Überblick über verschiedene Geopolymere und Möglichkeiten der Aktivierung gibt es u.a. von SHI et al. [76]. Auch in Systemen mit Portlandzement wird von einer Aktivierung gesprochen, wenn die Flugasche mit dem Ziel einer beschleunigten puzzolanischen Reaktion durch zusätzliche Maßnahmen aktiviert wird. Die möglichen Maßnahmen, Flugasche zu aktivieren, sind bei Geopolymeren wie auch bei Systemen mit Portlandzement wirksam. Neben der Erhöhung der Feinheit durch Sichten oder Mahlen kann eine Aktivierung durch anorganische und/oder organische Zusätze erreicht werden.

2.5.1 Vergrößerung der Oberfläche

Durch die Wirkung von Flugasche als Kristallisationskeim kann im frühen Stadium der Hydratation von Portlandzement, mit zunehmendem Anteil an Flugasche, der Anteil an chemisch gebundenem Wasser in die Hydratationsprodukte ansteigen. Dieser Einfluss nimmt nach SYBERTZ [6] mit abnehmendem d_{50} -Wert der Korngrößenverteilung der Flugasche zu, da durch feinere Flugaschepartikel die Wirkung als Kristallisationskeim zunimmt. Somit entstehen in gleicher Zeit mehr Hydratationsprodukte. DAY et al. [77] stellten einen linearen Zusammenhang zwischen der Mahlfeinheit eines natürlichen Puzzolans und der Festigkeit von damit hergestellten Puzzolan/Calciumhydroxid-Pasten nach 3 bis 90 d fest. Auch BOUZOUBAË et al. [32] fanden Zusammenhänge zwischen Mahlfeinheit und Festigkeiten bei Untersuchungen an Mischzementen mit 55 M.-% Zementersatz durch Flugasche. Durch das Mahlen von grobkörniger Flugasche konnte deren Leistungsfähigkeit signifikant erhöht werden. Dies wurde in den 70er Jahren auch schon von RAASK et al. [78] beschrieben. AGARWAL [79] stellte fest, dass durch Mahlung der von ihm verwendeten siliciumreichen Flugasche ein Aktivitätsindex, vergleichbar mit dem von Silicastaub, erreicht werden konnte. Dabei ist hervorzuheben, dass die verwendete Flugasche nur geringe Mengen an Eisenoxid und Sulfat enthielt sowie einen geringen Glühverlust aufwies. So wurden bei 10 M.-% Zementersatz durch siliciumreiche Flugasche bereits nach 7 Tagen relative Druckfestigkeiten von 100 % deutlich übertroffen. STEFANOVIĆ et al. [36, 37] führten ebenfalls Mahlungen von Flugasche/Zement-Gemischen durch und stellten eine Steigerung der Aktivität der Klinkerphasen und der puzzolanischen Reaktion der Flugaschen fest.

Wegen der verbesserten Leistungsfähigkeit nach der Mahlung empfehlen die Autoren einen maximalen Zementaustausch von 50 M.-% durch gemahlene Flugasche für praxistaugliche Betonrezepturen.

SHI et al. [80] geben zu bedenken, dass sich eine Mahlung von FA negativ auf die Rheologie des Bindemittelleims auswirkt, da die kugelförmigen Partikel zerstört werden. Nach MAGEL [11] werden jedoch bei der Mahlung von SFA vor allem gröbere Partikel zerkleinert. Auch Versuchsreihen von LU [81] zeigten erhöhte Mahlbarkeiten gröberer Flugaschepartikel im Vergleich zu feineren. Da vor allem die feineren Fraktionen vornehmlich aus kugelförmigen Partikeln bestehen [6, 7, 18], wird durch eine Mahlung die positive Wirkung auf die Rheologie von Bindemittelleimen nicht grundsätzlich negativ beeinflusst. Das zeigten auch die Ergebnisse von [32].

Neben der reinen Zerkleinerung von Partikeln kann es je nach Mahlung zu weiteren Veränderungen kommen. Von SEKULIĆ et al. [82] wird von Mikrostrukturdefekten berichtet, die eine erhöhte Reaktivität von Flugaschen zur Folge haben. Darüber hinaus kommt es durch die, je nach Mahlvorgang und -intensität, eingebrachte Energie zu tribochemischen Reaktionen. Wie von COLOMBO et al. [83] aus dem Bereich Pharmazeutik zusammenfassend dargestellt, können durch Kollision von Partikeln untereinander oder mit Mahlkörpern lokale Temperaturen von bis zu 10^4 K erreicht werden. Hierdurch entstehende metastabile Strukturen werden durch die Freisetzung der eingebrachten Energie in Form von Triboplasma in eine stabile Struktur überführt. Dies führt schließlich zu verschiedenen Prozessen wie unter anderem der Wiedervereinigung von Plasmaprodukten. Die Konsequenz sind lokale Phasenumbildungen. NAKAYAMA et al. [84] diskutierten die tribochemischen Effekte, die direkt auf der betroffenen Oberfläche und in der unmittelbaren Umgebung bei Reibung bzw. durch Scherkräfte stattfinden. Die Autoren empfehlen eine Trennung zwischen drei stattfindenden Prozessen in Abhängigkeit vom betrachteten Ort. Innerhalb des Partikels (ICA: in-contact area) kommt es zu Veränderungen der Kristallstruktur, während es im Bereich zwischen zwei aufeinander reibenden Partikeln (NCA: near-contact area) durch die Entstehung von Triboplasma zu einem Zerfall der Gleitschicht kommt, und schließlich zu Reaktionen, die weit außerhalb der Kontakzone (OCA: outside-contact area) stattfinden. Die aufgeführte Literatur macht deutlich, dass eine Mahlung viele Eigenschaften des Mahlgutes beeinflusst bzw. verändert. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Mahlung zur Aktivierung von flugaschehaltigen Bindemitteln nicht behandelt. Der Exkurs gibt jedoch einen Hinweis auf das mögliche Potential einer solchen Maßnahme.

2.5.2 Temperatursteigerung

Wie eine Vielzahl von Untersuchungen zeigt, ist eine erhöhte Hydratationstemperatur flugaschehaltiger Bindemittel von Vorteil. So wird von LU et al. [85] bei

Lagerungstemperaturen von bis zu 100 °C nach 8 h eine gesteigerte Kalkbindung von Flugaschen beschrieben. Bei Untersuchungen von MALTAIS et al. [86] und SHI et al. [80] wurden Mörtel mit Portlandzement mit und ohne 30 M.-% SFA bei 20 oder bei 40°C nachbehandelt. Flugaschehaltige Mörtel entwickelten nach mehr als 7 bis 28 Tagen bei der höheren Nachbehandlungstemperatur ähnliche Druckfestigkeiten wie Mörtel ohne SFA (Abb. 2-14).

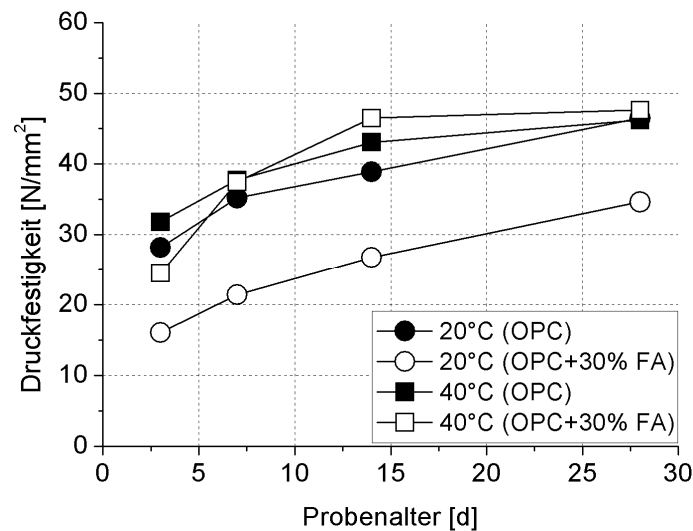


Abb. 2-14: Druckfestigkeiten von Mörteln mit und ohne FA in Abhängigkeit von der Nachbehandlungstemperatur von 20 oder 40°C (vgl. [80])

Bereits 1889 entwickelte Arrhenius eine Formel, um den Einfluss der Temperatur auf Reaktionsgeschwindigkeiten darzustellen. Abgeleitet von dieser Formel und dem daraus resultierenden Zusammenhang

$$\frac{d[\ln K_T]}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

mit:

K_T = Konstante der Reaktionsrate bei Temperatur T

E_a = Aktivierungsenergie

R = allgemeine Gaskonstante

T = Reaktionstemperatur

erläutern die Autoren [80] die Proportionalität von Reaktionsrate und Reaktionstemperatur zur vorliegenden Aktivierungsenergie. Unter der Annahme, dass die Aktivierungsenergie von Flugasche/Zement-Gemischen höher ist als die von Portlandzement, folgt daher eine höhere Leistungssteigerung flugaschehaltiger Zemente mit steigender Reaktionstemperatur [80]. Dies bestätigten auch Ergebnisse von PAYÁ et al. [87], die den Effekt einer

Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Mörteln mit einem Zementaustausch durch SFA von 15 bis 60 M.-% untersuchten.

Auf Basis der aufgeführten Literatur zur Temperaturabhängigkeit von flugaschehaltigen Zementen erscheint eine Wärmebehandlung von Betonen, wie z.B. in Fertigteilwerken üblich, als gute Möglichkeit einer weiteren Leistungssteigerung bereits optimierter Bindemittelsysteme.

2.5.3 Wirkung von Alkalien und weiteren anorganischen Additiven

Die Zugabe von Alkalien zu Beton führt nach SMAOUI et al. [88] zu geringeren Festigkeiten und höheren Porositäten nach drei wie auch nach 180 Tagen. Andere Autoren fanden hingegen höhere Frühfestigkeiten von Betonen mit höherem Gehalt an leicht löslichen Alkalien. Festigkeiten nach 28 Tagen und darüber hinaus waren wiederum meist geringer, wie von LAWRENCE [89] zusammenfassend beschrieben wurde. Im Klinker gebundene Alkalien haben demnach meist keine geringere Spätfestigkeit zur Folge.

Untersuchungen an Puzzolan/Calciumhydroxid-Gemischen zeigten bei Zugabe von Alkalihydroxiden oder Alkalisulfaten eine Zunahme der Frühfestigkeiten. Durch die einsetzende puzzolanische Reaktion wird bei einer Alkalizugabe auch die Spätfestigkeit erhöht [90, 91].

Wie von SHI et al. [76] beschrieben ist eine Aktivierung von flugaschehaltigen Zementen durch eine Alkalisulfatzugabe besonders wirkungsvoll. So kann eine Festigkeitssteigerung von Mörteln mit 30 M.-% Zementaustausch durch Flugasche nach 3 bis 28 Tagen um bis zu 30 % und bei einem Zementaustausch von 70 M.-% durch Flugasche bis zu 80 % erreicht werden. Nach SHI et al. [76] hat K_2SO_4 eine höhere Leistungssteigerung zur Folge als Na_2SO_4 . Bei Verwendung von Na_2SO_4 und $CaCl$ als Aktivatoren für Flugasche/Calciumhydroxid-Gemische stellten SHI et al. [92] fest, dass Na_2SO_4 bei kalkreichen Flugaschen eine höhere Leistungssteigerung zur Folge hat als bei siliciumreichen.

Durch Alkalisulfat wird der pH-Wert der Porenlösung erhöht und somit die Lösung der Flugasche beschleunigt. Daraus folgt eine beschleunigte puzzolanische Reaktion [76]. Von QIAN et al. [93] wurden diese Zusammenhänge bestätigt. Die Autoren untersuchten zusätzlich Flugasche/Calciumhydroxid-Gemische unter Zugabe von Natriumsulfat. Auch hier stellten sie eine Steigerung der Festigkeitsentwicklung fest. Die Zugabe von Gips zu Flugasche/Calciumhydroxid-Gemischen führt nach LU et al. [85] ebenfalls zu einer gesteigerten Kalkbindung der Flugasche.

Untersuchungen von MATSCHI et al. [94] und LOTHENBACH et al. [95] zum Einfluss von Calciumcarbonat auf die Hydratation von Portlandzement zeigten, dass die Phasenbildung von Ettringit und Monosulfat durch Calciumcarbonat beeinflusst wird. Nachdem der

Sulfatträger verbraucht ist, bildet sich im Portlandzementssystem durch überschüssiges C_3A und/oder $C_4(A,F)$ sowie aus Ettringit Monosulfat. Bei Anwesenheit von Calciumcarbonat wird die Monosulfatbildung unterbunden, da die Monocarbonatphase stabiler ist. Bereits die grundlegenden Untersuchungen von KUZEL et al. [96] mit Tricalciumaluminat zusammen mit Calciumcarbonat zeigten diese Zusammenhänge. Somit wird das wasserreiche Ettringit stabilisiert und eine intensivere Hydratationsreaktion findet statt. Da die Entwässerung des Ettringits ausbleibt, wird das Schwinden reduziert, die Porosität nimmt ab und die Festigkeit steigt. DE WEERDT et al. [97] konnten darüber hinaus nachweisen, dass diese Wirkung des Calciumcarbonates bei flugaschehaltigen Zementen verstärkt wird. Begründet wird dies dadurch, dass Flugasche zusätzliches Aluminium in das System einbringt, welches im Laufe der Hydratationsdauer zusammen mit den weiteren Hauptbestandteilen in Lösung geht. So kann unter Berücksichtigung der Verdünnung durch die Flugasche mehr Ettringit gebildet werden. HOSHINO et al. [98] fanden ähnliche Zusammenhänge für hüttensandhaltige Zemente bei Zugabe von Kalksteinmehl. Alle Autoren nennen als optimale Kalksteinmehlzugabe maximal 5 M.-% [94-98].

2.5.4 Wirkung organischer Additive

In der Zementindustrie kommen organische Additive z.B. als Mahlhilfsmittel zum Einsatz. Diese oberflächenaktiven Stoffe ermöglichen eine deutliche Reduzierung der Mahlenergie. Häufig werden Derivate von Ethanolaminen, u.a. Triethanolamin (TEA) als Mahlhilfsmittel eingesetzt. Da diese Stoffe im Zement verbleiben, stellte sich jedoch auch die Frage, wie die Hydratation von Portlandzement durch die organischen Substanzen verändert wird. Dieser Frage nahmen sich u.a. RAMACHANDRAN et al. [99, 100], GARTNER et al. [101], HEREN et al. [102] und SANDBERG et al. [103] an.

Dass TEA Komplexe mit Aluminium bildet, wurde u.a. von BAN et al. [104] im alkalischen Milieu und von KARWEER et al. [105] in einem begrenzten sauren pH-Wert-Bereich mit ^{27}Al -NMR festgestellt. Von PALMER et al. [106] und SPENCER et al. [107] wurden Versuche zur selektiven Lösung von Aluminium mit TEA aus Verkrustungen von Alumosilicaten und aluminiumhaltigen, radioaktiven Schlacken durchgeführt. PALMER et al. [106] untersuchten die Veränderung der Löslichkeit von Gibbsit, Bayerit und Boehmit mit unterschiedlichen Substanzen in NaOH-Lösungen (0,1 bis 5 mol/l). Während Natriumgluconat die Lösung der Minerale inhibierte, wurde bei Verwendung von TEA und Bis(2-hydroxyethyl)amino-tris(hydroxymethyl)methan (BisTris) eine erhöhte Löslichkeit von Aluminium und, bei Verwendung von TEA, auch von Silicium festgestellt. SPENCER et al. [107] untersuchten die Löslichkeit von Gibbsit und Boehmit, jedoch aus radioaktiven Schlacken. Zusätzlich zu Lösungen mit NaOH (0 bis 3 mol/l) wurden Lösungen mit $NaNO_3$ verwendet. Neben einer erhöhten Löslichkeit von Aluminium bei Verwendung von max. 3 mol/l TEA wurde auch eine

erhöhte Löslichkeit von Kupfer, Nickel und Eisen festgestellt. Auch WESOŁOWSKI et al. [108] konnten Aluminiumkomplexe durch Verwendung von BisTris nachweisen.

Untersuchungen von GARTNER et al. [101] mit tertiären Alkanolaminen zeigten eine Zunahme der Frühfestigkeit von Portlandzement bei der Verwendung von Triisopropanolamin (TIPA), während TEA zu keiner Festigkeitssteigerung führte. Auch SANDBERG et al. [103] stellten eine Festigkeitssteigerung durch TIPA fest. Diese Zusammenhänge wurden durch die erhöhte Löslichkeit von Eisen aus der Aluminatferritphase und dessen Einbau in Monosulfat und Trisulfat erklärt. Der Effekt auf Monosulfat und Trisulfat wurde mit der Wärmeflusskalorimetrie beobachtet. Da Zementkörner polymineralisch sind, erhöht sich durch die Auflösung der Aluminatferritphase die Löslichkeit der restlichen Klinkerphasen [103]. Diese Zusammenhänge wurden auch von CHEUNG et al. [109] zusammenfassend beschrieben. Besonders ferritreiche Zemente sprechen auf eine Zugabe von TIPA und Diethanol-Isopropanolamin (DEIPA) an, da durch die Komplexierung von Eisen im alkalischen Milieu die sonst verzögernde Wirkung der schwer löslichen ferritischen Phasen vermindert wird [101]. Der Zusatz von TIPA und DEIPA zu C_4AF -reichen Zementen wurde durch ein Patent [110] geschützt.

RAMACHANDRAN [99, 100, 111] untersuchte die Wirkung von TEA auf C_3A mit und ohne Gips sowie auf Alit, Belit und Portlandzement. Neben einer beschleunigten Hydratation von C_3A war bei Anwesenheit von Gips eine beschleunigte Ettringitbildung zu beobachten. Die Hydratation von Calciumsilicatphasen wird durch TEA verzögert. So wurde von dem Autor während der Hydratation weniger Calciumhydroxid bei steigender TEA Dosierung gefunden. Außerdem zeigten sich ein höheres C/S-Verhältnis der C-S-H-Phasen sowie die Bildung von nicht kristallinem Calciumhydroxid. Bei steigender TEA Dosierung (0,1 bis 1%) kam es zu plötzlichem Erstarren durch die beschleunigte Aluminatreaktion und die Festigkeit des untersuchten Portlandzementes nahm ab.

MAGISTRI et al. [112] haben ein auf Alkanolaminen basierendes Mahlhilfsmittel verwendet, um den Einfluss auf die Hydratation von Portlandzement zu untersuchen. Aus ihren Ergebnissen ging hervor, dass durch die schnellere Reaktion der Aluminat- sowie der Aluminatferritphase auch die Hydratation der Calciumsilicatphasen des untersuchten Portlandzementes durch das Mahlhilfsmittel beschleunigt wird. LEE et al. [113] stellten erhöhte Frühfestigkeiten flugaschehaltiger Mörtel durch Zugabe von 0,02 bis 0,05 M.-% TEA fest. Eine verstärkte Ettringitbildung durch TEA im untersuchten System schlossen die Autoren aus.

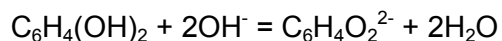
Die beschleunigende Wirkung auf die Hydratation von Portlandzement durch Calciumchlorid ist bekannt. Bei Untersuchungen von RIDING et al. [114] wurde neben Calciumchlorid auch das Alkanolamin DEIPA verwendet. Bei der Anwendung auf Mischzemente mit Hüttensand und Flugasche wurde von den Autoren eine intensivere Hydratation der Mischzemente durch

die Additive beobachtet. DEIPA hatte demnach eine beschleunigende Wirkung auf die Aluminatphasen und erhöhte das Calcium/Silicium- Verhältnis der C-S-H-Phasen. Außerdem wurde durch DEIPA mehr feinkristalliner Portlandit gebildet. Auf die Reaktion von Hüttensand und Flugasche wirkte DEIPA beschleunigend. Die Autoren begründen dies mit einer erhöhten Mobilität von gelösten Ionen und vermuten eine intensivere Lösung des Hüttensand- bzw. Flugascheglasses durch DEIPA.

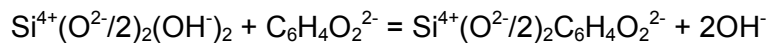
JANSEN et al. [115] untersuchten die Wirkung von Polyvinylalkohol (PVOH) auf die Phasenentwicklung während der Hydratation von Portlandzement. Es wurde festgestellt, dass die Auflösung der Aluminatphase durch PVOH gehemmt wird und dadurch in der frühen Phase der Hydratation weniger Ettringit entsteht. Dieser Effekt wurde durch die Komplexierung des mehrwertigen Kations Al^{3+} erklärt, die auf der Oberfläche der Aluminatphase stattfindet und eine weitere Auflösung behindert. Da nach rund 16 Stunden Hydrationsdauer wiederum eine beschleunigte Auflösung des Aluminates stattfand, entsprach nach etwa 22 h Hydrationsdauer die Menge an verbrauchtem Aluminat sowie die Menge an gebildetem Ettringit in der Probe mit PVOH der Referenzprobe ohne Additiv.

SCHOLZE [61] gibt eine ganze Reihe von organischen Stoffen an, die eine beschleunigte Lösung von Glas im alkalischen System hervorrufen. Jedoch haben einige dieser Stoffe, wie beispielsweise Citrat, einen verzögernden Effekt auf die Hydratation von Portlandzement. Im hydratisierenden Portlandzement wird Citrat nach wenigen Stunden verbraucht, wie unter anderem SMILIE et al. [116] und MÖSCHNER et al. [117] feststellten. Nach MÖSCHNER et al. kommt es zu einer Adsorption von Kaliumcitrat auf den Klinkeroberflächen. Hierdurch findet eine Verzögerung der Hydratation von Alit [116, 117] und C_3A [116-118] statt. Eine Vorbehandlung von C_3A mit Zitronensäure führte bei Untersuchungen von TINNEA et al. [118] wiederum zu einer beschleunigten Hydrolyse und einem erhöhten Wärmefluss im System C_3A -Gips-Calciumhydroxid mit Wasser.

Wie von ERNSBERGER [119] und ROSENHEIM et al. [120] beschrieben ist Brenzcatechin in der Lage, Silicium aus dem Glasnetzwerk herauszulösen. Im basischen Milieu dissoziiert Brenzcatechin nach folgender Formel:



Daraus folgt, dass Brenzcatechin mit steigender OH^- -Konzentration überproportional ionisiert wird. Dieser Effekt wirkt bis pH 10. Bei diesem pH-Wert ist die Siliciumkomplexierung durch Brenzcatechin maximal und nimmt bei weiter steigender OH^- -Konzentration wieder ab, bis schließlich die Löslichkeit des Siliciums wieder durch die Alkalien gesteuert wird. Da Brenzcatechin in ionisierter Form ein paar einfach geladene Sauerstoffatome besitzt, die einen günstigen Abstand haben, können diese in die äußerste Lage des Siliciumnetzwerkes eindringen und das Netzwerk lösen. Die Lösung des Siliciums geschieht nach folgender Formel [119]:



Es ist davon auszugehen, dass diese Zusammenhänge auch für weitere organische Substanzen gelten, die eine ähnliche Struktur aufweisen wie Brenzcatechin.

2.6 Zusammenfassung der Literaturrecherche

Bereits seit vielen Jahrzehnten ist die Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff und auch als Zementhauptbestandteil gängige Praxis. Die Flugasche kann zu verbesserten Frisch- und Festbetoneigenschaften führen. Jedoch wird auch deutlich, dass trotz intensiver Forschung die genaue Reaktion der Flugasche im frischen und erhärtenden Beton keinesfalls vollständig geklärt ist. Ein Grund hierfür sind die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Flugaschen in Abhängigkeit von Herkunft und Herstellungsprozess sowie die Inhomogenität innerhalb einer Flugasche. Dennoch können mit flugaschehaltigen Bindemitteln und Betonen hochwertige Bauteile hergestellt werden. Bei hohen Anteilen von Flugasche handelt es sich dabei meist um Massenbetonbauteile mit niedriger Hydratationswärmeentwicklung. Darüber hinaus ermöglichen z.B. Mahlung, Sichten, Wärmebehandlung oder chemische Aktivierung von Flugaschen oder flugaschehaltiger Bindemittelsysteme eine effizientere Nutzung des puzzolanischen Potentials im Glas der Flugasche. Vor allem ein frühes Einsetzen der puzzolanischen Reaktion ist von Nutzen, um flugaschereiche Betone auch im Hochbau wirtschaftlich interessant zu machen, wo kurze Ausschulfristen und damit hohe Frühfestigkeiten gefragt sind.

Die chemische Aktivierung von Flugasche durch organische Additive ist die noch am wenigsten berücksichtigte Maßnahme, um die puzzolanische Reaktion zu beschleunigen. Mit Blick auf die Forschung im Rahmen der Glaschemie zeigt sich jedoch, dass es eine ganze Reihe von organischen Substanzen gibt, die eine intensivere Lösung des Glases der Flugasche im alkalischen Milieu ermöglichen. Problematisch ist die meist negative Wirkung einiger Additive auf die Zementhydratation, wie z.B. bei Citraten. Alkanolamine werden in der Zementindustrie als Mahlhilfsmittel verwendet. Aufgrund von positiven Erfahrungen in Bezug auf die Interaktion mit Portlandzement und mit flugaschehaltigen Bindemitteln erscheinen diese als vielversprechendste organische Substanzen zur chemischen Aktivierung von Flugasche. Merkmal der Alkanolamine ist, dass diese aufgrund ihrer Struktur hauptsächlich die Hydratationsreaktion der Aluminat- und Ferritphasen beschleunigen. Dies steht im Zusammenhang mit der Bildung von Komplexen mit dreiwertigen Kationen. Welche Mechanismen die Hydratation flugaschehaltiger Bindemittel beeinflussen ist unklar.

Das Wissen aus der Glaschemie bietet die Möglichkeit, die Reaktivität eines Glases anhand von dessen Zusammensetzung abzuschätzen. Vor allem der Aluminiumsättigungsindex

(ASI) und die optische Basizität können zur Abschätzung der Reaktivität von Flugaschegläsern hilfreich sein.

3 Zielsetzung

Wie die Auswertung der Literatur zeigte, ist die chemische Aktivierung von Flugaschen in zementären Systemen durch organische Additive ein bisher noch wenig erforschter Bereich der Bindemitteltechnik. Ziel dieser Arbeit ist es, die Mechanismen der Glaslösung und der frühen Reaktion von Flugaschen in zementären Systemen zu beleuchten. Darauf aufbauend, werden organische Additive eingesetzt mit dem Ziel, die Reaktion von Flugaschen zu beschleunigen. Besondere Schwerpunkte sind hierbei die Lösung des Flugascheglasses im alkalischen Milieu und der Übertrag auf Bindemittelgemische aus Flugaschen und Portlandzement. Anhand der gewonnenen Ergebnisse soll schließlich die Wirkungsweise der organischen Additive auf die Lösung des Flugascheglasses und die Zementhydratation sowie auf die puzzolanische Reaktion der Flugaschen geklärt werden. Auch die praktische Bedeutung der leistungsgesteigerten puzzolanischen Reaktion durch organische Additive wird diskutiert.

Um die angestrebten Ziele zu erreichen, wurde das in Abb. 3-1 dargestellte Untersuchungsprogramm gewählt.

An Flugaschen und Flugaschegläsern wurden Lösungsversuche in KOH-Lösungen ohne und mit organischen Additiven und Kaliumsulfat durchgeführt. Einige dieser Lösungen wurden mit der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie untersucht mit dem Ziel, Aluminiumkomplexe nachzuweisen. Um die Korrosion auf den Oberflächen der Flugaschen und Gläser nach den Lösungsversuchen zu beurteilen, wurde die Elektronenmikroskopie verwendet.

Die Hydratation von Bindemittelgemischen aus Flugasche bzw. Flugascheglas und Portlandzement ohne und mit organischen Additiven und Kaliumsulfat wurde durch die Kalkbindung, die Wärmeflusskalorimetrie und die Röntgenbeugung untersucht.

An Leimen mit Flugasche und Portlandzement ohne und mit organischen Additiven wurden Erstarrungszeiten bestimmt und Porenlösungsanalysen durchgeführt. Die Festigkeitsentwicklung wurde schließlich an Mörteln ohne und mit organischen Additiven und Kaliumsulfat gemessen.

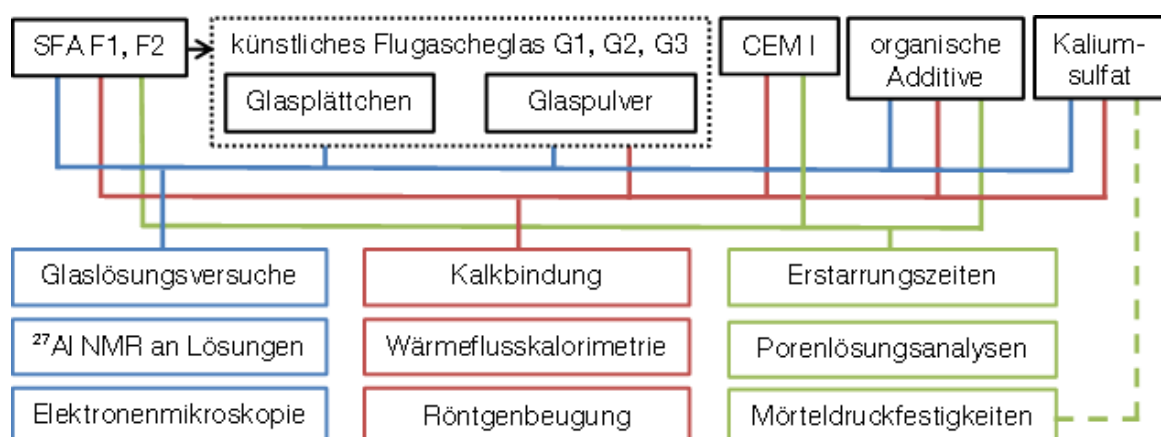


Abb. 3-1: Schematische Darstellung des Untersuchungsprogramms

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Lösungsversuche an Flugaschen und Flugaschegläsern

Steinkohlenflugaschen (SFA) und gemahlene synthetische Flugaschegläser wurden bei einer konstanten Temperatur von 20°C mit einer KOH Lösung (0,1 mol/l KOH, pH 13,0 oder 0,5 mol/l KOH, pH 13,7) in einem Überkopfschüttler gemischt. Nach 5, 10, 30 min, 1, 4, 10 und 24 h wurden mit 0,45 µm Einwegpapierfiltern Filtratproben entnommen und mit ICP-OES (Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) die Ionengehalte bestimmt.

Das Feststoff/Lösungsverhältnis betrug (F/L) 1/10. Neben der reinen KOH-Lösung wurden Lösungen mit einer Additiv-Konzentration von 1 g/l verwendet. Dies entspricht 1 M.-% bezogen auf den Feststoff. Im Vergleich hierzu werden bei der Zementmahlung beispielsweise 0,05 M.-% Mahlhilfsmittel (u.a. Alkanolamine) verwendet. Bei weiteren Versuchen wurden den synthetischen Gläsern zusätzlich 2,8 mmol/l Calciumhydroxid zugegeben. Dies entspricht der maximalen Menge, die in 0,1 mol/l KOH löslich ist. Um den Sulfatgehalt der SFA zu berücksichtigen, wurden die Untersuchungen an synthetischen Flugaschegläsern mit einer Kaliumsulfatzugabe von 1,42 M.-% bei G1 und 0,62 M.-% bei G2 durchgeführt.

Bei der Herstellung der KOH-Lösung in einem Glaskolben gehen geringe Mengen an Silicium aus dem Glas in Lösung. Um einen Fehler durch zusätzliches Silicium zu vermeiden, wurden die KOH-Lösungen in Kunststoffflaschen hergestellt. Hierbei wurden KOH-Plätzchen eingewogen und anschließend mit 1 kg Wasser bei 20°C aufgefüllt. Daher ist die Angabe mol/l nicht ganz korrekt. Der entstandene Fehler ist jedoch aufgrund der geringen Konzentrationen zu vernachlässigen.

4.2 Mikroskopie

Um eine Aussage über die Beschaffenheit von Oberflächen treffen zu können, wurden Untersuchungen mit Rasterelektronenmikroskopen durchgeführt.

Für polierte Glasoberflächen und Anschliffe wurde ein Feldemissions-Niedrigvakuum-Rasterelektronenmikroskop NovaSEM 230 der Firma Fei verwendet. Die Untersuchungen bei Ultrahochauflösung fanden im Niedrigvakuum mit 0,1 bis 0,6 mbar unter Wasserdampf-atmosphäre statt. Hierfür wurde ein HELIX-Detektor (HLX) verwendet. Eine Bedampfung der Oberflächen war nicht erforderlich.

Weitere Untersuchungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM5900LV der Firma Rontec durchgeführt. Die zu betrachtenden Proben wurden vorher mit einer rund 5 nm dicken Goldschicht bedampft.

4.3 Bestimmung leicht löslicher Bestandteile von Flugaschen

Wie in der Literaturlauswertung beschrieben, kondensieren bei der Entstehung von SFA auf den Oberflächen der Partikel verschiedene Phasen wie z.B. Alkalisulfate. Diese sind meist leicht löslich. Um die Oberflächenbeläge zu quantifizieren, wurden SFA in einen Büchnertrichter mit Filterpapierscheibe gefüllt und mit einem Verhältnis von 1:5 mit entionisiertem Wasser gespült. Über eine Saugflasche mit Wasserstrahlpumpe wurde schließlich die Waschlösung innerhalb von 30 s abgesaugt. Die Analyse der aufgefangenen Lösung erfolgte mit ICP-OES. Für weitere Untersuchungen an den gewaschenen SFA wurden diese bei 105°C getrocknet.

4.4 Wärmeflusskalorimetrie

In einem TAM Air Wärmeflusskalorimeter der Firma TA Instruments wurde der Wärmefluss von Zementleimen und flugaschehaltigen Zementleimen mit unterschiedlichem Zementaustausch durch SFA bei 20°C beobachtet. Der Wasser-Bindemittelwert (w/b) betrug 0,6. Im Rahmen dieser Arbeit ist das Bindemittel als Zement- und Zusatzstoffgemisch (SFA oder Quarzmehl) definiert. Quarzmehl wurde als Referenz verwendet. Neben entionisiertem Wasser wurden Lösungen mit einer Additivzugabe von 0,02 M.-%, bezogen auf das Bindemittel, untersucht. Für die Referenzkanäle des Wärmeflusskalorimeters wurde Glycerin in statischen Ampullen verwendet. Hierbei wurde die Einwaage so gewählt, dass sie der Wärmespeicherkapazität der Probe entsprach. Die Verwendung von Admix-Ampullen für die Messkanäle mit den Bindemittelproben ermöglichte die Temperierung des Zugabewassers und das Mischen im Gerät, um die Anfangsreaktion zu erfassen.

Die Wärmeentwicklung der Leime wurde auf das Bindemittel aus Zement und SFA bzw. Quarzmehl bezogen, da auch die SFA einen physikalischen und einen chemischen Beitrag leisten kann.

Die Integration des Wärmeflusses in mW/g führt zu der Gesamtwärme in J/g, die das System durch die Hydratationsreaktion freigesetzt hat.

Je Probe wurden mindestens zwei Messungen durchgeführt. Bei einer Differenz identischer Proben von mehr als 0,1 mW/g im Wärmefluss wurden die Messungen wiederholt.

4.5 Thermogravimetrie

Mit der STA¹ 449 F3 Jupiter von Netzsch wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) von Pasten aus 75 M.-% SFA bzw. synthetischen Flugaschegläsern mit 25 M.-% Calciumhydroxid durchgeführt und so die Kalkbindung und die Puzzolanität bestimmt. Um näherungsweise den pH-Wert in einem zementären System zu erreichen, wurde dem SFA-

¹ STA: Simultane Thermoanalyse

bzw. Glas/Calciumhydroxid-Gemisch eine KOH-Lösung (0,1 mol/l KOH, pH 13,0) zugegeben. Das Verhältnis von Feststoff zu Lösung betrug 0,6. Die Additivkonzentration betrug 1 g/l (entspricht 0,08 M.-% bezogen auf SFA bzw. Glas).

Außerdem wurde der Hydratationsgrad von Pasten aus Portlandzement und SFA- bzw. Quarzmehl/Portlandzement-Gemischen mit einem w/b-Wert von 0,6 untersucht. Bei den Bindemittelgemischen wurde 50 M.-% Portlandzement durch SFA oder Quarzmehl ausgetauscht. Die Pasten wurden, bezogen auf das Bindemittel, ohne und mit einer Additivzugabe von 0,02 M.-% hergestellt.

Bei der Probenvorbereitung für die Thermoanalyse wurde entionisiertes Wasser verwendet und vorher ausgekocht. Die darauf folgenden Arbeiten wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. So wurde eine Carbonatisierung der Proben auf ein Minimum reduziert. Zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Wasserzugabe wurde die Reaktion der Pasten mit Isopropanol gestoppt und die Proben bei 20°C mit Silicagel im Exsikkator getrocknet. Für jeden Zeitpunkt wurde eine Probe hergestellt. Die Messung in der STA erfolgte unter Stickstoffatmosphäre mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 1100°C.

Der Masseverlust der Dehydrierung des Calciumhydroxids zwischen 380 und 450°C und der Decalcinierung des Calciumcarbonates zwischen 600 und 800°C wurde mit dem Tangentenverfahren nach Marsh [59] bestimmt (siehe 2.3).

Bei den Untersuchungen zur Kalkbindung bzw. Puzzolanität an SFA- bzw. Glas/Calciumhydroxid-Pasten wurde der tatsächliche Gehalt an Calciumhydroxid und Calciumcarbonat der trocken vorgemischten Pulver mit der TGA bestimmt. Um eine Carbonatisierung des Calciumhydroxids zu berücksichtigen, wurden die Carbonatgehalte der hydratisierten Proben mit denen der unhydratisierten Proben verglichen. Über eine Rückrechnung des Calciumcarbonates wurde dann gegebenenfalls der Calciumhydroxidgehalt korrigiert.

Für die Berechnung des Hydratationsgrades wurde die Wasserbindung bestimmt. Da die Wasserbindung mit dem Alter der Probe zunimmt, ist diese für die Berechnungen zu berücksichtigen. Im Glühverlust sind neben dem Hydratwasser auch Masseverluste aus der Entsäuerung des Calciumcarbonates und der Zersetzung sulfathaltiger Phasen enthalten. Aus der Differenz der Glühverluste von hydratisierten Proben ($GV_{t=x}$) und unhydratisierten Proben ($GV_{t=0}$) errechnet sich der Anteil an gebundenem Wasser ($GV_{\text{Wasserbdg}, t=x}$).

$$GV_{\text{Wasserbdg}, t=x} = GV_{t=x} - GV_{t=0} \quad [\text{M.-%}]$$

Die Bezugsmasse zum Zeitpunkt x ($M_{B, t=x}$) ergibt sich aus:

$$M_{B, t=x} = GV_{\text{Wasserbdg}, t=x} + 100 \% \quad [\text{M.-%}]$$

4.6 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugungsanalysen wurden mit einem XRD² 3003 TT Diffraktometer der Firma GE Sensing & Inspection Technologies GmbH mit einer θ - θ Konfiguration und CuK α Strahlung ($\lambda=1.54$ Å) durchgeführt. Das Gerät ist mit einer automatischen Divergenzblende, einem sekundären Monochromator und einem rotierenden Probenträger ausgestattet.

Die trockenen Proben wurden in einer Kugelmühle zerkleinert und vollständig < 32 μ m gesiebt. Für die Rietveldverfeinerung (quantitative Röntgenbeugung: Q-XRD) wurden diese mit 20 M.-% ZnO als internem Standard versetzt. Als Detektor wurde ein Szintillationsdetektor (SZ 20/SE) verwendet. Es wurde in einem Winkelbereich von 5- 70 °2 Theta mit einer Schrittweite von 0.02° und einer Messzeit von 6 s/Schritt gemessen.

4.7 Lasergranulometrie

Das Lasergranulometer *Mastersizer 2000* der Firma Malvern berechnet die Korngrößenverteilung (KGV) von Feinststoffen. Hierbei werden pulverförmige Stoffe mit Korngrößen bis maximal 2 mm in einem Flüssigkeitskreislauf von einem Laser durchstrahlt. Trifft das Licht auf ein Partikel, wird es gebeugt und diese Beugung wird detektiert. Aus den Informationen der gemessenen Beugungsbilder wird mit dem Fraunhoferschen Beugungsintegral eine Korngrößenverteilung berechnet. Feine Partikel zwischen 0,04 μ m bis 0,4 μ m haben einen größeren Beugungswinkel und werden mit der PIDS-Technologie (Polarization Intensity Differential Scattering) ermittelt. Hier wird die Streuung von polarisiertem Licht genutzt, um die Partikelgröße zu berechnen. Detaillierter wurde die Lasergranulometrie unter anderem von DORNER [121] beschrieben. Über die ermittelten Korngrößenverteilungen können Aussagen über die Feinheit eines Materials und somit über die reaktive Oberfläche getroffen werden.

4.8 ²⁷Al-NMR-Spektroskopie

Flüssig-²⁷Al-NMR³-Untersuchungen an Lösungen wurden an einem Spektrometer der Firma Bruker Avance 400 (Magnetfeldstärke: 9.398 T) bei einer Resonanzfrequenz von 104.26 kHz für ²⁷Al durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen der ²⁷Al -NMR-Signale wurden relativ zu externem Al(H₂O)₆³⁺ gemessen. Ziel dieser Untersuchungen war es, Aluminiumkomplexe in Abhängigkeit von einer Zugabe von organischen Additiven zu identifizieren. Für die Messungen wurden Lösungen mit Aluminat in Natriumhydroxid mit und ohne organische Additive sowie 24 h alte Filtrate aus den Lösungsversuchen mit SFA und synthetischen Flugaschegläsern verwendet.

² XRD: X-ray diffraction

³ NMR: Nuclear Magnetic Resonance

4.9 Normkonsistenz und Erstarrungszeiten

Bindemittelgemische aus Portlandzement und SFA bzw. Quarzmehl wurden trocken in Kunststoffflaschen mit Gummistopfen als Mischhilfen 24 h in einem Überkopfschüttler für mindestens 24 h vorgemischt. Anschließend wurden Normkonsistenz und Erstarrungsbeginn der Bindemittelsysteme nach DIN EN 196-3 [122] bestimmt.

4.10 Wasseranspruch nach Puntke

Neben einer chemischen Wirkung der untersuchten organischen Additive ist auch eine physikalische Wirkung, wie z.B. eine Verflüssigung, auf Zementleime möglich. Einen Hinweis auf eine verflüssigende Wirkung liefert der Wasseranspruch. Ein einfaches Verfahren, um den Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken zu bestimmen, ist die Bestimmung des Wasseranspruchs nach PUNTKE [123]. Hierbei wird einer bestimmten Menge eines Stoffes in kleinen Dosierschritten Wasser zugegeben und verdichtet, bis sich eine matt glänzende Oberfläche einstellt. Dieser Punkt entspricht dem Gehalt an Wasser, der alle Hohlräume zwischen dem Kornhaufwerk füllt. Mit der Dichte des Wassers und des untersuchten Stoffes lässt sich der wassergefüllte Porenanteil des luftfreien Gemisches berechnen. Dieser wird als Wasseranspruch n_w bezeichnet [123].

$$n_w = \frac{V_w}{V_k + V_w} = \frac{m_w}{m_k / \rho_k + m_w} \quad [\text{Volumenteil von 1}]$$

mit:

V_w : Volumen Wasser

V_k : Volumen Kornhaufwerk

ρ_k : Rohdichte Kornhaufwerk

m_w : Masse Wasser

m_k : Masse Kornhaufwerk

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich eine Einwaage von 20 g Zement, SFA oder Quarzmehl bewährt. Neben entionisiertem Wasser wurden auch Lösungen aus TEA und TIPA mit entionisiertem Wasser für die Untersuchungen verwendet. Der Versuch wurde in einem Kunststoffbecher durchgeführt.

4.11 Porenlösungsanalytik

Die Porenlösungen von Bindemittelpasten wurden mit einer hydraulischen Presse und einer Auspressvorrichtung aus Stahl durchgeführt. Der Druck, der auf die Proben einwirkte, betrug maximal 4 N/mm². Die damit gewonnene Porenlösung wurde durch 0,45 µm Einwegpapierfilter gedrückt und an dem Filtrat wurde der pH-Wert durch Titration bestimmt.

Anschließend wurden die Ionenkonzentrationen an Si, Ca, Al, Fe, Na, K, und S mit der ICP-OES gemessen. Der Gehalt an S wurde für die Auswertung in SO_3 umgerechnet.

Die Bindemittelpasten wurden mit einem w/b-Wert von 0,6 hergestellt und in Kunststoffflaschen bis zur Prüfung bei 20°C in einem Überkopfschüttler gemischt. 15 min, 3, 6, 9, 12, 15 und 24 h nach Wasserzugabe wurden die Porenlösungen ausgepresst. Für jeden Zeitpunkt wurde eine Probe hergestellt.

4.12 Mörteldruckfestigkeiten

Die Festigkeitsentwicklung an Mörteln wurde in Anlehnung an die DIN EN 196-1 [124] geprüft. Dabei wurde Zement zu 25, 50 oder 75 M.-% durch SFA oder Quarzmehl ersetzt. Auch Zementmörtel ohne Zusatzstoff wurden hergestellt. Neben entionisiertem Wasser wurden Lösungen mit Additivzugaben von 0,01; 0,02 und 0,2 M.-%, bezogen auf das Bindemittel, verwendet. Nach der Herstellung lagerten die Proben bei 20°C und > 90 % rel. LF, abgedeckt mit einer Glasplatte, 24 h in einem Klimaschrank. Die weitere Lagerung erfolgte unter Wasser bis zum Prüftermin.

Die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen basieren auf drei Prismen je Probe. An jedem dieser Prismen erfolgen zwei Druckfestigkeitsmessungen. Die in der Auswertung angegebenen Druckfestigkeitswerte sind daher Mittelwerte von sechs Einzelergebnissen. Um die Messgenauigkeit zu dokumentieren wurden die Standardabweichungen ebenfalls dargestellt.

5 Ausgangsstoffe

5.1 Flugaschen und synthetische Flugaschegläser

5.1.1 Flugaschen

Für die Untersuchungen wurden zwei Steinkohlenflugaschen (SFA) verwendet. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung sind Tab. 5-1 und Tab. 5-2 zu entnehmen. Maßgeblich für die Auswahl der beiden SFA war der unterschiedliche Alkaligehalt bei annähernd gleichem Silicium- und Aluminiumanteil.

Tab. 5-1: Chemische Zusammensetzung der Steinkohlenflugaschen F1 und F2

	GV	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O _{eq}	P ₂ O ₅	Summe
F1	3,3	49,5	26,2	7,7	3,6	2,4	1,1	0,1	1,1	3,7	1,1	3,6	0,2	100,0
F2	4,7	49,8	28,7	4,9	6,0	1,7	1,5	0,1	0,4	1,1	0,3	1,1	0,9	100,0

Tab. 5-2: Mineralogische Zusammensetzung, spez. Oberfläche und Rohdichte der Steinkohlenflugaschen F1 und F2

	Amorph	Hematit Fe ₂ O ₃	Magnetit Fe ₃ O ₄	Mullit Al ₃ [(O,OH,F)](Si,Al)O ₄]4	Quarz SiO ₂	CaO _{frei} *	spez. Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	Rohdichte [g/cm ³]
F1	75,4	1,9	1,8	16,2	4,4	0,45	3400	2,23
F2	68,7	1,1	1,4	22,4	6,3	0,34	3700	2,40

* der Freikalkgehalt wurde nach DIN EN 451-1 [60] bestimmt

Die Elektronenmikroskopie offenbart die morphologischen Unterschiede zwischen den SFA F1 und F2, wie beispielhaft an den nachfolgenden Darstellungen sichtbar ist (Abb. 5-1). Besonders im Korngrößenbereich > 10 µm wurden bei einer Reihe von Aufnahmen bei der SFA F2 weniger kugelförmige Partikel beobachtet als bei F1.

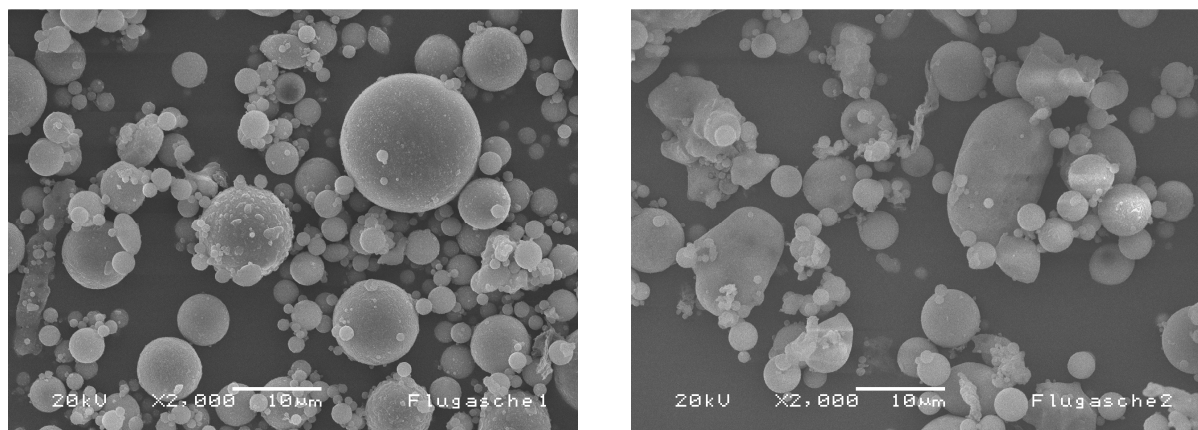


Abb. 5-1: Elektronenmikroskopische Aufnahme: links SFA F1, rechts SFA F2

5.1.2 Gewaschene Flugaschen

Um den Einfluss der Oberflächenbeläge der verwendeten SFA zu untersuchen, wurden diese, wie unter 4.3 erläutert, gewaschen und der leicht lösliche Anteil der SFA wurde bestimmt. Aus der nachfolgenden Abb. 5-2 geht hervor, welche Bestandteile der SFA in Lösung gehen. Für die Ermittlung der Werte wurden die Ionenkonzentrationen aus der Analyse der Waschlösungen auf die Massenanteile der chemischen Zusammensetzung der SFA umgerechnet. Die Zusammensetzung der Waschlösung ist dem Anhang unter 9.4 zu entnehmen.

Unter Berücksichtigung des Freikalkgehaltes der SFA F1 von 0,4 M.-% bestehen die leicht löslichen Bestandteile der F1 hauptsächlich aus Alkalisulfaten und Freikalk. Bei der SFA F2 liegt das Sulfat als Calciumsulfat vor. Auffällig bei den Oberflächenbelägen ist, dass Natrium offensichtlich eher leicht löslich als Natriumsulfat vorkommt, während Kalium zum überwiegenden Teil im Glas gebunden ist. Kalium ist in der chemischen Zusammensetzung der SFA F1 und F2 dreimal mehr vorhanden als Natrium.

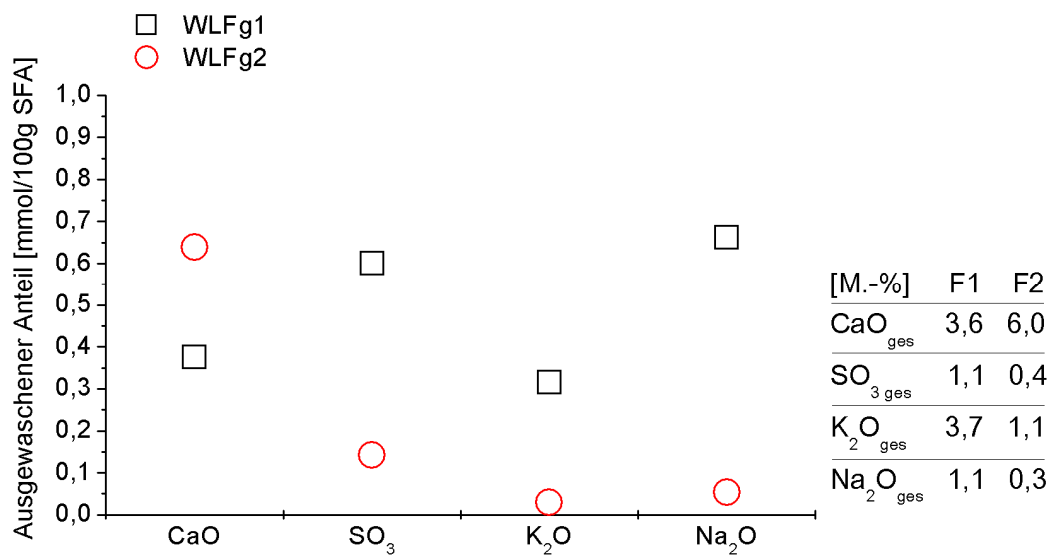


Abb. 5-2: Ausgewaschene Bestandteile der SFA F1 (Fg1) und F2 (Fg2) in der Waschlösung (WL); Gesamtgehalt der SFA an Calcium, Sulfat und Alkalien

Durch das Waschen wurden auch die Korngrößenverteilungen (KGV) der gewaschenen SFA Fg1 und Fg2 im Vergleich zu den unbehandelten SFA F1 und F2, wie in Abb. 5-3 zu sehen, geringfügig verändert. Während sich bei der SFA F1 durch das Waschen die KGV in einen feineren Bereich verschiebt, nimmt bei der F2 der Anteil an größeren Kornfraktionen zu. Untersuchungen nach Blaine (nach DIN EN 196-6 [125]) zeigten geringe Änderungen der spez. Oberfläche. Eine signifikante Agglomeration kann anhand der Kurvenverläufe ausgeschlossen werden. Eine Quantifizierung der Verschiebung der Korngrößenverteilung

durch die beim Auswaschvorgang gelösten Bestandteile war nicht möglich, da die auftretenden chemischen Verbindungen und deren Dichte nicht bekannt sind.

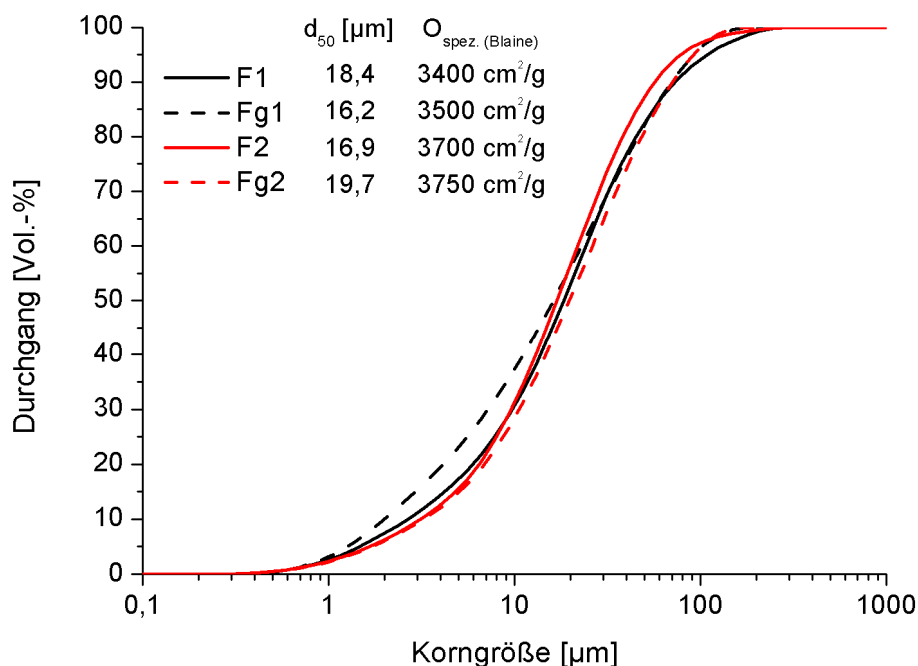


Abb. 5-3: Kumulative Korngrößenverteilung und d_{50} -Werte der SFA F1 und F2 vor und nach dem Waschen (Fg1, Fg2)

5.1.3 Synthetische Flugaschegläser

Aus den chemischen und mineralogischen Analysen der SFA wurde der Glasgehalt der SFA berechnet. Mit der Mößbauer-Spektroskopie wurde der Anteil an Fe (II) und Fe (III) ermittelt. Diese Methode wurde u.a. von BUMRONGJAROEN et al. [126] und NISHIDA et al. [67] als geeignete Methode dargestellt, um zwischen Fe (II) und Fe (III) in SFA zu unterscheiden. Diese Information war für die Herstellung der Gläser wichtig. Die berechnete chemische Zusammensetzung der Glasphasen der SFA F1 und F2 sind in Tab. 5-3 dargestellt.

Tab. 5-3: Berechnete Glaszusammensetzungen (GF) der Flugaschen F1 und F2 [M.-%]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O _{eq}	Summe
GF1	57,1	20,8	5,1	0,5	4,5	3,4	1,5	0,1	5,1	1,5	0,3	5,0	100,0
GF2	58,3	20,2	3,0	0,5	9,3	2,7	2,3	0,1	1,7	0,5	1,4	1,6	100,0

Mit dem Aluminiumsättigungsindex (ASI) kann nach [64] eine Abschätzung der chemischen Stabilität bzw. Reaktivität von Glas erfolgen. Wie bereits in der Literaturlauswertung unter 2.4 diskutiert, muss Aluminium durch ein Gegenion stabilisiert werden, um als Netzwerkbildner

zu wirken. Sind nicht genügend Gegenionen vorhanden, nimmt die Reaktivität des Glases zu. Der ASI wurde mit der nachfolgend dargestellten Formel berechnet:

$$\text{ASI} = \frac{\text{Al}}{\text{Na} + \text{K} + 2 \cdot \text{Ca}}$$

Für die Berechnung wurden die Molanteile der Oxide verwendet. Aus den berechneten Glaszusammensetzungen der Flugaschen ergeben sich so die folgenden Werte:

$$\text{ASI}_{\text{GF1}} = 0,6$$

$$\text{ASI}_{\text{GF2}} = 0,4$$

In beiden Flugaschegläsern stehen dem Aluminium ausreichend Gegenionen zur Verfügung, um als Netzbildner zu wirken. Die Reaktivität der Flugaschegläser wird durch die Gehalte an Natrium, Kalium und Calcium und weniger durch den Aluminiumgehalt beeinflusst. Eine Aussage über den Unterschied in der Reaktivität zwischen den beiden Gläsern kann durch den ASI nicht getroffen werden.

Bei dem Vergleich der Glaszusammensetzung GF1 und GF2 ist vor allem ein höherer Alkali- und Eisengehalt sowie ein geringerer Calciumgehalt bei GF1 festzustellen. Auf der Basis der Glaszusammensetzung der SFA F1 und F2 wurden drei unterschiedliche Gläser am Institut für Gesteinshüttenkunde (GHI) in Aachen hergestellt. Die gemessene chemische Zusammensetzung der synthetischen Gläser ist in Tab. 5-4 aufgeführt. Dabei entspricht die Zusammensetzung des künstlich hergestellten Flugascheglases G1 der Glaszusammensetzung von GF1 und die Zusammensetzung von G2 der von GF2. Um den Einfluss des Aluminiumgehaltes auf die Stabilität bzw. Reaktivität des Glases zu untersuchen, wurde ein drittes Glas G3 auf Basis der Glaszusammensetzung GF2 mit reduziertem Aluminiumgehalt hergestellt.

Tab. 5-4: Gemessene chemische Zusammensetzung und Rohdichte der synthetisierten Gläser G1, G2 und G3 [M.-%]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	Na₂O_{eq}	Summe	Rohdichte [g/cm ³]
G1	57,9	20,4	5,6	4,3	3,2	1,5	0,1	0,3	5,1	1,5	5,0	100,0	2,61
G2	59,7	18,4	3,9	9,3	2,7	2,3	0,1	1,3	1,7	0,6	1,8	100,0	2,61
G3	61,0	14,9	4,4	10,7	2,5	2,5	0,1	1,5	1,7	0,6	1,8	100,0	2,55

Der ASI der Gläser berechnet sich zu:

$$\text{ASI}_{\text{G1}} = 0,6$$

$$\text{ASI}_{\text{G2}} = 0,4$$

$$\text{ASI}_{\text{G3}} = 0,3$$

Demnach kann auch in den synthetischen Flugaschegläsern davon ausgegangen werden, dass Aluminium vollständig als Netzwerkbildner vorliegt. Da der ASI nur Aluminium, Calcium, Kalium und Natrium berücksichtigt, ist dies jedoch eine stark vereinfachte Annahme.

Mit der korrigierten optischen Basizität Λ_{corr} kann ebenfalls die chemische Stabilität des Glases beurteilt werden [62]. Die Berechnung des Λ_{corr} ist im Anhang unter 9.1 aufgeführt. Für die Gläser ergeben sich die folgenden Werte:

$$\Lambda_{\text{corr,G1}} = 0,52$$

$$\Lambda_{\text{corr,G2}} = 0,52$$

$$\Lambda_{\text{corr,G3}} = 0,55$$

Eine höhere optische Basizität bedeutet eine höhere chemische Stabilität. Die berechneten Werte der Gläser sind ähnlich hoch. Gemessen an der optischen Basizität ist das Glas G3 tendenziell am wenigsten reaktiv.

Für die Herstellung der Gläser wurden zunächst die Oxide in PE-Flaschen auf einer Rollenbank homogenisiert. Anschließend erfolgte das Schmelzen in einem Platintiegel im Elektroofen bei 1550°C. Nach 4 h wurde das Glas in Graphitformen gegossen und 30 min bei 700°C getempert. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die so erhaltenen Glasprismen mit einer Präzisionssäge zu Plättchen mit den Abmessungen 3 x 10 x 30 mm³ gesägt. An diesen Glasplättchen wurden Korrosionserscheinungen mit einem Elektronenmikroskop untersucht. Zusätzlich wurde ein Teil in einer Scheibenschwingmühle gemahlen um das Glaspulver für Lösungsversuche zu verwenden. Ziel der Mahlung war es, eine ähnliche KGV und spezifische Oberfläche zu erhalten, wie sie für die SFA bestimmt wurden (siehe Abb. 5-4).

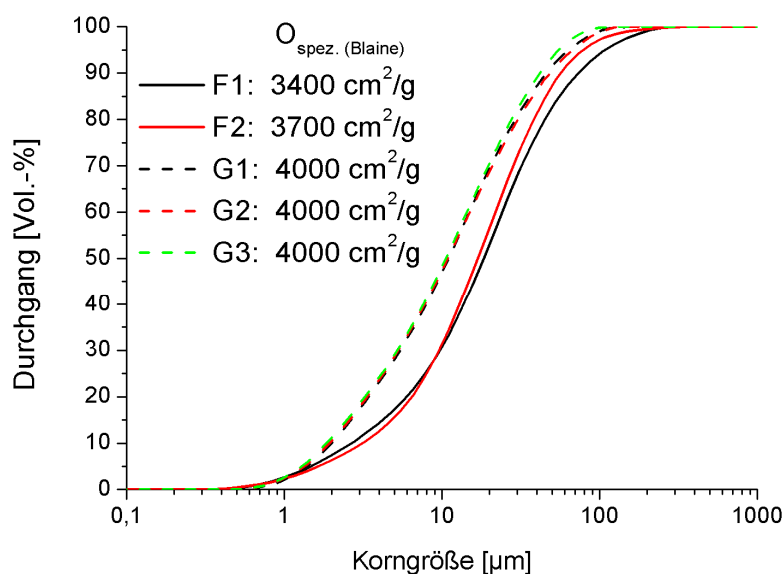


Abb. 5-4: Kumulative Korngrößenverteilung (Lasergranulometrie) und spezifische Oberfläche nach Blaine [125] der SFA F1 und F2 sowie der synthetischen Gläser G1, G2 und G3

Bei den synthetisch hergestellten Flugaschegläsern handelt es sich um homogen zusammengesetzte Gläser ohne kristalline Bestandteile, die im Gegensatz zu den SFA auch keine feuerpolierten Partikeloberflächen besitzen. Dies war bei der Diskussion der Untersuchungsergebnisse zu berücksichtigen.

5.2 Zement

Der für die Untersuchungen ausgewählte Portlandzement der Festigkeitsklasse 42,5 R hatte die in der nachfolgenden Tab. 5-5 gezeigte chemische und mineralogische Zusammensetzung. Als Mahlhilfsmittel wurde bei der Herstellung des Zements ein Gemisch aus Triethanolamin und Propylenglycol (1:1) verwendet. Die Dosierung betrug 0,05 M.-%. Damit sind je 0,025 M.-% Triethanolamin und Propylenglycol im verwendeten Portlandzement enthalten.

Tab. 5-5: Chemische und mineralogische Zusammensetzung des verwendeten CEM I 42,5 R [M.-%]

GV	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Summe	Na ₂ O _{eq.}
2,3	20,9	4,0	2,5	63,9	1,4	0,2	0,03	3,2	1,6	0,3	100,0	1,27
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Anhydrit CaSO ₄	Halbhydrat CaSO ₄ ½H ₂ O	Calcit CaCO ₃	Freikalk CaO	Periklas MgO	Arkanit K ₂ SO ₄	O _{spez.} *** [cm ² /g]	
XRD*	71,3	1,6	4,1	11,2	2,2	1,0	4,2	1,9	1,2	1,4		
Bogue**	55,6	19,6	6,5	7,7								4250

* quantitative Röntgenbeugungsanalyse

** Berechnung nach Bogue [127]

*** Spezifische Oberfläche nach Blaine [125]

5.3 Quarzmehl

Um die Wirkung der SFA zusammen mit Portlandzement als Bindemittelsystem zu beurteilen, wurde ein als inert angenommenes Quarzmehl als Zusatzstoff verwendet. Auswahlkriterium für das Quarzmehl war eine den Flugaschen ähnliche Korngrößenverteilung (vgl. Abb. 5-5). Die spezifische Oberfläche nach Blaine [125] wurde zu 4400 cm²/g bestimmt.

Das verwendete Quarzmehl bestand zu mehr als 98 M.-% aus kristallinem SiO₂. Mit dem Quarzmehl sollte der Verdünnungseffekt von Bindemittelgemischen simuliert werden, ohne die Hydratation des Portlandzements wesentlich zu beeinflussen. Es ist jedoch zu beachten, dass die splittrige Kornform, wie in der nachstehenden Abb. 5-6 zu sehen ist, zu einer von SFA abweichenden Füller- und Keimbildungswirkung führt. Auch die gemahlenen Gläser weisen eine derartige Kornform auf. Daher ist eine ähnliche Füller- und Keimbildungswirkung wie bei Quarzmehl zu vermuten.

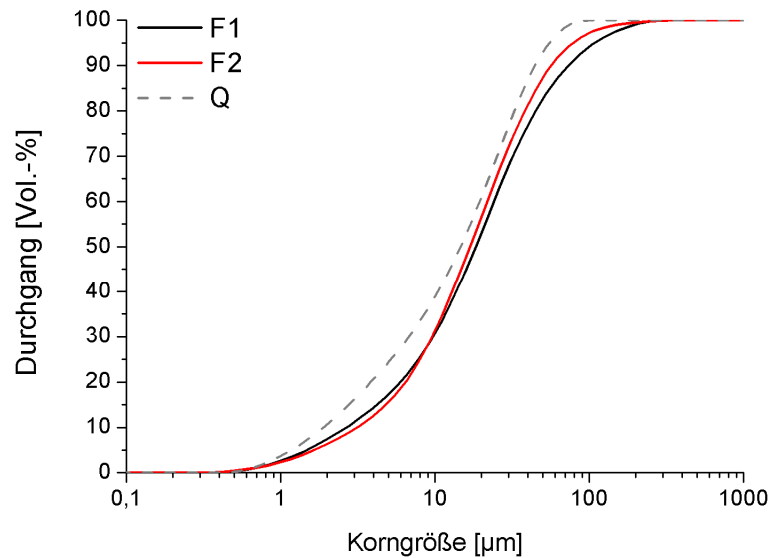


Abb. 5-5: Kumulative Korngrößenverteilung der SFA F1, F2 und des Quarzmehls Q

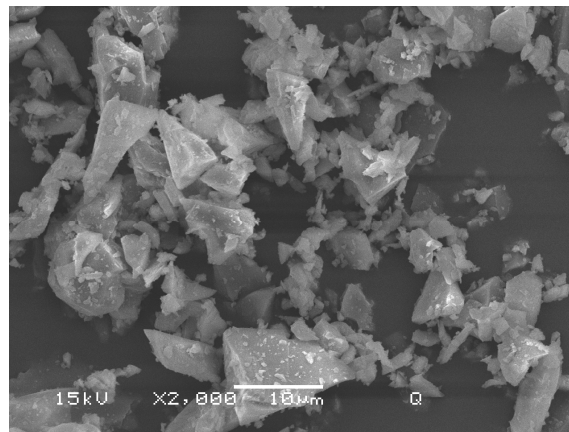


Abb. 5-6: Elektronenmikroskopische Aufnahme des verwendeten Quarzmehls

5.4 Organische Additive

Um die Lösung von SFA-Glas und synthetischem SFA-Glas zu begünstigen, wurden organische Additive verwendet. Hierdurch sollte die puzzolanische Reaktion des Flugascheglases beschleunigt werden. Aus der Auswertung der Literatur geht eine ganze Reihe an möglichen Additiven hervor. Wesentliches Auswahlkriterium war die Fähigkeit, die Löslichkeit von Calciumalumosilicatglas im alkalischen Milieu zu erhöhen. Dies steht jedoch oft in Widerspruch zur Verträglichkeit mit der Zementhydratation. Die nachfolgend aufgeführten organischen Substanzen wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Alkanolamine

Derivate von Alkanolaminen werden heute in der Zementindustrie bereits als Mahlhilfsmittel verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Triethanolamin (TEA), Triisopropanolamin (TIPA) und Diethanolisopropanolamin (DEIPA) verwendet.

TEA hat die Summenformel $C_6H_{15}NO_3$. Die Molekülstruktur ist Abb. 5-7 zu entnehmen. Die Darstellung erfolgte mit der Software ACD/ChemSketch⁴. Im basischen Milieu werden die Wasserstoffatome von den zugehörigen Sauerstoffatomen abgespalten. Die dadurch entstandenen negativen Ladungen an den Seitenarmen der Alkanolamine ermöglichen eine Komplexbildung mit dreiwertigen Kationen. Aus der Struktur ergibt sich somit ein Molverhältnis von Alkanolamin zu M^{3+} von 1/1. In einer alkalischen Lösung mit Aluminat bildet sich bei Anwesenheit von TEA somit der Komplex $[N(C_2H_4O)_3Al(OH)]^-$, wie von [104] nachgewiesen wurde.

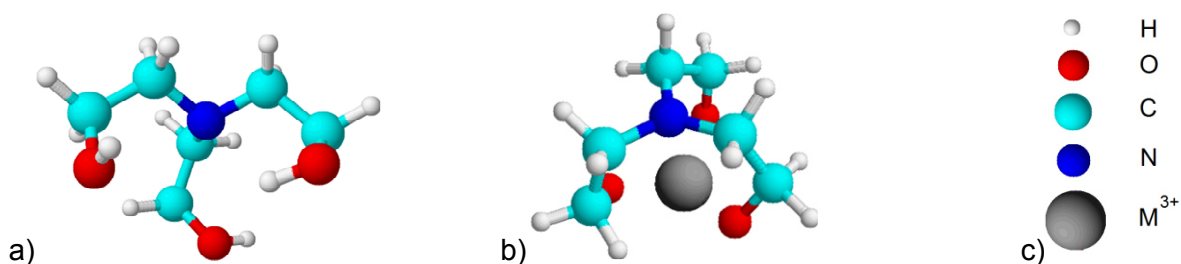


Abb. 5-7: a) Molekülstruktur von TEA, b) möglicher Komplex mit dreiwertigen Metallionen, c) Legende

Abweichend von TEA zeigt sich anhand der Summenformel von TIPA mit $C_9H_{21}NO_3$, dass dieses Molekül eine größere Kettenlänge besitzt. Daraus folgen die verlängerten Seitenarme, wie in Abb. 5-8 zu sehen. Wie aus [101] hervorgeht, ist TIPA besonders zur Komplexbildung von Eisen geeignet.

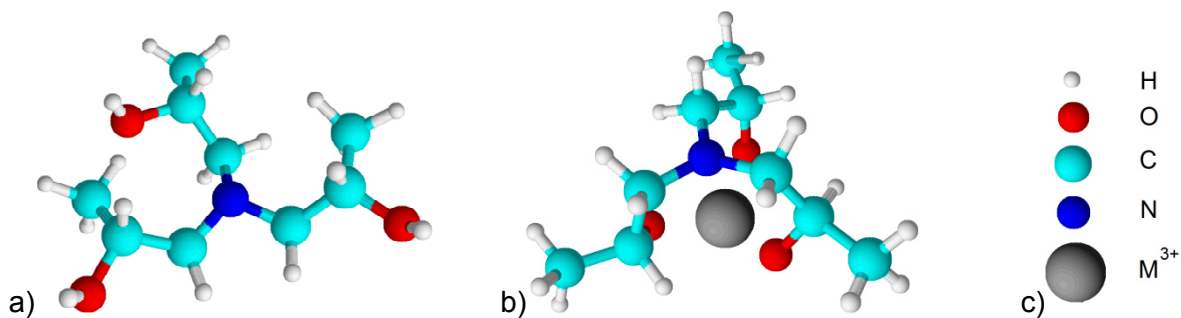


Abb. 5-8: a) Molekülstruktur von TIPA, b) möglicher Komplex mit dreiwertigen Metallionen, c) Legende

⁴ ACD/ChemSketch, Freeware: <http://www.acdlabs.com>

Ein weiteres Derivat eines Alkanolamines ist DEIPA mit der Summenformel $C_7H_{17}NO_3$. Auch in der Struktur von DEIPA sind die drei Seitenarme verantwortlich für die Eigenschaft, vornehmlich dreiwertige Kationen zu komplexieren (Abb. 5-9). Nach [114] kann DEIPA zu einer erhöhten Glaslösung von Hüttensandgläsern und Flugaschegläsern führen.

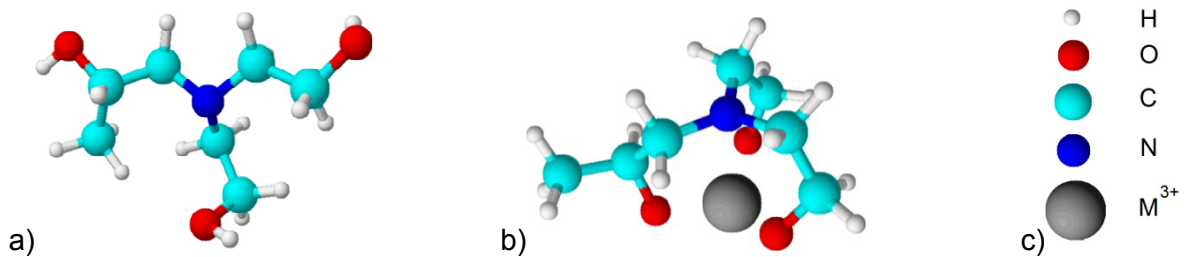


Abb. 5-9: a) Molekülstruktur von DEIPA, b) möglicher Komplex mit dreiwertigen Metallionen, c) Legende

Zitronensäure

Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) (Abb. 5-10) liegt im basischen Milieu bei Anwesenheit von Calcium als Calciumcitrat $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ vor. Anstelle des zweiwertigen Calciums kann auch Kalium und/oder Natrium treten. Citrate können nach [61] im basischen Milieu die Löslichkeit von Glas erhöhen.

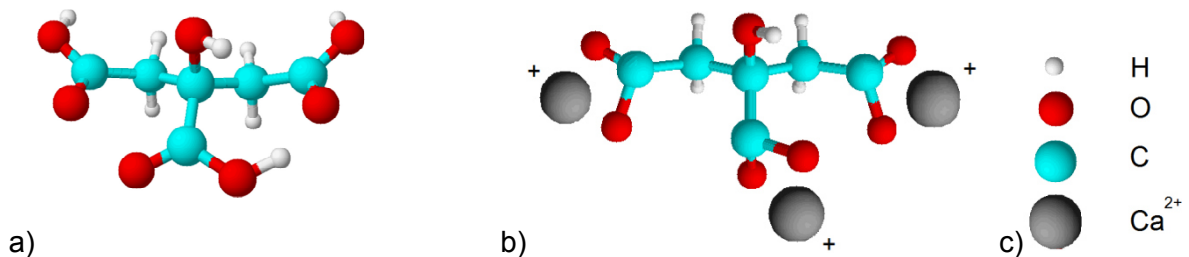


Abb. 5-10: a) Molekülstruktur von Zitronensäure, b) Teilstruktur von Calciumcitrat, c) Legende

BisTris

BisTris ist die Kurzbezeichnung für Bis(2-hydroxyethyl)amino-tris(hydroxymethyl)methan mit der Summenformel $C_8H_{19}NO_5$. Bei dieser Substanz stehen fünf Sauerstoffatome für eine Komplexbildung zur Verfügung (Abb. 5-11). Dargestellt ist ein möglicher Komplex mit einem dreiwertigen Metall, wie er beispielsweise für Aluminium oder Eisen in Frage kommt. Ein Komplex mit Aluminium wurde von [108] festgestellt. Untersuchungen von [106] zeigten eine erhöhte Löslichkeit von Aluminium.

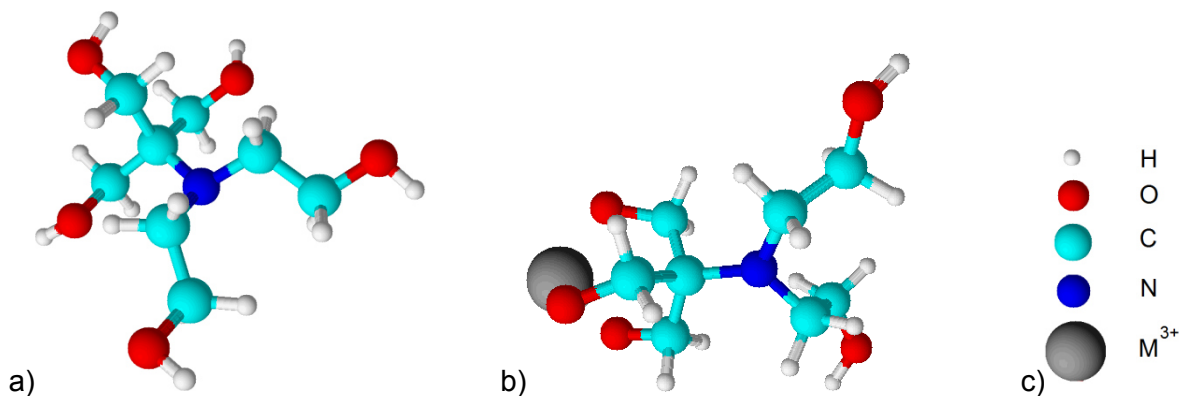


Abb. 5-11: a) Molekülstruktur von BisTris, b) möglicher Komplex mit dreiwertigen Metallionen, c) Legende

Kronenether

Kronenether sind speziell zur Komplexierung synthetisierte zyklische Ether. Die Struktur von Kronenether kann an die Größe von Kationen angepasst werden, um eine gezielte Komplexierung zu erreichen. Der im Rahmen dieser Arbeit gewählte Kronenether 12-Krone-4 (Abb. 5-12) sollte besonders zur Komplexierung von Al-Ionen geeignet sein.

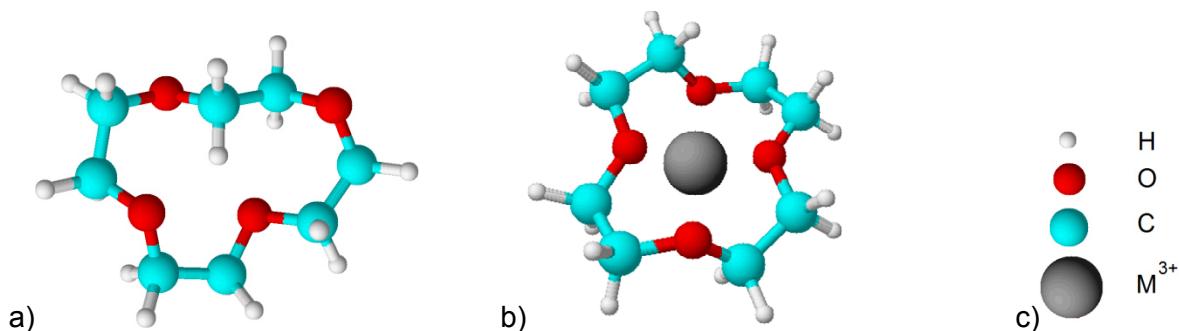


Abb. 5-12: a) Molekülstruktur von Kronenether 12-Krone-4, b) möglicher Komplex mit dreiwertigen Metallionen, c) Legende

Brenzcatechin

Brenzcatechin ist auch bekannt als Pyrocatechol oder 1,2-Dihydroxybenzol mit der Summenformel $C_6H_6O_2$. Brenzcatechin führt durch eine Komplexbildung mit Silicium zu einer Steigerung der Glaslösung im alkalischen Milieu [119, 120]. Die Struktur eines solchen Komplexes ist in Abb. 5-13 dargestellt.

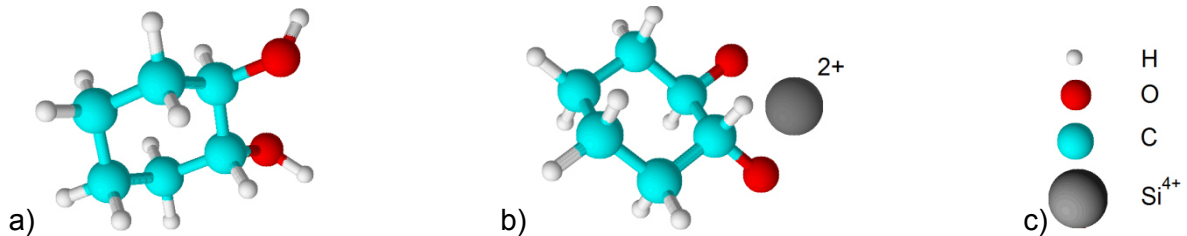


Abb. 5-13: a) Molekülstruktur von Brenzcatechin, b) möglicher Komplex mit Silicium, c) Legende

6 Ergebnisse und Diskussion

Die in diesem Kapitel dargestellten und diskutierten Ergebnisse wurden zum Teil bereits in eigenen Publikationen in einer internationalen Fachzeitschrift [128] und auf Fachtagungen [129-132] veröffentlicht.

6.1 Frühe puzzolanische Reaktion von Flugaschen in zementären Systemen

Nachfolgend werden die Untersuchungsergebnisse der frühen Reaktion von SFA dargestellt und diskutiert. Die synthetischen Flugaschegläser werden als Gläser bezeichnet. Für Bindemittelgemische mit Portlandzement wird der Begriff „zementäres System“ verwendet.

6.1.1 Verhalten von Flugaschen und synthetischen Flugaschegläsern in alkalischen Lösungen

Flugaschen und gemahlene Gläser wurden bei den nachfolgend dargestellten Untersuchungen mit KOH-Lösungen bei pH 13,0 gemischt. Die Analyse der daraus gewonnenen Filtrate nach verschiedenen Zeitpunkten erfolgte mit ICP-OES. Das Feststoff/Lösungs-Verhältnis (F/L) der dargestellten Untersuchungen betrug 1/10. Untersuchungen an kompakten Glasplättchen führten aufgrund der vergleichsweise geringen Oberflächen zu sehr geringen Ionenkonzentrationen bei den Lösungsversuchen, die teilweise unter der Bestimmungsgrenze der ICP-OES lagen. Daher wurden diese Ergebnisse nicht weiter berücksichtigt.

Flugaschen

Die Maxima der Konzentrationen an Silicium und Aluminium in den Filtraten der Lösungsversuche waren bei der SFA F1 stets höher als bei F2 (Abb. 6-1). Die Lösung des Siliciums erreichte ein Maximum nach 4 h, was auf eine Ausfällung von Hydratphasen zu späteren Zeitpunkten hindeutet. Bei Betrachtung der Aluminiumkonzentration wird deutlich, dass es bereits nach > 5 min Kontakt von SFA mit der Lösung zu einer Ausfällung kam. Diese Ausfällung wurde mit der XRD als Ettringit identifiziert. Um Ausfällungen bei den Versuchen zu vermeiden, wäre ein höheres Lösungsvolumen nötig. Dies würde zu Ausfällungen zu späteren Zeitpunkten führen. Bei geringeren Ionenkonzentrationen durch eine höhere Verdünnung wird jedoch die Bestimmungsgrenze der ICP-OES erreicht, daher ist eine höhere Verdünnung ungünstig.

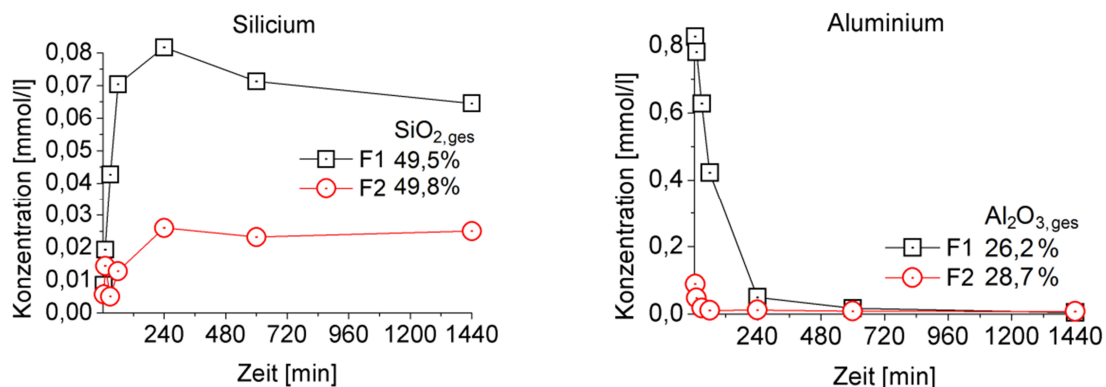


Abb. 6-1: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 oder F2 in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) nach unterschiedlichen Zeitpunkten bis zu einem Tag: links Silicium, rechts Aluminium

Bei Versuchen mit der SFA F2 wurden höhere Calciumkonzentrationen bestimmt als mit SFA F1 (Abb. 6-2). Dieses Calcium stammt überwiegend aus den leicht löslichen Oberflächenbelägen und nicht aus dem Glas der SFA, was anhand der Waschversuche gezeigt wurde. Auch Sulfat stammt zum größten Teil aus leicht löslichen Oberflächenbelägen.

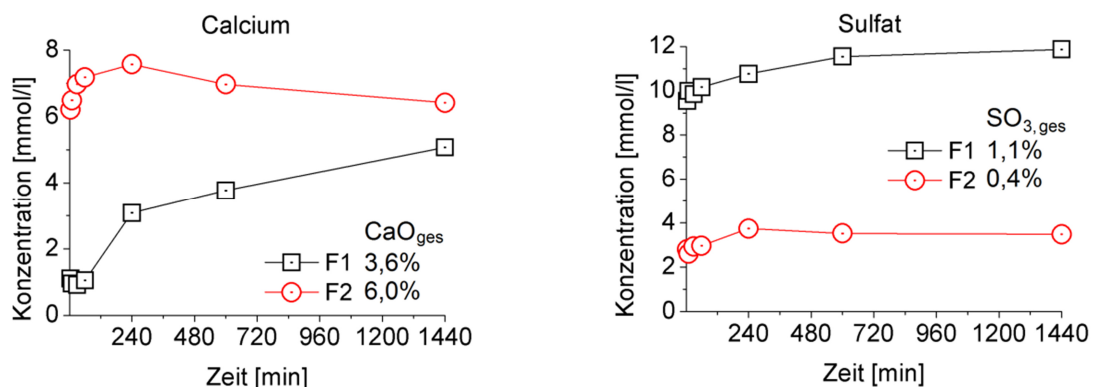


Abb. 6-2: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 oder F2 in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) nach unterschiedlichen Zeitpunkten bis zu einem Tag: links Calcium, rechts Sulfat

Hier ist die Konzentration in Filtraten aus Versuchen mit SFA F1 höher, da auch der Sulfatgehalt der F1 höher ist als der von F2. Die gelösten Mengen Sulfat nach bis zu 24 h entsprechen bei F1 rund 90 % und bei F2 rund 67 % des in den Flugaschen enthaltenen Sulfates.

Natrium ist in der SFA F1 in größeren Mengen vorhanden und ist demnach auch in größeren Konzentrationen in den Filtraten vorhanden im Vergleich zur SFA F2, bei der nur Konzentrationen $< 10^{-3}$ mmol/l nachgewiesen werden konnten (Abb. 6-3).

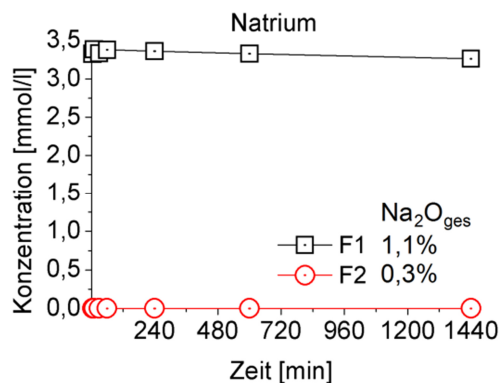


Abb. 6-3: Natriumkonzentrationen in Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 oder F2 in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) nach unterschiedlichen Zeitpunkten bis zu einem Tag

Synthetische Flugaschegläser

Bei den Gläsern liegen, im Gegensatz zu den SFA, keine leicht löslichen Oberflächenbeläge vor. Entsprechend geringere Ionenkonzentrationen liegen in Lösung vor. Es kommt zu keiner Abnahme der Silicium- oder Aluminiumkonzentration durch Ausfällung. Versuche mit G1 führten zu höheren Silicium- und Aluminiumkonzentrationen in KOH-Lösung (Abb. 6-4). Wie schon bei den SFA ist die Reaktivität des Glases G1 (analog zu SFA F1) höher als die des Glases G2 (analog zu SFA F2). Die Unterschiede zwischen G2 und G3 ergeben sich aus der Zusammensetzung der Gläser. G3 hat mehr Silicium und weniger Aluminium im Vergleich zu G2. Der asymptotische Verlauf der Ionenkonzentrationen lässt sich durch die unter 2.4 beschriebene Bildung einer Gelschicht erklären, die die Lösung der Glasbestandteile mit zunehmender Zeit zu einem diffusionsgesteuerten Prozess werden lässt.

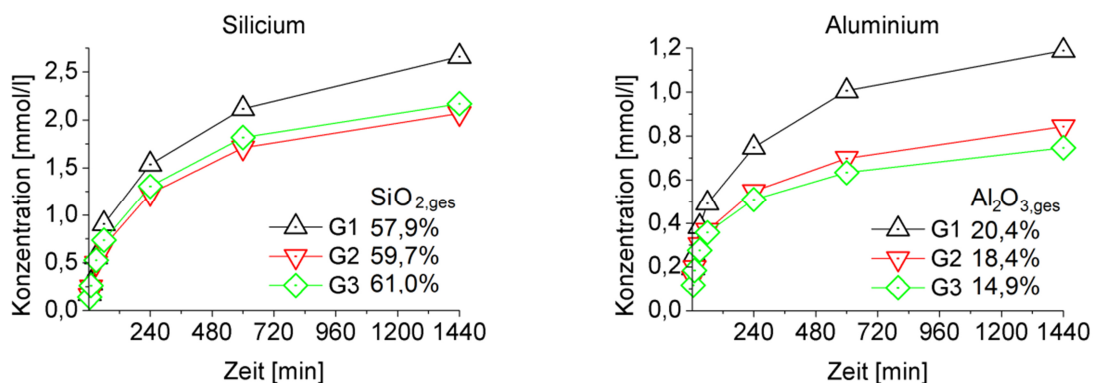


Abb. 6-4: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Lösungsversuchen mit Glas G1, G2 oder G3 in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) nach unterschiedlichen Zeitpunkten bis zu einem Tag: links Silicium, rechts Aluminium

Calcium und Eisen wurden bei den Lösungsversuchen mit den Gläsern nicht nachgewiesen. Filtrate mit Glas G1, das den höchsten Natriumgehalt hat, enthielten die höchsten Natriumkonzentrationen, gefolgt von G2 und G3 mit geringeren Natriumgehalten (Abb. 6-5). Da die Untersuchungen in KOH-Lösung durchgeführt wurden, war eine Quantifizierung des aus dem Glas gelösten Kaliums aufgrund der hohen Kaliumkonzentration nicht möglich. Der hohe Wert der Natriumkonzentration des Glases G1 nach 5 min wird als Ausreißer bewertet.

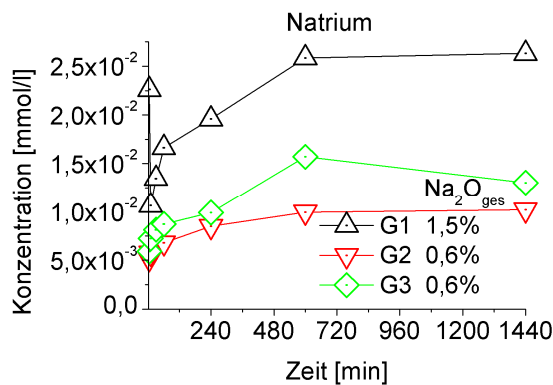


Abb. 6-5: Natriumkonzentrationen in Filtraten aus Lösungsversuchen mit Glas G1, G2 oder G3 in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) nach unterschiedlichen Zeitpunkten bis zu einem Tag

Die anhand der optischen Basizität erwartete höhere Reaktivität des Glases G3 wurde nicht beobachtet. Wie schon bei den SFA zeigte das zum Glas der SFA F1 analoge Glas G1 eine höhere Reaktivität im Vergleich zu G2 und G3. Dies hängt wahrscheinlich mit dem höheren Alkaligehalt des Glases G1 zusammen.

6.1.2 Veränderung der Glasoberfläche durch Korrosion

Anschliffe von Flugaschestreupräparaten

Zur Untersuchung von Anschliffen wurde zunächst SFA als Streupräparat in Harz eingebettet. Aus den so erhaltenen Proben wurden schließlich Anschliffe angefertigt (Abb. 6-6). Diese Anschliffe wurden 48 h in KOH-Lösung (0,1 mol/l; pH 13,0) gelagert. Unbehandelte Anschliffe zeigten Imperfektionen der Glaskörper durch Gasblasen, was eine Vergrößerung der Oberfläche zur Folge hat. Bei den in KOH-Lösung gelagerten Anschliffen war die Freilegung von stäbchenförmigen Kristallen, vermutlich Mullit, im Bereich von Hohlkugeln bereits nach relativ kurzen Korrosionszeiten von 48 h sichtbar (Abb. 6-6).

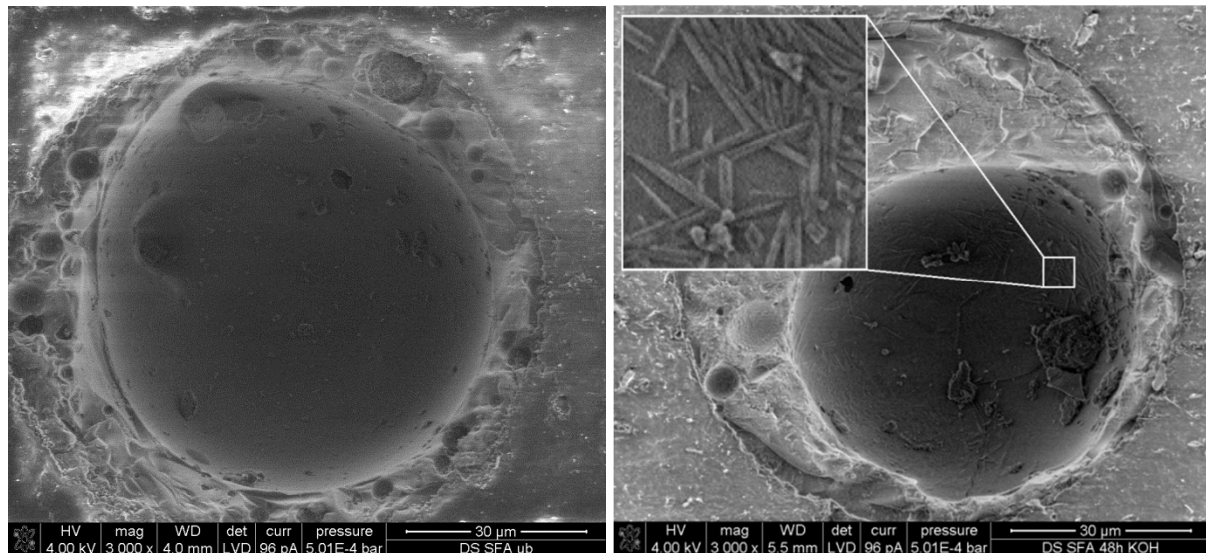


Abb. 6-6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Anschliffen der SFA F1: links unbehandelt, rechts nach Lagerung in KOH-Lösung (0,1 mol/l; pH 13,0) mit freigelegten Mullitkristallen (siehe Vergrößerung)

Eine höhere Vergrößerung der angeschliffenen SFA-Schale lässt schließlich Einblicke in die anfänglichen Lösungsvorgänge zu (Abb. 6-7). Im Vergleich zur unbehandelten Probe sind nach 48 h Lagerung in KOH-Lösung bei pH 13 kraterförmige Korrosionspuren auf der Probe zu erkennen.

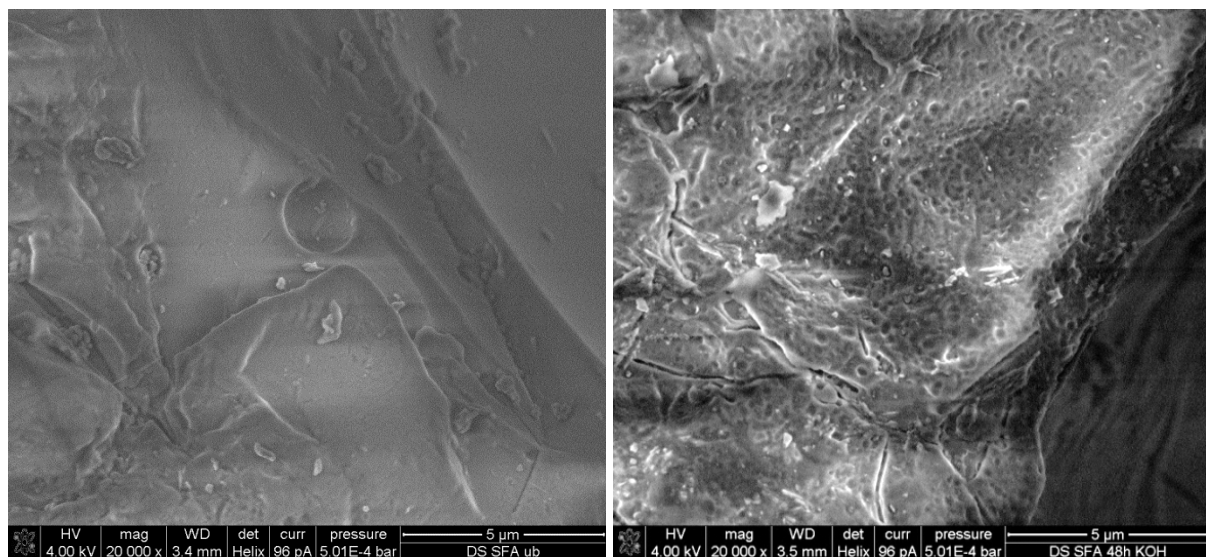


Abb. 6-7: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Anschliffen der SFA F1: links Anschliff der ungetragenen Glasoberfläche, rechts 48 h in KOH-Lösung (0,1 mol/l; pH 13,0) gelagerte Glasfläche der SFA F1

Polierte Glasoberflächen

An polierten Glasoberflächen der synthetischen Flugaschegläsern konnten Korrosionvorgänge ebenfalls zu frühen Zeitpunkten beobachtet werden (Abb. 6-8). Nach 24 h in 0,1 mol/l KOH-Lösung zeigten sich im Vergleich zur unbehandelten Glasoberfläche Korrosionserscheinungen, die vor allem Imperfektionen der Oberfläche betrafen. So werden Kratzspuren aus der Politur durch die beginnende Korrosion deutlich hervorgehoben. Wie bereits bei den Anschliffen der SFA zu sehen war, deuten lokale, kraterförmige Korrosionspuren auf Schwachstellen in der Glasstruktur hin. Diese Schwachstellen könnten durch Netzwerkwandler hervorgerufen worden sein, die eine Störung der Netzwerkstruktur durch nicht-brückenbildende Sauerstoffatome verursachen und so die Lösung des Glases begünstigen. Die hellen Partikel auf den Oberflächen sind Ablagerungen des Polierstoffes.

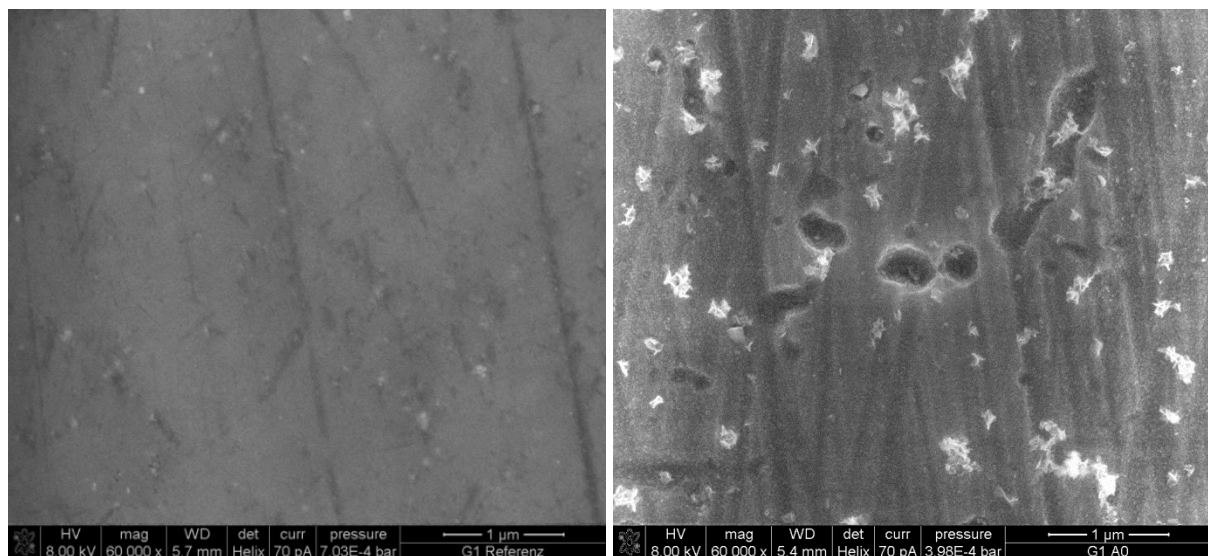


Abb. 6-8: Elektronenmikroskopische Aufnahme von polierten Oberflächen des Glases G1: links unbehandelt, rechts 24 h in KOH-Lösung (0,1 mol/l; pH 13,0) gelagert

6.1.3 Puzzolanität von Flugaschen und synthetischen Flugaschegläsern

Um die Kalkbindung der SFA und der synthetischen Flugaschegläser zu bestimmen, wurden Gemische mit Calciumhydroxid und einer KOH-Lösung (0,1 mol/l KOH, pH 13,0) hergestellt. Die Reaktion wurde nach verschiedenen Zeitpunkten mit Isopropanol gestoppt und an den getrockneten Proben wurde eine TGA durchgeführt. Aus der Thermogravimetrie berechnete Calciumhydroxidgehalte von Pasten aus SFA bzw. Gläsern und Calciumhydroxid ermöglichten eine Beurteilung der puzzolanischen Aktivität. Die bei Glaslösungsversuchen beobachtete höhere Reaktivität der SFA F1 bzw. des Glases G1 im Vergleich zu SFA F2 und Glas G2 sowie dem Glas G3 konnten auch hier beobachtet werden (Abb. 6-9). So bindet die SFA F1 und das zugehörige Glas G1 mehr Calciumhydroxid als die SFA F2, das zugehörige

Glas G2 und das Glas G3. Deutlich wird die geringere Reaktivität auch durch die, je nach Zeitpunkt, zwischen 14 und 55 % geringere Calciumhydroxidbindung der SFA F2 im Vergleich zur F1. Dies steht einem geringeren Glasgehalt der F2 im Vergleich zu SFA F1 von rund 9 M.-% gegenüber. Ein weiteres Indiz dafür, dass die Glaszusammensetzung die Kalkbindung steuert, geben die ähnlich hohen, relativen Differenzen der Kalkbindung $\Delta_{KB,7d}$ von F2/F1 und G2/G1.

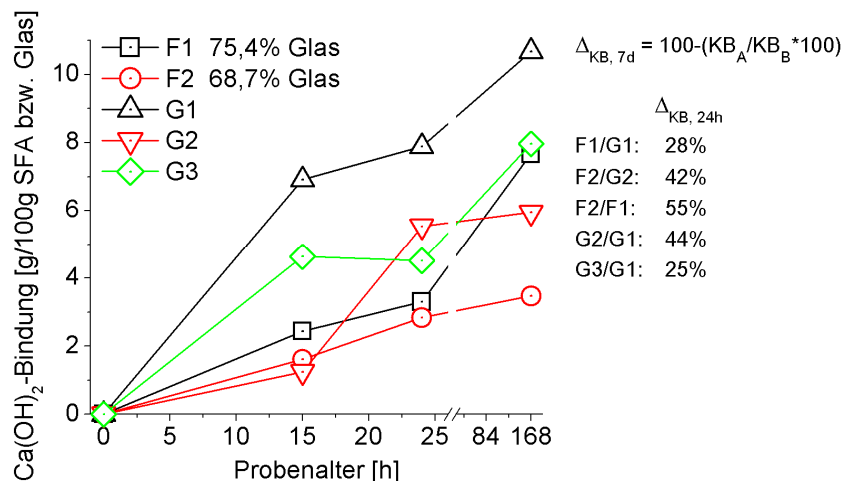


Abb. 6-9: Kalkbindung in KOH-Lösung (0,1 mol/l; pH 13,0) der untersuchten SFA F1 und F2 und der Gläser G1, G2 und G3 bis zu 7 Tagen

Beim Vergleich muss berücksichtigt werden, dass die SFA F2 eine höhere spez. Oberfläche nach Blaine besitzt im Vergleich zu F1. Die Gläser G1 bis G3 haben die gleiche Oberfläche nach Blaine und sind feiner als die SFA. Da die Gläser gemahlen wurden, ist die Partikelform splittrig. Zusammen mit der höheren Feinheit ist eine höhere Keimbildungswirkung im Vergleich zu den SFA zu erwarten. Die etwas höheren Rohdichten der Gläser im Vergleich zu den SFA (siehe 5.1) kompensieren wiederum den Effekt der höheren Oberflächen der Gläser. Dies resultiert aus der Tatsache, dass bei gleicher Masse das Volumen eines Stoffes mit geringerer Rohdichte höher ist als das eines Stoffes mit höherer Rohdichte.

Geht man davon aus, dass die Kalkbindung lediglich durch den Glasgehalt der SFA gesteuert wird und Oberflächenbeläge sowie kristalline Bestandteile keinen Einfluss haben, muss die Kalkbindung auf den Glasgehalt bezogen werden. In Abb. 6-10 ist die Kalkbindung der SFA, der gewaschenen SFA und der Gläser bezogen auf den jeweiligen Glasgehalt dargestellt. Hierdurch nähert sich die Kalkbindung der SFA an die Gläser an. Bei der SFA F2 wurde durch das Waschen die Reaktivität erhöht. Dies deutet darauf hin, dass durch das Waschen Schichten entfernt wurden, die die Reaktivität hemmen. Das Waschen der SFA F1 führte hingegen nicht zu einer erhöhten Kalkbindung. Die Analyse der Waschlösung hatte gezeigt, dass bei der SFA F1 hauptsächlich Alkalisulfate auf den Oberflächen vorliegen. Werden diese entfernt, nimmt die Reaktivität ab. Wie bereits beschrieben wurde bei dem hier

angewendeten Waschvorgang die Korngrößenverteilung geringfügig verändert. Mit zunehmender Feinheit wäre eine gesteigerte Kalkbindung zu erwarten. Da die Feinheit der SFA F1 durch das Waschen nicht zunahm, ist dieser Einfluss jedoch zu vernachlässigen.

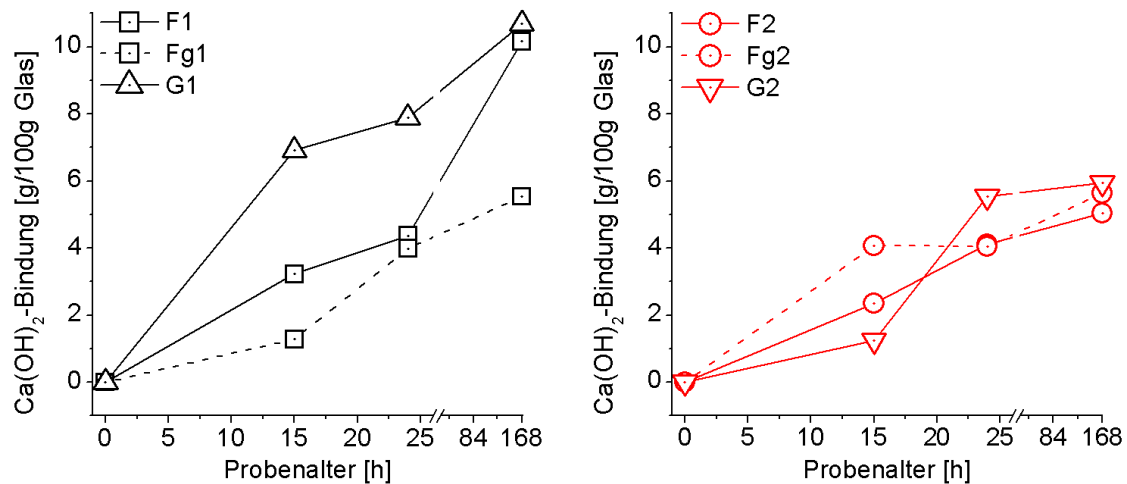


Abb. 6-10: Auf das Glas bezogene Kalkbindung in KOH-Lösung (0,1 mol/l; pH 13,0) der untersuchten SFA F1 und F2, der Gläser G1 und G2 sowie der gewaschenen SFA Fg1 und Fg2 bis zu 7 Tagen

In einem nächsten Schritt wurden Bindemittelpasten aus SFA bzw. Quarzmehl mit Portlandzement untersucht. Aus der TGA konnte der Hydratationsgrad von Bindemittelpasten nach unterschiedlichen Zeitpunkten bestimmt werden. MASSAZZA fasst in [90] zusammen, dass durch die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsprodukten bei Mischzementen nur näherungsweise ein Vergleich zwischen diesen Systemen mit reinen Portlandzementssystemen stattfinden kann. Abb. 6-11 zeigt die in [90] angegebenen Mengen an Portlandit und gebundenem Wasser im Vergleich zu eigenen Ergebnissen. Mischungen aus Quarzmehl mit Zement dienten als Referenz zu flugaschehaltigen Zementpasten. Der Austauschgrad an Zement betrug 50 M.-%. Es zeigt sich eine gute Korrelation zwischen den Literaturwerten für CEM I und denen der Probe 100C, die beide aus Portlandzementpasten stammen. Die hohe Portlanditbildung der Probe 100C zu frühen Zeitpunkten im Vergleich zum Literaturwert kann unter anderem aus dem hohen Alkaligehalt des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Portlandzementes herrühren. TGA-Ergebnisse von RAHHAL et al. [38] zu Portlanditgehalten und Wasserbindungen mit quarzmehlhaltigen Zementleimen nach 2 d Hydratation führten zu ähnlichen Ergebnissen. Die spezifische Oberfläche des von [38] verwendeten Quarzmehls betrug 3950 g/cm^3 und war damit geringer als das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Quarzmehl ($O_{\text{spez.}} = 4400 \text{ cm}^2/\text{g}$).

Mit Ausnahme der Zementpaste mit SFA F2 nach 7 d Hydratation enthielten die quarzmehlhaltigen Pasten höhere Portlanditgehalte als die flugaschehaltigen. Wie von RAHHAL et al. [38] festgestellt wurde, kann Quarzmehl ebenfalls nach mehr als 24 h mit

Calciumhydroxid reagieren, was zu einer höheren Wasserbindung führt. Die höhere Wasserbindung der flugaschehaltigen Pasten zu frühen Zeitpunkten im Vergleich zu den quarzmehlhaltigen ist mit den leicht löslichen Bestandteilen der Flugaschen zu erklären. Hierdurch können zusätzliche Hydratphasen entstehen. Vor allem die leicht löslichen Alkalisulfate gehen nach Kontakt mit Wasser in Lösung. So kann sich bei Anwesenheit von Aluminium und Calcium Ettringit bilden und zu einem Verbrauch von Calcium und einer Erhöhung der Wasserbindung führen.

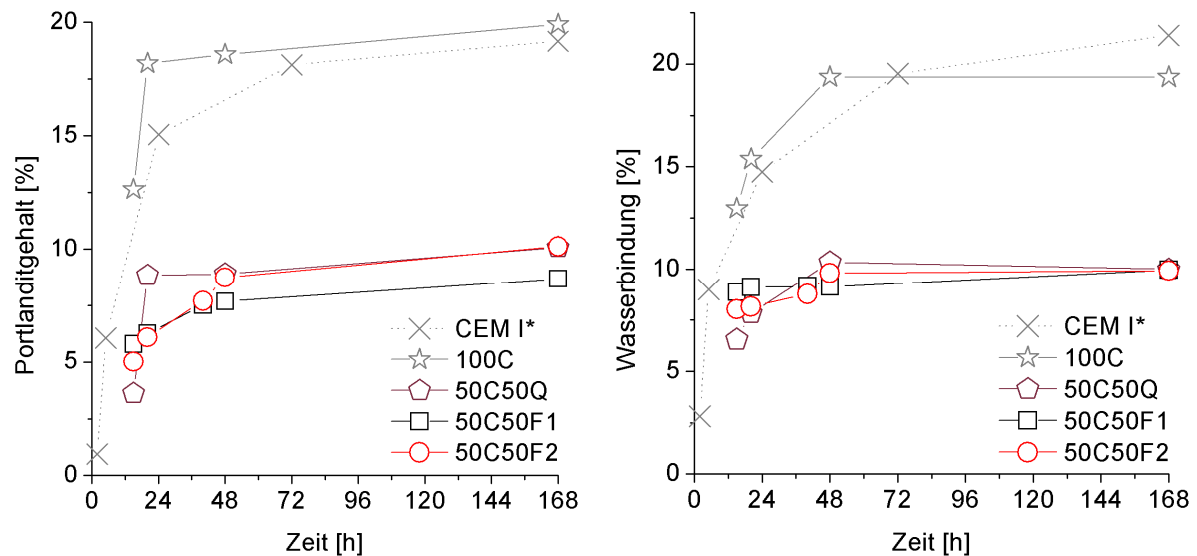


Abb. 6-11: Aus der TGA bestimmter Portlanditgehalt (links) und Wasserbindung (rechts) von Portlandzementleimen (CEM I* (vgl. [90]), 100C) und Gemischen mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl (50C50Q) oder SFA (50C50F1 bzw. 50C50F2) mit w/b = 0,5 in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer bis zu 7 Tagen

Ein Hinweis auf eine frühe puzzolanische Reaktion geben geringere Portlanditgehalte von Zementpasten mit SFA F1. Eine puzzolanische Reaktion sollte jedoch auch zu einer höheren Wasserbindung führen. Dies war nicht zu beobachten.

Ein Beitrag der SFA zur Hydratation bis zu 7 d ist anhand der Ergebnisse aus der Thermogravimetrie nicht eindeutig nachweisbar. Untersuchungen von DESCHNER et al. [26] an Pasten mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA oder Quarzmehl zeigten ähnliche Ergebnisse. Nach mehr als 7 d begann die puzzolanische Reaktion der untersuchten SFA. Im Falle einer der untersuchten SFA gehen die Autoren von einer puzzolanischen Reaktion im zementären System zwischen 2 und 7 d aus. Dies konnte jedoch nicht eindeutig belegt werden. Die bereits genannten Einflüsse aus Korngrößenverteilung, spezifischer Oberfläche und Morphologie von Quarzmehl und SFA sowie durch Oberflächenbeläge der SFA überlagern sich mit möglichen frühen puzzolanischen Reaktionen.

Mit Hilfe verschiedener Annahmen kann aus der Wasserbindung näherungsweise der Hydratationsgrad der untersuchten Zementpasten bestimmt werden. Wie von STARK et al. [1] anschaulich dargestellt, kann die durchschnittliche Menge an gebundenem Wasser aus der

mineralogischen Zusammensetzung des Portlandzementes nach BOGUE [127] und unter Annahme mittlerer Wasserbindungen der aus den einzelnen Klinkerphasen gebildeten Produkte, wie nachfolgend aufgelistet, bestimmt werden.

$$m_{W,max} C_3S = 0,276$$

$$m_{W,max} \beta-C_2S = 0,261$$

mit $SO_3/C_3A < 0,889$:

$$m_{W,max} C_3A = 0,667 (1,499 C_3A - 1,686 SO_3) + 1,733 (1,686 SO_3 - 0,449 C_3A)$$

$$m_{W,max} C_4AF = 0,370 C_4AF$$

$m_{W,max}$ = Menge an gebundenem Wasser der Klinkerphasen bei vollständiger Hydratation [$g_{Wasser}/g_{Klinkerphase}$]

Vereinfacht wird ein Hydratationsgrad von 100 % nach 28 d angenommen. Unter Berücksichtigung einer Verdünnung von 50 M.-% einer Paste aus Portlandzement kann nun mit der durch die TGA bestimmten Wasserbindung der Hydratationsgrad der flugaschehaltigen und quarzmehlhaltigen Zemente bestimmt werden. In Abb. 6-12 sind die Hydratationsgrade der Bindemittelpasten nach 15 h dargestellt. Der leicht höhere Hydratationsgrad der quarzmehlhaltigen Probe im Vergleich zur Portlandzementprobe erklärt sich durch den höheren w/z-Wert der Mischung mit 50 M.-% Zementaustausch, da der w/b-Wert konstant gehalten wurde. Dies gilt ebenso für die flugaschehaltigen Pasten.

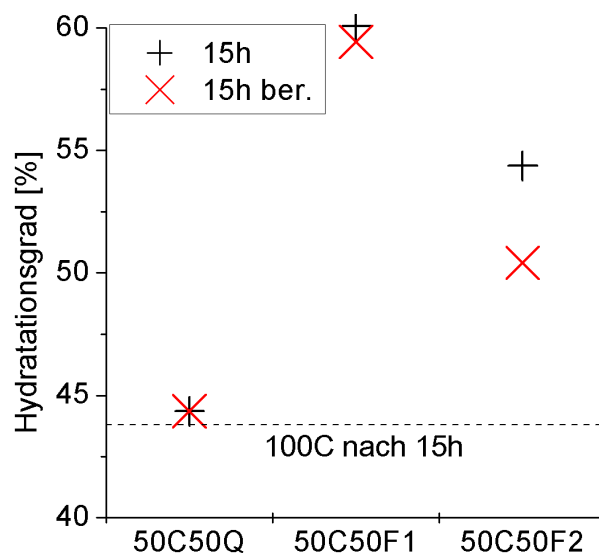
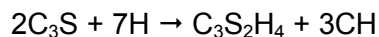


Abb. 6-12: Hydratationsgrad und berechneter Hydratationsgrad des Zementanteils in Bindemittelpasten mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl (50C50Q) oder SFA (50C50F1 bzw. 50C50F2) mit w/b = 0,5 nach 15 h Hydratation

Zusätzlich zu den aus der Wasserbindung bestimmten Hydratationsgraden wurde ein weiterer, berechneter Hydratationsgrad dargestellt (15 h ber.). Bei der quarzmehlhaltigen Probe wurde der Hydratationsgrad nach 15 h verwendet und die Wasserbindung der Ettringitmenge hinzuaddiert, die im Falle der Flugaschen aus dem zusätzlich in das System

eingebrachten Sulfat entstehen kann. Calcium und Aluminium sind für eine Ettringitbildung in der Porenlösung ausreichend vorhanden. Da Quarzmehl kein Sulfat enthält, entspricht der Hydratationsgrad aus der TGA dem berechneten Hydratationsgrad der quarzmehlhaltigen Paste 50C50Q. Die SFA F1 bringt am meisten Sulfat mit in das System. Somit ist hier die mögliche Ettringitmenge am größten. Es zeigt sich eine gute Korrelation des gemessenen Hydratationsgrades mit dem berechneten Hydratationsgrad der 50C50F1. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein erhöhter Hydratationsgrad flugaschehaltiger Bindemittel zum Teil durch die Oberflächenbeläge hervorgerufen werden kann. Der darüber hinausgehende Hydratationsgrad, wie bei 50C50F2 zu sehen, muss schließlich die Folge weiterer Effekte durch die SFA sein. Die frühe puzzolanische Reaktion ist ein Bestandteil dieser Effekte.

Um den weiteren Effekten auf die Spur zu kommen, wird nachfolgend der Hydratationsgrad des Alit nach 15 h Hydratation approximiert. Da die Klinkerminerale unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen, kann die Wasserbindung nicht herangezogen werden. Daher wird der Hydratationsgrad des Alits mit den aus der TGA ermittelten Mengen an Calciumhydroxid der reinen Portlandzementprobe berechnet. Unter der Annahme, dass nach 15 h Hydratation noch kein Calciumhydroxid aus der Reaktion von C_2S freigesetzt wurde und näherungsweise die Reaktionsgleichung



gilt, kann der in Abb. 6-13 dargestellte Hydratationsgrad für C_3S angenommen werden.

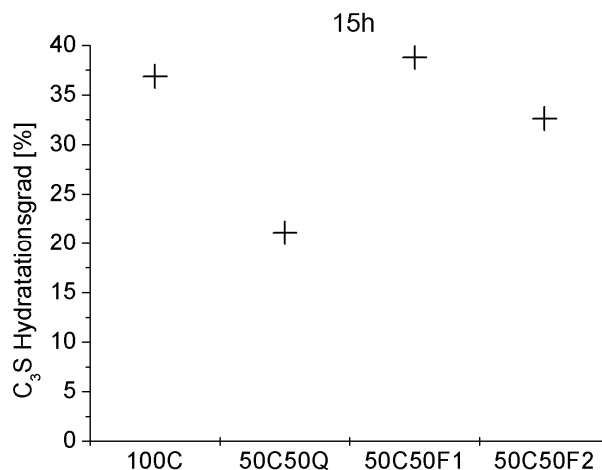


Abb. 6-13: Hydratationsgrad des Alits im Portlandzement und Bindemitteln mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl (50C50Q) oder SFA (50C50F1 bzw. 50C50F2) mit w/b = 0,5 nach 15 h Hydratation

Um die Kalkbindung der SFA zu berücksichtigen, wurde das von den SFA verbrauchte Calciumhydroxid aus den Kalkbindungsversuchen nach 15 h zu den Calciumhydroxidgehalten der flugaschehaltigen Pasten hinzuaddiert. Wie von RAHHAL et al. [38] festgestellt, reagiert auch Quarzmehl nach mehr als 24 h mit Calciumhydroxid. Dies

konnte nicht quantifiziert werden. Im Vergleich zu der quarzmehlhaltigen Paste erreichten die flugaschehaltigen Pasten höhere Hydratationsgrade. Eine beschleunigte Alitreaktion durch SFA wurde auch von [40] beobachtet. Je nach Flugasche und Oberflächenbelägen kann jedoch auch eine Verzögerung eintreten, wie von [23] beschrieben und von [26] anhand von Wärmeflussmessungen gezeigt wurde. Die Zusammenhänge sind unter 2.3 beschrieben.

Die Ergebnisse aus der Q-XRD sind weniger eindeutig (Abb. 6-14). Nach 15 h ist in flugaschehaltigen Systemen ein höherer Umsatz an Alit und Tricalciumaluminat zu erkennen, wie bereits in Abb. 6-13 dargestellte Ergebnisse zeigen. Zu späteren Zeitpunkten war keine beschleunigte Reaktion der betrachteten Phasen in flugaschehaltigen Zementpasten festzustellen. Zwischen 20 und 48 h scheint in flugaschehaltigen Systemen die Aluminatreaktion verzögert abzulaufen. Bei quarzmehlhaltigen Pasten hingegen war das Tricalciumaluminat nach 48 h nahezu verbraucht. Untersuchungen von RAHHAL et al. [39] zeigten, dass mineralische Zusätze wie Quarzmehl und Kalksteinmehl die Hydratation aluminatreicher Zemente beschleunigen. Bereits in den 70er Jahren wurde von HOLTEN et al. [29] die beschleunigende Wirkung von Quarzmehl auf Tricalciumaluminat beschrieben.

Der im Vergleich zu quarzmehlhaltigen Pasten erhöhte Hydratationsgrad flugaschehaltiger Zementpasten nach 15 h kann durch die Hydratphasenbildung aus zusätzlichem Sulfat in Kombination mit einer beschleunigten Tricalciumsilicatreaktion hervorgerufen worden sein. Die in SFA- bzw. Glas/Calciumhydroxid-Gemischen in KOH-Lösung stattfindende frühe puzzolanische Reaktion konnte im zementären System aufgrund der Überlagerung mit der weitaus intensiveren Portlandzementreaktion nicht quantifiziert werden.

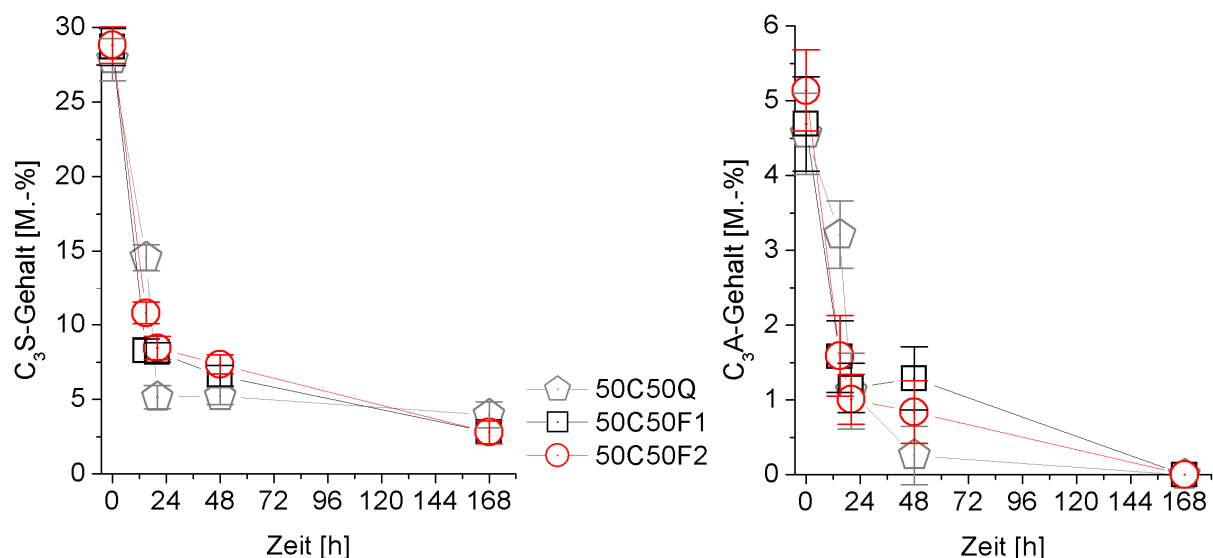


Abb. 6-14: Mit der Q-XRD ermittelte Gehalte von C_3S und C_3A in Zementpasten mit einem Zementaustausch von 50 M.-% durch Quarzmehl (50C50Q) oder SFA (50C50F1 bzw. 50C50F2) mit $w/b = 0,5$

6.1.4 Hydratationswärme zementärer Systeme

Portlandzement

In der nachfolgenden Abb. 6-15 ist die Hydratationswärmeentwicklung eines Portlandzementleims dargestellt. Um die Messdaten komplett darzustellen, wurde bei der Auswertung der Wärmeflussdaten die Ordinate geschnitten und die wesentlichen Bereiche wurden vergrößert dargestellt. Die Ankerpunkte der Linien zeigen nicht alle Messpunkte, sondern sollen die Lesbarkeit vereinfachen. Der dargestellte Zement zeigt einen hohen Peak der Induktionsphase mit einer anschließenden dormanten Phase und der darauffolgenden Hauptphase der Hydratationsreaktion. Die Integration des Wärmeflusses liefert schließlich die freiwerdende Hydratationswärmemenge.

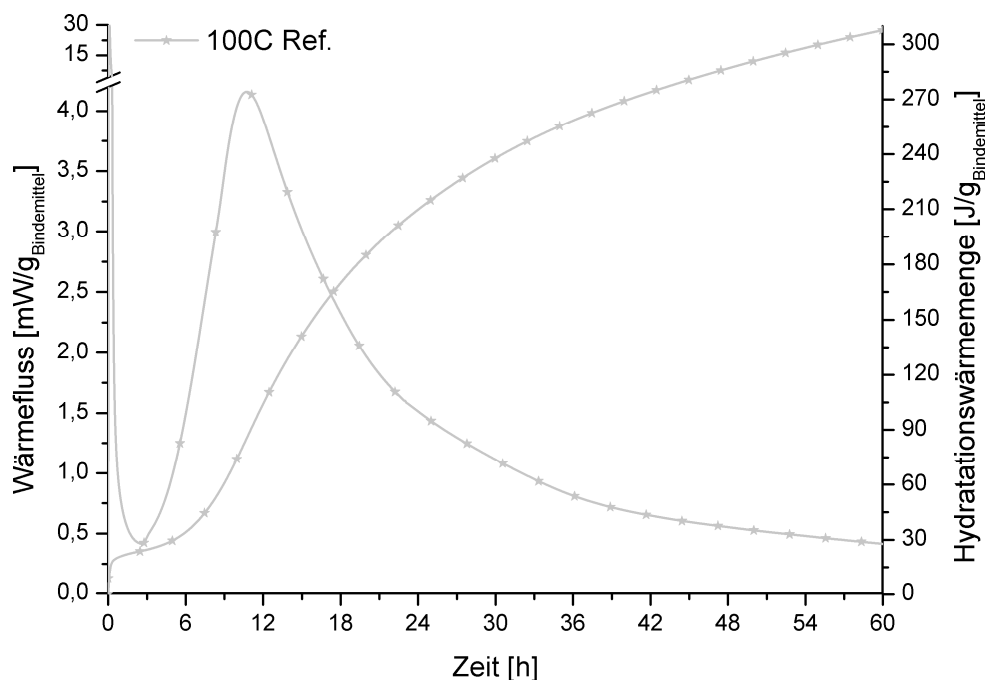


Abb. 6-15: Wärmefluss und Hydratationswärmemenge eines Portlandzementleims (CEM I 42,5 R, w/z = 0,6)

Mischzemente mit Flugaschen oder Quarzmehl

Wird ein Teil des Zementes durch Zusatzstoffe ersetzt, werden die Maxima des Wärmeflusses reduziert. Da die untersuchten SFA und Gläser sowie die Referenzen mit Quarzmehl in dieser Arbeit als Bindemittelbestandteile definiert wurden, wurde der Wärmefluss auf die Masse des Bindemittels, bestehend aus Portlandzement und SFA, Glas oder Quarzmehl, bezogen. In der nachfolgenden Abb. 6-16 ist die Abnahme des Maximums der Hauptphase der Hydratation bei Austausch von 25, 50 und 75 M.-% Portlandzement durch SFA F1 dargestellt. Wie bereits von [22, 23, 25, 26] festgestellt zeigte sich bei flugaschehaltigen Zementleimen nun eine verlängerte dormante Phase und eine Verzögerung der Hauptphase, erkennbar durch die geringere Steigung. FAJUN et al. [23] und DITTRICH et al. [28] erklärten diese Verzögerung mit der Chemisorption von Calciumionen auf den Flugascheoberflächen. Hierdurch wird der Sättigungszeitpunkt der Porenlösung mit Calciumionen verzögert. Dies führt zu einer verzögerten Silicatreaktion. Die Aluminatreaktion wird hingegen beschleunigt [28]. In der Abklingphase ist je nach Flugaschegehalt bei etwa 24 bis 48 h eine Schulter angedeutet, die einer verstärkten Ettringitbildung und dem Verbrauch des Sulfatträgers zugeordnet werden kann, wie von [25-27] beschrieben wird.

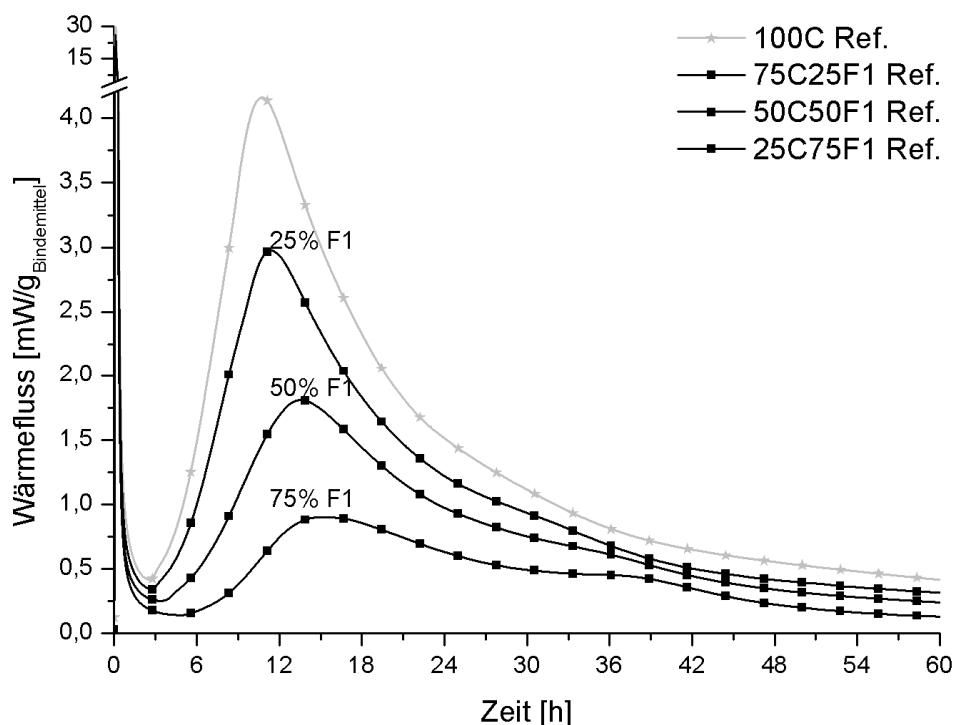


Abb. 6-16: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen ohne und mit Zementaustausch von 25, 50 und 75 M.-% durch SFA F1 bei $w/b = 0,6$

Die Wärmeflussverläufe von Zementleimen mit SFA F2 zeigten ein ähnliches Verhalten wie die der SFA F1 (Abb. 6-17). Bei Zementleimen mit SFA F2 traten im Vergleich zu F1 neben einem geringeren Maximum der Hauptreaktion die Schultern im Anschluss daran intensiver und zu früheren Zeitpunkten auf. Wie die Ergebnisse aus der Thermogravimetrie bereits angedeutet hatten, ist die Reaktion von Bindemittelleimen mit der SFA F1 im Vergleich zu F2 zu frühen Zeitpunkten intensiver ausgeprägt.

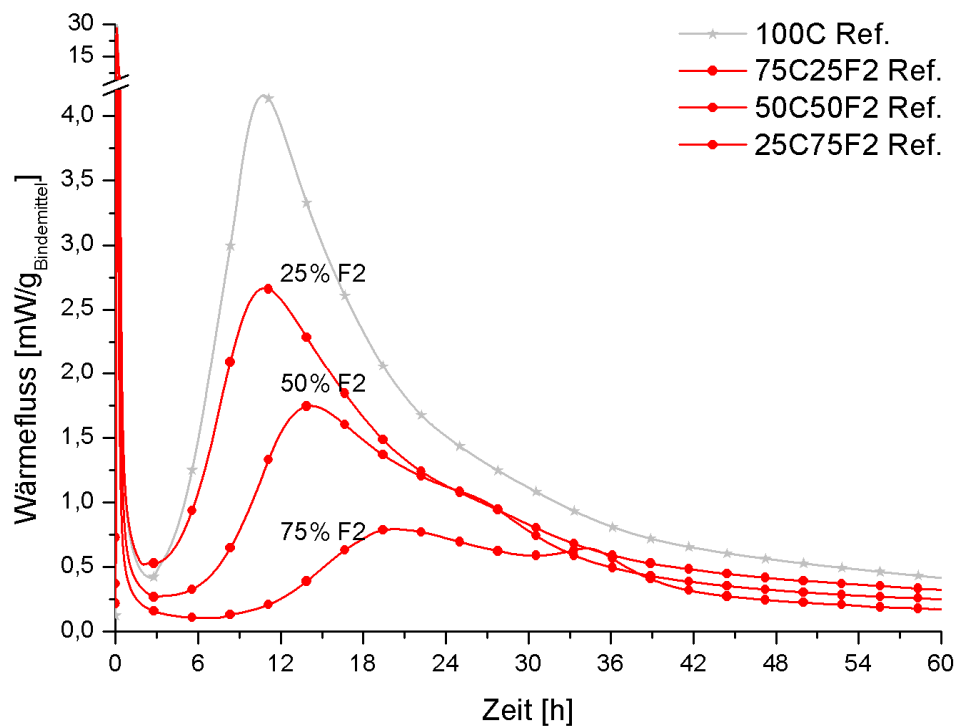


Abb. 6-17: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen ohne und mit Zementaustausch von 25, 50 und 75 M.-% durch SFA F2 bei $w/b = 0,6$

Durch die höhere Feinheit und die splittrige Kornform ist die Keimbildungswirkung des Quarzmehls ausgeprägter im Vergleich zu flugaschehaltigen Zementleimen. Dies führte zu einer verkürzten dormanten Phase der Hydratationsreaktion (Abb. 6-18), wie es auch von [29] beobachtet wurde. Die Schultern im Anschluss an die Hauptphase traten zu früheren Zeitpunkten auf, waren jedoch weniger intensiv im Vergleich zu den flugaschehaltigen Zementleimen. Das deckt sich mit den geringeren Hydratationsgraden, die mit der Thermogravimetrie bestimmt wurden.

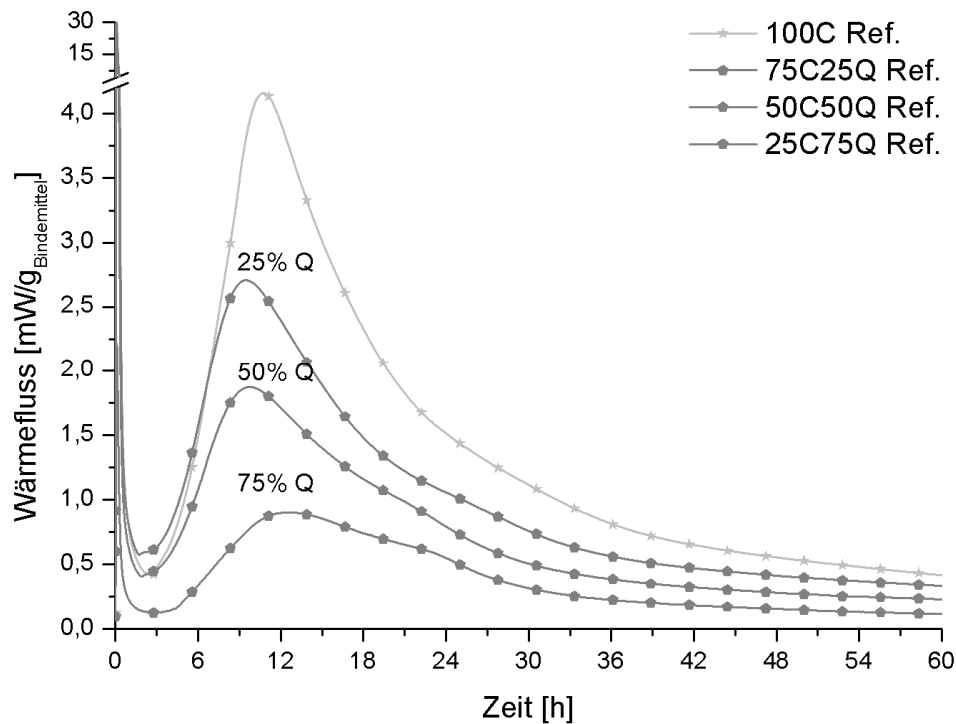


Abb. 6-18: Wärme Flüsse von Bindemittelleimen ohne und mit Zementaustausch von 25, 50 und 75 M.-% durch Quarzmehl (Q) bei $w/b = 0,6$

Um einen Vergleich zwischen Leimen aus Portlandzement und gemischtem Zementen zu ermöglichen, wurde der Wärmefluss des Leims aus Portlandzement mit 0,5 multipliziert (50C ber.). Zwar scheint das zweite Maximum des Leims 50C ber. höher, jedoch ist der Peak weniger breit als bei den gemischten Zementleimen (Abb. 6-19). Dies folgt aus der Verdünnung, da der geringere w/z-Wert in dem Wärmefluss 50C ber. einen früheren Übergang in ein diffusionsgesteuertes System zur Folge hat. Im direkten Vergleich ist nun bei quarzmehlhaltigen Zementleimen die zu einem früheren Zeitpunkt (18–24 h) auftretende Schulter zu erkennen. Die frühere Aluminatreaktion, wie anhand der Q-XRD festgestellt, führte zu diesem Effekt. Bei flugaschehaltigen Zementleimen wird die Schulter durch zusätzliches Sulfat aus Oberflächenbelägen intensiviert. Bei der feineren Flugasche F2 ist dieser Effekt im Vergleich zur gröberen F1 früher zu beobachten.

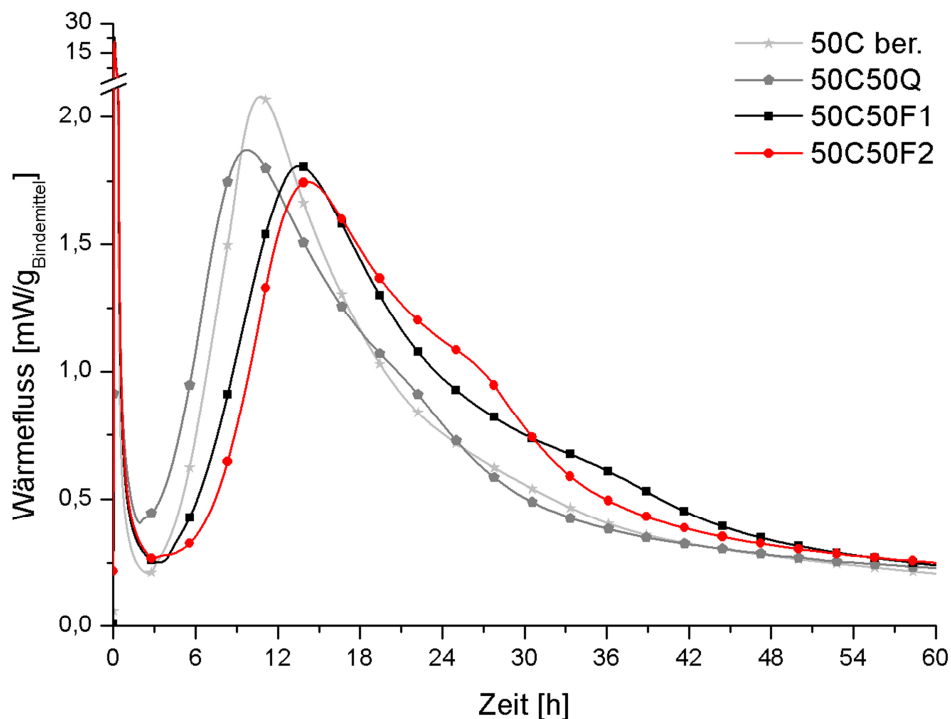


Abb. 6-19: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl (Q) oder SFA (F1 bzw. F2) sowie berechneter Wärmefluss (50C ber.) bei w/b = 0,6

Die aus dem Wärmefluss resultierende Wärmemenge macht schließlich deutlich, dass die Verdünnung des Portlandzementes zu einer höheren Reaktion zu Beginn der Hydratation führt (Abb. 6-20). Mit Ausnahme der verzögerten Reaktion durch die SFA zwischen 9 und 24 h erreichten die Mischzemente höhere Wärmemengen als rechnerisch aus der Verdünnung des Zementes zu erwarten war. Die geringeren Hydratationswärmemengen der flugaschehaltigen Zementleime zwischen 9 und 24 h stehen im Widerspruch zu den berechneten Hydratationsgraden der SFA-haltigen Zementpasten nach 15 h (6.1.3). Die Hydratationsgrade der flugaschehaltigen Pasten waren höher im Vergleich zu der

quarzmehlhaltigen Paste. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Aluminatreaktionen deutlich höhere Wärmemengen zur Folge haben als die Silicatreaktionen. Der Vergleich zwischen Hydratationsgrad und Wärmeentwicklung führt daher zu dem Schluss, dass die Reaktion des Tricalciumsilicates durch die SFA beschleunigt, die des Aluminates hingegen verzögert wurde. Die in der Abklingphase ausgeprägten Schultern deuten ebenfalls auf einen Effekt auf die Aluminatphase durch die zunehmende Menge an SFA hin. Da sich die Schulter im Anschluss an die Hauptreaktion bei flugaschehaltigen Zementleimen ausgeprägter zeigte als bei quarzmehlhaltigen, wurde hierfür auch von DESCHNER et al. [26] neben dem Füller- und Keimbildungseffekt der Beitrag von gelösten Bestandteilen aus der SFA verantwortlich gemacht.

Nach 60 h erreichten die Hydratationswärmemengen der flugaschehaltigen Zementleime höhere Werte als die des quarzmehlhaltigen Zementleims und die der rechnerischen Verdünnung (Abb. 6-20). Vor allem die SFA F1 leistet einen höheren Beitrag zur Hydratationswärmemenge. Dieser Beitrag der SFA F1 ist nicht zwangsläufig durch eine frühe puzzolanische Reaktion zu begründen. Vielmehr wird die zusätzliche Wärmemenge durch den im Vergleich zur SFA F2 höheren Sulfat- und Alkaligehalt sowie der begünstigten Alit-Hydratation hervorgerufen. Dies wurde durch den berechneten Hydratationsgrad des Alit in Abschnitt 6.1.3 gezeigt.

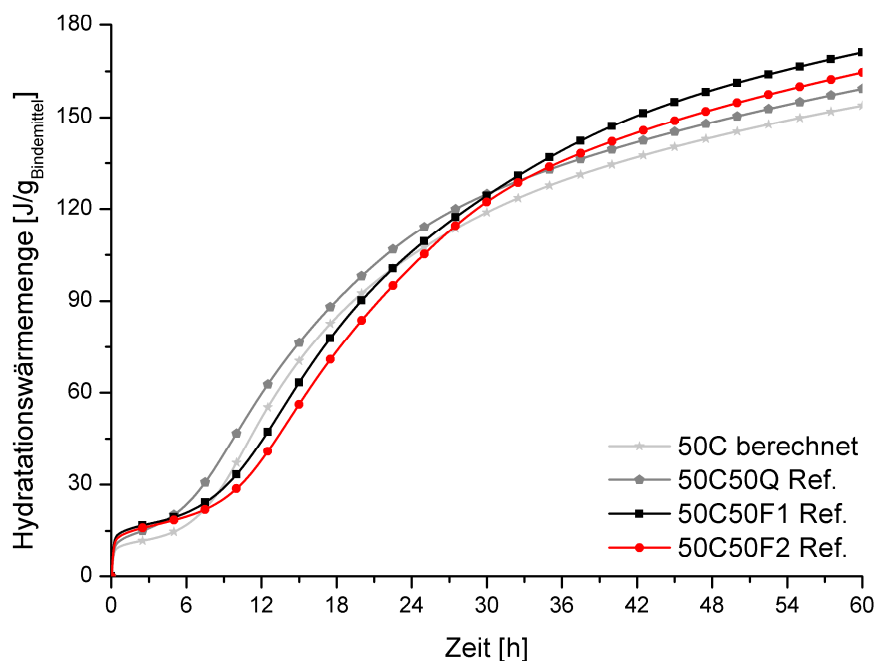


Abb. 6-20: Hydratationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl (Q) oder SFA (F1 bzw. F2) sowie berechnete Hydratationswärmemenge (50C berechnet) bei $w/b = 0,6$

Um nun den Einfluss der Oberflächenbeläge der SFA auf die Hydrationswärme flugaschehaltiger Bindemittel zu untersuchen, wurden diese vorher, wie unter 4.3 beschrieben, gewaschen. Hierdurch sollten die leicht löslichen Alkali- und Erdalkalisulfate sowie weitere lösliche Bestandteile von den Oberflächen entfernt werden.

Vergleicht man nun die Hydrationswärmeflüsse von Zementleimen mit 50 M.-% Zementersatz durch ungewaschene und gewaschene SFA, so fällt auf, dass die gewaschene SFA Fg1 eine verzögerte Hydratation und ein geringeres Maximum der Hydrationswärmeflusses im Vergleich zur SFA F1 zeigte (Abb. 6-21). Diese Verzögerung ist durch das Entfernen der leicht löslichen Alkalisulfate zu erklären. Bei der SFA Fg2 wurde hingegen die Hydratation durch das Waschen beschleunigt. Daher ist anzunehmen, dass die Oberflächenbeläge der SFA F2 die Chemisorption von Calciumionen auf der Oberfläche der Flugaschepartikel behindern. Nach dem Waschen der SFA wurde festgestellt, dass die Feinheit der SFA Fg1 geringfügig erhöht und die der Fg2 leicht vermindert wurde. Der Wärmefluss der SFA Fg1 wurde hingegen verzögert und der der Fg2 beschleunigt. Daher hat die leicht veränderte KGV offensichtlich keinen signifikanten Einfluss auf den Wärmefluss der Zementpasten mit den gewaschenen SFA.

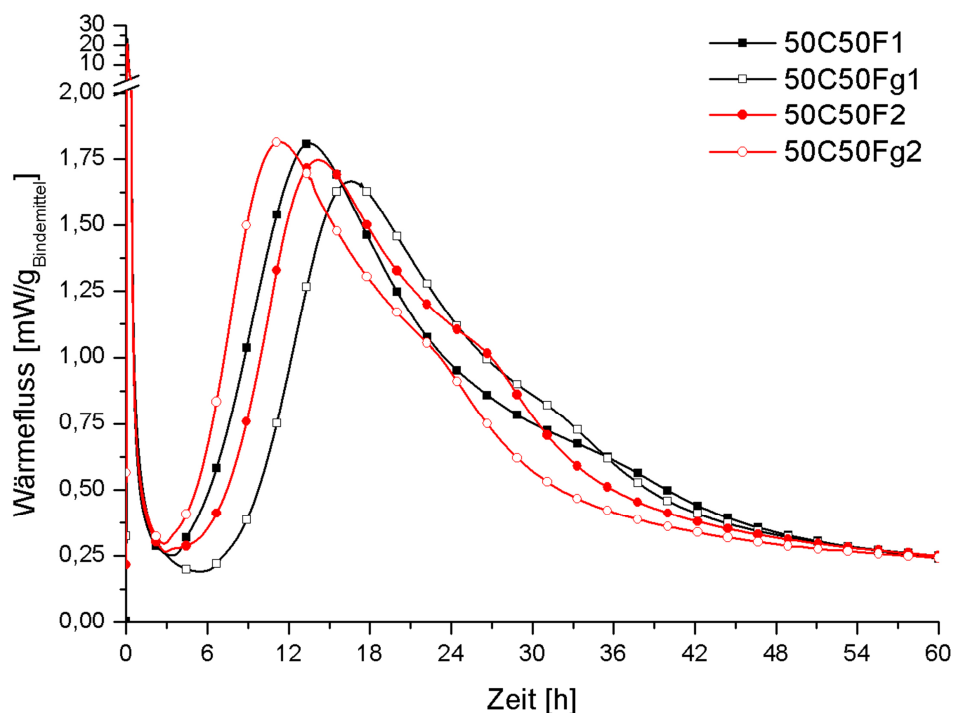


Abb. 6-21: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA (F1 bzw. F2) oder gewaschener SFA (Fg1 bzw. Fg2) bei $w/b = 0,6$

Die Darstellung der Hydratationswärmemengen der untersuchten Systeme zeigt noch einmal den deutlich geringeren Reaktionsgrad der Zementleime mit gewaschener Fg1 (Abb. 6-22). Nach mehr als 32 h war die Gesamtwärme des Zementleims mit der Fg2 ebenfalls geringer als bei Proben mit F2. Dieser Effekt kann dem durch das Waschen reduzierten Sulfatgehalt zugeordnet werden. Wird aus dem Sulfatgehalt der SFA eine komplette Umsetzung in Ettringit angenommen und mit einer Standardbildungsenthalpie des Ettringits von -17550 kJ/mol (nach [27, 133]) eine Wärmemenge berechnet, erhält man für F1 rund $8,5 \text{ J/g}$ und für F2 rund $3,3 \text{ J/g}$. Vergleicht man diese Werte mit der Differenz der Hydratationswärmemenge zwischen Zementpasten mit F2 und Fg2 nach 60 h, ist eine gute Korrelation zu erkennen. Die Differenz zwischen der Hydratationswärmemenge der Zementpasten mit F1 und Fg1 fällt größer aus, da neben der Ettringitbildung Alkalien aus den Oberflächenbelägen die Hydratation beschleunigen und sich so die Hydratationswärmemenge erhöht.

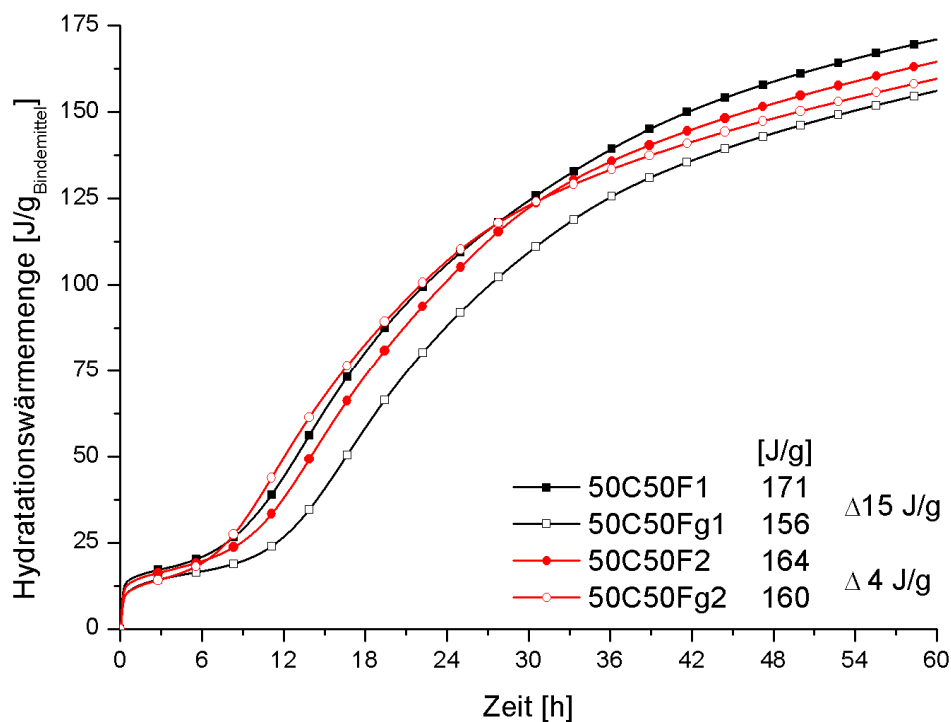


Abb. 6-22: Hydratationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA (F1 bzw. F2) oder gewaschener SFA (Fg1 bzw. Fg2) bei $w/b = 0,6$

Synthetische Flugaschegläser

Zusätzlich zu Bindemittelleimen mit SFA und gewaschenen SFA wurden Leime mit gemahlenden, synthetischen Flugaschegläsern untersucht. Die Wärmeflüsse von Leimen mit Gläsern G1 bis G3 zeigten ein höheres Niveau der dormanten Phase und ein geringeres Maximum des zweiten Peaks im Vergleich zum rechnerischen Wärmeflussverlauf des verdünnten Zementleims (Abb. 6-23). Eine Beschleunigung wie bei quarzmehlhaltigen bzw. eine Verzögerung wie bei flugaschehaltigen Leimen konnte nicht beobachtet werden. Es zeigte sich auch eine Schulter im Anschluss an den zweiten Peak. Während Leime mit G1 und G2 nahezu deckungsgleiche Wärmeflüsse aufwiesen, wurde mit G3 ein leicht erhöhter Wärmefluss gemessen.

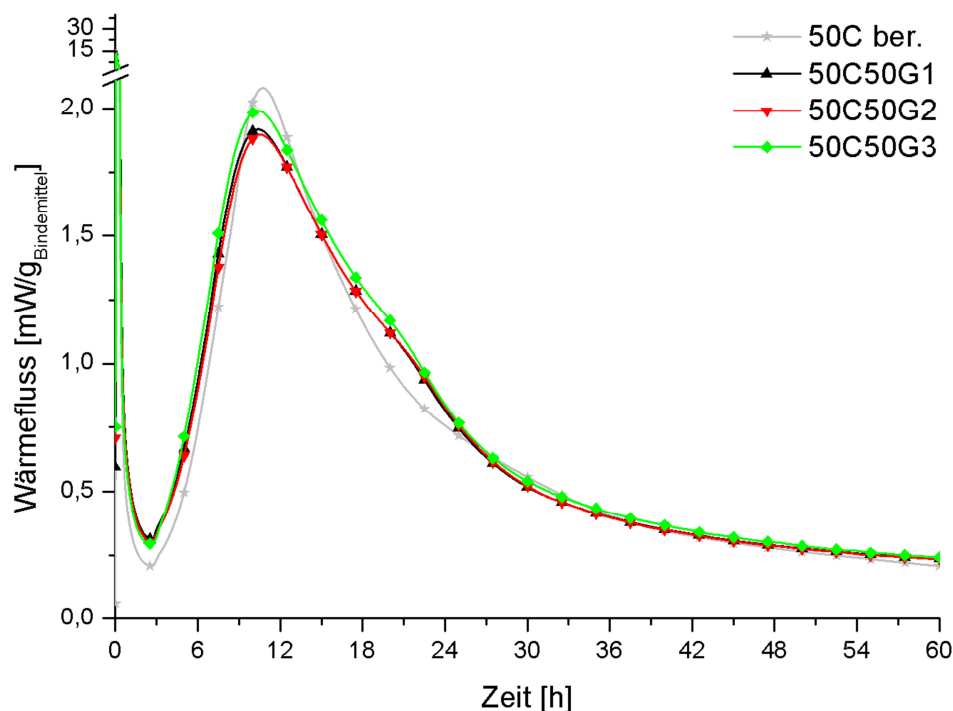


Abb. 6-23: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch Glas (G1, G2 bzw. G3) sowie berechneter Wärmefluss (50C ber.) bei $w/b = 0,6$

Das erhöhte Wärmeflussniveau während der dormanten Phase führte im Vergleich zum berechneten Wärmefluss des reinen Zementleims zu einer leicht erhöhten Wärmemenge der Zementpasten mit synthetischen Flugaschegläsern (Abb. 6-24). Die stärker ausgeprägte Reaktion im Anschluss an das zweite Maximum des Wärmeflusses führte schließlich zu höheren Wärmemengen nach mehr als 18 h. Diese waren ähnlich hoch wie die Wärmemenge quarzmehlhaltiger Zementleime. Unter der Annahme, dass die genannten Effekte auf eine Füller- und Keimbildungswirkung der Gläser zurückzuführen ist und sich bei den Gläsern ähnliche Steigungen der Hydratationswärmemengen einstellen wie bei dem berechneten reinen Zementleim, ist durch die Wärmeflussmessung im betrachteten Zeitraum

kein Hinweis auf eine puzzolanische Reaktion gegeben. Die im Rahmen der Lösungs- und Kalkbindungsuntersuchungen gefundenen Unterschiede in der Reaktionsfreudigkeit konnten durch die Wärmeflussmessungen nicht bestätigt werden. Demnach müsste das Glas G1 die höchste Reaktivität aufweisen, gefolgt von G2 und G3. Wenngleich die Unterschiede der Korngrößenverteilung zwischen den Gläsern sehr gering erscheinen, korrelieren diese mit den Wärmemengen. Glas G3 erreichte die höchste Wärmemenge und hat einen höheren Feinanteil.

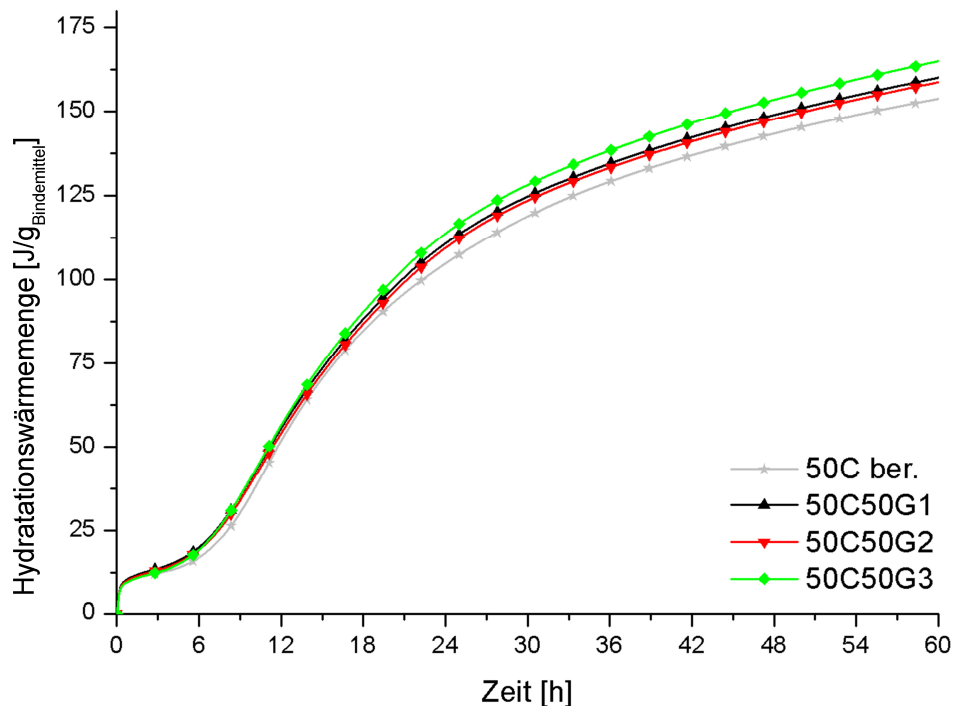


Abb. 6-24: Hydratationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch Glas (G1, G2 bzw. G3) sowie berechnete Hydratationswärmemenge (50C ber.) bei $w/b = 0,6$

6.1.5 Zusammensetzung der Porenlösung zementärer Systeme

Aus Zementleimen mit und ohne Austausch durch Quarzmehl bzw. SFA wurden mit einer hydraulischen Presse nach verschiedenen Zeitpunkten Porenlösungen gewonnen. Die Untersuchungen zu Kristallisationsdrücken von SCHERER [134] machen deutlich, dass sich die Löslichkeit von Phasen mit Zunahme der Druckes verändern. Dies musste bei der Gewinnung von Porenlösungen berücksichtigt werden. CHAPPEX et al. [135] pressten Porenlösungen aus 550 d altem Zementstein mit Drücken von 230 bis 800 N/mm² aus und ermittelten mit steigendem Druck eine Zunahme der Alkalikonzentration in der Porenlösung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war ein Druck von 4 N/mm² ausreichend, um Porenlösungen aus den maximal 24 h alten Proben zu gewinnen. Ein Effekt auf die Löslichkeit der enthaltenen Phasen ist daher nach [134, 135] nicht zu erwarten.

Bei der Auswertung der Ergebnisse der Zusammensetzung von Porenlösungen von Zementleimen wurde teilweise zusätzlich zu den ermittelten Werten die rechnerische 50 %-ige Verdünnung der Ionenkonzentrationen mit angegeben. Dadurch wird sichtbar, dass ein Zementersatz durch 50 M.-% SFA oder Quarzmehl meist keine reine Verdünnung zur Folge hat. Am Beispiel der OH^- -Konzentration wird deutlich, dass auch durch Quarzmehl erhöhte Konzentrationen im Vergleich zur berechneten Verdünnung vorlagen (Abb. 6-25). Neben einer Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes durch die Verdünnung ist das dem Keimbildungseffekt zuzuordnen, da hierdurch ebenfalls die Hydratationsreaktion des Klinkers beschleunigt wird. Bei den SFA bewirken die leicht löslichen Alkalien aus Oberflächenbelägen keine signifikante Zunahme der OH^- -Konzentration. Zu späteren Zeitpunkten ist zu erwarten, dass die flugaschehaltigen Zementleime im Vergleich zur rechnerischen Verdünnung durch eine verstärkte Einbindung von Alkalien in C-(A)-S-H zu geringeren Alkaligehalten in der Porenlösung führen [4, 45-50]. Durch die pH-Abhängigkeit der Calciumlöslichkeit nimmt die Calciumkonzentration der Zementleime ab.

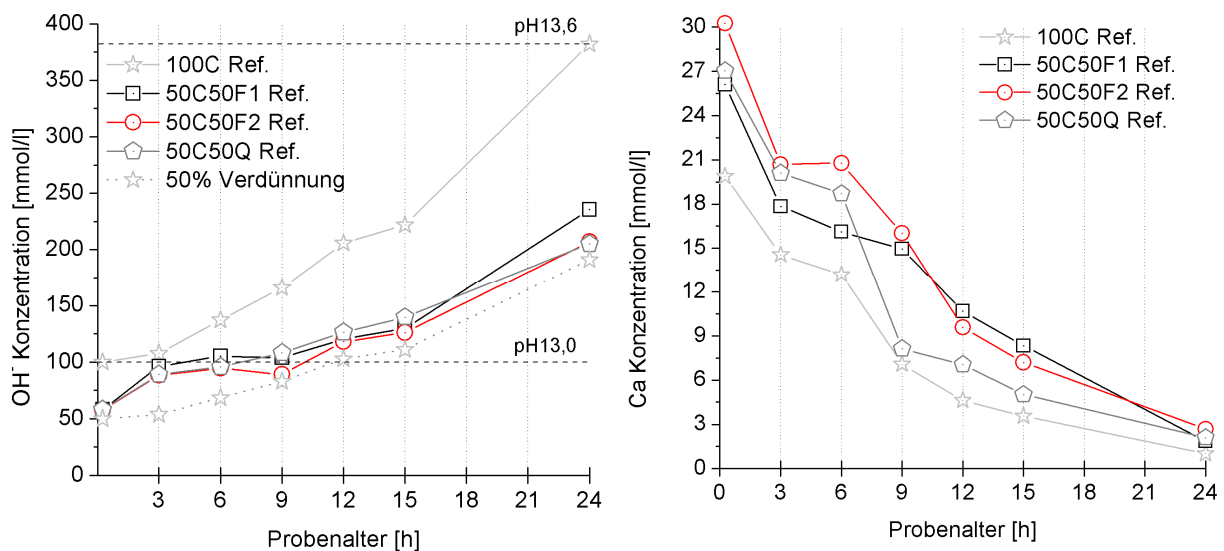


Abb. 6-25: Ionenkonzentrationen in Filtraten von Porenlösungen aus Portlandzementleimen und Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA (F1 bzw. F2) oder Quarzmehl (Q) bei w/b = 0,6 in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer: links Hydroxylionen, rechts Calcium

Anhand der Natrium- und Kaliumkonzentrationen kann der Eintrag der Alkalien durch die SFA betrachtet werden (Abb. 6-26). Durch die SFA F1 wird vor allem Natrium eingetragen, was bereits an den leicht erhöhten OH^- -Konzentrationen sichtbar wurde. Aufgrund der geringeren Mengen an leicht löslichem Kalium aus den SFA liegen die Kaliumkonzentrationen der untersuchten Bindemittelleime in einem ähnlichen Bereich.

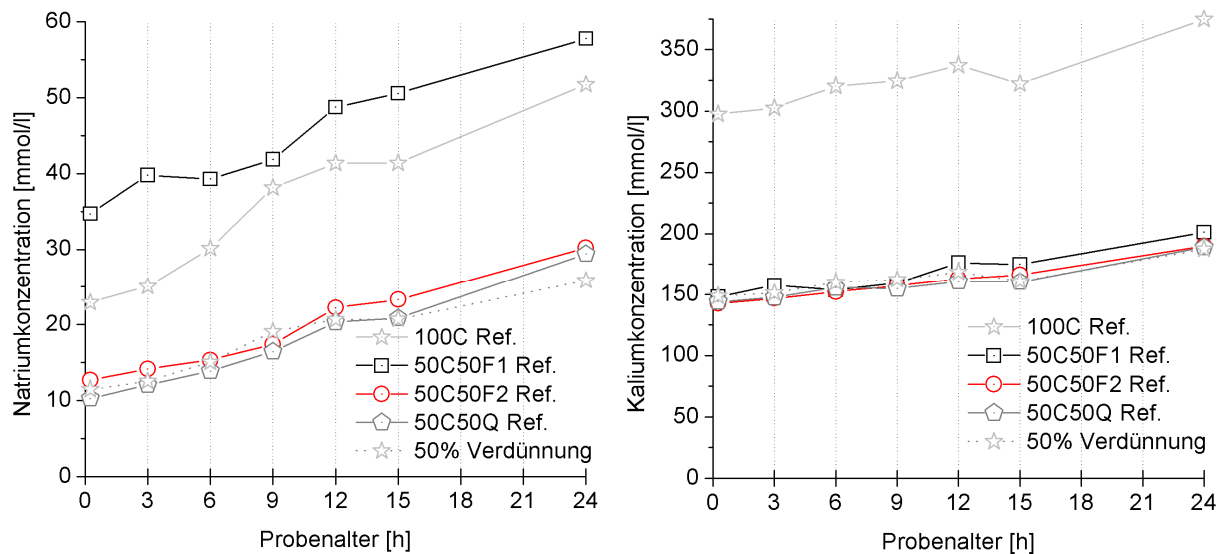


Abb. 6-26: Ionenkonzentrationen in Filtraten von Porenlösungen aus Portlandzementleimen und Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA (F1 bzw. F2) oder Quarzmehl (Q) bei $w/b = 0,6$ in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer: links Natrium, rechts Kalium

Die aus den SFA stammenden Alkalien liegen, wie bereits in (5.1.2) beschrieben, teilweise als Alkalisulfate auf den Oberflächen der SFA vor. Daher kann in Abhängigkeit von der SFA die Sulfatkonzentration der flugaschehaltigen Zementleime höher sein als die der quarzmehlhaltigen und die der rechnerischen Verdünnung (Abb. 6-27).

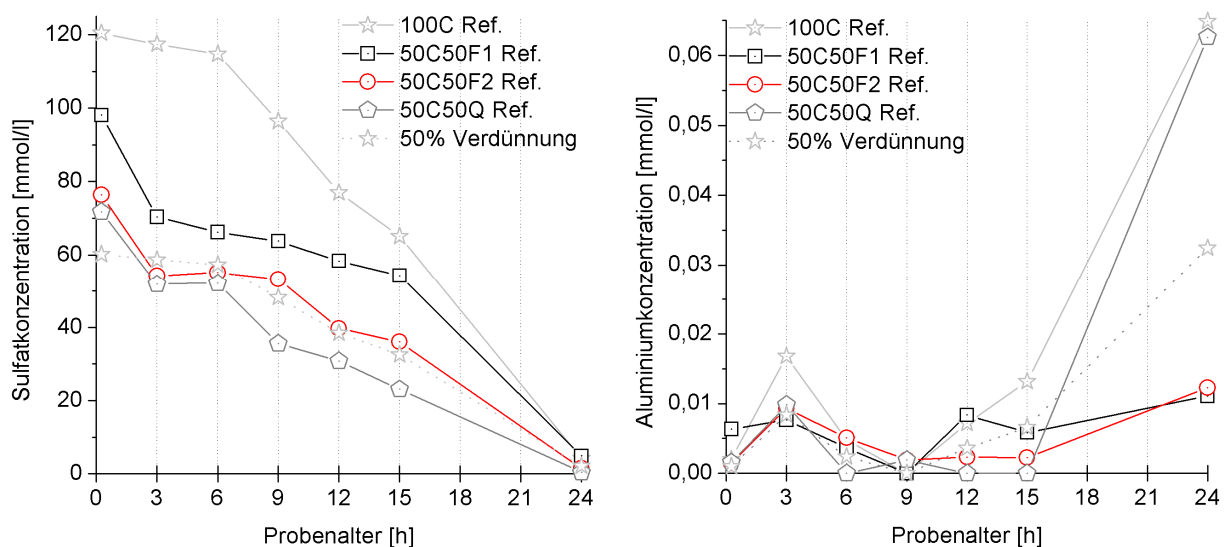


Abb. 6-27: Ionenkonzentrationen in Filtraten von Porenlösungen aus Portlandzementleimen und Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA (F1 bzw. F2) oder Quarzmehl (Q) bei $w/b = 0,6$ in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer: links Sulfat, rechts Aluminium

Dementsprechend stark wird bei der einsetzenden Ettringitbildung Aluminium verbraucht. Der erhöhte Sulfatgehalt der flugaschehaltigen Zementleime führt daher nach 24 h zu einer geringeren Aluminiumkonzentration als bei der rechnerischen Verdünnung. Dies kann ein Grund für die ausgeprägte Schulter im Anschluss an das zweite Maximum bei Wärmeflussmessungen sein. LOTHENBACH et al. [43] untersuchten die Porenlösungen von reinen Portlandzementleimen und kamen zu ähnlichen Ergebnissen. Demnach werden die gemessenen Aluminiumkonzentrationen durch die Ettringitbildung gesteuert. Auffällig sind die geringeren Aluminiumkonzentrationen der Porenlösungen mit SFA im Vergleich zu Portlandzementleimen und Leimen mit Quarzmehl. Ob dies ein Hinweis auf eine Einbindung von Aluminium in C-(A)-S-H ist oder auf eine Umwandlung von Ettringit in Monosulfat zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

In Abhängigkeit von dem Lösungsgleichgewicht stellte sich die nachfolgend dargestellte Siliciumkonzentration ein (Abb. 6-28). Die Porenlösungen der flugaschehaltigen Zementleime verhalten sich, wie bei den bereits betrachteten weiteren Ionenkonzentrationen, unterschiedlich zu Porenlösungen von quarzmehlhaltigen Zementleimen. Aufgrund der höheren Siliciumkonzentrationen nach 24 h im Vergleich zu quarzmehlhaltigem Zementleim kann hier von einer Lösung des Siliciums aus dem Flugascheglas ausgegangen werden. Allerdings kann auch die erhöhte Hydroxylionenkonzentration ein Grund sein. Berücksichtigt man den höheren Natriumgehalt der SFA F1, liegt der Schluss nahe, dass hierdurch auch die Siliciumlöslichkeit erhöht werden kann. Zusammenhänge dieser Art wurden von HÜTTL [7] beschrieben.

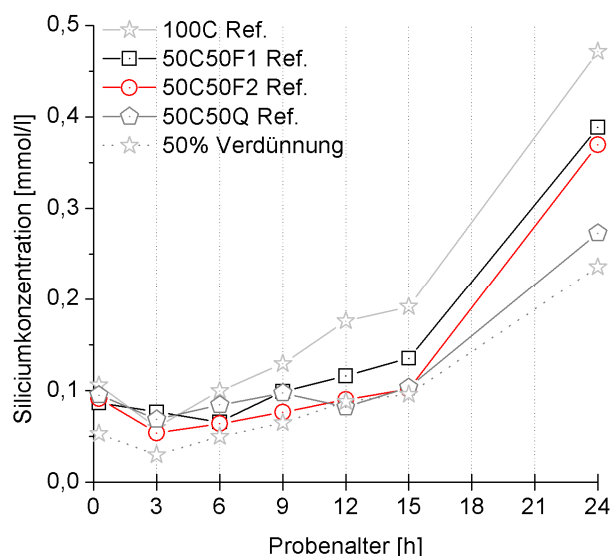


Abb. 6-28: Siliciumkonzentrationen in Filtraten von Porenlösungen aus Portlandzementleimen und Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA (F1 bzw. F2) oder Quarzmehl (Q) bei w/b = 0,6 in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer

6.1.6 Frühfestigkeit und Aktivitätsindex

Mit den bereits untersuchten Bindemittelgemischen mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA oder Quarzmehl wurden Mörtel in Anlehnung an DIN EN 196-1 [124] hergestellt. Nachfolgend sind die Druckfestigkeiten nach einem Tag aufgeführt (Abb. 6-29). Die Werte der Druckfestigkeitsprüfungen sind im Anhang unter 9.9 zu finden. Mörtel mit Quarzmehl ($O_{\text{spez.}} = 4400 \text{ cm}^2/\text{g}$) hatte die höchste Druckfestigkeit, gefolgt von den flugaschehaltigen Mörteln mit SFA F2 ($O_{\text{spez.}} = 3700 \text{ cm}^2/\text{g}$) und F1 ($O_{\text{spez.}} = 3400 \text{ cm}^2/\text{g}$) mit der geringsten Druckfestigkeit. Somit ergab sich eine Reihung der Festigkeit entsprechend der Feinheit der Zusatzstoffe. Das Entfernen von Alkalisulfaten von der Oberfläche der SFA F1 führte bei Mörtel mit der gewaschenen Fg1 nach einem Tag zu geringeren Druckfestigkeiten. Bei Mörteln mit Fg2 zeigte sich hingegen keine Veränderung der Druckfestigkeit. Somit haben die Oberflächenbeläge der SFA F2 nur einen Einfluss auf die frühe Hydratationsreaktion. Diese Zusammenhänge decken sich mit den Ergebnissen aus den Wärmeflussuntersuchungen.

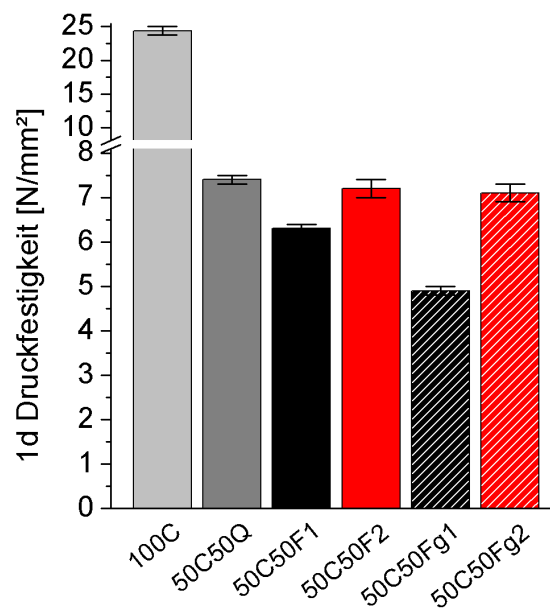


Abb. 6-29: Druckfestigkeiten in Anlehnung an DIN EN 196-1 [124] von Portlandzementmörteln und Mörteln mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Quarzmehl (Q), SFA (F1 bzw. F2) oder gewaschener SFA (Fg1 bzw. Fg2) nach einem Tag

Der Aktivitätsindex nach DIN EN 450-1 [12] der SFA F1 und F2 ermöglicht einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der beiden SFA (Abb. 6-30, Anhang 9.9). Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen sind keine signifikanten Unterschiede der Aktivitätsindizes zwischen den SFA, ungewaschen oder gewaschen, zu erkennen. Auch an den Aktivitätsindizes nach 90 Tagen war keine höhere Reaktivität des Flugascheglasses der SFA F1 im Vergleich zu F2 festzustellen.

Tendenziell kann durch das Waschen der SFA F1 der Aktivitätsindex gesteigert werden, während dies bei F2 zu keiner Leistungssteigerung führt. Für die Wirkung der leicht löslichen Oberflächenbeläge folgt, dass Alkalisulfate zu geringeren Festigkeiten nach 7 d und darüber hinaus führen. Bei Druckfestigkeitsuntersuchungen von flugaschehaltigen Mörteln nach einem Tag führten die Alkalisulfate zu einer höheren Festigkeit. Diese Wirkung von Alkalisulfaten auf die Festigkeit wird auch von LAWRENCE [89] beschrieben, allerdings im reinen Portlandzementssystem.

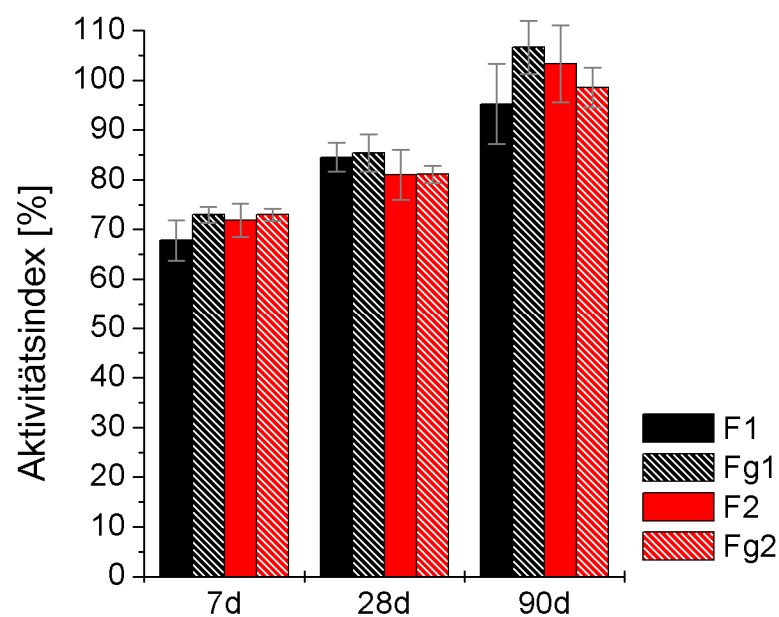


Abb. 6-30: Aktivitätsindizes in Anlehnung an DIN EN 450-1 [12] mit SFA (F1 bzw. F2) oder gewaschener SFA (Fg1 bzw. Fg2)

In Abhängigkeit vom Prüfzement kann mit dem Aktivitätsindex die Leistungsfähigkeit von SFA beurteilt werden. Dies ist für die praktische Anwendung von Bedeutung. Aus den gewonnenen Ergebnissen wird jedoch deutlich, dass eine Aussage zur puzzolanischen Reaktivität nur bedingt möglich ist.

6.1.7 Zusammenfassung

Die Lösung von Flugascheglas bei einem pH-Wert von 13,0 in den ersten 24 h ist sehr gering. Dennoch kann zu diesem Zeitpunkt bereits eine Kalkbindung des Flugascheglasses festgestellt werden. Bei konstanter Feinheit ist das Ausmaß dieser frühen puzzolanischen Reaktion abhängig von der Zusammensetzung des Flugascheglasses. Anhand des ASI wurde deutlich, dass mehr Alkalien und Erdalkalien in den Flugaschegläsern enthalten waren, als für die Stabilisierung des Aluminiums und dessen Einbau als Netzworkebildner nötig sind. Der Einbau von Natrium, Kalium und Calcium als Netzworkebildner führt zu einem erhöhten NBO/T und damit zu lokalen Schwachstellen. Die frühe Korrosion dieser lokalen Schwachstellen konnte mit der Elektronenmikroskopie sichtbar gemacht werden.

Es wurde darüber hinaus gezeigt, dass die Oberflächenbeläge der SFA positiv wie auch negativ auf die Kalkbindung wirken können. Übertragen auf zementäre Systeme waren diese Effekte ebenfalls zu beobachten, während die frühe puzzolanische Reaktion von anderen, intensiveren Reaktionen überdeckt wurde und somit keinen signifikanten Beitrag zum Hydratationsgrad leistete. Ein Hinweis auf eine beschleunigte Reaktion von Alit nach 15 h war anhand des Hydratationsgrades von flugaschehaltigen Bindemittelgemischen gegeben. Anzunehmen ist schließlich, dass im Falle der flugaschehaltigen Zementpasten die Kombination aus Hydratphasenbildung durch zusätzliches Sulfat und die beschleunigte Alitreaktion ursächlich sind für die höheren Hydratationsgrade im Vergleich zu quarzmehlhaltigen Zementpasten.

Die Ergebnisse aus Wärmeflussmessungen an den untersuchten Bindemitteln schienen zunächst zu anderen Schlussfolgerungen zu führen. Es ist jedoch zu bedenken, dass die bei der Wärmeflusskalorimetrie ermittelte Enthalpie nicht proportional zur Wasserbindung ist. Durch die im Vergleich zu flugaschehaltigen Zementleimen intensivere Keimbildungswirkung des Quarzmehls werden vor allem die Aluminatreaktionen, die hohe Standardbildungsenthalpien aufweisen, beschleunigt [29]. Das kann zu einer höheren Hydratationswärme zu frühen Zeitpunkten führen, als bei den flugaschehaltigen Systemen. Die höhere Wasserbindung der SFA nach 15 h Hydratation resultiert wiederum aus den Sulfaten, die in den Oberflächenbelägen enthalten sind. Hieraus kann sich zusätzlicher Ettringit bilden.

Aus den Analysen der Porenlösungen der untersuchten Systeme waren vor allem geringere Aluminiumkonzentrationen flugaschehaltiger Systeme zu Zeitpunkten festzustellen, die unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Wärmeflussmessungen auf eine erhöhte Ettringitbildung hindeuteten.

Durch die Ergebnisse von Festigkeitsuntersuchungen an Mörteln mit SFA und Quarzmehl wurde deutlich, dass die Keimbildungswirkung und der Füllereffekt die geringe, frühe puzzolanische Reaktion überdecken. Das Waschen der SFA führte zu ähnlichen

Ergebnissen wie bei Kalkbindungsuntersuchungen und Wärmeflussmessungen. So erreichte Mörtel mit gewaschener SFA Fg1 geringere Eintagesdruckfestigkeiten, während bei Verwendung von Fg2 keine Einbußen in der Druckfestigkeit nach einem Tag gemessen wurden. Ursache hierfür ist, dass bei F1 leicht lösliche Alkalisulfate die frühe Hydratationsreaktion im zementären System begünstigen und ein Waschen daher zu einer reduzierten Hydratationsreaktion führt. Bei Mörtelfestigkeiten zeigte sich, dass nach mehr als 7 Tagen die Alkalisulfate aus Oberflächenbelägen der SFA zu geringeren Druckfestigkeiten führten. Hingegen ist die Oberfläche der SFA F2 neben geringen Mengen an Calciumsulfat vermutlich mit Oberflächenbelägen bedeckt, die die Hydratationsreaktion stören. Eine Entfernung dieser Beläge führte zu einer gesteigerten Hydratationswärmeentwicklung nach < 32 h. Auf die Druckfestigkeiten hatten diese Beläge keinen Einfluss.

6.2 Wirkung organischer Additive auf die Hydratation flugaschehaltiger Zemente

Aufbauend auf die Ergebnisse aus 6.1 werden nachfolgend die Effekte von organischen Additiven auf die Lösung und die Puzzolanität des Flugascheglasses sowie auf die Hydratationsreaktion von Flugaschen und Flugaschegläsern zusammen mit Portlandzement betrachtet.

6.2.1 Auswahl geeigneter Additive

Um eine Auswahl geeigneter Additive zu treffen, musste auch die Interaktion mit Portlandzement berücksichtigt werden. Die Wärmeflusskalorimetrie bietet eine gute Möglichkeit die Wirkung organischer Additive auf die Hydratation flugaschehaltiger Zemente zu untersuchen. Nicht alle Additive, die bekannt sind für ihre Fähigkeit das Glasnetzwerk im alkalischen Milieu anzugreifen, kommen aufgrund von negativen Auswirkungen auf die Hydratation von Portlandzement für eine Anwendung in Betracht. Dies wird in der nachfolgenden Ergebnisdarstellung der Wärmeflussuntersuchungen deutlich.

Glaslösende organische Substanzen

Die nun im Folgenden untersuchten und in 5.4 beschriebenen organischen Additive Brenzcatechin (BK), BisTris, Kronenether 12-Krone-4 (KE) und Zitronensäure (ZS) sind keiner bestimmten Stoffgruppe zugeordnet. Vielmehr war bei diesen Stoffen die erwartete Verstärkung der Korrosion des Flugascheglases das Auswahlkriterium. Kronenether 12-Krone-4 wurde ausgewählt, da hier eine Affinität zur Bildung von Aluminiumkomplexen erwartet wurde, die die Glaslösung begünstigen sollte.

Anhand der Hydratationswärmeentwicklung von Zementleimen mit 50 M.-% Zementersatz durch SFA F1 wird deutlich, dass mit Ausnahme von Kronenether die Hydratationsreaktionen durch die weiteren verwendeten Additive verzögert werden (Abb. 6-31). Die Hydratationswärmeentwicklung von Zementleimen mit SFA F2 und Quarzmehl mit den untersuchten Substanzen zeigten ähnliche Verläufe. Die Darstellung der Ergebnisse sind im Anhang unter 9.5 zu finden.

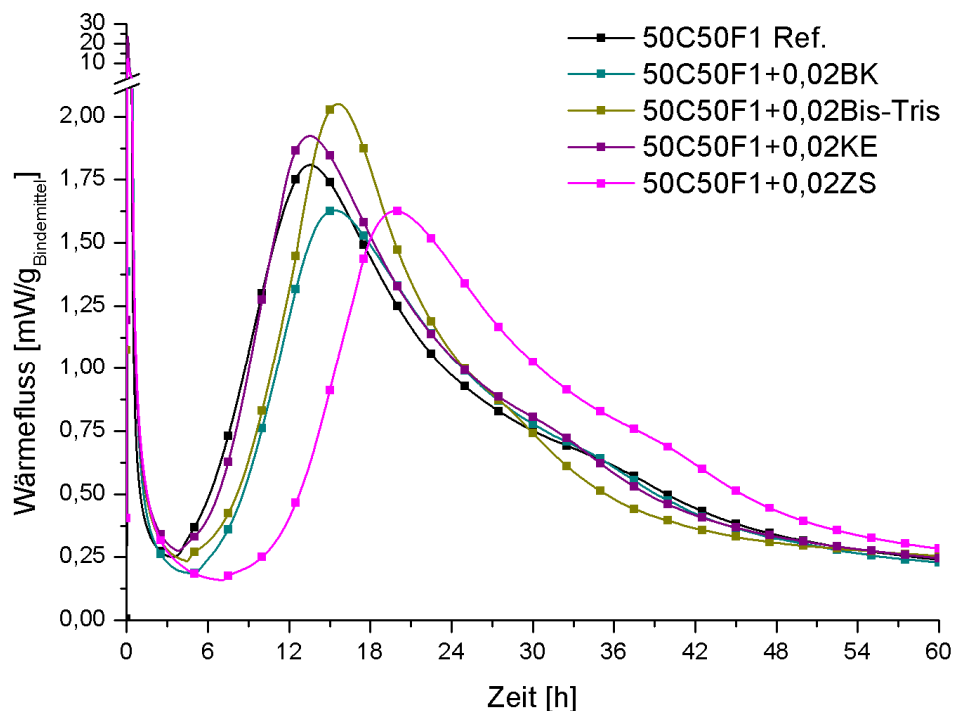


Abb. 6-31: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Brenzcatechin (BK), BisTris, Kronenether 12-Krone-4 (KE) oder Zitronensäure (ZS) bei $w/b = 0,6$

Die Integration der Wärmeflüsse liefert die Gesamtwärmemenge der Hydratationsreaktion (Abb. 6-32). Hieraus erschien zunächst Kronenether 12-Krone-4 als wirksamstes Additiv. Die weiteren untersuchten Substanzen zeigten hingegen geringere Gesamtwärmemengen. Einer starken Verzögerungswirkung durch Zitronensäure, die im System als Citrat vorliegt, folgt eine intensivere Zunahme der Wärmemengen nach mehr als 24 h. Aufgrund der Steigung der Wärmemengenkurve kann davon ausgegangen werden, dass das System mit Citrat nach mehr als 60 h eine ähnlich hohe oder höhere Hydratationswärmemenge im Vergleich zur Referenz erreicht. Die Hydratationswärmemengen von Zementleimen mit SFA F2 und Quarzmehl mit den untersuchten Additiven sind im Anhang unter 9.5 zu finden.

Die negative Auswirkung der untersuchten Stoffe auf die Zementhydratation ist deutlich größer als der mögliche positive Effekt auf die Glaslösung. Aufgrund dieser Ergebnisse werden Brenzcatechin und BisTris nicht weiter berücksichtigt. Lediglich Ergebnisse mit Kronenether und Zitronensäure werden im Rahmen der weiteren Auswertung und Diskussion behandelt.

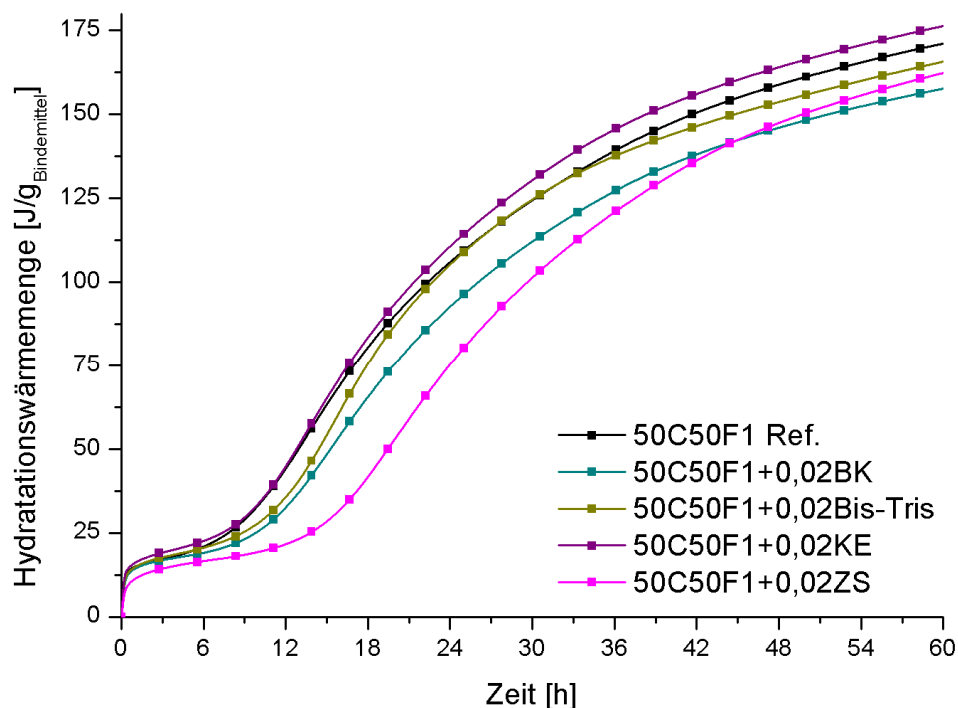


Abb. 6-32: Hydratationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Brenzcatechin (BK), BisTris, Kronenether 12-Krone-4 (KE) oder Zitronensäure (ZS) bei $w/b = 0,6$

Derivate von Alkanolaminen

Im Einklang mit Ergebnissen von RAMACHANDRAN [100, 101, 111] zeigten Untersuchungen zum Einfluss von TEA auf den verwendeten Portlandzement, dass Konzentrationen von bis zu 0,2 M.-% TEA den Hydratationswärmefluss und die Hydratationswärmemenge von damit hergestellten Zementleimen verzögern und vermindern (Abb. 6-33). Geringere TEA-Dosierungen zeigten hingegen nach [100] keinen signifikanten Effekt auf die Hydratation von Portlandzement, was anhand der Hydratationswärmeentwicklung von Pasten mit 0,02 M.-% TEA bestätigt werden konnte. Die Wirkung ist jedoch abhängig von der Zementzusammensetzung. Bei einem ferritreicheren Zement könnte demnach auch eine Leistungssteigerung erfolgen [101].

Bei den dargestellten Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass im verwendeten Portlandzement bereits 0,025 M.-% TEA als Mahlhilfsmittel eingesetzt wurden.

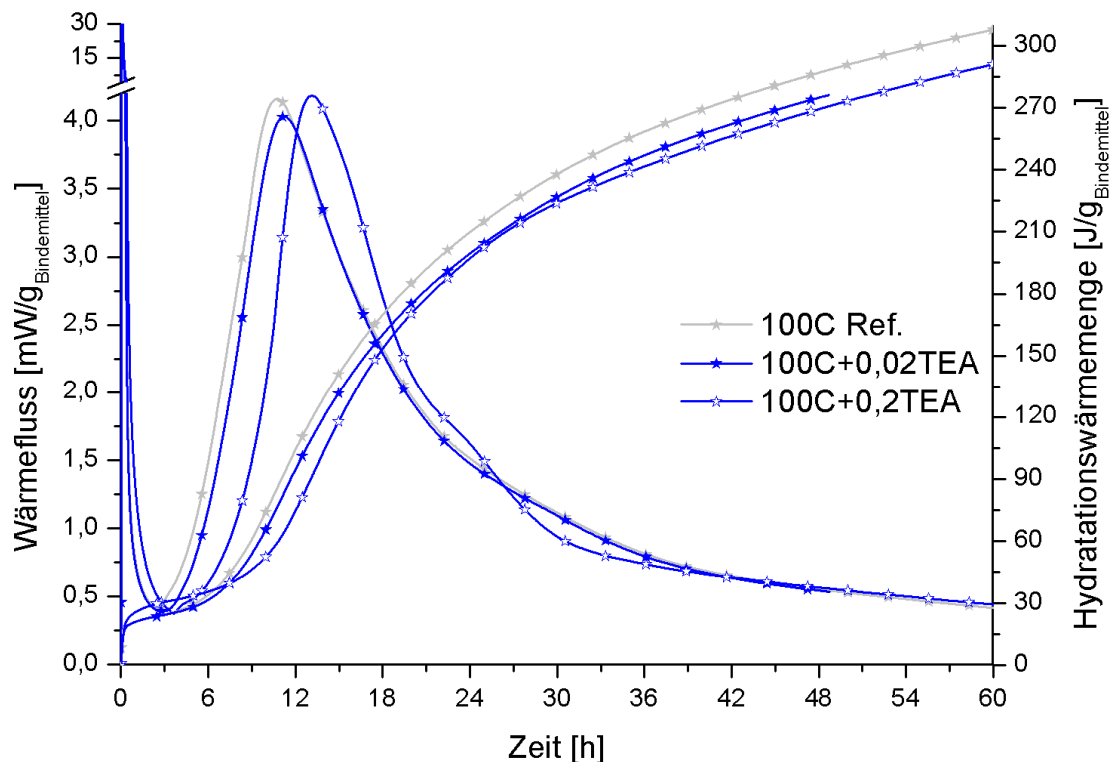


Abb. 6-33: Wärmeflüsse von Portlandzementleim (CEM I 42,5 R) ohne und mit Zugabe von 0,02 oder 0,2 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) bei $w/b = 0,6$

Wie schon anhand von Versuchen mit TEA zu sehen war, führt auch die Zugabe der weiteren hier untersuchten Alkanolamine TIPA und DEIPA zu einer Verringerung der Wärmeflussrate des untersuchten Portlandzements (Abb. 6-34). Auffällig ist die Intensivierung der Schulter im Anschluss an das zweite Maximum im Wärmefluss bei Verwendung von TIPA. Auch die Zugabe von DEIPA führt in diesem Bereich zu einer Veränderung im Vergleich zur Referenz. Unter der Annahme, dass es sich bei diesem Bereich um den Umsatz des Sulfatträgers mit dem Aluminat aus dem Zement handelt, deutet dies auf eine Interaktion der Additive mit dem Aluminat oder auch dem Sulfat hin. Eine beschleunigte Reaktion von Aluminat mit Sulfat in Anwesenheit von TEA wurde auch von [100] festgestellt.

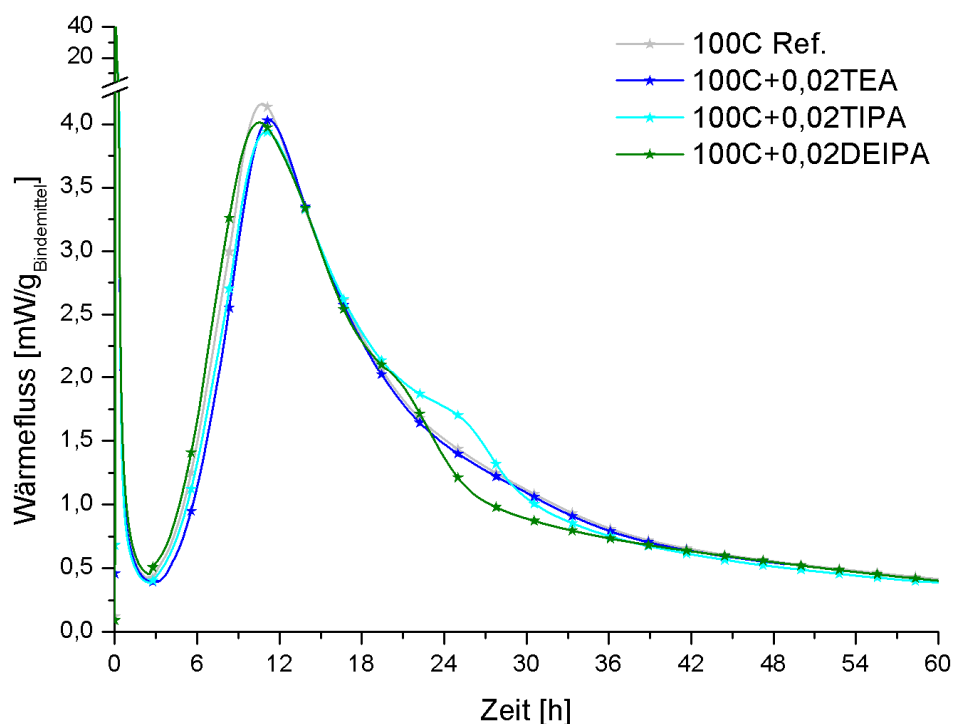


Abb. 6-34: Wärmeflüsse von Portlandzementleimen (CEM I 42,5 R) ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA), Triisopropanolamin (TIPA) oder Diethanolisopropanolamin (DEIPA) bei $w/b = 0,6$

TEA, TIPA und DEIPA führten bei Zementleimen mit 50 M.-Zementaustausch durch SFA F1 zu gesteigerten Wärmeflüssen im Vergleich zur Referenz ohne Additiv (Abb. 6-35). Jedoch fand zunächst bei Zugabe von TEA oder DEIPA eine Verlängerung der dormanten Phase statt, die schließlich im Fall einer TEA Dosierung durch eine intensivere Steigung der Hauptphase kompensiert wurde. DEIPA hingegen führte zu einem verzögerten zweiten Maximum. TIPA hat bis zum Maximum der Hauptphase keinen signifikanten Effekt auf den Wärmefluss und führt dann im Anschluss zu einer Steigerung und zu einem dritten Maximum des Wärmeflusses. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass dieser Effekt bei Zugabe von TIPA und DEIPA zum Teil bereits im reinen Zementsystem beobachtet wurde und die Zugabe von TEA im flugaschehaltigen System erstmals eine Reaktion zeigte.

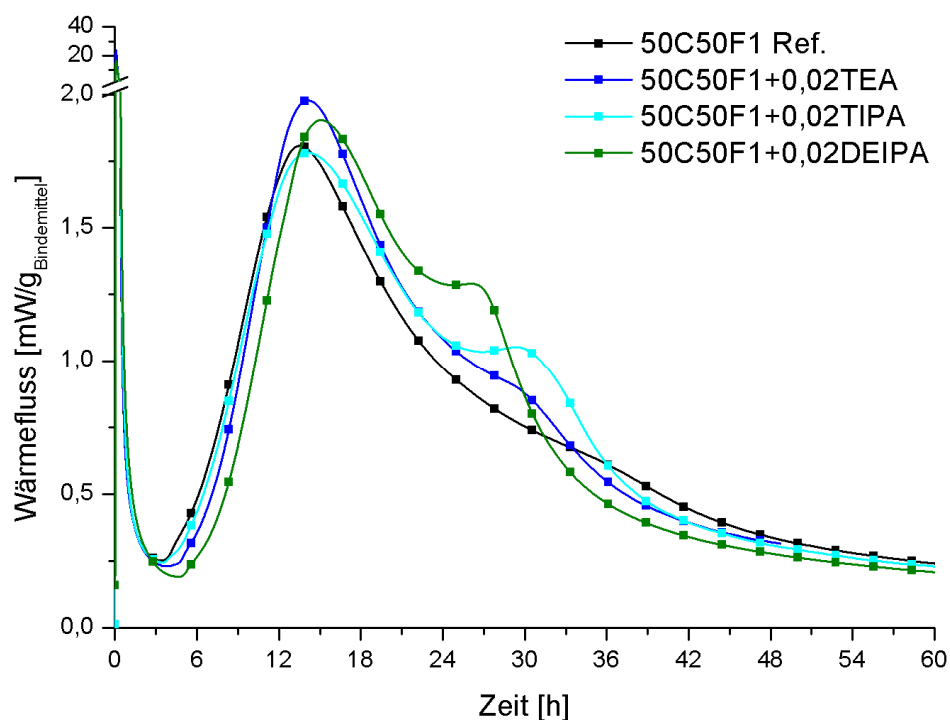


Abb. 6-35: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA), Triisopropanolamin (TIPA) oder Diethanolisopropanolamin (DEIPA) bei $w/b = 0,6$

Aus den Untersuchungen der Hydratationswärmeentwicklung der Zementleime ergibt sich erwartungsgemäß eine gesteigerte Hydratationswärmemenge der flugaschehaltigen Leime durch Zugabe der Alkanolamine (Abb. 6-36). In Abhängigkeit vom verwendeten Derivat ist dieser Effekt jedoch erst nach 18 bis 24 h erkennbar. TEA bringt demnach die früheste Leistungssteigerung und liegt im späteren Verlauf gleichauf mit TIPA, welches etwa nach 24 h eine höhere Wärmemenge liefert als die Referenz. DEIPA hingegen führt zu reduzierten Wärmemengen nach mehr als 40 h im Vergleich zur additivfreien Referenz.

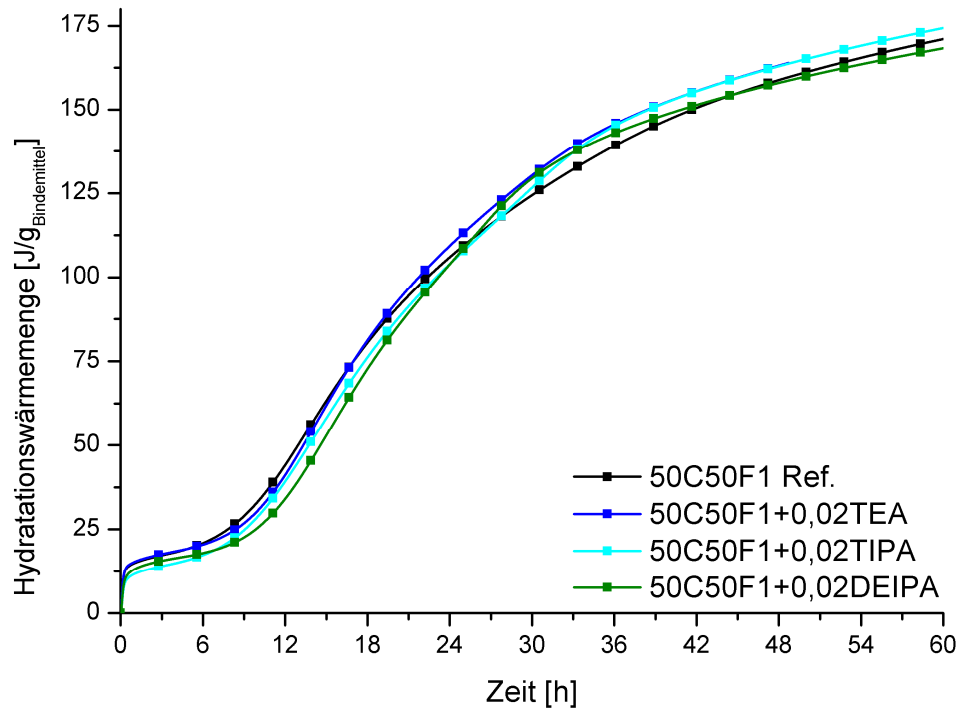


Abb. 6-36: Hydratationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA), Triisopropanolamin (TIPA) oder Diethanolisopropanolamin (DEIPA) bei w/b = 0,6

Die bei der SFA F1 gemachten Beobachtungen lassen sich teilweise auch bei der alkaliärmeren SFA F2 feststellen (Abb. 6-37). Eine Ausnahme bildet DEIPA, welches hier zu einem deutlich geringeren zweiten Maximum und im Anschluss zu einem größeren dritten Maximum des Wärmeflusses führt. Hier bestehen demnach Abhängigkeiten von den Eigenschaften der verwendeten SFA.

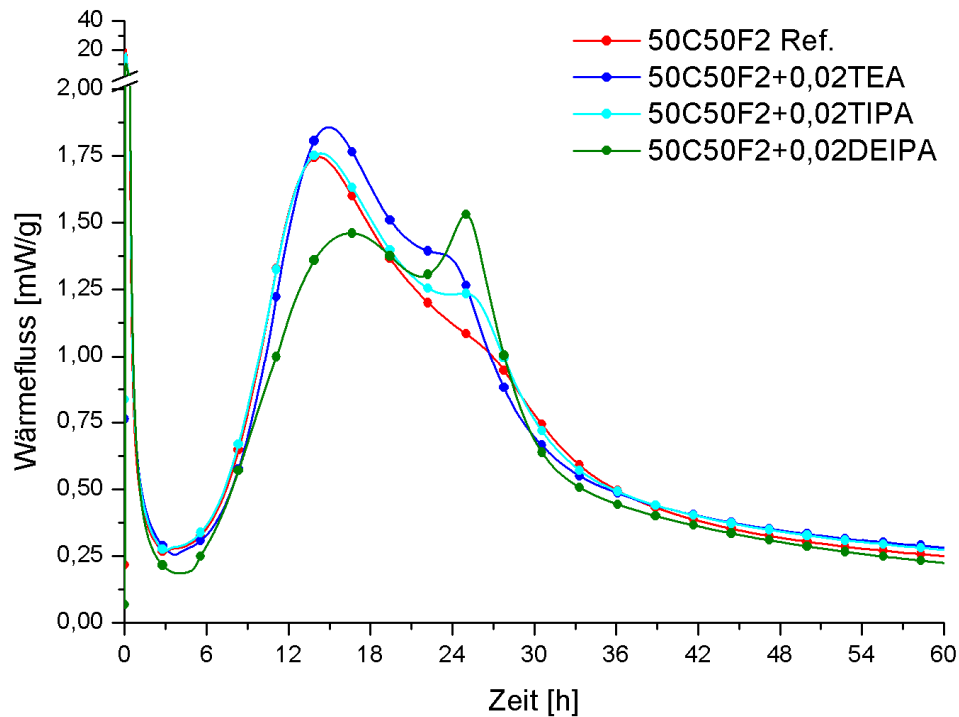


Abb. 6-37: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F2 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA), Triisopropanolamin (TIPA) oder Diethanolisopropanolamin (DEIPA) bei $w/b = 0,6$

Bei Zementleimen mit der SFA F2 liegt schließlich die Gesamtwärmemenge der Hydratation bei Verwendung von DEIPA deutlich unter der der Referenz (Abb. 6-38). TEA und TIPA scheinen weniger sensitiv auf die Veränderung der Zusammensetzung und Eigenschaften der SFA zu reagieren.

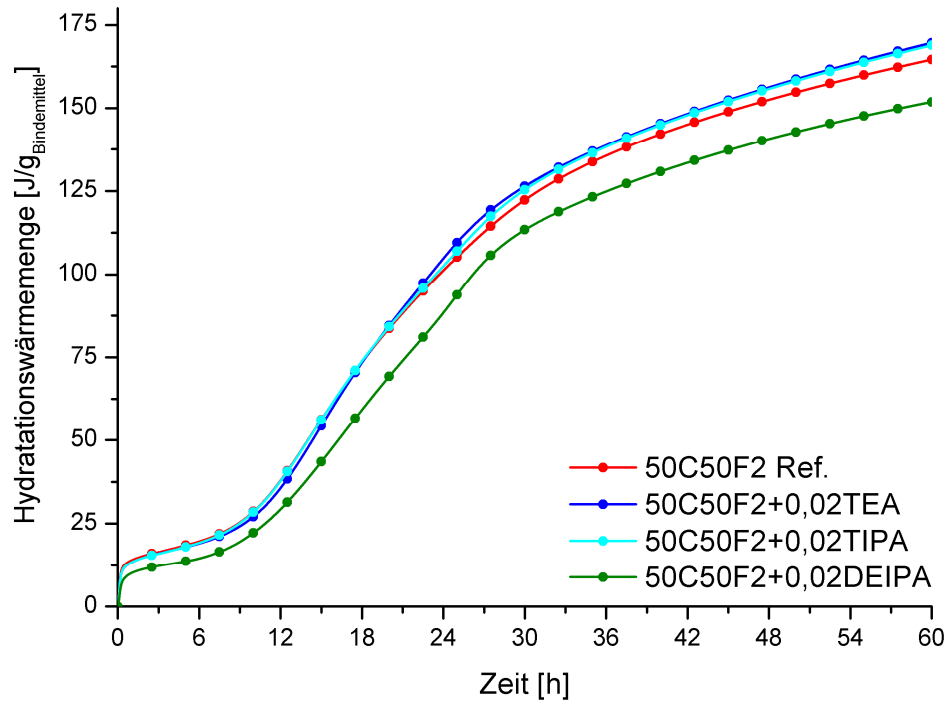


Abb. 6-38: Hydrationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F2 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA), Triisopropanolamin (TIPA) oder Diethanolisopropanolamin (DEIPA) bei w/b = 0,6

Wird nun Quarzmehl als inerter Zusatzstoff verwendet, um die Verdünnung des Zementsystems nachzustellen, wird deutlich, dass ähnlich wie bei Untersuchungen mit der SFA F1 auch hier gesteigerte Wärmeflussraten aus der Alkanolaminzugabe resultieren und ähnliche Effekte beobachtet werden können (Abb. 6-39). Demnach ist nicht nur die chemische bzw. mineralogische Zusammensetzung der SFA ein Einflussfaktor, sondern auch die physikalische Wirkung, resultierend aus Feinheit und Morphologie. Der bei Verwendung von DEIPA ausgeprägte Dritte Peak war bereits bei Untersuchungen mit der SFA F2 zu beobachten, die eine höhere Feinheit aufweist als F1. Dies führt zu dem Schluss, dass die höhere Feinheit der SFA F2 eine Ursache sein könnte. TEA scheint den geringsten Effekt auf das quarzmehlhaltige System zu haben.

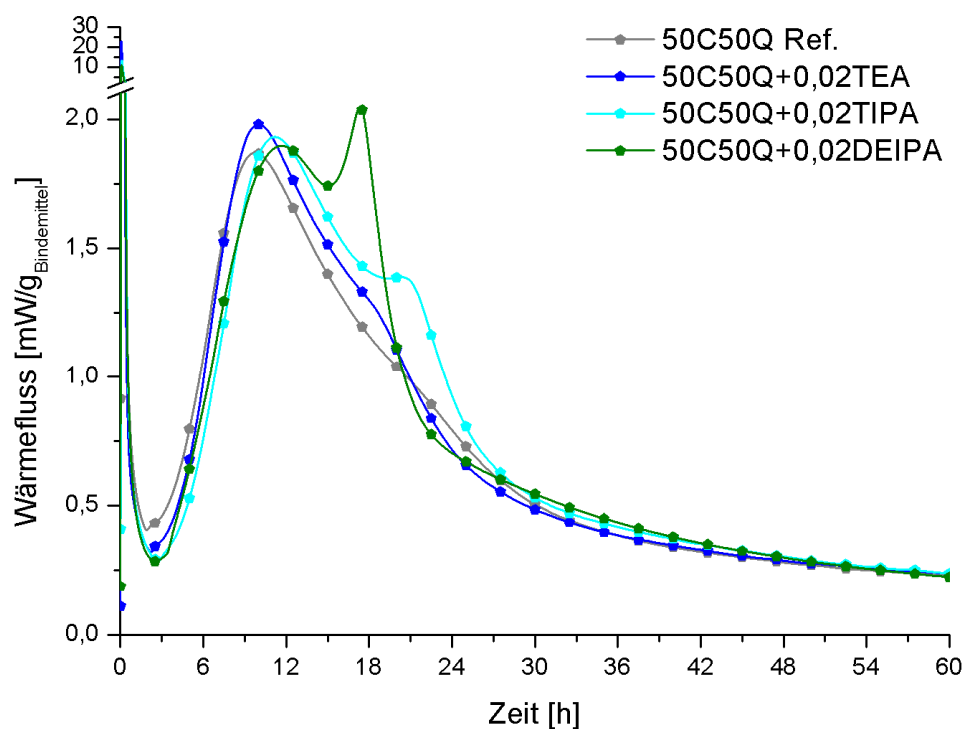


Abb. 6-39: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Quarzmehl ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA), Triisopropanolamin (TIPA) oder Diethanolisopropanolamin (DEIPA) bei $w/b = 0,6$

Die insgesamt früher einsetzende Hydratationswärmeentwicklung der Hauptreaktion führt dazu, dass die Gesamtwärmeentwicklung der quarzmehlhaltigen Zementleime mit Additivzugabe zu früheren Zeitpunkten die der Referenz übersteigt, als es bei flugaschehaltigen Systemen zu beobachten war (Abb. 6-40). Die Verwendung von TIPA und DEIPA führte zu ähnlich hohen Wärmemengen wie bei flugaschehaltigen Systemen. Somit scheint lediglich TEA mit SFA zu interagieren und erreicht in quarzmehlhaltigen Zementleimen eine geringere Zunahme der Wärmemengen. TEA hat offensichtlich einen größeren Effekt auf die Hydratation flugaschehaltiger Bindemittelleime, während die Zugabe von TIPA und DEIPA vornehmlich auf die Portlandzementhydratation wirken.

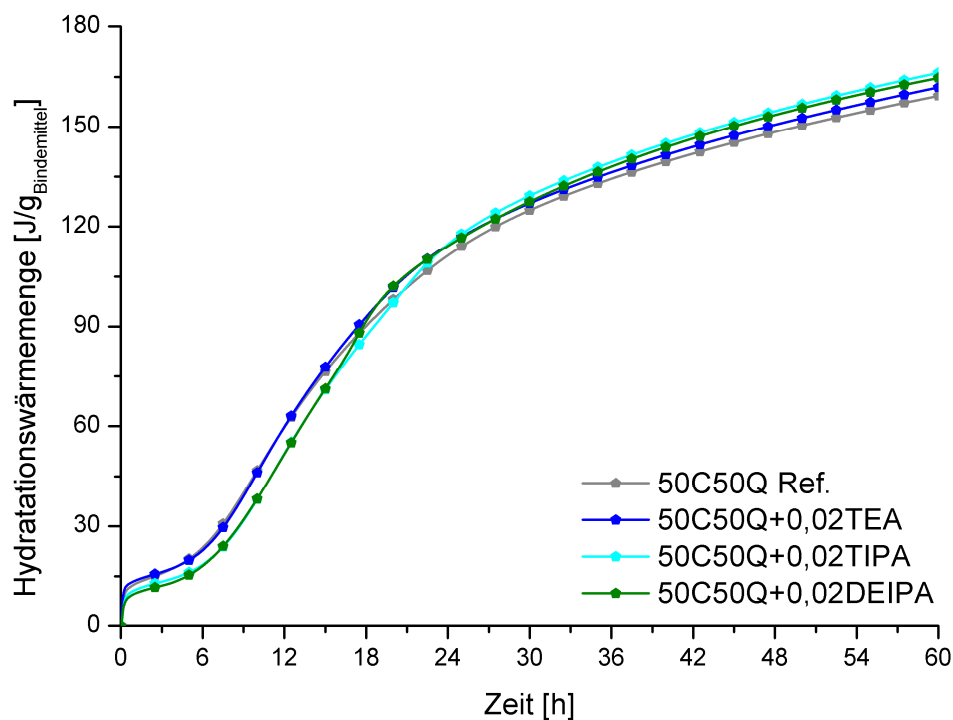


Abb. 6-40: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Quarzmehl ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA), Triisopropanolamin (TIPA) oder Diethanolisopropanolamin (DEIPA) bei $w/b = 0,6$

6.2.2 Einfluss des Sulfatgehaltes auf die Wirkung der Alkanolamine

Reduzierung des Sulfatgehaltes durch Waschen

Da die Oberflächenbeläge zu einem großen Teil aus Sulfaten bestehen, wurde durch das Waschen der SFA der Einfluss der leicht löslichen Sulfate auf die Wirkung der Additive untersucht. TEA rief die höchste Leistungssteigerung flugaschehaltiger Zementleime hervor, daher wurde in diesen Untersuchungen auf die Verwendung der weiteren untersuchten organischen Additive verzichtet.

Wie auch bei der ungewaschenen SFA F1 führte die Zugabe von TEA zu Zementleimen mit gewaschener SFA Fg1 zu einem erhöhten Maximum des Wärmeflusses (Abb. 6-41).

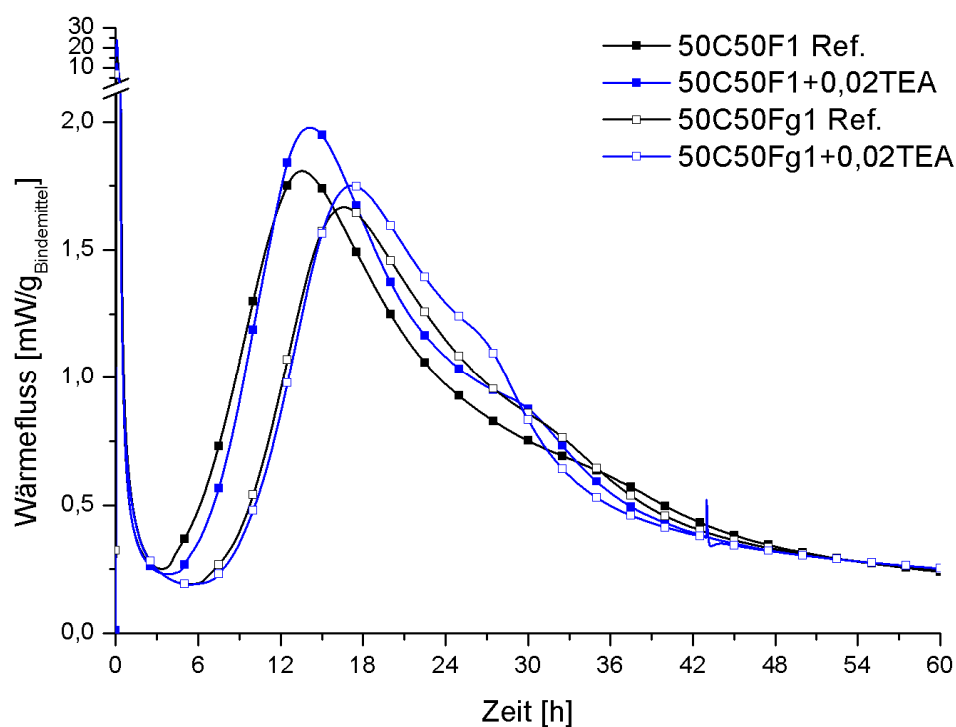


Abb. 6-41: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F1 oder gewaschener SFA Fg1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) bei $w/b = 0,6$

Die langsamere Hydratationsgeschwindigkeit und der geringere Hydratationsgrad des Zementleimes mit SFA Fg1 im Vergleich zu F1 werden durch die geringere Hydratationswärmemenge deutlich (Abb. 6-42). Die Steigerung der Wärmemenge nach 48 h durch Zugabe von TEA betrug bei der gewaschenen SFA rund 5 %. Bei der ungewaschenen SFA betrug die Steigerung rund 3 %.

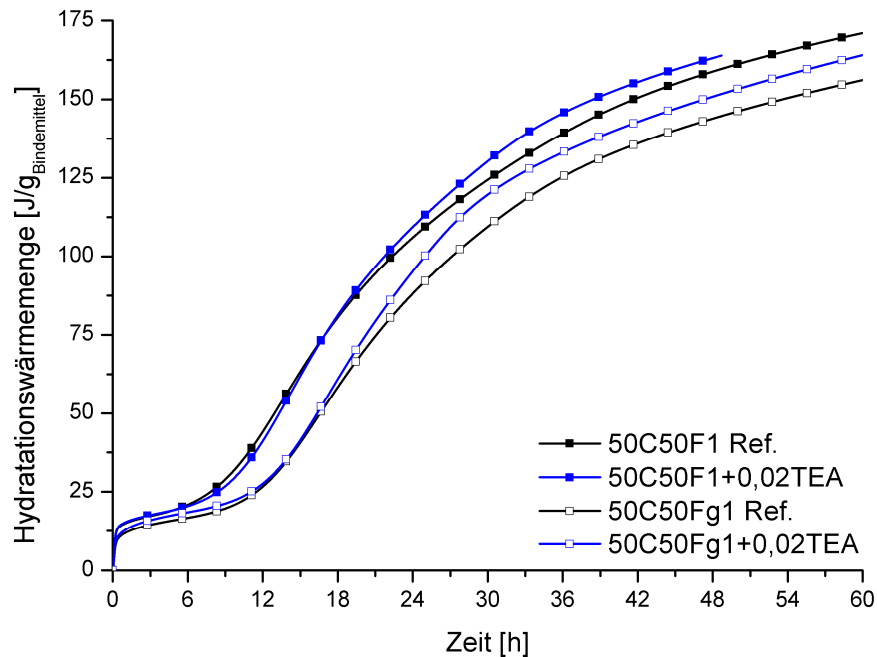


Abb. 6-42: Hydratationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F1 oder gewaschener SFA Fg1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) bei $w/b = 0,6$

Wie bereits unter 6.1.4 diskutiert, wird durch das Waschen der SFA F2 das Maximum im Wärmefluss gesteigert und die dormante Phase verkürzt (Abb. 6-43). Die Zugabe von TEA wirkt sich auf Fg2 ähnlich aus wie auf F2.

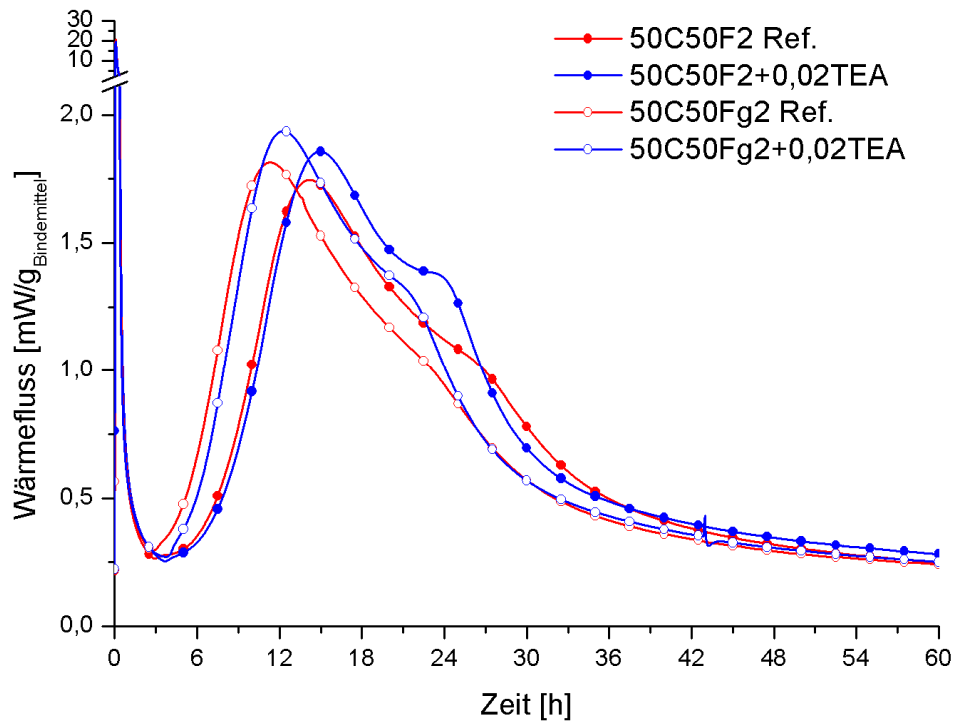


Abb. 6-43: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F2 oder gewaschener SFA Fg2 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) bei $w/b = 0,6$

Insgesamt erreichte die gewaschene SFA Fg2 zu früheren Zeitpunkten höhere Wärmemengen. Zu späteren Zeitpunkten war dagegen die Wärmemenge mit F2 höher (Abb. 6-44). Wie bei der SFA F1 war auch hier die Leistungssteigerung nach 48 h durch TEA bei der gewaschenen SFA Fg2 mit rund 6 % ausgeprägter als bei der ungewaschenen F2. Deren Hydratationswärmemenge lag durch Zugabe von TEA rund 3 % höher im Vergleich zur Referenz ohne TEA.

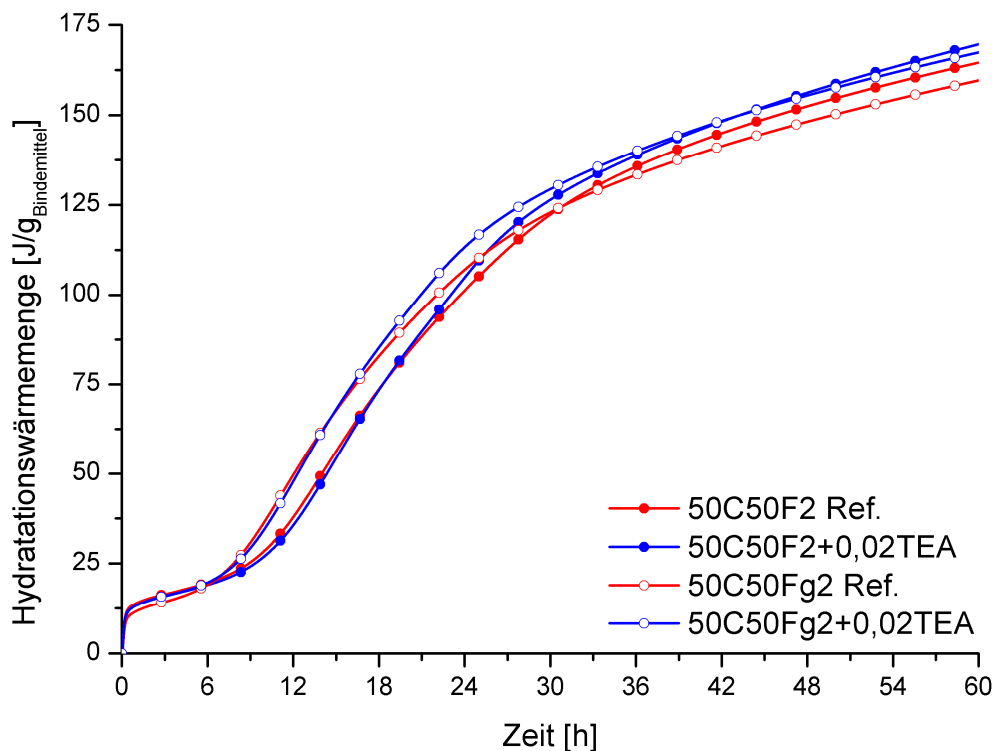


Abb. 6-44: Hydratationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F2 oder gewaschener SFA Fg2 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) bei $w/b = 0,6$

Anhand der durchgeführten Untersuchungen an gewaschenen SFA liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die ausgewaschenen Alkali-, Erdalkali- und Sulfationen einen signifikanten Einfluss auf die Wirkung von TEA haben. Eine Adsorption von TEA auf Ettringit, wie von [101] festgestellt, und damit ein Verbrauch an TEA kann ein Grund hierfür sein. Mit steigendem Angebot an leicht löslichem Sulfat der verwendeten SFA ist daher von einer stärkeren Adsorption und einer dadurch verringerten Wirkung von TEA auszugehen.

Synthetische Flugaschegläser

Die synthetisch hergestellten Gläser basierten in ihrer Zusammensetzung auf der berechneten Glaszusammensetzung der SFA F1 und F2. Somit unterschieden sich die Gläser von den SFA durch die fehlenden Oberflächenbeläge und die nicht vorhandenen kristallinen Phasen. Daher wurde erwartet, dass man durch das Waschen der SFA eine Annäherung an die Eigenschaften des Glases erreichen könnte. Vergleicht man nun den Wärmefluss der Fg1 mit dem des G1 im zementären System, dann wird diese Erwartung nicht erfüllt (Abb. 6-45). Jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Feinheit und die Kornform einen wesentlichen Einfluss auf die Hydratationswärme haben. Da das Glas für die Untersuchungen gemahlen wurde, ist hier die Kornform splittrig. Außerdem sind die gemessene Oberfläche nach Blaine und der d_{50} -Wert bei dem Glas größer. Der Unterschied der Feinheit zwischen Fg1 und G1 ist größer im Vergleich zu Fg2 und G2. Auch die Na_2O -Äquivalente der Gläser sind höher im Vergleich zu den SFA und vor allem den gewaschenen SFA. Hinzu kommen die Unterschiede bei der Herstellung. Während die inhomogenen Flugaschepartikel im Rauchgasstrom rasch abkühlen, wurde das homogene synthetische Flugascheglas getempert. Die feuerpolierten Oberflächen der SFA-Partikel sind damit weniger reaktiv als die rauen Oberflächen des gemahlenden, synthetischen Flugascheglasses. Dennoch ist die Wirkung der TEA Zugabe auf die Hydratationswärmeentwicklung von Fg1 und G1 ähnlich.

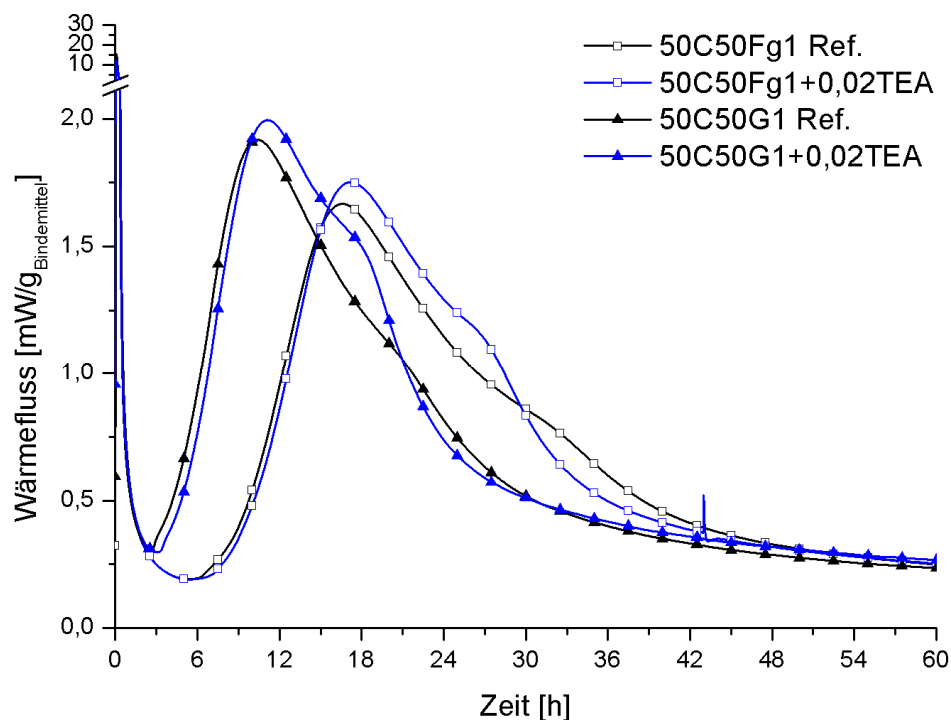


Abb. 6-45: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch gewaschene SFA Fg1 oder Glas G1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) bei $w/b = 0,6$

Anders als bei Fg1 und G1 sieht bei der Fg2 der Verlauf des Wärmeflusses dem der G2 ähnlicher (Abb. 6-46). Im Vergleich zur Ausgangsflugasche F2 hatte die Fg2 eine ähnliche spezifische Oberfläche und einen ähnlichen d_{50} -Wert. Damit steht der beobachtete Effekt nicht im Zusammenhang mit einer veränderten Feinheit der Fg2. Die Wirkung der Zugabe von TEA auf Fg2 und G2 erscheint ebenfalls ähnlich.

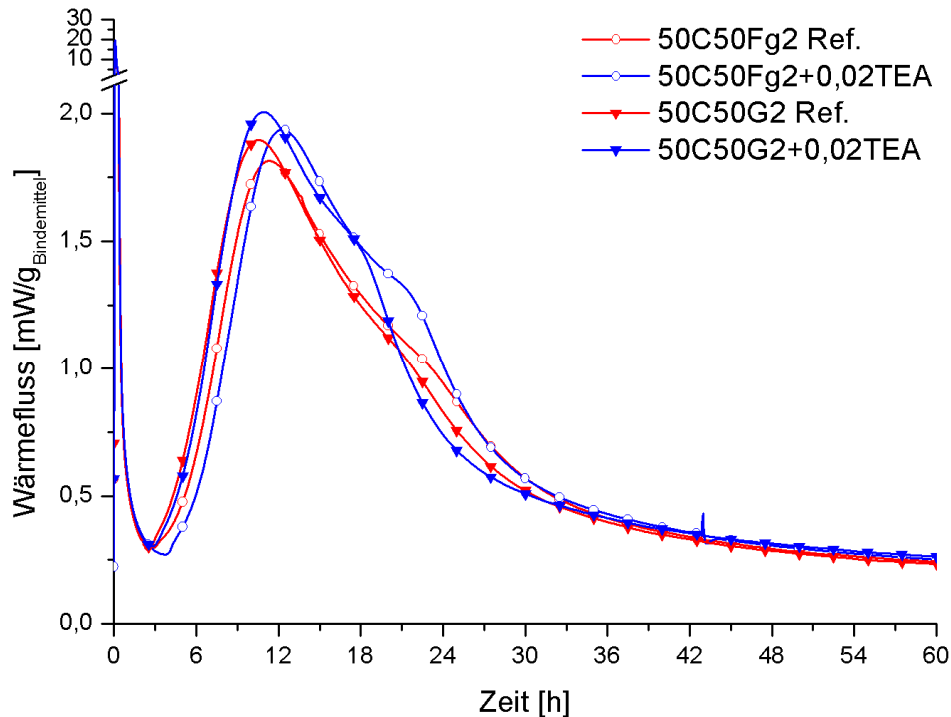


Abb. 6-46: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch gewaschene SFA Fg2 oder Glas G2 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) bei $w/b = 0,6$

Die Steigerung der Hydratationswärmemenge von Zementpasten mit 50 M.-% SFA, gewaschenen SFA, Glas oder Quarzmehl nach 60 h durch eine TEA Zugabe ist in Tab. 6-1 dargestellt. Bei den gewaschenen SFA wird die höchste Leistungssteigerung durch TEA erzielt. Die Wärmeflüsse der quarzmehlhaltigen Pasten im Vergleich zu den Pasten mit gewaschenen SFA sind im Anhang unter 9.5 zu finden.

Tab. 6-1: Hydratationswärmemengen nach 60 h (HW_{60h}) von Zementpasten mit SFA, gewaschenen SFA, Gläsern und Quarzmehl ohne und mit 0,02 M.-% TEA Zugabe; Änderung der Hydratationswärmemenge durch TEA Zugabe ($\Delta HW_{60h,TEA}$)

50C...	50F1	50F2	50Fg1	50Fg2	50G1	50G2	50G3	50Q
$HW_{60h,Ref.} [J/g]$	159,1*	164,7	156,4	159,7	160,2	158,8	165,0	159,3
$HW_{60h,TEA} [J/g]$	163,7*	169,5	164,0	167,3	163,6	165,0	170,0	161,9
$\Delta HW_{60h,TEA} [\%]$	+2,9*	+2,9	+4,9	+4,8	+2,1	+3,9	+3,0	+1,6

* Bei diesen Proben wurden die Hydratationswärmemengen nach 48 h ausgewertet

Ein Vergleich zwischen Gläsern und SFA wird durch die unterschiedliche Feinheit, Morphologie und Na_2O -Äquivalente sowie der Tatsache, dass Flugascheglas inhomogen und das synthetische Glas homogen zusammengesetzt ist, erschwert.

Quarzmehlhaltige Pasten werden durch die TEA Zugabe geringer beeinflusst als die synthetischen Flugaschegläser. Hier liegen ähnliche Feinheiten und vor allem Kornformen vor, wodurch ein Vergleich möglich ist.

Wirkung einer Kaliumsulfatzugabe

Durch das Waschen der SFA wurde die Auswirkung einer verminderten Sulfatkonzentration auf die Wirkung von TEA untersucht. In einem weiteren Schritt erfolgte eine Sulfatzugabe. Die Erhöhung des Sulfatgehaltes auf die nach DIN EN 197-1 [15] maximal zulässige Menge von 4 M.-% (ab Festigkeitsklasse 42,5 R) durch Zugabe von Kaliumsulfat (KS) führte bei den flugaschehaltigen Zementpasten zu verringerten Wärmeflüssen, wie in Abb. 6-47 an Versuchen mit der SFA F1 zu sehen ist. Darüber hinaus wurde bei einer Kaliumsulfatzugabe ein geringerer Zuwachs des zweiten Wärmeflussmaximums durch TEA beobachtet. Die Schulter im Anschluss wurde durch Kaliumsulfat verzögert und ist im gemessenen Zeitraum nicht zu identifizieren.

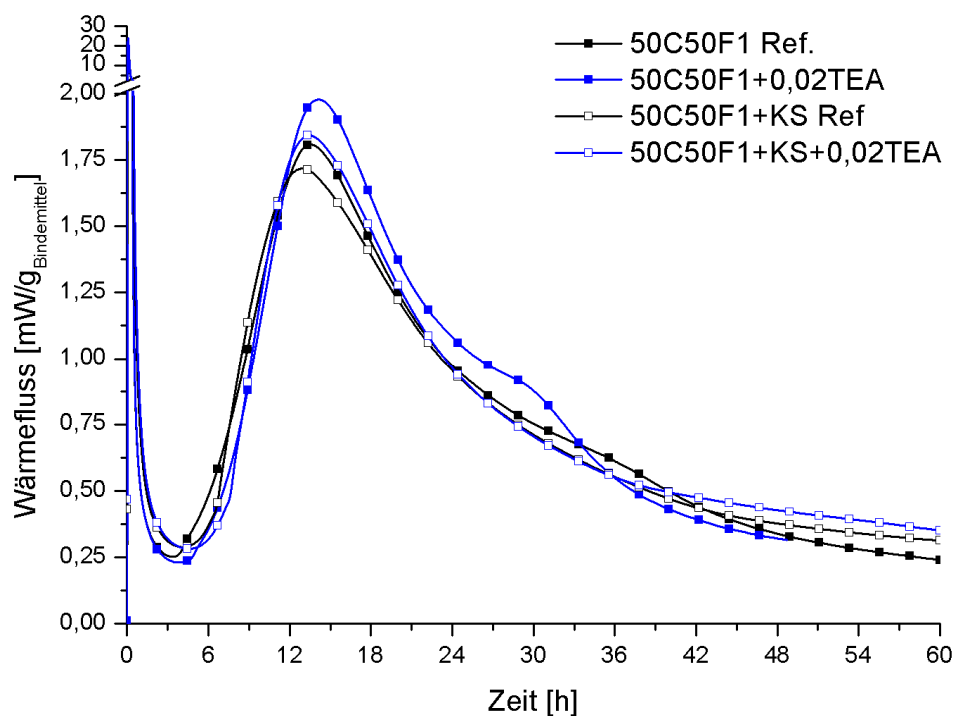


Abb. 6-47: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) sowie Kaliumsulfat (KS) bei $w/b = 0,6$

Durch das Kaliumsulfat wird auch die freigesetzte Hydratationswärmemenge der flugaschehaltigen Zementpasten im betrachteten Zeitraum reduziert (Abb. 6-48). Die Steigerung der Gesamtwärme durch TEA verändert sich durch zusätzliches Kaliumsulfat dahingehend, dass es erst zu späteren Zeitpunkten zu Leistungssteigerungen kommt. Diese späte Wirkung des TEA bei Kaliumsulfatzugabe steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von GARTNER et al. [101]. Die Autoren berichteten von einem frühen Verbrauch des TEA durch Adsorption auf Ettringit.

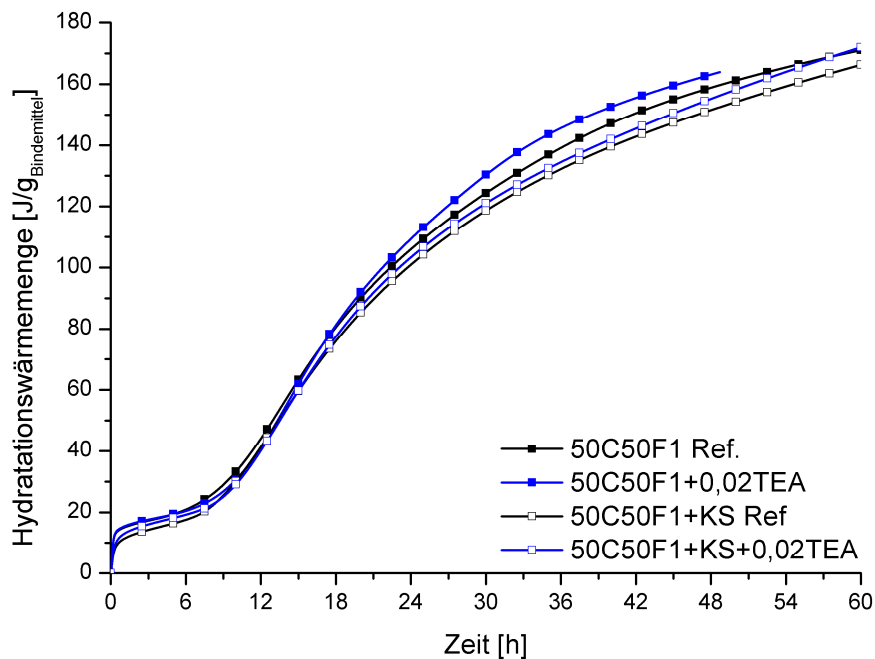


Abb. 6-48: Hydratationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch SFA F1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) sowie Kaliumsulfat (KS) bei $w/b = 0,6$

Bei den Wärmeflussmessungen mit den synthetischen Flugaschegläsern wurde die gleiche Menge Kaliumsulfat zugegeben wie bei Versuchen mit der SFA F1. Dabei zeigte sich bei den Gläsern eine leicht erhöhte Wärmeentwicklung durch zusätzliches Kaliumsulfat (Abb. 6-49). Wurde dem System mit Kaliumsulfat auch TEA zugegeben, gab es einen Zuwachs im Maximum des Wärmeflusses, wenn auch erst zu einem späteren Zeitpunkt. Die als Schulter nach dem zweiten Maximum zu beobachtende Reaktion wurde nicht verzögert und stattdessen so verstärkt, dass diese als drittes Maximum erscheint.

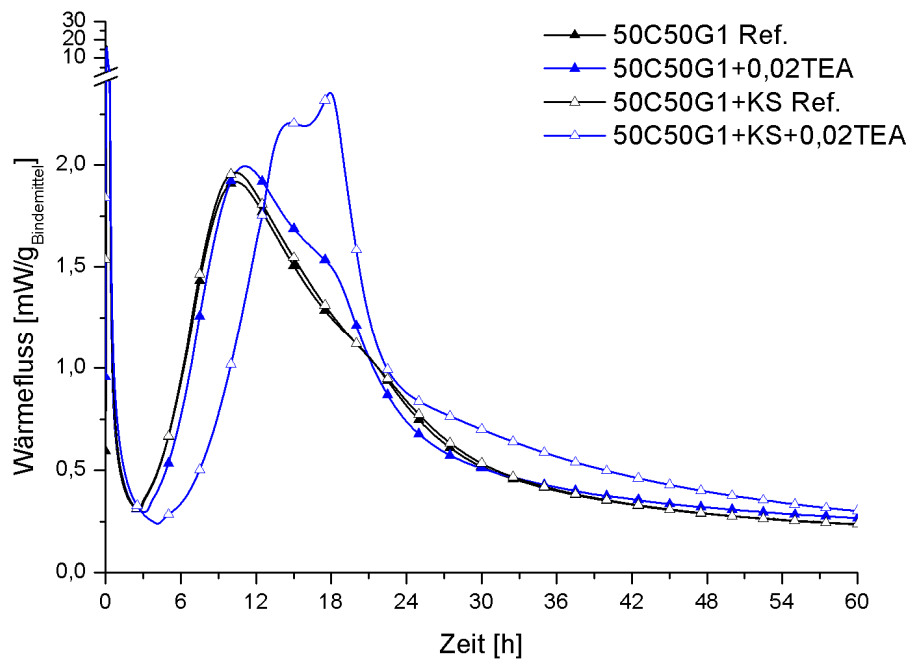


Abb. 6-49: Wärmeflüsse von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Glas G1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) sowie Kaliumsulfat (KS) bei $w/b = 0,6$

Aus den dargestellten Wärmeflüssen des Glases G1 resultieren schließlich die in Abb. 6-50 dargestellten Hydratationswärmemengen, die für die Probe mit Kaliumsulfat und TEA zunächst zu geringeren, nach mehr als 24 h jedoch zu einer deutlich höheren Steigerung der Hydratationswärmemenge führte. Dieser Effekt ist deutlich ausgeprägter, als es bei den Untersuchungen mit der SFA F1 der Fall war. Anhand der Wärmeflussmessungen allein kann dieser Effekt nicht geklärt werden.

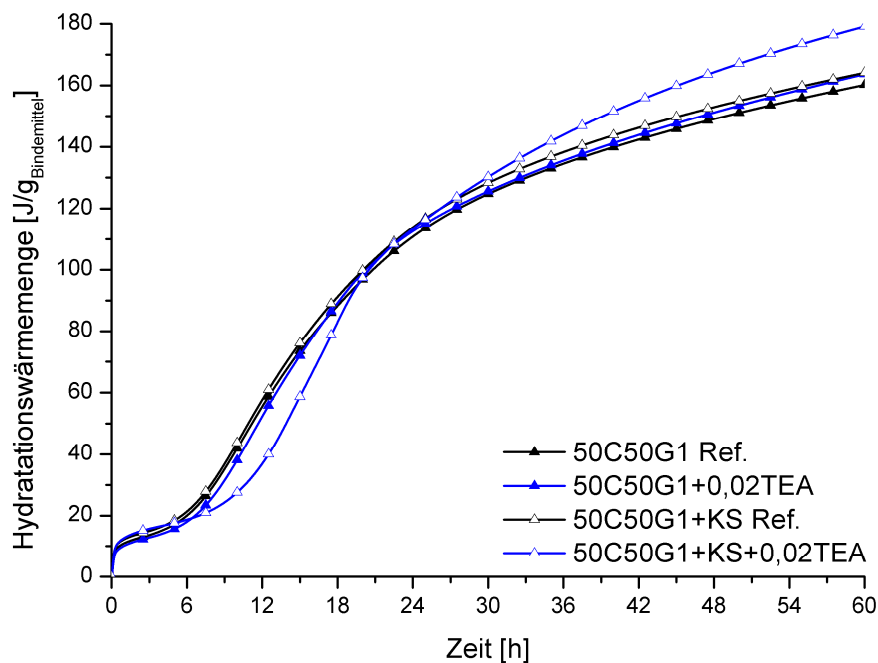


Abb. 6-50: Hydratationswärmemengen von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Glas G1 ohne und mit Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) Triethanolamin (TEA) sowie Kaliumsulfat (KS) bei $w/b = 0,6$

6.2.3 Nachweis von Al-Komplexen

Die hohe chemische Beständigkeit von Flugascheglas beruht auf dem stabilen Silicatnetzwerk. Eine Möglichkeit, dieses Netzwerk zu schwächen, ist das Lösen von Aluminium, welches ebenfalls als Netzwerkbildner wirken kann. Um Aluminium aus dem Netzwerk zu lösen, ohne den pH-Wert des zementären Systems weiter zu erhöhen, kann eine Komplexierung von Aluminium hilfreich sein. Die komplexierende Wirkung organischer Additive wurde mit der ^{27}Al -NMR-Technik untersucht. Zunächst wurde Aluminiumhydroxid in NaOH-Lösungen (0,1 mol/l; pH 13,0) gelöst. Der Peak des Aluminats in der basischen Lösung wurde schließlich mit ^{27}Al -NMR bei rund 80,3 ppm identifiziert (Abb. 6-51). Die Komplexierung von Aluminium durch Alkanolamine führte zu einem Peak, der in Abhängigkeit von dem Additiv zwischen 63,1 und 64,7 ppm liegt. Dies stimmt mit Untersuchungen von BAN [104] überein. Während Kronenether (12-Krone-4) zu keiner messbaren Komplexierung führte, lagen bei Verwendung von TEA Reste an

unkomplexiertem Aluminat und ein Aluminiumkomplex bei 63,1 ppm vor. Bei Zugabe von TIPA deuten zwei Maxima auf zwei unterschiedliche Aluminiumkomplexe hin. Der Peak des in geringerer Menge vorkommenden Komplexes lag bei 64,6 ppm und der zweite, häufiger vorkommende Komplex, bei 63,7 ppm. Es zeigte sich, dass BisTris in der Lage ist, das in der Lösung vorhandene Aluminat komplett in einen Aluminiumkomplex einzubinden. Der Peak dieses Komplexes bei 64,7 ppm ist auffällig breit im Vergleich zu den restlichen Peaks.

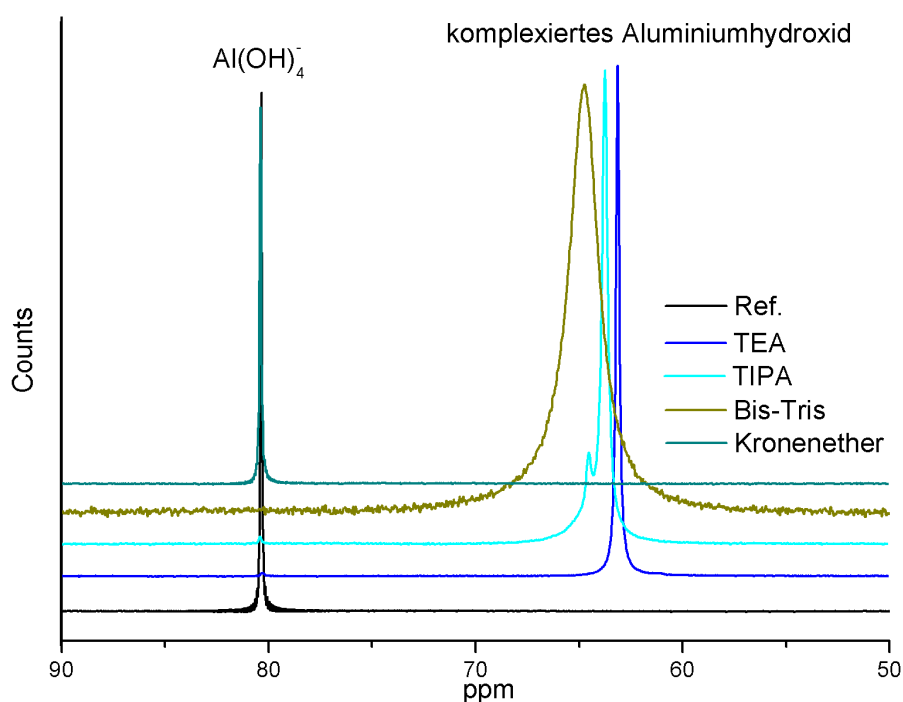


Abb. 6-51: ^{27}Al -NMR-Untersuchungen an aluminathaltigen NaOH-Lösungen mit und ohne Additiv

Nach dem erfolgreichen Nachweis des Auftretens von Aluminiumkomplexen durch die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie folgten Untersuchungen an Filtraten aus den Lösungsversuchen an den synthetischen Flugaschegläsern G1, G2 und G3. Auch hier zeigten sich die vorher beobachteten Peaks (Abb. 6-52): der Peak des Aluminats an der Stelle 80,3 ppm und bei Verwendung von TEA ein zusätzlicher Peak des Aluminiumkomplexes bei 63,1 ppm. Dabei scheint das qualitativ abschätzbare Mengenverhältnis von Aluminat zu Aluminiumkomplex bei Verwendung von TEA zugunsten des Komplexes zu stehen. Aufgrund der geringen Aluminiumkonzentration in den Filtraten ist jedoch ein starkes Rauschen zu erkennen, was eine Aussage zu Konzentrationsunterschieden anhand der Ausprägung der Peakmaxima relativiert.

Aufgrund der bei den Lösungsversuchen gemessenen geringsten Aluminiumkonzentration aller Gläser lag bei der NMR-Untersuchung des Filtrates aus Versuchen mit Glas G3 ein niedriges Signal/Rausch-Verhältnis vor. Dennoch wurde ein ähnliches Verhältnis der Peakmaxima wie bei den Gläsern G1 und G2 gemessen.

Da in den Filtraten aus den Lösungsversuchen neben Aluminium noch weitere, höherwertige Ionen vorlagen, kann von einer Komplexierung dieser weiteren Ionen ausgegangen werden. Einen Hinweis hierauf lieferten auch Verfärbungen von Filtraten. Ohne Additive waren die Filtrate aus Lösungsversuchen stets klar. Bei Proben mit Alkanolaminen zeigte sich eine gelblich bis bräunliche Färbung, was auf eine Eisenkomplexierung hindeutet. Dieser Verbrauch an TEA durch Komplexierung von u.a. Eisenionen erklärt den Anteil an nicht komplexiertem Aluminium.

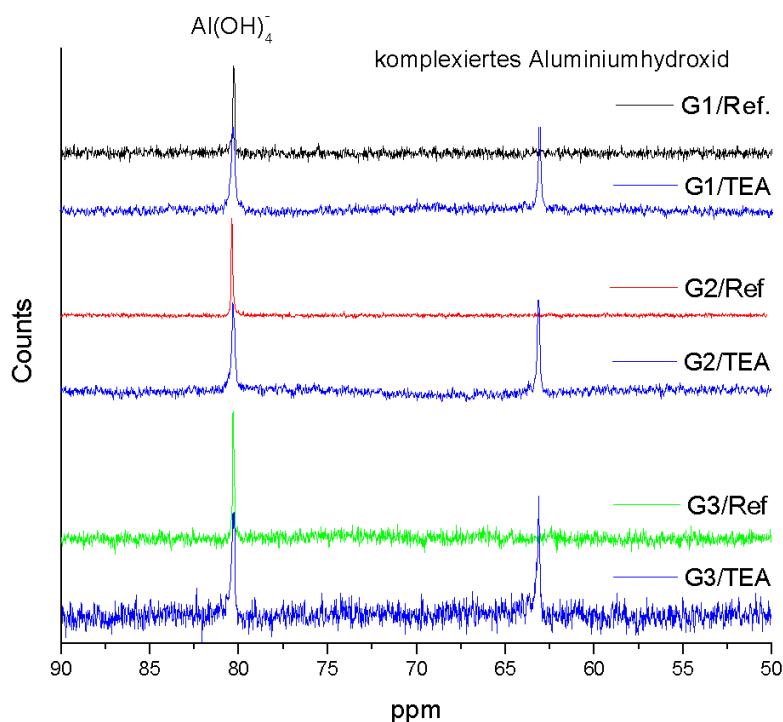


Abb. 6-52: ^{27}Al -NMR-Untersuchungen an Filtraten aus Lösungsversuchen mit Gläsern in KOH-Lösungen mit und ohne TEA

Auch bei Proben mit SFA wurden diese Komplexe bei Anwesenheit von TEA gemessen. Weitere Untersuchungen zeigten auch Komplexe bei Verwendung von DEIPA, wohingegen die Zugabe von Zitronensäure keinen Hinweis auf eine Komplexierung von Aluminium ergab (siehe Anhang 9.2).

6.2.4 Wirkung organischer Additive auf die Glaslösung

Die Lösung von Flugascheglas und synthetischem Flugascheglas wurde in KOH-Lösungen (0,1 mol/l KOH, pH 13,0 und 0,5 mol/l KOH, pH 13,7), wie unter 4.1 beschrieben, untersucht. Den nachfolgenden Diagrammen sind die Änderungen der Lösungskonzentrationen durch Zugabe von Alkanolaminen oder Zitronensäure zu entnehmen. Die Additivkonzentrationen waren bei allen Versuchen 1 M.-% bezogen auf SFA oder Glas. Bei dem dargestellten

Verhältnis von Feststoff zu Lösung (F/L) von 1/10 ist die Additivkonzentration mmol/l gleich mmol/100g_{SFA/Glas}. Daraus ergeben sich die folgenden Konzentrationen:

TEA: 6,70 mmol/100g_{SFA/Glas}

DEIPA: 6,13 mmol/100g_{SFA/Glas}

Zitronensäure: 5,20 mmol/100g_{SFA/Glas}

Während mit dem Glas G1 die Änderung der Lösungskonzentration durch Zugabe von TEA, DEIPA und Zitronensäure (ZS) dargestellt wurde, sind es bei den Gläsern G2 und G3 nur die Ergebnisse mit TEA. Wie bei der Löslichkeit der SFA und der Gläser bereits festgestellt, ging bei SFA F1 und dem analogen Glas G1 am meisten Silicium und Aluminium in Lösung. Die Zugabe von TEA hatte zudem eine höhere Zunahme der Silicium- und Aluminiumkonzentrationen in den Filtraten aus Versuchen mit G1 im Vergleich zu G2 und G3 zur Folge (Abb. 6-53). TEA führte meist zu höheren Zunahmen als DEIPA. Die Zunahme der Siliciumkonzentration durch TEA lag zwischen 30 und 90 %. Bei der Aluminiumkonzentration wurden durch die TEA-Zugabe Zunahmen zwischen 25 und 50 % festgestellt. Versuche mit Zitronensäure zeigten, dass dies zu einer Abnahme der Silicium- und Aluminiumkonzentrationen führte. Durch das Citrat wurde die Siliciumkonzentration um 3–12 % und die Aluminiumkonzentration um 5–27 % reduziert. Die Absolutwerte der Filtrate sind im Anhang unter 9.3 zu finden.

Das leichter lösliche Glasnetzwerk des Glases G1 wird somit durch die Alkanolamine intensiver korrodiert. Daraus folgt ein Zusammenhang zwischen der Glaszusammensetzung und der Wirksamkeit der organischen Additive auf die Lösung des Glases.

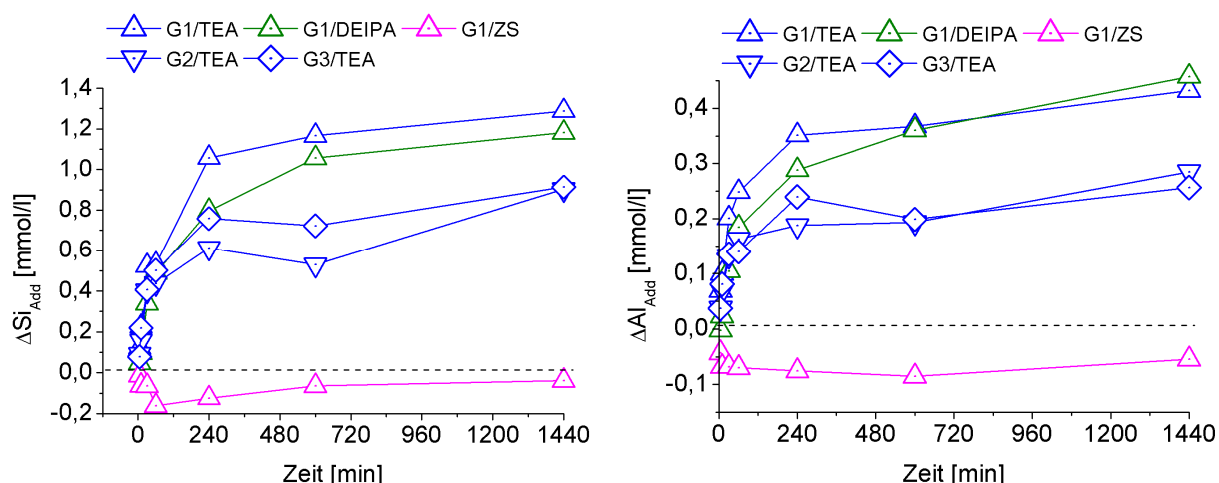


Abb. 6-53: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit Glas G1. G2 oder G3 in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) in Abhängigkeit von einer Zugabe von 1 g/l TEA, TIPA, DEIPA oder Zitronensäure (ZS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Silicium, rechts Aluminium

Ohne organische Additive waren keine messbaren Mengen an Calcium in den Filtraten der Lösungsversuche vorhanden. Aufgrund der deutlich höheren Menge an Calcium in G2 und G3 wurde hier durch TEA die Konzentration intensiver erhöht als bei dem Glas G1 mit einem niedrigeren Calciumgehalt (Abb. 6-54). Durch die Zugabe von Zitronensäure konnte die Calciumkonzentration bei Versuchen mit G1 deutlich erhöht werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der pH-Wert durch die Zitronensäure nicht signifikant beeinflusst wurde. Die erhöhte Calciumkonzentration ist daher keine Folge einer pH-Wert-Zunahme. Der Zuwachs an Eisenkonzentration wird ebenfalls durch die Glaszusammensetzung bestimmt. Glas G1, das den höchsten Anteil an Eisen hat, zeigt auch die höchste Zunahme. Ohne Additive wurden hingegen keine messbaren Mengen an Eisen gefunden.

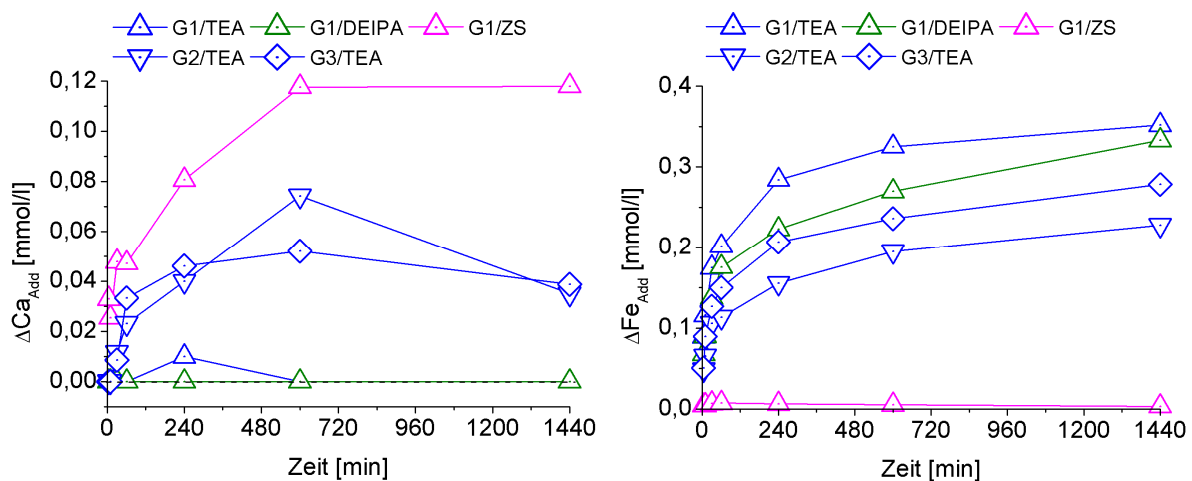


Abb. 6-54: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit Glas G1, G2 oder G3 in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) in Abhängigkeit von einer Zugabe von 1 g/l TEA, DEIPA oder Zitronensäure (ZS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Calcium, rechts Eisen

Natrium ist in G1 in größeren Mengen vorhanden im Vergleich zu G2 und G3. Daraus folgte eine bis zu neunfache Zunahme der Natriumkonzentration in den Filtraten der G1 bei Zugabe von Alkanolaminen (Abb. 6-55). Offenbar hat Citrat keinen nennenswerten Einfluss auf die Natriumkonzentration.

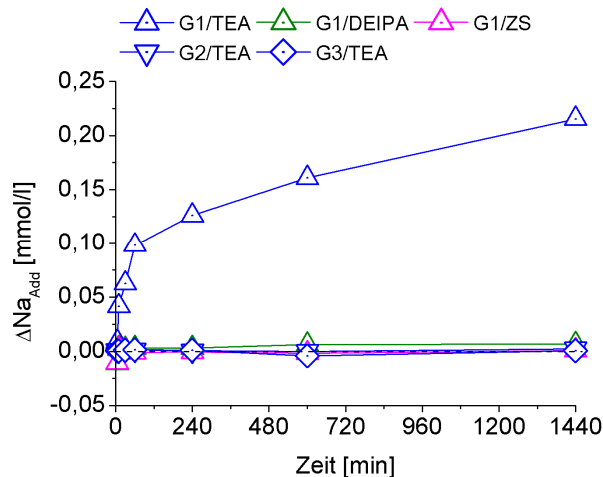


Abb. 6-55: Änderung der Natriumkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit Glas G1, G2 oder G3 in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) in Abhängigkeit von einer Zugabe von 1 g/l TEA, DEIPA oder Zitronensäure (ZS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten

Geht man von einer Komplexierung des Aluminiums durch TEA aus, wird bei einem Molverhältnis von $\text{Al/TEA} = 1/1$ nach BAN et al. [104] bei G1 bis zu 0,4 mmol/l und bei G2 und G3 bis zu 0,2 mmol/l TEA gebunden. Die Zunahme der Eisenkonzentration durch eine Komplexbildung mit TEA bindet bei Glas G1 bis zu 0,35 mmol/l und bei G2 und G3 bis zu 0,2 bzw. 0,25 mmol/l TEA. Unter Berücksichtigung des Verbrauchs durch die Komplexierung von Aluminium und Eisen müsste daher in Proben mit dem Glas G1 rund 0,75 mmol/l und bei G2 und G3 bis zu 0,4 bzw. 0,45 mmol/l TEA gebunden sein. Es fällt auf, dass von den zugegebenen 6,7 mmol/l TEA nur rund 10 % für Aluminium- und Eisenkomplexe verbraucht werden. Die Steigerung der Konzentrationen weiterer Ionen wie beispielsweise Silicium oder Calcium bei Lösungsversuchen mit Gläsern könnte daher auch durch Komplexbildungen mit Alkanolaminen erklärt werden. Diese Komplexe wurden jedoch nicht untersucht.

Da in den Gläsern kein Sulfat enthalten ist, wurde die Interaktion der Additive mit Sulfat an den SFA untersucht. Dabei wird deutlich, dass bei beiden SFA eine Additividosierung zu geringeren Sulfatgehalten in der Lösung führt (Abb. 6-56). Auffällig ist hierbei, dass diese Abnahme mit max. 10 % bei F1 mit höherem Sulfatgehalt stärker ausgeprägt ist. Daraus lässt sich ableiten, dass bei der SFA F1 größere Mengen an Ettringit ausfallen als bei F2. Die Zugabe von Zitronensäure führt in der basischen KOH-Lösung zur Bildung von Citrat. Zusammen mit Sulfationen und in Anwesenheit von Calcium sowie Aluminium kann dies zur Bildung von Calciumsulfat oder Ettringit führen. In zementären Systemen wurde beobachtet, dass Citrate die Bildung von Ettringit begünstigen [117, 136].

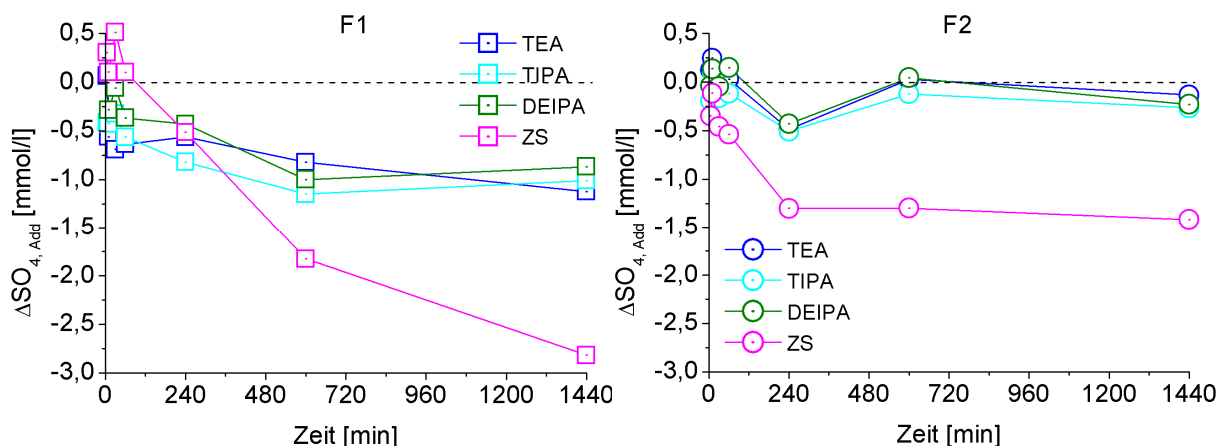


Abb. 6-56: Änderung der Sulfatkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 (links) und F2 (rechts) in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) in Abhängigkeit von einer Zugabe von 1 g/l TEA, TIPA, DEIPA oder Zitronensäure (ZS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten

Untersuchungen mit der SFA F1 zeigten zwischen 6 und 10 h höhere Zunahmen der Calciumkonzentration durch die Additive im Vergleich zu Versuchen mit F2 (Abb. 6-57). Eine Ausnahme bildet die Verwendung von Zitronensäure. Hier lagen bei SFA F1 meist geringere Calciumkonzentrationen vor.

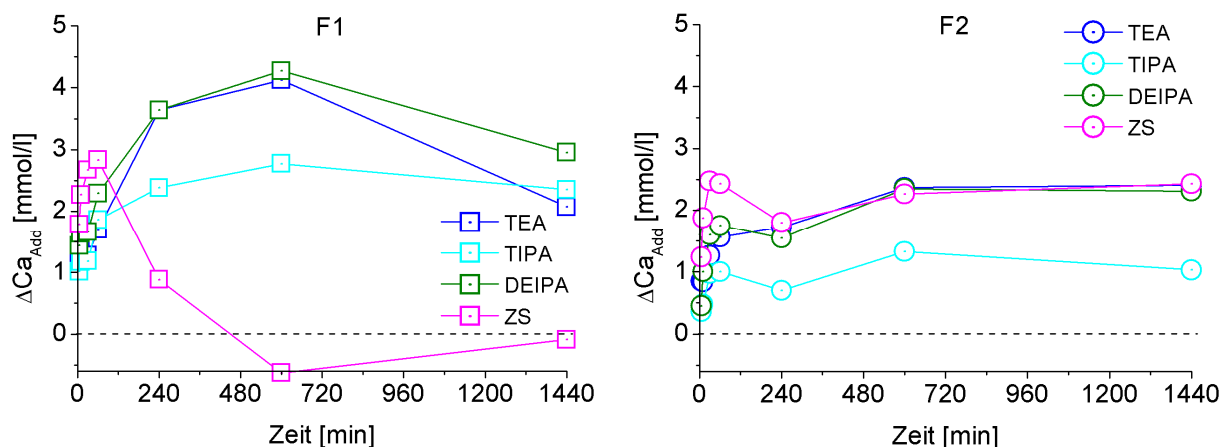


Abb. 6-57: Änderung der Calciumkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 (links) und F2 (rechts) in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) in Abhängigkeit von einer Zugabe von 1 g/l TEA, TIPA, DEIPA oder Zitronensäure (ZS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten

Die erhöhten Aluminiumkonzentrationen zu frühen Zeitpunkten bei Verwendung von Alkanolaminen und deren Abnahme führen zu dem Schluss, dass es zu einer intensiven Ettringitbildung kommt (Abb. 6-58). Auch die Abnahme der Sulfatkonzentrationen bei Verwendung von Alkanolaminen deutet darauf hin.

Bei Untersuchungen mit SFA F1 und Verwendung von Zitronensäure zeigten sich Unterschiede bei den Aluminiumkonzentrationen im Vergleich zu Versuchen mit F2. Zusammen mit den Werten der Sulfat- und Calciumkonzentration bei Untersuchungen mit der SFA F1 ist hier kein Hinweis auf eine verstärkte Ettringitbildung durch Citrat zu erkennen. Vielmehr deuten die Ergebnisse bei Anwesenheit von Citrat auf die verstärkte Bildung von Calciumsulfat hin.

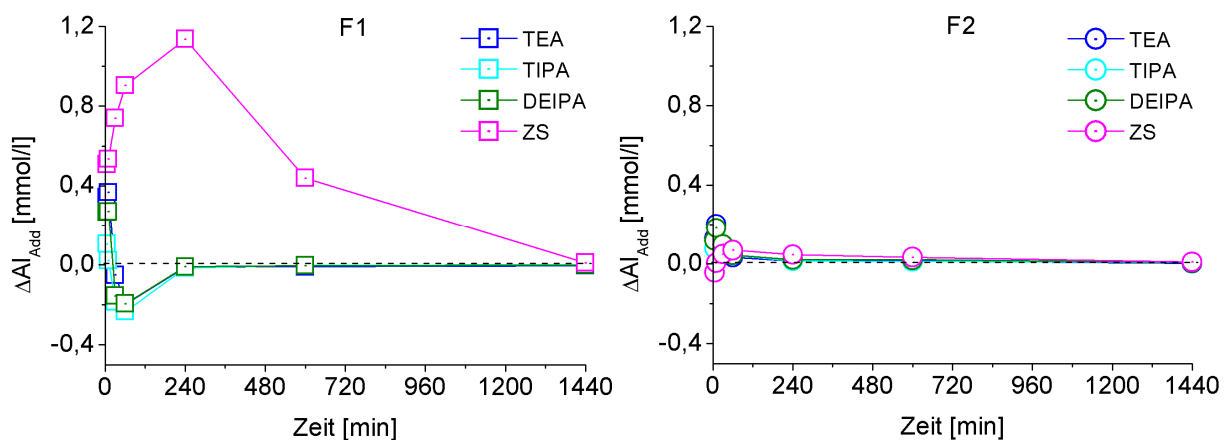


Abb. 6-58: Änderung der Aluminiumkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 (links) und F2 (rechts) in KOH (0,1 mol/l; pH 13,0; F/L = 1/10) in Abhängigkeit von einer Zugabe von 1 g/l TEA, TIPA, DEIPA oder Zitronensäure (ZS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten

Einfluss des pH-Wertes auf die Wirksamkeit der Additive

Während die Löslichkeit von Silicium mit steigendem pH-Wert zunimmt, muss bei Aluminium dessen amphoterer Charakter berücksichtigt werden (Abb. 6-59). In dem im Rahmen dieser Arbeit betrachteten pH-Wert-Bereich ist dabei mit steigendem pH-Wert auch eine höhere Aluminiumlöslichkeit zu erwarten.

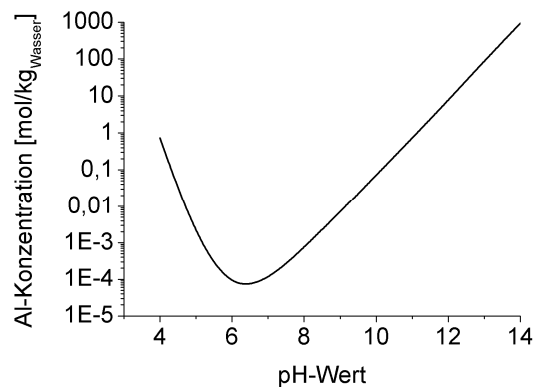


Abb. 6-59: Amphoterer Charakter von Aluminium (berechnet mit PHREEQC⁵ [137])

Durch die Erhöhung des pH Wertes von 13,0 auf 13,7 nimmt die Siliciumkonzentration sowie zu frühen Zeitpunkten auch die Aluminiumkonzentration entsprechend zu (Abb. 6-60). Anhand der Differenz der Silicium- und Aluminiumkonzentrationen der Filtratanalysen bei pH 13,7 und pH 13,0 kann dargestellt werden, dass durch einen gesteigerten pH-Wert keine weitere Zunahme der Silicium- und Aluminiumkonzentrationen durch die verwendeten Additive erfolgt. Eine Ausnahme bildet die Aluminiumkonzentration bei Verwendung von Zitronensäure. Hier konnte nach 24 h eine leichte Steigerung der Konzentration im Vergleich zur Referenz beobachtet werden.

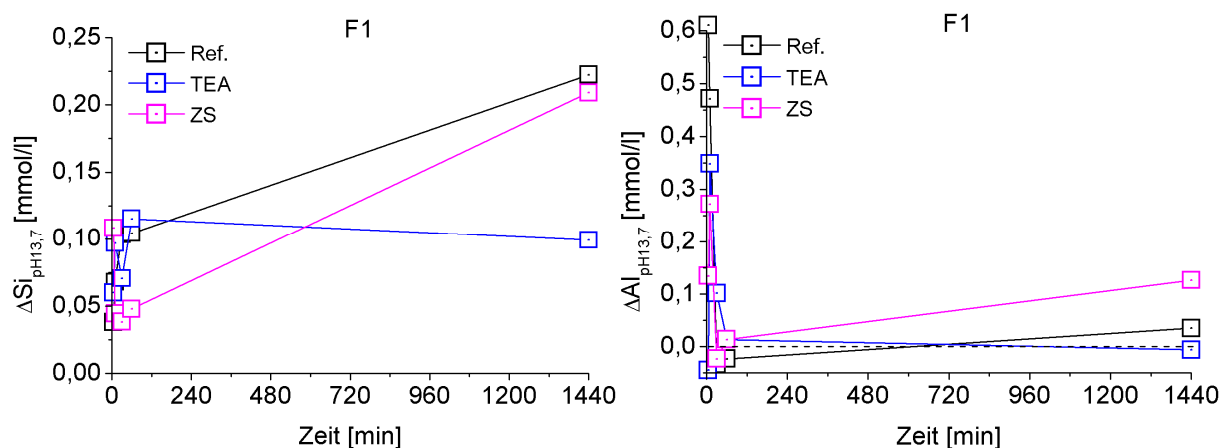


Abb. 6-60: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 (F/L = 1/10) ohne und mit Zugabe von 1 g/l TEA oder Zitronensäure (ZS) bei Erhöhung des pH-Wertes von 13,0 auf 13,7 nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Silicium, rechts Aluminium

⁵ PHREEQC: Hydrogeochemisches Modellierungsprogramm

Durch einen gesteigerten pH-Wert nimmt die Calciumkonzentration naturgemäß ab. Auch die Verwendung von TEA oder Zitronensäure brachte hier keine signifikante Steigerung der Konzentration (Abb. 6-61). Die Fähigkeit von TEA, Eisen zu komplexieren, wird offensichtlich mit zunehmendem pH-Wert verstärkt. Die Eisenkonzentration verdreifacht sich durch die Erhöhung des pH-Wertes bei Anwesenheit von TEA. Eine Interaktion von Citrat mit Eisen kann hingegen ausgeschlossen werden.

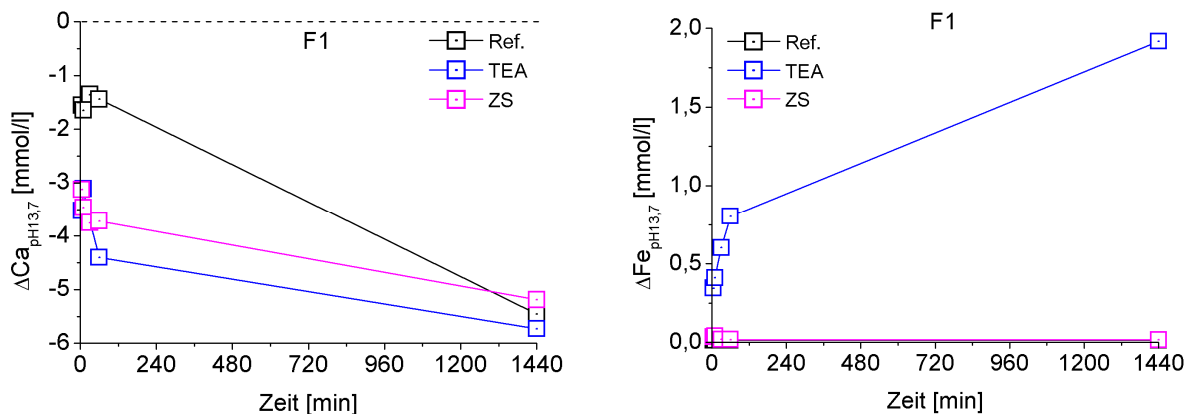


Abb. 6-61: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 (F/L = 1/10) ohne und mit Zugabe von 1 g/l TEA oder Zitronensäure (ZS) bei Erhöhung des pH-Wertes von 13,0 auf 13,7 nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Calcium, rechts Eisen

Auch die Natriumkonzentration wird im Vergleich zur Referenzprobe durch TEA oder Zitronensäure mit steigendem pH-Wert nicht erhöht (Abb. 6-62). Bei Verwendung von Zitronensäure war mit steigendem pH-Wert nach 24 h eine erhöhte Sulfatkonzentration zu beobachten. Dies steht im Widerspruch zu Ergebnissen mit Zitronensäure bei einem geringeren pH-Wert. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Calciumlöslichkeit abnimmt und somit weniger für eine Ettringitbildung zur Verfügung steht. Das Citrat verzögert zu frühen Zeitpunkten zunächst die Lösung des Sulfats. Die verzögerte Lösung führt dann zu höheren Sulfatkonzentrationen im späteren Verlauf.

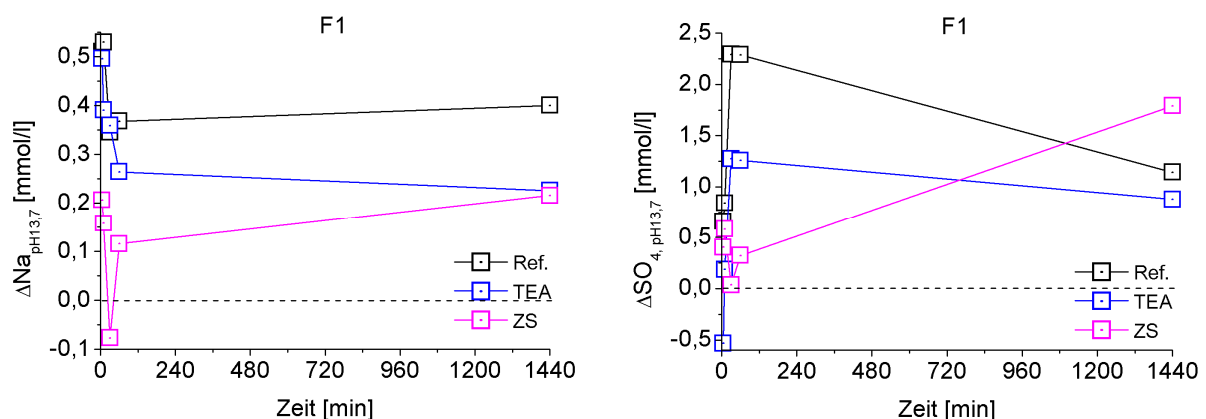


Abb. 6-62: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 (F/L = 1/10) ohne und mit Zugabe von 1 g/l TEA oder Zitronensäure (ZS) bei Erhöhung des pH-Wertes von 13,0 auf 13,7 nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Natrium, rechts Sulfat

Einfluss einer Kaliumsulfatzugabe auf die Wirksamkeit der Additive

Die Kaliumsulfatzugabe zielte darauf ab, die Ettringitausfällung zu verstärken. Der Verbrauch an Aluminium und Calcium und die Nachlieferung aus dem Glas sollte das Glasnetzwerk schwächen. Mit Blick auf die Siliciumkonzentration konnte jedoch nur eine geringfügige Zunahme der Lösungskonzentration beobachtet werden (Abb. 6-63). Zitronensäure bewirkte dabei die höchste Zunahme. Vor allem zu frühen Zeitpunkten wird durch TEA und Zitronensäure mehr Aluminium in Lösung gehalten im Vergleich zu Proben ohne Kaliumsulfatzugabe. Offensichtlich wird die Aluminiumlöslichkeit durch das Kaliumsulfat erhöht, und es kommt zur Bildung von Ettringit. Ein Synergieeffekt mit TEA kann ausgeschlossen werden. Die Anwesenheit von Citrat scheint hingegen zu einer verzögerten Ausfällung von Ettringit zu führen, was zu einer höheren Aluminiumkonzentration zu frühen Zeitpunkten führte.

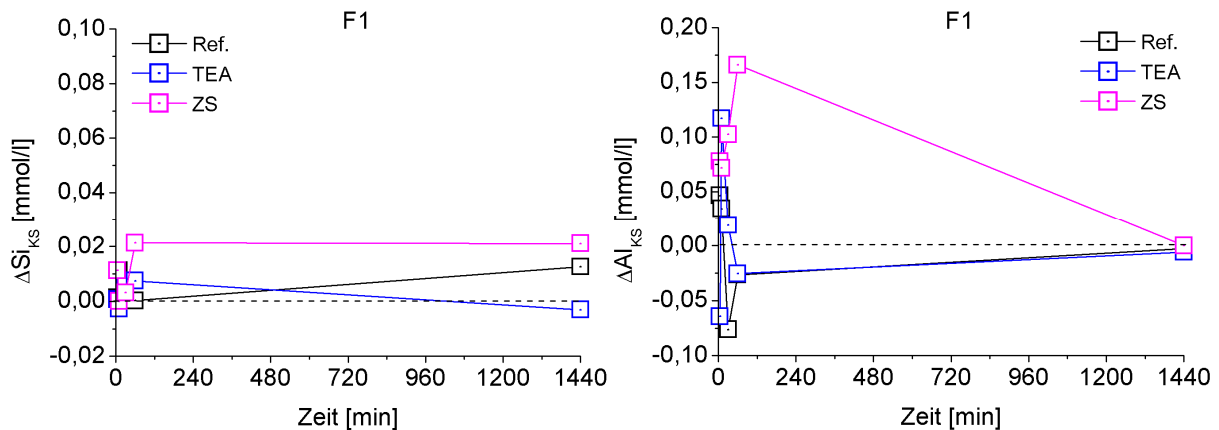


Abb. 6-63: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 (F/L = 1/10) ohne und mit Zugabe von 1 g/l TEA oder Zitronensäure (ZS) in Abhängigkeit einer Zugabe von Kaliumsulfat (KS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Silicium, rechts Aluminium

Im Vergleich zum System ohne Kaliumsulfatzugabe nimmt die Calciumkonzentration in Filtraten der Referenzproben tendenziell zu, während bei Anwesenheit von TEA oder Citrat die Calciumkonzentration im betrachteten Zeitraum reduziert wird (Abb. 6-64).

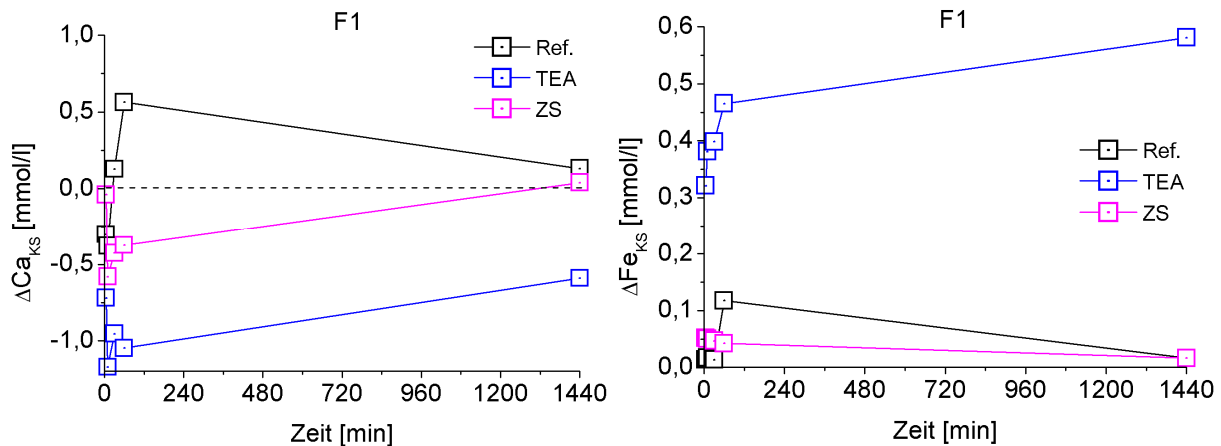


Abb. 6-64: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 (F/L = 1/10) ohne und mit Zugabe von 1 g/l TEA oder Zitronensäure (ZS) in Abhängigkeit einer Zugabe von Kaliumsulfat (KS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Calcium, rechts Eisen

Dieser Effekt ist bei TEA stärker ausgeprägt. Die Calciumkonzentration in Filtraten mit Citrat ist nach 24 h wieder auf dem Niveau von Proben ohne zusätzlichem Kaliumsulfat. Geringere Calciumkonzentrationen deuten auf eine Ettringitbildung hin. Die Löslichkeit von Eisen wird durch die Kaliumsulfatzugabe tendenziell erhöht. Besonders deutlich wurde dies bei TEA-Zugabe beobachtet.

Auch die Natriumkonzentration wurde bei Filtraten mit Kaliumsulfatzugabe tendenziell erhöht (Abb. 6-65). Bei Anwesenheit von TEA reduzierte sich nach 24 h die Natriumkonzentration im Vergleich zu Filtraten ohne zusätzlichem Kaliumsulfat. Hier muss ein Zusammenhang mit der Bildung von Reaktionsprodukten und einer damit einhergehenden Veränderung der Lösungsgleichgewichte bestehen.

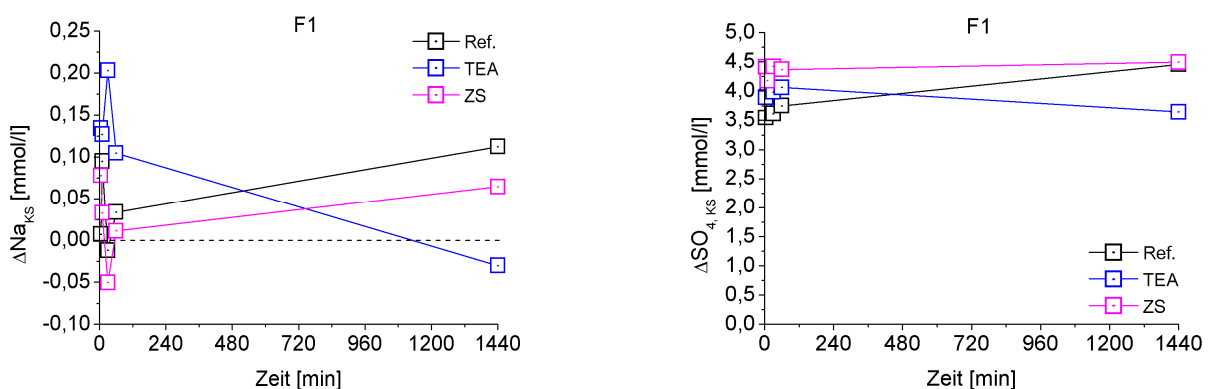


Abb. 6-65: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 (F/L = 1/10) ohne und mit Zugabe von 1 g/l TEA oder Zitronensäure (ZS) in Abhängigkeit einer Zugabe von Kaliumsulfat (KS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Natrium, rechts Sulfat

Entsprechend der Kaliumsulfatzugabe stiegen auch die Sulfatkonzentrationen der Filtrate. In Anwesenheit von zusätzlichem Sulfat können Alkanolamine auch zu einer stärkeren Einbindung von Eisen in Ettringit führen [101]. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Abnahme der Sulfatkonzentration nach 24 h bei Anwesenheit von TEA. Die anhand der Aluminiumkonzentration gemachte Annahme einer durch das Citrat verzögerten Ausfällung von Ettringit wird durch die höheren Zunahmen der Sulfatkonzentration zu frühen Zeitpunkten bestätigt.

Bei den Lösungsversuchen an Gläsern ohne Additive wurden nicht messbare Konzentrationen an Calcium festgestellt. Um nun eine Ettringitbildung durch eine zusätzliche Kaliumsulfatzugabe zu ermöglichen, wurde den Lösungen für die nachfolgend dargestellten Glaslösungsversuche 2,8 mmol/l Calciumhydroxid hinzugegeben. So sollte das Herauslösen von Aluminium aus dem Glasnetzwerk begünstigt werden. Vergleicht man die Wirkung von TEA auf Glaslösungsversuche in KOH-Lösungen mit zusätzlichem Kaliumsulfat mit denen in KOH-Lösung ohne Kaliumsulfat, zeigt sich, dass zu frühen Zeitpunkten die Silicium- und Aluminiumkonzentrationen zunächst geringer waren (Abb. 6-66). Filtrate aus Proben mit G2 und G3 zeigten nach 24 h wieder ähnliche oder leicht höhere Silicium- und Aluminiumkonzentrationen wie in Lösungen ohne zusätzlichem Kaliumsulfat und Calciumhydroxid. Ungeachtet von Ausfällungsprozessen wurde so die Lösung von Silicium und Aluminium aus dem Glas beschleunigt. Eine Ausnahme bildete das Glas G1. Bei ihm war die Siliciumkonzentration durchgehend geringer.

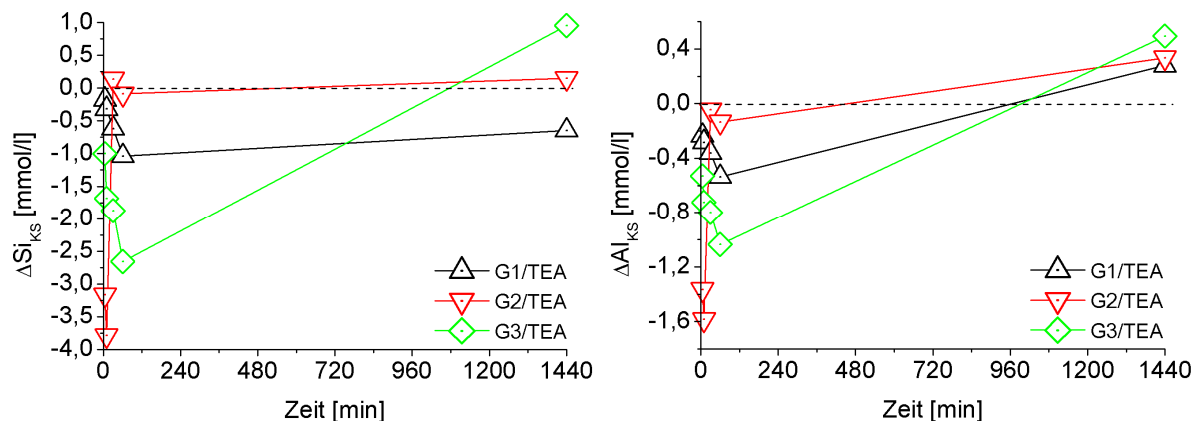


Abb. 6-66: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit Glas G1, G2 oder G3 (F/L = 1/10) mit Zugabe von 1 g/l TEA in Abhängigkeit einer Zugabe von Kaliumsulfat (KS) und 2,8 mmol/l Calciumhydroxid nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Silicium, rechts Aluminium

Die höhere Calciumkonzentration zu frühen Zeitpunkten beruht auf der Calciumhydroxidzugabe (Abb. 6-67). Jedoch sind die anfänglichen Konzentrationen geringer als 2,8 mmol/l und nehmen bis nach 24 h weiter ab. Zusammen mit den Silicium- und Aluminiumkonzentrationen kann auf eine Ausfällung von C-(A)-S-H-Phasen geschlossen werden. Die Eisenkonzentrationen bei Kaliumsulfatzugabe waren, wie schon bei Silicium und Aluminium, zu Beginn geringer und nach 24 h höher.

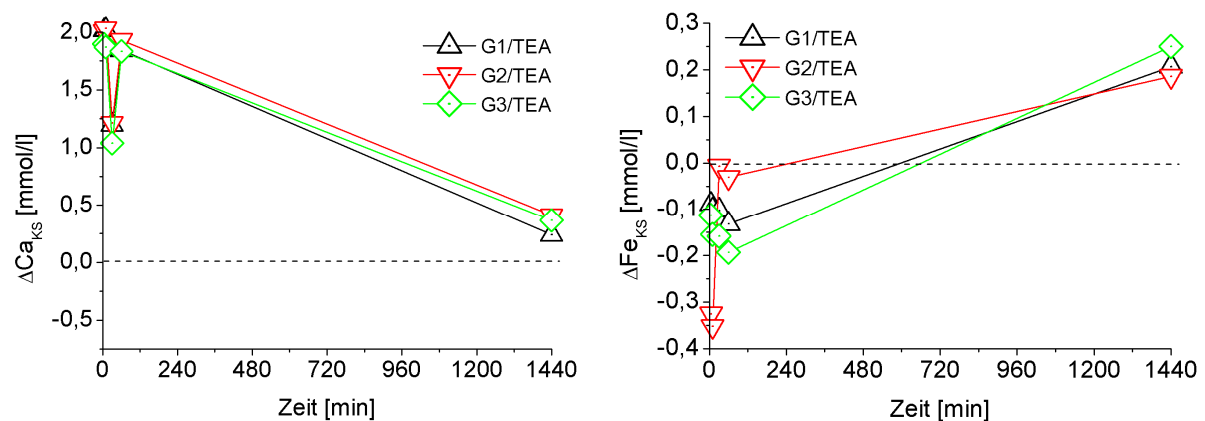


Abb. 6-67: Änderung der Ionenkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit Glas G1, G2 oder G3 (F/L = 1/10) mit Zugabe von 1 g/l TEA in Abhängigkeit einer Zugabe von Kaliumsulfat (KS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten: links Calcium, rechts Eisen

Die Natriumkonzentrationen von G1 und G2 waren bei Anwesenheit von Kaliumsulfat zu Beginn geringer. Bei Filtraten aus Versuchen mit Glas G1, dem Glas mit dem höchsten Natriumgehalt, wurden im Vergleich zu Filtraten ohne Kaliumsulfat nach 24 h höhere Natriumkonzentrationen gemessen (Abb. 6-68).

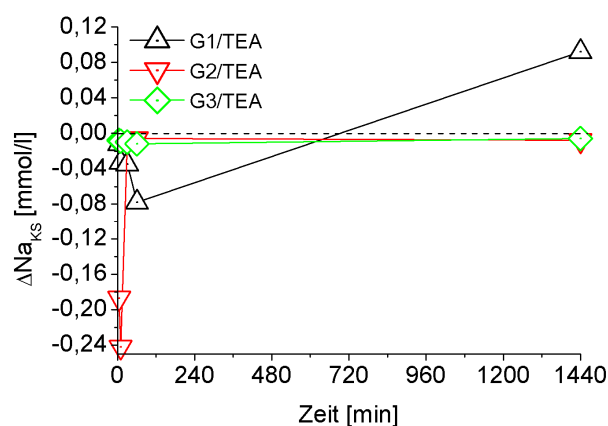


Abb. 6-68: Änderung der Natriumkonzentration von Filtraten aus Lösungsversuchen mit Glas G1, G2 oder G3 (F/L = 1/10) mit Zugabe von 1 g/l TEA in Abhängigkeit einer Zugabe von Kaliumsulfat (KS) nach unterschiedlichen Zeitpunkten

6.2.5 Korrosionserscheinungen von SFA und Gläsern

Für die Elektronenmikroskopie wurden Proben aus Lösungsversuchen abfiltriert und getrocknet, mit entionisiertem Wasser gewaschen und erneut getrocknet. Nach mehr als 170 Tagen in alkalischer Lösung zeigten sich auf Oberflächen der SFA teilweise kraterförmige Auslösungen und Lösungserscheinungen der Glasoberfläche mit z.B. Freilegung von Mullitkristallen (Abb. 6-69). Bei den gemachten Beobachtungen waren keine Unterschiede zwischen Proben in reiner KOH-Lösung und Proben mit TEA-Zugabe zu erkennen.

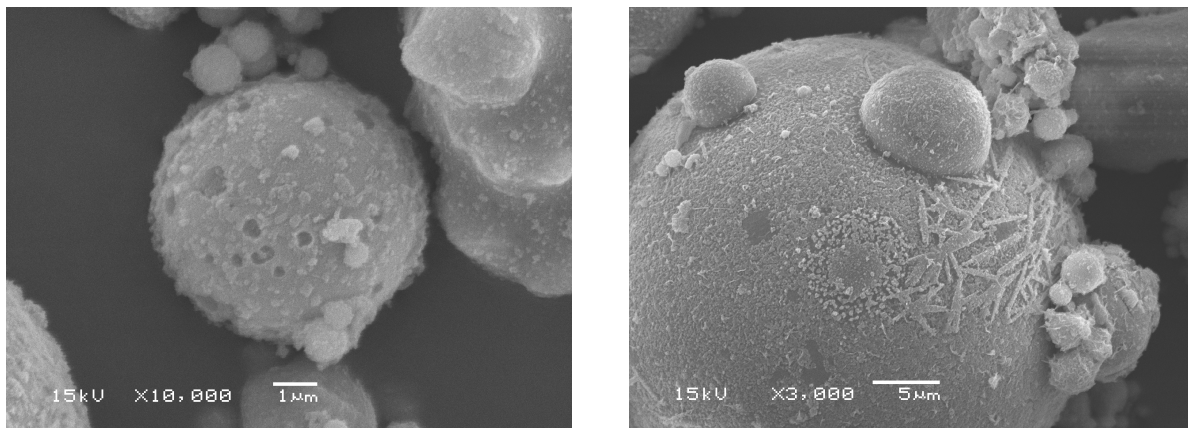


Abb. 6-69: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von korrodierten SFA-Partikeln nach Lagerung in KOH-Lösung (0,1 mol/l, pH 13,0) für 170 d: links ohne TEA, rechts 1 g/l TEA

Neben korrodierten Oberflächen zeigten sich auch nahezu unbeschädigte Oberflächen (Abb. 6-70). Die Darstellung eines Glaspartikels des synthetischen Flugascheglases G1 nach mehr als 170 Tagen in KOH-Lösung macht deutlich, dass die gemessenen Lösungserscheinungen bei Glaslösungsversuchen selbst nach einem längeren korrosiven Angriff einer deutlich höheren mikroskopischen Vergrößerung bedürfen, um sichtbar zu werden.

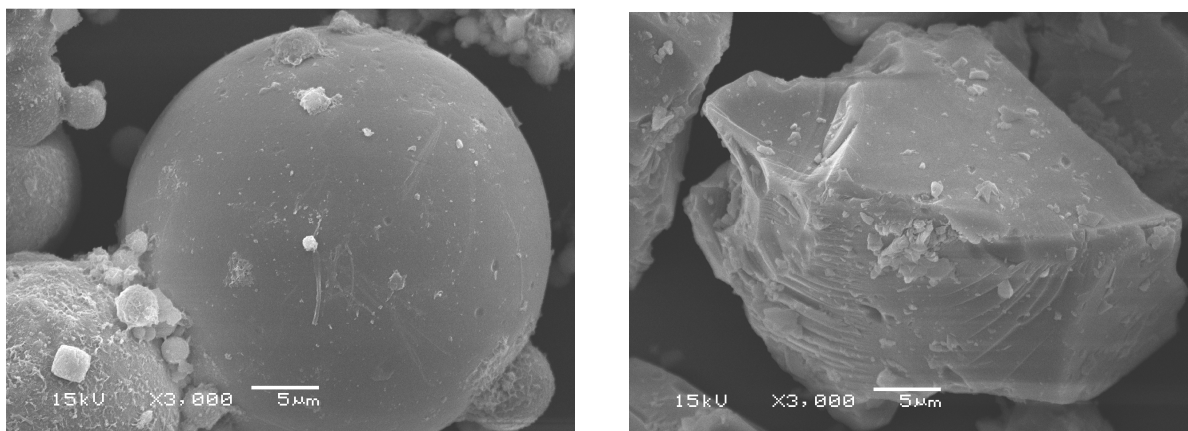


Abb. 6-70: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von unkorrodierten (links) SFA-Partikeln nach Lagerung in KOH-Lösung (0,1 mol/l, pH 13,0) mit 1 g/l TEA für 170 d und (rechts) gemahlenem Glas nach Lagerung in KOH-Lösung (0,1 mol/l, pH 13,0) für 170 d

So lassen sich bei entsprechender Vergrößerung die bei 24 stündiger Lagerung in reiner KOH-Lösung beobachteten Korrosionscharakteristika (siehe 6.1.2) auch bei Verwendung von TEA oder Zitronensäure beobachten (Abb. 6-71). Eine Intensivierung der Korrosion durch die Additive ist anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht eindeutig zu erkennen.

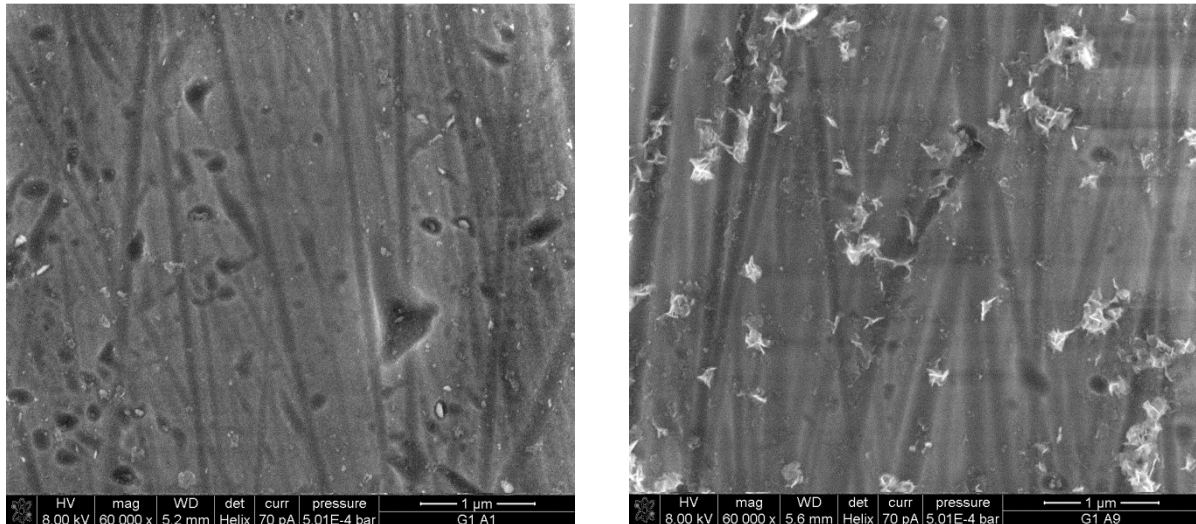


Abb. 6-71: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von polierten Glasoberflächen des Glases G1 nach 24 h Lagerung in KOH-Lösung (0,1 mol/l, pH 13,0): (links) mit 1 g/l TEA und (rechts) mit 1 g/l Zitronensäure

6.2.6 Wirkung organischer Additive auf die Reaktivität von SFA und Gläsern

Um die Reaktivität von SFA und Flugascheglas zu beurteilen, wurde die Kalkbindung von Pasten aus SFA bzw. Glas zusammen mit Calciumhydroxid in KOH-Lösung mit und ohne Additive mit der TGA bestimmt.

Abb. 6-72 zeigt die Kalkbindung der SFA F1 und F2. F1, mit dem höheren Anteil an Glasphase (siehe 5.1.1), zeigte mit rund 7,7 g/100g_{SFA} die höchste Kalkbindung nach 168 h. Die Zugabe von TEA, TIPA oder Zitronensäure hatte hierbei keine Erhöhung der Kalkbindung zur Folge. Die geringste Kalkbindung wurde bei Zugabe von Zitronensäure bestimmt. F2, mit dem geringeren Glasgehalt, zeigte einen maximalen Wert an gebundenem Kalk von 4,5 g/100g_{SFA} und damit 42 % weniger als F1. Anders als bei F1 bindet F2 bei Zugabe von TEA oder TIPA mehr Kalk. Zitronensäure führte zu keiner Veränderung der Kalkbindung im Vergleich zu Pasten mit KOH-Lösung ohne Additiv.

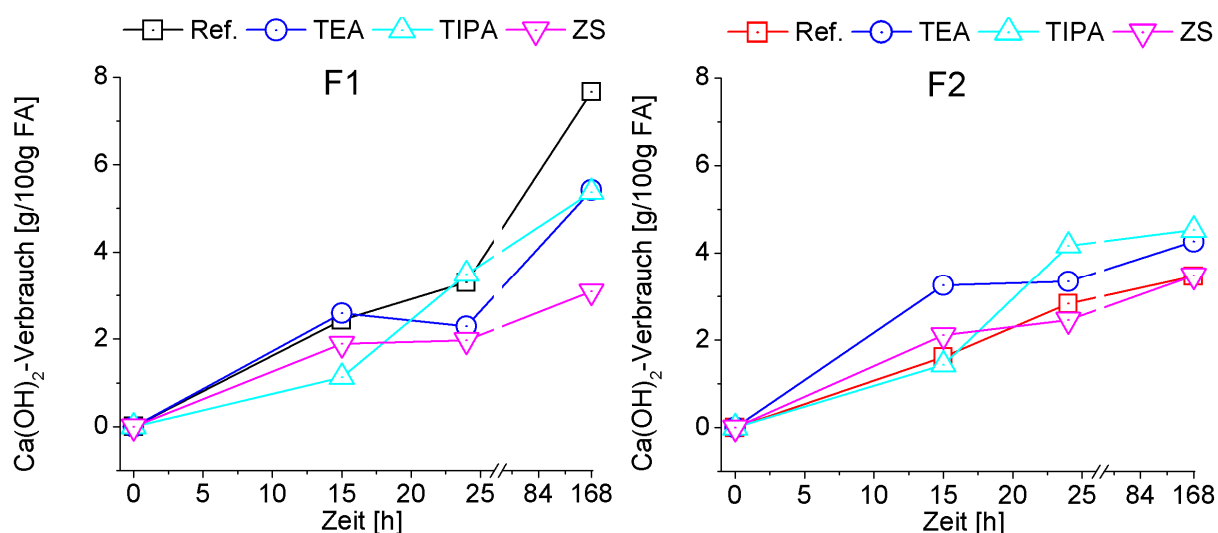


Abb. 6-72: Kalkbindung von SFA/Calciumhydroxid-Gemischen in KOH-Lösungen (0,1 mol/l; pH 13,0) bei einem Feststoff/Lösungs-Verhältnis von 0,6 mit und ohne 1 g/l TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS): links SFA F1, rechts SFA F2

Bei den Gläsern konnte die Kalkbindung des Glases getrennt von den Einflüssen aus Oberflächenbelägen und kristallinen Bestandteilen untersucht werden. Jedoch sind die splittrige Kornform und die weniger poröse bzw. dichtere Glasmatrix im Vergleich zu den SFA zu berücksichtigen. Bei den Untersuchungen verhielten sich die Gläser G1 und G2 ähnlich wie die SFA F1 und F2.

In Abb. 6-73 ist zu sehen, dass die Referenzprobe des Glases G1 mit 10,7 g/100g_{Glas} die höchste Kalkbindung erreichte. Wie schon bei den SFA beobachtet, führten die Additive TEA und TIPA bei G1 im Gegensatz zu G2 zu keiner Erhöhung der Kalkbindung. Durch Zugabe von Zitronensäure wurden, mit Ausnahme der Untersuchung nach 15 h bei G2, geringere Kalkbindungen in den untersuchten Systemen bestimmt.

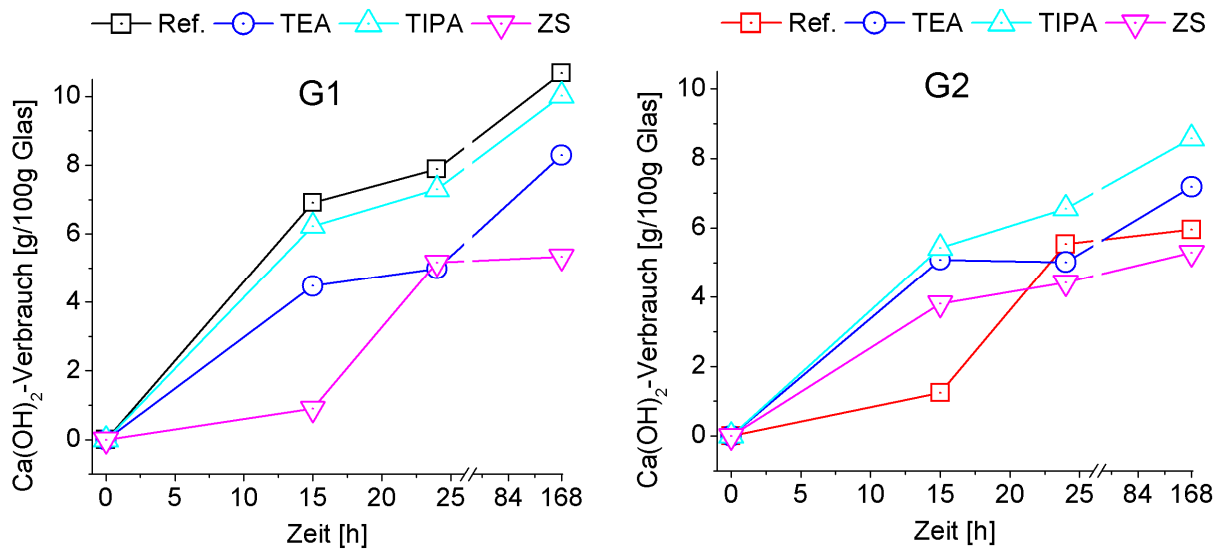


Abb. 6-73: Kalkbindung von Glas/Calciumhydroxid-Gemischen in KOH-Lösungen (0,1 mol/l; pH 13,0) bei einem Feststoff/Lösungs-Verhältnis von 0,6 mit und ohne 1 g/l TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS): links G1, rechts G2

Die Wirksamkeit der Additive bei Versuchen mit dem Glas G3 war ähnlich wie bei G2 (Abb. 6-74). Offensichtlich ist die Wirkung der Additive abhängig von der Glaszusammensetzung.

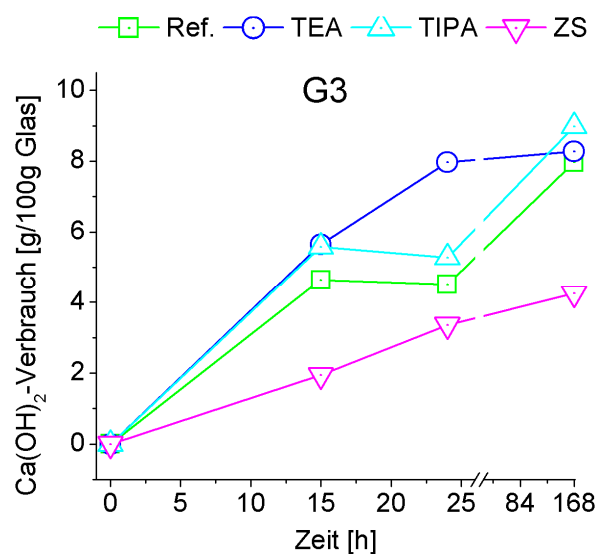


Abb. 6-74: Kalkbindung von Glas/Calciumhydroxid-Gemischen mit Glas G3 in KOH-Lösungen (0,1 mol/l; pH 13,0) bei einem Feststoff/Lösungs-Verhältnis von 0,6 mit und ohne 1 g/l TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS)

Aus den Untersuchungen zur Kalkbindung kann eine erhöhte puzzolanische Reaktion durch die verwendeten Additive ausgeschlossen werden. Auch Zitronensäure führte zu keiner Steigerung der puzzolanischen Reaktion.

Aus der Veränderung der Wasserbindung und des Calciumhydroxidgehaltes von Zementpasten mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA oder Quarzmehl lässt sich kein Effekt einer TEA-Zugabe erkennen (Abb. 6-75). Dabei betrug die TEA-Zugabemenge 0,02 M.-% bezogen auf das Bindemittel.

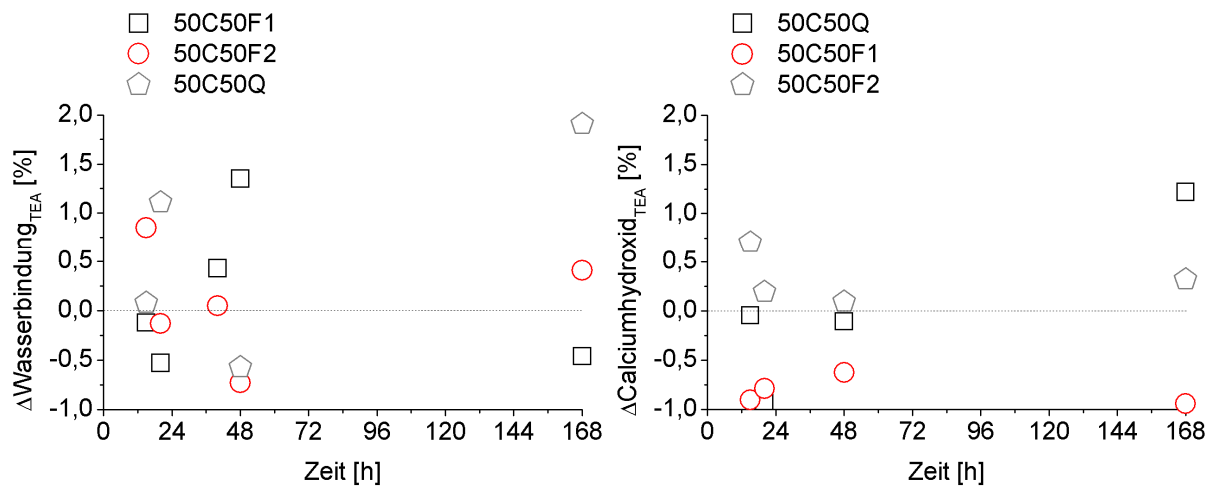


Abb. 6-75: Veränderung der Wasserbindung (l.) und der Calciumhydroxidmenge (r.) von Zementpasten (w/b = 0,5) mit einem Zementaustausch von 50 M.-% durch SFA oder Quarzmehl (Q) durch eine TEA-Zugabe (0,02 M.-%).

Auch die Ergebnisse aus der Q-XRD gaben keinen Hinweis auf eine Wirkung einer TEA-Zugabe auf die Hydratation der Klinkerphasen. In Abb. 6-76 sind die Veränderungen der C₃S- und C₃A-Phasengehalte dargestellt.

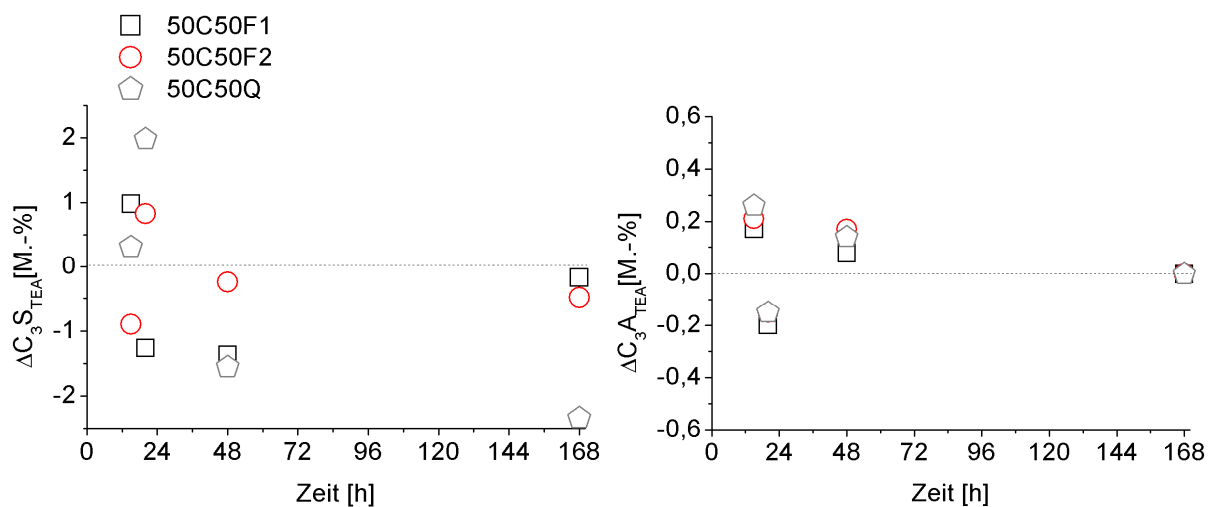


Abb. 6-76: Veränderung der C₃S-Gehalte (l.) und der C₃A-Gehalte (r.) von Zementpasten (w/b = 0,5) mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA oder Quarzmehl (Q) durch eine TEA-Zugabe (0,02 M.-%) bis zu 7 Tagen

6.2.7 Physikalische Wirkung von Alkanolaminen

Wasseranspruch nach Puntke

Mit dem Wasseranspruch n_w nach PUNTKE [123] kann eine mögliche dispergierende Wirkung und damit eine Verflüssigung durch die Zugabe von Additiven untersucht werden. Da durch eine Dispergierung die Partikel in die Lage versetzt werden, sich dichter zu packen, würde der Wasseranspruch abnehmen. Wie in Abb. 6-77 zu sehen, ist das bei den untersuchten Stoffen durch Zugabe von TEA oder TIPA nur in sehr geringem Maße der Fall. Die ermittelten Werte sind im Anhang unter 9.8 zu finden. Die höchste Abnahme des Wasseranspruchs n_w wurde bei Verwendung des Zementes mit Zugabe von 0,33 g/l TIPA im Vergleich zur Referenz ohne Additiv erreicht. Da sich bei den Wärmeflussmessungen keine Leistungssteigerung des reinen Portlandzementleims durch Zugabe der Additive zeigte, ist die dispergierende Wirkung als vernachlässigbar zu bewerten. Das ist insofern wichtig, als dass eine dispergierende bzw. verflüssigende Wirkung eine Erklärung für eine Änderung des Wärmeflusses und der Festigkeiten von flugaschehaltigen Zementleimen bzw. Mörteln wäre. Zusammenhänge dieser Art bei Verwendung wasserreduzierender Betonzusatzmittel auf den Wärmefluss von Portlandzementleimen sind zusammenfassend in [138] dargestellt.

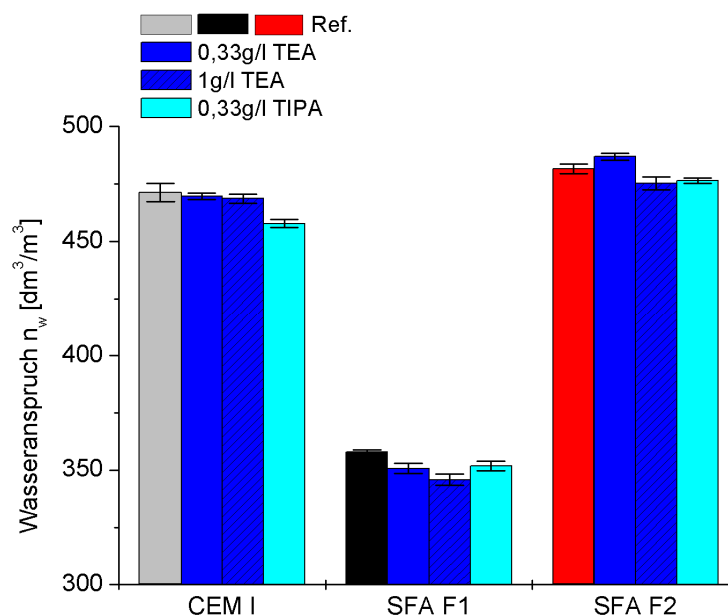


Abb. 6-77: Wasseranspruch nach PUNTKE [123] von Portlandzement oder SFA mit und ohne TEA oder TIPA

Normsteife und Erstarrungszeiten

Die Bestimmung der Normsteife von Zementleimen ist eine weitere Möglichkeit, eine verflüssigende Wirkung von Additiven nachzuweisen, jedoch mit einer geringeren Genauigkeit als mit dem Verfahren nach Puntke. Zementleime mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl, SFA F1 oder F2 wurden mit und ohne TEA oder TIPA untersucht. Die ermittelten Normsteifen zeigten die folgende Abstufung: F1 < Q < F2 (Abb. 6-78). Die gemessenen Werte sind im Anhang unter 9.8 zu finden. Wie anhand der bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen gefundenen unregelmäßigen Partikel > 10 µm bereits zu erwarten, lag der Wasseranspruch des Zementleims mit der SFA F2 höher als mit Quarzmehl oder mit der SFA F1. Durch Zugabe von TEA oder TIPA wurde auch hier keine signifikante Veränderung beobachtet.

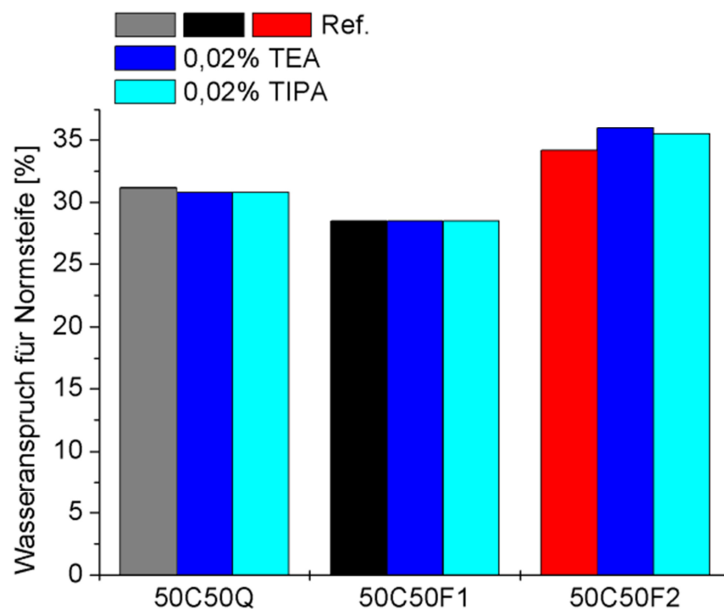


Abb. 6-78: Wasseranspruch für die Normsteife in Anlehnung an DIN EN 196-3 [122] von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl oder SFA (F1 bzw. F2) ohne und mit 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) TEA oder TIPA

Bei den Erstarrungszeiten führten die SFA naturgemäß zu einem späteren Erstarrungsbeginn der damit hergestellten Zementleime, als dies bei Verwendung von Quarzmehl der Fall war (Abb. 6-79). Bei der SFA F2 setzte außerdem das Erstarrungsende später ein. Ein einheitlicher Effekt von TEA oder TIPA auf die Erstarrungszeiten der Zementleime war nicht zu beobachten.

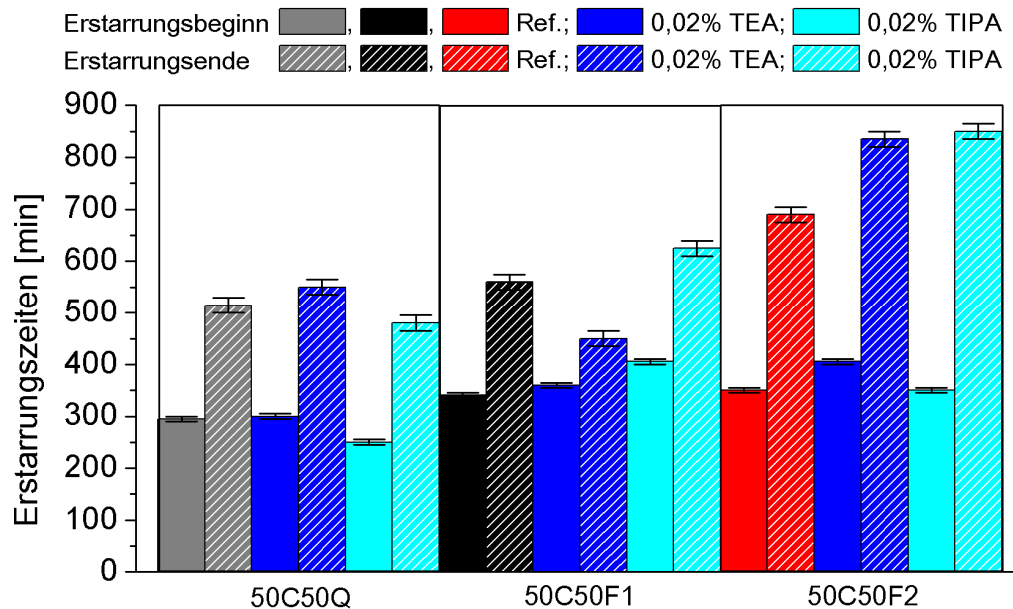


Abb. 6-79: Erstarrungsbeginn und -ende in Anlehnung an DIN EN 196-3 [122] von Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl oder SFA (F1 bzw. F2) ohne und mit 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) TEA oder TIPA

6.2.8 Veränderung der Porenlösungen zementärer Systeme durch organische Additive

Die Veränderung der Porenlösung flugaschehaltiger und quarzmehlhaltiger Zementleime durch Zugabe von 0,02 M.-% TEA, TIPA oder Zitronensäure nach bis zu 24 h wird nachfolgend diskutiert. Die Absolutwerte der Porenlösungsanalysen sind im Anhang unter 9.7 zu finden.

Zunächst erscheinen die Veränderungen der Porenlösungszusammensetzung für flugaschehaltige und quarzmehlhaltige Zementleime identisch (Abb. 6-80). Dies würde bedeuten, dass sich die organischen Additive lediglich auf den Portlandzement auswirken. Veränderungen der OH⁻-Konzentrationen sind auf veränderte Hydratationsgrade zurückzuführen. Vor allem die verzögernde Wirkung von Zitronensäure wird hier deutlich.

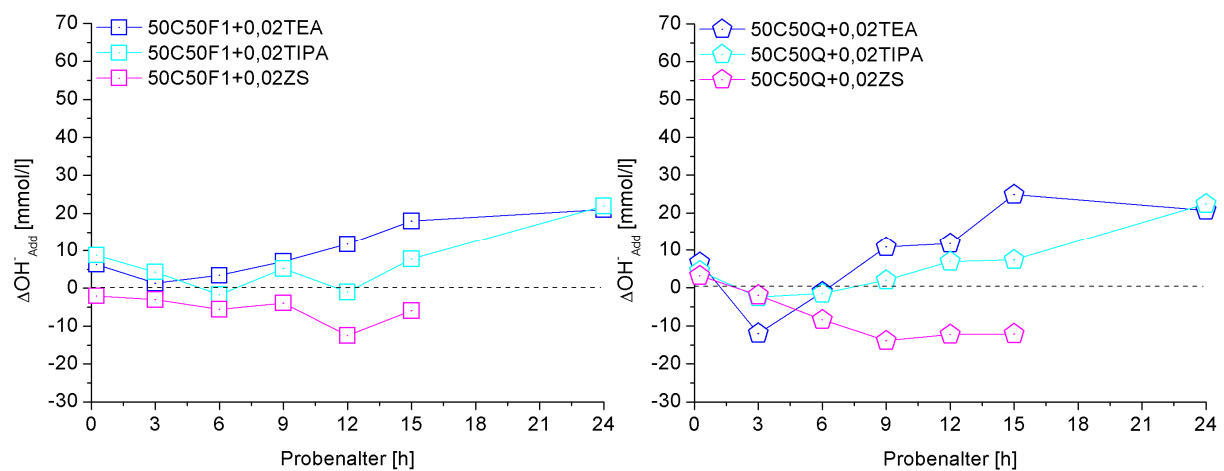


Abb. 6-80: Änderung der Hydroxylionenkonzentration von Porenlösungen aus Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) bei w/b = 0,6 in Abhängigkeit von einer Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS): links SFA F1, rechts Quarzmehl (Q)

Die Steigerung der Eisenkonzentration in der Porenlösung durch TEA, aber vor allem durch TIPA, ist unabhängig von der SFA und lediglich auf die eisenhaltigen Klinkerphasen des Portlandzementes beschränkt (Abb. 6-81). TIPA hat hier eine deutlich höhere Eisenkonzentration in der Porenlösung zur Folge. Dies korreliert mit Ergebnissen von [101].

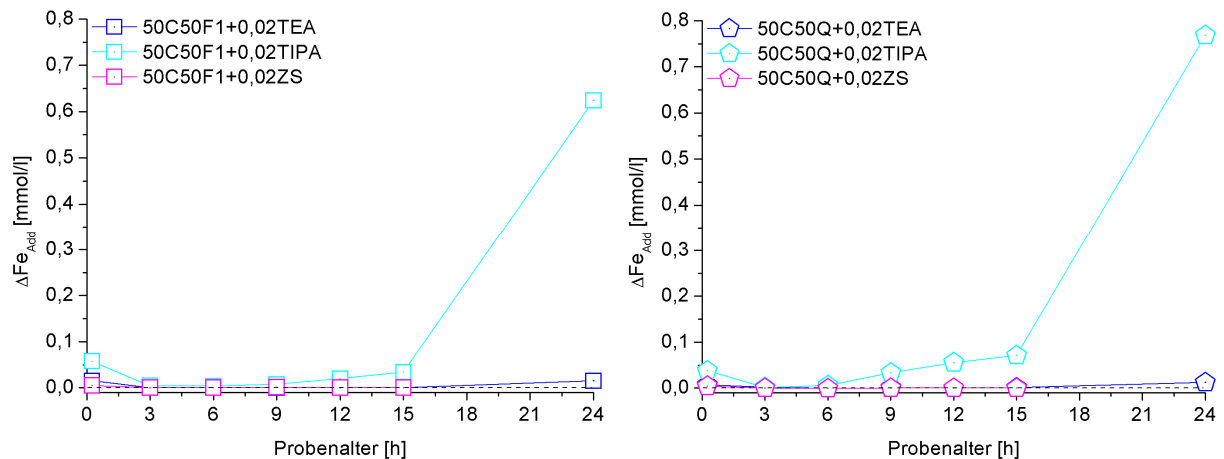


Abb. 6-81: Änderung der Eisenkonzentration von Porenlösungen aus Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) bei $w/b = 0,6$ in Abhängigkeit von einer Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS): links SFA F1, rechts Quarzmehl (Q)

Vergleicht man die Änderung der Aluminiumkonzentration in der Porenlösung flugaschehaltiger Zementleime mit denen quarzmehlhaltiger, so ist bei Verwendung von Alkanolaminen nach 24 h Hydratation eine höhere Zunahme in flugaschehaltigen Systemen zu beobachten (Abb. 6-82). Die Aluminiumkonzentrationen < 24 h in flugaschehaltigen Leimen sind bei Verwendung der Additive ähnlich hoch wie in quarzmehlhaltigen Leimen.

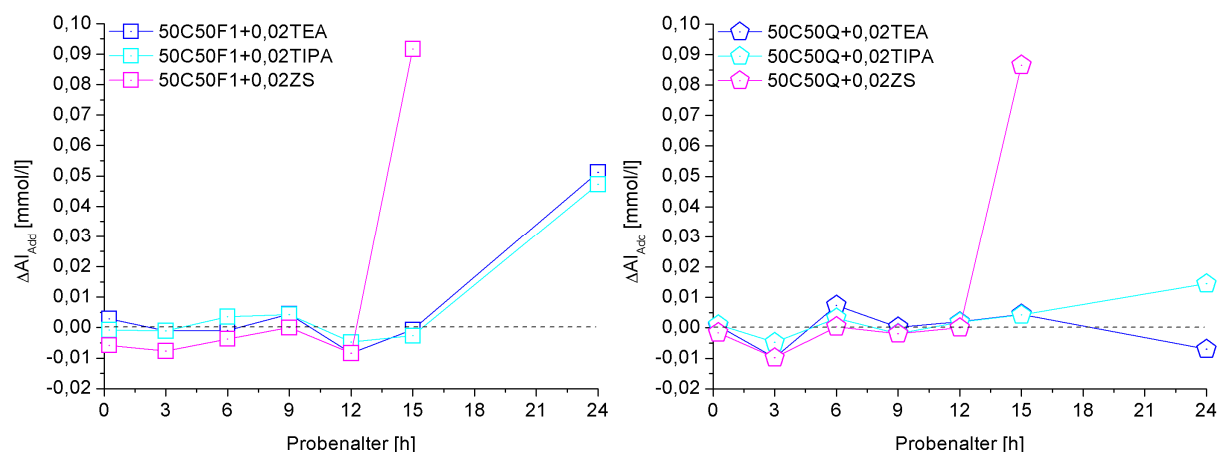


Abb. 6-82: Änderung der Aluminiumkonzentration von Porenlösungen aus Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) bei $w/b = 0,6$ in Abhängigkeit von einer Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS): links SFA F1, rechts Quarzmehl (Q)

Bei den Wärmeflussmessungen mit Alkanolaminen zeigte sich nach mehr als 24 h eine gesteigerte Aluminatreaktion, bei der Aluminium durch Ettringitbildung verbraucht wird. Daher stammt das bei Verwendung von Alkanolaminen in flugaschehaltigen Leimen zusätzlich gefundene Aluminium vermutlich aus der Flugasche. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch die geringe Menge.

Die gefundenen Änderungen der Calciumkonzentrationen von flugaschehaltigen und quarzmehlhaltigen Zementpasten zeigten große Unregelmäßigkeiten (Abb. 6-83). Eine Interpretation ist daher schwierig. Allgemein gilt, dass Citrat zu einer höheren Zunahme der Calciumkonzentrationen führt. Dies passt mit den geringeren OH^- -Konzentrationen bei Verwendung von Citrat zusammen. Bei TEA oder TIPA ist dies vom betrachteten Zeitpunkt abhängig.

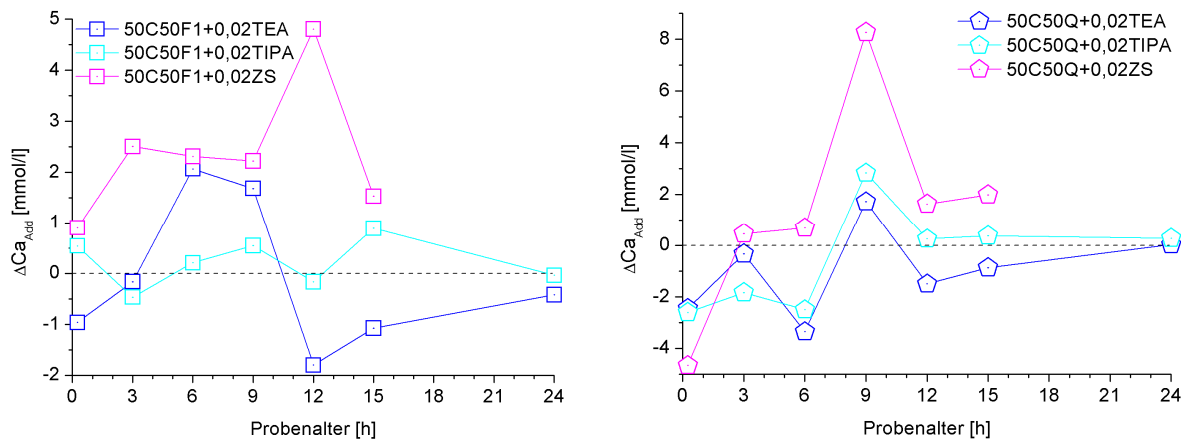


Abb. 6-83: Änderung der Calciumkonzentration von Porenlösungen aus Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) bei $w/b = 0,6$ in Abhängigkeit von einer Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS): links SFA F1, rechts Quarzmehl (Q)

Sulfatkonzentrationen werden durch Citrat erhöht, während Alkanolamine meist zu geringeren Sulfatkonzentrationen führen (Abb. 6-84).

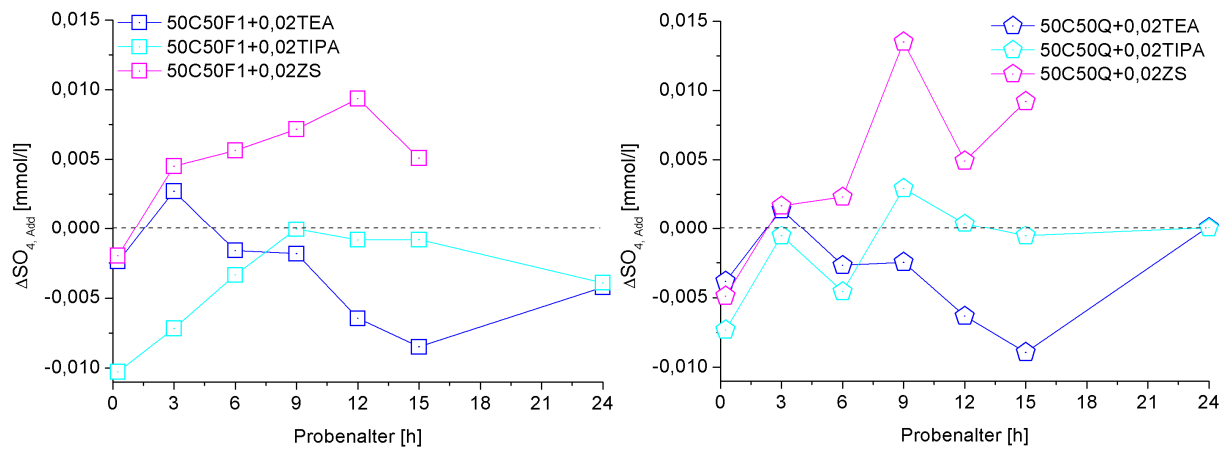


Abb. 6-84: Änderung der Sulfatkonzentration von Porenlösungen aus Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) bei $w/b = 0,6$ in Abhängigkeit von einer Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS): links SFA F1, rechts Quarzmehl (Q)

Auch bei der Siliciumkonzentration flugaschehaltiger Zementleime und vor allem bei Verwendung von TEA ist im Vergleich zu quarzmehlhaltigen Leimen eine Veränderung zu sehen (Abb. 6-85). Hier nehmen die Konzentrationen im Vergleich zu Proben ohne Additive zu späteren Zeitpunkten ab.

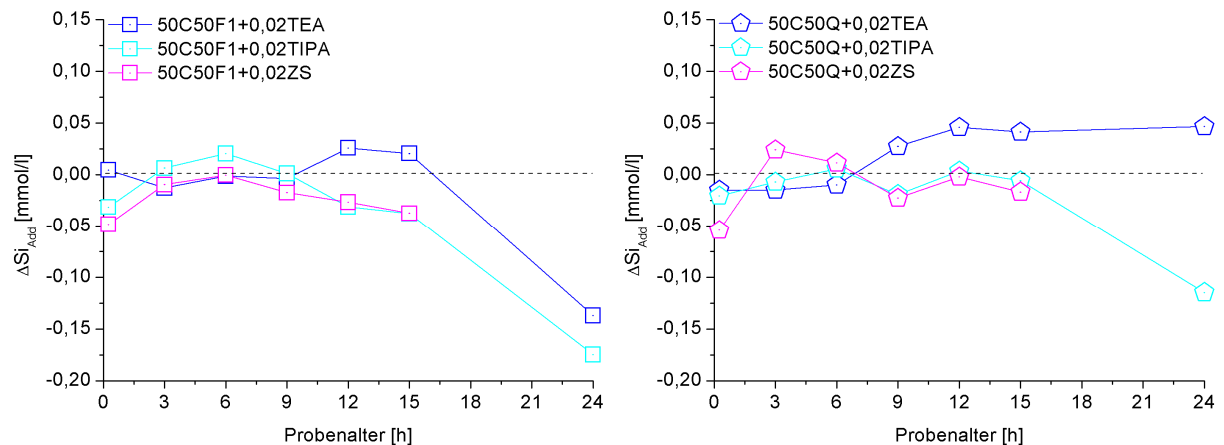


Abb. 6-85: Änderung der Siliciumkonzentration von Porenlösungen aus Bindemittelleimen mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) bei $w/b = 0,6$ in Abhängigkeit von einer Zugabe von 0,02 M.-% (bez. auf Bindemittel) TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS): links SFA F1, rechts Quarzmehl (Q)

6.2.9 Festigkeitsentwicklung von Mörteln mit organischen Additiven

An den Ergebnissen aus Druckfestigkeitsuntersuchungen nach einem Tag wird deutlich, dass die Alkanolamine TEA und TIPA die Frühfestigkeit von Portlandzement und Gemischen von Zement mit SFA oder Quarzmehl beeinflussen (Abb. 6-86). Die Mörtel wurden mit einem w/b-Wert von 0,5 hergestellt. Bei den Untersuchungen wurde TEA mit 0,01 oder 0,02 M.-% und TIPA mit 0,02 oder 0,2 M.-% bezogen auf das Bindemittel eingesetzt. Die Druckfestigkeiten bei 25 M.-% Zementaustausch durch SFA oder Quarzmehl ohne Zugabe von Additiven lagen 35 % unter der Druckfestigkeit des Portlandzementmörtels ohne Zugabe von Additiven. Bei 50 M.-% Zementaustausch ohne Zugabe von Additiven waren die Druckfestigkeiten mehr als 70 % und bei 75 M.-% Zementaustausch mehr als 90 % geringer als bei dem Portlandzementmörtel ohne Additive. Grund für diese geringen Druckfestigkeiten ist vor allem der mit zunehmendem Zementaustausch steigende w/z-Wert. Dies führt zwar zu einer beschleunigten Hydratation, jedoch auch zu einem weniger dichten Gefüge. Quarzmehlhaltige Mörtel ohne Additivzugabe hatten vor allem bei einem hohen Zementaustausch höhere Druckfestigkeiten im Vergleich zu den flugaschehaltigen Mörteln. Dies verdeutlicht die bereits bei Wärmeflussmessungen festgestellte Füller- und Keimbildungswirkung des verwendeten Quarzmehls.

Die Zugabe von TEA führte zu den höchsten Festigkeitszunahmen.

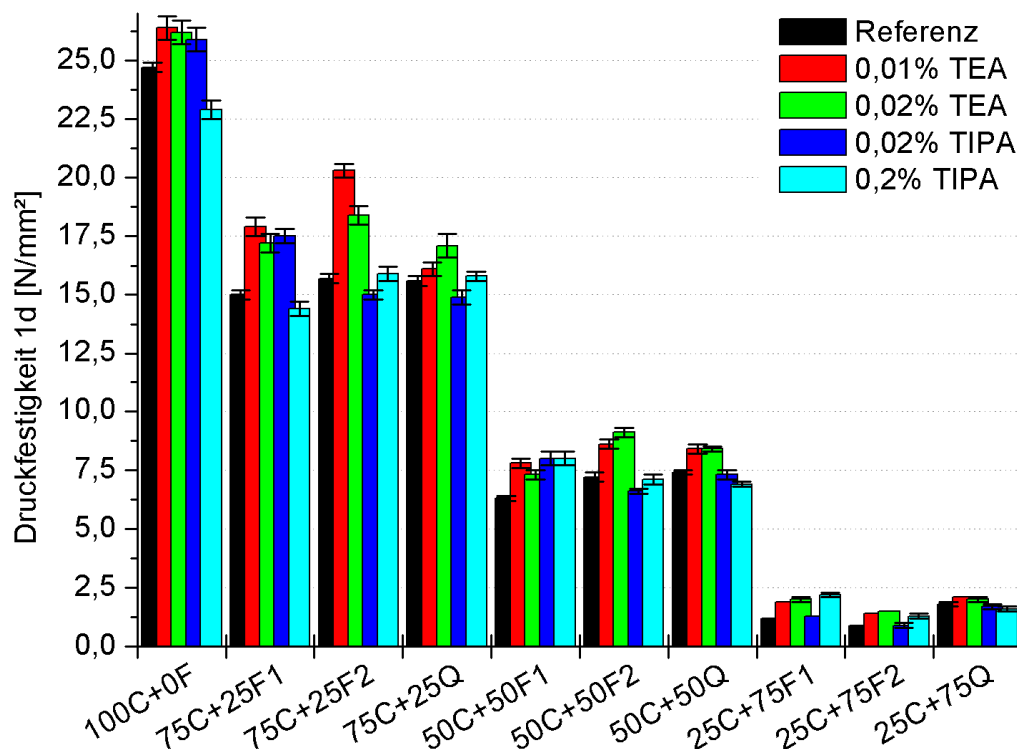


Abb. 6-86: Druckfestigkeiten von Mörteln in Anlehnung an DIN EN 196-1 [124] ohne und mit unterschiedlichen Gehalten an SFA (F) oder Quarzmehl (Q) und ohne und mit unterschiedlichen Dosierungen an TEA oder TIPA

In Abb. 6-87 sind die relativen Mörteldruckfestigkeiten mit 25, 50 und 75 M.-% Zementaustausch durch die SFA F1 dargestellt. Durch die auf die Referenzmörtel ohne Additivdosierung normierte Darstellung wird die Wirkung der Alkanolamine auf den Portlandzement und die Mischungen mit SFA oder Quarzmehl sichtbar. Mit zunehmendem Austauschgrad nimmt die Wirkung der Alkanolamine überproportional zu. Eine Ausnahme bildet hierbei TIPA bei einer Zugabemenge von 0,02 M.-% bezogen auf das Bindemittel.

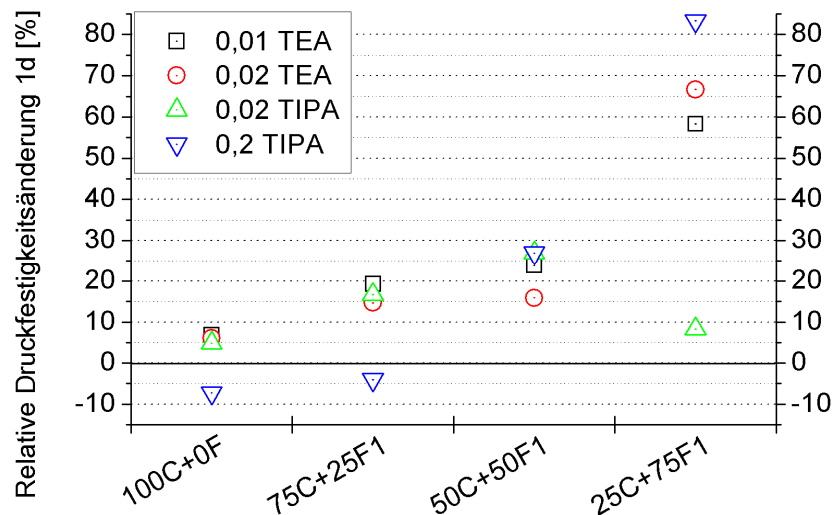


Abb. 6-87: Relative Druckfestigkeitsänderung von Mörteln ohne und mit SFA F1 nach einem Tag in Abhängigkeit von unterschiedlichen Dosierungen an TEA oder TIPA

In Abb. 6-88 ist die relative Druckfestigkeitsänderung von Mörteln mit der SFA F2 bei Zugabe von Alkanolaminen dargestellt. Wie schon bei F1 zu beobachten, ist die Zunahme an Festigkeit mit steigendem Austauschgrad durch SFA durch die Additive überproportional. Eine Ausnahme bildet die Zugabe von TIPA.

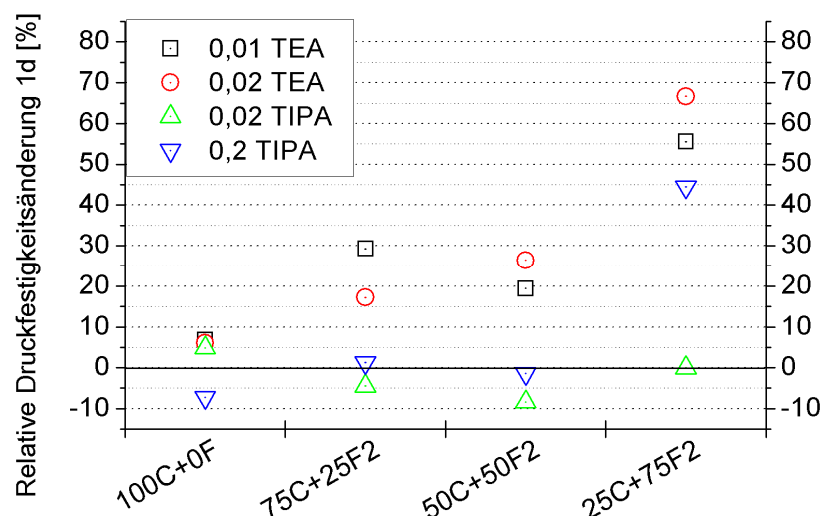


Abb. 6-88: Relative Druckfestigkeitsänderung von Mörteln ohne und mit SFA F2 nach einem Tag in Abhängigkeit von unterschiedlichen Dosierungen an TEA oder TIPA

Der Vergleich mit den Ergebnissen mit dem als inert angenommenen Quarzmehl in Abb. 6-89 zeigt annähernd lineare Zusammenhänge in Abhängigkeit der Additivart und -dosierung.

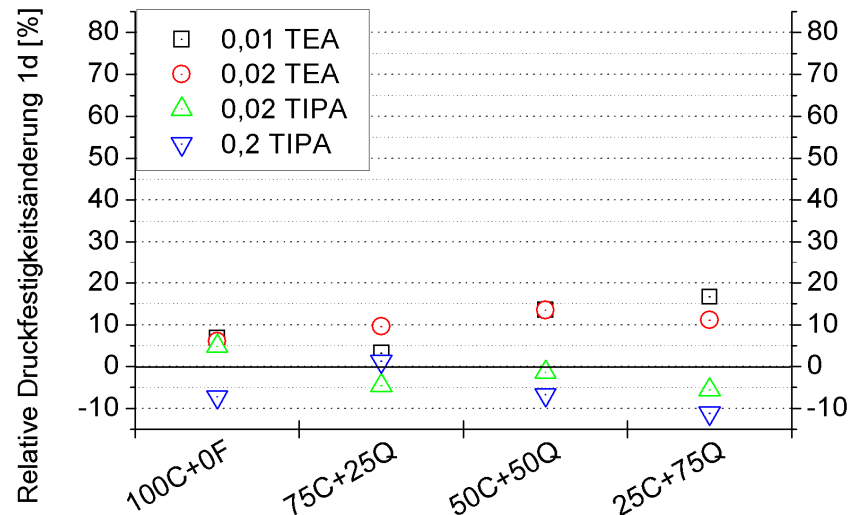


Abb. 6-89: Relative Druckfestigkeitsänderung von Mörteln ohne und mit Quarzmehl (Q) nach einem Tag in Abhängigkeit von unterschiedlichen Dosierungen an TEA oder TIPA

Aus den Ergebnissen der Frühfestigkeiten wurde eine leistungssteigernde Wirkung von Alkanolaminen auf flugaschehaltige Zemente festgestellt. Neben einer Wirkung auf den Portlandzement und das Quarzmehl konnte eine Leistungssteigerung der SFA nachgewiesen werden, wie auch Untersuchungen von [113] zeigten. Vergleicht man beispielsweise den Mörtel 50C50F2 mit dem 50C50Q bei jeweils 0,02 M.-% TEA-Zugabe, erreicht der flugaschehaltige Mörtel eine 13 % höhere relative Druckfestigkeitsänderung. Während die Druckfestigkeit des flugaschehaltigen Mörtels 50C50F2 ohne Additive geringer war als die des 50C50Q ohne Additive, führte eine TEA Zugabe von 0,02 M.-% zu einer höheren Eintagesdruckfestigkeit des flugaschehaltigen Mörtels im Vergleich zum quarzhaltigen Mörtel.

Mit zunehmendem Zementaustausch nimmt die Additivkonzentration bezogen auf den Zement zu. Die Steigerungen der Druckfestigkeiten wurden jedoch nicht durch die höheren Mengen an Alkanolaminen bezogen auf den Zement hervorgerufen, wie die Ergebnisse der Wärmeflussmessungen mit höheren Additivkonzentrationen zeigten. Auch Ergebnisse von RAMACHANDRAN [100] bestätigen, dass bei Dosierungen von > 0,02 M.-% deutliche Verzögerungen der Hydratationswärmeentwicklung von Portlandzementleimen zu beobachten sind.

6.3 Zusammenfassung

Die untersuchten Alkanolamine, insbesondere TEA, zeigten sich als leistungsfähigste Additive, um die Hydratationsgeschwindigkeit von flugaschehaltigen Bindemitteln zu erhöhen. TIPA, DEIPA und Kronenether (12-Krone-4) wirkten sich vor allem positiv auf die Hydratation von Portlandzement aus. Brenzcatechin und BisTris verzögerten und verminderten hingegen die Hydratationswärmeentwicklung von Portlandzement. Ähnliches gilt für Zitronensäure, wobei hier die Hydratationswärmemenge zu späteren Zeitpunkten zunahm. Nach [117] kommt es zu einer Adsorption von Citrat auf den Klinker- und SFA-Oberflächen und damit zu einer Verzögerung der Hydratation. Wenn die adsorbierten Citrate überwachsen sind, kann die Hydratation schließlich normal ablaufen. Eine Komplexbildung durch Citrat mit Calcium und Kalium spielt eine untergeordnete Rolle [117]. Aluminiumkomplexe mit Citrat wurden nicht ermittelt. Unklar bleibt, wie es schließlich bei flugaschehaltigen Systemen zu späten Zeitpunkten zu einer Zunahme der Hydratationswärmeentwicklung durch Zugabe von Zitronensäure kommen kann.

Bei Verwendung von Alkanolaminen in flugaschehaltigen Zementleimen kommt es zunächst zu einer Verlängerung der dormanten Phase des Wärmeflusses durch eine verzögerte Calciumsilicatreaktion. Dies wurde auch von [100, 101] beschrieben. Die Aluminatreaktion wird hingegen intensiviert, wobei durch die Alkanolamine vermutlich auch Eisen in Ettringit eingebaut wird [101]. Anhand der Ergebnisse aus Porenlösungsuntersuchungen von flugaschehaltigen Zementleimen mit Alkanolaminen kann von einer verstärkten Lösung von Aluminium aus dem Glas nach mehr als 15 h ausgegangen werden. Die Leistungssteigerung der Alkanolamine wird durch zusätzliches Sulfat aus Oberflächenbelägen der SFA verzögert. Ausgehend von den Glaslösungsversuchen wurden Komplexe von Alkanolaminen mit Aluminium nachgewiesen. Es zeigte sich, dass hierdurch die Lösung des Glases zunahm.

Mit Ausnahme der Eisenkonzentration führte eine Kaliumsulfatzugabe zu keiner weiteren Steigerung der Wirkung der untersuchten Additive. Auch wurde keine weitere Steigerung der Wirkung eines erhöhten pH-Wertes durch die Additive beobachtet. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen an SFA-Partikeln und Glasoberflächen zeigten bei Verwendung der untersuchten Additive die gleichen Korrosionserscheinungen wie das Referenzsystem ohne organische Additive.

An SFA/Calciumhydroxid-Gemischen wurden nur bei einer der beiden SFA leicht höhere Kalkbindungen durch die Zugabe von Alkanolaminen beobachtet. Eine Komplexbildung von Calcium und damit der Verbrauch der Alkanolamine kann der Grund hierfür sein. Gegen einen Verbrauch der Alkanolamine und des Citrates sprechen die Ergebnisse aus den Porenlösungsanalysen von Bindemittelleimen. Hier zeigten sich vor allem nach 24 h Unterschiede. Bei Verwendung von Zitronensäure konnte kein Unterschied zwischen flugaschehaltigen und quarmehlhaltigen Bindemittelleimen gemacht werden. TEA wirkte

sich hingegen bei flugaschehaltigen Bindemitteln anders auf die Aluminium- und Siliciumkonzentrationen aus als bei quarzmehlhaltigen. Die Zunahme der Aluminiumkonzentration flugaschehaltiger Bindemittelleime durch TEA steht dabei vermutlich im Zusammenhang mit einer verstärkten Ettringitbildung zwischen 20 und 42 h, die bei Wärmeflussmessungen beobachtet wurde.

Eine dispergierende Wirkung der Additive auf die Bindemittelleime und damit eine Veränderung des Wärmeflusses flugaschehaltiger Bindemittel wurde durch Ergebnisse des Wasseranspruchs der Bindemittel mit und ohne Additiv nach PUNKTE [123] widerlegt. Auch weitere Untersuchungen an Zementleimen gaben keine Hinweise auf eine verflüssigende Wirkung der Additive.

Aus den Mörteldruckfestigkeiten nach einem Tag ließen sich höhere Druckfestigkeitssteigerungen flugaschehaltiger Mörtel durch die Zugabe von Alkanolaminen feststellen, als es bei reinen portlandzement- oder quarzmehlhaltigen Mörteln der Fall war. Eine Interaktion von TEA mit SFA wurde hierdurch belegt.

7 Schlussfolgerungen

7.1 Lösung von Flugascheglas und frühe puzzolanische Reaktion

Eine Lösung von Flugascheglas in KOH-Lösung bei pH 13,0 erfolgt bereits innerhalb der ersten 24 h. Beim Kontakt mit alkalischer Lösung gehen Bestandteile der Glasoberfläche in Lösung und es bildet sich zunächst eine Oberflächenschicht. Die Diffusionsgeschwindigkeit in dieser Oberflächenschicht bestimmt die weitere Lösungsgeschwindigkeit. Unterbrechungen im Netzwerk durch Netzwerkwandler begünstigen die Lösung des Glases. Durch die Auslaugung von Alkalien und Erdalkalien fehlt der Ladungsausgleich für Aluminium. Hierdurch kommt es zu lokalen Schwachstellen im Netzwerk und zu einer erhöhten Lösung des silicatischen Netzwerkes. Nach 24 h in alkalischer Lösung bei pH 13,0 und F/L = 1/10 wurde rund 1 M.-% der untersuchten Gläser gelöst. Bei der Anwesenheit von Calcium kann zu diesen Zeitpunkten bereits C-(A)-S-H gebildet werden, worauf Untersuchungen zur Kalkbindung von Gläsern hindeuteten. Anders als bei den synthetischen Gläsern sind auf den SFA Oberflächenbeläge vorhanden. In Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung haben diese Oberflächenbeläge einen unterschiedlichen Einfluss auf die Reaktivität. So führen Alkalisulfate zu einer beschleunigten Kalkbindung innerhalb der ersten 24 h. Diese Kalkbindung im System SFA/Calciumhydroxid resultiert vor allem aus dem erhöhten pH-Wert sowie aus dem Austausch der Alkalien durch Calcium und der Bildung von Calciumsulfat auf der Oberfläche der SFA. Das bedeutet auch, dass eine frühe Kalkbindung nicht zwangsläufig die Bildung von C-(A)-S-H bedeutet.

Im zementären System tritt in den ersten Stunden der Hydratation mit zunehmendem Zementaustausch durch SFA eine verzögerte Hydratationswärmeentwicklung ein. Die hohen Sulfatkonzentrationen in Porenlösungen nach 15 min Hydratation bei flugaschehaltigen Zementleimen führen zu dieser Verzögerung. Mit zunehmendem Sulfatgehalt der SFA wird dieser Effekt verstärkt. Der berechnete Hydratationsgrad des Alits nach 15 h deutete auf eine beschleunigte Hydratation hin. Dies stimmt mit Ergebnissen von [7, 40] überein. Grund für diese Beschleunigung ist die feine Verteilung von Calciumhydroxid auf den als Kristallisationskeim wirkenden Flugaschepartikeln. Hierdurch kann die Lösung und damit der Hydratationsgrad des Alits nach 15 h beschleunigt werden. Beobachtungen einer Verzögerung des Alits wie von FAJUN et al. [23] wurden im Zeitraum von 20 bis 48 h gemacht. Anhand der gewonnenen Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit wird nach 15 h auch von einer beschleunigten Aluminatreaktion in Abhängigkeit vom Sulfateintrag durch SFA ausgegangen. Gehalte an unreaktiertem C_3A waren bei flugaschehaltigen Zementpasten nach 48 h Hydratation wiederum höher als bei quarzmehlhaltigen Pasten. Das zeigten auch Wärmeflussverläufe, bei denen der charakteristische Bereich für den

späten Verbrauch des Sulfatträgers bei flugaschehaltigen Zementpasten später einsetzte. Je größer der Sulfatgehalt der SFA, desto später findet die Aluminatreaktion statt.

Wie von [7] beschrieben findet eine frühe puzzolanische Reaktion von SFA im zementären System statt, die jedoch unbedeutend ist im Vergleich zur Zwickelfüller- und Kristallisationskeimwirkung. Dies wird durch die gemachten Beobachtungen bestätigt.

7.2 Wirkung organischer Additive auf die Flugaschereaktion

Von den untersuchten organischen Additiven sind lediglich die Alkanolamine geeignet, um die Leistungsfähigkeit flugaschehaltiger Mörtel zu erhöhen. Anhand der Ergebnisse aus den Lösungsversuchen könnte zunächst geschlussfolgert werden, dass die gesteigerte Lösung des Flugascheglasses durch die Alkanolamine zu den höheren Frühfestigkeiten flugaschehaltiger Mörtel führte. Nachfolgend werden Hypothesen zur Wirkungsweise der Additive diskutiert.

Komplexierung

Die erhöhten Ionenkonzentrationen in Glaslösungsversuchen bei Verwendung von Alkanolaminen sind größtenteils durch die Komplexierung von Aluminium zu erklären. Darüber hinaus sind wegen überschüssigem TEA auch Komplexe mit weiteren Ionen zu erwarten. Im zementären System könnte diese Komplexierung zu einer höheren Löslichkeit verschiedener Bestandteile führen, da durch die Komplexierung Ionen maskiert werden und somit nicht zum Lösungsgleichgewicht beitragen. Als alleinige Ursache für eine gesteigerte Frühfestigkeit flugaschehaltiger Mörtel kann dies jedoch nicht angesehen werden. Der Übertrag auf zementäre Systeme zeigte zunächst, dass eine Alkanolaminzugabe zu einer leicht erhöhten Hydratationswärme flugaschehaltiger Zementpasten nach bis zu 60 h führt. Ergebnisse aus Kalkbindungsversuchen gaben hingegen keinen Hinweis auf signifikante Zunahmen der puzzolanischen Reaktion von SFA oder Gläsern.

Katalytische Wirkung

Da die verwendeten organischen Additive in sehr geringen Mengen zugegeben wurden, ist es wahrscheinlich, dass diese bevorzugt Komplexe mit den leicht löslichen Bestandteilen aus den Klinkerphasen bilden. Damit wären die Additive bereits zu einem frühen Zeitpunkt verbraucht und könnten die Glaslösung der schwerer löslichen SFA nicht beschleunigen. Eine weitere Möglichkeit ist daher ein katalytischer Prozess. Dabei komplexieren die organischen Additive zunächst Ionen, um diese anschließend zur Bildung von Hydratationsprodukten wieder freizugeben. Im Vergleich zur reinen Komplexierung handelt es sich hierbei um einen sich wiederholenden Prozess. Somit wird das Additiv nicht verbraucht. Durch einen solchen Prozess steigt die Lösungsrate, und die Reaktion wird beschleunigt. Damit ließen sich auch die Leistungssteigerung der Wärmeflussmessungen

nach bis zu 60 h sowie die Veränderungen der Porenlösungen von flugaschehaltigen Zementleimen bei Verwendung von TEA nach bis zu 24 h erklären.

7.3 Beurteilung der Leistungssteigerung flugaschehaltiger Bindemittel durch organische Additive

Um nun die Löslichkeit von Flugascheglas mit und ohne Additive in ein Verhältnis zum puzzolanischen Beitrag in einem flugaschehaltigen Zement zu stellen, werden die Mengen an Silicium und Aluminium herangezogen, die im Rahmen von Lösungsversuchen in KOH-Lösung nach 24 h gemessen wurden. Wie BEN HABA et al. [139] zeigten, führt die Verwendung der Siliciumkonzentrationen aus Lösungsversuchen an SFA nach 28 d bei der Berechnung des Hydratationsgrades zu einer Unterbestimmung der Flugaschereaktion. Der Grund hierfür ist, dass vor allem nach mehr als 28 d Ausfällungen beobachtet wurden. Den Autoren zufolge liefert die optische Auswertung von Rückstreuелеktronen (BSE) aus REM-Untersuchungen bessere Ergebnisse. Die so berechneten Reaktionsgrade von SFA korrelierten wiederum mit Reaktionsgraden, die anhand gemessener Aluminiumkonzentrationen aus Lösungsversuchen ermittelt wurden.

Bei der Verwendung von Ionenkonzentrationen aus Lösungsversuchen ist zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse aus Versuchen mit Gläsern in KOH-Lösung zuverlässigere Ergebnisse liefern, als dies bei SFA möglich ist. Zu begründen ist dies mit leicht löslichen Bestandteilen der SFA, die zu einer Bildung von Reaktionsprodukten und damit Ausfällungen führen. Damit einhergehend verändern sich die Ionenkonzentrationen der gewonnenen Filtrate. Bei Gläsern ist dies nicht der Fall. Die geringen Ionenkonzentrationen führen zu keiner Ausfällung.

Nach 24 h Lagerung synthetischer Flugaschegläser in KOH-Lösung bei pH 13,0 wurden Siliciumkonzentrationen von 2,7 mmol/l und Aluminiumkonzentrationen von 1,2 mmol/l in Filtraten bestimmt. Geht man davon aus, dass die Zusammensetzung möglicher Hydratationsprodukte C_2ASH_8 und $C_3S_2H_4$ entspricht, könnten bei Anwesenheit von Calciumhydroxid maximal 4,9 mmol/l C_2ASH_8 und 5,9 mmol/l $C_3S_2H_4$ in Lösung vorliegen.

Die Lösungskonzentrationen von Silicium aus Glas stiegen in Anwesenheit von TEA um 48 % auf 4,0 mmol/l, die von Aluminium um 36 % auf 1,6 mmol/l. Damit könnten maximal 6,7 mmol/l C_2ASH_8 und 9,0 mmol/l $C_3S_2H_4$ in Lösung vorliegen.

Betrachtet man das komplette Glas nach 24 h in KOH-Lösung, wird die Lösung des Glases (gesamt) durch TEA-Zugabe um 58 % gesteigert (Abb. 7-1). Bei Verwendung von SFA ist die Reduzierung des Glasgehaltes durch kristalline Bestandteile zu berücksichtigen, was eine Reduzierung des puzzolanischen Beitrages zur Folge hat.

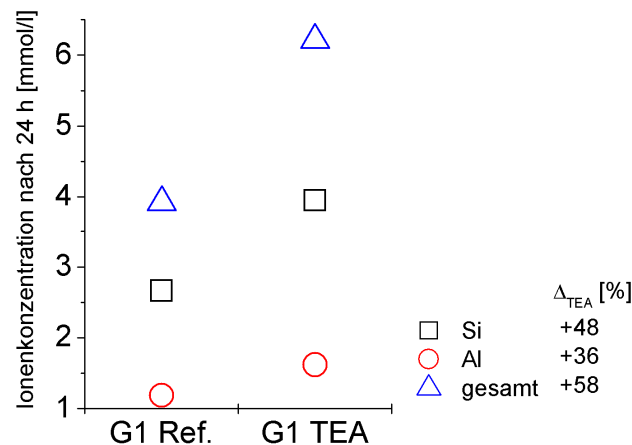


Abb. 7-1: Ionenkonzentrationen aus Filtraten von Lösungsversuchen (0,1 mol/l KOH, pH 13,0) mit Glas G1 ohne und mit 1 g/l TEA-Zugabe; die Legende gibt die Leistungssteigerung durch die TEA-Zugabe an („gesamt“ beinhaltet alle gemessenen Ionen).

Wie in 6.1.3 gezeigt liegt die Wasserbindung von Portlandzement nach 24 h bei rund 15 % und in Systemen mit 50 M.-% Zementaustausch durch Zusatzstoffe bei rund 8 %. Vergleicht man nun die Menge an gebundenem Wasser in C-S-H und C-(A)-S-H durch zusätzliches Silicium und Aluminium aus dem Glas mit dem gebundenen Wasser aus der Zementhydratation nach 24 h, nimmt diese bei 50 M.-% Zementaustausch durch SFA um 1 % zu. Durch TEA Zugabe wird die Wasserbindung um 1,5 % erhöht. Dies entspricht einer Steigerung von etwa 6 %. Nach KEIENBURG [140] gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen Hydratationsgrad und Festigkeit. Daher wird deutlich, warum eine Steigerung der Glaslösung nach 24 h um 58 % bei Verwendung von TEA nur zu maximal 13 % höheren Mörteldruckfestigkeiten flugaschehaltiger Mörtel nach 24 h führen. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des Glases wäre eine weitaus höhere Wirkung organischer Additive nötig, um einen spürbaren Effekt im zementären System zu erreichen. Organische Additive, wie beispielsweise Brenzcatechin, die für ihre glaslösende Wirkung bekannt sind [120], wirken jedoch stark verzögernd auf die Klinkerphasen von Portlandzement. Bei den Alkanolaminen ist hingegen meist eine von der Zementzusammensetzung abhängige Verträglichkeit bei Dosierungen von $\leq 0,1$ M.-% [100] gegeben. Damit ist auch hier der Spielraum in Richtung höhere Dosierungen begrenzt und eine stärkere Lösung des Flugascheglases durch größere Zugabemengen organischer Additive nicht realisierbar.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von SFA als Zementhauptbestandteil und/oder Betonzusatzstoff ist ökonomisch wie auch ökologisch von Vorteil. Günstige Frischbetoneigenschaften und verbesserte Dauerhaftigkeit von Festbetonen sind weitere positive Eigenschaften flugaschehaltiger Betone. Die spät einsetzende puzzolanische Reaktion und die daraus resultierenden geringen Frühfestigkeiten verlangen eine begrenzte Dosierung von SFA im Hochbau.

In der frühen Phase der Hydratation reagiert SFA im zementären System wie nachfolgend aufgeführt:

- Nach der Wasserzugabe gehen leicht lösliche Bestandteile aus den Oberflächenbelägen der SFA in Lösung.
- Freikalk und Alkalioxide aus Oberflächenbelägen sorgen für eine beschleunigte Hydratation der Klinkerphasen. Zusätzliches Sulfat verzögert hingegen die Hydratation.
- Die Oberfläche der SFA bietet zusätzlichen Platz für die Ausfällung von Ettringit und Portlandit. Dies führt zu einer beschleunigten Alit- und C_3A -Reaktion bis zu 15 h.
- Nach mehr als 24 h wird die C_3A -Reaktion verzögert.
- Eine signifikante puzzolanische Reaktion konnte bis zu einer Hydratationsdauer von 7 d nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Um die puzzolanische Reaktion von SFA zu beschleunigen, können Maßnahmen wie Mahlung oder Sichtung von SFA und Wärmebehandlung von flugaschereichen Betonen wirkungsvoll sein. Weitere Möglichkeiten bietet die Aktivierung der SFA im zementären System. Eine Erhöhung der Alkalität der Porenlösung im Frischbeton führt zu einer beschleunigten Lösung der SFA und damit zu einer früher einsetzenden puzzolanischen Reaktion. Um die Dauerhaftigkeit nicht zu gefährden, ist die Erhöhung der Alkalität nur in begrenztem Maße möglich. Organische Additive können ebenfalls die SFA-Reaktion beschleunigen. Jedoch wirken Substanzen, die in der Lage sind Bestandteile aus Glas herauszulösen, meist inhibierend auf die Hydratationsreaktion von Portlandzement. Alkanolamine machen hier eine Ausnahme. In einem gewissen Dosierungsbereich haben diese, in der Zementindustrie auch als Mahlhilfsmittel verwendeten Stoffe, keine negativen Auswirkungen auf die Hydratation von Portlandzement. In flugaschehaltigen Zementen kann eine Steigerung der Hydratationswärmemenge durch Alkanolamine beobachtet werden. Darüber hinaus nimmt auch die Frühfestigkeit flugaschehaltiger Mörtel durch Alkanolamine zu. Besonders bei Verwendung von Triethanolamin (TEA) können Leistungssteigerungen flugaschehaltiger Zemente bzw. von Flugasche-Zementgemischen beobachtet werden.

Dabei ist zwischen der Wirkung von TEA auf die Glaslösung einerseits und auf flugaschehaltige, zementäre Systeme andererseits zu unterscheiden.

Wirkung von TEA auf die Lösung von Flugascheglas:

- TEA komplexiert Aluminium in einem Molverhältnis TEA/Al von 1/1.
- Eisen und Aluminium werden durch TEA komplexiert und verstärkt aus der Glasmatrix gelöst.
- Durch das geschwächte Glasnetzwerk nimmt auch die Lösung von Silicium zu.
- Beispiel: Bei Untersuchungen am Glas G1, bei pH 13, mit F/L = 1/10 steigt nach 24 h die Konzentration an gelösten Ionen durch Zugabe von 6,70 mmol TEA/100 g Glas um 58 Mol-%.

Wirkung von TEA auf flugaschehaltige, zementäre Systeme:

- Verzögerung der Aluminatreaktion in den ersten Minuten nach Wasserzugabe.
- Beschleunigung der Aluminatreaktion nach rund 10 h in Abhängigkeit von den Ausgangsstoffen.
- Erhöhung der Hydratationswärmemenge flugaschehaltiger Bindemittel nach mehr als 24 h.
- Mit zunehmendem Anteil leicht löslicher Sulfate aus den SFA nimmt die Steigerung der Hydratationswärmemenge nach bis zu 60 h durch TEA ab.
- Eine zusätzliche Kaliumsulfatzugabe führt zu einer verzögerten Steigerung der Hydratationswärmemenge flugaschehaltiger Systeme.
- TEA hat keine signifikante dispergierende Wirkung auf Zementleime.
- Die Druckfestigkeit flugaschehaltiger Mörtel nach 24 h wird durch die Zugabe von TEA erhöht.

Die Leistungssteigerung durch TEA bei flugaschehaltigen Zementen war höher als bei quarzmehlhaltigen Zementen. Bei reinen Portlandzementen konnte eine Leistungssteigerung nicht nachgewiesen werden. Als Grund für die Leistungssteigerung kommt ein katalytischer Prozess in Frage, bei dem TEA zunächst Komplexe mit Eisen und Aluminium bildet, die zugunsten einer Phasenbildung aufgelöst werden. Das freigesetzte TEA bildet erneut Komplexe. Um diese katalytische Wirkung der untersuchten organischen Additive zu belegen, könnte die isotherme Wärmeflusskalorimetrie hilfreich sein. Die Synthese von Hydratphasen durch das Mischen mehrerer Einzelkomponenten führt dabei zu charakteristischen Wärmeflüssen mit bekannten Bildungsenthalpien. Wird Aluminat als Einzelkomponente in Form von Aluminatkomplexen, z.B. mit TEA, zugegeben, kann zum einen die Veränderung des Wärmeflusses und der Bildungsenthalpie, zum anderen die Zusammensetzung der gebildeten Hydratphasen und der Lösung untersucht werden. Hierdurch sollte es möglich sein zu zeigen, wie die Bildung der Hydratphasen beschleunigt

oder verzögert wird und ob die organischen Additive in die Hydratationsprodukte eingebunden werden.

Da Zitronensäure bzw. Citrat eine starke Verzögerung der Hydratation des Portlandzementes mit sich bringt, wäre der Einsatz in sulfatfrei verzögerten Puzzolanzementen denkbar. Die Lösungsversuche zeigten jedoch nur geringe Effekte von Citrat auf die Glaslösung.

Betrachtet man die Leistungssteigerung flugaschehaltiger Mörtel durch die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Additive, ist zunächst nur ein geringer Gewinn für die Betontechnologie erkennbar. Die sensible Dosierung und die unterschiedliche Wirkung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe führen zu Einschränkungen in der praktischen Anwendung. Es ist jedoch zu beachten, dass für die Herstellung von flugaschehaltigen Zementen sehr wohl eine signifikante Leistungssteigerung in Aussicht gestellt werden kann. Durch die Optimierung der Art und Menge an verwendeten organischen Additiven im Zusammenhang mit der Zusammensetzung des Zementklinkers und der verwendeten Flugasche kann hier eine gezielte Leistungssteigerung erreicht werden. Durch die im Literaturteil beschriebenen weiteren Methoden zur Leistungssteigerung von flugaschehaltigen Zementen und Betonen können zusätzlich synergetische Effekte erzielt werden. Wie Versuchsreihen von [141] zeigten, ist vor allem die gemeinsame Mahlung von Additiven und SFA förderlich für eine Leistungssteigerung.

Der technische Aufwand für eine flugaschereiche Betonrezeptur wird durch die Kombination chemischer und physikalischer Aktivierung deutlich erhöht. Eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit könnte für einfachere Betonrezepturen sprechen. Unter Berücksichtigung von Nachhaltigkeits- und Dauerhaftigkeitsaspekten kann jedoch, vor allem bei anspruchsvollen Bauwerken, die Verwendung optimierter, flugaschereicher Betone ökonomisch wie ökologisch einen deutlichen Vorteil gegenüber Standardbetonen bringen.

Literaturverzeichnis

- [1] Stark, J. und Wicht, B.: *Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff*. Berlin, Birkhäuser Verlag, 2000
- [2] Stene, E.A.: *Hungry Horse Project*. Bureau of Reclamation, 1995
- [3] Schießl, P. und Härdtl, R.: *Betone für massige Bauteile - Möglichkeiten neuer Betonzusammensetzungen mit hohen Flugaschegehalten*. Beton, 11, 1996
- [4] Fraay, A.L.A.: *Fly ash as a pozzolan in concrete*. PhD Thesis, TU Delft, 1990
- [5] Härdtl, R.: *Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluss auf die Betoneigenschaften*. Schriftenreihe des DAfStb, Heft 448, 1995
- [6] Sybertz, F.: *Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff*. Schriftenreihe des DAfStb, Heft 434, 1993
- [7] Hüttl, R.: *Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff*. Dissertation, Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften, TU Berlin, 2000
- [8] Thorson, A.W. und Nelles, J.S.: *Possibilities for utilization of pulverized-coal ash*. Journal of the Franklin Institute, 227 (3), 1939, pp. 440-441
- [9] Howe, H.E. und Antwerpen, F.J.v.: *Commercial utilization of industrial wastes*. Journal of the Franklin Institute, 229 (1), 1940, pp. 145-146
- [10] Braun, H. und Gebauer, J.: *Möglichkeiten und Grenzen der Verwendung von Flugaschen im Zement*. Zement Kalk Gips, 36, 1983, pp. 254-258
- [11] Magel, P.: *Flugasche - Chance und Herausforderung für die deutsche Zementindustrie*. Zement Kalk Gips, 36, 1983, pp. 249-253
- [12] DIN EN 450-1:2012: *Flugasche für Beton - Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien*. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [13] Lutze, D., vom Berg, W., Benschmidt, N., Feuerborn, H.-J., Heinz, D., Hohberg, I., Hugot, A., Mengede, M., Pierkes, R., Schneider, E. und Wiens, U.: *Handbuch Flugasche im Beton*. 2. ed, ed. D. Lutze und W. vom Berg. Düsseldorf, Verlag Bau+Technik GmbH, 2008, pp. 145
- [14] Harder, J.: *Trends bei Prozessfiltern in der Zementindustrie*. ZKG International, 62 (9), 2009, pp. 59-72
- [15] DIN EN 197-1:2011: *Zement Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*. Beuth Verlag GmbH
- [16] ASTM C618-12a: *Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003

- [17] Brendel, G.F., Bonetti, J.E., Rathbone, R.F. und Frey, R.N.: *Investigation of ammonia adsorption on fly ash due to installation of selective catalytic reduction systems*. Final Technical Report, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 2000
- [18] Richartz, W.: *Zusammensetzung und Eigenschaften von Flugaschen*. Zement-Kalk-Gips, 37, 1984, pp. 62 - 71
- [19] Dudas, M.J. und Warren, C.J.: *Submicroscopic model of fly ash particles*. Geoderma, 40 (1–2), 1987, pp. 101-114
- [20] Müllauer, W., Beddoe, R.E. und Heinz, D.: *Effect of carbonation, chloride and external sulphates on the leaching behaviour of major and trace elements from concrete*. Cement and Concrete Composites, 34 (5), 2012, pp. 618-626
- [21] Davis, R.E., Carlson, R.W., Kelly, J.W. und Davis, H.E.: *Properties of cements and concretes containing fly ash*. Proceedings ACI, 33, 1937, pp. 577-612
- [22] Plowman, C. und Cabrera, J.G.: *Mechanism and kinetics of hydration of C₃A and C₄AF. Extracted from cement*. Cement and Concrete Research, 14 (2), 1984, pp. 238-248
- [23] Fajun, W., Grutzeck, M.W. und Roy, D.M.: *The retarding effects of fly ash upon the hydration of cement pastes: The first 24 hours*. Cement and Concrete Research, 15 (1), 1985, pp. 174-184
- [24] Wischers, G.: *Flugasche als puzzolanischer Bestandteil des Zements*. Verwertung von Verbrennungsrückständen, Vorträge der VGB Konferenz vom 21.-22. Juni 1982
- [25] Pratt, P.L., Ghose, A., Skalny, J. und Hewlett, P.C.: *Electron Microscope Studies of Portland Cement Microstructures during Setting and Hardening [and Discussion]*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 310 (1511), 1983, pp. 93-103
- [26] Deschner, F., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Seufert, S., Schwesig, P., Dittrich, S., Goetz-Neunhoeffer, F. und Neubauer, J.: *Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash*. Cement and Concrete Research, 42 (10), 2012, pp. 1389-1400
- [27] Hesse, C.: *Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur*. Dissertation, Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, 2009
- [28] Dittrich, S., Neubauer, J. und Goetz-Neunhoeffer, F.: *The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44 h - A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study*. Cement and Concrete Research, 56 (0), 2014, pp. 129-138
- [29] Holten, C.L.M. und Stein, H.N.: *Influence of quartz surfaces on the reaction C₃A + CaSO₄·2H₂O + water*. Cement and Concrete Research, 7 (3), 1977, pp. 291-296
- [30] Odler, I.: *6. Hydration, setting and hardening of Portland cement*, in Lea's Chemistry of Cement and Concrete. P. Hewlett, Editor, Elsevier Science & Technology Books, 2004
- [31] DIN EN 206-1:2000/A1:2004: *Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität*. Beuth Verlag GmbH, 2001

-
- [32] Bouzoubaâ, N., Zhang, M.H., Bilodeau, A. und Malhotra, V.M.: *Laboratory-produced high-volume fly ash blended cements: physical properties and compressive strength of mortars*. Cement and Concrete Research, 28 (11), 1998, pp. 1555-1569
- [33] Xu, A. und Sarkar, S.L.: *Microstructure development in high-volume fly-ash cement systems*. Journal of Materials in Civil Engineering, 6, 1994
- [34] Zhang, Y.M., Sun, W. und Yan, H.D.: *Hydration of high-volume fly ash cement pastes*. Cement and Concrete Composites, 22 (6), 2000, pp. 445-452
- [35] Heinz, D., Urbonas, L., Göbel, M. und Schubert, J.: *Praxisgerechte flugaschereiche Betone mit Hochleistungsfließmitteln*. BWI - Betonwerk International (5), 2011, pp. 36-45
- [36] Stefanovic, G., Sekulic, Ž., Cojbasic, L. und Jovanovi, V.: *Hydration of Mechanically Activated Mixtures of Portland Cement and Fly Ash*. Ceramics – Silikáty, 51 (3), 2007, pp. 160-167
- [37] Stefanovic, G., Sekulic, Ž., Cojbasic, L. und Matijasevic, S.: *Hydration study of mechanically activated mixtures of Portland cement and fly ash*. Journal of the Serbian Chemical Society, 72 (6), 2007, pp. 591–604
- [38] Rahhal, V., Bonavetti, V., Trusilewicz, L., Pedrajas, C. und Talero, R.: *Role of the filler on Portland cement hydration at early ages*. Construction and Building Materials, 27 (1), 2012, pp. 82-90
- [39] Rahhal, V. und Talero, R.: *Early hydration of portland cement with crystalline mineral additions*. Cement and Concrete Research, 35 (7), 2005, pp. 1285-1291
- [40] Ogawa, K., Uchikawa, H., Takemoto, K. und Yasui, I.: *The mechanism of the hydration in the system C₃S-pozzolana*. Cement and Concrete Research, 10 (5), 1980, pp. 683-696
- [41] Uchikawa, H. und Uchida, S.: *Influence of Pozzolana on the hydration of C₃A*. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France 1980
- [42] Gunkel, P.: *Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente*. Beton-Informationen, 23, 1983, pp. 3-8
- [43] Lothenbach, B. und Winnefeld, F.: *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*. Cement and Concrete Research, 36 (2), 2006, pp. 209-226
- [44] Shehata, M.H., Thomas, M.D.A. und Bleszynski, R.F.: *The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes*. Cement and Concrete Research, 29 (12), 1999, pp. 1915-1920
- [45] Schmidt, K.: *Verwendung von Steinkohlenflugasche zur Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion im Beton*. Dissertation, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, TU München, 2009
- [46] Dressler, A.: *Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton*. Dissertation, Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt, TU München, 2013
- [47] Diamond, S.: *Effects of two Danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes*. Cement and Concrete Research, 11 (3), 1981, pp. 383-394
-

- [48] Hong, S.-Y. und Glasser, F.P.: *Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase*. Cement and Concrete Research, 29 (12), 1999, pp. 1893-1903
- [49] Hong, S.-Y. und Glasser, F.P.: *Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina*. Cement and Concrete Research, 32 (7), 2002, pp. 1101-1111
- [50] Schäfer, E.: *Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins*. Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Technische Universität Clausthal, 2004
- [51] Blaschke, R.: *Zur Einbindung der Flugasche in den Bindemittelstein*. VGB Sondertagung, Essen 1984
- [52] Sharara, A.M., El-Didamony, H., Ebied, E. und El-Aleem, A.: *Hydration characteristics of β -C2S in the presence of some pozzolanic materials*. Cement and Concrete Research, 24 (5), 1994, pp. 966-974
- [53] Nägele, E. und Gerhard, W.: *Untersuchungen von Zement und seinen Hydratationsprodukten mittels Sekundär-Massenspektroskopie (SIMS)*. Zement Kalk Gips, 37 (3), 1984, pp. 152-156
- [54] DIN EN 196-2:2005: *Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement*. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [55] Kautz, K., Oberheuser, G., Sajo, I. und Zobel, W.: *Zur Bestimmung der Aktivität von Steinkohlenflugasche mit Aktimet oder über Mörteldruckfestigkeiten*. VGB Kraftwerkstechnik, 65 (11), 1985, pp. 1044-1051
- [56] Bumrongjaroen, W., Muller, I., Schweitzer, J. und Livingston, R.A.: *Application of Glass Corrosion Tests to the Reactivity of Fly Ash*. World of Coal Ash, Northern Kentucky, USA, May 7-10 2007
- [57] Dalziel, J.A. und Gutteridge, W.A.: *The influence of pulverized fuel ash upon the hydration characteristics and certain physical properties of a portland cement paste*. C & CA Technical Report, 560, 1986
- [58] Helmuth, R.A.: *Fly Ash in Cement and Concrete*, Portland Cement Association, 1987
- [59] Marsh, B.K.: *Relationship between engineering properties and microstructural characteristics of hardened pastes containing pfa as a partial cement replacement*. Dissertation, Hatfield Polytechnic and Cement and Concrete Association, 1984
- [60] DIN EN 451-1:2004-05: *Prüfverfahren für Flugasche - Teil 1: Bestimmung des freien Calciumoxidgehalts*. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [61] Scholze, H.: *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Vol. 2. Würzburg, Springer Verlag, 1977
- [62] Mills, K.C.: *The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags*. The Iron and Steel Institute of Japan, 33 (1), 1993, pp. 148-155
- [63] Duffy, J.A. und Ingram, M.D.: *An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept*. Journal of Non-Crystalline Solids, 21 (3), 1976, pp. 373-410
- [64] Bumrongjaroen, W., Muller, I.S., Livingston, R.A. und Schweitzer, J.: *Fly Ash Reactivity as a Glass Corrosion Topic*. 12th International Congress on the chemistry of cement, Montreal, Canada, 8-13 July 2007

-
- [65] Stebbins, J.F., Wu, J. und Thompson, L.M.: *Interactions between network cation coordination and non-bridging oxygen abundance in oxide glasses and melts: Insights from NMR spectroscopy*. Chemical Geology, 346, 2013, pp. 34-46
- [66] Hamilton, J.P. und Pantano, C.G.: *Effects of glass structure on the corrosion behavior of sodium-aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 222 (0), 1997, pp. 167-174
- [67] Nishida, T., Tokunaga, M., Sugata, Y. und Kubuki, S.: *Mössbauer study of semiconducting and ferrimagnetic fly ash-recycled glass*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 266 (2), 2005, pp. 171-177
- [68] Mysen, B.O.: *Element partitioning between minerals and melt, melt composition, and melt structure*. Chemical Geology, 213 (1-3), 2004, pp. 1-16
- [69] Bouyer, F., Geneste, G., Ispas, S., Kob, W. und Ganster, P.: *Water solubility in calcium aluminosilicate glasses investigated by first principles techniques*. Journal of Solid State Chemistry, 183 (12), 2010, pp. 2786-2796
- [70] Conradt, R.: *Chemical Durability of Oxide Glasses in Aqueous Solutions: A Review*. Journal of the American Ceramic Society, 91, 2008, pp. 728-735
- [71] Boksay, Z. und Bouquet, G.: *The pH dependence and an electrochemical interpretation of the dissolution rate of a silicate glass network* Physics and Chemistry of Glasses, 21, 1980, pp. 110-113
- [72] Baucke, F.G.K.: *Investigation of electrode glass membranes: Proposal of a dissociation mechanism for pH-glass electrodes*. Journal of Non-Crystalline Solids, 19 (0), 1975, pp. 75-86
- [73] Kriegel, R. und Buchwald, A.: *Amorpher Anteil und Reaktivität von Flugaschen*. 15. ibausil, Weimar, 24.-27. Sept. 2003
- [74] Conradt, R.: *A proposition for an improved theoretical treatment of the corrosion of multi-component glasses*. Journal of Nuclear Materials, 298 (1-2), 2001, pp. 19-26
- [75] Davidovits, J. und Sawyer, J.L.: *Early high-strength mineral polymer*. United States Patent 4509985, 1985
- [76] Shi, C., Krivenko, P.V. und Roy, D.: *Alkali-Activated Cements and Concretes*. London, New York, Taylor and Francis, 2006
- [77] Day, R.L. und Shi, C.: *Influence of the fineness of pozzolan on the strength of lime natural-pozzolan cement pastes*. Cement and Concrete Research, 24 (8), 1994, pp. 1485-1491
- [78] Raask, E. und Bhaskar, M.C.: *Pozzolanic activity of pulverized fuel ash*. Cement and Concrete Research, 5 (4), 1975, pp. 363-375
- [79] Agarwal, S.K.: *Pozzolanic activity of various siliceous materials*. Cement and Concrete Research, 36 (9), 2006, pp. 1735-1739
- [80] Shi, C. und Shao, Y.: *What is the most efficient way to activate the reactivity of fly ashes?* 2nd Material Specialty Conference of the Canadian Society for Civil Engineering, Montréal, Québec, Canada, June 5-8 2002
-

- [81] Lu, S.: *Physikalisch-chemische und mörteltechnische Untersuchungen zur Bewertung von Steinkohlenflugaschen aus Kraftwerken*. Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, RWTH Aachen, 1986
- [82] Sekulic, Z., Popov, S., Đuricic, M. und Rosic, A.: *Mechanical activation of cement with addition of fly ash*. Materials Letters, 39 (2), 1999, pp. 115-121
- [83] Colombo, I., Grassi, G. und Grassi, M.: *Drug mechanochemical activation*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 98 (11), 2009, pp. 3961-3986
- [84] Nakayama, K. und Martin, J.-M.: *Tribochemical reactions at and in the vicinity of a sliding contact*. Wear, 261 (3-4), 2006, pp. 235-240
- [85] Lu, S. und Ludwig, U.: *Zur Bewertung der Eigenschaften von Steinkohlenflugaschen*. Zement Kalk Gips, 42, 1989, pp. 365-372
- [86] Maltais, Y. und Marchand, J.: *Influence of Curing Temperature on Cement Hydration and Mechanical Strength Development of Fly Ash Mortars*. Cement and Concrete Research, 27 (7), 1997, pp. 1009-1020
- [87] Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V., Peris-Mora, E. und Amahjour, F.: *Mechanical treatment of fly ashes: Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures*. Cement and Concrete Research, 30 (4), 2000, pp. 543-551
- [88] Smaoui, N., Bérubé, M.A., Fournier, B., Bissonnette, B. und Durand, B.: *Effects of alkali addition on the mechanical properties and durability of concrete*. Cement and Concrete Research, 35, 2005, pp. 203-212
- [89] Lawrence, C.D.: *8. Physicochemical and Mechanical Properties of Portland Cements*, in Lea's Chemistry of Cement and Concrete. P. Hewlett, Editor, Elsevier Science & Technology Books, 2004
- [90] Massazza, F.: *10. Pozzolana and Pozzolanic Cements*, in Lea's Chemistry of Cement and Concrete. P. Hewlett, Editor, Elsevier Science & Technology Books, 2004
- [91] Shi, C. und Day, R.L.: *Chemical activation of blended cements made with lime and natural pozzolans*. Cement and Concrete Research, 23 (6), 1993, pp. 1389-1396
- [92] Shi, C. und Day, R.L.: *Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation*. Cement and Concrete Research, 25 (1), 1995, pp. 15-21
- [93] Qian, J., Shi, C. und Wang, Z.: *Activation of blended cements containing fly ash*. Cement and Concrete Research, 31 (8), 2001, pp. 1121-1127
- [94] Matschei, T., Lothenbach, B. und Glasser, F.P.: *The role of calcium carbonate in cement hydration*. Cement and Concrete Research, 37 (4), 2007, pp. 551-558
- [95] Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E. und Scrivener, K.: *Influence of limestone on the hydration of Portland cements*. Cement and Concrete Research, 38 (6), 2008, pp. 848-860
- [96] Kuzel, H.J. und Pöllmann, H.: *Hydration of C_3A in the presence of $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $CaCO_3$* . Cement and Concrete Research, 21 (5), 1991, pp. 885-895

-
- [97] De Weerd, K., Haha, M.B., Le Saout, G., Kjellsen, K.O., Justnes, H. und Lothenbach, B.: *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash*. Cement and Concrete Research, 41 (3), 2011, pp. 279-291
- [98] Hoshino, S., Yamada, K. und Hirao, H.: *XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement*. Journal of Advanced Concrete Technology, 4 (3), 2006, pp. 357-367
- [99] Ramachandran, V.S.: *Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate*. Cement and Concrete Research, 3 (1), 1973, pp. 41-54
- [100] Ramachandran, V.S.: *Hydration of cement -- role of triethanolamine*. Cement and Concrete Research, 6 (5), 1976, pp. 623-631
- [101] Gartner, E. und Myers, D.: *Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration*. Journal of the American Chemical Society, 76, 1993, pp. 1521-1530
- [102] Heren, Z. und Ölmez, H.: *The influence of ethanolamines on the hydration and mechanical properties of portland cement*. Cement and Concrete Research, 26 (5), 1996, pp. 701-705
- [103] Sandberg, P.J. und Doncaster, F.: *On the mechanism of strength enhancement of cement paste and mortar with triisopropanolamine*. Cement and Concrete Research, 34 (6), 2004, pp. 973-976
- [104] Ban, T., Ohwaki, T., Ohya, Y. und Takahashi, Y.: *Influence of the addition of alkanolamines and tetramethylammonium hydroxide on the shape and size of zeolite-A particles*. International Journal of Inorganic Materials, 1 (3-4), 1999, pp. 243-251
- [105] Karweer, S.B. und Iyer, R.K.: *²⁷Al NMR studies on complexation of aluminium with N-(2'-hydroxyethyl)iminodiacetic acid, N,N-bis (2'-hydroxyethyl)glycine and trithanolamine*. Indian Journal of Chemistry - Section A, 37, 1998, pp. 547 - 549
- [106] Palmer, D.A., Benezeth, P., Wesolowski, D.J. und Hilic, S.: *Experimental study of the dissolution of aluminium phases as a function of temperature, caustic concentration and additives*. The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, pp. 5-10
- [107] Spencer, B.B., Collins, J.L. und Hunt, R.D.: *Effects of sodium hydroxide and a chelating agent on the removal of aluminum from radioactive sludge*. Separation Science and Technology, 40, 2005, pp. 543 - 569
- [108] Wesolowski, D.J., Palmer, D.A. und Begun, G.M.: *Complexation of aluminate anion by bis-tris in aqueous media at 25-50°C*. Journal of Solution Chemistry, 19, 1990, pp. 159-173
- [109] Cheung, J., Jeknavorian, A., Roberts, L. und Silva, D.: *Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement*. Cement and Concrete Research, 41 (12), 2011, pp. 1289-1309
- [110] Cheung, J. und Myers, D.: *Verwendung von Hydroxylaminen zur Verbesserung der Festigkeit von Portlandzement-Zusammensetzungen*. EP 0001019334, C. W.R. Grace & Co.-Conn., Md., USA, 1998
- [111] Ramachandran, V.S.: *Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tricalcium silicate*. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 22 (11), 1972, pp. 1125-1138
-

- [112] Magistri, M. und Presti, A.L.: *Influence of grinding aids*. World Cement, 6, 2007, pp. 39-41
- [113] Lee, C.Y., Lee, H.K. und Lee, K.M.: *Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash–cement systems*. Cement and Concrete Research, 33 (3), 2003, pp. 425-431
- [114] Riding, K., Silva, D.A. und Scrivener, K.: *Early age strength enhancement of blended cement systems by CaCl₂ and diethanol-isopropanolamine*. Cement and Concrete Research, 40 (6), 2010, pp. 935-946
- [115] Jansen, D., Götz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J., Hergeth, W.-D. und Härzschel, R.: *Influence of polyvinyl alcohol on phase development during the hydration of Portland cement*. ZKG International (7/8), 2010, pp. 100-107
- [116] Smillie, S. und Glasser, F.P.: *Reaction of EDTA, oxalic acid and citric acid with Portland cement*. Advances in Cement Research, 11, 1999, pp. 97-101
- [117] Möschner, G., Lothenbach, B., Figi, R. und Kretzschmar, R.: *Influence of citric acid on the hydration of Portland cement*. Cement and Concrete Research, 39 (4), 2009, pp. 275-282
- [118] Tinnea, J. und Young, J.F.: *Influence of Citric Acid on Reactions in the System 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·2H₂O-CaO-H₂O*. Journal of the American Ceramic Society, 60 (9-10), 1977, pp. 387-389
- [119] Ernsberger, F.M.: *Attack of Glass by Chelating Agents*. Journal of the American Ceramic Society, 42 (8), 1959, pp. 373-375
- [120] Rosenheim, A., Raibmann, B. und Schendel, G.: *Über innerkomplexe Brenzcatechinat vierwertiger Elemente*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 196, 1931, pp. 160-176
- [121] Dorner, H.W. und Festing, H.: *Einsatz des Laserbeugungsanalysators COULTER LS230 in der Betonanalytik*. Zement Kalk Gips, 51, 1998, pp. 376-380
- [122] DIN EN 196-3:2005+A1:2008: *Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit*. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [123] Puntke, W.: *Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken*. Beton, 5, 2002, pp. 242
- [124] DIN EN 196-1:2005: *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [125] DIN EN 196-6:2010: *Prüfverfahren für Zement - Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit*. Beuth Verlag GmbH
- [126] Bumrongjaroen, W., Muller, I.S. und Pegg, I.L.: *Characterization of glassy phase in fly ash*. Technical Report: Iowa State University, VSL-07R520X-1, 2007
- [127] Bogue, R.H.: *The Chemistry of Portland Cement*. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1947
- [128] Heinz, D., Göbel, M., Hilbig, H., Urbonas, L. und Bujauskaite, G.: *Effect of TEA on fly ash solubility and early age strength of mortar*. Cement and Concrete Research, 40 (3), 2009, pp. 392-397

-
- [129] Göbel M., Urbonas L., Hilbig H., und Heinz D.: *Effect of Alkanolamines on Solubility Kinetics of Fly Ash*, EUROCOALASH Conference 2010, Kopenhagen, Dänemark, 27.-28.05.2010.
- [130] Göbel M., Urbonas L., Hilbig H., und Heinz D.: *Enhanced Fly Ash Reaction induced by Organic Additives*, International RILEM Conference on Material Science, Aachen 06.-08.09.2010.
- [131] Göbel, M., Urbonas, L. und Heinz, D.: *Effect of Organic Additives on Dissolution Kinetics of Fly Ash*, XIII. ICCG, Madrid, Spain, 03.-08.07. 2011
- [132] Göbel, M., Urbonas, L., Hilbig, H. und Heinz, D.: *Wirkung von organischen Additiven auf die puzzolanische Aktivität von Flugaschegläsern*, 18. ibausil, Weimar, 12.-15.09.2012
- [133] Perkins, R.B. und Palmer, C.D.: *Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5–75°C*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (13–14), 1999, pp. 1969-1980
- [134] Scherer, G.W.: *Stress from crystallization of salt*. *Cement and Concrete Research*, 34 (9), 2004, pp. 1613-1624
- [135] Chappex, T. und Scrivener, K.: *Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction*. *Cement and Concrete Research*, 42 (8), 2012, pp. 1049-1054
- [136] Rottstegge, J., Wilhelm, M. und Spiess, H.W.: *Solid state NMR investigations on the role of organic admixtures on the hydration of cement pastes*. *Cement and Concrete Composites*, 28 (5), 2006, pp. 417-426
- [137] Parkhurst, D.L. und Appelo, C.A.J.: *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. Denver, U.S. Geological Survey, 2013
- [138] Rixom, R. und Mailvaganam, N.: *Chemical Admixtures for Concrete*, The effects of water-reducing admixtures on the water-cement system, Vol. 3, Taylor & Francis e-Library, 1999
- [139] Haha, M.B., De Weerd, K. und Lothenbach, B.: *Quantification of the degree of reaction of fly ash*. *Cement and Concrete Research*, 40 (11), 2010, pp. 1620-1629
- [140] Keienburg, R.-R.: *Kornverteilung und Normfestigkeit von Portlandzement*. Schriftenreihe der deutschen Zementindustrie, 42, 1976
- [141] Serelis, E.: *Chemical, Tribochemical and Mechanochemical Activation of Fly Ash*. interne Publikation, TU München, cbm - Centrum Baustoffe und Materialprüfung, 2012

9 Anhang

Nachfolgend sind all jene Werte, Tabellen und Abbildungen aufgelistet, auf deren Darstellung im Text verzichtet wurde.

9.1 Optische Basizität

Tab. 9-1: Werte für die optische Basizität Λ aus [62]

K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	Li ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
1,40	1,15	1,15	1,10	1,00	1,00	0,78	0,60
TiO ₂	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaF
0,61	0,48	0,42	0,40	1,00	0,75	1,00	0,43

Tab. 9-2: Zusammensetzung der synthetischen Gläser [Mol-%]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
G1	60,5	22,2	3,0	3,1	3,9	0,9	0,1	4,8	1,1	0,4
G2	62,5	20,1	2,1	6,8	3,3	1,4	0,1	1,6	0,4	1,7
G3	64,6	16,4	2,4	8,0	3,1	1,5	0,1	1,7	0,4	2,0

Berechnung der optischen Basizität der Gläser G1, G2 und G3 mit:

$$\Lambda = \frac{\sum x_1 n_1 \Lambda + x_2 n_2 \Lambda + x_3 n_3 \Lambda + \dots}{\sum x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3 + \dots}$$

Bei Λ_{corr} werden die Anteile an Natrium-, Kalium- und Calciumoxid, die als Gegenionen den Einbau von Aluminium als Netzwerkbildner ermöglichen, nicht berücksichtigt.

$$\Lambda_{\text{G1}} = 0,56 \quad \Lambda_{\text{corr,G1}} = 0,46$$

$$\Lambda_{\text{G2}} = 0,51 \quad \Lambda_{\text{corr,G2}} = 0,45$$

$$\Lambda_{\text{G3}} = 0,53 \quad \Lambda_{\text{corr,G3}} = 0,45$$

9.2 ^{27}Al -NMR-Spektren

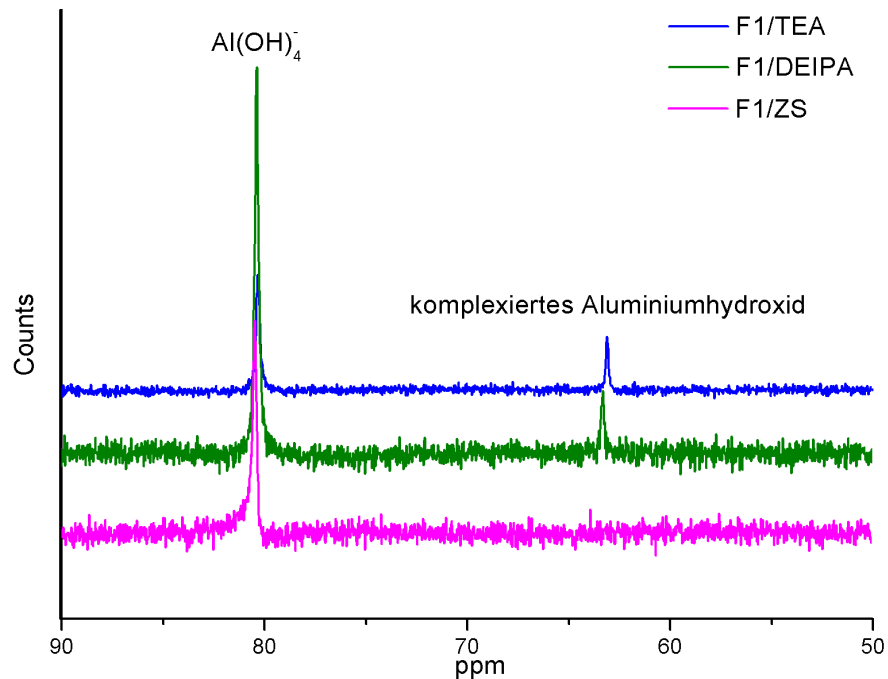


Abb. 9-1: ^{27}Al -NMR-Untersuchungen an Filtraten aus Lösungsversuchen mit SFA F1 in KOH-Lösungen (0,1 mol/l, pH 13,0) mit TEA, DEIPA oder Zitronensäure (ZS)

9.3 Lösungsversuche

Lösungsversuche mit Flugaschen und synthetischen Flugaschegläsern bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure.

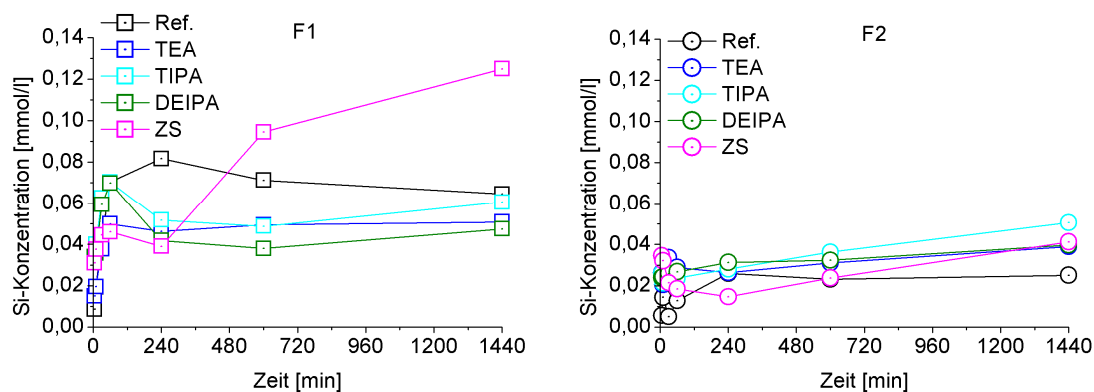


Abb. 9-2: Siliciumkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 und F2 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS)

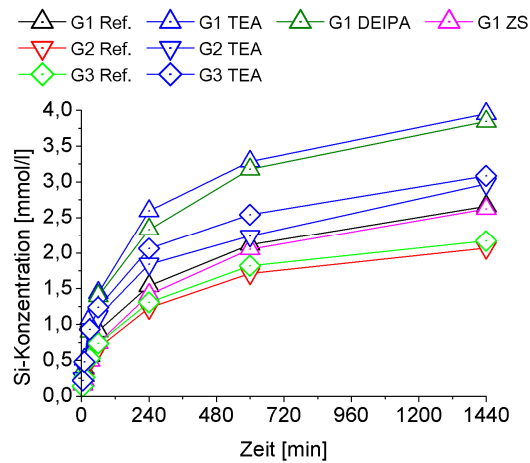


Abb. 9-3: Siliciumkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit Glas G1, G2 und G3 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS, nur bei G1)

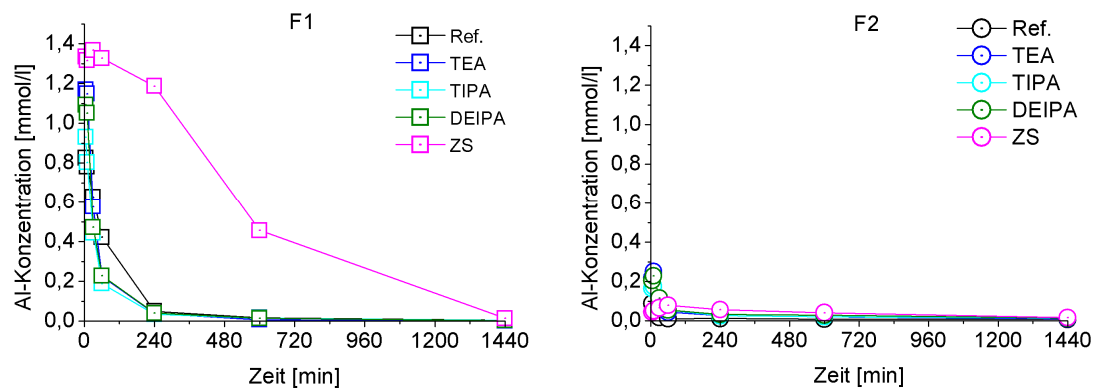


Abb. 9-4: Aluminiumkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 und F2 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS)

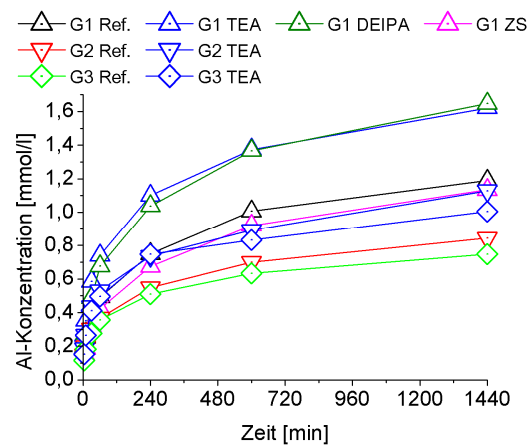


Abb. 9-5: Aluminiumkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit Glas G1, G2 und G3 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS, nur bei G1)

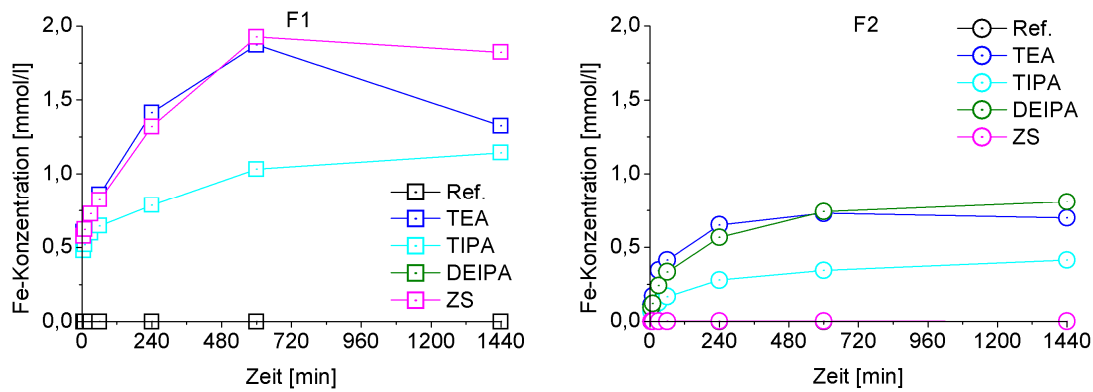


Abb. 9-6: Eisenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 und F2 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS)

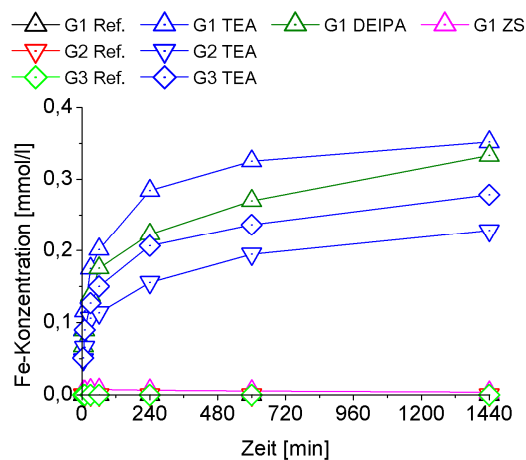


Abb. 9-7: Eisenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit Glas G1, G2 und G3 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS, nur bei G1)

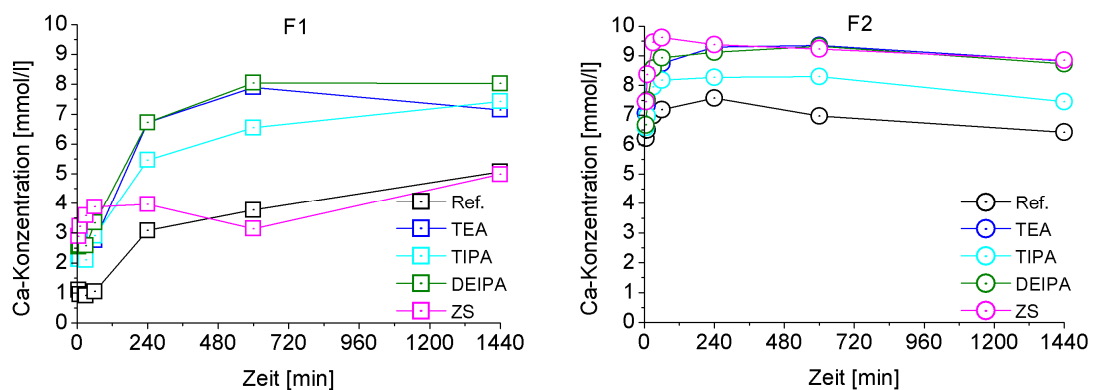


Abb. 9-8: Calciumkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 und F2 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS)

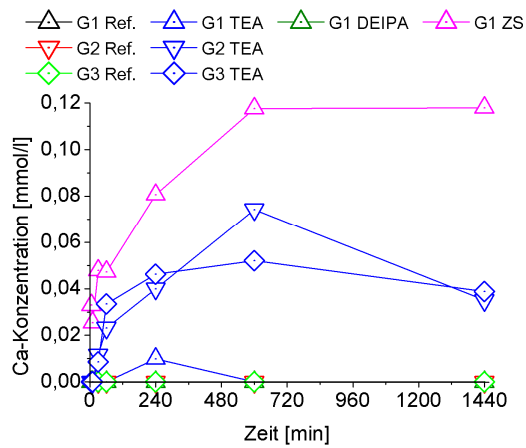


Abb. 9-9: Calciumkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit Glas G1, G2 und G3 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS, nur bei G1)

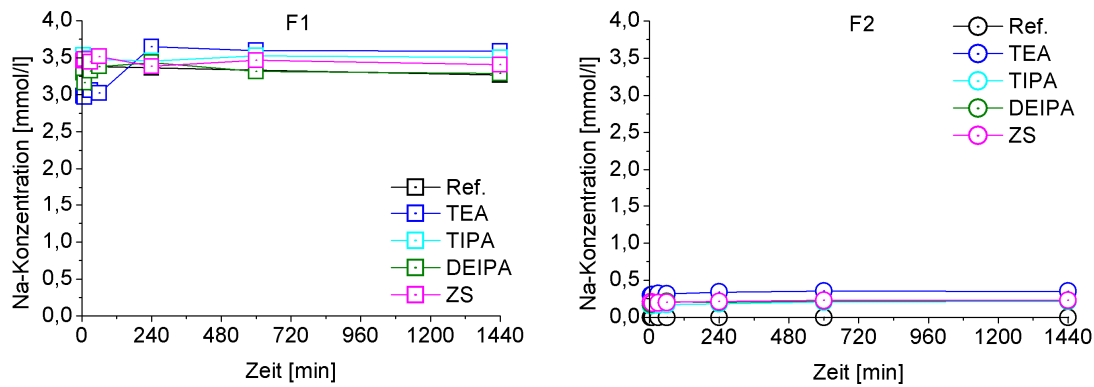


Abb. 9-10: Natriumkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 und F2 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS)

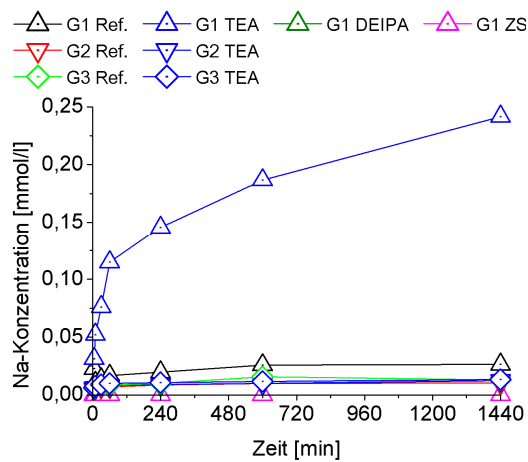


Abb. 9-11: Natriumkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit Glas G1, G2 und G3 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS, nur bei G1)

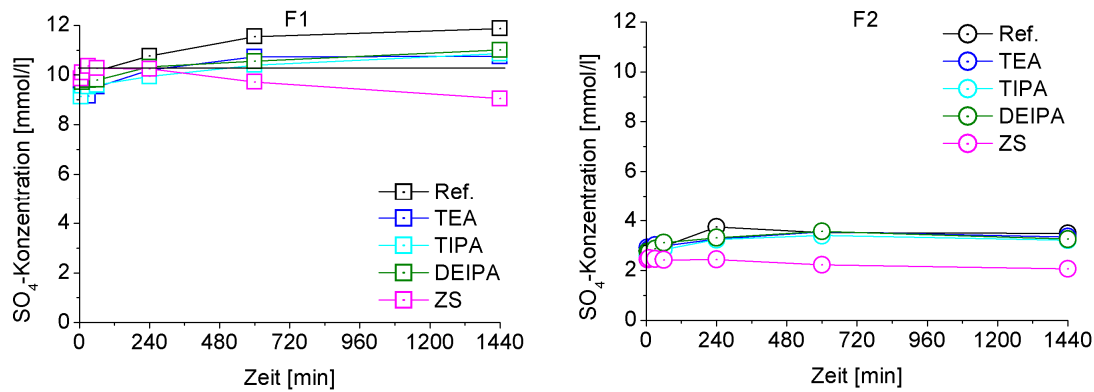


Abb. 9-12: Sulfatkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 und F2 bei pH 13,0 ohne und mit Alkanolaminen oder Zitronensäure (ZS)

Lösungsversuche mit Flugaschen bei pH 13,7 ohne und mit TEA oder Zitronensäure.

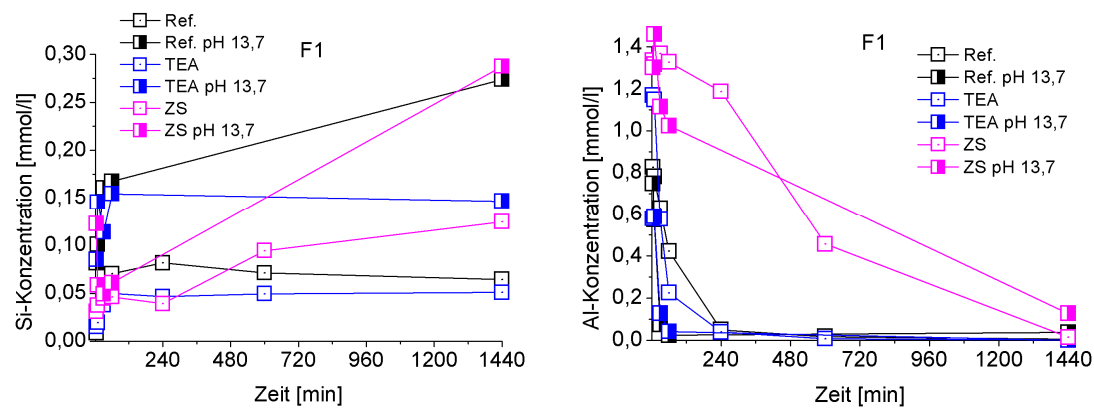


Abb. 9-13: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 bei pH 13,0 und pH 13,7 ohne und mit TEA; links Silicium, rechts Aluminium

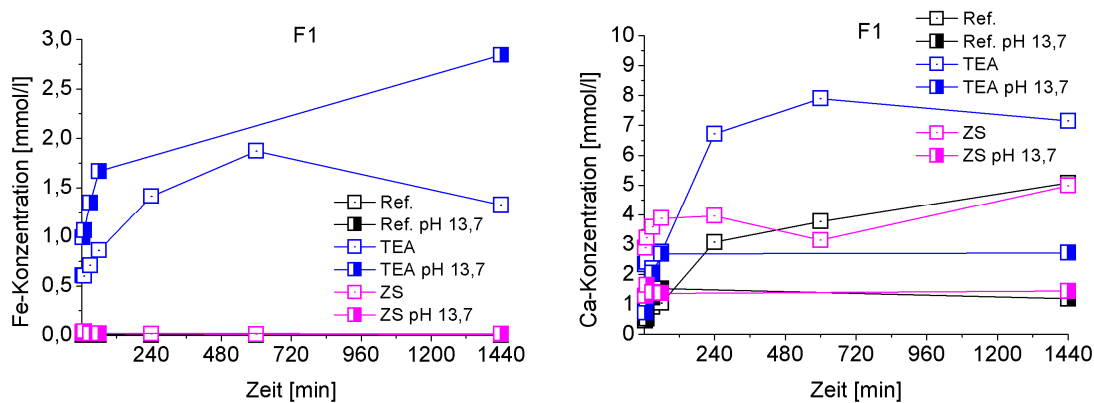


Abb. 9-14: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 bei pH 13,0 und pH 13,7 ohne und mit TEA; links Eisen, rechts Calcium

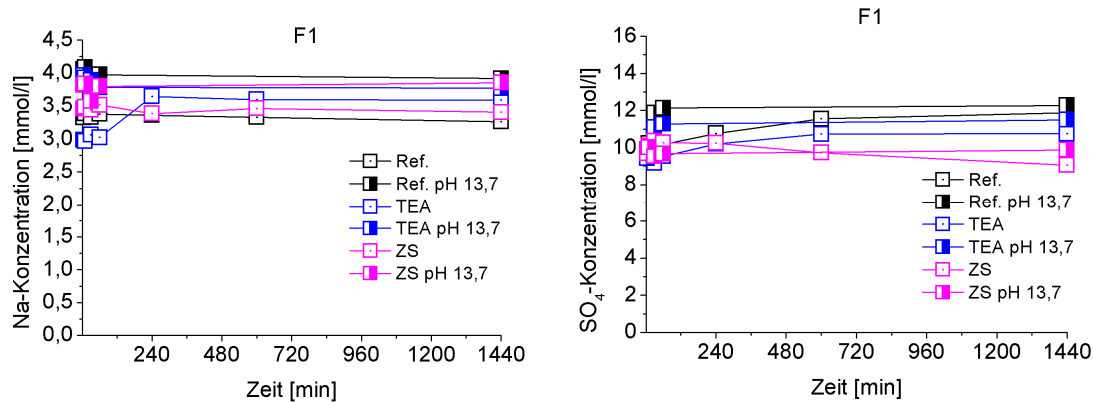


Abb. 9-15: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 bei pH 13,0 und pH 13,7 ohne und mit TEA; links Natrium, rechts Sulfat

Lösungsversuche mit Flugaschen bei pH 13,0 mit Kaliumsulfatzugabe ohne und mit TEA oder Zitronensäure.

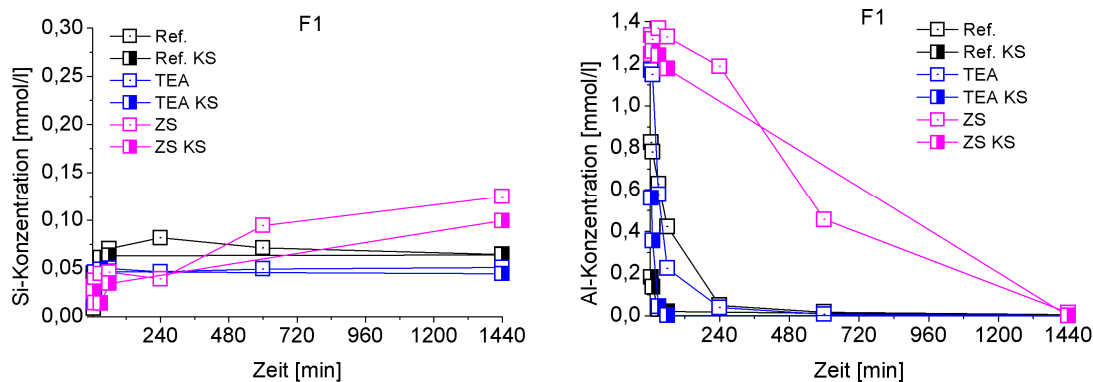


Abb. 9-16: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 bei pH 13,0 ohne und mit Kaliumsulfat (KS) sowie TEA oder Zitronensäure (ZS); links Silicium, rechts Aluminium

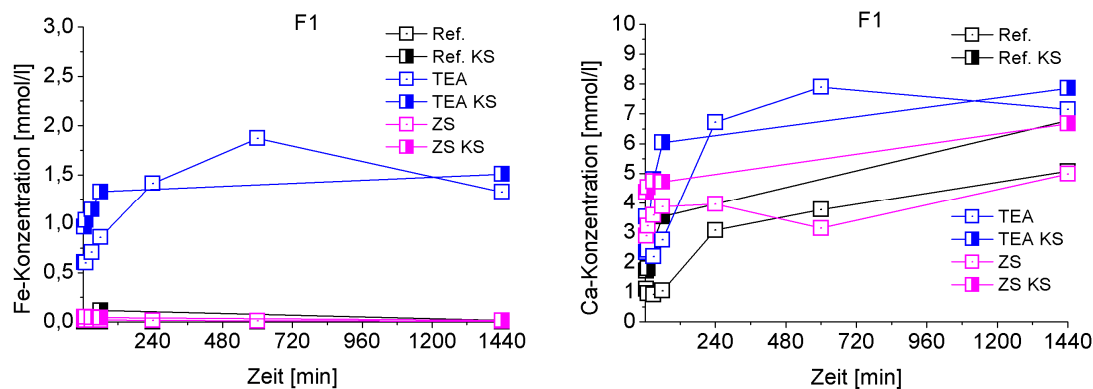


Abb. 9-17: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 bei pH 13,0 ohne und mit Kaliumsulfat (KS) sowie TEA oder Zitronensäure (ZS); links Eisen, rechts Calcium

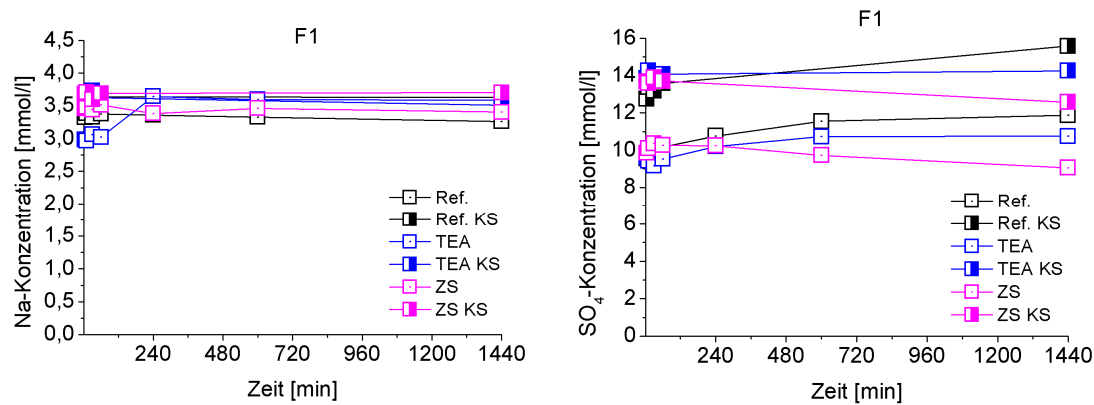


Abb. 9-18: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit SFA F1 bei pH 13,0 ohne und mit Kaliumsulfat (KS) sowie TEA oder Zitronensäure (ZS); links Natrium, rechts Sulfat

Lösungsversuche mit synthetischen Flugaschegläsern bei pH 13,0 mit Kaliumsulfatzugabe und TEA.

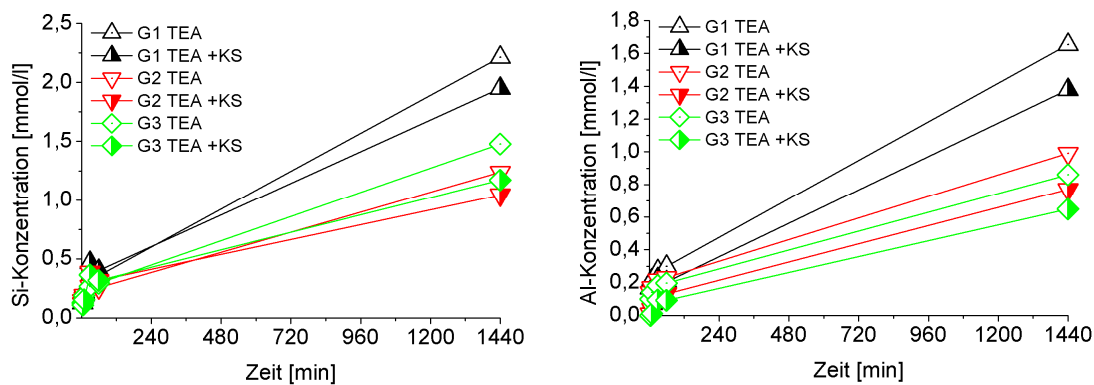


Abb. 9-19: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit Glas G1, G2 und G3 bei pH 13,0 ohne und mit Kaliumsulfat (KS) sowie TEA; links Silicium, rechts Aluminium

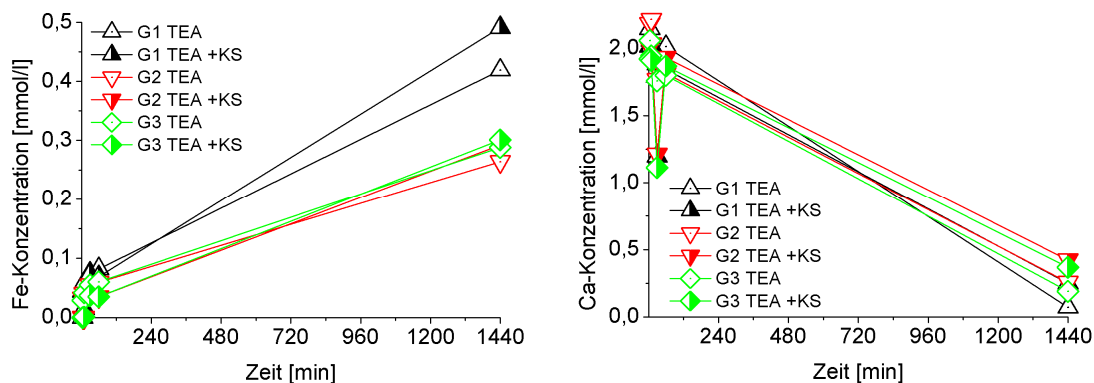


Abb. 9-20: Ionenkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit Glas G1, G2 und G3 bei pH 13,0 ohne und mit Kaliumsulfat (KS) sowie TEA; links Eisen, rechts Calcium

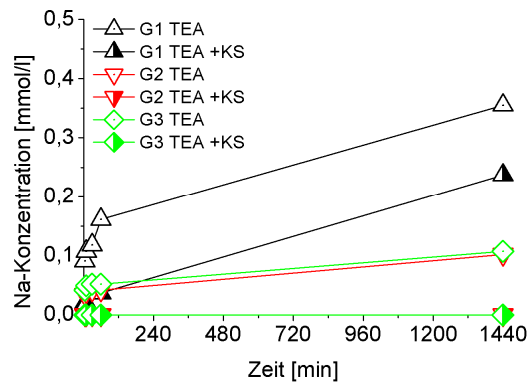


Abb. 9-21: Natriumkonzentrationen in Filtraten aus Glaslösungsversuchen mit Glas G1, G2 und G3 bei pH 13,0 ohne und mit Kaliumsulfat (KS) sowie TEA

9.4 Analyse der leicht löslichen Bestandteile der Flugaschen

Tab. 9-3: Analyseergebnis der Waschlösung aus Waschversuchen mit SFA (F/L = 1/5) [mmol/l]

	Ca	Na	K	Mg	Si	Al	Fe	SO ₃	Ca+Na+K
WLFg1	9,56	7,94	2,79	<0,01	0,03	0,21	<0,01	15,02	20,29
WLFg2	16,29	0,64	0,26	<0,01	0,02	0,07	<0,01	3,56	17,19

9.5 Wärmeflussmessungen

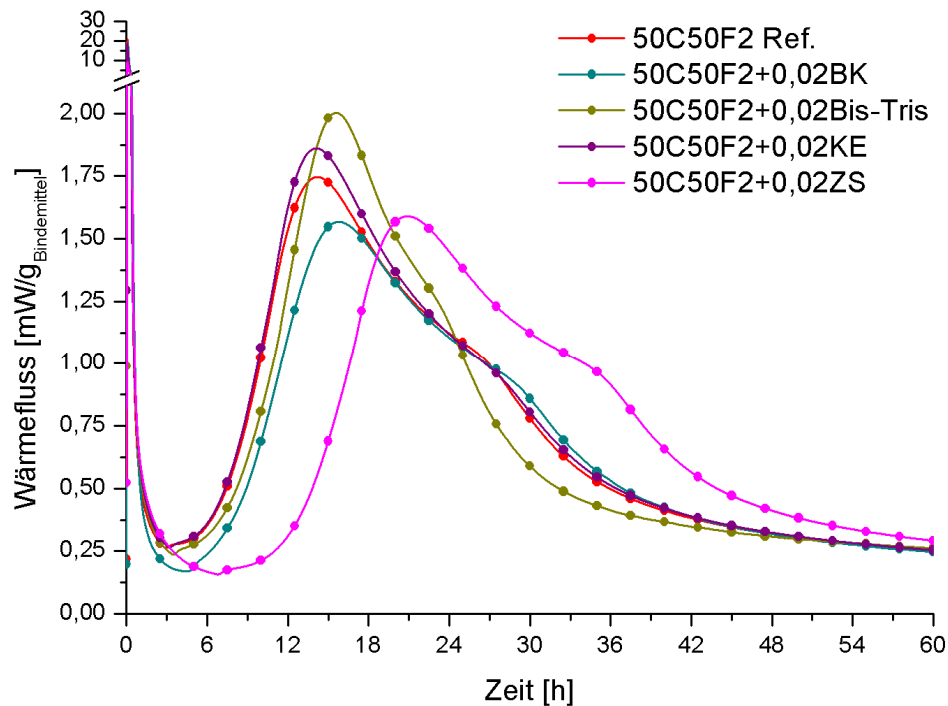


Abb. 9-22: Wärmeflüsse von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) SFA F2 ohne und mit Brenzcatechin (BK), Bis-Tris, Kronenether 12-Krone-4 (KE), Zitronensäure (ZS)

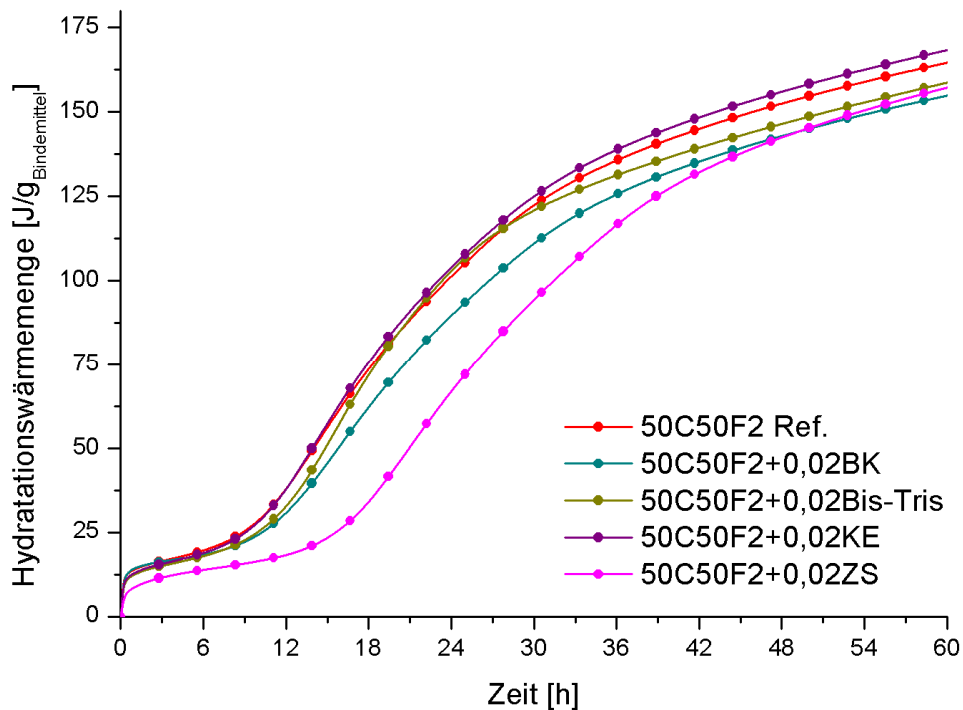


Abb. 9-23: Hydratationswärmemengen von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) SFA F2 ohne und mit Brenzcatechin (BK), Bis-Tris, Kronenether 12-Krone-4 (KE), Zitronensäure (ZS)

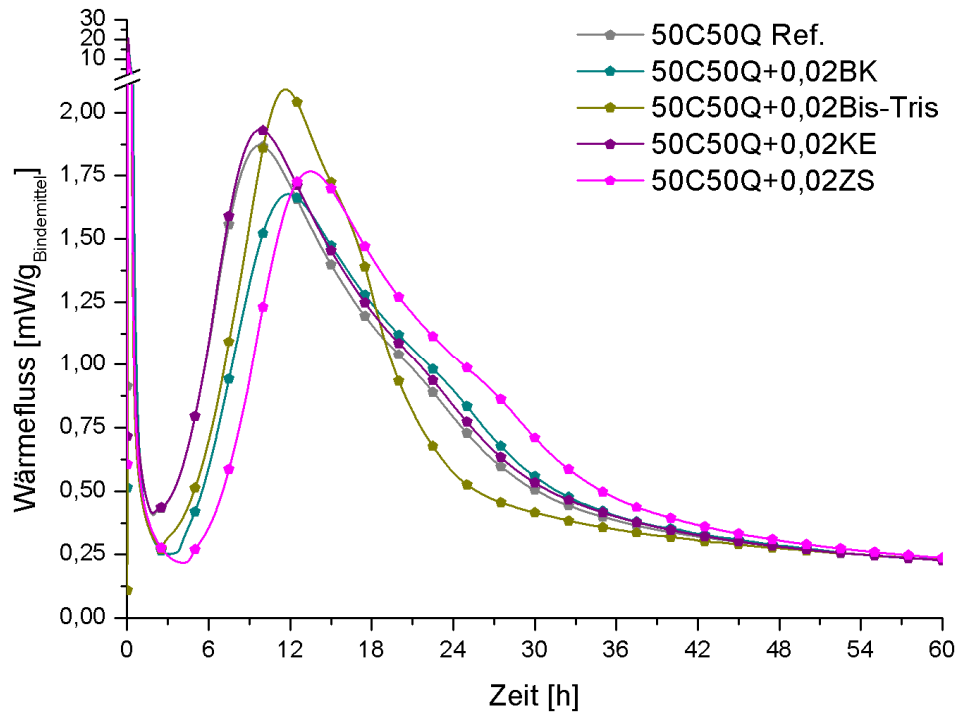


Abb. 9-24: Wärmeflüsse von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Quarzmehl (Q) ohne und mit Brenzcatechin (BK), Bis-Tris, Kronenether 12-Krone-4 (KE), Zitronensäure (ZS)

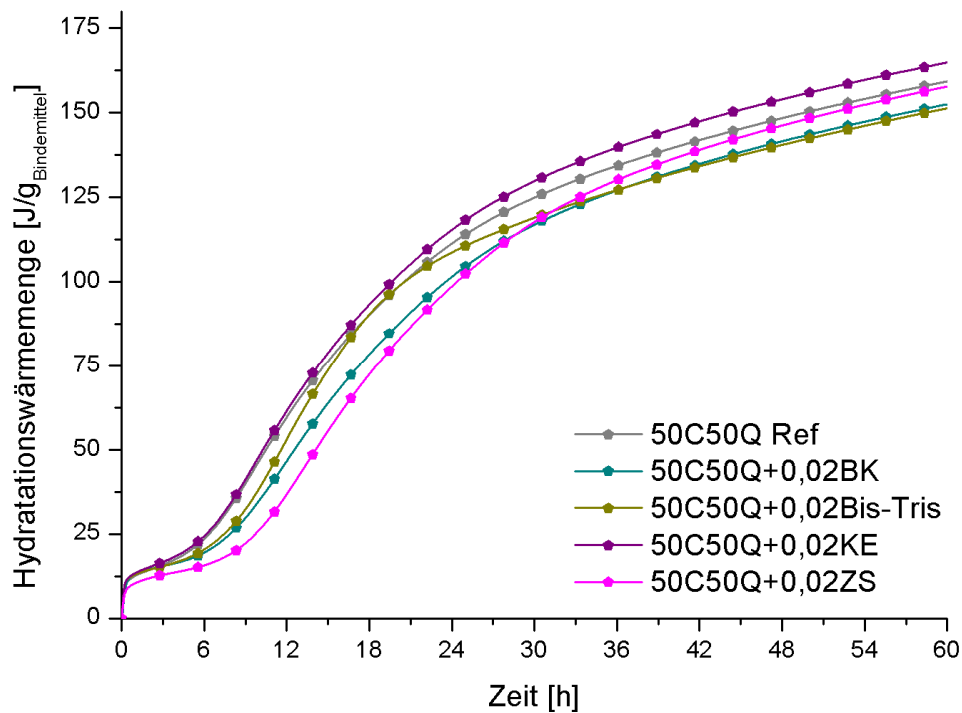


Abb. 9-25: Hydrationswärmemengen von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Quarzmehl (Q) oder gewaschene SFA Fg1 ohne und mit Brenzcatechin (BK), Bis-Tris, Kronenether 12-Krone-4 (KE), Zitronensäure (ZS)

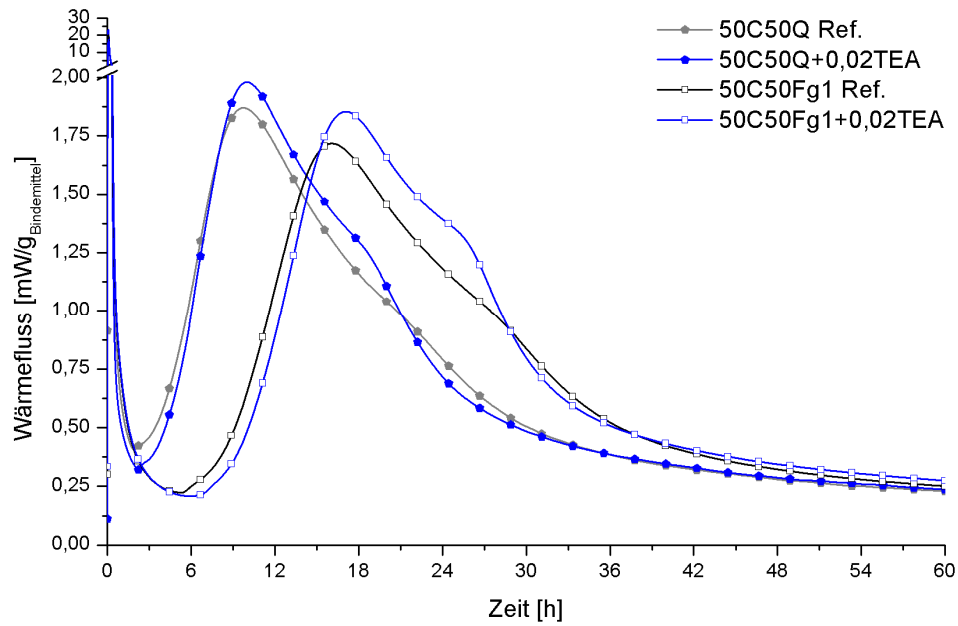


Abb. 9-26: Wärmeflüsse von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Quarzmehl (Q) oder gewaschene SFA Fg1 ohne und mit TEA

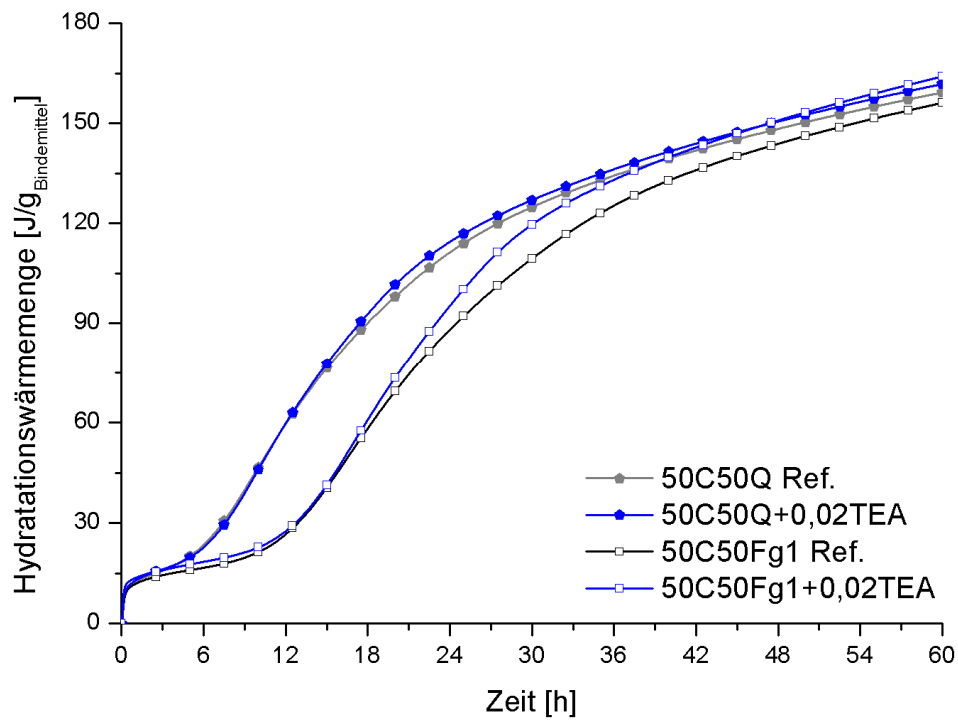


Abb. 9-27: Hydrationswärmemengen von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Quarzmehl (Q) oder gewaschene SFA Fg1 ohne und mit TEA

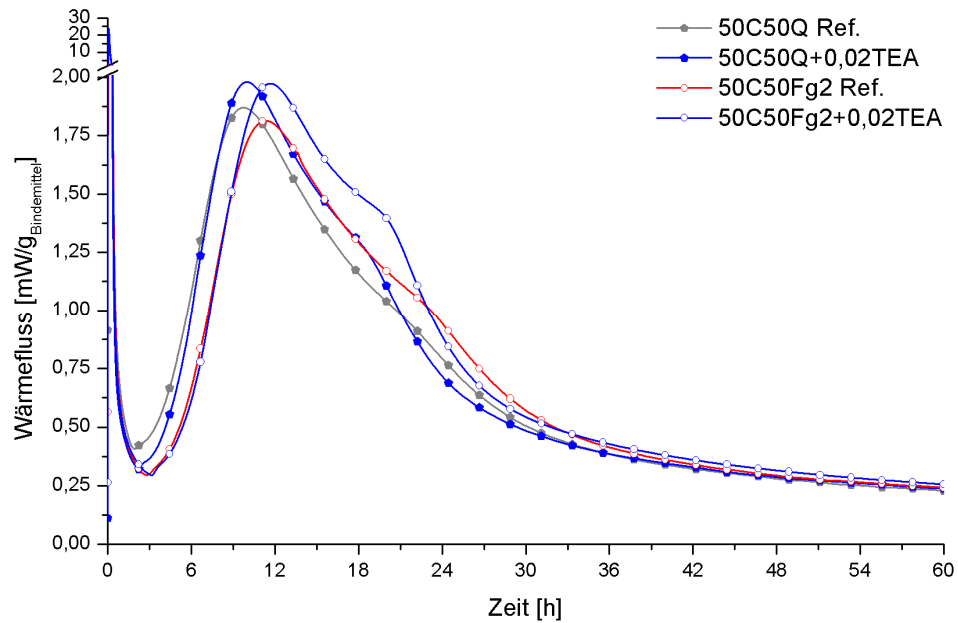


Abb. 9-28: Wärmeflüsse von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Quarzmehl (Q) oder gewaschene SFA Fg2 ohne und mit TEA

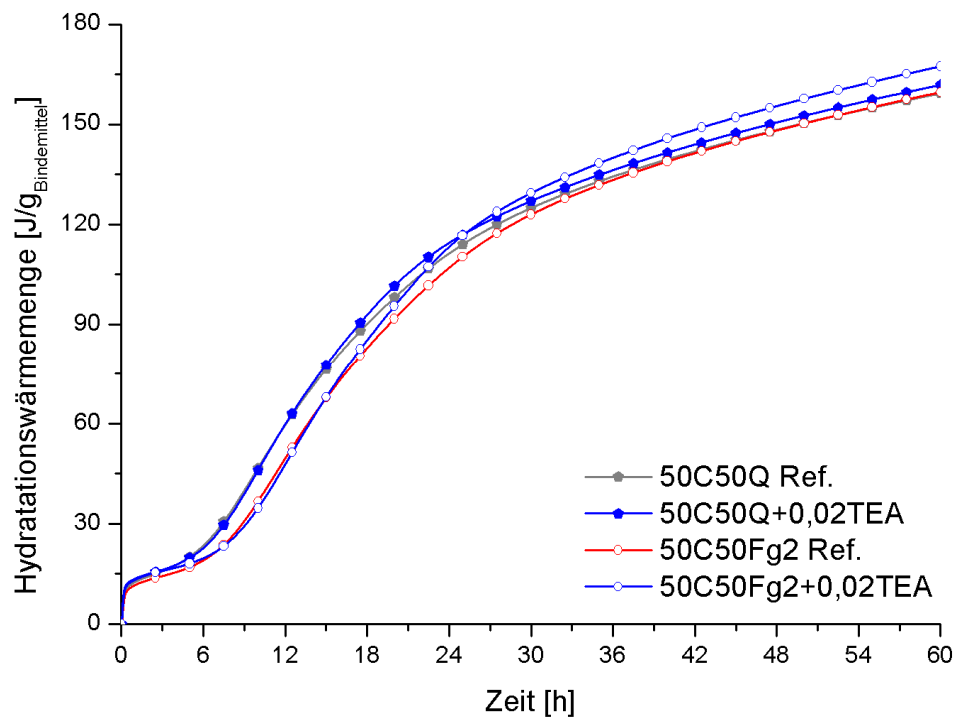


Abb. 9-29: Hydrationswärmemengen von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Quarzmehl (Q) oder gewaschene SFA Fg2 ohne und mit TEA

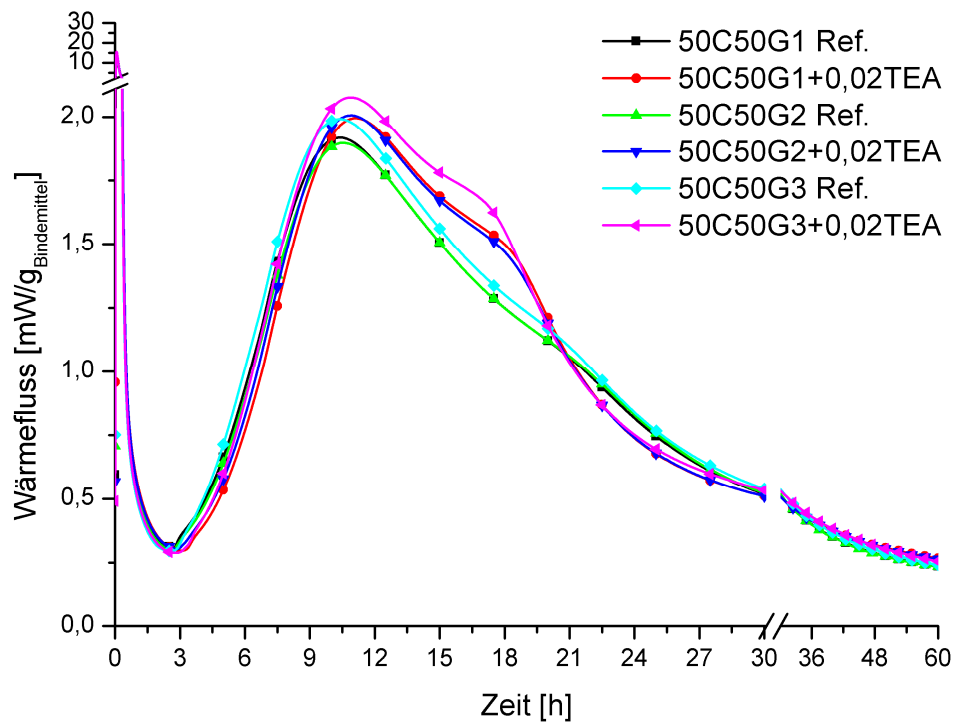


Abb. 9-30: Wärmeflüsse von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Glas G1, G2 oder G3 ohne und mit TEA

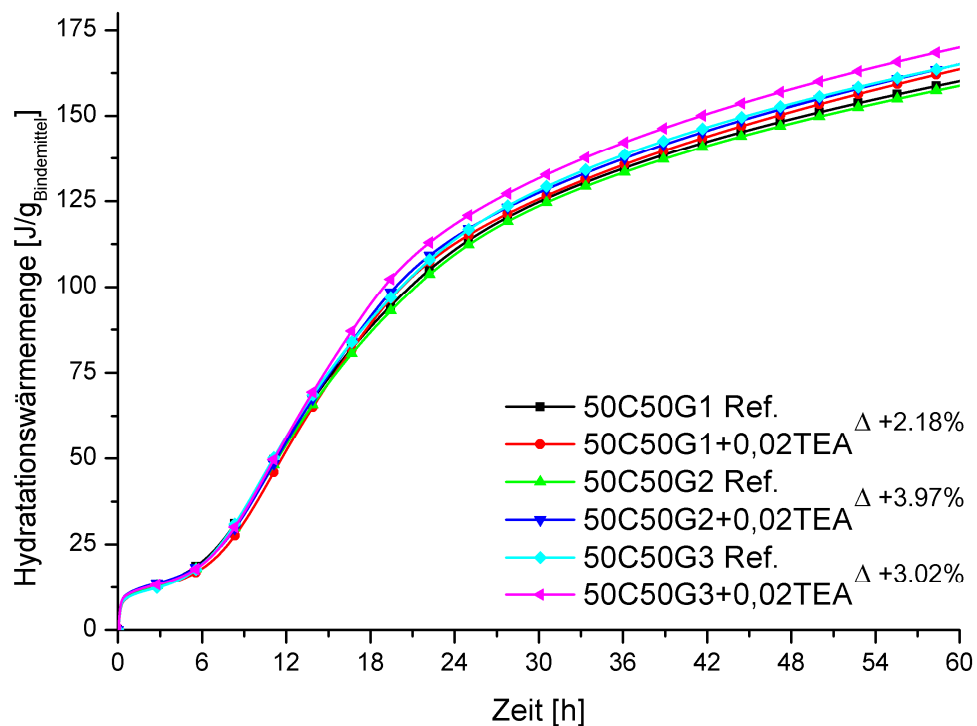


Abb. 9-31: Hydrationswärmemenge von Zementleimen ($w/b = 0,6$) mit 50 M.-% Zementaustausch (CEM I 42,5 R) durch Glas G1, G2 oder G3 ohne und mit TEA; Änderung (Δ) der Hydrationswärmemenge nach 60 h durch TEA

9.6 Röntgenbeugungsanalysen

Tab. 9-4: Phasenzusammensetzung von Zementpasten nach unterschiedlichen Hydratationszeiten

Phasen	100C 0h		100C 15h		100C 20h		100C 48h		100C 7d	
	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd
Amorph	n.n.		49,9	1,8	49,41	2,01	49,7	2,1	54,3	1,7
Anhydrit	1,1	1,3	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Arcanit	2,6	0,6	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
C2S	17,1	3,6	4,9	1,2	5,35	0,99	6,4	1,1	6,4	1,1
C3A	4,8	1,3	4,2	0,7	0,83	0,63	1,7	0,6	n.n.	
C3S	59,7	2,3	20,9	1,1	14,94	0,93	11,9	1,0	10,8	1,1
C4AF	10,8	1,5	2,6	0,7	5,54	1,14	3,2	0,7	3,2	0,6
Calcit	3,3	0,9	4,9	0,8	6,63	0,66	6,6	0,8	5,9	0,7
CaO	0,7	0,3	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Ettringit	n.n.		n.n.				n.n.		n.n.	
Hydrogranat	n.n.		n.n.				1,0	0,5	n.n.	
Monocarbonat	n.n.		n.n.		1,19	0,72	1,0	0,6	n.n.	
Periclas	1,0	0,4	n.n.				n.n.		n.n.	
Portlandit	n.n.		12,6	0,8	16,1	0,72	18,5	0,9	19,4	0,9

n.n.: nicht nachweisbar

Tab. 9-5: Phasenzusammensetzung von Zementpasten mit 0,02 M.-% TEA nach unterschiedlichen Hydratationszeiten

Phasen	100C 0h		100C TEA 15h		100C TEA 20h		100C TEA 48h		100C TEA 7d	
	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd
Amorph	n.n.		44,5	1,9	46,1	2,3	45,2	2,3	48,1	2,3
Anhydrit	1,1	1,3	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Arcanit	2,6	0,6	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
C2S	17,1	3,6	5,3	1,1	6,8	1,3	6,6	1,2	7,4	1,3
C3A	4,8	1,3	5,5	0,7	2,3	0,7	2,3	0,8	n.n.	
C3S	59,7	2,3	29,0	1,2	13,6	1,1	14,1	1,2	11,4	1,1
C4AF	10,8	1,5	3,0	0,7	3,4	0,7	3,4	0,7	3,5	0,7
Calcit	3,3	0,9	3,6	0,6	6,4	0,9	6,7	0,9	6,5	0,9
CaO	0,7	0,3	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Ettringit	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Hydrogranat	n.n.		0,5	0,4	1,1	0,5	1,1	0,5	1,3	0,5
Monocarbonat	n.n.		n.n.		0,9	0,6	0,9	0,6	1,0	0,6
Periclas	1,0	0,4	n.n.		0,7	0,3	n.n.		n.n.	
Portlandit	n.n.		8,7	0,7	18,8	0,8	19,7	0,9	20,8	1,0

n.n.: nicht nachweisbar

Tab. 9-6: Phasenzusammensetzung von Zementpasten mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl nach unterschiedlichen Hydratationszeiten

Phasen	50C50Q 0h		50C50Q 15h		50C50Q 20h		50C50Q 48h		50C50Q 7d	
	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd
Amorph	n.n.		24,8	2,3	23,1	2,5	33,0	2,0	20,4	2,9
Anhydrit	1,4	0,8	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
C2S	5,2	1,3	3,9	1,0	4,4	0,9	2,7	0,8	4,5	1,0
C3A	4,6	0,5	3,2	0,5	1,1	0,5	0,3	0,4	n.n.	
C3S	27,9	1,4	14,6	0,9	5,2	0,8	5,2	0,6	4,0	0,9
C4AF	2,1	0,5	1,2	0,4	1,8	0,5	1,4	0,4	1,6	0,5
CaO	0,3	0,2	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Calcit	2,2	0,7	1,5	0,5	4,0	0,7	3,6	0,5	3,8	0,7
Ettringit			n.n.		n.n.		<0.5%		n.n.	
Hydrogranat			<0.5%		0,8	0,4	n.n.		1,2	0,4
Monocarbonat			n.n.		1,7	0,8	0,5	0,4	3,1	1,1
Periklas	0,2	0,3	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Portlandit			5,6	0,4	11,0	0,6	9,8	0,5	13,9	0,7
Quarz	55,6	1,7	45,3	1,3	47,0	1,4	43,6	1,2	47,5	1,4

n.n.: nicht nachweisbar

Tab. 9-7: Phasenzusammensetzung von Zementpasten mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl mit 0,02 M.-% TEA nach unterschiedlichen Hydratationszeiten

Phasen	50C50Q 0h		50C50Q TEA 15h		50C50Q TEA 20h		50C50Q TEA 48h		50C50Q TEA 7d	
	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd
Amorph	n.n.		19,5	2,3	24,5	2,4	31,3	2,0	35,6	1,9
Anhydrit	1,4	0,8	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
C2S	5,2	1,3	4,2	1,1	4,2	1,0	3,7	0,8	3,2	0,8
C3A	4,6	0,5	3,5	0,5	1,0	0,4	0,4	0,4	n.n.	
C3S	27,9	1,4	14,9	1,0	7,1	0,8	3,7	0,7	1,6	0,6
C4AF	2,1	0,5	1,5	0,4	1,7	0,5	1,4	0,4	0,6	0,4
CaO	0,3	0,2	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Calcit	2,2	0,7	1,8	0,6	3,8	0,6	4,0	0,5	4,1	0,5
Ettringit	n.n.		0,9	0,5	n.n.		<0.5%		n.n.	
Hydrogranat	n.n.		n.n.		0,8	0,4	n.n.		n.n.	
Monocarbonat	n.n.		n.n.		0,8	0,5	0,9	0,4	<1%	
Periklas	0,2	0,3	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Portlandit			5,3	0,6	9,9	0,6	10,2	0,5	11,6	0,6
Quarz	55,6	1,7	48,4	1,4	46,2	1,4	44,5	1,2	43,2	1,2

n.n.: nicht nachweisbar

Tab. 9-8: Phasenzusammensetzung von Zementpasten mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA F1 nach unterschiedlichen Hydratationszeiten

Phasen	50C50F1 0h		50C50F1 15h		50C50F1 20h		50C50F1 48h		50C50F1 7d	
	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd
Amorph	44,04	2,4	62,4	2,0	66,6	1,7	63,5	1,9	69,5	1,8
Anhydrit	0,73	0,48	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
C2S	4,54	1,23	3,7	0,9	3,2	0,7	3,9	0,9	3,6	0,8
C3A	4,69	0,63	1,6	0,5	1,2	0,3	1,3	0,4	n.n.	
C3S	28,7	1,23	8,3	0,8	8,2	0,7	6,6	0,7	2,8	0,8
C4AF	2,39	0,45	1,5	0,4	1,7	0,4	1,6	0,4	1,2	0,4
CaO	0,33	0,17	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Calcit	1,79	0,45	3,2	0,6	3,1	0,5	3,1	0,5	3,2	0,5
Ettringit	n.n.		2,7	0,9	n.n.		1,3	0,4	n.n.	
Monocarbonat	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Mullit	10,11	1,5	7,4	1,3	8,3	1,2	8,4	1,3	7,4	1,1
Periclas	0,7	0,8	0,6	0,3	0,3	0,2	0,7	0,2	n.n.	
Portlandit	n.n.		6,7	0,5	5,7	0,5	7,5	0,4	9,5	0,6
Quarz	1,98	0,51	1,9	0,5	1,8	0,4	2,1	0,4	2,4	0,5

n.n.: nicht nachweisbar

Tab. 9-9: Phasenzusammensetzung von Zementpasten mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA F1 mit 0,02 M.-% TEA nach unterschiedlichen Hydratationszeiten

Phasen	50C50F1 0h		50C50F1 TEA 15h		50C50F1 TEA 20h		50C50F1 TEA 48h		50C50F1 TEA 7d	
	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd
Amorph	44,04	2,4	66,5	1,9	62,3	2,2	64,9	2,1	73,2	1,6
Anhydrit	0,73	0,48	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
C2S	4,54	1,23	3,5	0,9	4,5	1,1	3,7	0,9	3,0	0,8
C3A	4,69	0,63	1,8	0,4	1,0	0,5	1,4	0,4	n.n.	
C3S	28,7	1,23	9,3	0,8	6,9	0,8	5,2	0,8	2,6	0,7
C4AF	2,39	0,45	1,0	0,4	2,0	0,5	0,9	0,3	1,3	0,4
CaO	0,33	0,17	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Calcit	1,79	0,45	1,8	0,5	3,8	0,7	3,1	0,5	3,1	0,5
Ettringit	n.n.		n.n.		n.n.		3,6	1,5	n.n.	
Monocarbonat	n.n.		n.n.		1,1	0,5	n.n.		n.n.	
Mullit	10,11	1,5	7,5	1,3	8,0	1,3	6,7	1,1	6,4	1,1
Periclas	0,7	0,8	0,6	0,2	0,4	0,3	0,7	0,2	0,4	0,2
Portlandit	n.n.		6,4	0,6	7,9	0,5	7,7	0,5	8,5	0,5
Quarz	1,98	0,51	1,6	0,4	2,1	0,5	2,4	0,5	1,6	0,4

n.n.: nicht nachweisbar

Tab. 9-10: Phasenzusammensetzung von Zementpasten mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA F2 nach unterschiedlichen Hydratationszeiten

Phasen	50C50F2 0h		50C50F2 15h		50C50F2 20h		50C50F2 48h		50C50F2 7d	
	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd
Amorph	38,3	2,5	58,6	2,0	59,8	1,8	61,6	2,0	64,7	1,8
Anhydrit	0,6	0,5	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
C2S	4,2	1,2	3,6	0,9	3,0	0,9	2,7	0,8	3,0	0,8
C3A	5,1	0,5	1,6	0,5	1,0	0,3	0,8	0,4	n.n.	
C3S	28,8	1,2	10,8	0,7	8,5	0,8	7,4	0,6	2,8	0,8
C4AF	2,5	0,5	1,6	0,5	1,7	0,4	1,8	0,5	1,2	0,4
Calcit	1,2	0,4	2,2	0,6	3,0	0,5	2,2	0,7	3,3	0,5
CaO	0,6	0,2	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Ettringit	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Monocarbonat	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Mullit	14,3	1,5	12,3	1,4	12,5	1,3	11,8	1,4	11,2	1,2
Periclas	0,6	0,2	n.n.		0,5	0,2	n.n.		0,4	0,2
Portlandit	n.n.		5,8	0,5	6,3	0,5	8,0	0,5	9,4	0,5
Quarz	3,9	0,5	3,6	0,5	3,8	0,5	3,8	0,5	4,0	0,5

n.n.: nicht nachweisbar

Tab. 9-11: Phasenzusammensetzung von Zementpasten mit 50 M.-% Zementaustausch durch SFA F2 mit 0,02 M.-% TEA nach unterschiedlichen Hydratationszeiten

Phasen	50C50F2 0h		50C50F2 TEA 15h		50C50F2 TEA 20h		50C50F2 TEA 48h		50C50F2 TEA 7d	
	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd	M.-%	sd
Amorph	38,3	2,5	60,1	2,0	59,1	1,8	59,7	2,0	65,7	1,8
Anhydrit	0,6	0,5	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
C2S	4,2	1,2	3,5	0,9	2,5	0,8	4,0	0,9	3,6	0,8
C3A	5,1	0,5	1,8	0,5	0,9	0,3	1,0	0,5	n.n.	
C3S	28,8	1,2	9,9	0,8	9,3	0,7	7,1	0,7	2,3	0,8
C4AF	2,5	0,5	0,8	0,4	1,1	0,4	1,3	0,5	1,1	0,4
Calcit	1,2	0,4	1,9	0,5	3,0	0,5	3,0	0,6	3,2	0,5
CaO	0,6	0,2	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Ettringit	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Monocarbonat	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Mullit	14,3	1,5	11,6	1,4	12,8	1,3	11,5	1,4	10,5	1,2
Periclas	0,6	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	n.n.		0,4	0,2
Portlandit	n.n.		6,6	0,6	6,7	0,5	8,4	0,6	9,7	0,5
Quarz	3,9	0,5	3,5	0,5	4,4	0,5	3,9	0,5	3,9	0,5

n.n.: nicht nachweisbar

9.7 Porenlösungsanalysen

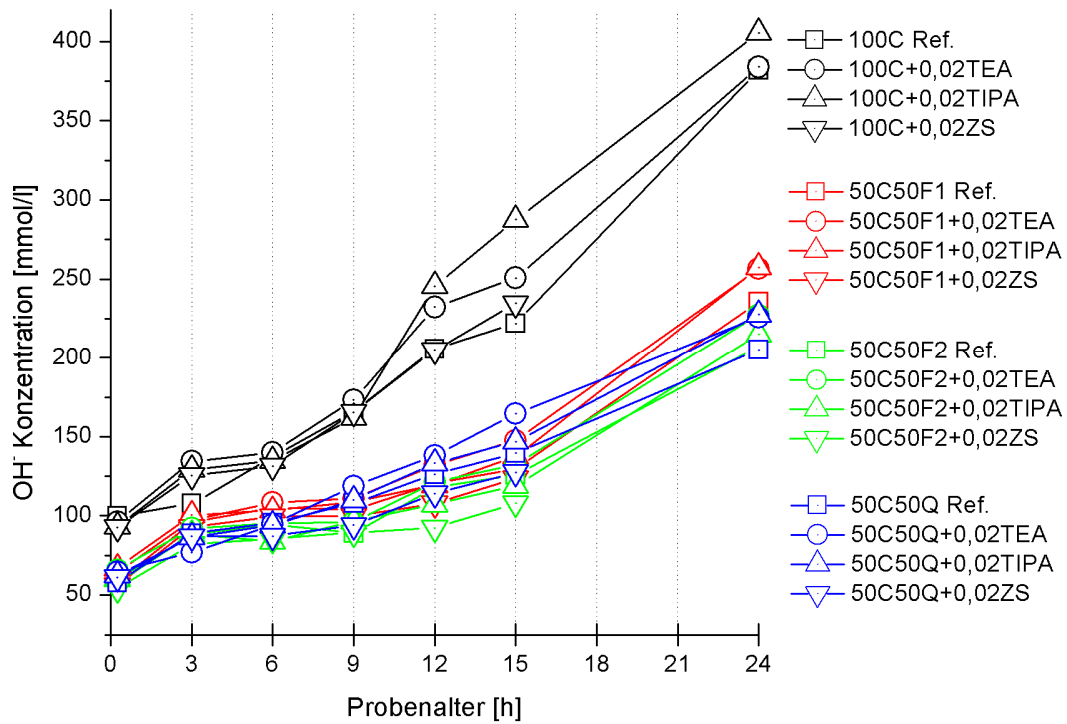


Abb. 9-32: OH⁻-Konzentrationen in Porenlösungen aus Zementpasten (w/b = 0,5) ohne und mit TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS)

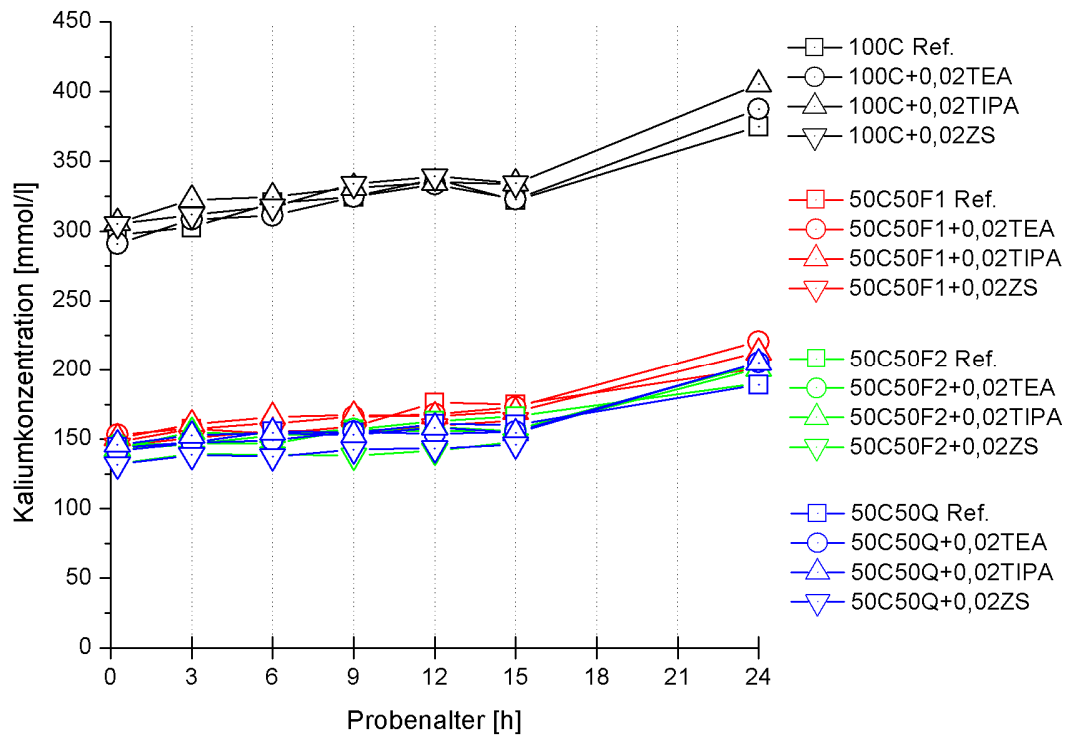


Abb. 9-33: Kaliumkonzentrationen in Porenlösungen aus Zementpasten (w/b = 0,5) ohne und mit TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS)

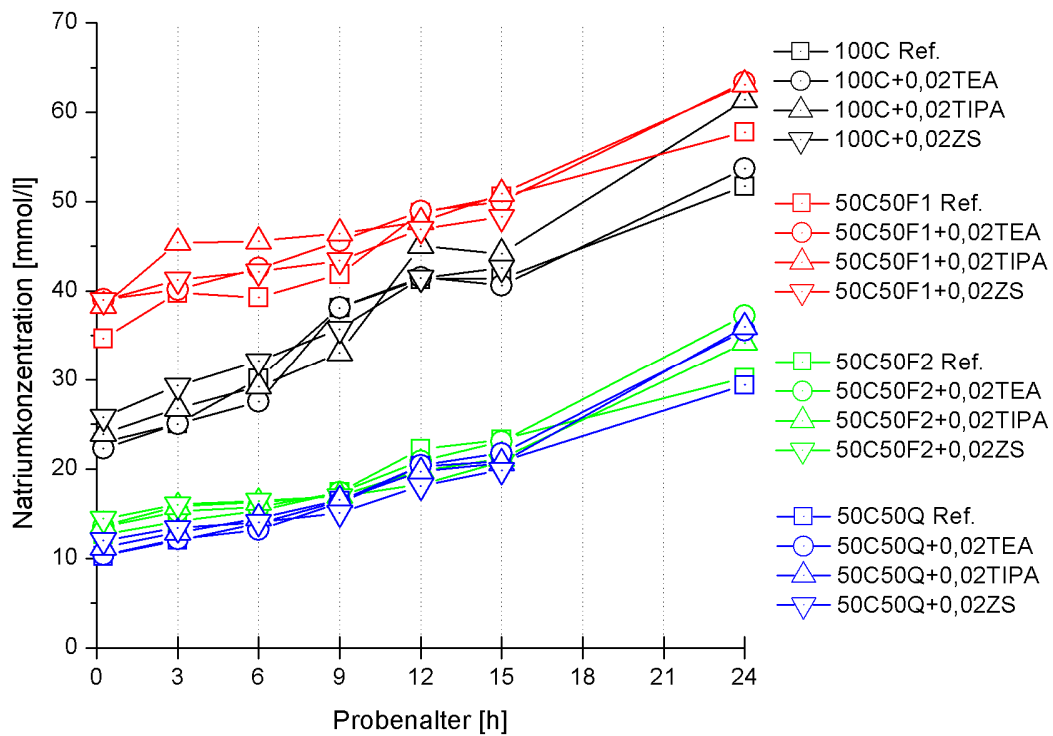


Abb. 9-34: Natriumkonzentrationen in Porenlösungen aus Zementpasten ($w/b = 0,5$) ohne und mit TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS)

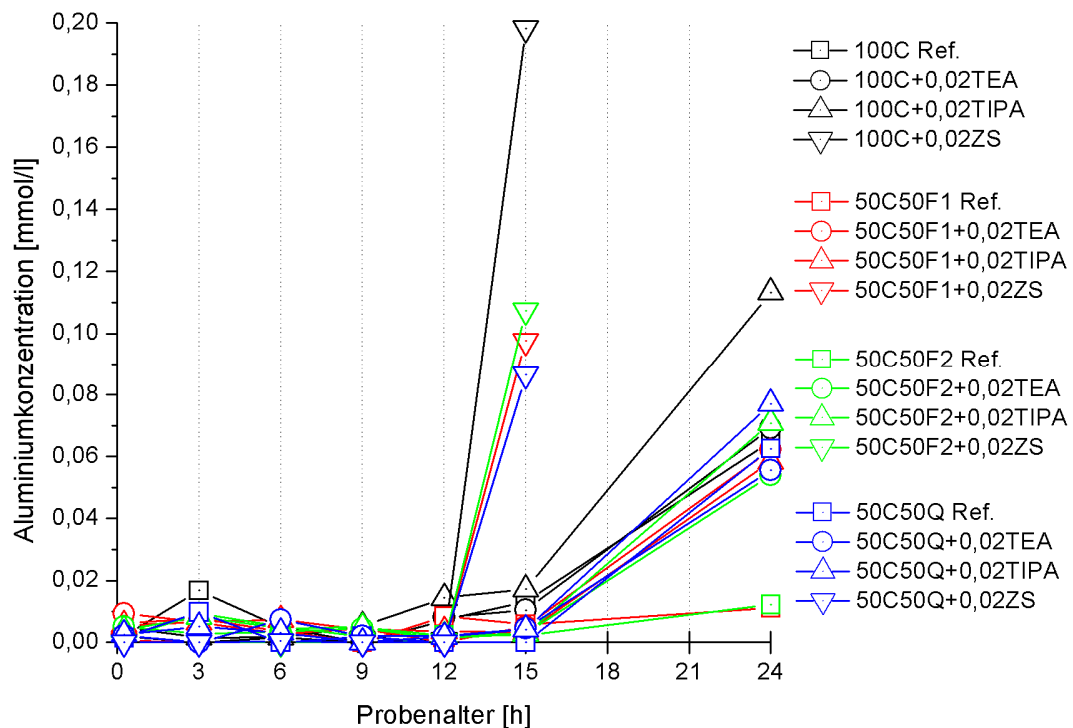


Abb. 9-35: Aluminiumkonzentrationen in Porenlösungen aus Zementpasten ($w/b = 0,5$) ohne und mit TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS)

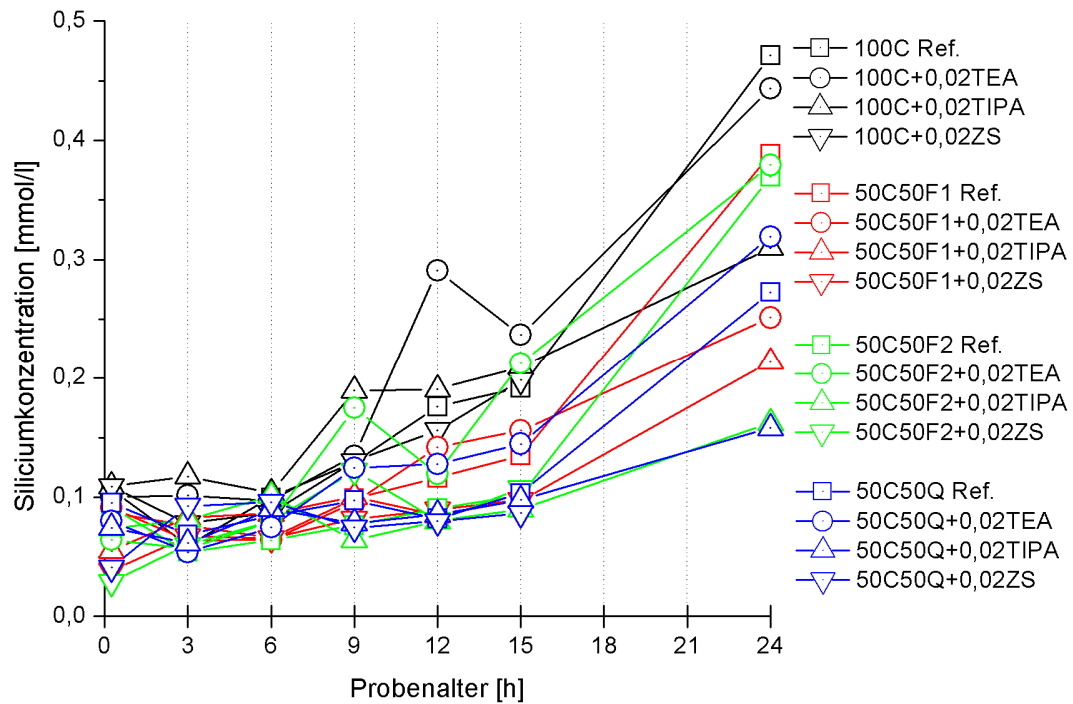


Abb. 9-36: Siliciumkonzentrationen in Porenlösungen aus Zementpasten ($w/b = 0,5$) ohne und mit TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS)

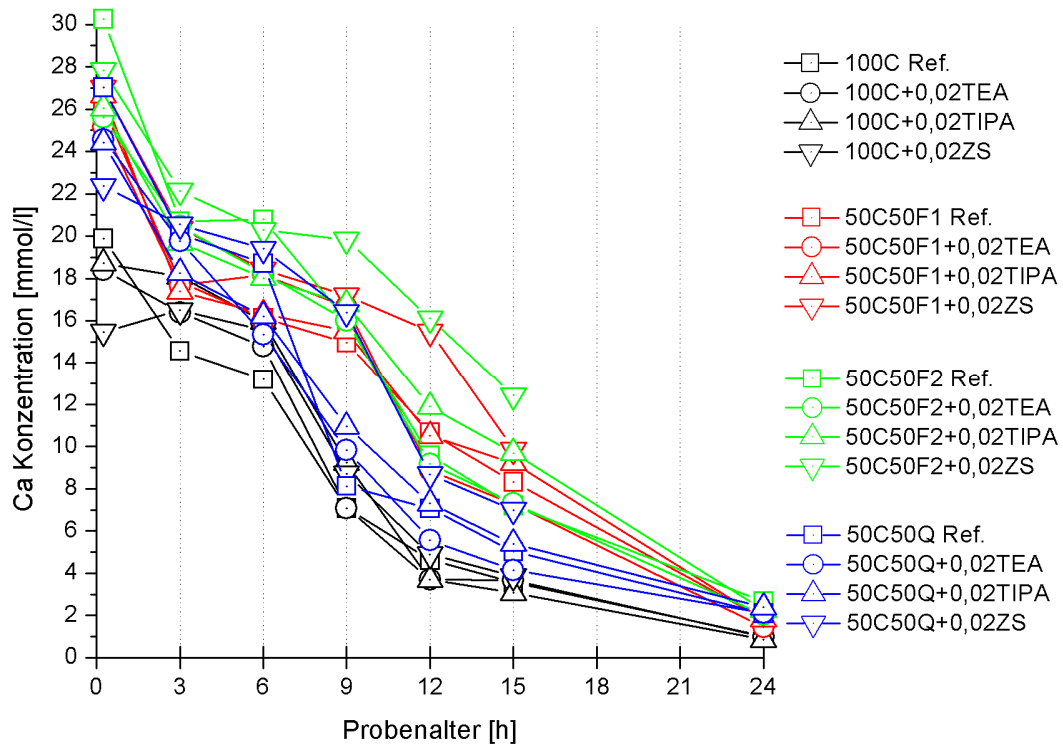


Abb. 9-37: Calciumkonzentrationen in Porenlösungen aus Zementpasten ($w/b = 0,5$) ohne und mit TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS)

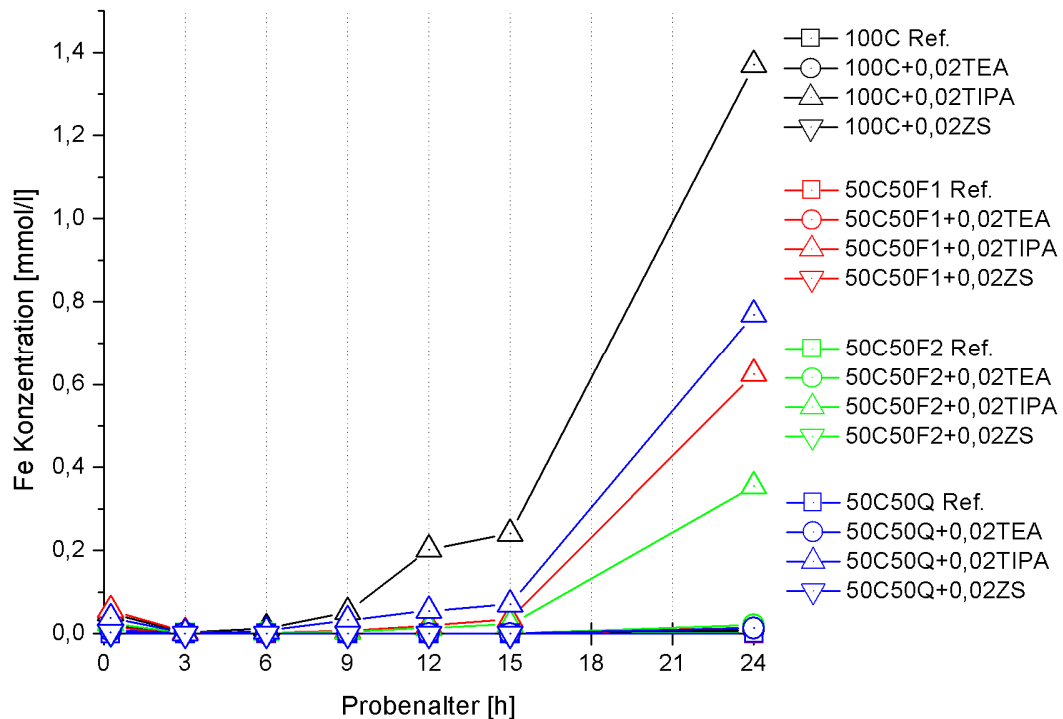


Abb. 9-38: Eisenkonzentrationen in Porenlösungen aus Zementpasten ($w/b = 0,5$) ohne und mit TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS)

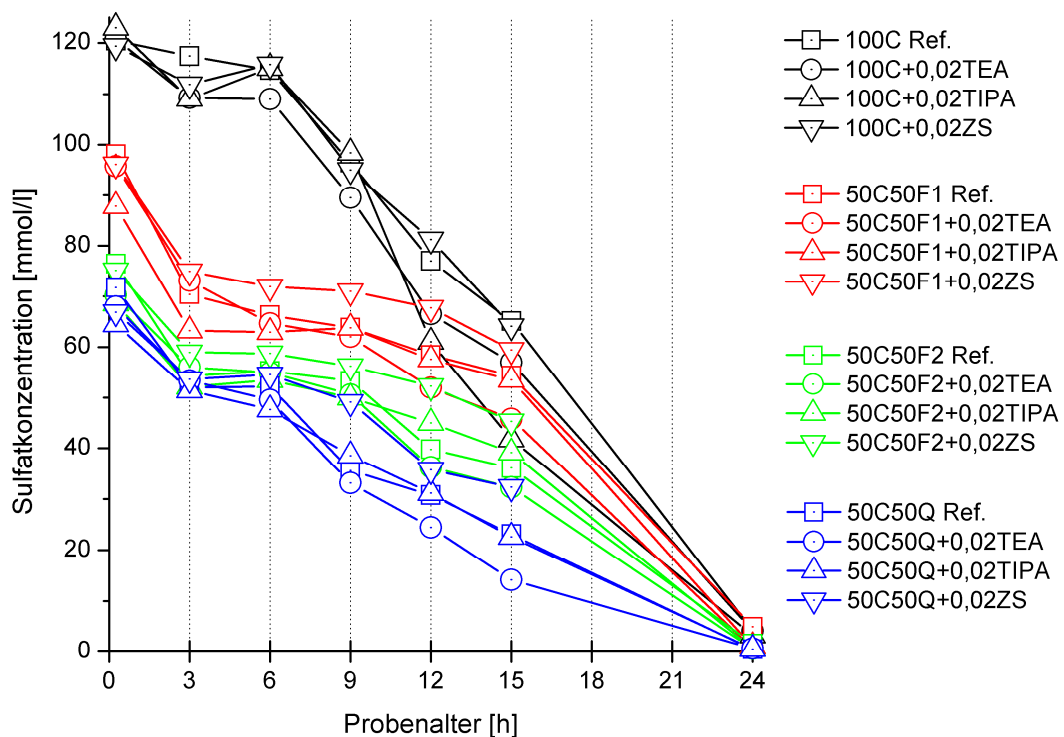


Abb. 9-39: Sulfatkonzentrationen in Porenlösungen aus Zementpasten ($w/b = 0,5$) ohne und mit TEA, TIPA oder Zitronensäure (ZS)

9.8 Leimuntersuchungen

Tab. 9-12: Wasseranspruch n_w nach Punkte ohne und mit TEA oder TIPA [dm^3/m^3]

		entionisiertes Wasser	0,33 g/l TEA	0,33 g/l TIPA	1 g/l TEA
SFA F1	1. Versuch	357	350	349	345
	2. Versuch	358	348	354	349
	3. Versuch	359	354	353	343
	MW	358	351	352	346
	sd	0,97	2,25	2,09	2,42
SFA F2	1. Versuch	479	485	475	472
	2. Versuch	483	489	476	478
	3. Versuch	483	487	478	476
	MW	482	487	476	475
	sd	2,12	1,51	1,16	2,80
CEM I	1. Versuch	472	470	457	470
	2. Versuch	466	471	460	466
	3. Versuch	476	468	456	470
	MW	471	470	458	469
	sd	3,95	1,44	1,76	1,89

Tab. 9-13: Normsteife und Erstarrungszeiten von Zementleimen mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl oder SFA ohne und mit 0,02 M.-% TEA oder TIPA

	Norm- steife [%]	Wasser- anspruch [g]	Erstarrungs- beginn [h:min]	Erstarrungs- ende [h:min]	Erstarrungs- beginn [min]	Erstarrungs- ende [min]
50C50Q	31,2	156	4:55	8:35	295	515
50C50F1	28,5	142,5	5:40	9:20	340	560
50C50F2	34,2	171	5:50	11:30	350	690
50C50Q TEA	30,8	154	5:00	9:10	300	550
50C50F1 TEA	28,5	142,5	6:00	7:30	360	450
50C50F2 TEA	36	180	6:45	13:55	405	835
50C50Q TIPA	30,8	154	4:10	8:00	250	480
50C50F1 TIPA	28,5	142,5	6:45	10:25	405	625
50C50F2 TIPA	35,5	172,5	5:50	14:10	350	850

9.9 Festigkeitsuntersuchungen an Mörteln

Tab. 9-14: Druckfestigkeiten nach 1 d von Mörteln ohne und mit 50 M.-% Zementaustausch durch Quarzmehl, SFA oder gewaschene SFA

	1d Druckfestigkeit [N/mm ²]	sd
100C	24,4	0,6
50C50Q	7,4	0,1
50C50F1	6,3	0,1
50C50F2	7,2	0,2
50C50Fg1	4,9	0,1
50C50Fg2	7,1	0,2

Tab. 9-15: Festigkeiten und Aktivitätsindizes nach DIN EN 450-1 [12] für SFA und gewaschene SFA

	7d			28d			90d		
	Ref.	F1	F2	Ref.	F1	F2	Ref.	F1	F2
Druckfestigkeit [N/mm ²]	49,7	33,7	35,7	56,3	47,6	45,6	60,5	57,6	62,5
sd	1,3	1,1	0,7	1,2	0,6	1,8	1,8	3	2,7
Aktivitätsindex	100%	68%	72%	100%	85%	81%	100%	95%	103%
Abweichung	-	-3,9%	-3,2%	-	-2,8%	-4,8%	-	-7,6%	-7,3%
	-	4,1%	3,4%	-	2,9%	5,0%	-	8,0%	7,8%
	Ref.	Fg1	Fg2	Ref.	Fg1	Fg2	Ref.	Fg1	Fg2
Druckfestigkeit [N/mm ²]	50,4	36,8	36,7	56,2	48,0	45,6	62,2	66,2	61,2
sd	0,2	0,7	0,5	1,0	1,2	0,2	1,9	1,2	0,6
Aktivitätsindex	100%	73%	73%	100%	85%	81%	100%	107%	99%
Abweichung*	-	-1,6%	-1,2%	-	-3,6%	-1,7%	-	-5,0%	-3,7%
	-	1,6%	1,2%	-	3,8%	1,7%	-	5,3%	4,0%

* die Abweichung der Aktivitätsindizes berechnet sich aus dem maximal zu erwartenden Fehler aus dem Mittelwert der Festigkeit in Abhängigkeit der sd, d.h. aus max. Festigkeit der Referenz bei minimaler Festigkeit der flugaschehaltigen Probe und min. Festigkeit der Referenz bei max. Festigkeit der flugaschehaltigen Probe.

Tab. 9-16: Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 [124] von Mörteln mit unterschiedlichen Masseanteilen an SFA oder Quarzmehl ohne und mit unterschiedlichen Dosierungen an TEA oder TIPA

Druckfestigkeit 1d [N/mm ²]	Ref.	sd	0,01% TEA	sd	0,02% TEA	sd	0,02% TIPA	sd	0,2% TIPA	sd
100C+0F	24,7	0,2	26,4	0,5	26,2	0,5	25,9	0,5	22,9	0,4
75C+25F1	15,0	0,2	17,9	0,4	17,2	0,4	17,5	0,3	14,4	0,3
75C+25F2	15,7	0,2	20,3	0,3	18,4	0,4	15,0	0,2	15,9	0,3
75C+25Q	15,6	0,2	16,1	0,3	17,1	0,5	14,9	0,3	15,8	0,2
50C+50F1	6,3	0,1	7,8	0,2	7,3	0,2	8,0	0,3	8,0	0,3
50C+50F2	7,2	0,2	8,6	0,2	9,1	0,2	6,6	0,1	7,1	0,2
50C+50Q	7,4	0,1	8,4	0,2	8,4	0,1	7,3	0,2	6,9	0,1
25C+75F1	1,2	0,0	1,9	0,0	2,0	0,1	1,3	0,0	2,2	0,1
25C+75F2	0,9	0,0	1,4	0,0	1,5	0,0	0,9	0,1	1,3	0,1
25C+75Q	1,8	0,1	2,1	0,0	2,0	0,1	1,7	0,1	1,6	0,1