



Technische Universität München

Rolle des Aluminiums in C-A-S-H bei chemischem Angriff auf Beton

Linda Irbe

Vollständiger Abdruck der von der Ingenieurfacultät Bau Geo Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzende/-r: Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen

Prüfende/-r der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz
2. Prof. Dr. rer. nat. Johann Plank
3. Prof. Dr. Barbara Lothenbach

Die Dissertation wurde am 16.07.2019 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Ingenieurfacultät Bau Geo Umwelt am 08.11.2019 angenommen.

Kurzfassung

In der vorliegenden Forschungsarbeit wird der Fragestellung zu Änderungen in der Nanostruktur von C-A-S-H-Phasen, als festigkeitsbildendes Hydratationsprodukt von Zementen mit aluminiumreichen Zusatzstoffen, bei einem chemischen Angriff auf Beton nachgegangen. Ein besonderer Fokus liegt auf der Verfügbarkeit bzw. Stabilität von Aluminium und Alkalien bei einem Sulfatangriff, einer Tausalzbeaufschlagung, einem Säureangriff und der Carbonatisierung. Der jeweilige chemische Angriff wurde in Lagerungsversuchen unter Verwendung von synthetischen C-(K)-(A)-S-H-Phasen in Na_2SO_4 - und NaCl -Lösungen und in pH-stat Versuchen mit Salzsäure sowie unter natürlichen und erhöhten CO_2 -Konzentrationen in der Luft simuliert. Die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung sowie auf der Nah- und Fernordnungsebene im C-(K)-(A)-S-H nach dem chemischen Angriff wurde mit Hilfe von ICP-OES, ^{29}Si -NMR, ^{27}Al -NMR, XRD, Thermogravimetrie und REM erfasst und ausgewertet. Abschließend wurden Überlegungen zur Übertragbarkeit der experimentellen Ergebnisse aus den isolierten, monophasigen Systemen auf die Fragestellung bezüglich der Dauerhaftigkeit von Beton als Gesamtgefüge gemacht.

Die Untersuchungen zeigen, dass Aluminium aus C-A-S-H mobilisierbar für die Reaktionen beim chemischen Angriff auf Betonbauteilen ist. Allerdings konnten zwei verschiedene Wirkungsmechanismen des chemischen Angriffs in Bezug auf die Stabilität der Nanostruktur von C-A-S-H unterschieden werden. Der Grad der Portlanditsättigung der Lagerungslösung bzw. der pH-Wert spielen dabei eine zentrale Rolle. Oberhalb des Portlanditsättigungs-pH-Werts der Lagerungslösung (ca. 12,4) geht der Ausbau von Aluminium mit der Verkürzung der mittleren Kettenlänge einher, wobei das Aluminium als ein Baustein für die Bildung sekundärer Phasen wie Ettringit oder Friedelsches Salz fungieren kann. Die Fernordnung von C-A-S-H bleibt dabei weitestgehend erhalten, weil zusätzliche Calciumionen von Portlandit zur Phasenbildung beitragen. Bei einem pH-Wert $\leq 12,4$ ist dagegen die Lagerungslösung gegenüber Portlandit untersättigt. Obiger Mechanismus ist hier nicht möglich, es findet vielmehr eine zusätzliche Decalcifizierung von C-A-S-H mit einhergehender Polymerisierung der Silikatketten statt. Mit sinkendem pH-Wert wandeln sich die C-A-S-H-Phasen zum amorphen Alumosilikatgel um. Das in der

Struktur gebundene Aluminium im Alumosilikatgel bleibt dabei bis zu einem pH-Wert von 4 unlöslich. Neben den Veränderungen in der Nah- und Fernordnung der Dreierkettenstruktur nach dem simulierten chemischen Angriff wird in dieser Arbeit die Bindung von Alkalien, Sulfaten und Chloriden im C-A-S-H ebenfalls diskutiert.

Abstract

The present research work focuses on the changes in the nanostructure of the C-A-S-H phases, which is the strength-giving component in hydrated binders with aluminium-rich mineral additions, during chemical attack on concrete. Particular attention is paid to the availability and stability of aluminium and alkalis in synthetic C-A-S-H phases during sulfate attack, contact with de-icing salts, acid attack, and carbonation. The chemical attack was simulated in storage tests with Na_2SO_4 , NaCl , and HCl solutions as well as exposure to gaseous CO_2 . The changes in chemical composition and the short and long range order of C-A-S-H after chemical attack were investigated with ICP-OES, ^{29}Si NMR, ^{27}Al NMR, XRD, thermal analysis and SEM. Finally, considerations were made on the transferability of the experimental results from the isolated, monophasic systems to concrete as a whole with respect to its durability.

In all storage tests, aluminium incorporated in C-A-S-H was found to be available for chemical reactions. However, two different mechanisms of chemical attack could be distinguished with respect to the stability of the C-A-S-H nanostructure. Here, the degree of portlandite saturation and pH of the storage solution are decisive. Above the saturation pH of portlandite (12.4), the removal of aluminium from C-A-S-H leads to shortening of the mean chain length of silicate tetrahedra, with the released aluminium being able to act as a source for the formation of secondary phases such as ettringite or Friedel's salt. During this process, the long-range order of C-A-S-H remains largely intact. In contrast, at pH values below 12.4, the solution is undersaturated with respect to portlandite. This leads to decalcification of C-A-S-H and polymerization of the silicate chains due to charge compensation. With decreasing pH, the C-A-S-H phases reorganise to form ultimately an amorphous aluminosilicate gel. The aluminium bound in the structure of the aluminosilicate gel remains insoluble down to pH 4. In addition to the changes in the short and long-range order during the simulated chemical attack, the binding of alkalis, sulfates and chlorides in C-A-S-H is discussed.

Abkürzungsverzeichnis

AKR	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
Al[4]	Aluminium mit vierfacher Koordination im C-A-S-H
Al[5]	Aluminium mit fünffacher Koordination im C-A-S-H
Al[6]	Aluminium mit sechsfacher Koordination im C-A-S-H
BO	brückenbildender Sauerstoff, engl. „bridging oxygen“
C ₃ S (Alit)	Tricalciumoxysilikat, 3CaO·SiO ₂
C ₂ S (Belit)	Dicalciumsilikat, 2CaO·SiO ₂
C ₃ A	Tricalciumaluminat, 3CaO·Al ₂ O ₃
CAH	Calciumaluminathydrat
C-A-S-H	Calciumaluminatsilikathydrat
CH	Portlandit, Ca(OH) ₂
C-S-H	Calciumsilikathydrat
δ	Chemische Verschiebung = relativer Abstand einer NMR-Resonanzlinie von der eines willkürlich gewählten Standards
DEF	Engl. „delayed ettringite formation“
DTG	Differentielle Thermogravimetrie, Ableitung der TG-Kurve
HD-C-S-H	Engl. „high density“ C-S-H
Ip-C-S-H	Engl. „inner product“ C-S-H
ICP-OES	Engl. „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“
LD-C-S-H	Engl. „low density“ C-S-H
MCL	Mittlere Kettenlänge des C-(A)-S-H
NBO	Nicht-brückenbildender Sauerstoff, engl. „non-bridging oxygen“
NMR	Kernspinmagnetresonanz, engl. „nuclear magnetic resonance“
OPC	Portlandzement, engl. „ordinary Portland cement“

Op-C-S-H	Engl. „outer product“ C-S-H
pH-stat	Konstant gehaltener pH-Wert in einer Lösung
Q ⁿ	Q-Gruppen (Verknüpfungsgrad): ein mit vier Sauerstoffatomen verknüpftes Siliciumatom (Silikat) mit der Anzahl von <i>n</i> Brückensauerstoffen
q ⁿ	q-Gruppen (Verknüpfungsgrad): ein mit vier Sauerstoffatomen verknüpftes Aluminiumatom mit der Anzahl von <i>n</i> Brückensauerstoffen
rel. F.	Relative Feuchte
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCM	Engl. „supplementary cementitious material“
TAH	Engl. „third aluminate hydrate“
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VG	Vernetzungsgrad im Silicagel
w/b	Wasser/Bindemittel-Wert
w/f	Wasser/Feststoff-Wert
w/z	Wasser/Zement-Wert
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie, engl. “X-ray diffraction”
Ze	Überschussladung auf der Oberfläche des Silicagels

Zementchemische Notation:

A	Al ₂ O ₃
C	CaO
H	H ₂ O
S	SiO ₂

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
1 Einleitung und Zielsetzung.....	11
2 Stand des Wissens.....	14
2.1 C-(A)-S-H als festigkeitsbildende Komponente.....	14
2.2 Stabilität von C-(A)-S-H beim chemischen Angriff auf Beton	33
2.2.1 Säureangriff.....	33
2.2.2 Carbonatisierung.....	40
2.2.3 Sulfatangriff	48
2.2.4 Tausalzeinwirkung / AKR-Potential.....	53
3 Vorgehensweise	58
3.1 Synthesen der Ausgangsproben für Lagerungsversuche.....	58
3.2 Durchführung der Lagerungsversuche	60
3.2.1 Säureangriff.....	60
3.2.2 Carbonatisierung.....	60
3.2.3 Sulfatangriff	61
3.2.4 Tausalzproblematik.....	62
4 Untersuchungsmethoden	63
4.1 Chemische Zusammensetzung (ICP-OES)	63
4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	64
4.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	64
4.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	64
4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	66
5 Ergebnisse und Diskussion	67
5.1 Charakterisierung der Ausgangsproben	67
5.2 Lagerungsversuche	70
5.2.1 Säureangriff.....	70
5.2.2 Carbonatisierung.....	81
5.2.3 Sulfatangriff	91
5.2.4 Tausalzproblematik.....	101
6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	111
7 Ausblick	120
Danksagung.....	123

Literaturverzeichnis	124
Urheberrechtserklärung.....	143
A Anhang.....	144
A.1 Chemische Analysen	144
A.2 Thermogravimetrie	146
A.3 ²⁹ Si-NMR / Auswertung.....	147

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Einsatz von aluminiumhaltigen Zusatzstoffen in Zementen und Betonen, wie z. B. Flugasche, Hüttensand, Metakaolin oder getemperte Tone, erhöht den Gehalt an Aluminium im Bindemittel gegenüber reinem Portlandzement. Dadurch bilden sich bei der Hydratation des Bindemittels festigkeitsbildende C-S-H-Phasen mit einem höheren Aluminiumanteil. Abhängig von Einsatzbedingungen werden Betonbauteile je nach Exposition von gelösten Stoffen wie Sulfaten, Alkalien, Säuren und Chloriden angegriffen oder durch CO₂ aus der Luft carbonatisiert, was ihre Lebensdauer verkürzt bzw. kostenintensive Sanierungsmaßnahmen verursacht. Lösungs- und Bildungsvorgänge führen zu Änderungen in der Phasenzusammensetzung des erhärteten Bindemittels und damit meist zu einer Verschlechterung der Festigkeit und Stabilität der Bauteile.

Die Eigenschaften der C-A-S-H-Phasen sind für die Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen von zentraler Bedeutung, weil diese Phasen immer direkt oder indirekt an einer Schädigung beteiligt sind. Der Einfluss von Aluminium auf die chemische Stabilität von C-A-S-H und die Verfügbarkeit von Aluminium für Reaktionen bei einem chemischen Angriff, v.a. für solche Szenarien wie Säureangriff, Carbonatisierung, Sulfatangriff sowie Tausalzbeaufschlagung, sind allerdings wenig verstanden. Dieses Wissen ist aber von zentraler Bedeutung für die gezielte Verbesserung der Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen und die Entwicklung optimierter Bindemittelzusammensetzungen.

Bei einem Säureangriff unterliegt die Nanostruktur von C-A-S-H Veränderungen, in erster Linie durch die Lösung (Auslaugung) von Calcium. Je nach Konzentration der Säure und Eindringtiefe der Protonen in den Beton stellt sich in der Porenlösung ein pH-Wert ein, der unter dem pH-Wert der Ursprungslösung liegt (Beddoe und Dorner 2005, Gutberlet et al. 2015, Beddoe 2016). Eine korrodierte Schicht bildet sich an der Betonoberfläche. Der pH-Wert der Porenlösung verändert sich im korrodierten Material vom Ausgangswert des alkalischen Kernbetons an der Korrosionsfront bis zum pH-Wert der Säure an der Betonoberfläche. Die Löslichkeit von Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen und später im daraus entstandenen Silicagel beeinflusst die Eigenschaften der korrodierten Schicht, die den nicht-korrodierten Beton schützt, und damit die Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen.

Es gibt nur wenige Studien, die das Löslichkeitsverhalten von Aluminium aus C-A-S-H systematisch erfassen. Die Kenntnis der Al-Lösungsgleichgewichte von C-A-S-H ist ebenfalls für die thermodynamische Modellierung von Interesse. Die meisten Modelle basieren auf experimentellen Daten in einem begrenzten (basischen) pH-Bereich, der nicht über die vollständige Calciumlösung aus C-A-S-H bis zur Bildung eines Silicagels hinausgeht (s. z. B. (Atkinson et al. 1989, Rahman et al. 1999, Kulik und Kersten 2001)). In den nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen soll das Löslichkeitsverhalten von Aluminium aus C-A-S-H über ein breites pH-Spektrum untersucht werden.

Die Fragestellung zur Verfügbarkeit von strukturellem Aluminium im C-A-S-H für die sekundäre Ettringitbildung bei einem Sulfatangriff wurde bisher kontrovers diskutiert. In den Studien von (Gollop und Taylor 1996) und (Taylor et al. 2001) wird das Aluminium in den C-A-S-H-Phasen als immobil beschrieben, während (Müllauer 2013) und (Ding et al. 2018) einen klaren Zusammenhang zwischen einem abnehmenden Al/Si-Verhältnis im C-A-S-H und einem steigenden Gehalt des sekundär gebildeten Ettringits nach Lagerungsversuchen mit verschiedenen hydratisierten Bindemittelmischungen in Natriumsulfatlösungen sehen.

Ebenfalls eine wichtige Rolle spielt die Bindung von Alkalien im C-A-S-H beim Widerstand des Betons mit alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen gegenüber einer schädigenden Alkalikieselsäurereaktion. So wurde z. B. in der Arbeit von (Schmidt 2008) festgestellt, dass der Austausch von Zement gegen Flugasche die Dehnung von Betonkörpern in der Nebelkammer (40°C) deutlich verringert, obwohl das Alkaliäquivalent der Flugasche über dem des Zements lag. Die Schlussfolgerung war, dass Alkalien im durch puzzolanische Reaktion gebildeten C-A-S-H gebunden werden. Erklärt wird es mit der Ladungskompensation des Al^{3+} anstelle Si^{4+} im C-A-S-H durch Alkalien (Hong und Glasser 2002).

Der Einfluss von externen Alkalien – z. B. aus Tausalz – auf den AKR-Widerstand des Betons wurde u. a. in der Dissertation von (Dressler 2013) untersucht. Dabei wurde die Mobilisierbarkeit von strukturellem Aluminium im C-A-S-H nachgewiesen. Dieser Vorgang ging mit der Abnahme der mittleren Kettenlänge und der daraus folgenden Zunahme des Ca/Si-Verhältnisses im C-A-S-H einher, was wiederum seine Alkalibindfähigkeit faktisch

reduziert (s. Kap. 2.2.4) und in diesem Zusammenhang nicht mit der oben erwähnten Theorie von (Hong und Glasser 2002) erklärt werden kann.

Einen weiteren kritischen Parameter des chemischen Angriffs auf Beton stellt die Carbonatisierung dar. Betone mit puzzolanischen Zusatzstoffen zeigen eine allgemein niedrigere Widerstandsfähigkeit gegenüber der Carbonatisierung (Ashraf 2016). Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in der Abreicherung solcher Betone an Portlandit und dementsprechend einer verstärkten Carbonatisierungsreaktion mit der Beteiligung von C-(A)-S-H-Phasen und unter einer Bildung von Silicagel, wodurch der Anteil an Kapillarporen erhöht wird (s. Kap. 2.2.2). Der Einfluss von Aluminium im C-A-S-H auf den Carbonatisierungswiderstand ist jedoch weitgehend unbekannt.

Bei der Lösung von Aluminium aus C-A-S-H sind v. a. die Bedingungen von Interesse, bei welchen eine Al-Freisetzung und somit seine Verfügbarkeit für weitere Reaktionen stattfindet. Die Stabilität der C-A-S-H-Phasen kann jedoch in Untersuchungen mit realen Bindemittelmischungen in Mörteln und Betonen aufgrund des physikalischen Einflusses des Porengefüges auf diffusionsabhängige Prozesse nur eingeschränkt ermittelt werden. Zudem haben solche Systeme eine heterogene Phasenzusammensetzung, wodurch mehrere Aluminiumquellen für die chemischen Reaktionen verfügbar sind. Aus diesem Grund ist eine Verfolgung der Aluminiummigration nur indirekt möglich und mit größeren Fehlern behaftet.

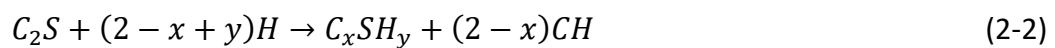
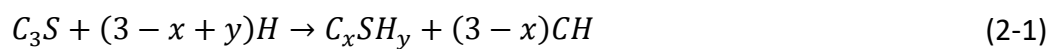
In diesem Zusammenhang sind Versuche in monophasigen Systemen und unter dem Ausschluss der Transportprozesse, d.h. des Porengefüges, sinnvoll. Dementsprechend wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetische C-(A)-S-H-Phasen hergestellt und in vier Lagerungsserien verschiedene Angriffsszenarien experimentell nachgestellt: Sulfatangriff, Tausalzbeaufschlagung, Carbonatisierung und Säureangriff. Diese Vorgehensweise erlaubt eine direkte Zuordnung der chemischen Vorgänge im reinen System. Die dabei gewonnenen experimentellen Ergebnisse liefern grundlegende Erkenntnisse über die Löslichkeitsgleichgewichte und Änderungen in der Nanostruktur von C-A-S-H bei den verschiedenen chemischen Angriffen sowie Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu C-S-H. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Bedeutung des strukturellen Aluminiums im C-A-S-H für seine Stabilität und die damit einhergehenden Dauerhaftigkeitseigenschaften des Betons.

2 Stand des Wissens

2.1 C-(A)-S-H als festigkeitsbildende Komponente

C-(A)-S-H in Zementstein

Calciumsilikathydrate, abgekürzt als C-S-H, bilden sich primär während der Hydratation von Portlandzement (OPC) aus den Klinkerhauptphasen C_3S (Alit) und β - C_2S (Belit) in den Reaktionen:



wobei Portlandit (CH) als Nebenprodukt entsteht. Die Umsetzung von C_3S verläuft deutlich schneller, als die von C_2S , wodurch sich ihre Festigkeitsbeiträge zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Hydratation entwickeln. Abgesehen von der Hydratation eines reinen Portlandzements können C-S-H-Phasen sich während einer puzzolanischen Reaktion in OPC-Systemen mit puzzolanischen Zusätzen sekundär bilden. Dabei reagiert das gelöste Silicium aus dem puzzolanischen Stoff mit dem Portlandit, stammend aus der Hydratation von C_3S und C_2S . Aus diesem Grund setzt die puzzolanische Reaktion zeitlich verzögert ein. Die meisten puzzolanischen Stoffe, wie z. B. Steinkohlenflugasche oder Metakaolin, enthalten beträchtliche Mengen von Aluminium, welches ebenfalls in die C-S-H-Struktur eingebaut werden kann. Solche Calciumaluminatsilikathydrate werden als C-A-S-H-Phasen abgekürzt.

Wie bereits in den o. e. Reaktionsgleichungen gezeigt, haben die C-S-H-Phasen eine variable Stöchiometrie. Sie ist von verschiedenen Faktoren wie Temperatur, Bindemittelzusammensetzung, Wasserbindemittelwert oder Umgebungsfeuchte abhängig, die auch gleichzeitig die Morphologie und die Eigenschaften von C-S-H beeinflussen, wie unten aufgeführt.

Temperatur

Einen der stöchiometrisch relevanten Parameter stellt die Temperatur während des Hydratationsvorgangs dar. In einer Studie von (Gallucci et al. 2013) wurden Zementleime bei Temperaturen zwischen 5 und 60°C gelagert und die Auswirkung auf die C-S-H-Struktur untersucht. Die Ergebnisse zeigen einen signifikanten Rückgang des strukturellen Wassers im C-S-H und Zunahme der Rohdichte des Zementsteins um 25 % mit steigender Temperatur. Die Zunahme der Rohdichte kann hauptsächlich auf die Umwandlung von weiteren Zementhydratationsphasen Ettringit und Monocarbonat zu Monosulfat zurückgeführt werden (Lothenbach et al. 2007). Die Verdichtung der C-S-H-Phasen mit steigender Temperatur (Jennings et al. 2007, Zajak et al. 2007, Lothenbach et al. 2008) trägt zusätzlich zur Erhöhung des Porenvolumens bei.

Die Temperaturerhöhung bewirkt außerdem einen Anstieg des Polymerisierungsgrads der C-S-H-Ketten, wie in Publikationen von (Hirljac et al. 1983, Francis Young 1988, Cong und Kirkpatrick 1995, Le Saout et al. 2006, Gallucci et al. 2013) gezeigt wird. Laut (Cong und Kirkpatrick 1995) nimmt dabei der Basalabstand in der C-S-H-Nanostruktur ab, begleitet vom Entzug der Hydroxylgruppen und der Wassermoleküle aus der Zwischenschicht, was wiederum im Zusammenhang mit der o. e. Verdichtung von C-S-H-Phasen steht. Ein höherer Polymerisierungsgrad wurde ebenfalls bei synthetischen C-A-S-H-Phasen, die bei 80°C hergestellt wurden, nachgewiesen (Myers et al. 2015b). Die Autoren schreiben dem strukturellen Aluminium im C-A-S-H eine bedeutende Rolle bei der Polymerisierung der Silikatketten zu. Bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Ca/Si-Verhältnisse im C-(A)-S-H wurden allerdings in den Arbeiten von (Bach et al. 2012, Gallucci et al. 2013) nur minimale Veränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt. Einen deutlichen Rückgang des Ca/Si-Verhältnisses mit steigender Temperatur verzeichneten (Escalante-García und Sharp 1998) sowie (Bahafid et al. 2017).

Zusammensetzung des Bindemittels

Bei Raumtemperatur beträgt das Ca/Si-Verhältnis in hydratisierten C₃S- und Portlandzementpasten im Mittel 1,7 (Taylor 1997) mit Variationen zwischen 1,2 und 2,1 (Richardson 1999). Verglichen mit reinen Portlandzementen zeichnen sich puzzolanische Bindemittel generell durch ein niedrigeres Ca/Si-Verhältnis im C-S-H aus (Richardson und

Groves 1992a, Girão et al. 2007, Girão et al. 2010, Taylor et al. 2010), was bei frühen Hydratationszeitpunkten auf den Verdünnungseffekt durch die Zugabe von puzzolanischen Zusatzstoffen zu Portlandzement zurückgeführt werden kann. Dadurch wird der Anteil von C_3S im Bindemittel gesenkt und damit auch die Menge des verfügbaren Calciums für die Bildung von C-S-H-Phasen während der frühen Hydratation. Mit fortschreitender Dauer sinkt das Ca/Si-Verhältnis des hydratisierten Bindemittels mit puzzolanischen Zusatzstoffen noch weiter ab, wie z. B. in den Untersuchungen von (Rossen et al. 2015) an OPC/Silicastaub-Mischungen gezeigt wurde (Abbildung 2-1). Die Autoren begründen diesen Trend mit dem Portlanditverbrauch in der späteren puzzolanischen Reaktion und der damit einhergehenden Verarmung des Systems an Calcium. Die hier gezeigten Ergebnisse von (Rossen et al. 2015) reichen bis hin zur Hydratationsdauer von 30 Tagen. Ergebnisse für eine sehr fortgeschrittene Hydratation wurden in der Studie von (Taylor et al. 2007) veröffentlicht. Hier wurden OPC/Hüttensand-Mischungen im Verhältnis von 10/90 nach einer Hydratationsdauer von 14 Monaten und 20 Jahren untersucht. Verglichen mit den 14-monatigen Proben fällt hier das mittlere Ca/Si-Verhältnis im C-S-H nach 20 Jahren von 1,29 auf 1,19.

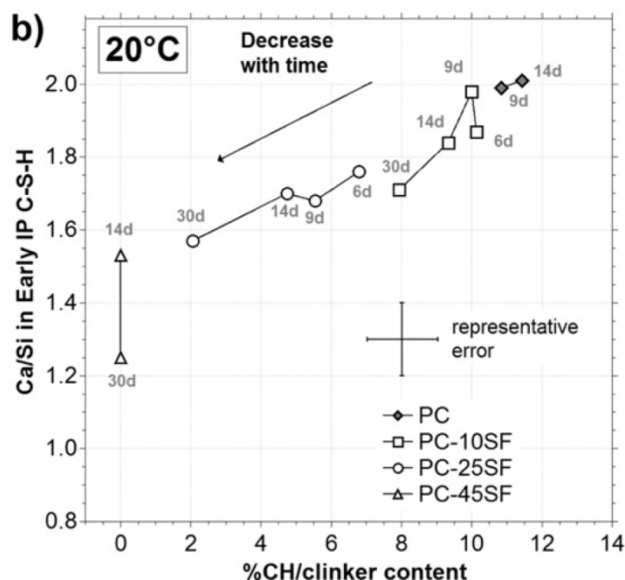


Abbildung 2-1. Gegenüberstellung von Ca/Si im „early inner product“ C-S-H und dem normalisierten Portlanditgehalt in den Proben. PC: Portlandzement; SF: silica fume; 10, 25 und 45 entspricht dem prozentualen Anteil des Silicastaubs in der PC/SF-Mischung. Die Hydratation erfolgte bei 20°C. Die Linierverbindungen zwischen den einzelnen Punkten zeigen den Rückgang des Ca/Si-Verhältnisses mit der Zeit und dem Portlanditgehalt (aus (Rossen et al. 2015)).

Die Alkaliaktivierung von puzzolanhaltigen Bindemitteln wirkt sich ebenfalls auf das Ca/Si-Verhältnis im C-S-H aus, allerdings wurden hierzu gegenteilige Trends publiziert. (Girão et al. 2010) gibt eine Abnahme von Ca/Si in alkaliaktivierten Mischungen aus Weißzement und Flugasche von 1,63 auf 1,1 an. In der Arbeit von (Love et al. 2007) wurde mit Weißzement/Metakaolin-Mischungen gearbeitet. Hier wurde ein Anstieg von Ca/Si im C-S-H von 1,43 auf 1,67 bei einer Aktivierung des Systems mit 5M KOH dokumentiert.

Bezüglich des Al/Si-Verhältnisses zeigt sich in den Bindemitteln mit aluminiumhaltigen Zusatzstoffen, wie Hüttensand, Metakaolin, Flugasche oder ganz aktuell mit getemperten Tonen ein klarer Trend zu höheren Al/Si-Verhältnissen im C-S-H, verglichen mit reinen Portlandzementen. Während in reinen Portlandzementsteinen Al/Si-Verhältnisse im Bereich von 0,05 – 0,1 gemessen werden, steigen sie beim Einsatz von SCMs auf über das Doppelte an, mit Werten von 0,18 – 0,25 nach (Richardson 1999, Love et al. 2007, Taylor et al. 2007, Girão et al. 2010, Chappex und Scrivener 2012, Richardson et al. 2016, Avet et al. 2019). In den o. e. alkaliaktivierten Mischungen von (Love et al. 2007) wurden sehr hohe Al/Si-Verhältnisse von 0,42 mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM-EDX) gemessen, welche jedoch ein Extremum darstellen. An dieser Stelle ist wichtig anzumerken, dass die Wahl der analytischen Methode einen Einfluss auf die gemessenen Aluminiumgehalte haben kann. TEM-EDX wird als eine geeignete Methode zur Bestimmung der Elementverhältnisse in den C-S-H-Phasen angesehen. Aufgrund der hohen Auflösung von TEM wird angenommen, dass der Messbereich frei von Mischphasen eingestellt werden kann, sodass die gemessenen Werte den „reinen“ C-S-H-Phasen zugeordnet werden können (Richardson und Groves 1993b, Taylor et al. 2007). Auf der anderen Seite sind bei dieser Art der Datenerfassung statistische Messreihen über einen ausreichend großen, bzw. repräsentativen Bereich notwendig, was sich bei der Anwendung von TEM wegen einer sehr kleinen Messfläche der Probekörper als schwierig gestalten kann. So weist (Rossen 2014) in seiner Dissertation darauf hin, dass in einigen Fällen die mittels TEM ermittelte Aluminiumgehalte überbestimmt sein können. Diesen Umstand führt der Autor hauptsächlich auf den allgemein niedrigen Aluminiumgehalt und den damit größeren statistischen Bestimmungsfehler zurück.

Der steigende Aluminiumeinbau in die C-A-S-H-Phasen geht mit der Senkung der Ca/Si-Verhältnisse einher, wie z. B. in der Arbeit von (Rossen 2014) anschaulich dargestellt wurde (Abbildung 2-2).

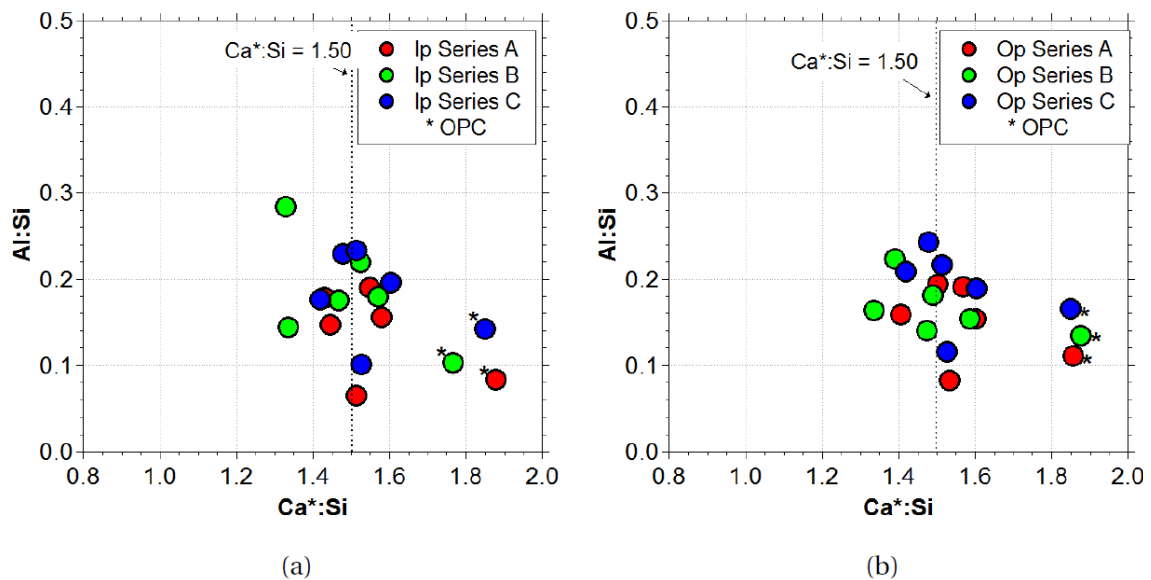


Abbildung 2-2. Zusammensetzung der C-A-S-H-Phasen als Funktion der Al/Si gegen Ca/Si in Portlandzementsteinen (Hydratationsdauer: 3-5 Jahre) „Series A“ wurde mit einem Weißzement und „Series B“ sowie „Series C“ mit zwei verschiedenen Portlandzementen unter Beimischung von Flugasche, Hüttensand oder Silikastaub mit w/b-Werten von 0,4 hergestellt. (a) Al/Si im „inner product“ C-A-S-H; (b) Al/Si im „outer product“ C-A-S-H (aus (Rossen 2014)).

Wasser/Bindemittel-Wert

Aus experimentell geführten Studien ist eine Abhängigkeit des Anteils an Calcium im C-S-H von dem Wasser/Bindemittel-Wert bekannt. (Rayment und Majumdar 1982) untersuchten in Ihrer Arbeit Portlandzementpasten und -betone mit w/b-Werten zwischen 0,3 und 0,7. Anhand der Messergebnisse mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse beobachteten die Autoren einen Anstieg des Calciumgehalts in den C-S-H-Phasen mit abnehmendem w/b-Wert. In Übereinstimmung dazu stehen sinkende Ca/Si-Verhältnisse im C-S-H mit wachsenden w/b-Werten in der Publikation von (Locher 1967)(Zitat aus (Hewlett 2004)). (Slamecka und Skvara 2002) stellten verschiedene, OPC-basierte Zementpasten im w/b-Bereich von 0,19 bis 0,5 unter Anwendung von Zusatzmitteln her. Nach einer Hydratationsdauer von 28 d wurden die Proben u. a. mittels REM-EDX analysiert und bei niedrigen w/b-Werten eine Bildung calciumreicher C-S-H-Phasen analog der Publikation

von (Rayment und Majumdar 1982) festgestellt. Allerdings wiesen (Slamecka und Skvara 2002) in der Umgebung von calciumreichen C-S-H-Phasen fein dispergierten, nanokristallinen Portlandit nach, wodurch die gemessenen hohen Calciumgehalte im C-S-H erklärt werden könnten.

Der w/b-Wert wirkt sich nicht nur auf das Ca/Si-Verhältnis, sondern auch den Wassergehalt, bzw. das H_2O/SiO_2 -Verhältnis im C-S-H aus, wie man der Veröffentlichung von (Kondo und Daimon 1969) zur Hydratation von C_3S entnehmen kann. Hier zeigen die C_3S -Pasten mit steigenden w/b-Werten tendenziell höhere H_2O/SiO_2 -Verhältnisse. (Gutberlet 2017) fasste im Literaturkapitel seiner Dissertation zusammen, dass bei w/b-Verhältnissen < 1 in C_3S - oder Zementpasten das Wasser vermehrt in Hydratphasen, C-S-H miteingeschlossen, eingebunden wird. Neben dem w/b-Wert wirkt sich die Umgebungsfeuchte ebenfalls auf die stöchiometrische Zusammensetzung, genauer - den experimentell bestimmten Wassergehalt in C-S-H-Phasen, aus. Aus diesem Grund spielt die Probenbehandlung bei der Bestimmung von H_2O/SiO_2 eine wichtige Rolle. Es sind u. a. verschiedene Trocknungsverfahren bekannt, wie z. B. das Trocknen der Proben bei $105^\circ C$ oder das „D-Trocknen“ (engl.: D-Drying), wobei keine scharfe Trennung zwischen chemisch und physikalisch gebundenem Wasser im C-S-H möglich ist. Am besten kann diese Trennung in zuvor ungetrockneten, wassergesättigten Zementsteinproben erfolgen, die in ein Gleichgewicht mit einer Umgebung von 11 % rel. F. gebracht worden sind (Taylor 1997, Locher 2000).

Mikro- und Nanostruktur von C-(A)-S-H

Auf der mikrostrukturellen Ebene wird beim C-S-H zwischen dem "inneren" (engl. „inner product“, Ip) und dem "äußeren Produkt" (engl. „outer product“, Op) unterschieden. Das innere Produkt bildet sich innerhalb der Grenzen der anfänglich wasserfreien Körner und zeichnet sich durch ein homogenes, strukturell ungeordnetes Erscheinungsbild aus (Abbildung 2-3, links). Das äußere Produkt entsteht im ursprünglich mit Wasser gefüllten Raum (Richardson 1999, Hewlett 2004). In hydratisierten C_3S - oder OPC-Pasten weist es eine faserige (engl. „fibrillar“), gerichtete Morphologie auf (Abbildung 2-3, links). In OPC-Mischungen mit z. B. Silicastaub oder Hüttensand ändert sich seine Morphologie in Richtung „folienartig“ (engl. „foil-like“) (Abbildung 2-3, rechts), bedingt durch höhere Si/Ca-

und bei Hüttensandzugabe auch Al/Ca-Verhältnisse in den C-S-H-Phasen, resultierend in höheren mittleren Kettenlängen (Richardson 2000).

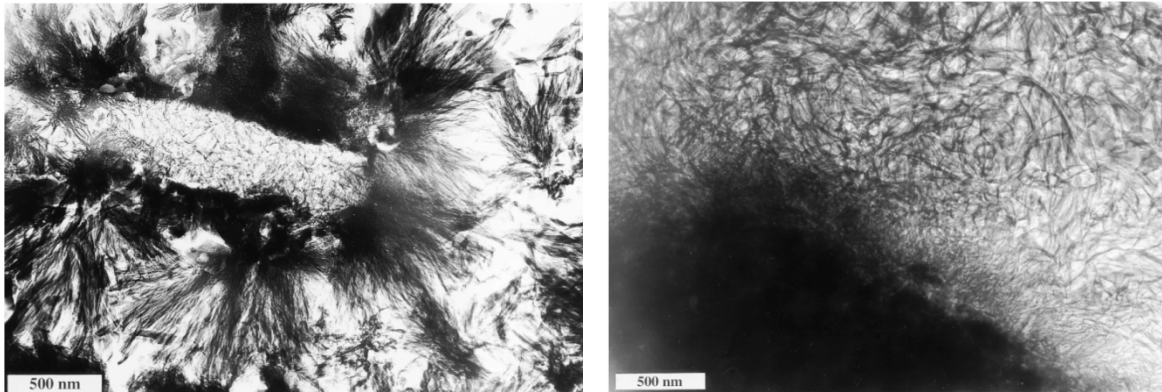


Abbildung 2-3. Links, Transmissionselektronenaufnahme eines Ip C-S-H mit geringer Dichte umgeben von einem Saum von relativ dichtem C-S-H sowie Op C-S-H mit faseriger Morphologie in einer älteren Portlandzementpaste; rechts, Transmissionselektronenaufnahme eines folienartigen Op C-S-H in einer wasseraktivierten Hüttensandpaste nach der Hydratationszeit von 3,5 Jahren bei 40°C und w/b = 0,4 (aus (Richardson 1999)).

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung gibt (Richardson und Groves 1993b) ein höheres Ca/Si-Verhältnis in Ip-C-S-H an, gemessen mit TEM an den Proben von OPC-Pasten nach einer Hydratationsdauer im Bereich zwischen 1 d und 3,5 Jahren. In einer anderen Veröffentlichung verweist (Richardson 1999) auf die Publikationen von (Rayment und Majumdar 1982, Harrison et al. 1986, Bonen und Diamond 1994). In diesen Arbeiten wurde die chemische Zusammensetzung der inneren und äußeren Produkte mittels REM-EDX bestimmt und für die Ca/Si-Verhältnisse gegenteilige Trends zu den in seiner Arbeit präsentiert. (Richardson 1999) erklärt diese Diskrepanzen durch die unterschiedliche Messmethodik und die damit verbundene Messgenauigkeit. So wird bei der EDX-Analyse ein relativ großes Volumen von einigen μm^3 angeregt, wodurch ggf. Beiträge von anderen Phasen in der unmittelbaren Umgebung von C-S-H miterfasst werden. Dank der höheren Auflösung der TEM-Messtechnik besteht laut (Taylor 1984, Richardson 1999) die Möglichkeit, C-S-H-Phasen isoliert zu messen. In neueren Studien werden die o. g., morphologisch verschiedenen C-S-H-Bereiche entsprechend ihrer unterschiedlichen Dichte in LD-C-S-H (engl. „low density“) und HD-C-S-H (engl. „high density“) unterschieden (Jennings 2000, Tennis und Jennings 2000, Constantinides et al. 2003, Jennings et al. 2007). HD-C-S-H entspräche demnach dem inneren und LD-C-S-H dem äußeren Produkt.

(Taylor 1997) unterteilt C-S-H-Phasen in C-S-H (I), mit $\text{Ca/Si} < 1,5$ und C-S-H (II), mit $\text{Ca/Si} > 1,5$. Auf der röntgenspektroskopischen Ebene zeichnen sich die C-S-H-Phasen durch ihre geringe Fernordnung aus. Ihre Nahordnung wird von kristallinen Calciumsilikathydraten 14 \AA Tobermorit ($\text{Ca/Si}=0,83$) und Jennit ($\text{Ca/Si}=1,5$) abgeleitet, wobei der Übergang fließend ist. Beiden Strukturen liegen Ketten aus SiO_4 -Tetraedern zugrunde, die in einer sich wiederholenden Anordnung, genannt Dreierkette, kondensiert sind (Abbildung 2-4). Eine Dreierkette hat die Summenformel (HSi_3O_9) und besteht aus zwei verknüpfenden (engl. „paired“) und einem verbrückenden (engl. „bridging“) Tetraeder. In einer idealen kristallinen Anordnung verbinden sich die Dreierketten zu einer unendlich langen Silikatkette.

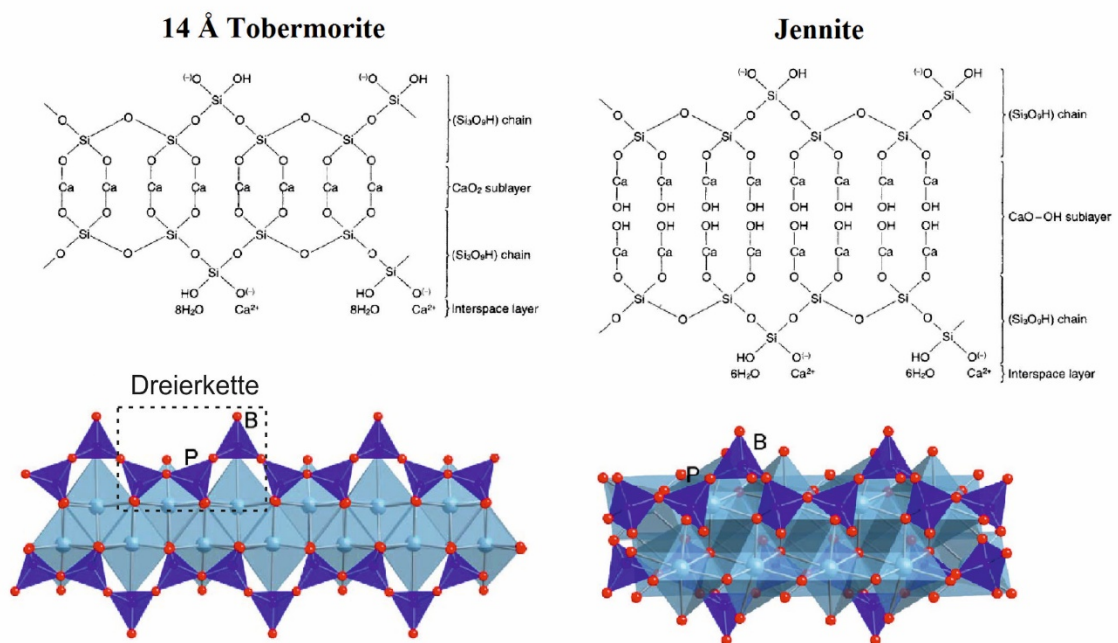


Abbildung 2-4. Oben: idealisierte chemische Struktur von 14 \AA Tobermorit und Jennit (aus (Hewlett 2004)); unten: entsprechende schematische Darstellung von (theoretisch unendlich langen) Silikatketten und einer zentralen Ca-O-Schicht. Mit gestricheltem Viereck ist eine Dreierketten-Einheit markiert. P: verknüpfende „paired“ Si-Tetraeder; B: verbrückende „bridging“ Si-Tetraeder (aus (Richardson 2014)).

Tobermorit weist eine Schichtstruktur auf. Ihren zentralen Part bildet das sogenannte „ CaO_2 sublayer“, in dem die Ca^{2+} -Ionen einen siebenfach-kordinierten Polyeder bilden (Richardson 2014). Die verknüpfenden SiO_4 -Tetraeder teilen mit Ca^{2+} -Ionen die O-O-Kanten, während die verbrückenden Tetraeder über einen Sauerstoff mit der pyramidalen Spitze des Calciumpolyeders verbunden sind. Der Raum zwischen den Schichten, auch „interspace layer“ genannt, ist mit Wassermolekülen und ladungsausgleichenden

Calciumionen gefüllt. Jennit hat eine ähnliche Struktur und unterscheidet sich von Tobermorit hauptsächlich durch den Aufbau der zentralen Schicht, beschrieben als ein „CaO-OH sublayer“ (Hewlett 2004).

Synthetische sowie in puzzolanischen Zementen entstandene C-S-H-Phasen, die wegen ihrer vergleichsweise niedrigen Ca/Si-Verhältnisse als CSH (I) klassifiziert werden können, weisen eine defekte Tobermoritstruktur auf. Als Defekte sind in diesem Fall hauptsächlich die Unterbrechungen in den Silikatketten definiert (Sternmarkierung in Abbildung 2-5), welche durch das punktuelle Fehlen von Brückentetraedern entstehen und die Ketten in SiO_4^{4-} - Segmente mit der Länge von $(3n-1)$, mit n als ganze Zahl, teilen (Richardson und Groves 1992b, Taylor 1993, Richardson und Groves 1993a, Cong und Kirkpatrick 1996, Nonat und Lecoq 1998, Chen et al. 2004, Richardson 2014).

Wie bereits erwähnt, wird bei der Hydratation von Zementen mit aluminiumhaltigen Zusatzstoffen ein Teil des Aluminiums gelöst und in die C-S-H-Phasen eingebaut. Basierend auf den Messergebnissen mittels ^{29}Si - und ^{27}Al -NMR postulieren die meisten Studien eine Substitution von Silicium durch das Aluminium auf den Brückentetraederplätzen (Q^2_{b}) in den Silikatketten (Abbildung 2-5) (Faucon et al. 1999, Richardson 1999, Andersen et al. 2004, L'Hôpital et al. 2015).

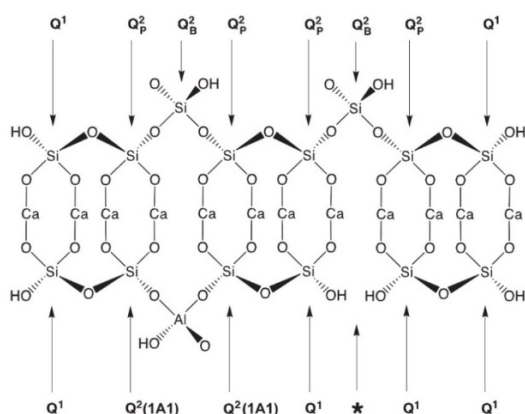


Abbildung 2-5. Schematische Darstellung der Einzelschicht in der Kristallstruktur von 14 Å Tobermorit. Der obere Teil zeigt ein Silikatketten-Oktamer mit charakteristischen Dreierketten im C-S-H-Modell. Der untere Teil demonstriert den Aluminiumeinbau auf dem Brückentetraederplatz. Mit (*) ist eine defekte Stelle in der Silikatkette markiert, welche das Oktamer in ein Penta- und ein Dimer teilt. Pfeile mit Q^n -Gruppen weisen auf die entsprechende Koordination von Si-Atomen in der Silikatkette (aus (Andersen et al. 2004)).

Die Aluminiumsubstitution auf den Q^2_{p} - oder Q^1 -Positionen gilt als weniger wahrscheinlich, weil die Gibbs-Energie für Aluminium auf den Brückentetraederpositionen im Vergleich zu

beiden anderen Anordnungen ihr Minimum erreicht, wie (Qomi et al. 2012) in ihren thermodynamischen Modellierungen zeigen konnten (Abbildung 2-6). Eine weitere Einschränkung bezüglich des Aluminiumeinbaus in C-S-H wird durch die Löwenstein'sche Regel (Loewenstein 1954) definiert, die eine Al-O-Al-Verknüpfung zweier AlO_4 -Tetraeder in Alumosilikaten als instabil und somit als unwahrscheinlich angibt.

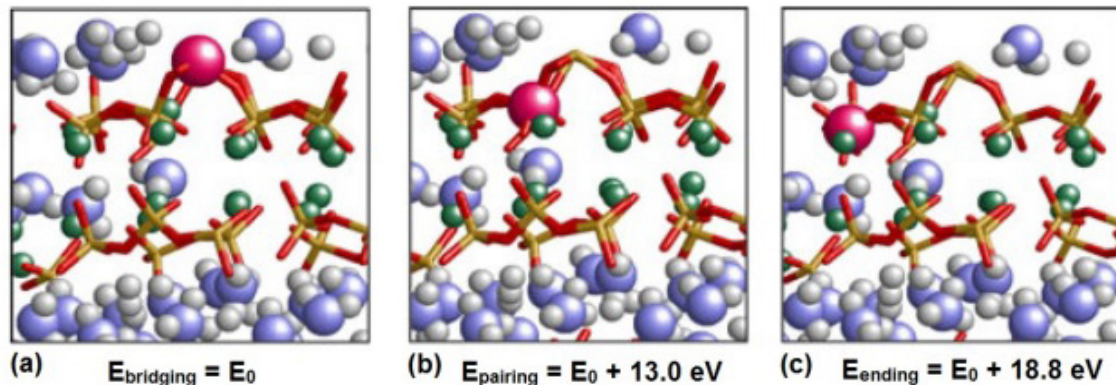


Abbildung 2-6. Stabilität des Aluminiumatoms als Teil einer endlichen Silikatkette in einer Umgebung, die Realbedingungen im Zementstein wiedergibt. Strukturelles Silicium ist substituiert durch Aluminium auf (a) Brückentetraeder-, (b) Paartetraeder- und (c) Endpositionen in einem Silikatpentamer. Aluminium: pinkfarbene Kugeln; Silikatpentamere: braun-rote Stangen; Calcium: grüne Kugeln; Sauerstoff und Wasserstoff in Wassermolekülen: blaue und weiße Kugeln (aus (Qomi et al. 2012)).

Synthetische C-(A)-S-H-Phasen

In experimentell geführten Forschungsarbeiten in OPC-Systemen werden häufig synthetisch hergestellte C-(A)-S-H-Phasen als Äquivalente der im Hydratationsprozess des Portlandzements entstandenen C-(A)-S-H-Phasen verwendet. Die Vorteile dessen liegen hauptsächlich in ihrer kontrollierbaren chemischen Zusammensetzung und der Minimierung unerwünschter Einflussparameter wie z. B. Nebenphasen im hydratisierten OPC.

Synthetische C-S-H-Phasen können entweder indirekt durch die Hydratation von $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ oder direkt aus den chemischen Bausteinen von C-S-H, häufig in Oxidform vorliegend, hergestellt werden. Die Synthesen erfolgen für gewöhnlich in wässrigen Lösungen unter Schutzgasatmosphäre, wobei ein deionisiertes und decarbonatisiertes Wasser verwendet wird. Bei einer direkten Synthese wird als Calciumquelle hauptsächlich ein entsäuertes CaCO_3 eingesetzt, während bei Silicium es sich zumeist um pyrogenes Siliciumdioxid (z. B. Aerosil®) oder Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) handelt. Die Suspensionen werden in

geschlossenen Behältern für eine definierte Zeitspanne unter Rühren gelagert und anschließend filtriert.

Im Fall einer indirekten Synthese bildet sich Portlandit als Nebenphase, was sich auf manche experimentell geführten Fragestellungen einschränkend auswirken kann. Für eine kontrollierte Zusammensetzung von C-S-H erweist sich die direkte Synthese als besser geeignet, weil sich die Ausgangsstoffe gezielt in gewünschten nominalen Ca/Si-Verhältnissen unterhalb von Sättigungsbereich des Portlandits mischen und damit reine Phasen herstellen lassen. Eine Übersicht über die angewandten Synthesewege aus ausgewählten Studien ist in der Tabelle 2-1 gegeben.

Tabelle 2-1. Übersicht von der synthetischen Herstellung der C-S-H-Phasen in verschiedenen Studien; n.a.: nicht angegeben.

Ausgangsstoffe	w/f	Ca/Si	Lagerungsdauer	Syntheseart	Trocknung	Quelle
- $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ - CaO	n.a.	0,68 – 1,49	n.a.	In wässriger Lösung	Rückstände mit Aceton und Ether gespült + Trocknung bei 40°C in N_2	(Beaudoin und F. Feldman 1986)
- Kieselsäure, bzw. - Pyrogenes SiO_2 (Aerosil 300) - CaO	20	0,9 – 1,7	n.a.	In wässriger Lösung	30 % r.F.	(Atkins et al. 1992b)
- Pyrogenes SiO_2 (Aldrich) - CaO	100	0,41 – 1,7	6 Monate: 2 Monate bei RT + 4 Monate bei 40°C	In wässriger Lösung	n.a.	(Cong und Kirkpatrick 1996)
- β - C_2S	50	0,97 – 1,85	40 d	Progressive Hydratation	n.a.	(Cong und Kirkpatrick 1996)
- β - C_2S Pyrogenes SiO_2 (Aldrich)	5	0,6 – 1,85	10 Monate	In wässriger Lösung	Bei RT in N_2	(Cong und Kirkpatrick 1996)
- Pyrogenes SiO_2 (Aerosil 200) - CaO	50	0,66 – 1,7	> 6 Wochen	In wässriger Lösung	Gefriertrocknung in Vakuum bei -20°C für 10 d	(Viallis et al. 1999)

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 2-1. Fortsetzung

- Pyrogenes SiO_2 (Aerosil 200) - CaO	8	0,2 – 1,5	24 h	Mechano- chemisch, Ausgangsstoffe 24 h lang in Achat- Kugelmühle gemahlen	96 h bei 60°C in N_2	(Black et al. 2006)
- Pyrogenes SiO_2 (Aerosil 200) - CaO	2,2	1,5	21 d	In wässriger Lösung	n.a.	(Barbarulo et al. 2007)
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - NaOH	x	1,9	1 d	Co- Präzipitation	n.a.	(García Lodeiro et al. 2010)
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (- PCE)	x	1,0	5 Min – 4 h	Co- Präzipitation	Aceton, N_2	(Plank et al. 2018, Schönlein und Plank 2018)
- Pyrogenes SiO_2 (Aldrich) - CaO	n.a.	1,5	7 d	In wässriger Lösung	D-Trocknung sowie bei 11 % r.F.	(Foley et al. 2012)

Verglichen mit den C-S-H-Phasen aus der Hydratation von Zementen zeichnen sich synthetische Calciumsilikathydrate in erster Linie durch deutlich niedrigere Ca/Si-Verhältnisse im Bereich von ca. 0,7 bis ca. 1,45 aus (zahlreiche Verweise in (Lothenbach und Nonat 2015)). Der Grund für höhere Ca/Si-Verhältnisse im C-S-H aus Zementhydratation liegt in der dort höheren Anfangskonzentration von Calcium in der Porenlösung, bedingt durch die Hydratationsreaktion von Alit und die einhergehende Übersättigung der Porenlösung mit Portlandit. Bei diesen Bedingungen ist die Aktivität von Calciumhydroxid höher, als in den Lösungen mit synthetischen C-S-H-Phasen mit hohen Verdünnungsfaktoren (Lothenbach und Nonat 2015).

Analog der C-S-H-Synthese werden C-A-S-H-Phasen entweder direkt in einer chemischen Reaktion zwischen den gelösten Ausgangsstoffen oder indirekt durch den Einbau von Aluminium in bereits vorhandenes C-S-H hergestellt. Eine Übersicht der verschiedenen Synthesewege ist in der Tabelle 2-2 gezeigt.

Tabelle 2-2. Übersicht von der synthetischen Herstellung der C-A-S-H-Phasen in verschiedenen Studien; w/f: Wasser/Feststoff-Wert; x: variabel.

Ausgangsstoffe	w/f	Ca/Si Al/Si	Lagerungs- dauer	Syntheseart	Trocknung	Quelle
- Pyrogenes SiO_2 - CaO - Al_2O_3	50	0,7 – 2 0,12 – 0,43	1 Jahr	In wässriger Lösung	Gefrier- trocknung	(Kwan et al. 1996)
- Pyrogenes SiO_2 - CaO - $NaAlO_2$	50	0,8 – 1,5 0,1	3 Wochen	In wässriger Lösung	Rückstände mit Aceton gespült + Trocknung im Exsikkator	(Russias et al. 2008)
- Pyrogenes SiO_2 (Aerosil 380) - CaO	50	0,8 – 1,7 0,1	3 Wochen	In gesättigter C_3A -Lösung	Vakuum im Exsikkator	(Renaudin et al. 2009b)
- C-S-H	x	0,66 – 1,42 0,13 – 0,34	1 d	In gesättigter C_3A -Lösung	Rückstände mit Alkohol gespült + Trocknung im Vakuum	(Pardal et al. 2009)
- Pyrogenes SiO_2 (Aerosil 200) - CaO - $CaO \cdot Al_2O_3$	45	0,6 – 1,6 0 – 0,33	91 – 546 d	In wässriger Lösung	Rückstände mit Alkohol gespült + 7 d Gefrier- trocknung, Lagerung bei 30 % r.F.	(L'Hôpital et al. 2016b)
- $Na_2Si_3O_7$ - $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ - $Al(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ - $NaOH$	25	1,0 – 1,7 0,05 - 0,2	7 d, 28 d	Co- Präzipitation	Vakuum im Exsikkator	(Kapeluszna et al. 2017)

Die Menge des eingebauten Aluminiums ist von seiner Konzentration in der Lösung, dem pH-Wert und dem Ca/Si-Verhältnis im C-S-H abhängig. Aus den Ergebnissen in den Studien von (L'Hôpital et al. 2015, L'Hôpital et al. 2016b) geht eine Limitierung des Al/Si-Verhältnisses in reinen C-A-S-H-Phasen mit einem $Ca/Si \geq 1$ auf ein Wert von 0,1 hervor. Bei $Al/Si \geq 0,1$ geben die Autoren eine Bildung von aluminiumhaltigen Nebenphasen, wie Strätlingit, Katoit, Monocarbonat oder Ausfällung von $Al(OH)_3$ an. Des Weiteren stellen die Autoren fest, dass die Anwesenheit von Alkalihydroxiden zu einer Erhöhung des pH-Werts, einer Hemmung der Reaktion zur Bildung von Strätlingit, bzw. Katoit und somit einem Anstieg der Aluminiumkonzentration in der Lösung führt, resultierend im höheren Aluminiueinbau im C-A-S-H. Dabei wurden eine Abnahme der mittleren Kettenlänge und eine Vergrößerung der Zwischenschichtdistanz beobachtet. Weitere Details zur Rolle des Aluminiums und der Alkalien in C-A-S-H sind in nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

Löslichkeitsmodelle

Das Löslichkeitsverhalten von C-S-H wurde über mehrere Jahrzehnte anhand verschiedener Ansätze in zahlreichen Publikationen beschrieben (s.u.). In den letzten Jahren wurden zudem Modelle für das Löslichkeitsverhalten von C-A-S-H veröffentlicht (Myers et al. 2014, Haas und Nonat 2015, Roosz et al. 2018). Die verschiedenen Modellansätze lassen sich sehr allgemein in mehreren Kategorien eingrenzen:

- **Anpassungen der Löslichkeitsgleichgewichte aus gemessenen Konzentrationen im System CaO-SiO₂-H₂O** (Greenberg und Chang 1965, Fujii und Kondo 1981, Jennings 1986, Glasser et al. 1987, Berner 1988, Reardon 1990, Bennett et al. 1992, Reardon 1992, Chen et al. 2004)
- **ideale Mischkristallmodelle mit verschiedenen Endgliedern** (Thomas und Jennings 1998, Kulik und Kersten 2001, Kulik 2011, Myers et al. 2014, Bullard und Scherer 2016)
- **nicht-ideale Mischkristallmodelle mit verschiedenen Endgliedern** (Atkinson et al. 1989, Kersten 1996, Börjesson et al. 1997, Rahman et al. 1999, Carey und Lichtner 2007, Walker et al. 2007, Walker et al. 2016)
- **Löslichkeitsmodelle auf Basis von C-S-H mit festen Ca/Si-Verhältnissen** (Atkins et al. 1992a, Stronach und Glasser 1997, Blanc et al. 2010, Soler und Mäder 2010, Trapote-Barreira et al. 2014)
- **Adsorption von Spezies mit Ca, Si und Al an der Oberfläche von C-(A)-S-H-Phasen mit vorgegebener Stöchiometrie** (Haas und Nonat 2015)

Die Wahl eines passenden Modells hängt hauptsächlich von der Fragestellung bezüglich der gesuchten C-S-H-Parameter ab, die neben den Ca/Si-Verhältnissen ggf. zusätzliche Informationen wie die mittlere Kettenlänge, das Zetapotential oder der Einbau von Wasser, Alkalien oder Aluminium beinhalten können.

Einfache Löslichkeitsdaten unter Normalbedingungen erhält man z. B. im Modell von (Jennings 1986). Der Autor fasste experimentelle Daten aus über 20 Studien in einem

Löslichkeitsdiagramm zusammen (Abbildung 2-7). Hier wurden die SiO_2 - und CaO -Konzentrationen in wässriger Lösung gegeneinander aufgetragen, wobei sich die Datenpunkte hauptsächlich in zwei Bereichen konzentrieren, die mittels zwei Kurven (A und B in Abbildung 2-7) voneinander abgegrenzt werden können. Die Kurve A steht in Verbindung mit dem tobermoritähnlichen CSH (I), das Ca/Si -Verhältnisse im Bereich 0,8 – 1,3 abdeckt. Die Kurve B bildet eventuell eine Mischung zwischen CSH (I) und CSH (II) aus der Hydratation von C_3S ab. Sie erfasst Ca/Si -Verhältnisse von 1,5 bis 1,8.

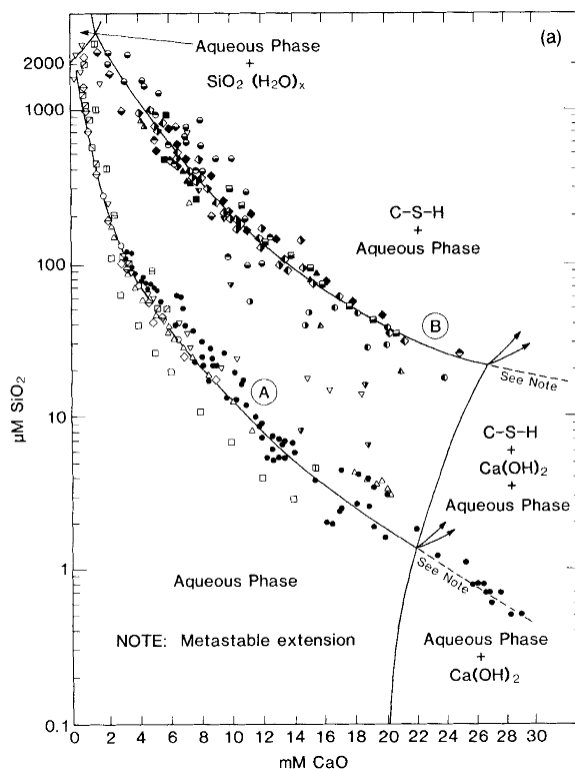
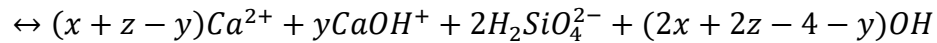
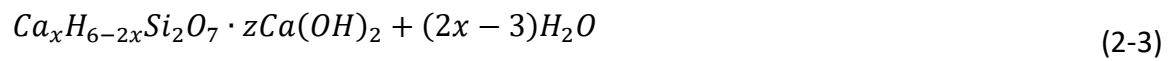


Abbildung 2-7. Gegenüberstellung von SiO_2 - und CaO -Konzentrationen in wässriger Lösung (aus (Jennings 1986)).

In einer Publikation von (Glasser et al. 1985) wurde ein Phasendiagramm im $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Dreistoffsystem aufgestellt, welches die allgemeinen Phasenbeziehungen bei der Hydratation von $\text{C}_3\text{S/C}_2\text{S}$ bei 25°C zeigt (Abbildung 2-8). Basierend auf diesem Phasendiagramm entwickelten (Glasser et al. 1987) ein Modell für die Zweiphasenregion „C-S-H + Aq.“ (Abbildung 2-8) für Löslichkeitsgleichgewichte von C-S-H (I) in wässriger Lösung. Die hier betrachteten festen Phasen haben Ca/Si -Verhältnisse im Bereich zwischen 1,0 und 1,4 und sind im Phasendiagramm durch die pq -Linie abgegrenzt. Der Einbau von

Calcium in die C-S-H-Struktur ist in Richtung $q-p$ abgebildet. Die Autoren definieren das Löslichkeitsgleichgewicht von C-S-H (I) als



wobei folgende Annahmen gelten:

- Das strukturelle Wasser vom C-S-H-Gel (beschränkt auf Hydroxylgruppen) und die wässrige Phase haben einen ähnlichen thermodynamischen Zustand.
- Die Silikatspezies, als Bestandteile der festen Phase, liegen ausschließlich als Dimere vor.
- Die Schichtstruktur von C-S-H ist homogen in Bezug auf ihre thermodynamischen Eigenschaften.

Dieses Modell erlaubt eine Auswertung der thermodynamischen Daten ohne eine vollständige Kenntnis der strukturellen Parameter.

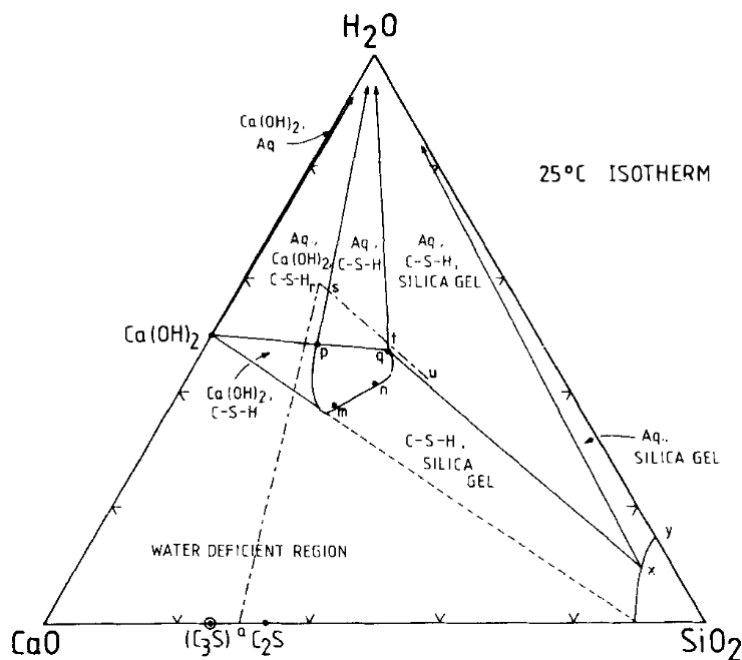


Abbildung 2-8. Isothermer Schnitt im System CaO-SiO₂-H₂O zur Vorhersage von Zusammensetzung in wässriger Lösung bei 25°C (aus (Glasser et al. 1987) mit Verweis auf (Glasser et al. 1985)).

(Kulik und Kersten 2001) haben ein Modell entwickelt, in dem das CSH (I) als ein Mischkristall zwischen dem amorphen SiO_2 und Tobermorit I und das CSH (II) als ein Mischkristall zwischen Jennit und Tobermorit II beschrieben wird (Abbildung 2-9). Tobermorit I und II werden in diesem Modell als zwei unterschiedliche Phasen mit gleicher Stöchiometrie $5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ definiert.

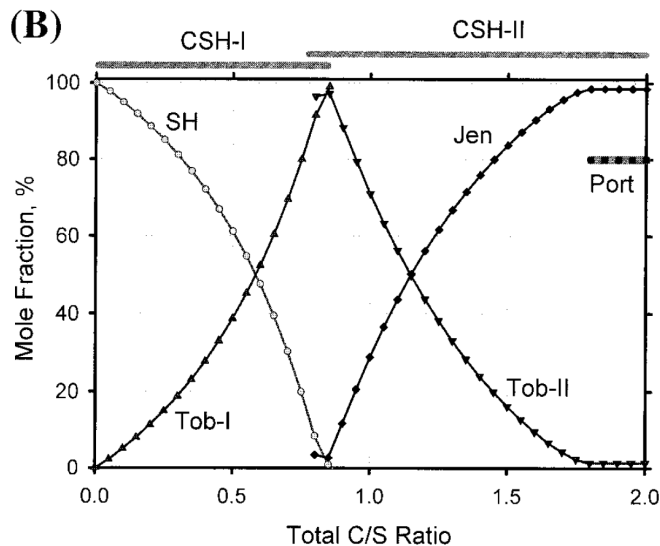


Abbildung 2-9. Molare Anteile der Endglieder des C-S-H-Mischkristallmodells. Experimentell bestimmte Löslichkeitsgleichgewichte wurden aus der Publikation von (Greenberg und Chang 1965) entnommen. Das Auftreten des Portlandits als stabile Phase ist durch eine horizontale Linie gekennzeichnet (aus (Kulik und Kersten 2001))

In einer späteren Veröffentlichung präsentiert (Kulik 2011) ein Untergitter-Mischkristallmodell (engl. „sublattice solid solution model“), das mit dem strukturellen Modell für C-S-H von (Richardson und Groves 1992b) konsistent ist. Das vereinfachte Untergitter-Mischkristallmodell, welches in der erwähnten Arbeit als „CSH3T-Modell“ bezeichnet wurde, basiert auf drei tobermoritähnlichen Endgliedern: einem polymeren „TobH“ $(\text{CaO})_2(\text{SiO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_5$, dimeren „T2C“ $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_5$ und geordnetem, pentameren „T5C“ $(\text{CaO})_{2,5}(\text{SiO}_2)_{2,5}(\text{H}_2\text{O})_5$. Dieses Modell erlaubt eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von C-S-H mit Ca/Si-Verhältnissen im Bereich $0,67 \leq \text{Ca/Si} \leq 1,5$.

Einen ähnlichen Ansatz, bzw. eine Erweiterung des Untergittermodells veröffentlichte (Myers et al. 2014) mit einem Modell speziell für C-(N)-A-S-H-Gele, wie sie in erster Linie in alkaliaktivierten Hüttensandzementen (AAS) entstehen. Dieses Modell implementiert explizit den Einbau von strukturellem Aluminium und Alkalien in C-S-H durch unabhängige

Substitution der Elemente, was die Anwendung dieses Modells auch auf andere (weniger alkali- oder aluminiumreiche) Systeme zulässt.

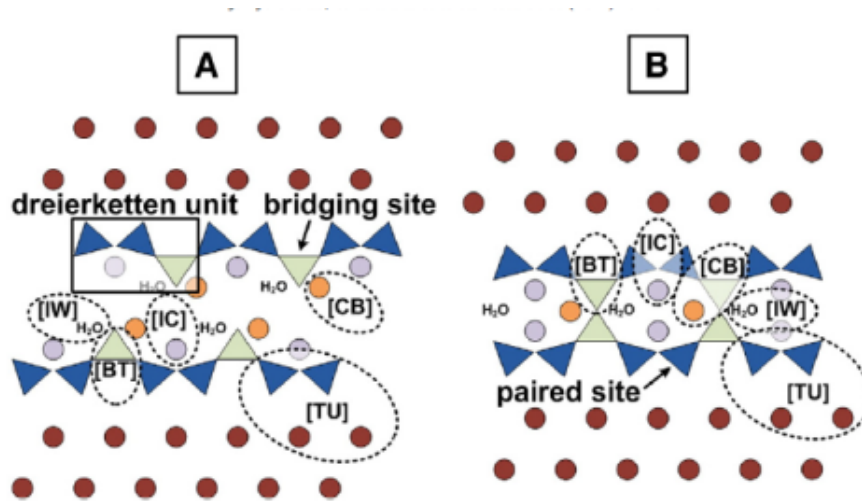


Abbildung 2-10. Schematische Darstellung von (A) nicht-querverknüpften und (B) querverknüpften C-(N)-A-S-H-Gelstrukturen mit unendlichen mittleren Kettenlängen. Die einzelnen Komponenten des Untergitters sind als *TU*, *BT*, *CB*, *IC* und *IW* markiert. Dunkelblaue Dreiecke: verknüpfende Tetraeder; grüne Dreiecke: verbrückende Tetraeder; dunkelrote Kreise: Calcium in Ca-O-Schichten; orange und lila Kreise: positiv geladene Spezies (Ca^{2+} , H^+ , Na^+ und/oder K^+) zum Ladungsausgleich in *BT* und *TU* (aus (Myers et al. 2014)).

Bereits in der vorangegangenen Arbeit von (Myers et al. 2013) wurde das C-N-A-S-H-Gel als eine Mischung aus nicht-querverknüpften (engl. „non-crosslinked“) und querverknüpften, tobermoritähnlichen Strukturen beschrieben. Für eine thermodynamische Modellierung untergliedern (Myers et al. 2014) diese Strukturen zunächst in mehrere Untergittereinheiten *TU*, *BT*, *CB*, *IC* und *IW* (Abbildung 2-10). Die Bezeichnungen in der Abbildung 2-10 sind folgendermaßen definiert:

TU: Hauptglieder der Dreierkette, $\text{CaSiO}_{3,5}^-$

BT: verbrückende Tetraeder

CB: ladungsausgleichende Spezies in der Zwischenschicht für verbrückende Tetraeder

IC: ladungsausgleichende Spezies in der Zwischenschicht für *TU*-Einheiten

IW: Wasser (H_2O) in der Zwischenschicht

Zur Beschreibung der C-(N)-A-S-H-Gele innerhalb des untergitterbasierten Mischkristallmodells definierten die Autoren ein Mischkristallsystem mit acht Endgliedern, bestehend aus drei C-S-H-, einem C-(N)-S-H-, zwei C-A-S-H- und zwei C-(N)-A-S-H-Endgliedern. Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ($0,67 \leq \text{Ca/Si} \leq$

1,5) und der Löslichkeit von C-(N)-A-S-H kann das Modell über das berechnete molare Volumen und die Dichte das chemische Schwinden in AAS-Zementen beschreiben.

Einen anderen Ansatz verfolgen (Haas und Nonat 2015). Die Autoren beschreiben die Variation in Ca/Si anhand von Sorptionsreaktionen von verschiedenen Spezies mit Silicium und Calcium an deprotonierten Silanolgruppen auf der Oberfläche von drei stöchiometrischen C-S-H-Phasen mit verschiedenen Ca/Si-Verhältnissen. Dabei wird die Bildung von Si-Brücken und damit die Polymerisation durch die Adsorption gelösten Siliciums berücksichtigt. Die Autoren unterteilen das C-S-H in ein α -, β - und γ -C-S-H, mit

α -C-S-H: $\text{Ca/Si} \approx 0,82$; $\log K_1 \approx 11,2$; $0,75 < \text{Ca/Si}_{\text{eff}} < 1$

β -C-S-H: $\text{Ca/Si} \approx 0,98$; $\log K_2 \approx 14,2$; $1 < \text{Ca/Si}_{\text{eff}} < 1,5$

γ -C-S-H: $\text{Ca/Si} > 1$; $\log K_3 > 14$; $1,5 < \text{Ca/Si}_{\text{eff}}$.

Die jeweiligen Ca/Si-Verhältnisse und Löslichkeitsprodukte K_S wurden durch die Berechnung von Aktivitäten der Ca^{2+} - und H_2SiO_4 -Spezies aus experimentellen Lösungskonzentrationen ermittelt, wobei die Aktivitäten, entsprechend der Gleichung

$$\log(\text{H}_4\text{SiO}_4) = \log(K_S) - x(\log(\text{Ca}^{2+}) + 2pH) \quad (2-4)$$

in einem Plot gegeneinander aufgetragen wurden (Abbildung 2-11). Die Ca/Si-Verhältnisse ergeben sich aus der Steigung der Geraden und die entsprechenden K_S -Werte aus dem Schnittpunkt mit der Y-Achse. In einer Erweiterung des Modells implementieren (Haas und Nonat 2015) den Einbau von Aluminium in C-S-H, was die Berechnung des Löslichkeitsverhaltens von C-A-S-H erlaubt. Zusätzlich lassen sich mit diesem Modell die mittleren Kettenlängen und das elektrische Oberflächenpotential berechnen.

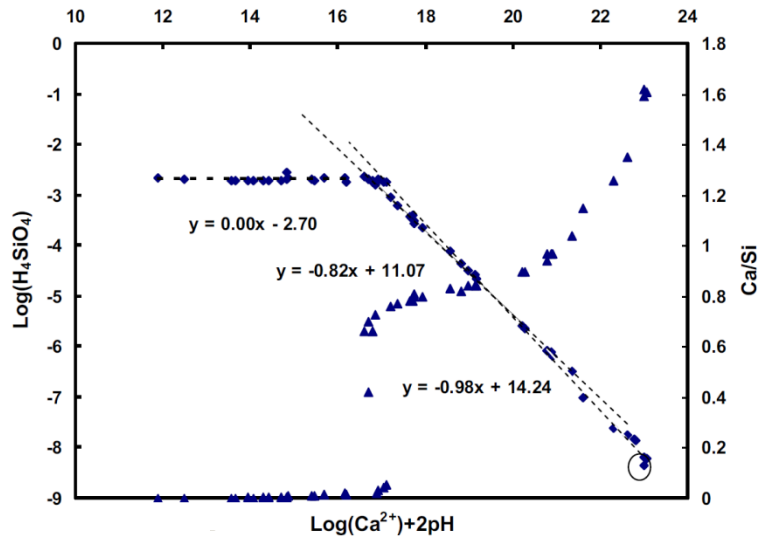


Abbildung 2-11. Löslichkeiten im System CaO-SiO₂-H₂O, ausgedrückt als Aktivitäten der Spezies zur Bestimmung von Löslichkeitsprodukten verschiedener C-S-H-Phasen (aus (Haas und Nonat 2015)).

2.2 Stabilität von C-(A)-S-H beim chemischen Angriff auf Beton

2.2.1 Säureangriff

Beton wird in Bauteilen in der Industrie und der Agrarwirtschaft zum Bau von z. B. Kläranlagen, Kühltürmen, Abwasserkanälen, Silos oder Biogasanlagen usw. eingesetzt und dort häufig einem sauren Milieu ausgesetzt (Alexander et al. 2013). Neben industriellen, urbanen oder biogenen Quellen, können natürliche Böden ebenfalls Säurekomponenten, wie z. B. FeS₂ oder kalklösende Kohlensäure enthalten (Weigler und Sieghart 1989). Das Eindringen der Säure in Beton kann das Gefüge schwer schädigen und damit ernsthafte Folgen in Bezug auf die Tragfähigkeit und damit Dauerhaftigkeit der Bauwerke haben. So sind z. B. in der (DIN EN 206-1 2001) Grenzwerte für die jeweils erlaubten pH-Werte in Grundwässern je nach Expositionsklasse XA1 bis XA3 geregelt. Diese Klassen erfassen einen pH-Bereich von 4,0 bis 6,5. Eine weitere Einschränkung bringt die Tatsache, dass bei einem Säureangriff mit starken Mineralsäuren die pH-Werte des angreifenden Mediums durchaus die untere Grenze von pH 4 in Richtung niedrigerer Werte überschreiten können und sich somit außerhalb des definierten Konformitätsbereichs XA3 befinden (Breitenbücher und Siebert 2009, Lohaus et al. 2009). Für die Entwicklung künftiger Betone mit einem hohen Säurewiderstand müssen die Änderungen in Phasen und Gefüge in Abhängigkeit von dem pH-Wert besser verstanden werden.

Angriffsmechanismus

Bei einem Kontakt der Oberfläche eines Betonbauteils mit einer Säure HX treten Protonen und Säureanionen (H^+ und X^-) in die Porenlösung des Betons ein. An der Grenze der basischen Porenlösung zum Feststoff greifen die Protonen die Hydratationsprodukte des Bindemittels (Portlandit, Aft/AFm, C-S-H) an, indem sie OH^- -Ionen in den Hydratphasen neutralisieren. Dadurch treten überwiegend Calcium-, Eisen-, Aluminium- und Sulfationen in die Porenlösung ein (Abbildung 2-12, links). Infolge der Neutralisationsreaktion nehmen das Volumen der Porenlösung und die Porosität zu (Beddoe und Dörner 2005). Eine korrodierte Schicht entsteht auf der Betonoberfläche, die im Laufe der Zeit immer dicker wird. Dieser Prozess führt zu einer Abgrenzung mehrerer, chemisch und morphologisch unterschiedlicher Bereiche im angegriffenen Betonkörper: der korrodierten Schicht, der Übergangszone und dem gesunden Beton (Abbildung 2-12, rechts).

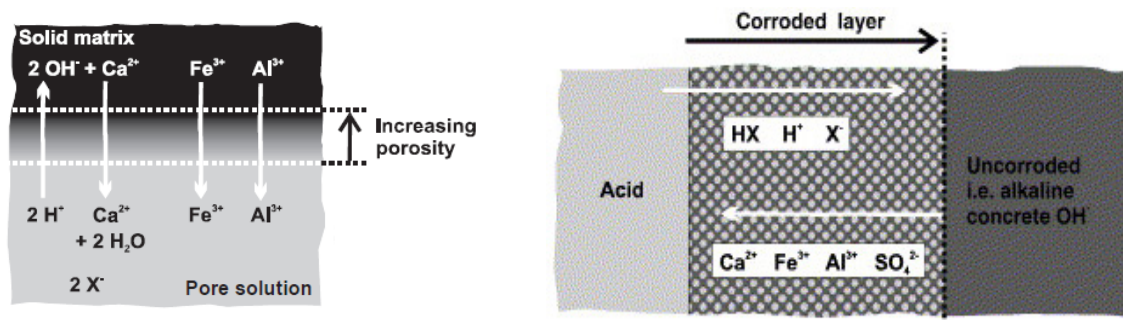


Abbildung 2-12. Links: Neutralisationsreaktion im Beton während des Säureangriffs; rechts: Ausbildung mehrerer Zonen durch den Angriff mit der Säure HX - korrodierte Schicht und nicht-korrodiertes Beton (aus Beddoe und Dörner 2005)).

Das mineralogische Profil von einem beanspruchten Zementstein nach einem lösenden Angriff wurde in einer Studie von (Bernard et al. 2008) anschaulich dargestellt (Abbildung 2-13). Die Autoren unterscheiden folgende fünf Zonen: Zone 1 besteht aus dem nicht-korrodierten Material mit Portlandit, (Sulfo)aluminathydraten und C-S-H-Phasen. An der Grenze zur Zone 2 findet eine vollständige Auflösung von Portlandit statt, was den pH-Abfall der Porenlösung nach sich zieht. Der pH-Abfall bedingt letztendlich die weitere Auflösung der Zementhydratationsphasen. Den Beginn der Decalcifizierung von C-S-H-Phasen klassifizieren die Autoren als Zone 3, begleitet von der vollständigen Zersetzung der (Sulfo)aluminathydrate an der Grenze zur Zone 4, bis schließlich nur das Silicagel als Zersetzungsprodukt die äußere korrodierte Schicht bildet (Zone 5).

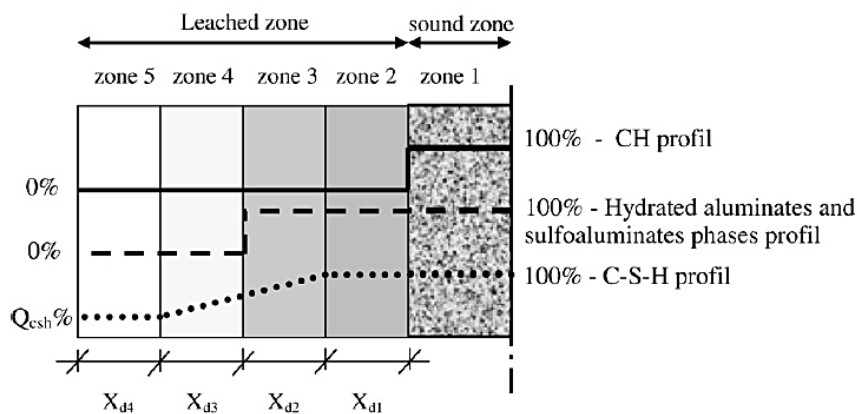


Abbildung 2-13. Profil von einem Zementstein mit unterschiedlichen Zonen nach der Auslaugung in Ammoniumnitrat-Lösung (aus (Bernard et al. 2008)).

(Duchesne und Bertron 2013) fassten in ihrem Übersichtsartikel zur Auslaugungsthematik an zementgebundenen Materialien durch Säuren folgendes Löslichkeitsprofil zusammen. Bei einem pH-Wert von 12,5 findet die Portlanditauflösung statt, gefolgt von der Lösung des Ettringits ab dem pH-Wert 10,7. C-S-H-Phasen decalcifizieren im pH-Bereich von ca. 10,5 bis 8,8 (je nach Studie) und bilden bei einem pH-Wert > 7 , zusammen mit gelösten Calciumaluminat(ferrit)hydraten, ein sogenanntes C-A-S-H-Gel. Bei pH-Werten im Bereich 6 bis 1 bestehen die Zersetzungsprodukte aus Silicagel mit eingebautem Aluminium und Eisen.

Als Folge des Säureangriffs verlieren Betonbauteile an Festigkeit, Härte, Masse und Alkalität. Zugleich können Risse entstehen, die das Gefüge weiter schädigen und verformen (Regourd 1981).

Parameter des Säurewiderstands

Die Dauerhaftigkeit von Betonen, die einem Säureangriff ausgesetzt sind, ist von verschiedenen inneren und äußeren Faktoren abhängig. Als innere Faktoren können Parameter klassifiziert werden, welche die Gefügebeschaffenheit, bzw. die Porengrößenverteilung im Beton bestimmen, wie z. B. der w/z-Wert oder die Zusammensetzung des Bindemittels. Äußere Faktoren werden z. B. durch die Art und Konzentration der Säuren und ihrer Salze gegeben, wie weiter unten beschrieben.

Der Einfluss des w/z-Werts auf die Korrosionstiefe in Zementpasten bei einem Angriff mit Essig- und Salpetersäure wurde z. B. von (Pavlik 1996) untersucht. In seiner Arbeit stellt er

für Zementstein bei gleicher Beanspruchungszeit einen Zusammenhang zwischen einer steigenden Korrosionstiefe und einem zunehmenden w/z-Wert, der eine Porositätserhöhung im Zementsteingefüge bedingt. Umgekehrt, niedrige w/z-Werte wirken sich positiv auf den Säurewiderstand aus, indem sie den Anteil an Kapillarporen verringern. Der positive Effekt äußert sich in einer geringeren, bzw. deutlich langsamer fortschreitenden Tiefe der Portlandit-Lösungsfront infolge eines Säureangriffs, wie z. B. in der Veröffentlichung von (Haga et al. 2005) zur Auslaugung von 56 d alten Portlandzementpasten mit Wasser als saures Medium gezeigt wurde (Abbildung 2-14).

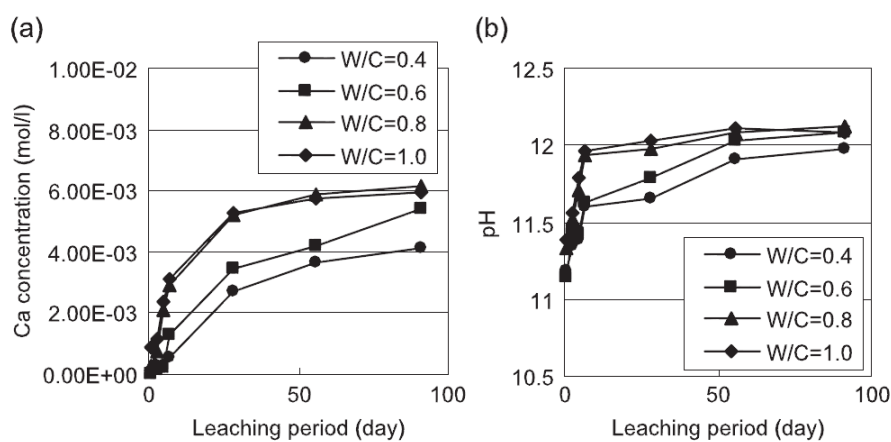


Abbildung 2-14. Änderung der Calciumkonzentration der Lagerungslösung (a) und der pH-Werte (b) als Funktion der Auslaugungsdauer bei verschiedenen w/z-Werten (aus (Haga et al. 2005)).

Die Zusammensetzung des Bindemittels stellt einen weiteren internen Parameter dar, welcher den Säurewiderstand der Betone beeinflussen kann. Um den Widerstand zu erhöhen, werden den Zementen häufig Zusatzstoffe wie Silicastaub, Metakaolin, Geopolymere, Kalksteinmehl beigemischt (Torii und Kawamura 1994, Pavlík und Unčík 1997, Song 2007, Oueslati und Duchesne 2012, Senhadji et al. 2014). Ihre positive Wirkung basiert hauptsächlich auf zwei Faktoren. Zum einen bewirkt der Einsatz von puzzolanischen Zusatzstoffen durch die zusätzliche Bildung von Hydratationsprodukten eine Reduktion des Anteils an Kapillarporen, die als Transportraum der angreifenden Ionen im hydratisierten Bindemittel fungieren sollen. Des Weiteren tritt hier ein Verdünnungseffekt auf, wodurch derartige Bindemittel weniger Portlandit enthalten, der bei einem Säureangriff zuerst gelöst wird. Eine längere Hydratationsdauer der Bauteile vor der Beanspruchung spielt ebenfalls eine positive Rolle, weil der Anteil an ursprünglich vorhandenen Kapillarporen durch ihre Ausfüllung mit Produkten der Hydratationsreaktion zurückgeht (s. auch Kap.

2.2.2, Absatz „Porosität“). Dadurch steigt zwar der Anteil an Gelporen, jedoch spielen diese Poren für Transportprozesse eine vernachlässigbare Rolle.

Eine weitere Möglichkeit, die Widerstandsfähigkeit des Betons zu erhöhen, besteht in der Wahl einer geeigneten Gesteinskörnung. Zum einen erweist sich der Einsatz von Feinstkornfraktionen wegen der Verdichtung des Betongefüges als sinnvoll. Zum anderen spielt die mineralogische Zusammensetzung der Gesteinskörnungen eine wichtige Rolle. Ein carbonathaltiges Gestein ist säureunbeständig und schafft somit eine zusätzliche Angriffsfläche, während z. B. ein quarzitisches Gestein fast unlöslich und demnach widerstandsfähiger ist (Weigler und Sieghart 1989, Stark und Wicht 2013).

Neben den klassischen Zusammensetzungen werden den Zementen bzw. Betonen in der neuesten Zeit aus wirtschaftlichen und ökologischen Aspekten immer häufiger alternative Stoffe zugesetzt. So beschäftigen sich einige der aktuellen Arbeiten mit der Dauerhaftigkeit von Betonen, die beispielweise Anteile von recycelten Baustoffen enthalten (Alnahhal et al. 2018, Wang et al. 2018). In der Publikation von (Alnahhal et al. 2018) wurden verschiedene Zementanteile durch Aschen aus der industriellen Verbrennung von Reisschalen und Palmöl mit einem hohen Siliciumanteil ersetzt und daraus Betone hergestellt. Dabei wurde Gesteinskörnung aus wiederaufbereiteten Baustoffen verwendet. Verglichen mit Betonen auf Basis eines reinen Portlandzements, zeigten Betone mit diesen alternativen Bindemitteln (bei einem Zementersatz bis zu 30 %) in Lagerungsversuchen mit Schwefel- und Salzsäure eine verbesserte Dauerhaftigkeit.

Einen neuartigen Ansatz zum genannten Thema verfolgten (Wang et al. 2018), indem sie die Oberflächen von Betonfertigteilen mit Anteilen eines Recyclingbetons mittels einer Schicht aus Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) modifizierten. Zur Herstellung der Schicht wurden die Betone im ersten Schritt in eine Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) getaucht und damit die Absorption von Phosphationen in den Poren induziert. Anschließend wurden die Betonteile in eine Calciumionen-reiche Lösung gebracht, wobei in einer chemischen Reaktion das Hydroxylapatit ausgefällt wurde. Das Mineral Hydroxylapatit ist vergleichsweise schwer löslich im sauren Milieu und ist somit beständiger gegenüber dem Säureangriff. Seine Ausfällung an den Porenoberflächen kann die Poren verkleinern oder sie sogar verschließen und stellt somit laut Autoren eine effektive physikalische Barriere für die Diffusion dar.

Der Säuregriff wird maßgeblich von der Diffusion der Säurespezies durch die korrodierte Schicht gesteuert und weniger vom nicht-korrodierten Beton. Dadurch kann die korrodierte Schicht eine schützende Barriere zwischen der Säure und dem unbeschädigten Beton bilden, weil sie den Transport der externen Säure zur Korrosionsfront bremst (Beddoe 2016). Die Porosität der Schicht kann auch durch die Fällung von entsprechenden Calciumsalzen der Säureanionen gesenkt werden. Dabei spielt die Zusammensetzung der ausgefallenen Calciumsalze und damit ihre Löslichkeit eine wichtige Rolle in Bezug auf die Korrosionsrate. Laut einer Studie von (Pavlík 1994) zeigen Säuren, die leichtlösliche Calciumsalze bilden, bei gleicher Protonenkonzentration und Beaufschlagungsdauer eine vergleichsweise aggressivere Wirkung. So wurden nach Lagerung in Salpetersäure (Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei $0^\circ\text{C} = 266,0 \text{ g}/100 \text{ g}$ Wasser) deutlich höhere Korrosionstiefen, als z. B. in Essigsäure (Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei $0^\circ\text{C} = 46,6 \text{ g}/100 \text{ g}$ Wasser) oder Schwefelsäure (Löslichkeit von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei $0^\circ\text{C} = 0,22 \text{ g}/100 \text{ g}$ Wasser), gemessen (Abbildung 2-15, links). Des Weiteren stellte der Autor durch die Versuche mit Salpetersäure fest, dass die Korrosionstiefe mit der Säurekonzentration steigt (Abbildung 2-15, rechts).

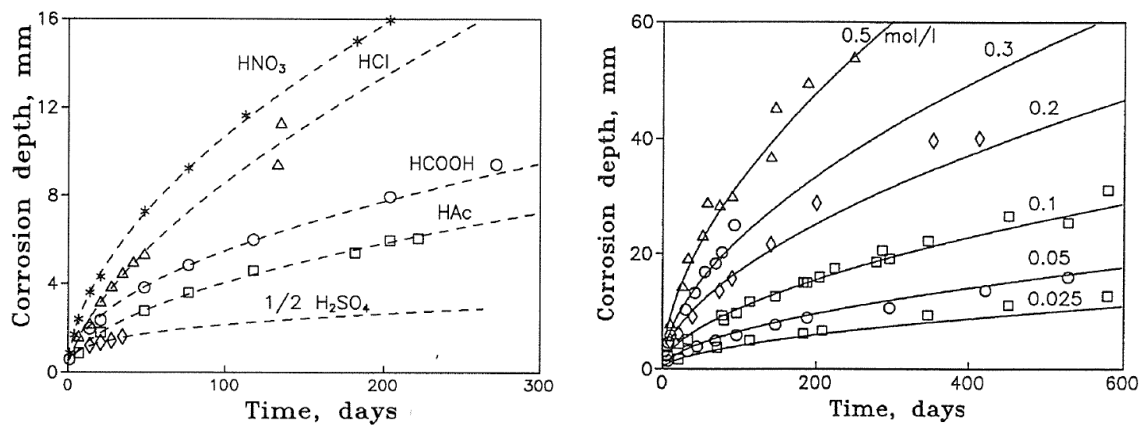


Abbildung 2-15. Verlauf der Korrosionstiefe als Funktion der Lagerungsdauer in den mit verschiedenen Säuren (links) und bei verschiedenen Konzentrationen von Salpetersäure (rechts) beaufschlagten Proben (aus (Pavlík 1994)).

Einen weiteren Einfluss auf die Korrosionsrate hat die Fähigkeit einer Säure, eine Pufferlösung zu bilden. Während starke Mineralsäuren in wässrigen Lösungen vollständig dissoziieren, zeigen schwache organische Säuren wie z. B. Essigsäure mit dem entsprechenden Gegenionen eine Pufferwirkung. In diesem Fall können höhere Konzentrationen von nicht-dissoziierten Säuremolekülen (z. B. CH_3COOH) in der

korrodierten Schicht die Reaktionsfront voran treiben, indem sie Protonen für die Neutralisationsreaktion mit OH-Ionen unmittelbar an der Reaktionsfront nachliefern (Beddoe und Dorner 2005). Da der pH-Wert nur ein Maß für die freien Protonen in einer Lösung ist, gibt er wegen der unterschiedlichen Dissoziation jeweiliger Säuren keine eindeutige Information über ihre Aggressivität. Aus diesem Grund hat die Kenntnis der realen Säurekonzentration in der Lösung (Säurekapazität) eine übergeordnete Bedeutung (Zivica und Bajza 2001, Alexander et al. 2013).

Degradation von C-(A)-S-H bei einem Säureangriff

Das Löslichkeitsverhalten der C-S-H-Phasen mit hohen Ca/Si-Verhältnissen ist inkongruent (Kulik und Kersten 2001, Trapote-Barreira et al. 2014) und wird von der Umwandlung der Nanostruktur des C-S-H während des Säureangriffs bestimmt. Mit sinkendem pH-Wert wird die C-S-H-Struktur zunehmend decalcifiziert (Abbildung 2-16), bis schließlich ein Silicagel entsteht. Im Modell von (Walker et al. 2016), welches u. a. die Löslichkeitsdaten von synthetischen C-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen im Bereich von 0,2 bis 0,83 implementiert, wurde die Bildung von Silicagel bei $\text{Ca/Si} < 0,55$ errechnet, was pH-Werten unter ca. 10 entspricht (Abbildung 2-16). Des Weiteren geben die Autoren bei einem $\text{Ca/Si} = 0,85$ ein kongruentes Löslichkeitsverhalten von C-S-H an. In der Studie von (Baston et al. 2012) wurde eine kongruente C-S-H-Löslichkeit bereits bei $\text{Ca/Si} = 0,8$ und geringer bestimmt.

(Gutberlet et al. 2015) führten Lagerungsexperimente an Zementsteinscheiben (90 d Hydratationszeit) in HCl-Lösungen mit konstanten pH-Werten von 2, 3, und 4 durch. Die Zementsteinscheiben hatten eine Dicke von 3 mm und wurden mit einer Dauer von bis zu 91 d beaufschlagt. Bezüglich der Veränderungen in der Nanostruktur von C-A-S-H führten die Lagerungen bei pH 4 erwartungsgemäß zur Decalcifizierung der C-A-S-H-Phasen und Polykondensation der Silikatketten, wobei das Aluminium in der C-A-S-H-Struktur stabil blieb. Eine eindeutige Bildung des Silicagels konnte nur bei den pH-Werten 3 und 2 nachgewiesen werden. Hier wurde ein Teil des Aluminiums aus C-A-S-H in das Silicagel eingebaut. Die Autoren stellten eine Abhängigkeit der eingebauten Aluminiummenge von dem pH-Wert der Lagerungslösung fest. So enthielt das Silicagel aus den pH 2-Lagerungen Aluminium in einem Al/Si-Verhältnis von 0,01, während bei pH 3 etwa die 10-fache Menge von Silicium durch Aluminium substituiert wurde. Aus den experimentellen Ergebnissen

geschlossen die Autoren auf einen geringeren Zersetzungsgrad der Proben nach der Lagerung bei pH 3. Andere Publikationen belegen ebenfalls, dass das Aluminium in Silicagel eingebaut werden kann (Stone et al. 1993, Sevelsted und Skibsted 2015). In der Arbeit von Stone et al. wurde das gelöste Aluminium (pH der Lösung: 3 - 4) bis zu einem Al/Si-Verhältnis von 0,05 in das Gerüst des Silicagels aufgenommen.

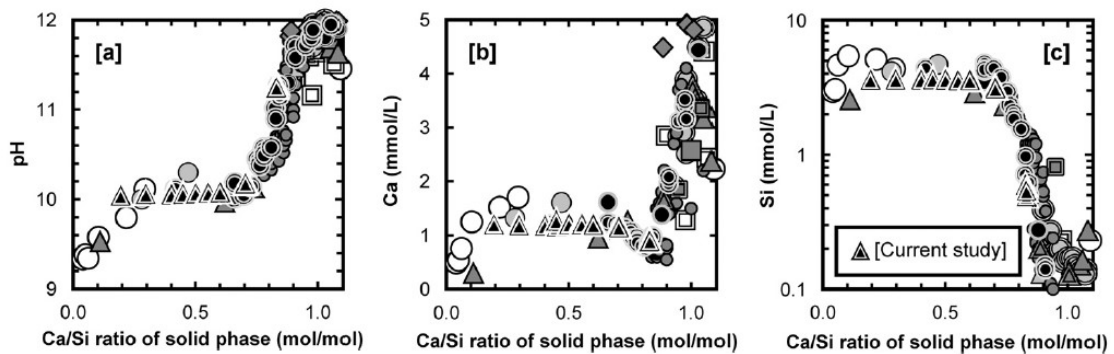


Abbildung 2-16. Löslichkeitsdaten von C-S-H-Gelen bei verschiedenen Ca/Si-Verhältnissen. Die Daten stammen aus eigenen Untersuchungen von (Walker et al. 2016) und anderen von den Autoren zitierten Studien.

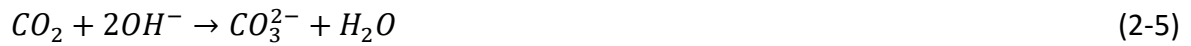
2.2.2 Carbonatisierung

Die Carbonatisierung verändert das Gefüge, bzw. die physikalischen Eigenschaften des Betons und vor allem den pH-Wert der Porenlösung. Dies führt bekanntlich zur Depassivierung des Stahls in bewehrtem Beton und damit zur Verkürzung der Lebensdauer des Bauteils. Die Carbonatisierung kann allerdings sowohl eine negative, als auch eine positive Auswirkung haben, wie im Folgenden gezeigt.

Reaktionsprinzip

Als Carbonatisierung wird eine Reaktion zwischen dem im Porenwasser gelösten CO_2 und Produkten aus der Hydratation des Portlandzements beschrieben (Taylor 1997, Stark und Wicht 2013). Das CO_2 ist ein Bestandteil der Atmosphäre mit einer Konzentration im letzten Jahrzehnt von ca. 400 ppm (Quelle: Statistik des Umweltbundesamts), was 0,04 Vol.-% entspricht. Somit sind nahezu alle der Atmosphäre exponierten Betonbauwerke der natürlichen Carbonatisierung mehr oder weniger ausgesetzt.

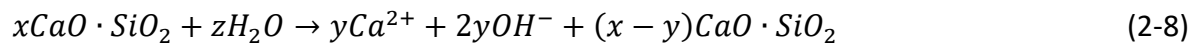
Die Carbonatisierungsreaktion läuft in mehreren Schritten ab, die nach (Taylor 1997) in stark vereinfachter Form wie folgt zusammengefasst werden können. Zuerst wird das Kohlendioxid (unter Bildung von H_2CO_3 und HCO_3^- im Zwischenschritt) im alkalischen Porenwasser gelöst, wobei OH^- -Ionen verbraucht werden:



Im zweiten Schritt reagieren die Carbonationen mit Ca^{2+} zu $CaCO_3$:



Die für die Reaktion benötigten Ca^{2+} - und OH^- -Ionen werden hauptsächlich von Portlandit und den C-S-H-Phasen zur Verfügung gestellt (Taylor 1997, Morandau et al. 2014):



Andere Hydratationsphasen, wie z. B. C_4AH_x , AFm oder AFt oder unhydratisierte Klinkerhauptphasen C_3S und C_2S sind im geringeren Maße an der Reaktion beteiligt (Taylor 1997, Peter et al. 2008, Hyvert et al. 2010, Han et al. 2012).

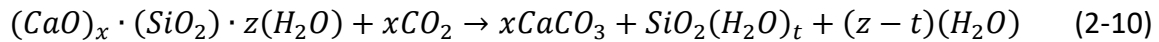
Carbonatisierung von C-S-H

Im Gegensatz zu Portlandit, bildet sich bei der Reaktion von C-S-H mit gelöstem CO_2 auf der Produktseite neben $CaCO_3$ und Wasser noch zusätzlich Silicagel:

Carbonatisierung von Portlandit

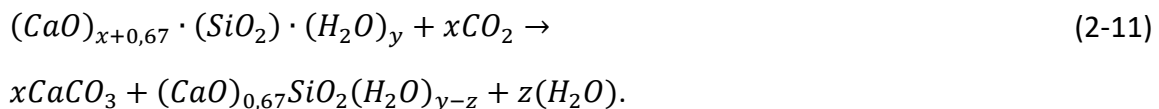


Carbonatisierung von C-S-H

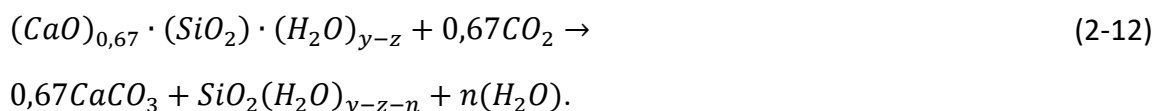


Die Bildung von Silicagel hat Auswirkungen auf die Porengrößenverteilung im carbonatisierten Beton, weshalb die Carbonatisierung von C-S-H einen wichtigen Aspekt in der hier betrachteten Thematik darstellt.

(Sevelsted und Skibsted 2015) untersuchten die Carbonatisierung von synthetischen, pulverförmigen C-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen im Bereich zwischen 0,66 und 1,75 bei atmosphärischen CO₂-Konzentrationen und 100 % relativer Feuchte. Zusätzlich wurden C-A-S-H-Phasen mit Al/Si-Verhältnis von 0,05 und Ca/Si-Verhältnissen von 0,66, 1,0 und 1,5 hergestellt und ebenfalls den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt mit dem Ziel, strukturelle Veränderungen im C-A-S-H durch die Carbonatisierung zu erfassen. Laut Autoren läuft die Zersetzung der C-S-H-Struktur während der Carbonatisierung in zwei Abfolgen ab. Im ersten Schritt werden die C-S-H-Phasen decalcifiziert bis das gesamte Calcium aus den Zwischenschichten und den defekten Silikatketten entfernt wird. Gleichzeitig polymerisieren Silikatketten im optimalen Fall bis zum Erreichen der Struktur eines C-S-H-Endglieds mit einer unendlichen mittleren Kettenlänge bei einem Ca/Si-Verhältnis von 0,67. Das gelöste Calcium kann bereits mit CO₂ zu CaCO₃ reagieren:



Im nächsten Schritt wird das C-S-H-Endglied in ein amorphes Silicagel und weiteres CaCO₃ zersetzt:



Als Endmodifikation des Silicagels schlagen die Autoren vernetzte (SiO-)₃Si-OH-, (SiO-)₃Si-0.5Ca- sowie vollständig kondensierte (SiO-)₄Si-Gruppen vor. Bei den aluminiumhaltigen C-S-H-Phasen wird zudem das gesamte Al in Form von vollständig kondensierten Al(-SiO)₄ Tetraedern in das Silicagel eingebaut. Eine weitere Schlussfolgerung dieser Studie bezog

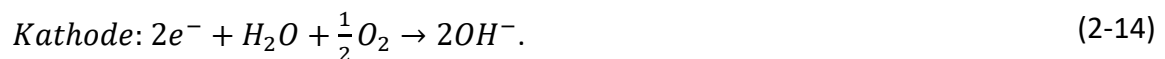
sich auf die steigende Carbonatisierungsrate des C-S-H mit dem abnehmenden Ca/Si-Verhältnis in den Ausgangsproben. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Studie von (Wu und Ye 2016) gefunden. Auf der anderen Seite zeigten (Black et al. 2008), dass die Carbonatisierung von C-S-H-Phasen mit einem hohen Ca/Si-Verhältnis (1,33 und 1,5) ein größeres Ausmaß in Bezug auf die Decalcifizierung und den damit verbundenen Änderungen in der Silikatkettenstruktur einnimmt, verglichen mit den Proben mit einem niedrigeren Ca/Si (0,67 und 0,75), was in Widerspruch zu den o. g. Studien steht. Die Autoren argumentieren mit einer höheren Calciumverfügbarkeit für die Carbonatisierungsreaktion in den Proben mit hohen Ca/Si-Verhältnissen.

Neben dem Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen spielt die CO₂-Konzentration der umgebenden Atmosphäre während der Carbonatisierung eine wichtige Rolle. So wurden z. B. in der Arbeit von (Groves et al. 1991) C₃S-Pasten hergestellt und Luft (Vorlagerung der Proben: 42 d) sowie einer 100 %-gen CO₂-Atmosphäre (Vorlagerung der Proben: 9 Monate) für die Dauer von zwei Monaten bei 72,6 % r. F. ausgesetzt. Die Autoren beobachteten eine unterschiedliche Entwicklung der C-S-H-Polymerisation im Zuge der Carbonatisierungsreaktion in Abhängigkeit von der CO₂-Beaufschlagung der Proben. Die Studie postuliert daraufhin zwei unterschiedliche Kontrollmechanismen der Umwandlung von C-S-H. An der Luft greife ein thermodynamischer Kontrollmechanismus, der eine Polymerisierung zu längeren Silikatketten im C-S-H ermöglicht, ehe ihre Vernetzung stattfindet. In der reinen CO₂-Atmosphäre dagegen führt eine kinetische Prozesskontrolle zur Entstehung von einem inhomogenen Gel bei einer schnellen Vernetzung der Silikatketten. Als eine Konsequenz daraus rieten (Groves et al. 1991) eine vorsichtige Interpretation von Daten, die in Versuchen mit erhöhten CO₂-Konzentrationen gewonnen werden. Eine ähnliche Empfehlung wurde von (Castellote et al. 2009) gegeben. Hier wurden die OPC-Pasten bei 65 % r. F. und 0,03 %, 3 %, 10 % sowie 100 % CO₂ carbonatisiert. Als eine der Schlussfolgerungen der Studie fordern die Autoren eine Beschränkung auf 3 % CO₂ für die Übertragbarkeit der Ergebnisse im Schnellcarbonatisierungsverfahren auf natürlich carbonatisierende Betone.

Korrosion im Stahlbeton/pH-Wert

Im üblichen pH-Bereich der Porenlösung von 12 bis 13 ist die Bewehrung im Beton durch die Ausbildung einer Passivierungsschicht aus Eisenoxid vor Korrosion geschützt. Der

Verbrauch von OH^- im Zuge der Carbonatisierung vermindert die Basizität der Porenlösung. Sinkt der pH-Wert unterhalb von ca. 9,5, so ist diese Schicht nicht mehr stabil (Berkeley und Pathmanaban 1990, González et al. 1996, Huet et al. 2005). Bei Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff in der Umgebung des Stahls wird in diesem Fall eine elektrochemische Reaktion hervorgerufen, bei der sich das Eisen aus dem Stahl in der Porenlösung unter Abgabe von zwei Elektronen löst. Die Stelle, an der sich das Eisen löst, fungiert als Anode, während die benetzte Stahloberfläche als Kathode wirkt (Broomfield 2002):



In weiteren Schritten oxidiert das gelöste Fe^{2+} zu verschiedenen Formen von Eisenhydroxid und Eisenoxidhydrat, die ein vielfaches Volumen vom reinen Eisen einnehmen (s. Abbildung 2-17), was zu Rissen und Abplatzungen an der Grenzfläche zwischen Stahl und Beton führt.

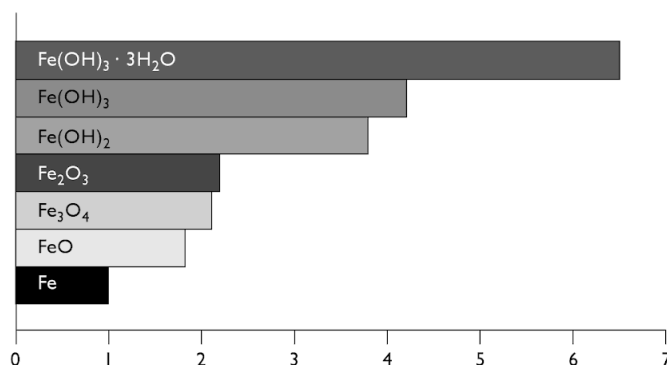


Abbildung 2-17. Relatives Volumen von Eisen und seinen Oxiden und Hydroxiden (aus (Mansfeld 1981)).

Porosität

Porosität stellt eine wichtige physikalische Größe im Beton dar, da sie seine mechanischen Eigenschaften und den Transport von gelösten Stoffen beeinflusst (Odler und Rößler 1985, Winslow und Liu 1990, Cui und Cahyadi 2001, Erniati et al. 2015, Li et al. 2018). Je nach ihrem Ursprung haben die Betonporen unterschiedliche Größen und werden nach (Locher 2000) in vier Arten klassifiziert: Gelporen (0,5-3 nm), Kapillarporen (0,01-5 μm), Luftporen (0,005-1 mm) und Verdichtungsporen (1-5 mm). Die Gelporen stehen im Zusammenhang

mit Trockenschwinden und Kriechen, wogegen in den Kapillarporen Transportprozesse stattfinden (Mehta und Monteiro 1993).

In porösen Stoffen bestimmen die Gesamtporosität und die Porengrößenverteilung die Transportvorgänge durch Diffusion und Permeation, z. B. (Song und Kwon 2007). Carbonatisierung verändert sowohl die Porengrößenverteilung, als auch die Gesamtporosität im Beton. In Zementsteinen und Betonen auf Portlandzementbasis nimmt die Gesamtporosität aufgrund der Auflösung der hydratisierten Zementphasen und der Ausfällung von CaCO_3 in den Gelporen insgesamt ab (Ngala und Page 1997, Arandigoyen et al. 2006, Šavija und Luković 2016). Vor allem die Umwandlung von Portlandit zu CaCO_3 bewirkt eine relative Zunahme des Volumens der Phasen (Claisse et al. 1999, Ishida und Maekawa 2001, Arandigoyen et al. 2006), wodurch die Porenfüllung erhöht und damit die Gesamtporosität gesenkt wird. Mit der Porositätssenkung nimmt auch die spezifische Oberfläche des Zementsteins ab, wodurch der Anteil an Ausgleichsfeuchte im Beton zurückgeht. Dieser Prozess kann zum sogenannten Carbonatisierungsschwinden führen (Houst 1997, Stark und Wicht 2013).

Für Zementleime mit Zusatzstoffen wurden bezüglich der Gesamtporosität bei Carbonatisierung sehr unterschiedliche Ergebnisse erzielt. (Ngala und Page 1997) und (De Belie et al. 2010) stellten für Zementleime mit Anteilen von Flugasche oder Hüttensand eine Abnahme der Gesamtporosität fest, wogegen (Shah et al. 2018) in ihrer Arbeit mit einem Flugaschezement und einer Mischung aus Klinker, kalzinierten Tonen, Kalkstein und Gips eine gegenteilige Beobachtung machten. Die Autoren führen diesen Umstand auf die Abwesenheit von Portlandit, bzw. die dominierende Carbonatisierung von C-S-H in diesen Systemen zurück. Im Gegensatz zu Portlandit, vergrößern sich die Poren nach der Carbonatisierung von C-S-H wegen der Bildung von Silicagel, wodurch sich die Porengrößenverteilung in Richtung eines höheren Kapillarporenanteils verschiebt (Pihlajavaara 1968). Deshalb wird dieser Effekt v.a. in Zementen mit puzzolanischen oder latent-hydraulischen Zusätzen wie Hüttensand wegen des reduzierten Portlanditanteils und einer zusätzlichen Bildung von C-S-H beobachtet (Ngala und Page 1997, Wu und Ye 2017). Der höhere Anteil von Kapillarporen in hydratisierten Zementen mit Zusatzstoffen führt dementsprechend zu einer Reduktion ihres Carbonatisierungswiderstands (Papadakis et al. 1992, Gruyaert et al. 2013).

Lebensdauerprognose

Die Vorhersage über den zeitlichen Verlauf des Widerstandes eines stahlbewehrten Betonbauteils gegenüber der Carbonatisierung kann mit Hilfe von mathematischen Modellen getroffen werden (Schiessl 1976, Tuutti 1982, Papadakis et al. 1991, Bakker 1994, Gehlen 2001). Den meisten der Carbonatisierungsmodelle liegt das 1. Fick'sche Diffusionsgesetz zugrunde, das in angewandter Form eine Berechnung der Menge dm des in den Betonkörper diffundierten CO_2 im Zeitintervall dt ermöglicht (Stark und Wicht 2013):

$$dm = \frac{D_{eff} \cdot F(c_0 - c)}{y} \cdot dt \quad (2-15)$$

mit

D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient des CO_2 im carbonatisierten Beton

F = Oberflächenbereich der Probe, senkrecht zur CO_2 -Diffusionsrichtung

c_0 = CO_2 -Konzentration in der Normalatmosphäre

c = CO_2 -Konzentration an der Carbonatisierungsfront

y = Dicke der carbonatisierten Betonschicht

Aus dieser Gleichung lässt sich ein Carbonatisierungskoeffizient k

$$k = \frac{y}{\sqrt{t}} \quad (2-16)$$

in $\text{mm/a}^{0,5}$ als ein Maß für die CO_2 -Eindringtiefe im Verhältnis zu \sqrt{t} ableiten, welches in der Fachliteratur auch als „Wurzel-t-Gesetz“ (engl. „root time law“) bezeichnet wird (Tuutti 1982, Rostasy und Ranisch 1987, Gehlen 2001, Stark und Wicht 2013).

Alle angewandten Modelle zur Vorhersage der Lebensdauer eines Betonkörpers umfassen eine Reihe von Parametern, die im Labor experimentell ermittelt werden müssen. Da natürliche Carbonatisierung mit CO_2 -Konzentrationen um 0,04 Vol.-% vergleichsweise langsam abläuft, arbeiten die meisten Prüfverfahren und wissenschaftliche Studien mit deutlich höheren CO_2 -Konzentrationen im Durchschnittsbereich von 1 Vol.-% bis 5 Vol.-% (max. bei 100 Vol.-%) und relativen Feuchten zwischen 50 % und 70 % (Gehlen 2001, SIA 262/1 2003, DIN EN 13295 2004, Bernal et al. 2013, Morandea et al. 2014, Ashraf 2016,

Jang et al. 2016, DIN EN 12390-12 2017, Auroy et al. 2018). Mit diesen Maßnahmen wird die Carbonatisierung beschleunigt und so zum Beispiel eine Lebensdauerprognose für Stahlbetonbauteile nach einer relativ kurzen Prüfzeit ermöglicht (Gehlen 2001). Allerdings zeigen sich in der Praxis einige kritische Punkte an diesem Verfahren. So verläuft die Carbonatisierung bei den höheren CO_2 -Konzentrationen langsamer, als theoretisch angenommen. Als Grund hierfür wird die Verstopfung des Porensystems mit CaCO_3 genannt, die die Diffusion von CO_2 beeinflusst (Uomoto und Takada 1993, Hyvert 2009). Als weitere Vermutung wird eine stärkere Polymerisation der C-S-H-Phasen bei CO_2 -Konzentrationen > 3 Vol.-% genannt. Somit entspräche die Mikrostruktur der Prüfkörper nicht einer solchen bei der natürlichen Carbonatisierung, weshalb ein Schnellprüfverfahren mit den CO_2 -Konzentrationen oberhalb dieser Grenze nicht empfohlen wird (Castellote und Andrade 2008).

Positive Aspekte der Carbonatisierung

Nicht alle Effekte der Carbonatisierung haben einen negativen Charakter, weshalb das Thema der aktiven Carbonatisierung des Betons im letzten Jahrzehnt immer mehr in den Fokus der Betontechnologie gerückt ist. So wird im Patent von (Jones 1996) und den Studien von (Hermawan et al. 2001, Urbonas et al. 2016) unter bestimmten Bedingungen eine mehrfache Steigerung der Druckfestigkeit bei Behandlung der zementgebundenen Baustoffe mit überkritischem CO_2 belegt. Die Bildung eines überkritischen Zustands findet beim Kohlendioxid bei Drücken/Temperaturen über 73 bar/31°C (Atkins und de Paula 2010) statt. Ein zusätzlicher positiver Effekt dieser Behandlung zeigt sich in einer Verfeinerung der Mikrostruktur, bzw. Reduzierung der Kapillarporosität und somit einer erhöhten Resistenz gegenüber dem chemischen Angriff (Short et al. 2001, García-González et al. 2008, Urbonas et al. 2010). Ähnliche Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des Betons wurden auch in Verfahren bei beschleunigter Carbonatisierung mit erhöhten CO_2 -Konzentrationen erzielt (Rostami et al. 2012a, Rostami et al. 2012b, Neves Junior et al. 2014, Sharma und Goyal 2018). Diese Verfahren bieten eine alternative Möglichkeit, CO_2 zu binden und tragen somit zur Verbesserung der CO_2 -Ökobilanz bei.

2.2.3 Sulfatangriff

Allgemeine Grundlagen

Die schädigende Wirkung von gelösten Sulfaten auf Beton stellt ein lange bekanntes und breit diskutiertes Problem in der Baustoffpraxis und -wissenschaft dar. Sie entfaltet sich primär bei der Reaktion von Sulfationen mit aluminiumhaltigen Hydratationsprodukten des Bindemittels, wie CAH und/oder AFm. Als Reaktionsprodukt bildet sich sekundärer Ettringit, wobei der steigende Kristallisationsdruck in den Betonporen zu einer Volumenexpansion (Lothenbach et al. 2010) und folglich mechanischen Schäden am betroffenen Betonkörper führt.

Bei hohen Sulfatkonzentrationen, d.h. oberhalb von 1400 mg/l SO_4^{2-} , bildet sich zusätzlich Gips aus der Reaktion der Sulfationen mit Portlandit und nach seinem Verbrauch - mit C-S-H-Phasen. Solche hohen Konzentrationen sind weniger unter realen Bedingungen, sondern vielmehr bei den gängigen Dauerhaftigkeitsprüfverfahren unter Laborbedingungen, vorzufinden. Einige Studien sprechen der Gipsbildung ebenfalls eine expansive Rolle zu (Wang 1994, Tian und Cohen 2000, Santhanam et al. 2003, Bellmann et al. 2006). Auf der anderen Seite belegen einige Arbeiten, dass Gipsbildung primär keinen Einfluss auf die Dehnung hat, weil sich Gips in den schon vorhandenen Rissen bildet und das Fortlaufen der bereits eingetretenen Schädigung höchstens verstärkt (Schmidt et al. 2009, Müllauer 2013, Wagner et al. 2018).

Je nach der Quelle des Sulfateintrags in den Beton werden meist zwei Typen des Sulfatangriffs unterschieden. Liegen lösliche Sulfate im erhärteten Beton bereits vor, so wird von einem *inneren Sulfatangriff* gesprochen. Innerhalb dieser Kategorie werden wiederum mehrere Schadensmechanismen differenziert. Der erste Schadensmechanismus basiert auf einer Überdosierung von Sulfaten im Beton. Dabei können Sulfate nicht nur in Form von Erstarrungsreglern (Gips, Halbhydrat oder Anhydrit) im Zement vorliegen, sondern auch als strukturelle Bestandteile in den Klinkerphasen und/oder Zusatzstoffen vorkommen (Skalny 2002). Auch die Gesteinskörnung und das Zugabewasser können lösliche Sulfate enthalten. Von der sogenannten „verzögerten Ettringitbildung“ oder auch „Delayed Ettringite Formation“ (DEF) wird im Fall einer unsachgemäßen Wärmebehandlung von Betonen und Mörteln bei Temperaturen $> 70^\circ\text{C}$ und

anschließender Nachbehandlung bei Raumtemperatur unter Feuchtatmosphäre gesprochen (Heinz und Ludwig 1987, Heinz et al. 1989, Taylor et al. 2001). Hierbei führen die übermäßigen Temperaturen während der Wärmebehandlung des Betons zur Zersetzung des primär gebildeten Ettringits und zu einer direkten Bildung von metastabilen AFm- und Calciumsulfat-Phasen, die später zu einer Ettringitbildung beitragen können. Im Fall eines *äußeren Sulfatangriffs* werden Sulfationen über die Wechselwirkungen mit der Umgebung in den Beton eingetragen.

Die Widerstandsfähigkeit des Betons gegenüber dem Sulfatangriff schließt mehrere Faktoren ein. In der Abbildung 2-18 ist ein Überblick über die Parameter gegeben, welche den chemischen und physikalischen Sulfatwiderstand des Betons beeinflussen. Der physikalische Widerstand basiert maßgeblich auf der Beschaffenheit des Porengefüges, welches die Tiefe des Sulfateintrags in den Beton bestimmt. Bei dem chemischen Sulfatwiderstand spielt v.a. die Aluminium- und Calciumverfügbarkeit für die sekundäre Ettringitbildung eine Rolle, die durch eine Anpassung des verwendeten Bindemittels kontrolliert werden kann. Diese Anpassung erfolgt bei der Verwendung von CEM I über die Beschränkung des zulässigen C₃A-Gehalts bis auf maximal 5 % nach DIN EN 197-1. Der Anteil von C₃A im Zement kann ebenfalls durch die Beimischung von Flugasche oder Hüttensand und dem daraus resultierenden Verdünnungseffekt reduziert werden.

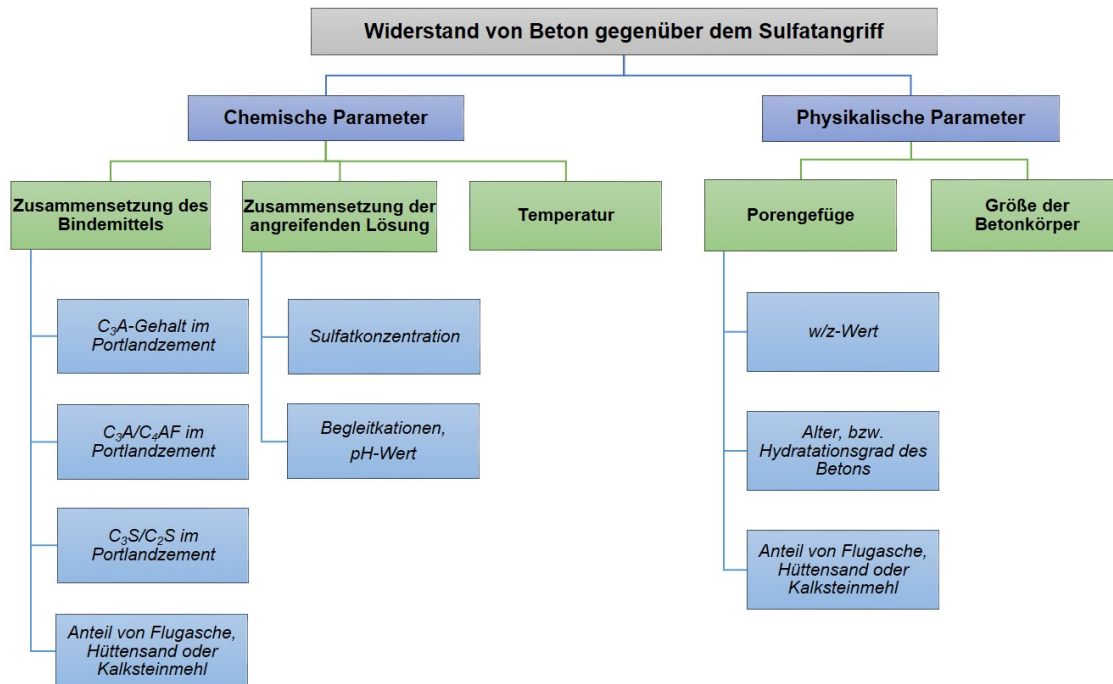


Abbildung 2-18. Überblick über die Parameter, welche die Widerstandsfähigkeit des Betons gegenüber dem Sulfatangriff beeinflussen.

Ein weiterer positiver Effekt von Flugasche ergibt sich durch den Portlanditverbrauch während der puzzolanischen Reaktion, womit dem System ein weiterer Reaktionspartner für die sekundäre Ettringitbildung entzogen wird. Auf der anderen Seite enthält Flugasche einen hohen Anteil an Aluminium, welches bei der puzzolanischen Reaktion größtenteils in die C-S-H-Phasen eingebaut wird und damit einen potenziellen Reaktionspartner für die sekundäre Ettringitbildung liefert. Auch andere Zusatzstoffe wie Hüttensand oder Metakaolin zeichnen sich durch einen hohen Aluminiumgehalt aus und bedingen folglich ein hohes Al/Si-Verhältnis in den C-A-S-H-Phasen.

Sulfatbindung im C-S-H

Lösliche Sulfate können in großen Mengen in den C-S-H-Phasen gespeichert werden (Chabrelie 2010), weshalb Kenntnisse über die Bindekapazität und anschließende Abgabe von Sulfationen durch die C-S-H-Phasen eine wichtige Rolle spielen. Der Einbau von SO_4^{2-} in C-S-H wurde in mehreren Studien über Jahrzehnte hinweg diskutiert (Odler 1980, Fu et al. 1994, Divet und Randriambololona 1998, Barbarulo et al. 2007, Chabrelie 2010, Quennoz 2011), allerdings sind die genauen Mechanismen der Sulfatbindung in der C-S-H-Struktur bis heute nicht vollständig geklärt. Bereits in den 60er Jahren wurde eine Studie

von (Copeland 1967) veröffentlicht, die u. a. auch Sulfatbindung in den C-S-H-Phasen beleuchtet. Der Autor äußerte die Vermutung, dass Sulfationen anstelle von Silicium in die Struktur des C-S-H-Gels eingebaut werden. Diese These wurde allerdings in den späteren Publikationen anderer Autoren widerlegt. So gehen z. B. (Odler 1980), (Fu et al. 1994) und (Divet und Randriambololona 1998) von einer physikalischen Adsorption der Sulfationen an der C-S-H-Oberfläche aus. Allgemein führt die Adsorption von Ionen an den Partikeloberflächen (hier: C-S-H) zur Änderung des Oberflächenpotentials. Mit der Messung des Zetapotentials kann man Rückschlüsse auf die Anbindung von Ionen an der C-S-H-Oberfläche ziehen. In Untersuchungen von (Lowke und Gehlen 2017) wurde das Zetapotential u. a. an der Oberfläche eines Quarzmehls, als Simulation der Silanolgruppen in C-S-H, in Abhängigkeit von der molaren Konzentration der positiven Ladung (n_e^+) gemessen. Die Ladung wurde durch die Zugabe von Salzen schrittweise verändert, auch in Form von Na_2SO_4 . Nach der Zugabe von 15 mmol/L Na_2SO_4 und höher wurde eine Reduktion des Zetapotentials durch die Anbindung von Sulfationen als $\equiv\text{Si}\cdots\text{SO}_4^-$ oder $\equiv\text{SiOH}_2\cdots\text{SO}_4^-$ an positive Oberflächengruppen erklärt. Für verschiedene Zementmischungen stellten die Autoren eine lineare Abhängigkeit des Zetapotentials vom Logarithmus des molaren Verhältnisses $[\text{Ca}]/[\text{SO}_4]$ fest, was durch die Adsorption dieser Ionen als beide potentialbestimmend erklärt wurde.

Die Adsorptionskapazität von Sulfat an den C-S-H-Phasen steigt mit einer höheren Sulfatkonzentration in der Lösung, einem zunehmenden Ca/Si-Verhältnis im C-S-H (Barbarulo 2003) sowie mit der Temperatur (Divet und Randriambololona 1998, Escalante-García und Sharp 1998, Barbarulo et al. 2007) und der Basizität der Porenlösung (Divet und Randriambololona 1998). (Odler 1980) zeigte in seiner Arbeit, dass pro 1 mol des hydratisierten C_3S 1/6 mol SO_4^{2-} -Ionen gebunden werden können. In der Dissertation von (Chabrelie 2010) wurden nach Lagerungen von Portlandzementsteinen in Na_2SO_4 -Lösungen S/Si-Verhältnisse $> 0,25$ in den äußeren C-S-H-Phasen gemessen.

Die Adsorption von Sulfationen im C-S-H ist ein reversibler Prozess, wobei die Desorptionsgeschwindigkeit von mehreren Faktoren beeinflusst wird. (Fu et al. 1994) stellten in diesem Zusammenhang fest, dass Sulfate, welche bei hohen Temperaturen adsorbiert wurden, gegenüber den Versuchen bei niedrigen Temperaturen langsamer desorbieren. Diesen Effekt sahen die Autoren als eine mögliche kritische Bedingung für die

sekundäre Ettringitbildung in ausgehärteten Portlandzementpasten. Neben der Temperatur wirkt die Auslaugung von Alkalihydroxiden in die Porenlösung auf die Desorptionskinetik von Sulfaten beschleunigend (Famy et al. 2001).

C-A-S-H als Aluminiumquelle

Das Potenzial für die sekundäre Ettringitbildung durch die Mobilisierbarkeit von Aluminium aus C-A-S-H bei einem Sulfatangriff wurde bisher vergleichsweise wenig thematisiert. Bisherige Studien liefern bezüglich dieser Fragestellung kontroverse Ergebnisse. So postulieren (Gollop und Taylor 1996, Taylor et al. 2001), dass das in die C-S-H-Phasen eingebaute Aluminium immobil bleibt und nicht als Reaktionspartner für die Ettringitbildung zur Verfügung steht. Eine gegenteilige Beobachtung beschreibt (Müllauer 2013) in seiner Dissertation zu den Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton. So stellt er nach Lagerungsversuchen in Natriumsulfatlösungen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem steigenden Ettringitgehalt in den Zement-Flugasche-Mörtelmischungen und der Abnahme des Al/Si-Verhältnisses auf den Brückentetraederpositionen im C-A-S-H fest. Als eine mögliche Erklärung für den Ausbau vom Aluminium aus C-A-S-H nennt Müllauer die unterschiedlichen Bindungsenergien von Aluminium und Silicium auf den Brückentetraeder-Positionen.

In einer anderen Publikation von (Ding et al. 2018) wurden u. a. die experimentellen Ergebnisse aus Lagerungsversuchen mit Portlandzementpasten und Mischungen aus Portlandzement-Hüttensand-Pasten in Natriumsulfatlösungen veröffentlicht. In den Portlandzementpasten beobachteten die Autoren mittels EDX eine Reduktion des Ca/Si-Verhältnisses bei der gleichzeitigen Zunahme der mittleren Kettenlänge in den C-A-S-H-Phasen, was mit einer Kettenpolymerisation infolge der Decalcifizierung der C-A-S-H-Phasen erklärt wurde. Des weiteren bringen (Ding et al. 2018) die konstatierte Abnahme des Al[4]/Si-Verhältnisses auf den Brückentetraederplätzen im C-A-S-H mit steigenden Ettringitgehalten in Zusammenhang. Für die Mischungen aus Portlandzement-Hüttensand-Pasten wurde in der Studie eine kleinere relative Abnahme des Al[4]/Si-Verhältnisses bestimmt. Die Autoren schließen daraus auf eine positive Rolle des Hüttensandes in Bezug auf die Stabilität des Aluminiums im C-A-S-H. Diese These begründen sie mit stabileren Si-O-Ca-Bindungen, bedingt durch höhere Al/Si-Verhältnisse und längere Silikatketten in den C-A-S-H-Phasen, die sich in den Zement-Hüttensand-Pasten gebildet hatten.

2.2.4 Tausalzeinwirkung / AKR-Potential

Größere Mengen von Tausalzen werden im Winter zur Bekämpfung von Eisglätte auf Straßen eingesetzt. Üblicherweise werden Tausalze auf chemischer Basis von NaCl verwendet, seltener auch CaCl₂, MgCl₂ oder KCl. In letzter Zeit hat sich der Einsatz von sogenannten Feuchtsalzen (z. B. trockenes NaCl mit einer 20 %-igen NaCl-Lösung im Mischungsverhältnis 70/30 (Breitenbücher 2007)) wegen ihrer höheren Wirksamkeit gegenüber den trockenen Salzen bei gleichzeitig niedrigeren Salzmengen im Streu- bzw. Sprühgut bewährt.

Beim Einsatz von alkalihaltigen Tausalzen können allerdings Alkalien in Betonbauteile eindringen und damit das Potential für die Bildung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) erhöhen oder die Reaktion beschleunigen (Chatterji et al. 1986, Nixon et al. 1988, Larbi und Hudec 1990, Bérubé und Frenette 1994, Kawamura et al. 1994, Katayama et al. 2004, Dressler 2013). Diese chemische Reaktion zwischen reaktiven, siliciumhaltigen Bestandteilen der Gesteinskörnung und gelösten Alkalihydroxiden in der Porenlösung führt zur Bildung eines quellfähigen Alkalisilicagels im Beton (Sims und Brown 1998). Der so erzeugte Quelldruck kann zu Expansionsspannungen und schließlich Rissen in Betonbauteilen führen. Eine detaillierte Beschreibung der Reaktionsmechanismen und Schäden infolge der AKR findet sich in zahlreichen Publikation, s. z. B. (Locher 2000, Wigum et al. 2006, Bokern 2008, Dressler 2013).

Neben Alkalien werden beim Einsatz von Tausalz auch Chloridionen in den Beton eingetragen, was nicht außer Acht gelassen werden soll, weil sie die Korrosionsgefahr der Bewehrung in Stahlbeton erheblich erhöhen (Gehlen 2001). Somit spielt die Chloridbindung im Beton bzw. im Friedelschen Salz und in C-S-H eine wichtige Rolle für die Dauerhaftigkeit von Bauteilen aus Stahlbeton.

Alkalibindung im C-(A)-S-H

Externe Alkalien, so wie auch andere Spezies, werden in Beton maßgeblich über die Kapillarporen transportiert. Eine der Maßnahmen, den Transport zu verringern und damit die unerwünschte Reaktion von vor allem externen Alkalien mit dem reaktiven Silicium der Gesteinskörnung zu unterbinden, ist es, das Porengefüge des Betons zu verdichten, wie bei den Maßnahmen gegen den externen Sulfatangriff (s. Kap. 2.2.3). Dies kann z. B. durch eine

Zugabe von puzzolanischen Stoffen erreicht werden, wobei hier mehrere Effekte in Kombination auftreten. Neben der physikalischen Einwirkung auf das Porensystem, der Reduzierung des Zementanteils im Bindemittel und, je nach Zusatzstoff, einer Verdünnung des Alkaligehalts des Betons, können die Produkte der puzzolanischen Reaktion - sprich C-(A)-S-H-Phasen - auch Alkalien binden (Hong und Glasser 1999, Labbez et al. 2011, Lowke und Gehlen 2017).

Verglichen mit den C-S-H-Phasen aus der Hydratation des Portlandzementklinkers haben die Produkte der puzzolanischen Reaktion ein niedrigeres Ca/Si-Verhältnis, was sich positiv auf die Alkalibindfähigkeit auswirkt, weil sie tendenziell mit einem sinkenden Ca/Si-Verhältnis zunimmt (Bhatty und Greening 1978, Rayment 1982, Stade 1989, Hong und Glasser 1999, Yang et al. 2009, Kawabata und Yamada 2015, L'Hôpital et al. 2016a). (L'Hôpital et al. 2016a) haben in ihrer Veröffentlichung diese Gegebenheit folgendermaßen erklärt. Sowohl Alkali-, als auch Calciumionen können die negative Ladung an deprotonierten Silanolgruppen unter Bildung von $\equiv\text{Si-OK}$, bzw. $\equiv\text{Si-ONa}$ oder $\equiv\text{Si-OCa}^+$ kompensieren, jedoch werden divalente Ca^{2+} -Ionen im Vergleich zu monovalenten K^+ - oder Na^+ -Ionen aufgrund stärkerer elektrostatischer Wechselwirkungen bevorzugt adsorbiert (Labbez et al. 2006). Somit wird Alkaliadsorption in Lösungen mit hohen Calciumkonzentrationen, die sich im Gleichgewicht mit C-S-H-Phasen mit hohen Ca/Si-Verhältnissen befinden, gehemmt. Bei höheren Alkalikonzentrationen und damit höheren pH-Werten werden allerdings zunehmend Na^+ - und K^+ -Ionen anstelle von Ca^{2+} -Ionen an deprotonierten Silanolgruppen gebunden, wie in der neueren Studie von (Lowke und Gehlen 2017) gezeigt wurde.

Die Rolle des Aluminiums im C-A-S-H bei der Alkalibindung

Neben einem niedrigeren Ca/Si-Verhältnis sind die C-S-H-Phasen aus einer puzzolanischen Reaktion durch einen höheren Anteil an strukturellem Aluminium charakterisiert, wie bereits im Kap. 2.1 erwähnt. Einige Literaturstellen berichten von einer verstärkten Alkalibindung in C-A-S-H mit zunehmendem Aluminiumgehalt (Hong und Glasser 2002, Yang et al. 2009). (Hong und Glasser 2002) begründen diesen Umstand mit der Ladungskompensation durch die Alkalien bei einer Si/Al-Substitution auf den Tetraederplätzen in C-A-S-H nach Gl. (2-17)



mit M^+ als Na^+ oder K^+ . Allerdings fanden Chappex und Scrivener (Chappex und Scrivener 2012) durch die Kombination der Ergebnisse von thermogravimetrischen Messungen (Wasser- und Phasenanteile) und Analysen von Auspresslösungen (Alkalikonzentrationen) keine zusätzliche Bindung von Alkalien in C-A-S-H in CEM I/Metakaolin-Mischungen im Vergleich zu C-S-H in CEM I/Silicastaub-Bindemittelmischungen. (L'Hôpital et al. 2016a) messen in ihrer Veröffentlichung zum Thema „Alkalibindung in C-A-S-H“ dem strukturellen Aluminium in C-A-S-H keine Rolle bei.

In der Dissertation von Dressler (Dressler 2013) wird die Rolle des Aluminiums in C-A-S-H als einem AKR-mildernden Faktor relativiert. So werden in C-A-S-H-Phasen einerseits mehr Alkalien gebunden, auf der anderen Seite weist Dressler mittels ^{29}Si - und ^{27}Al -NMR-Messungen nach, dass das Aluminium aus den C-A-S-H-Brückentetraedern in Anwesenheit von NaCl in Lösung geht, was zur Bildung des Friedelschen Salzes ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) führt. Dieser Vorgang reduziert die mittlere Kettenlänge der C-A-S-H-Phasen (Ca/Si-Verhältnis steigt) und damit im Prinzip auch ihre Alkalibindfähigkeit. Zusätzlich werden zusammen mit Aluminium die im C-A-S-H bereits gebundenen Alkalien wieder freigesetzt. In einer Gleichgewichtsreaktion zwischen C-A-S-H und Alkalien gilt dieser Weg auch in umgekehrter Richtung, d.h. Alkalien können die Aluminiumsubstitution im C-S-H verstärken (Andersen et al. 2003, L'Hôpital et al. 2015).

Löslichkeitsgleichgewichte

Neben dem Ca/Si- und Al/Si-Verhältnis im C-(A)-S-H wird die Alkalibindung von den verfügbaren Alkalien in der umgebenden Lösung bestimmt (Hong und Glasser 1999). Mit steigender Alkalikonzentration nimmt der Anteil an gebundenen Alkalien im C-(A)-S-H zu, wobei der Verlauf der Adsorptionskurven sich je nach Kation und Studie unterscheidet. (L'Hôpital et al. 2016a) beschreiben in ihrer Publikation die Abhängigkeit zwischen der Konzentration gelöster Kaliumionen und dem K/Si-Verhältnis von C-(A)-S-H mit einer Langmuir-Sorptionsisotherme, d.h. bei niedrigen Alkalikonzentration ist die Beziehung linear, wogegen bei höheren Konzentrationen ab 250 mmol/L die Adsorption von Kalium im Feststoff weniger stark mit der Kaliumkonzentration der Lösung ansteigt. (Chen und Brouwers 2010) ordneten in Ihrer Studie dagegen dem Verlauf der Kaliumadsorption eine

Freundlich-Isotherme zu. Der Beschreibung der Freundlich-Isotherme liegt die Annahme zugrunde, dass die Adsorptionskapazität des Sorbenten mit wachsender Besetzung der Sorptionsplätze abnimmt. Eine vollständige Stellenbesetzung kann in diesem Modell nicht erreicht werden. Die Langmuir-Isotherme dagegen beruht auf dem Modell einer Lage voneinander unabhängiger Adsorptionsplätze auf einer homogenen Oberfläche (Atkins und de Paula 2010). Im Fall von Natrium verlief in der Studie von (Chen und Brouwers 2010) die Beziehung zwischen den gelösten und am C-S-H adsorbierten Ionen linear. (Glasser et al. 2005) stellten in ihrer Studie wiederum keine nennenswerte Adsorption von NaCl am C-S-H fest, dafür eine gestiegene Löslichkeit von Calcium aus C-S-H, v.a. im Bereich von 0-0,5 mol/L NaCl. Die Autoren leiteten daraus eine Verminderung der Dauerhaftigkeit von Beton nach einer NaCl-Beaufschlagung ab.

Chloridbindung

Allgemein wird zwischen der physikalischen und chemischen Chloridbindung in hydratisiertem Zement differenziert. Die physikalische Adsorption von Chloriden an den Hydratationsprodukten des Portlandzements - hauptsächlich an den C-S-H-Gelen (Elakneswaran et al. 2009) - entsteht durch elektrostatische und van-der-Waals Wechselwirkungen. (Luping und Nilsson 1993) stellten einen Zusammenhang zwischen der Chloridbindungskapazität und dem C-S-H-Gehalt in Betonen, unabhängig vom w/z-Wert und Art der Gesteinskörnung, fest. In der Studie von (Florea und Brouwers 2012) wurden die einzelnen Beiträge zur Adsorption von Chlorid an den verschiedenen Hydratationsprodukten des Portlandzementsteins ermittelt. Für die C-S-H-Phasen haben die Autoren einen Beitrag zwischen 25 % und 28 % ermittelt, unabhängig von der Chloridkonzentration in der Lösung.

Neben der physikalischen Adsorption können Chloridionen in AFm-Phasen chemisch gebunden werden. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei häufig das Friedelsche Salz (Ipavec et al. 2013, Paul et al. 2015). Einige Autoren schreiben dem Friedelschen Salz zudem eine physikalische Fähigkeit, zusätzlich Chloridionen zu binden, wenn auch mit einer sehr begrenzten Kapazität zu (Elakneswaran et al. 2009, Florea und Brouwers 2012). In der Arbeit von (Paul et al. 2015) wird postuliert, dass in Abwesenheit von AFm-Phasen in hydratisierten Zementen sich kein Friedelsches Salz bildet. Die Untersuchungen von (Dressler 2013) zeigen jedoch, dass Chloride auch mit dem Aluminium aus C-A-S-H-Phasen

reagieren können unter Bildung vom Friedelschen Salz, wie bereits oben erwähnt. Somit scheint C-A-S-H als Aluminiumquelle ebenfalls ein Potential für die chemische Bindung von Chlorid zu besitzen.

Bei sehr hohen Chloridkonzentrationen können in Betonen außerdem $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und - und im Fall der Beaufschlagung mit Magnesiumchloriden - $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entstehen. Diese Phasen werden als expansiv und somit als gefügeschädigend beschrieben (Kurdowski 2014). Im Gegensatz dazu wird in neuesten Untersuchungen dem Friedelschen Salz keine bedeutende Schädigung des Betongefüges zugewiesen (Farnam et al. 2015).

3 Vorgehensweise

Im ersten Teil dieser Forschungsarbeit wurden gezielt C-(K)-(A)-S-H-Phasen mit verschiedenen Zusammensetzungen mittels direkter Synthese hergestellt und charakterisiert. Durch XRD- und NMR-Untersuchungen sowie chemische Analyse wurden Zusammenhänge zwischen der Struktur von C-A-S-H (Fernordnung, mittlere Kettenlänge, Al/Si-, Ca/Si-Verhältnis, Alkaligehalt) und der chemischen Zusammensetzung der Lösung (Ca-, Si-, Al-, K-Konzentrationen, pH) aufgestellt. Die hergestellten C-(K)-(A)-S-H-Phasen wurden als Ausgangsproben für nachfolgende Lagerungsversuche verwendet. Eine Übersicht über die allgemeine Strategie dieser Arbeit ist in der Abbildung 3-1 gezeigt.

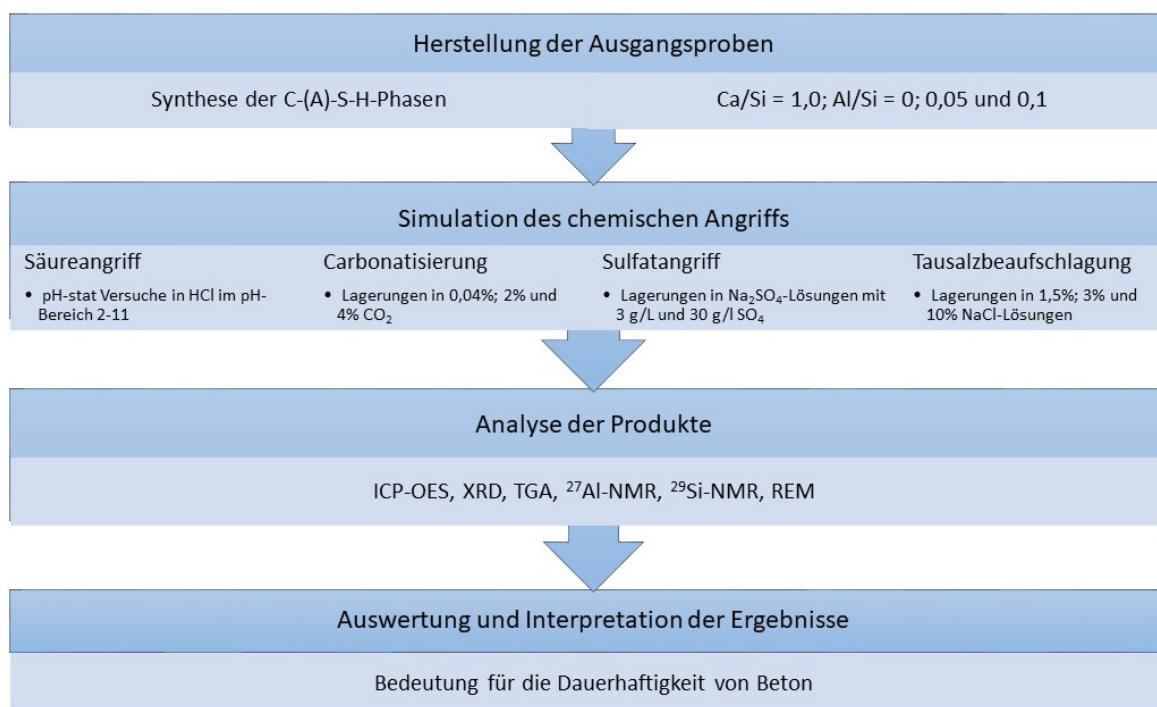


Abbildung 3-1. Schematische Übersicht der allgemeinen Vorgehensweise in dieser Arbeit.

3.1 Synthesen der Ausgangsproben für Lagerungsversuche

Die vorgesehenen Zusammensetzungen der C-(A)-S-H-Phasen zielten auf nominale Ca/Si-Verhältnisse von 1,0 sowie im Fall von C-A-S-H auf nominale Al/Si-Verhältnisse von 0,05 und 0,1. Diese Zusammensetzungen wurden in Vorversuchen als optimal eingestuft, d.h hier wurden die niedrigsten Anteile an unerwünschten Nebenphasen ermittelt. Bei höheren Calcium- und Aluminiumgehalten bildeten sich Portlandit bzw. Strätlingit oder

Katoit. Ähnliches wurde bereits in der Arbeit von (L'Hôpital et al. 2016b) berichtet. Obwohl die gewählten Al/Si- und Ca/Si-Verhältnisse in den C-A-S-H-Phasen sich unterhalb der in Literatur berichteten Werten befinden, kann davon ausgegangen werden, dass die grundlegenden Lösungsmechanismen in synthetischer Umgebung ähnlich, bzw. vergleichbar mit den Prozessen im natürlichen System ablaufen.

In realen zementären Systemen entstehen die C-S-H-Phasen in einer stark basischen Umgebung, weshalb bei den Synthesen neben der wässrigen Lösung zusätzlich eine 0,1 M KOH-Lösung verwendet wurde, was einem pH-Wert von 13,0 entspricht. In diesem Fall wird Kalium in die C-(A)-S-H-Struktur eingebaut, weshalb diese Proben als C-K-(A)-S-H bezeichnet werden.

Für die Herstellung von C-(K)-(A)-S-H wurden folgende Ausgangsstoffe verwendet: frisch entsäuertes CaCO_3 , SiO_2 (Aerosil 200), frisch gefälltes $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sowie KOH-Pellets (Reinheit 99,98 %). In allen Synthesen und nachfolgenden Versuchen wurde das Lösungswasser zuvor deionisiert und decarbonatisiert. Die Feststoffe wurden in die Lösungen in einem Verhältnis von 1:50 eingewogen und anschließend bei 20 °C in einem Überkopfschüttler für die Dauer von 21 d rotiert. Am Ende der Synthesezeit wurden die Suspensionen in einem Büchnertrichter abfiltriert. Die Rückstände wurden dabei mit einer geringen Menge Isopropanol gespült und anschließend bei 38°C in einer CO_2 -armen Atmosphäre getrocknet. Die Trocknungstemperatur wurde gewählt in Hinblick auf einerseits schonende Probenbehandlung und andererseits um eine ausreichend schnelle Trocknung der noch feuchten Gele zwecks Verhinderung ihrer Carbonatisierung zu bewirken. Das Einwiegen der Ausgangsstoffe und die Filtration der Produkte erfolgten bei allen Versuchen stets in einer Glovebox in Argonatmosphäre. Um eine vergleichbare Reaktionsoberfläche zu erzeugen, wurden die getrockneten Produkte in einem Achatmörser manuell zerkleinert und auf $< 63 \mu\text{m}$ gesiebt. Die Bezeichnungen der Ausgangsproben und ihr Einsatz bei den nachfolgenden Lagerungsversuchen sind in der Tabelle 3-1 angegeben.

Tabelle 3-1. Bezeichnung der Ausgangsproben für die Lagerungsversuche. Mit „x“ sind die Probenzusammensetzungen markiert, die in einzelnen Versuchsreihen verwendet wurden.

Ausgangs- proben	nominal		Verwendete Proben für die Versuchsreihen				
	Ca/Si	Al/Si	KOH mol/L	Säureangriff	Carbonatisierung	Sulfatangriff	Tausalz
C1 (C-A-S-H)	1,0	0,05	--	x	x	x	x
C2 (C-K-A-S-H)	1,0	0,05	0,1	--	x	x	x
C3 (C-A-S-H)	1,0	0,1	--	--	x	x	x
C4 (C-K-A-S-H)	1,0	0,1	0,1	--	x	x	x
C5 (C-S-H)	1,0	--	--	x	x	--	x
C6 (C-K-S-H)	1,0	--	0,1	--	--	--	x

3.2 Durchführung der Lagerungsversuche

3.2.1 Säureangriff

Für die Versuche zur Simulation des Säureangriffs wurden die Ausgangsproben mit den nominalen Zusammensetzungen C1 und C5 verwendet (Tabelle 3-1). Die Proben wurden durch Zugabe von 0,5 M HCl mit Hilfe eines Autotitrators möglichst ins Gleichgewicht mit einer Reihe von pH-Werten zwischen 2 und 9 gebracht. Der pH-Wert von 11 wurde durch die Lagerung der Proben im deionisierten Wasser erreicht. Die Versuchsreihe wurde durch zwei weitere pH-Werte von 13 und 14 erweitert, um einen möglichst breiten pH-Bereich der Betonporenlösung abzudecken. Die beiden letzten pH-Werte wurden durch die Verwendung von einer 0,1 M KOH- (pH 13) und einer 1 M NaOH-Lösung (pH 14) eingestellt. Hierfür wurden die Ausgangsproben in den entsprechenden Lösungen mit einem Wasser/Feststoff-Wert von 50 (Masse) gelagert. Die Gesamtdauer der Probenbeaufschlagung betrug fünf Stunden pro pH-Wert. Anschließend wurden die Feststoffe von den Lösungen durch Zentrifugieren getrennt und beide chemisch mittels ICP-OES analysiert.

3.2.2 Carbonatisierung

In den Carbonatisierungsversuchen wurden die Probenzusammensetzungen C1, C2 und C5 eingesetzt (Tabelle 3-1). Die Beaufschlagung der Ausgangsproben mit CO₂ erfolgte in Klimaschränken bei folgenden Lagerungsparametern:

- Temperatur (°C): 20
- relative Feuchte (%): 65
- CO₂-Gehalte (Vol.-%): 0,04; 2 und 4
- Beaufschlagungsdauer (h): 1, 24 und 168

Nach dem Ende der jeweiligen Lagerungsdauer wurden die Probenpulver bei 38°C im Trockenschrank in einer CO₂-armen Atmosphäre getrocknet und anschließend chemisch analysiert.

3.2.3 Sulfatangriff

Im Fall der Sulfatlagerung wurden die Ausgangsproben C1 - C4 (Tabelle 3-1) verwendet. Die experimentelle Durchführung war in zwei Testreihen aufgeteilt. In der Testreihe 1 wurden die Ausgangsproben in Na₂SO₄-Lösungen mit 3,0 bzw. 30 g/L SO₄ in einem Lösung-zu-Feststoff-Verhältnis von 45:1 (Masse) eingewogen. Die gewählten Sulfatkonzentrationen simulieren einen Sulfatangriff der Expositionsklasse XA2 (obere Grenze) bzw. die Testbedingungen bei bisher üblichen Prüfungen des Sulfatwiderstands von Bindemitteln für Beton. Die Suspensionen rotierten in einem Überkopfschüttler für die Dauer von 7 d.

Zur Vermeidung einer Strukturänderung von C-A-S-H durch Decalcifizierung und um damit die realen chemischen Bedingungen in der Porenlösung des Betons während eines Sulfatangriffs besser zu simulieren, wurden in Parallelversuchen den gleichen Sulfatlösungen 90 mmol/L Ca(OH)₂ dazugegeben (Testreihe 2). Nach dem Abschluss der Lagerung wurden die Suspensionen in einer mit Argon gefüllten Glovebox im Büchnertrichter abfiltriert. In Anlehnung an die Erkenntnisse aus der Studie von (L'Hôpital et al. 2016a) wurde während der Filtration auf das Spülen der Rückstände mit Isopropanol verzichtet, um die eventuell gebundenen Alkalien in den Produkten nicht auszuwaschen. Anschließend wurden die Feststoffe in einer CO₂-armen Atmosphäre bei 38°C getrocknet und chemisch analysiert. Die chemische Zusammensetzung der Filtrate wurde ebenfalls bestimmt.

3.2.4 Tausalzproblematik

Analog zu den oben aufgeführten Lagerungsversuchen zur Simulation des Sulfatangriffs wurden hier ebenfalls zwei Testreihen aufgestellt: mit und ohne der Portlanditsättigung der Lagerungslösungen. Eine Übersicht über die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaCl zu den Lagerungslösungen der jeweiligen Testreihen sind in der Tabelle 3-2 angegeben.

Tabelle 3-2. Übersicht der Zusammensetzung der Lösungen in den Testreihen 1 und 2.

	Ausgangsproben	Portlandit-Konzentration	NaCl-Konzentration
Testreihe 1	C1 - C6	--	1,5 %
Testreihe 2	C3, C4	90 mmol/L	3 %, bzw. 10 %

Die hohen NaCl-Konzentrationen in der Lösung führen aufgrund der notwendigen Verdünnung der Lösungen vor der Messung mit ICP-OES zu großen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Natriumgehalten. Um diese Effekte zu minimieren wurden die NaCl-Konzentrationen für die Versuche in der Testreihe 1 von 3 % auf 1,5 % NaCl halbiert.

Die Ausgangsproben wurden in einem Lösung-zu-Feststoff-Verhältnis von 45:1 eingewogen und die Suspensionen für die Dauer von 7 d auf Magnetrührplatten gerührt. Die anschließende Filtration erfolgte in der Glovebox unter Argonatmosphäre. Aufgrund einer möglichen Ausfällung von NaCl während des Filtrations- bzw. Trocknungsvorgangs des noch feuchten Filterkuchens wurden die Rückstände in diesen Versuchsreihen mit Methanol gewaschen. Folglich kann in diesem Fall eine Auswaschung von Alkalien aus den Reaktionsprodukten nicht ausgeschlossen werden, weshalb sich die nachfolgende Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Produkte ausschließlich auf die Massenbilanz aus den Filtraten konzentriert, welche vor dem Waschvorgang aufgefangen wurden.

4 Untersuchungsmethoden

Eine Übersicht der durchgeführten Untersuchungen in den einzelnen Versuchsreihen ist in der Tabelle 4-1 angegeben.

Tabelle 4-1. Zusammenfassung der angewandten Untersuchungsmethoden in der jeweiligen Versuchsreihe.

Versuchsreihe	Analysemethoden						
	ICP-OES		XRD	TGA	NMR		REM
	Lsg.	Fest			²⁷ Al	²⁹ Si	
<i>Referenzproben</i>	x	x	x	x	x	x	
<i>Sulfatangriff</i>	x	x	x	--	x	x	x
<i>Säureangriff</i>	x	x	x	--	x	x	--
<i>Carbonatisierung</i>	--	--	x	x	x	x	--
<i>Tausalzbeaufschlagung</i>	x	x	x	--	x	x	--

4.1 Chemische Zusammensetzung (ICP-OES)

Die chemische Zusammensetzung der flüssigen und festen Proben wurde unter Verwendung der optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) mit einem ICP-OES *Jobin Yvon Ultima 2* des Herstellers *HORIBA GmbH* analysiert. Bei der Bestimmung der Feststoffzusammensetzung wurde das Lithiummetaborat-Schmelzaufschluss-Verfahren eingesetzt. Hierbei werden die zu untersuchenden Probenpulver mit Lithiummetaborat in einem Verhältnis von 1:3 homogenisiert und 15 Minuten bei 1000°C geglüht. Der jeweilige Glühverlust wird dokumentiert und die Schmelztablette mehlfein gemahlen. Anschließend wird das Mahlgut in einer 1 M HNO₃ gelöst und die Lösung mit Reinstwasser auf 100 mL verdünnt.

Die Chloridanalyse erfolgte photometrisch mit einem UV-VIS Spektralphotometer *DR6000*, *Hach Lange GmbH* mit Chlorid-Küvetten-Test LCK311. Der pH-Wert der Lösungen wurde an Aliquoten mittels Titration gegen den Farbindikator Neutralrot mit dem Gerät *Dosino Titronic Universal*, *SI Analytics* ermittelt.

4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Probenpulver wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Für die Messungen wurde ein Röntgendiffraktometer von *GE Sensing & Inspection Technologies, XRD 3003 TT* mit Bragg-Brentano-Geometrie in Theta-Theta-Konfiguration des Goniometers verwendet. Die Röntgenstrahlung wurde in einer Cu-Longfokusröhre mit der Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ im Betriebsmodus von 40 kV und 40 mA erzeugt. Diffraktogramme wurden in einem 2θ -Winkelbereich von 5 bis 70° mit 2θ -Schrittweite von $0,02^\circ$ und einer Messzeit von 6 s je Schritt aufgenommen.

4.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Mit der thermogravimetrischen Analyse wurden die Massenänderungen der Proben in Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur bestimmt. Mit dieser Methode wurden Calciumcarbonatgehalte in den Produkten der Carbonatisierungsversuche quantitativ bestimmt. Die Massenänderung wurde mit dem Gerät *STA 449 F3 Jupiter* des Herstellers *Netzsch* erfasst. Gemessen wurde mit einer Heizrate von 20 K/min in Stickstoffatmosphäre im Temperaturbereich von 25°C bis 1000°C .

4.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernspinresonanzspektroskopie (Festkörper-NMR) wurde zwecks Strukturaufklärung von C-(K)-(A)-S-H vor und nach den Lagerungsversuchen angewandt. Hierbei wurden die Messungen an ^{27}Al - und ^{29}Si -Kernen in einem Spektrometer *Avance 300* (Magnetfeldstärke 7,0455 T) des Herstellers *Bruker* vorgenommen. Die Messungen wurden im MAS-Modus (Magic Angle Spinning) mit Einzelpulstechnik (single pulse) durchgeführt. Die genauen Messparameter sind in der Tabelle 4-2 aufgeführt.

Die Prozessierung der NMR-Rohdaten erfolgte mit der Software *MestReNova* der *Fa. Mestrelab Research S.L.* Für eine quantitative Auswertung wurden einzelne Signale mittels der mathematischen Kurvenanpassung voneinander getrennt (engl.: deconvolution) und ihre Flächenanteile durch Integration bestimmt. Hierfür wurde die Software *OriginPro*

benutzt. Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit der Pseudo-Voigt-Funktion bei einem Lorentz/Gauß-Verhältnis = 0,5 gefittet. Bei „deconvolution“ von ^{27}Al -NMR-Spektren wurde die Gauß-Funktion eingesetzt. Die Parameter für die Halbwertsbreite (FWHM) in den ^{29}Si -NMR-Fits wurden für die Q^1 - und Q^2 -Gruppen der C-(A)-S-H-Phasen auf maximal 179 Hz sowie Q^2 -, Q^3 - und Q^4 -Gruppen des Silicagels auf maximal 477 Hz begrenzt. Eine Zuordnung der NMR-Signale zu den Q^n -Gruppen in den gemessenen ^{29}Si -NMR-Spektren ist in der Tabelle 4-3 einzusehen.

Tabelle 4-2. Parameter der NMR-Messungen.

Kern	Rotor- durchmesser [mm]	Resonanz- frequenz [MHz]	Rotations- frequenz [kHz]	Wiederholrate [s]	Referenz
^{29}Si	7	59,63	5	45	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{27}Al	4	78,21	15	0,5	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Tabelle 4-3. Zuordnung der NMR-Signale (Resonanzen) zu den entsprechenden Q^n -Gruppen in den gemessenen ^{29}Si -NMR-Spektren.

	C-(A)-S-H					Silicagel				
Gruppe	Q^1	$Q^2(1\text{Al})$	Q^2_b	Q^2_p	Q^2_u	Q^2	$Q^3(1\text{Al})$	Q^3	$Q^4(1\text{Al})$	Q^4
Resonanz [ppm]	-79	-81	-83	-85	-88	-92	-96	-101	-104	-110

Die Interpretation der ^{29}Si -NMR-Spektren, d. h. die Berechnung der mittleren Kettenlänge (MCL) und des Al/Si-Verhältnisses in C-(K)-A-S-H-Phasen, wurde mit den Gleichungen von (Richardson 1999)

$$MCL = \frac{Q^1 + \frac{3}{2}Q^2(1\text{Al}) + Q^2}{\frac{1}{2}Q^1} \quad (4-18)$$

$$\text{Al/Si} = \frac{\frac{1}{2}Q^2(1\text{Al})}{Q^1 + Q^2(1\text{Al}) + Q^2} \quad (4-19)$$

durchgeführt.

4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen wurden mit einem Elektronenmikroskop *SU5000 FE-SEM* der Fa. *Hitachi* bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV durchgeführt. Vor den Messungen wurden die Probenpulver mit einer Kohlenstoffschicht von 20 nm Schichtdicke besputtert.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Ausgangsproben

Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsproben für die nachfolgenden Lagerungsversuche ist in der Tabelle 5-1 aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Ca/Si-Verhältnisse in allen Proben, gerundet auf eine Dezimale, gut dem nominalen Ca/Si-Verhältnis von 1,0 annähern. Die Al/Si-Verhältnisse in den Syntheseprodukten stimmen ebenfalls gut mit den angesetzten nominalen Werten überein.

Tabelle 5-1. Chemische Zusammensetzungen der Ausgangsproben bezogen auf den getrockneten Feststoff sowie Gleichgewichts-pH-Werte in den jeweiligen Syntheselösungen (w/f = 50:1). Die Elementkonzentrationen wurden direkt an den Feststoffen bestimmt.

Ausgangsproben	pH	Ca	Al	Si	K	Al/Si	Ca/Si	K/Si
		mmol/g						
C1 (C-A-S-H)	11,76	6,81	0,34	7,39	--	0,05	0,92	--
C2 (C-K-A-S-H)	12,73	6,74	0,33	6,96	0,96	0,05	0,97	0,14
C3 (C-A-S-H)	11,64	6,62	0,66	7,20	--	0,09	0,92	--
C4 (C-K-A-S-H)	12,77	6,57	0,62	6,44	1,49	0,1	1,02	0,23
C5 (C-S-H)	11,81	7,33	--	7,65	--	--	0,96	--
C6 (C-K-S-H)	12,82	6,42	--	6,71	1,34	--	0,96	0,2

In der Abbildung 5-1 ist in den Röntgenpulverdiffraktogrammen die Fernordnung der Ausgangsproben mit drei C-S-H-Reflexen gezeigt. Mit [002] sind die hkl-Werte des Basalreflexes angegeben. Der Einfluss von Alkalien auf den mittleren Basalabstand im C-S-H wurde in der Studie von (L'Hôpital et al. 2016a) beleuchtet. Die Autoren schlossen aus der Verschiebung des [002]-Reflexes in Richtung niedrigerer d-Werte in den alkalihaltigen C-S-H-Proben auf eine Abnahme des mittleren Basalabstands in den Proben. In den vorliegenden Spektren ist dieser Trend nur in den Proben C5 (C-S-H) und C6 (C-K-S-H) deutlich erkennbar. Bei den restlichen Proben ist keine signifikante Veränderung des Basalabstands feststellbar.

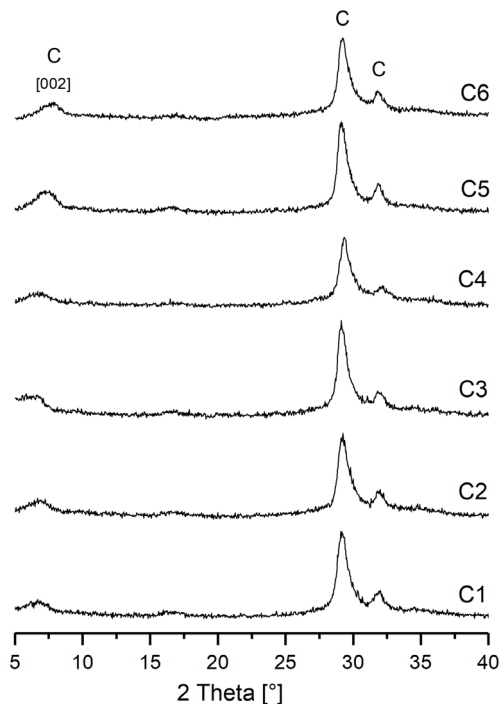


Abbildung 5-1. Röntgenpulverdiffraktogramme der Syntheseprodukte. C: Reflexe der C-S-H-Phasen; [002]: Basalreflex mit den entsprechenden Miller'schen Indizes.

Die Nahordnung der Ausgangsproben ist in den NMR-Spektren zu sehen. Aus den Messungen mittels ^{27}Al -NMR lässt sich auf die Koordination der Aluminiumatome schließen (Abbildung 5-2, links). Den größten Flächenanteil in den Spektren der C-(K)-A-S-H-Syntheseprodukte macht ein breiter Peak im Bereich 80 ppm – 50 ppm mit einem lokalen Maximum bei 69 ppm aus, der einem vierfach-koordiniertem Aluminium ($\text{Al}[4]$) auf den Brückentetraederplätzen in den Dreierketten der C-(K)-A-S-H-Phasen zugeordnet werden kann (Renaudin et al. 2009a). Neben diesen Signalen zeichnet sich in den Proben C1 – C4 ein Peak bei 35 ppm auf den $\text{Al}[5]$ -Positionen ab. Bei 4 ppm finden sich zusätzlich in den Proben C1 und C2 gut erkennbare und in C3 und C4 nur angedeutete $\text{Al}[6]$ -Verschiebungen von der sogenannten TAH-Phase („third aluminate hydrate“ (Andersen et al. 2003)), die auf der Oberfläche von C-(K)-A-S-H adsorbiert ist. In der neuen Studie von (Kapeluszna et al. 2017) wurde die TAH-Phase in Zusammenhang mit der Phase C_2AH_8 gebracht, wobei die Autoren ihre Schlüsse aus einer Kombination der Messmethodiken XRD, TGA und FTIR gezogen hatten. Leider fehlen in ihrer Arbeit die Messungen mittels ^{27}Al -NMR und somit auch eine eindeutige Zuordnung der C_2AH_8 zu der von (Andersen et al. 2003) postulierten TAH-Phase.

Ein weiteres Signal bildet sich in den Proben C3 und C4 bei 9 ppm heraus und ist assoziiert mit den CAH-Phasen, welche als Nebenphasen zu betrachten sind. Somit wurde bei diesem Syntheseweg nicht das gesamte Aluminium in die C-(K)-A-S-H-Struktur eingebaut, weil nach der kurzen Syntheszeit von 21 d nur ein metastabiles Phasengleichgewicht erreicht werden konnte. In der Arbeit von (L'Hôpital et al. 2015) wurde bei einem ähnlichen Syntheseweg mit unterschiedlichen Syntheszeiten von bis zu 546 d gearbeitet um die Bildungskinetik von C-A-S-H verfolgen zu können. Bei der Synthese von C-A-S-H mit den nominalen Ca/Si- und Al/Si-Verhältnissen von jeweils 1,0 und 0,1 wiesen die Autoren selbst nach 182 d der Gleichgewichtseinstellung noch aluminiumhaltige Nebenphase (Katoit) im C-A-S-H-Produkt nach. Erst nach der Syntheszeit von 546 d waren keine Nebenphasen bei dieser C-A-S-H-Zusammensetzung nachweisbar. Aus Gründen der Machbarkeit konnte in der vorliegenden Arbeit auf die Einstellung des Gleichgewichts bei 1,5 Jahren Syntheszeit zur Vermeidung der Bildung von metastabilen Phasen im C-A-S-H mit Al/Si von 0,1 nicht eingegangen werden.

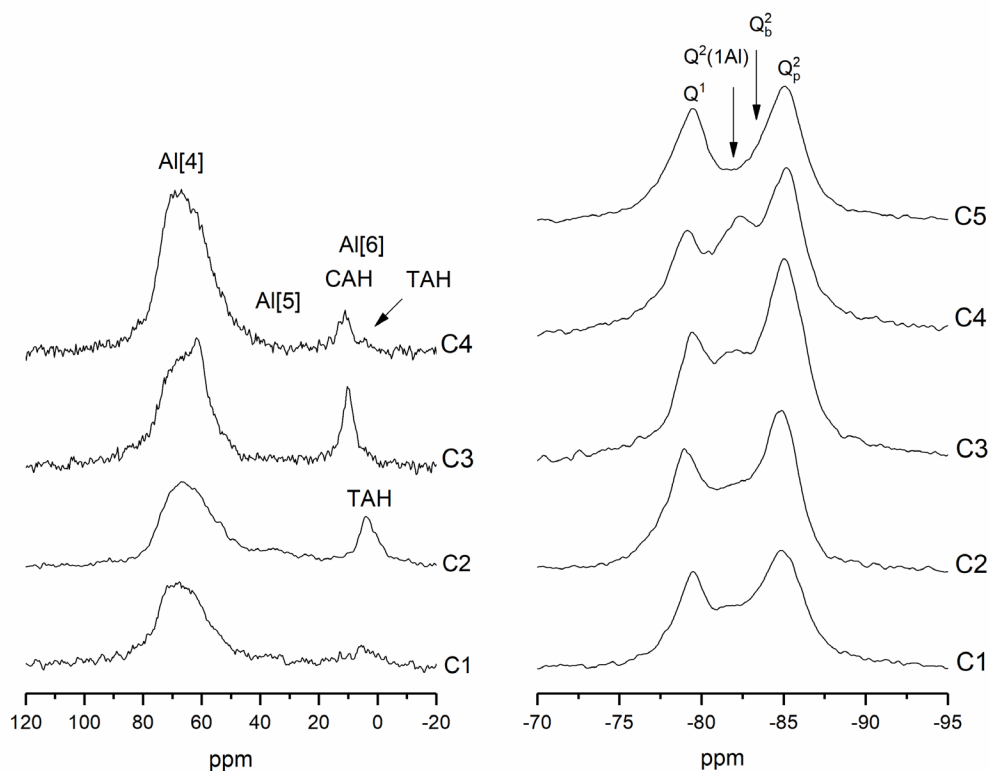


Abbildung 5-2. Links, ^{27}Al - und rechts, ^{29}Si -NMR-Spektren der Ausgangsproben¹.

¹ Auf die ^{29}Si -NMR-Messung der Referenz C6 wurde verzichtet, weil bei den anschließenden Lagerungsversuchen mit dieser Referenz keine ^{29}Si -NMR-Analysen vorgesehen waren.

In den ^{29}Si -NMR-Spektren der Referenzen (Abbildung 5-2, rechts) wurden Resonanzen mit chemischen Verschiebungen von -79 ppm (Q^1), -81 ppm ($Q^2(1\text{Al})$), -83 ppm (Q^2_b) und -85 ppm (Q^2_p) identifiziert. Die mittlere Kettenlänge und das Al[4]/Si-Verhältnis in den Brückentetraedern in den C-(K)-A-S-H-Phasen ist in der Tabelle A.3-1 und Tabelle A.3-2 angegeben. Beim genauen Betrachten der Al[4]/Si-Verhältnisse lässt sich feststellen, dass sie leicht unterhalb der nasschemisch bestimmten Werte liegen (vgl. Tabelle 5-1 und Tabelle A.3-1, Tabelle A.3-2), was mit den Ergebnissen aus der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie korreliert. Während die ICP-Bestimmung den Gesamtgehalt von Aluminium in der Probe liefert und nicht zwischen verschiedenen Phasen unterscheidet, grenzt die Auswertung mittels ^{29}Si -NMR den Aluminiumanteil in der C-A-S-H-Phase auf das Aluminium in den Brückentetraedern ein, d. h. die Aluminiumbeiträge der Nebenphasen werden dabei ausgeschlossen. So liegt z.B. das Al/Si-Verhältnis in der Probe C1 aus der ICP-Messung bei 0,05, während das Al[4]/Si-Verhältnis aus ^{29}Si -NMR mit 0,045 niedriger ist.

5.2 Lagerungsversuche

5.2.1 Säureangriff

Der Einfluss des pH-Werts der Lagerungslösung auf die Fernordnung in den C-(A)-S-H-Proben ist in der Abbildung 5-3 dargestellt. Beim Betrachten der Entwicklung über die gesamte hier untersuchte pH-Reihe kann man allgemein drei Bereiche unterscheiden. Zwischen pH 14 und 9 zeichnet sich der erste Bereich durch eine stabile Fernordnung von C-(A)-S-H aus. Bei den pH-Werten 13 - 9 sind Spuren von einer leichten Carbonatisierung der Proben an den CaCO_3 -Reflexen festzustellen, die bei Probentrocknung nach der Lagerung nicht ganz vermieden werden konnte.

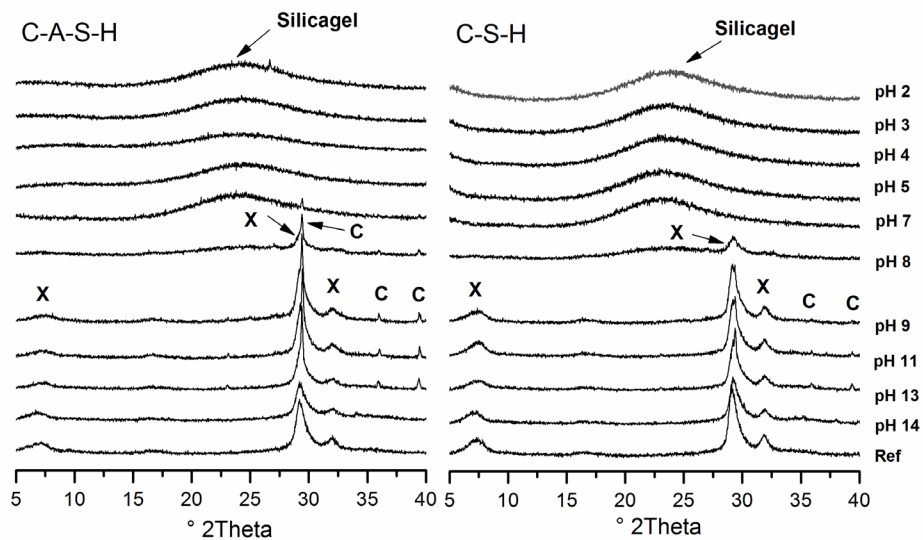


Abbildung 5-3. Röntgenbeugungsdiffraktogramme von den Proben C1 (C-A-S-H) und C5 (C-S-H) nach der Lagerung bei konstanten pH-Werten. X: C-(A)-S-H, C: CaCO_3 .

Eine deutliche Veränderung in den Röntgenspektren beider Probenreihen - d. h. sowohl in C-A-S-H als auch in C-S-H - ist erstmals bei pH 8 festzustellen, der anscheinend in einer Art Übergangsbereich liegt. Hier nimmt die Intensität der C-(A)-S-H-Reflexe (markiert mit X in der Abbildung 5-3) stark ab, wobei sich zwischen 15 und 35° 2θ ein sehr breiter Peak abzeichnet, welcher dem amorphen Silicagel zugeordnet werden kann (Gutberlet et al. 2015). Ab einem pH-Wert von 7 bis hin zu 2 - im dritten pH-Bereich - ist in den Pulverdiffraktogrammen keine Fernordnung von C-(A)-S-H mehr nachweisbar.

Das Löslichkeitsverhalten von Silicium, Calcium und Aluminium bei den jeweiligen pH-Werten ist in Abbildung 5-4 veranschaulicht. Im Vergleich untereinander zeigen die Löslichkeitskurven beider Probenreihen (vgl. rote und schwarze Kurven in Abbildung 5-4) einen ähnlichen Verlauf. Eine leichte Differenz findet sich lediglich zwischen den beiden Calciumkurven im pH-Bereich von 8 bis 2. Auf den ersten Blick könnte die Vermutung naheliegen, dass dieser Unterschied auf einen Einfluss von Aluminium in C-A-S-H zurückzuführen ist. Jedoch läuft die Aufnahme an Protonen in beiden Proben während der Titration, gezeigt in der Abbildung 5-5, links, parallel mit den Calciumlöslichkeitskurven (Abbildung 5-4). Die o. e. Kurvendifferenzen bilden somit die unterschiedlichen Calciumgehalte in den Ausgangsproben ab.

Bereits bei einem pH-Wert von 11, also leicht unter den Gleichgewichts-pH-Werten der Syntheselösungen (Tabelle 5-1), ist beim Betrachten der Ca-Wiederfindung eine leichte

Decalcifizierung der C-(A)-S-H-Phasen festzustellen. Zwischen pH 9 und 8 ist ein sprunghafter Anstieg der Ca-Konzentration im Filtrat und somit ein starker Ca-Verlust aus den C-(A)-S-H-Phasen zu verzeichnen. In den Feststoffen bei pH-Werten ≤ 7 ergibt sich ein fast konstantes Ca/Si-Verhältnis von ca. 0,1 (Abbildung 5-5, rechts und Tabelle A.1-3). Bis pH 2 bleibt ein kleiner Prozentsatz des ursprünglichen Calciumgehalts im C-(A)-S-H (unter 10 %) als Ladungskompensation im Silicagel gebunden.

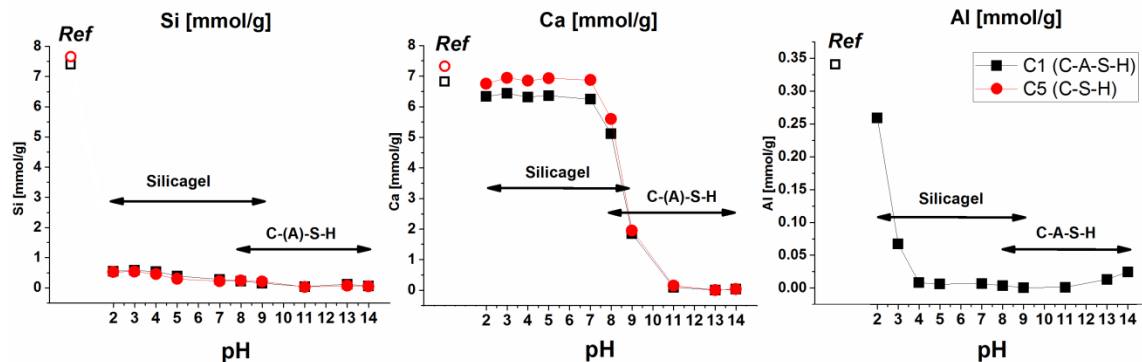


Abbildung 5-4. Wiederfindungswerte in Filtraten nach den Lagerungsversuchen in HCl bzw. Base bezogen auf die Masse der Ausgangsprobe. Die als Ref bezeichneten Werte zeigen die maximal möglichen Wiederfindungswerte in der jeweiligen Probe. Mit Pfeilen sind Phasen in den Proben in den jeweiligen pH-Bereichen markiert, die mittels XRD und ^{29}Si -NMR identifiziert wurden.

Der pH-Wert von 7 markiert deutlich die Grenze, ab der die C-(A)-S-H-Phasen ihre Fernordnung verlieren, wie in der Röntgenbeugung festgestellt wurde. Allerdings zeigen weder die Silicium-, bzw. die Aluminiumlöslichkeitskurven noch die Al/Si-Verhältnisse (Abbildung 5-5, rechts) an diesem Punkt einen äquivalenten Sprung. Die Löslichkeit von Silicium steigt stetig in Richtung saurer pH-Werte an. Seine maximale Auslaugung (7 - 9 % bezogen auf die Referenzen) wird bei pH 2 erreicht. Aluminium bleibt bis zu pH 4 im Feststoff gebunden und geht erst ab dem pH 3 in Lösung. Dies wird durch das amphotere Löslichkeitsverhalten von Aluminium erklärt, was auch andererseits durch die leichte Zunahme der Aluminiumkonzentration bei pH 13 und 14 gespiegelt wird. Bei pH 2 löst sich ca. 75 % des im Silicagel gebundenen Aluminiums.

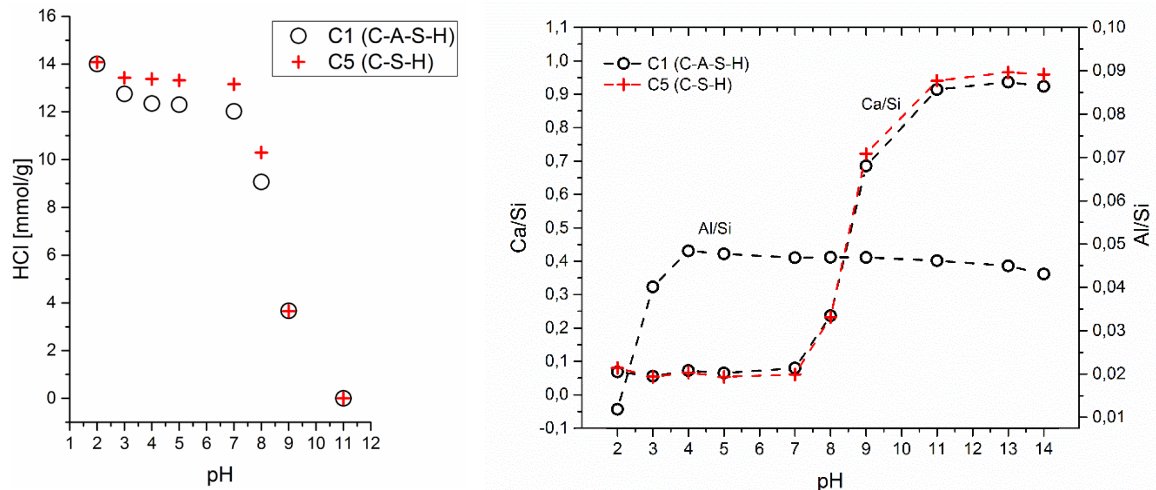


Abbildung 5-5. Links: Gesamtmenge der titrierten HCl, um den jeweiligen pH-Wert einzustellen und konstant zu halten; rechts: Ca/Si und Al/Si in den festen Produkten als Funktion des pH-Werts.

Wie die Messungen mittels ^{27}Al -NMR zeigen, wird das gesamte Aluminium aus C-A-S-H zunächst im Silicagel eingebaut (s. Abbildung 5-6), weil in keiner der Proben eine Bildung, bzw. Ausfällung aluminiumhaltiger Phasen, wie z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, nachweisbar ist. Nach (Stone et al. 1993) kann das Aluminium im Silicagel mit bis zu einem Al/Si-Verhältnis von 0,05 eingebaut werden, was diese Ergebnisse bestätigen. (Gutberlet et al. 2015) geben sogar Al/Si-Verhältnisse von bis zu 0,08 für Silicagele in degradierten Portlandzementsteinen an. Über die gesamte pH-Reihe behält das Aluminium die vierfache Koordination, die in der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie einer chemischen Verschiebung im Bereich von 90 - 50 ppm zugeordnet wird (Engelhardt und Michel 1987, Wilson 1987, Hiradate 2004, Haouas et al. 2016), was auf der molekularen Ebene dem Übergang von C-A-S-H zu Silicagel nicht widerspricht. Vielmehr ist dieser Übergang durch eine deutliche Verschiebung der beobachteten δ -Werte von 69 ppm in der Referenz hin zu 51 ppm in der pH 2-Probe gekennzeichnet, womit der Wechsel von $q^2(2\text{Si})$ in der Dreierkette des C-A-S-H zu $q^n(n\text{Si})$ im Silicagel charakterisiert wird, mit n im Bereich 3-4 (Mueller et al. 1981, Davidovits 1999).

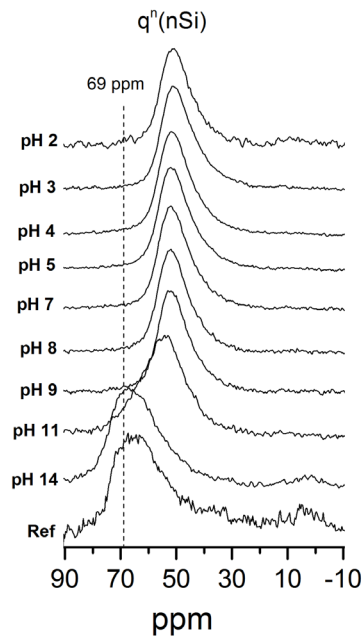


Abbildung 5-6. ^{27}Al -NMR Spektren von der Probe C1 (C-A-S-H) nach Lagerungsversuchen im pH-Bereich 2 bis 14.

In der Darstellung der ^{29}Si -NMR-Spektren kann man den Einfluss des pH-Werts auf die Veränderungen der Nanostruktur im C-(A)-S-H anschaulich verfolgen (Abbildung 5-7). Beim Gegenüberstellen der Messergebnisse beider Probenreihen fallen in Bezug auf die Veränderungen der Nahordnung in Abhängigkeit von dem pH-Wert – im Gegensatz zu den Auswertungen der Röntgenbeugung und der chemischen Zusammensetzung – einige Unterschiede auf, die weiter unten diskutiert werden.

Zunächst ist in beiden Probenreihen bei pH-Werten > 11 keine Bildung des Silicagels festzustellen, da in einer stark basischen Umgebung die C-(A)-S-H-Phasen sich in ihrem Stabilitätsbereich befinden (Chen et al. 2004, Sugiyama und Fujita 2006, Haas und Nonat 2015, Lothenbach und Nonat 2015, L'Hôpital et al. 2016a). Verglichen mit pH 11 bewirkt die Erhöhung des pH-Werts der Lagerungslösung bis auf pH 14 eine deutliche Verkürzung² der mittleren Kettenlänge in der Probe C1 (C-A-S-H, Tabelle A.3-2). Hauptsächlich ist das auf die Lösung von Aluminium aus der C-A-S-H-Dreierkette zurückzuführen (Tabelle A.1-3 und Abbildung 5-4).

² Aufgrund der Carbonatisierung der Produkte bei pH 13 zeigen diese Proben einen gegenteiligen Trend, weshalb sie aus der Gesamtbetrachtung der NMR-Auswertung bzw. der Diskussion ausgeschlossen wurden.

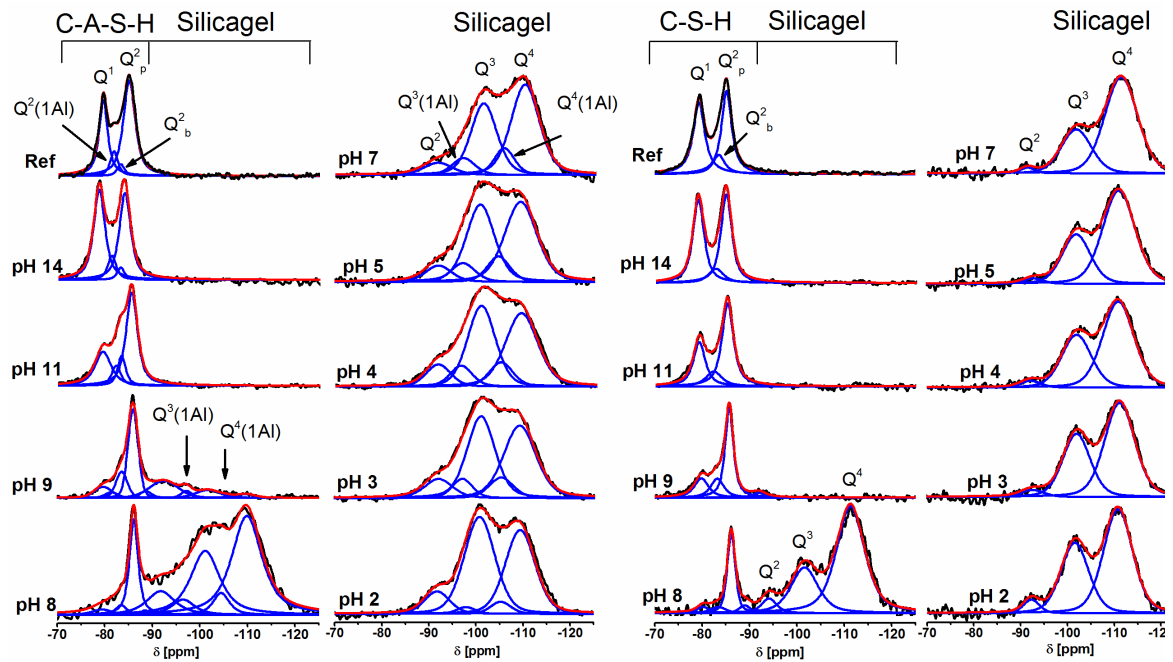


Abbildung 5-7. ^{29}Si -NMR-Spektren mit Ergebnissen der „deconvolution“ von den Lagerungsversuchen an den Proben C1 (C-A-S-H) und C5 (C-S-H) im pH-Bereich 2 bis 14. Schwarz: gemessenes Spektrum; blau: angepasste Peaks einzelner Gruppen; rot: Kumulative. Ref: unbehandelte Referenzprobe.

In der aluminiumfreien Probe C2 (C-S-H) ist nur ein leichter Rückgang der MCL festgestellt worden, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von z. B. (Lognot et al. 1998, Myers et al. 2015a). Dafür ist ein anderer Mechanismus verantwortlich, welcher in der Arbeit von (L'Hôpital et al. 2016a) beschrieben wurde. So führen hohe Alkaligehalte in der Lösung zu einem Austausch von Ca^{2+} -Ionen auf der Oberfläche und in der Zwischenschicht (engl. „interlayer“) der C-(A)-S-H-Struktur mit (im gegebenen Fall) Na^{+} -Ionen. Dieser Austausch resultiert in einer Restrukturierung der Silikatketten und der damit verbundenen Verkürzung der mittleren Kettenlänge (Abbildung 5-8). Mit hoher Wahrscheinlichkeit fand dieser Vorgang in der C-A-S-H-Probe ebenfalls statt, allerdings mit einem weitaus geringeren Beitrag, als dem durch die Lösung von Aluminium aus der Struktur. Theoretisch geht die Verkürzung der mittleren Kettenlänge im C-S-H mit einem Anstieg der Ca/Si-Verhältnisse einher (Cong und Kirkpatrick 1996, Chen et al. 2004), was hier jedoch nicht der Fall ist, da sich die Ca/Si-Verhältnisse in den Proben kaum ändern (Tabelle A.1-3). Das lässt sich durch das fehlende Calciumangebot in den NaOH-basierten Lagerungslösungen erklären.

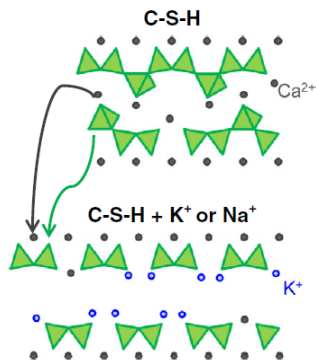


Abbildung 5-8. Schematische Darstellung der Reorganisation der Nahordnung im C-S-H. Dreiecke: Silikattetraeder; graue Kreise: Ca^{2+} ; blaue Kreise: K^+ (aus (L'Hôpital et al. 2016a)).

Der Einbau von Na^+ in die C-(A)-S-H-Struktur nach der Lagerung der Proben in der NaOH-Lösung (pH 14) ist zusätzlich an der Verschiebung der $\delta(^{29}\text{Si})$ -Signale zu kleineren Werten belegbar (Abbildung 5-9). Verglichen mit den zweiwertigen Ca^{2+} -Ionen werden die Silanolgruppen im C-(A)-S-H-Gerüst von den einwertigen Na^+ -Ionen weniger abgeschirmt, wodurch die Verschiebung zu weniger negativen $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werten zustande kommt. Dieser Effekt wurde bereits in zahlreichen Arbeiten beobachtet (Lognot et al. 1998, Viallis et al. 1999, Renaudin et al. 2009a, L'Hôpital et al. 2015, Myers et al. 2015a, L'Hôpital et al. 2016a).

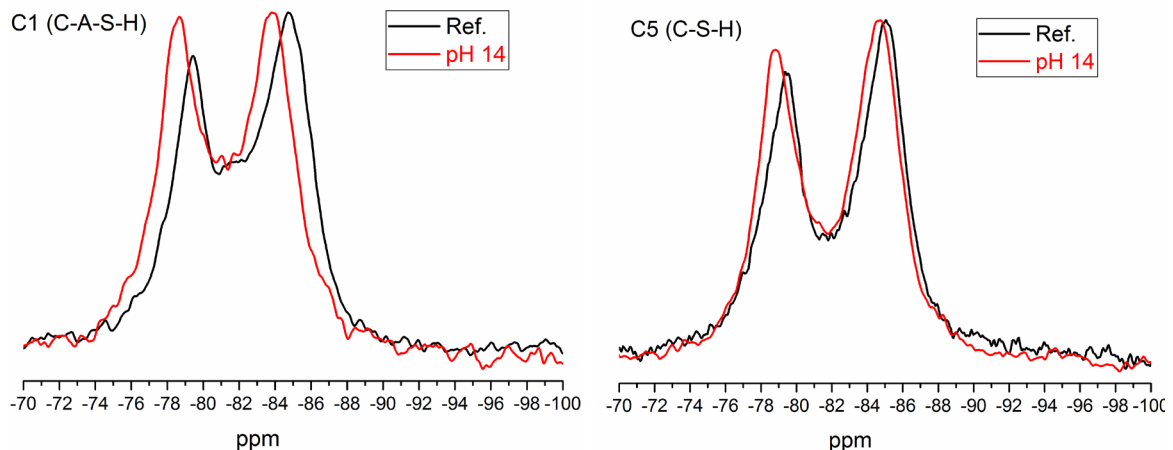


Abbildung 5-9. Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Spektren von den Referenzen und Proben nach den Lagerungsversuchen bei pH 14.

Von pH 11 bis hin zu pH 8 bleibt das Gerüst der Dreierketten im C-(A)-S-H nachweisbar. Die Decalcifizierung in diesem pH-Bereich führt zur Verlängerung der mittleren Kettenlänge in Richtung saurer pH-Werte, deutlich sichtbar an der Abnahme der Q^1 -Gruppen. Bei pH 9

zeichnet sich in den Spektren beider Proben eine breite Schulter zwischen -90 ppm und -100 ppm ab, welche dem Silicagel zuzuordnen ist (vgl. Werte mit der Tabelle 4-3). In der C-A-S-H Probe ist die Schulter mit den bereits vorhandenen Q^2 -, $Q^3(1Al)$ - und Q^3 -Gruppen etwas deutlicher ausgeprägt. In der C-S-H-Probe wird sie dagegen nur durch die Q^2 -Gruppe bei ca. 92 ppm charakterisiert. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen kann man bei diesem pH noch kein Silicagel nachweisen (s. Abbildung 5-3). Das Modell von (Walker et al. 2016) beschreibt die Bildung des Silicagels bereits ab dem pH 10. Dieser pH-Wert wurde in der vorliegenden Arbeit nicht erfasst, weshalb auch hier eine ähnliche Entwicklung nicht auszuschließen ist. Jedenfalls widersprechen die vorhandenen Ergebnisse dem Modell von (Walker et al. 2016) nicht zwangsläufig. Eine Datenerfassung bei pH 10 würde diese Informationslücke schließen.

Entsprechend den XRD-Ergebnissen kann bei pH 8 ein klarer Übergang von C-(A)-S-H zu Silicagel ausgemacht werden. Hier erreicht die Polykondensation der Silikatketten im C-(A)-S-H ihr Maximum (s. Tabelle A.3). Gleichzeitig beobachtet man ein starkes Wachstum der Q^n -Gruppen des Silicagels, die durch eine Quervernetzung der Dreierketten entstehen. Dadurch wandelt sich das zweidimensionale Silikatkettengerüst des C-(A)-S-H zu einem dreidimensionalen (Alumo-)Silikatnetzwerk des Silicagels um.

Ab pH 7 bis hin zu pH 2 ist in den Proben ausschließlich Silicagel nachweisbar. Beim genaueren Betrachten der Flächenanteile von den Q^n -Gruppen des Silicagels in diesem pH-Bereich fällt in erster Linie ein abnehmendes Q^4/Q^3 -Verhältnis hin zu sauren pH-Werten, v. a. in der C-A-S-H-Reihe, auf (Abbildung 5-7). Ähnliche Trends wurden in der Publikation von (Lutz et al. 2001) beobachtet, wobei hier u. a. Silicagele bei den pH-Werten 2 bis 8 synthetisiert und mittels ^{29}Si -NMR untersucht wurden. Die Si-Atome der Q^4 -Gruppen $\text{Si}(\text{OSi})_4$ sind zu allen Seiten über Sauerstoffbrücken verknüpft und bilden somit einen integralen Bestandteil des Silikatgerüsts. Die Vernetzung der restlichen Q^n -Gruppen des Silicagels ist niedriger, weil sie mindestens einen Sauerstoff in einer terminalen Position $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ besitzen, d.h. der Sauerstoff in dieser Bindung stellt keinen wesentlichen Bestandteil des Netzwerks im Silicagel dar. Auf dem Gebiet der Glas-, bzw. Silikatchemie werden solche terminalen Sauerstoffe als nicht-brückenbildend (engl. non-bridging oxygen, NBO) bezeichnet und binden die Netzwerkwanderer wie z. B. Ca^{2+} oder Alkalien (Stebbins et al. 2013). Im Gegensatz dazu stehen brückenbildende Sauerstoffe (engl. bridging oxygen, BO).

In vielen thematisch verwandten Publikationen wird häufig ein NBO/T-Wert aufgeführt (Mysen 1990, Mercier et al. 2009, Nishi et al. 2018, Xie et al. 2018). Dieser Wert gibt das Verhältnis von nicht-brückenbildenden Sauerstoffen zu Kationen in tetraedrischer Koordination (T) an und beschreibt den Grad der Depolymerisierung eines Glasnetzwerks. So wird beispielweise durch ein $NBO/T = 0$ ein vollständig polymerisiertes Netzwerk charakterisiert, folglich ist dieser Wert in einem depolymerisierten Netzwerk stets > 0 .

In der vorliegenden Arbeit entsteht im gegebenen System ganz klar kein Glasnetzwerk, jedoch lässt sich das o. e. Konzept in angepasster Form auf das Silicagel übertragen, weil sowohl Glas als auch Silicagel sich durch ein unregelmäßiges $[SiO_4]^{4-}$ -Netzwerk auszeichnen. Ausgehend von der Verteilung der Sauerstoffbindungen in den jeweiligen Q^n -Gruppen (Abbildung 5-10) und unter der Annahme einer Vernetzung durch Polymerisierung an den Silanolgruppen, lässt sich der Vernetzungsgrad (VG) im Silicagel gemäß folgender Gleichungen berechnen:

$$NBO = 2Q^2 + Q^3(1Al) + Q^3 \quad (5-1)$$

$$BO = Q^2 + \frac{3}{2}Q^3(1Al) + \frac{3}{2}Q^3 + 2Q^4(1Al) + 2Q^4 \quad (5-2)$$

$$VG = \frac{BO}{BO + NBO} \quad (5-3)$$

Folglich beschreibt ein Vernetzungsgrad von 1 in diesem Modell eine vollständige Polymerisierung des Silicagels. Die Stärke der Vernetzung bestimmt die mikrostrukturelle Beschaffenheit des Silicagels und damit auch seine physikochemischen Eigenschaften - ein wichtiger Aspekt angesichts der Tatsache, dass Silicagel eine physikalische Barriere zwischen dem angreifenden Medium und dem intakten Kernbeton erzeugt.

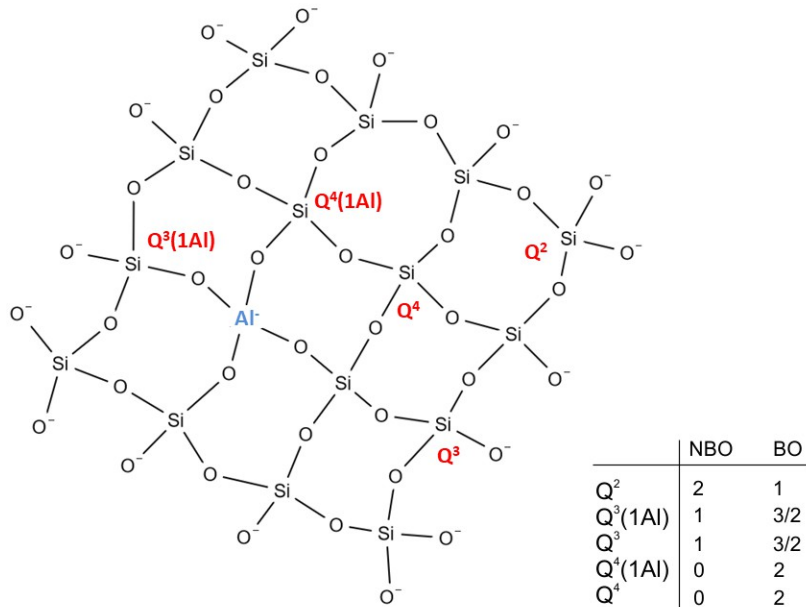


Abbildung 5-10. Schematische 2D-Darstellung eines Ausschnitts der Mikrostruktur von Silicagel sowie Verteilung der Sauerstoffe. NBO: nicht-brückenbildende Sauerstoffe (jeweils 1 O pro Si), BO: brückenbildende Sauerstoffe (jeweils 1/2 O pro Si). Winkel, Bindungslängen und Verteilung einzelner Qⁿ-Gruppen sind nicht realitätsgetreu abgebildet und dienen nur Anschauungszwecken.

Der Vernetzungsverlauf des Silicagels in Abhängigkeit von den jeweiligen pH-Werten ist in Abbildung 5-11a und Tabelle A.3 dargestellt. Beide Probenreihen zeigen über den hier betrachteten pH-Bereich eine annähernd parallele Entwicklung. Eine beginnende Vernetzung des Silicagels zeichnet sich bei pH 9 ab, gefolgt von einem steilen Anstieg im Übergangsbereich (pH 8) und erreicht ihr Maximum bei pH 7. Im weiteren Verlauf zwischen pH 5 und pH 2 sinken die VG-Werte wieder leicht ab. Zu erklären ist dieser Trend hauptsächlich mit der fortschreitenden Lösung von Silicium aus dem Netzwerk (Abbildung 5-4), denn jedes gelöste Siliciumatom verringert die Koordination Qⁿ der direkt umgebenden Silanolgruppen um eine Ordnung, was eine Erhöhung des NBO-Anteils zur Folge hat.

Verglichen mit der C-S-H-Probenreihe (C5) liegen die VG-Werte in der C-A-S-H-Reihe (C1) mit Ausnahme des pH 9 konstant niedriger. Das lässt sich hauptsächlich auf einen höheren Anteil von Q³ im Silicagel der C-A-S-H-Reihe zurückführen. Einen weiteren quantitativen Beitrag zur Absenkung der Werte bringt die Q³(1Al)-Gruppe mit einem zusätzlichen NBO ein. Somit scheint sich der Aluminiueinbau in das Silikatnetzwerk auf den Polymerisierungsprozess des Silicagels auszuwirken, wie bereits in Untersuchungen von (Myers et al. 2015b) postuliert.

Eine weitere Größe, die vom Aluminiumeinbau beeinflusst wird, ist die Protonenaufnahme im Silicagel im Zuge der Kompensation der Überschussladung Z_e , um Silanolgruppen bilden zu können. Diese Größe wurde bereits in der Veröffentlichung von (Gutberlet et al. 2015) beschrieben und lässt sich für ein gegebenes System wie folgt herleiten.

$$Z_e = \frac{a(NBO)^-}{a(Si + Al)} + \frac{n(Al)^- + n(Ca)^{2+}}{n(Si + Al)} \quad (5-4)$$

n = Molare Konzentration, bestimmt mit ICP-OES

a = Anteil an der Gesamtfläche des ^{29}Si -NMR-Spektrums

$$a(NBO) = 2Q^2 + Q^3 + Q^3(1Al)$$

$$a(Si+Al) = [Q^2 + Q^3 + Q^3(1Al) + Q^4 + Q^4(1Al)] + 0,25 \cdot Q^3(1Al) + 0,25 \cdot Q^4(1Al)$$

Die Berechnung der Z_e -Werte wurde auf den pH-Bereich von 7 - 2 beschränkt, weil das System bei pH 8 und 9 zweiphasig ist, weshalb eine quantitative Bestimmung des Anteils an Ca^{2+} im Silicagel nicht möglich ist.

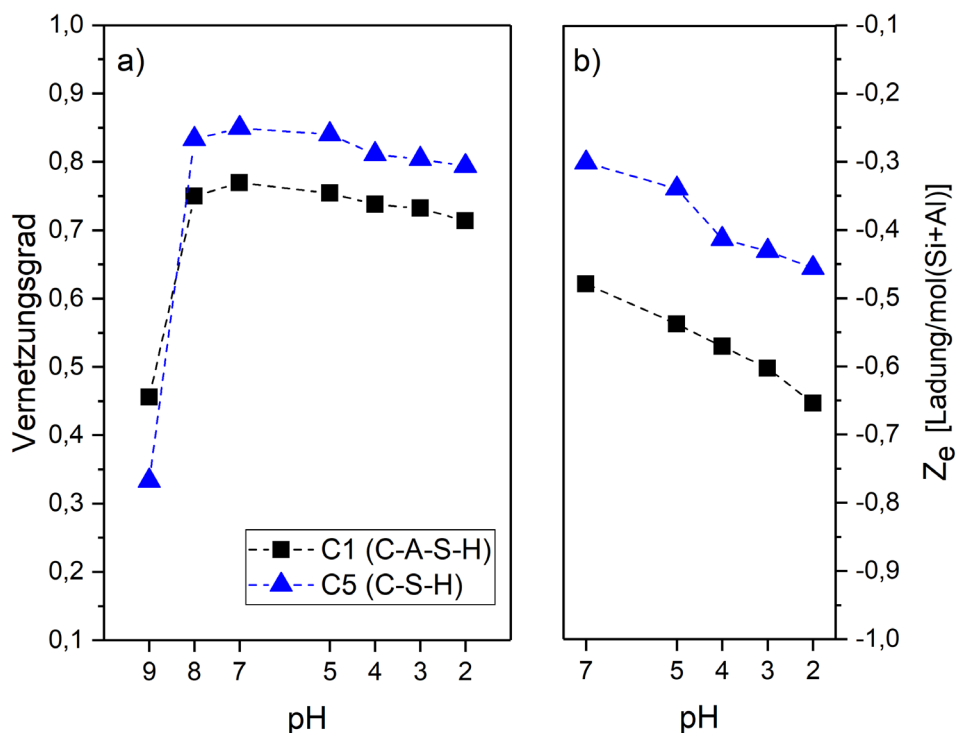


Abbildung 5-11, a) Vernetzungsgrad und b) Überschussladung im Silicagel in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Der Blick auf die Z_e -Trends in beiden Probenreihen (Abbildung 5-11b und Tabelle A.3-2) erlaubt mehrere Schlussfolgerungen. Zum einen wird die Ladung mit der pH-Absenkung allgemein negativer. Der Einbau von Aluminium in das Silicagel bewirkt ebenfalls eine Steigerung der Negativität, wodurch hier eine höhere Protonenbindung ermöglicht wird, wie oben erwähnt. Den größten Beitrag zur Bildung der Überschussladung bringen die nicht-brückenbildenden Sauerstoffe (Tabelle A.3-2). Folglich kann die Protonenaufnahme im Silicagel als eine physikochemische Eigenschaft betrachtet werden, welche mit seinem Vernetzungsgrad verknüpft ist. Die Auswirkung dieser beiden Größen auf die Säureresistenz des Betons muss in weiteren Experimenten geklärt werden.

In der Abbildung 5-12 sind die wichtigsten Parameter, die über das hier untersuchte pH-Profil betrachtet wurden, schematisch zusammengefasst.

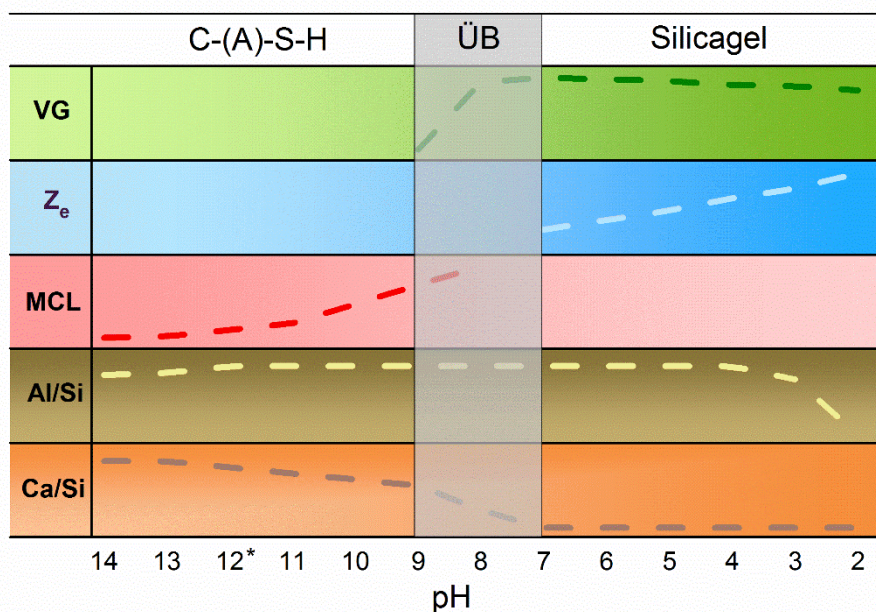


Abbildung 5-12. Schematischer Verlauf einiger physikalischer Größen von C-(A)-S-H und Silicagel im gesamten pH-Profil. Mit „*“ ist der gerundete Gleichgewichts-pH der Referenzen markiert; ÜB: Übergangsbereich; VG: Vernetzungsgrad; Z_e : Überschussladung an der Oberfläche des Silicagels; MCL: mittlere Kettenlänge im C-(A)-S-H.

5.2.2 Carbonatisierung

Die Carbonatisierungsversuche erfolgten im Klimaschrank bei 20 °C/65 % r. F. und CO₂-Konzentrationen von 0,04 Vol.-%, 2 Vol.-% und 4 Vol.-% an den Proben C1 (C-A-S-H), C2 (C-K-A-S-H) und C5 (C-S-H), wobei das Fortschreiten der Carbonatisierungsreaktion zu drei Zeitpunkten erfasst wurde: nach 1h, 24h und 168h Lagerungsdauer.

In der Abbildung 5-13 ist der mineralogische Phasenbestand von allen Proben qualitativ zusammengefasst. Angefangen mit 1h Beaufschlagungsdauer sind in den C-S-H- und C-A-S-H-Proben keine qualitativ wahrnehmbaren Veränderungen in der Fernordnung festzustellen. In der C-K-A-S-H-Probe sind allerdings bereits bei 0,04 % CO₂ schwache Reflexe von der metastabilen CaCO₃-Modifikation Vaterit sichtbar, die sich bei 2 % und 4 % CO₂ deutlich ausbilden. Die Fernordnung von C-K-A-S-H bleibt dabei bei allen CO₂-Konzentrationen erhalten. Nach 24h entsteht im C-S-H bei 0,04 % CO₂ noch kein kristallines CaCO₃. In C-A-S-H beginnen sich sehr schwache Vaterit-Reflexe abzuzeichnen, die in C-K-A-S-H an Intensität gewinnen. Bei hohen CO₂-Konzentrationen bildet sich in allen Proben Vaterit als Hauptphase heraus, wobei die Fernordnung von C-(K)-(A)-S-H weitestgehend verloren geht. Zum Zeitpunkt von 168h Lagerungsdauer nimmt bei 0,04 % CO₂ der Anteil an Vaterit in allen drei Proben wesentlich zu. Abschließend mit 2 % und 4 % CO₂ sind in den Röntgendiffraktogrammen nach 168h nur CaCO₃-Modifikationen nachzuweisen. Der Bildung von Calcit und Aragonit konnte kein Trend zugeordnet werden. Diese beiden CaCO₃-Modifikationen treten als Nebenphasen ab 24h Lagerungszeit punktuell in jeder Probenreihe auf.

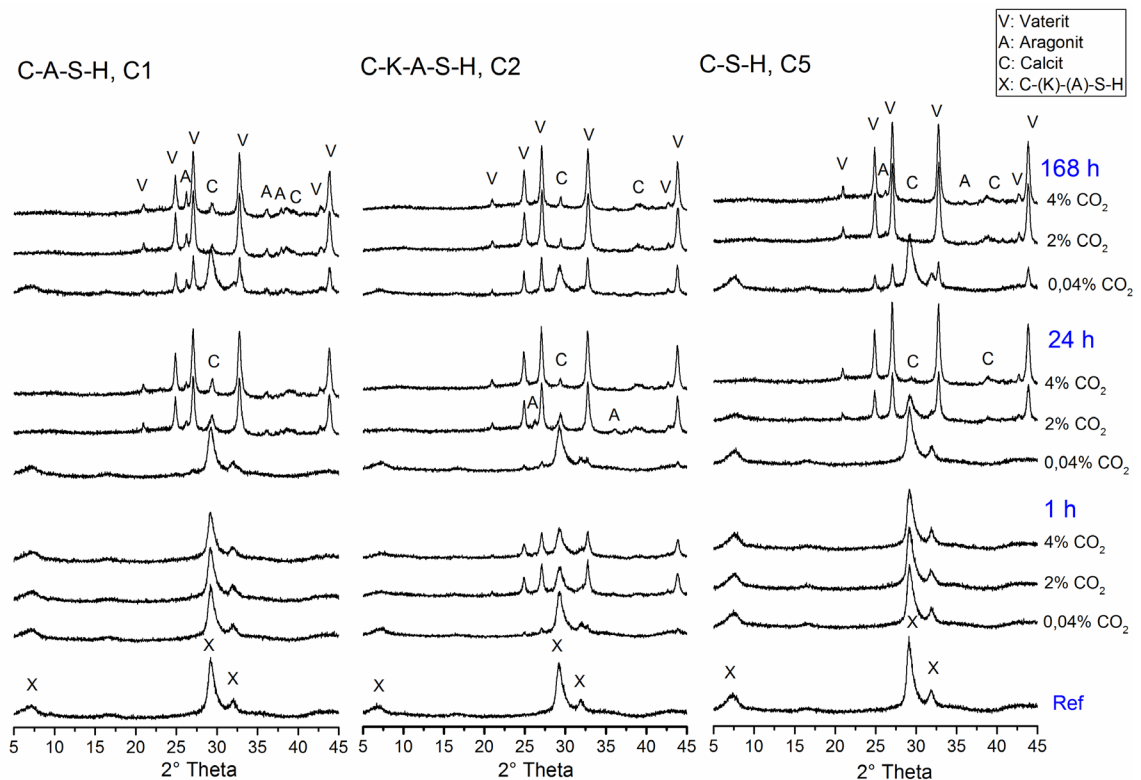


Abbildung 5-13. Röntgenpulverdiffraktogramme von den Proben C1 (C-A-S-H), C2 (C-K-A-S-H) und C5 (C-S-H) nach 1h, 24h und 168h Beaufschlagungsdauer mit jeweils 0,04 %, 2 % und 4 % CO₂. Ref: Ausgangsproben.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die CaCO_3 -Modifikation Vaterit in allen Probenreihen zum Ende der Lagerungszeit als Hauptphase dominiert. Folglich scheint die Variation in der chemischen Zusammensetzung vom C-S-H zumindest in dieser Versuchsanordnung keine Rolle zu spielen. Vielmehr könnten die CO_2 -Konzentration und die relative Feuchte für die Ausbildung, bzw. Umwandlung bestimmter CaCO_3 -Modifikationen von Bedeutung sein, wie in der Studie von (Sauman 1971) gezeigt wurde. Hier wurden 11Å-Tobermorit und C-S-H-Gel mit 1%, 10% und 30% CO_2 bei relativen Feuchten von 50 %, 75 % und 100 % carbonatisiert. Als Ergebnis der Studie wurde bei CO_2 -Konzentrationen $\leq 10\%$ und moderaten Feuchten (50 % und 75 %) eine bevorzugte Bildung von Vaterit festgestellt, der sich später in die stabile Modifikation Calcit umwandelte. Bei 30 % CO_2 und 100 % relativer Feuchte bildete sich Calcit direkt. Der Autor erklärte diese Entwicklung mit den Unterschieden in der Basizität (d.h. im pH-Wert) der die Probenpartikel umgebenden Lösung bei verschiedenen CO_2 -Gehalten. Die experimentellen Bedingungen in der vorliegenden Arbeit mit der maximalen CO_2 -Konzentration von 4 % und 65 % r. F. spiegeln die Ergebnisse von (Sauman 1971) wider und weisen darauf hin, dass bei den gegebenen Bedingungen die Stabilisierung von CaCO_3 über mindestens eine Zwischenstufe stattfindet.

Eine quantitative Erfassung der gebildeten Calciumcarbonate erfolgte mittels der thermogravimetrischen Analyse (Tabelle A.2). Ein Vorteil der Thermoanalyse gegenüber der Röntgenbeugung besteht in der Möglichkeit, zusätzlich zu kristallinen CaCO_3 -Modifikationen auch cryptokristallines und amorphes CaCO_3 (als Gesamtgehalt) zu erfassen, welches während der Carbonatisierung in OPC-Mörteln und Betonen entstehen kann (Cole und Kroone 1960, Moorehead 1986, Stepkowska et al. 2004). Eine Übersicht von den TGA-Kurven mit den entsprechenden Ableitungen (DTG) ist in der Abbildung 5-14 dargestellt.

Über den betrachteten Temperaturbereich von 40°C bis 1000°C zeichnen sich in den Kurvenverläufen mehrere Abschnitte mit Massenverlust ab. Ein erster ausgeprägter Bereich entsteht beim Aufheizen der Proben zwischen 40°C und ca. 300°C. Hier verdampft das adsorptive und das chemisch gebundene Wasser im C-(K)-(A)-S-H. Ein weiterer breiter DTG-Peak findet sich bei ca. 600°C und ist auf eine Decarbonatisierung von Calciumcarbonaten zurückzuführen. Da dieser Bereich sich von 350°C bis hin zu 750°C

erstreckt, kann man einzelne Carbonatmodifikationen nicht auseinanderhalten. In einigen Proben zeigt sich in den frühen Stunden der Carbonatisierung außerdem ein schwach ausgeprägter DTG-Peak im Temperaturintervall zwischen 300°C und 550°C, welcher dem Prozess der Dehydratation von dem chemisch gebundenen Wasser im amorphen Calciumcarbonathydrat zugeordnet werden kann (Brečević und Nielsen 1989, Goto et al. 1995, Stepkowska et al. 2004, Rostami et al. 2012a, El-Hassan et al. 2013) und der Bildung von kristallinen CaCO_3 -Phasen vorausgeht. Die Decarbonatisierung vom entwässerten, amorphen CaCO_3 ist in den entsprechenden DTG-Kurven bei ca. 800°C zu sehen. Einige Studien schreiben dieser Phase eine wichtige Bedeutung für die Entwicklung von Frühfestigkeiten während der Carbonatisierung zu (Rostami et al. 2012a, Neves Junior et al. 2015, Ashraf 2016).

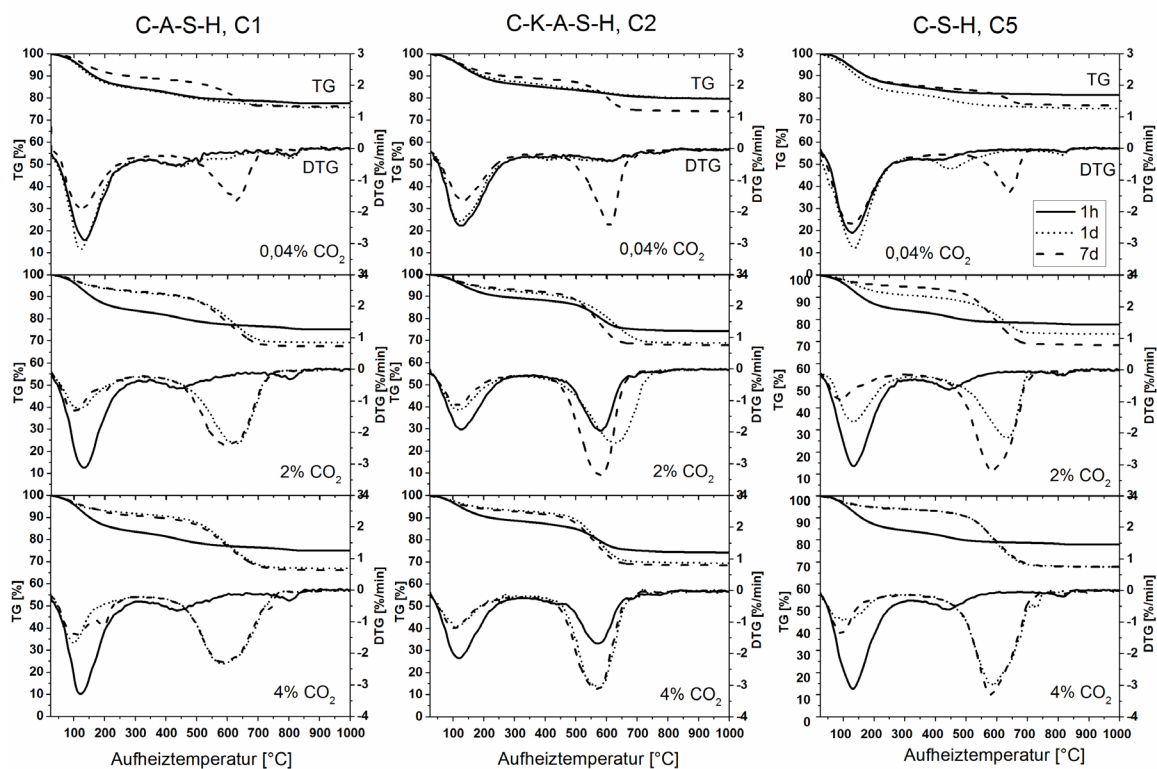


Abbildung 5-14. Thermogravimetrische Analyse von den Proben C1 (C-A-S-H), C2 (C-K-A-S-H) und C5 (C-S-H) nach der Lagerung in der Klimakammer bei 0,04 %, 2 % und 4 % CO_2 zum Lagerungsende nach 1h, 1d und 7d.

Aus der quantitativen Bestimmung der Calciumcarbonatgehalte in den Proben in Abhängigkeit von der CO_2 -Konzentration und Lagerungsdauer lässt sich die Reaktionskinetik in den einzelnen Probenreihen ableiten.

Allgemein wird eine Reaktion, in der zwei Edukte zu einem oder mehreren Produkten reagieren



als eine Reaktion zweiter Ordnung bezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesem Reaktionstyp hängt u.a. von der Konzentration der Edukte ab. Im vorliegenden System wird die Konzentration des Edukts CO_2 über die gesamte Lagerungsdauer konstant gehalten, weshalb er keine Konzentrationsänderung über die Zeit erfährt. Aus diesem Grund muss in dieser experimentellen Anordnung vielmehr von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ausgegangen werden. Wenn die Konzentration von B nahezu konstant ist, gilt nach dem Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion pseudo-erster Ordnung

$$\frac{d[C]}{dt} = k' \cdot [A], \text{ mit } k' = k \cdot [B]_0 \quad (5-6)$$

mit k gleich der Geschwindigkeitskonstante.

Für die nachfolgende Herleitung werden die Konzentrationen von Edukten und Produkten in der vorliegenden experimentellen Aufstellung wie folgt festgelegt:

C_{CO_2} : CO_2 -Konzentration in der Umgebungsatmosphäre [Vol.-%]

C_{ges} : Gesamtmenge an Calcium im System in [mmol/g], definiert durch die Zusammensetzung der Referenzproben

$C_{\text{carb}}(t)$: Calcium in CaCO_3 nach der Zeit t in [mmol/g], bestimmt aus der TGA

$C_{\text{CSH}}(t)$: Calciumgehalt in C-(K)-(A)-S-H-Proben nach der Zeit t in [mmol/g]. Es gilt

$$C_{\text{CSH}}(t) = C_{\text{ges}} - C_{\text{carb}}(t)$$

sowie C_{CSH} gleich A , C_{CO_2} gleich B und C_{carb} gleich C in der Gleichung (5-5).

Die Carbonatisierungsreaktion von den C-(K)-(A)-S-H-Proben kann stark vereinfacht als



ausgedrückt werden, wobei in dieser Gleichung die Produkte Silicagel und Wasser aus dem Zerfall von C-S-H vernachlässigt werden. Übertragen auf die Gl. (5-6) ergibt sich für die zeitabhängige Konzentrationszunahme des Produkts C_{carb}

$$\frac{dC_{carb}}{dt} = k' C_{CSH} = k C_{CO_2} C_{CSH} \quad (5-8)$$

Aus der Definition von C_{CSH} bei $t > 0$ ist die obige Gleichung in

$$\frac{dC_{carb}}{(C_{ges} - C_{carb})} = k C_{CO_2} dt \quad (5-9)$$

umformbar. Die Integration auf beiden Seiten der Gl. (5-9)

$$\int \frac{dC_{carb}}{(C_{ges} - C_{carb})} = k C_{CO_2} \int dt \quad (5-10)$$

ergibt

$$-\ln(C_{ges} - C_{carb}) + X = kt C_{CO_2} \quad (5-11)$$

mit X gleich der Integrationskonstante. Zum Zeitpunkt $t = 0$ gilt $C_{carb} = 0$. Daraus folgt für die Integrationskonstante $X = \ln(C_{ges})$. Hiermit gilt für die Konzentration C_{carb} nach der Zeit t eine exponentielle Abhängigkeit:

$$C_{carb} = C_{ges}(1 - e^{-kt C_{CO_2}}), \quad (5-12)$$

welche sich in der Abbildung 5-15 in einer vereinfachten Form graphisch veranschaulichen lässt. Anbei zeigt sich in den experimentellen Reihen mit 2 % und 4 % CO_2 ein exponentieller Verlauf, welcher den in der Gleichung (5-12) hergeleiteten Ausdruck widerspiegelt. In der Probenreihe mit 0,04 % CO_2 ist der Verlauf der Anpassungskurve dagegen linear. Die Prozesse bei allen hier betrachteten CO_2 -Konzentrationen unterliegen den gleichen thermodynamischen Gesetzen, somit muss Carbonatisierung theoretisch analog der Gleichung (5-12) auch bei 0,04 % CO_2 exponentiell verlaufen. Auf Grund der langsamen Kinetik ist die Annahme zulässig, dass

im System mit 0,04 % CO₂ im Zeitraum der Messungen nur in etwa der annähernd lineare Teil der Exponentialfunktion abgebildet wurde.

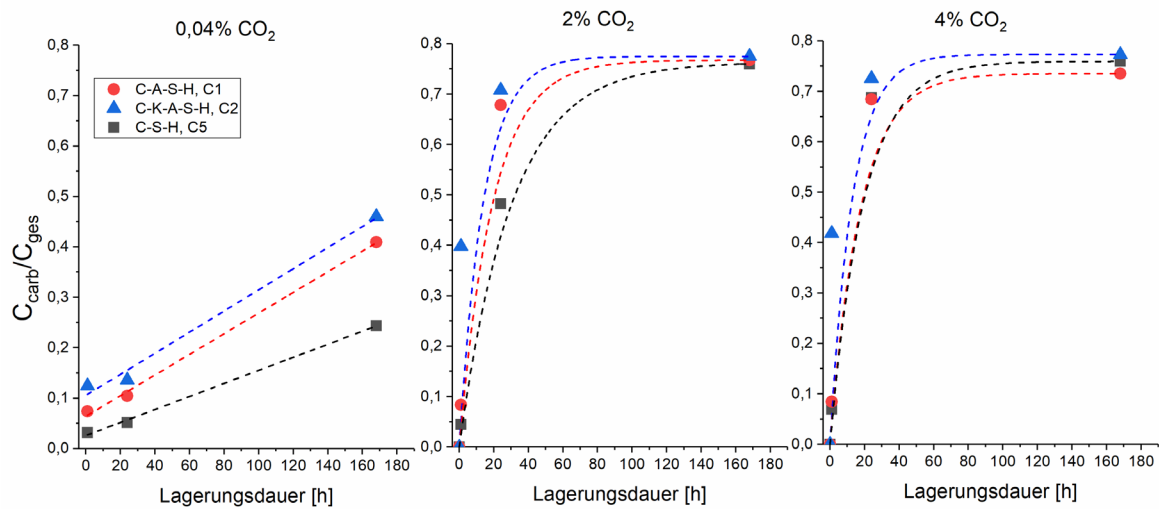


Abbildung 5-15. Das Verhältnis von Calcium in CaCO₃ zu Gesamtcalcium in zeitlicher Abhängigkeit bei verschiedenen CO₂-Konzentrationen. Gestrichelte Linien zeigen Annäherungen jeweiliger Datenreihen: linear bei 0,04 % CO₂, negativ exponentiell bei 2 % und 4 % CO₂.

Im Prinzip wären die C-S-H-Phasen auch bei natürlichen CO₂-Konzentrationen vollständig zersetzbar, wie bereits in der Studie von (Visser 2014) gezeigt wurde. Danach hätte die CO₂-Konzentration wenig Einfluss auf das endgültige thermodynamische Gleichgewicht (d. h. Endzustand) und würde sich nur auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken. Um diese Frage genau zu beantworten sind Messungen über deutlich längere Lagerungszeiträume bei natürlicher CO₂-Konzentration erforderlich.

Neben dem Einfluss der CO₂-Konzentration auf die Reaktionskinetik stellt sich eine weitere Frage nach der Abhängigkeit der Carbonatisierungsgeschwindigkeit von der Probenzusammensetzung. Durch die Umformung der Gleichung (5-12) lässt sich der Term $-\ln(1-C_{carb}/C_{ges})$ gegen $t \cdot C_{CO_2}$ mit der Steigung k als Geschwindigkeitskonstante auftragen. Diese einfache Näherung gilt nur für Daten bei der natürlichen CO₂-Konzentration mit dem annähernd linearen Verlauf (Abbildung 5-15), erlaubt dennoch einen Rückschluss auf den Einfluss der Probenzusammensetzung, gezeigt in der Abbildung 5-16.

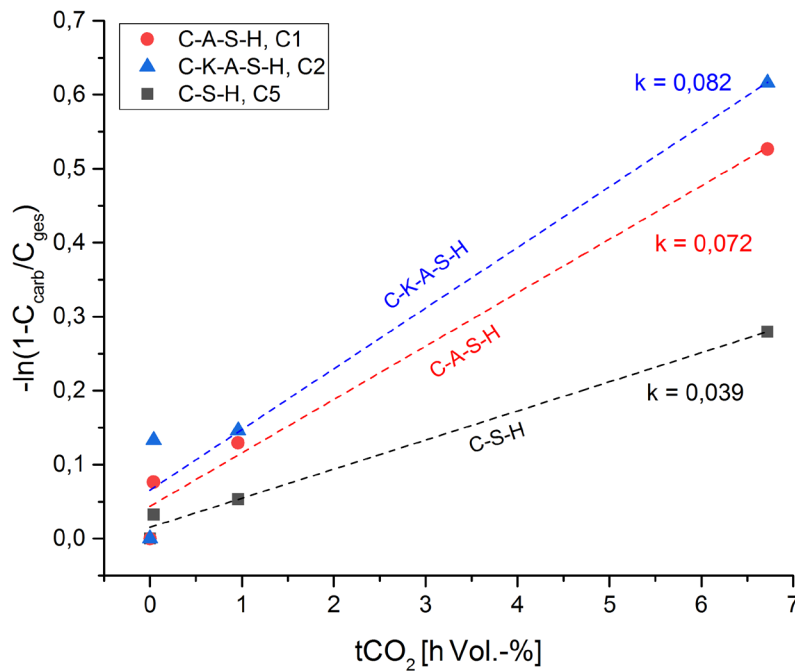
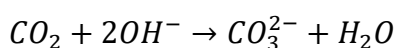


Abbildung 5-16. Reaktionskonstante k in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung. k wurde durch die lineare Anpassung der jeweiligen Datenpunkte ermittelt.

Beim Vergleich der drei Probenzusammensetzungen verläuft die Carbonatisierung von C-S-H mit $k = 0,039 \text{ h}^{-1} \text{ Vol.}\%^{-1}$ am langsamsten. Strukturelles Aluminium im C-A-S-H erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ($k = 0,072 \text{ h}^{-1} \text{ Vol.}\%^{-1}$). Die Anwesenheit von Alkalien im System beschleunigt diesen Prozess zusätzlich ($k = 0,082 \text{ h}^{-1} \text{ Vol.}\%^{-1}$). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Beobachtungen in der Arbeit von (Kobayashi und Uno 1989). Die Autoren stellten in Zementmörteln mit höheren Alkaligehalten nach einer Beaufschlagung der Proben mit 10 % CO_2 eine beschleunigte Carbonatisierung fest. In einer später erschienenen Studie von (Hidalgo et al. 2008) wird die beschleunigende Wirkung der Alkalien auf die Carbonatisierung ebenfalls postuliert und mit der im Kap. 2.2.2 beschriebenen Gleichung (2-5):



begründet. So wird das CO_2 zuerst im Porenwasser gelöst und reagiert mit OH^- -Ionen zu CO_3^{2-} . Diese Reaktion ist demnach u. a. von der OH^- -Ionenkonzentration und folglich vom Gehalt an gelösten Alkalien in der Porenlösung abhängig.

Auf der Nahordnungsebene laufen während der Carbonatisierung dem im Kap. 5.2.1 beschriebenen Säureangriff ähnliche Prozesse ab. Eine Übersicht der ^{29}Si -NMR-Spektren

der Proben nach der 168h-Lagerung ist in der Abbildung 5-17 gezeigt. Eine Decalcifizierung der C-(K)-(A)-S-H-Phasen bei 0,04 % CO₂ ist durch die Verlängerung der mittleren Kettenlängen qualitativ belegbar, zu sehen an den abnehmenden Q¹/Q²-Verhältnissen. Des Weiteren ist bei 0,04 % CO₂ die beginnende Entstehung von Silicagel v. a. in den C-(K)-A-S-H-Proben sichtbar. Bei 2 % und 4 % CO₂ ist in allen Proben ausschließlich Silicagel nachweisbar, konsistent mit der fehlenden Fernordnung von C-(K)-(A)-S-H in den jeweiligen XRD-Messungen (Abbildung 5-13).

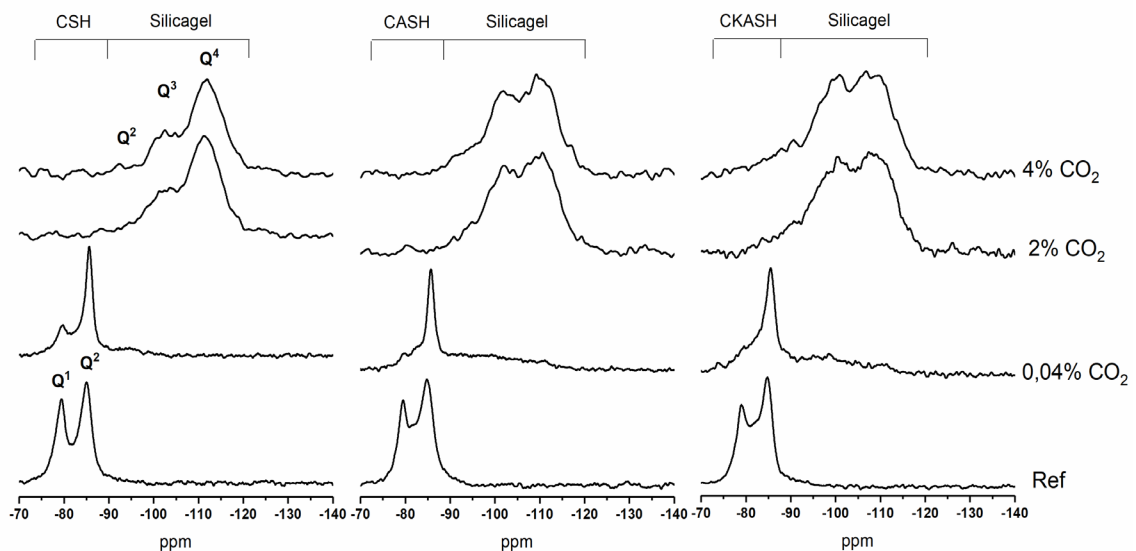


Abbildung 5-17. ²⁹Si-NMR Spektren von den Proben (von links nach rechts): C1 (C-A-S-H), C2 (C-K-A-S-H) und C5 (C-S-H) nach 168 h Beaufschlagungsdauer mit jeweils 0,04 %, 2 % und 4 % CO₂. Ref: Ausgangsproben.

In Orientierung an den Ergebnissen aus den Versuchen mit Salzsäure lassen sich anhand der ²⁹Si-Spektren folgende Gleichgewichts-pH-Werte für die Endzustände nach Carbonatisierung ableiten: pH 8 - 9 entspricht 0,04 % CO₂ (hier tritt die Depassivierung der Stahlbewehrung ein!) und pH ≤ 7 entspricht 2 bis 4 % CO₂. Ein niedriger pH-Wert in den Proben nach der Carbonatisierung wird zudem durch das Auftreten von amorphen CaCO₃ bei den frühen Reaktionszeitpunkten bestätigt, welches laut (Brečević und Nielsen 1989) im Porenwasser unterhalb von pH 9 gebildet wird.

In den ²⁷Al-NMR-Spektren (Abbildung 5-18) ist eine Verschiebung der δ-Werte in den Referenzen von 69 ppm bis hin zu 53 ppm nach der Lagerung der Proben zu verzeichnen. Lediglich bei den 1h-Proben bei 0,04 % CO₂ ist dieser Prozess noch nicht abgeschlossen. Diese Verschiebung ist gegeben durch den Übergang des Aluminiums von q²(2Si) in der Dreierkettenstruktur des C-(K)-A-S-H zu qⁿ(nSi) mit n= 3 und 4 im Silicagel (vgl. mit Kap

5.2.1). Eine Bildung weiterer aluminiumhaltiger Phasen geht aus den vorliegenden ^{27}Al -NMR Spektren nicht hervor.

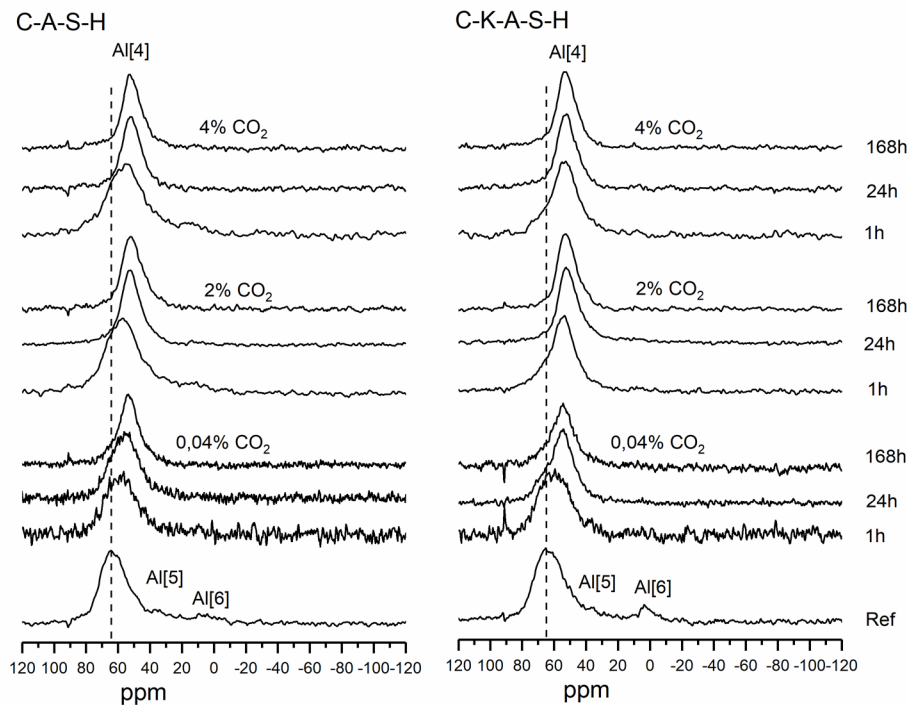


Abbildung 5-18. ^{27}Al -NMR Spektren von den Proben C1 (C-A-S-H) und C2 (C-K-A-S-H) nach Lagerung in der Klimakammer bei 0,04 %, 2 % und 4 % CO_2 . Ref: Ausgangsproben.

Betrachtet man die Carbonatisierungsreaktion nach 168 h in den Probenreihen bei hohen CO_2 -Konzentrationen als abgeschlossen (s. Ergebnisse der XRD und ^{29}Si -NMR), so fällt außerdem auf, dass nicht das gesamte Calcium aus der Zersetzung von C-(K)-(A)-S-H in CaCO_3 eingebaut wurde. Diese Feststellung ist von den entsprechenden $C_{\text{carb}}/C_{\text{ges}}$ -Verhältnissen abzuleiten (Abbildung 5-15 und Tabelle A.2), welche sich deutlich unterhalb 1 befinden. Folglich muss ein Teil des Calciums in das Silicagel zwecks Ladungsausgleich eingebaut worden sein.

5.2.3 Sulfatangriff

Testreihe 1 (ohne Portlandzugabe)

Nach der Lagerung (7 d) der C-(K)-A-S-H-Proben in Natriumsulfatlösungen konnte in der Testreihe 1, neben einem geringen Anteil an CaCO_3 aufgrund der leichten Carbonatisierung der Proben, keine Bildung weiterer kristalliner Phasen festgestellt werden (Abbildung 5-19, links). Verglichen mit den Referenzen, ist in den jeweiligen Diffraktogrammen der Lagerungsprodukte eine Verschiebung des [002]-Reflexes zu niedrigeren d-Werten zu beobachten, v.a. deutlich in den kaliumhaltigen Proben C2 und C4. Analog zu den Feststellungen von (L'Hôpital et al. 2016a) lässt dieser Verlauf auf einen Einbau von Natrium, begleitet von der Reduktion des mittleren Basalabstands, in den C-(K)-A-S-H-Proben schließen.

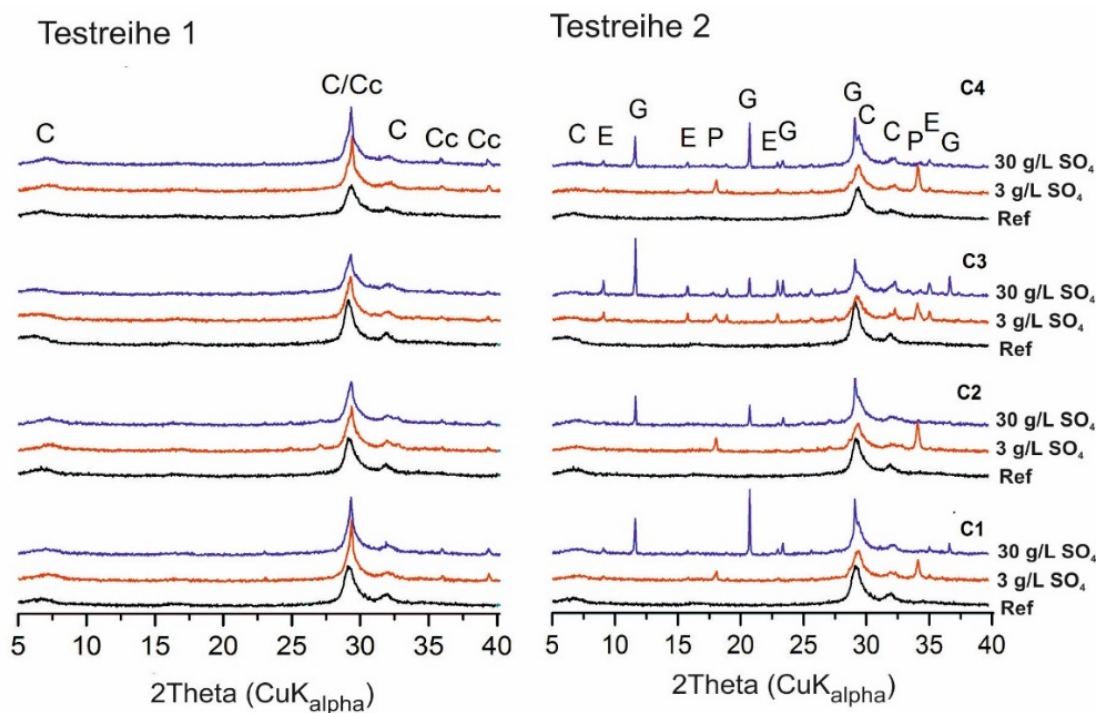


Abbildung 5-19. Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben nach der Lagerung (168 h) in Na_2SO_4 -Lösungen ohne (Testreihe 1) und mit Portlandzugabe (Testreihe 2). Ref: nicht-gelagerte Ausgangsproben; C: C-(K)-A-S-H; E: Ettringit; P: Portlandit; G: Gips, Cc: Calcit. C1: (C-A-S-H), Al/Si = 0,05; C2 (C-K-A-S-H); Al/Si = 0,05; C3 (C-A-S-H); Al/Si = 0,1; C4 (C-K-A-S-H), Al/Si = 0,1.

Der pH-Wert entsprechender Filtrate liegt unterhalb der Portlandsättigung (Abbildung 5-20 und Tabelle A.1-2), was zu einer Decalcifizierung der C-A-S-H-Phasen führt. Aus diesem Grund steigt in den Proben der Testreihe 1 erwartungsgemäß die mittlere Kettenlänge an

(s. Tabelle A.3-1 und Abbildung 5-21), analog zu den bereits beschriebenen Vorgängen während des Säureangriffs bzw. der Carbonatisierung.

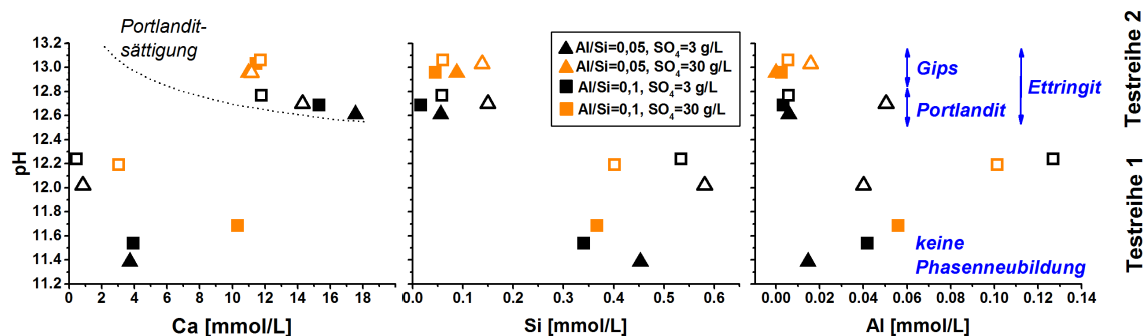


Abbildung 5-20. pH als Funktion der Konzentrationen von Si, Ca und Al in Filtraten nach Lagerung von C-(K)-A-S-H in Sulfatlösungen. Volle Symbole: C-A-S-H, leere Symbole: C-K-A-S-H. Testreihe 2: mit Zugabe von Portlandit.

Silicium und Aluminium gehen nur zu einem geringen Anteil von $\leq 0,5$ M.-% (bezogen auf die Einwaage) in Lösung, resultierend in leicht niedrigeren Al[4]/Si-Verhältnissen (bestimmt mit ^{29}Si -NMR), verglichen mit den Referenzen (C3 und C4 in Tabelle A.3-1). Somit scheint das Aluminium hauptsächlich aus den Brückentetraedern der C-(K)-A-S-H-Phasen gelöst worden zu sein. Analog zu den Ergebnissen der ^{29}Si -NMR, zeigt sich in den ^{27}Al -NMR-Spektren eine Verminderung der Intensität des vierfach-koordinierten Aluminiums bei 69 ppm (Abbildung 5-22). Ferner scheinen die CAH-Phasen unter den gegebenen Bedingungen stabil zu bleiben, da sich die Intensität der chemischen Verschiebung bei 9 ppm kaum ändert.

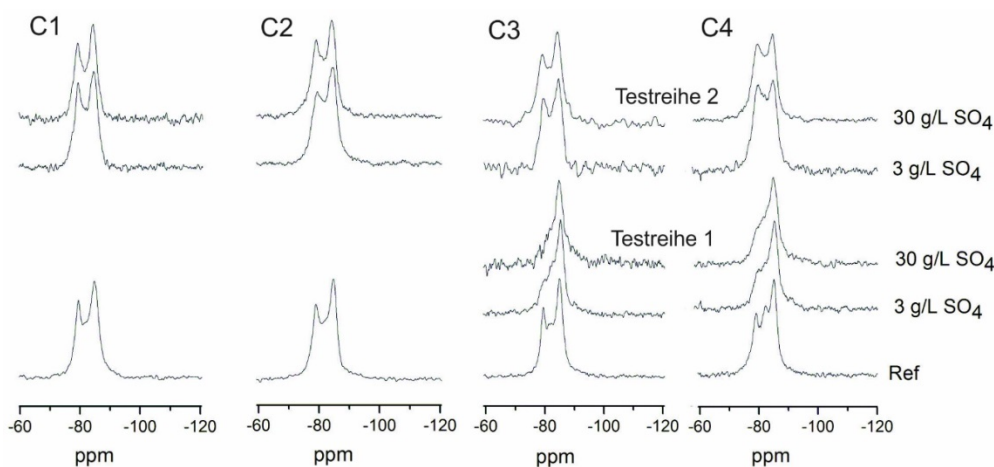


Abbildung 5-21. ^{29}Si -NMR-Spektren der Proben nach der Lagerung in Na_2SO_4 -Lösungen ohne (Testreihe 1) und mit Portlanditzugabe (Testreihe 2). C1: (C-A-S-H), Al/Si = 0,05; C2 (C-K-A-S-H); Al/Si = 0,05; C3 (C-A-S-H); Al/Si = 0,1; C4 (C-K-A-S-H), Al/Si = 0,1.

Das in den C-K-A-S-H-Proben (C2 und C4) eingebaute Kalium geht zum großen Teil in Lösung und bedingt einen Anstieg der pH-Werte (Abbildung 5-20 und Tabelle A.1-1). Angesichts der steigenden Löslichkeit von Aluminium mit steigendem pH-Wert aufgrund der Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ wurden in den entsprechenden Filtraten höhere Aluminiumkonzentrationen gemessen (vgl. volle und leere Symbole in Abbildung 5-20). Gleichzeitig verschiebt sich durch das Eintreten des Kaliums in die Lösung das Lösungsgleichgewicht zwischen C-K-A-S-H und Ca^{2+} in Richtung niedrigerer Calciumgehalte, gut zu sehen beim Vergleich der Calciumkonzentrationen in der Tabelle A.1-1. Die fehlende Phasenbildung von Ettringit und/oder Gips in den Proben der Testreihe 1 belegt, dass zumindest bei den gegebenen experimentellen Bedingungen die Menge des gelösten Calciums aus den C-A-S-H-Phasen, unabhängig von der Sulfat- oder Aluminiummenge in der Lösung, für eine Ettringit- und/oder Gipsbildung nicht ausreicht.

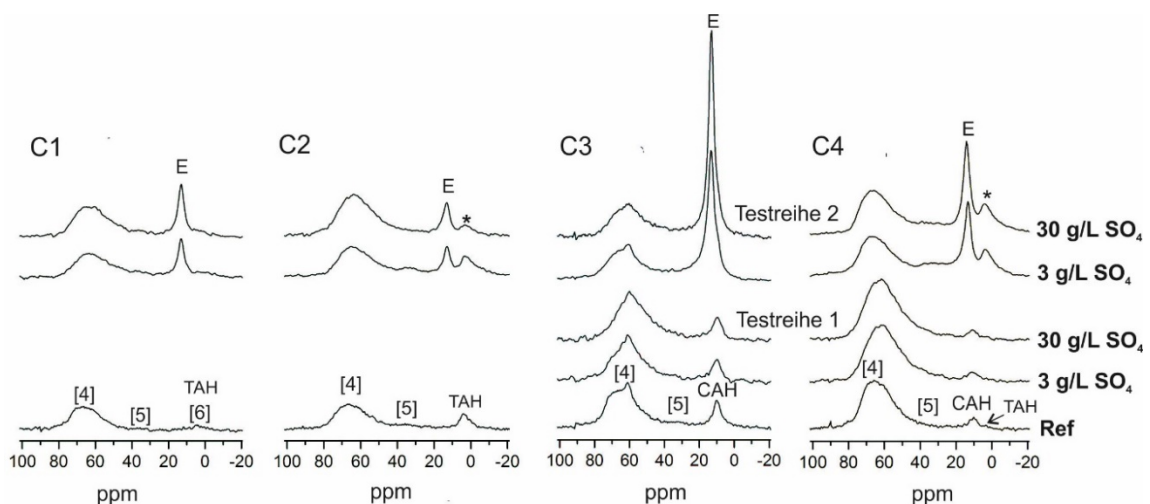


Abbildung 5-22. ^{27}Al -NMR-Spektren der Proben nach der Lagerung in Na_2SO_4 -Lösungen ohne (Testreihe 1) und mit Portlandzugesabe (Testreihe 2). E: Ettringit bei 13 ppm; TAH: "third aluminat hydrate" bei 4 ppm; CAH: Calciumaluminat hydrate bei 9 ppm; [4], [5] und [6]: Koordinationszahl von Aluminium; *aluminiumhaltige amorphe Phase bei 2 ppm. C1: (C-A-S-H), $\text{Al}/\text{Si} = 0,05$; C2 (C-K-A-S-H); $\text{Al}/\text{Si} = 0,05$; C3 (C-A-S-H); $\text{Al}/\text{Si} = 0,1$; C4 (C-K-A-S-H), $\text{Al}/\text{Si} = 0,1$.

Testreihe 2 (mit Portlandzugesabe)

Verglichen mit der Testreihe 1 führt das Hinzufügen von Portlandit zu den Lagerungslösungen in der Testreihe 2 zur Erhöhung der pH-Werte (Abbildung 5-20 und Tabelle A.1-2). Oberhalb des Sättigungs-pH-Werts von Portlandit bilden sich Ettringit und – bei hohen Sulfatkonzentrationen – Gips, zu sehen in den entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abbildung 5-19). Diese Ergebnisse stimmen mit den

Beobachtungen von Müllauer (Müllauer 2013) in seiner Dissertation zu den “Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton” an zementhaltigen Systemen überein.

Die chemische Zusammensetzung der Filtrate spiegelt den Verlauf der Phasenneubildung in der Testreihe 2 wider (Abbildung 5-20). Obwohl die Löslichkeit von Aluminium mit dem höheren pH-Wert steigt, wurden hier im Vergleich zur Testreihe 1 niedrigere Aluminiumkonzentrationen gemessen, was auf die beobachtete Ettringitbildung zurückzuführen ist. Durch die Zugabe von Portlandit in die Lagerungslösungen in der Testreihe 2 wurden in den Filtraten höhere Calciumkonzentrationen gemessen, v. a. in den Versuchen mit 3 g/L SO_4 . In den entsprechenden Feststoffen sind die Reste vom überschüssigen Portlandit nachweisbar (Abbildung 5-19), der bei der höheren Sulfatkonzentration von 30 g/L für die Gipsbildung verbraucht wird.

Die Löslichkeit von Silicium aus C-A-S-H wird von dem Sulfatgehalt der Lösung kaum beeinflusst. Verglichen mit den Si-Konzentrationen in der Testreihe 1 wird sie vielmehr durch die Zugabe von Portlandit verringert, was dem Lösungsverhalten von C-A-S-H entspricht (Haas und Nonat 2015).

Die Veränderungen in der Nahordnung der C-(K)-A-S-H-Phasen infolge der Ettringitbildung werden v.a. beim Blick auf die ^{29}Si -NMR-Spektren sichtbar (Abbildung 5-21). So lässt sich in der Testreihe 2 in erster Linie eine Verkürzung der mittleren Kettenlänge anhand der zunehmenden Intensität der Q^1 -Banden bei -79 ppm gut erkennen (Tabelle A.3-1). Des Weiteren zeigen die Spektren eine relative Intensitätsminderung des $\text{Q}^2(1\text{Al})$ -Bandes (-83 ppm) gegenüber den Referenzen. Diese Intensitätsminderung ist auf eine Abnahme des $\text{Al}[4]/\text{Si}$ -Verhältnisses auf den Brückentetraederpositionen zurückzuführen, mit dem größten Rückgang von über 50 % (bezogen auf die Referenz) in den C3-Proben.

In der Gegenüberstellung der Entwicklung der mittleren Kettenlänge und des $\text{Al}[4]/\text{Si}$ -Verhältnisses in der Abbildung 5-23 ist z. T. gegenteilige Entwicklung in den beiden Testreihen anschaulich präsentiert.

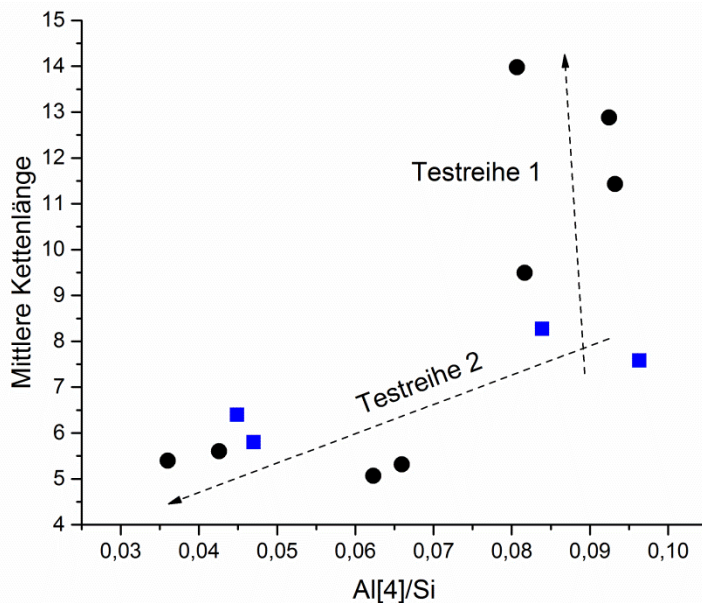


Abbildung 5-23. Entwicklung des Al[4]/Si-Verhältnisses für Aluminium auf den Brückentetraederplätzen und der mittleren Kettenlänge in C-(K)-A-S-H-Proben in den Testreihen 1 und 2. Blaue Quadrate = Referenzen; gestrichelte Linien sind nur als Hilfslinien zu betrachten.

In den ^{27}Al -NMR-Spektren zeigt sich die Ettringitbildung durch die Entstehung einer zusätzlichen Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 13 ppm (Abbildung 5-22), die in zahlreichen Studien dem oktaedrisch koordinierten Aluminium des Ettringits zugeordnet wird, siehe z. B. (Andersen et al. 2006, Gutberlet et al. 2015). Der Spektrenvergleich weist auf einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Al/Si-Verhältnis im C-A-S-H und dem resultierenden Ettringitgehalt hin, wobei ein höherer Aluminiumgehalt zu mehr Ettringit führt. Die Nebenphasen TAH und CAH lösen sich weitgehend auf und können so zur Ettringitbildung zu einem geringen Teil beitragen, jedoch beeinflussen sie die Nahordnungsphänomene in den Proben nicht.

Bei Kenntnis des Gesamtaluminiumgehalts und unter der Annahme, dass bei der Messung mittels ^{27}Al -NMR das gesamte Aluminium in der Probe erfasst wird, ist der Ettringitgehalt E in den Produkten quantitativ wie folgt bestimmbar:

$$E = \frac{1}{2} \cdot G_{\text{Al}} \cdot A_{13\text{ppm}} \quad (5-13)$$

mit G_{Al} gleich dem nasschemisch bestimmten Gesamtaluminiumgehalt und $A_{13\text{ppm}}$ gleich dem prozentualen Anteil des Integrals des Signals bei 13 ppm im ^{27}Al -NMR-Spektrum, welche dem Ettringit zugeordnet wird. Der Molanteil des im Ettringit gebundenen Aluminiums in den ^{27}Al -NMR-Spektren wurde mit der im Kapitel 4.4 beschriebenen

Vorgehensweise ermittelt, dabei wurden die Seitenbanden des Ettringits (hier nicht gezeigt) mitberücksichtigt. In der Tabelle 5-2 sind die Molanteile und die entsprechend berechneten Ettringitgehalte zusammengefasst.

Die quantitative Auswertung bestätigt zunächst die oben aufgeführte Beobachtung: mit einem höheren Aluminiumangebot steigt der Anteil von Ettringit in den Produkten, wie in der Abbildung 5-24 zu sehen ist. Verglichen mit C-K-A-S-H hat sich in den C-A-S-H-Proben deutlich mehr Ettringit gebildet. Das in C-K-A-S-H gebundene Kalium ist leicht löslich (L'Hôpital et al. 2016a), weshalb in den Gleichgewichtslösungen merklich höhere pH-Werte zu erwarten wären. Eine pH-Erhöhung beeinflusst die Löslichkeit von Calcium und Aluminium aus C-(K)-A-S-H und die Löslichkeit von Ettringit, womit die Unterschiede in Ettringitgehalt in den C-A-S-H- und C-K-A-S-H-Proben zu erklären wären. Allerdings betragen die gemessenen pH-Differenzen in den Filtraten zwischen den zwei Probenarten nur 0,1 (vgl. Tabelle A.1-2 und Abbildung 5-24). Thermodynamische Berechnungen in der zuvor publizierten Arbeit von (Irbe et al. 2019) bestätigen diese Gegebenheit, weshalb die hier beobachteten Unterschiede in Ettringitgehalten sich nicht ausschließlich durch Änderungen der Löslichkeit erklären lassen.

Tabelle 5-2. Berechneter Ettringitgehalt in den Produkten der Testreihe 2. Der Aluminiumgehalt G_{Al} in den Proben wurde mit ICP-OES bestimmt.

Proben	nominales Al/Si in Referenzen	SO ₄ in Lagerungs- lösung g/L	ICP-OES	²⁷ Al NMR	Ettringitgehalt
			G_{Al}	A_{13ppm}	E
			mmol/g	%	mmol/g
C1 (C-A-S-H)	0,05	3	0,34	32,3	0,055
		30	0,34	35,9	0,061
C2 (C-K-A-S-H)	0,05	3	0,32	18,7	0,030
		30	0,33	22,2	0,036
C3 (C-A-S-H)	0,1	3	0,66	60,2	0,199
		30	0,66	66,5	0,219
C4 (C-K-A-S-H)	0,1	3	0,62	32,6	0,101
		30	0,62	34,6	0,107

Andererseits scheint die Schlussfolgerung, dass das Aluminium in C-K-A-S-H stärker gebunden wäre, aus thermodynamischer Sicht unwahrscheinlich. Daher werden

Unterschiede in der Ettringitmenge zwischen C-A-S-H und C-K-A-S-H nicht auf pH-Effekte oder Unterschiede bei der Stärke der Aluminiumbindung zurückgeführt. Möglicherweise beeinflusst das lösliche Kalium die Geschwindigkeit der Ettringitbildung, wodurch sich das Erreichen des Gleichgewichtszustands verzögert.

Eine leichte Steigerung der pH-Werte ist bei höheren Sulfatkonzentrationen der Lagerungslösung zu verzeichnen, allerdings bedingt eine 10-fache Sulfatkonzentration nur einen minimalen Anstieg des gebildeten Ettringits. Somit ist die Ettringitbildung oberhalb des Sättigungs-pH-Werts von Portlandit hauptsächlich von der Verfügbarkeit des löslichen Aluminiums und weniger von der Sulfatkonzentration der Lösung abhängig.

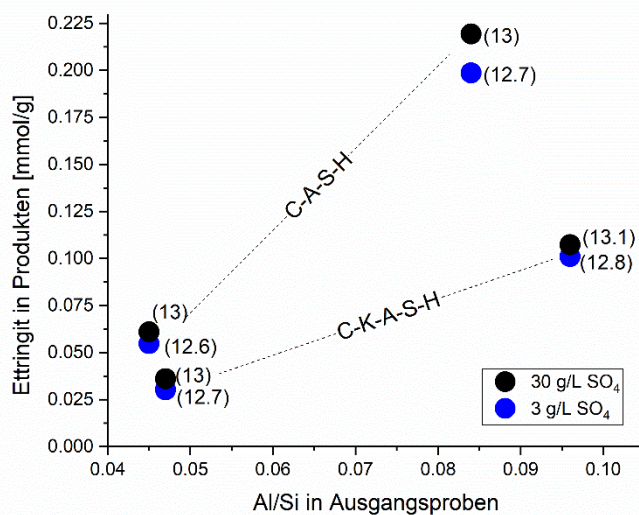


Abbildung 5-24. Ettringitgehalte in den Proben nach Lagerung in Sulfatlösungen in Abhängigkeit vom Al/Si-Verhältnis der Ausgangsproben. Zahlen in Klammern geben die pH-Werte entsprechender Lagerungslösungen an. Testreihe 2, mit Portlandzugabe.

Neben der o. e. Resonanz bei 13 ppm, ist in den C-K-A-S-H-Proben (C2 und C4) ein weiteres breites Signal bei 2 ppm nachweisbar (Abbildung 5-22). Signale im Bereich 20 bis -10 ppm in ²⁷Al-NMR-Spektren sind oktaedrisch-koordiniertem Aluminium (Al[6]) zuzuordnen (Haouas et al. 2016). Verschiebungen in Richtung Hochfeld - also zu kleineren ppm-Werten - deuten auf eine Erhöhung der Elektronendichte um den Atomkern des Aluminiums. An dieser Stelle liegt die Vermutung nahe, dass dieses Signal der TAH-Phase zuzuordnen wäre, welche auf der Oberfläche der Ausgangsproben adsorbiert ist (Kap. 5.1). So könnte ihr Signal aufgrund eines Abschirmungseffekts von 4 ppm auf 2 ppm verschoben worden sein. Allerdings enthält die Referenz C4 kaum TAH, und bildet dennoch im Vergleich zu C2 das prominenteste Signal bei 2 ppm. Andere in Frage kommenden Phasen wie das amorphe

$\text{Al}(\text{OH})_3$ oder CAH können hier aufgrund fehlender Signale bei 5 bis 6 ppm für $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Stone et al. 1993, Isobe et al. 2003, Miyazaki et al. 2013, Cuesta et al. 2017), bzw. 9 ppm für CAH (Skibsted et al. 1993), ebenfalls ausgeschlossen werden. Diese Betrachtungen deuten vielmehr auf die Ausfällung einer stark ungeordneten, sechsfach-koordinierten aluminiumhaltigen Phase hin. Sie könnte sich aus dem überschüssigen Aluminium gebildet haben, welches bei der Ettringitreaktion nicht verbraucht wurde.

Eine genaue Charakterisierung der o. e. Phase erweist sich als schwierig. In den Röntgenspektren ist sie aufgrund der ungeordneten Struktur nicht nachweisbar. Einen Aufschluss über ihre morphologische Beschaffenheit können elektronenmikroskopische Aufnahmen geben. In der Abbildung 5-25 sind die Proben C3 (C-A-S-H) und C4 (C-K-A-S-H) nach der Lagerung in 30 g/L Sulfat dargestellt. In den Aufnahmen mit 1000-facher Vergrößerung ist neben den agglomerierten C-(K)-A-S-H-Partikeln jeweils ein Gipskristall in seiner typischen monoklinen Symmetrie zentral abgebildet. Die beiden Gipskristalle haben in dem offenen System eine Länge von über 70 μm erreicht.

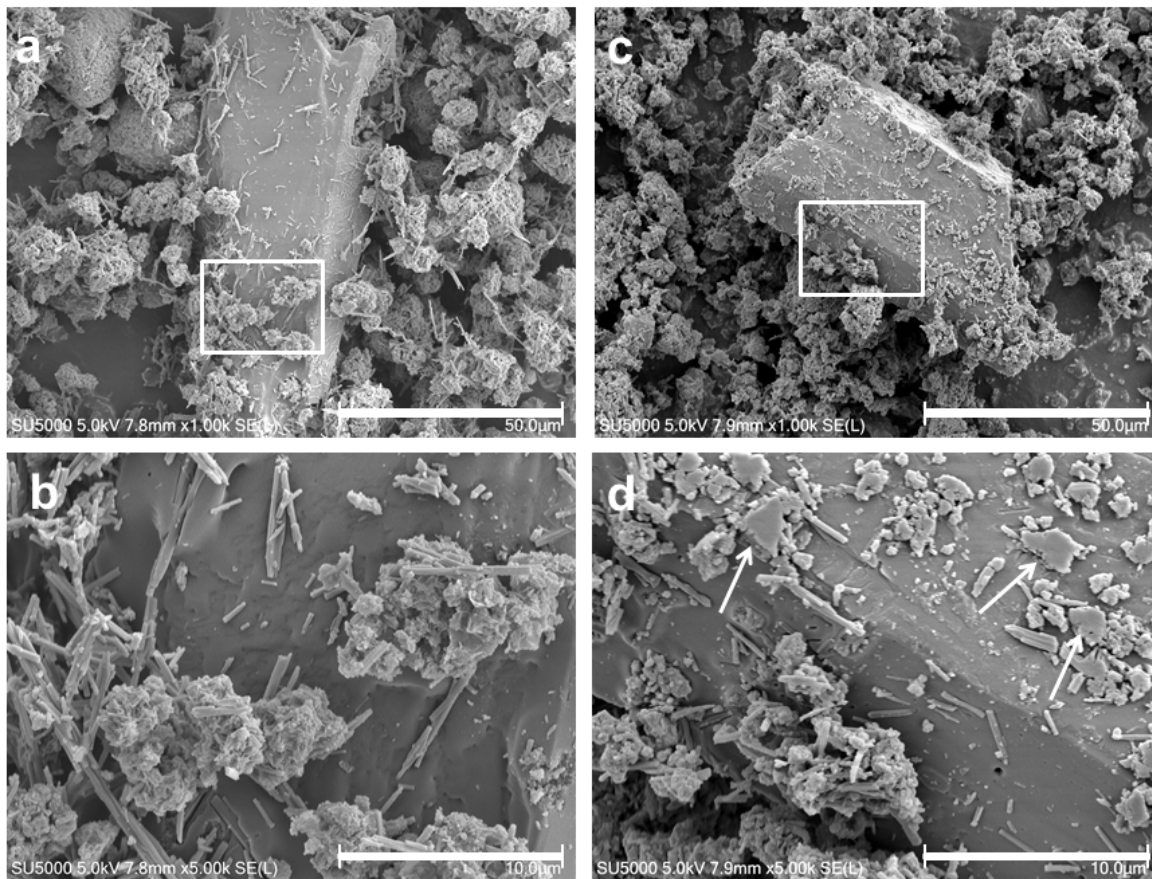
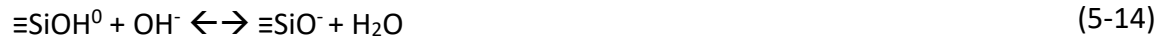


Abbildung 5-25. REM-Aufnahmen der Proben C3 (a und b) und C4 (c und d) nach der Lagerung in 30 g/L SO_4 . Die rechteckigen Bereiche sind jeweils in (b) und (d) vergrößert. Die Pfeile zeigen auf die vermutete amorphe Aluminatphase in C-K-A-S-H (C4).

Bei 5000-fachen Vergrößerung erkennt man auf den Gipsoberflächen außerdem nadelig geformte Ettringitkristalle. Vergleicht man die Aufnahmen C3b und C4d in der Abbildung 5-25, so fällt auf, dass die Ettringitkristalle in der C-K-A-S-H-Probe (C4) kleiner ausfallen. Eine weitere Besonderheit in den REM-Aufnahmen der Probe C4 ergibt sich aus dem Erscheinen einer weiteren Phase, die durch flockenartige, morphologisch unstrukturierte Partikel charakterisiert ist. Diese Partikel fehlen in der Abbildung der C-A-S-H-Probe (C3) und konnten auch nicht bei großflächiger Untersuchung gefunden werden. Zieht man die Ergebnisse der ^{27}Al -NMR hinzu, so kann man tentativ die amorphe Phase in der Probe C4 der oben diskutierten Resonanz bei 2 ppm zuordnen. Aus dieser Sicht liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich bei der Resonanz von 2 ppm in den ^{27}Al -NMR-Spektren nicht um eine Abschirmung des TAH-Signals, sondern um amorphe, aluminiumhaltige Ausfällungen handelt, die nicht der C-K-A-S-H-Phase zugeordnet werden.

Alkali- und Sulfatbindung

Im stark basischen Bereich wird wegen der Deprotonierung der Silanolgruppen in der Reaktion:



eine negativ geladene C-A-S-H-Oberfläche erzeugt (Zingg et al. 2008, Lowke und Gehlen 2017). Die Ladungskompensation erfolgt hauptsächlich über die Adsorption von Ca^{2+} -Ionen mit der Ausbildung von $\equiv\text{SiO}^- \cdots \text{Ca}^+$ Gruppen, was zur Erhöhung des Zetapotentials führt, vgl. (Lowke und Gehlen 2017). Die Lagerungslösungen in der vorliegenden Arbeit enthalten allerdings einen deutlichen Überschuss an Na^+ -Ionen, welche bei höheren Konzentrationen in Konkurrenz zu Ca^{2+} ebenfalls an die Silanolgruppen in der Art: $\equiv\text{SiO}^- \cdots \text{Na}^0$ andocken können (Hong und Glasser 1999, Labbez et al. 2011, Lowke und Gehlen 2017).

Die Massenbilanz der chemischen Zusammensetzungen der beanspruchten Proben und der Lagerungslösungen führt zu dem Ergebnis, dass sowohl Na^+ - als auch SO_4^{2-} -Ionen im C-A-S-H gebunden sein müssen. Eine Ausbildung kristalliner Natriumsulfat(hydrat)-Phasen oder anderer $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ -haltiger Produkte kann dabei in Anbetracht der vorliegenden Messergebnisse ausgeschlossen werden. Sie deuten vielmehr auf eine differenzierte Bindung von Natrium- und Sulfationen an die C-A-S-H-Oberfläche hin. Am deutlichsten kann dieser Umstand an den Ergebnissen der Testreihe 1 nachvollzogen werden, da hier keine Phasenneubildung stattgefunden hat. Hier wurden Na/Si-Verhältnisse bis 0,52 und S/Si-Verhältnisse bis 0,22 bestimmt (Tabelle A.1-1). Eine weiterführende Untersuchung zur Bestimmung des Zetapotentials auf der Oberfläche der C-A-S-H-Phasen unter der hier durchgeführten experimentellen Anordnung würde ausführlichere Informationen über den Bindungsmechanismus von Ca^{2+} , Na^+ und SO_4^{2-} an den C-A-S-H-Phasen bringen (s. Kap. 7, Ausblick).

5.2.4 Tausalzproblematik

Testreihe 1, ohne Portlandzugabe

Die Versuche in der Testreihe 1 dienten in erster Linie der Klärung von Fragestellungen zu Alkalibindung und Alkalifreisetzung bei einer Tausalzbeaufschlagung von C-(K)-A-S-H, mit einem besonderen Augenmerk auf die Rolle des Aluminiums in C-(K)-A-S-H. In Anlehnung an die Ergebnisse aus den Lagerungsversuchen in Na₂SO₄-Lösungen ohne Zugabe von Portlandit (Kap. 5.2.3) wurde in der vorliegenden experimentellen Reihe mit Tausalz allgemein von einer ähnlichen Entwicklung ausgegangen. Dementsprechend waren in dieser Testreihe keine Phasenneubildungen und somit auch kein Einfluss von Fremdphasen auf die Alkalibindung zu erwarten. Um die fehlende Phasenneubildung zu verifizieren, wurde eine Einzelmessung mittels ²⁷Al-NMR an einer Stichprobe (C4, C-K-A-S-H) durchgeführt. Aus dem Vergleich dieser Messung mit dem Referenzspektrum (Abbildung 5-26a) ließ sich die ausbleibende Bildung des Friedelschen Salzes (FS) oder anderer aluminiumhaltiger Phasen anhand der Abwesenheit von zusätzlichen Resonanzen belegen.

In einer weiteren Einzelmessung konnte mittels ²⁹Si-NMR der zu erwartende Trend zur Verlängerung der mittleren Kettenlänge von C-(K)-A-S-H infolge der Decalcifizierung an der gleichen Probe qualitativ bestätigt werden (Abbildung 5-26b).

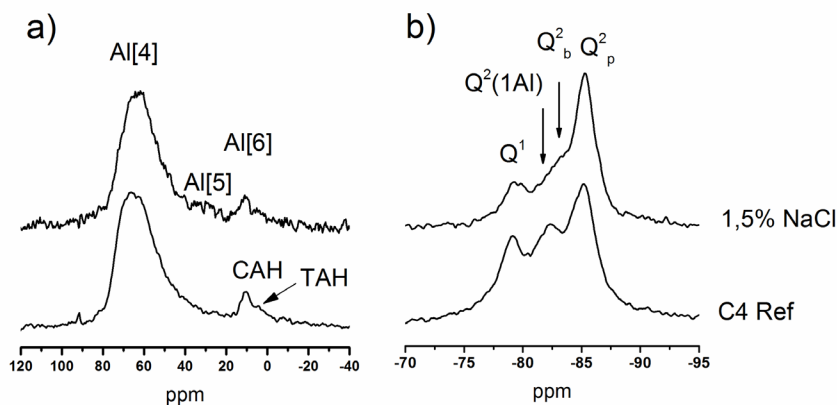


Abbildung 5-26. Testreihe 1, a) ²⁷Al-NMR-Spektren von der Probe C4 (C-K-A-S-H, Al/Si = 0,1) vor und nach der Lagerung in einer 1,5 %-gen NaCl-Lösung; b) ²⁹Si-NMR-Spektren von der Probe C4 vor und nach der Lagerung in einer 1,5 %-gen NaCl-Lösung.

Die chemische Zusammensetzung der Filtrate nach der Lagerung in der 1,5 %-igen NaCl-Lösung ist in der Tabelle 5-3 sowie die dazugehörigen Elementverhältnisse in den festen Produkten in der Tabelle 5-4 ersichtlich. Die Ergebnisse zeigen, dass das Natrium je nach C-(K)-(A)-H-Zusammensetzung zu etwas unterschiedlichen Anteilen in die Proben eingebaut wurde, was angesichts des hohen Anteils der C-(K)-(A)-H-Phasen in Beton sicherlich in der Praxis das AKR-Potential beeinflusst. Allerdings konnte in diesen Versuchen keine eindeutige Gesetzmäßigkeit bezüglich einer verstärkten Alkalibindfähigkeit mit steigendem Al/Si-Verhältnis im C-(K)-(A)-S-H, wie sie in der Gl. (2-17) formuliert und in den Arbeiten von (Yang et al. 2009) und (Hong und Glasser 2002) aufgeführt wurde, gefunden werden (Abbildung 5-27a). Hinsichtlich der Rolle des strukturellen Aluminiums tendieren die experimentellen Befunde in der vorliegenden Arbeit vielmehr in Richtung der Feststellungen von (L'Hôpital et al. 2016a) und (Chappex und Scrivener 2012), die bezüglich der Alkalibindung im C-A-S-H dem Aluminium keine primäre Bedeutung beimessen.

Tabelle 5-3. Testreihe 1, chemische Zusammensetzung der 1,5 %-igen NaCl-Lösung und der Filtrate nach den Lagerungsversuchen.

Proben	Filtrate						
	pH	Ca	Si	Al	Na	K	Cl
		mmol/L					
<i>NaCl-Lösung</i>	6,0	--	--	--	261,8	0,77	259,8
<i>C1 (C-A-S-H)</i>	11,6	6,28	0,39	0,03	217,1	0,17	233,6
<i>C2 (C-K-A-S-H)</i>	12,2	1,78	0,35	0,05	216,1	18,4	234,7
<i>C3 (C-A-S-H)</i>	11,6	5,70	0,44	0,05	218,7	0,29	237,0
<i>C4 (C-K-A-S-H)</i>	12,2	1,63	0,75	0,12	215,9	22,6	230,7
<i>C5 (C-S-H)</i>	11,3	5,88	0,33	--	217,6	0,12	234,7
<i>C6 (C-K-S-H)</i>	12,1	2,01	0,56	--	215,5	25,1	237,0

Tabelle 5-4. Testreihe 1, Elementverhältnisse (berechnet aus der Lösung) in den Proben nach den Lagerungsversuchen in einer 1,5 %-igen NaCl-Lösung.

Proben	Feststoffe							
	Al/Si	Ca/Si	Na/Si	K/Si	Cl/Si	Cl*	Na*	K**
						mmol/g		
C1 (C-A-S-H)	0,046	0,89	0,27	--	0,16	1,18	2,01	--
C2 (C-K-A-S-H)	0,047	0,96	0,30	0,01	0,16	1,13	2,06	0,83
C3 (C-A-S-H)	0,092	0,89	0,27	--	0,14	1,03	1,94	--
C4 (C-K-A-S-H)	0,096	1,01	0,32	0,07	0,20	1,31	2,07	1,02
C5 (C-S-H)	--	0,93	0,26	--	0,15	1,13	1,99	--
C6 (C-K-S-H)	--	0,95	0,31	0,03	0,15	1,03	2,08	1,13

*Menge des gebundenen Chlors, bzw. Natriums pro Gramm Ausgangsprobe.

**Menge des freigesetzten Kaliums pro Gramm Ausgangsprobe.

Betrachtet man die höheren Na/Si-Verhältnisse im kaliumhaltigen (d. h. basischeren) System in der Abbildung 5-27a, so geben die Diagramme einen Hinweis auf eine Korrelation zwischen dem pH-Wert der Lösung und dem in C-A-S-H gebundenen Natrium. Dieser Zusammenhang lässt sich in einer direkten Gegenüberstellung von Na/Si-Verhältnissen in Produkten und dem pH-Wert der Lösung belegen, zu sehen in der Korrelationsmatrix in der Abbildung 5-28. Mit steigender Basizität der Lösung findet eine vermehrte Deprotonierung der Silanolgruppen statt, wodurch der o. g. Trend erklärt werden kann.

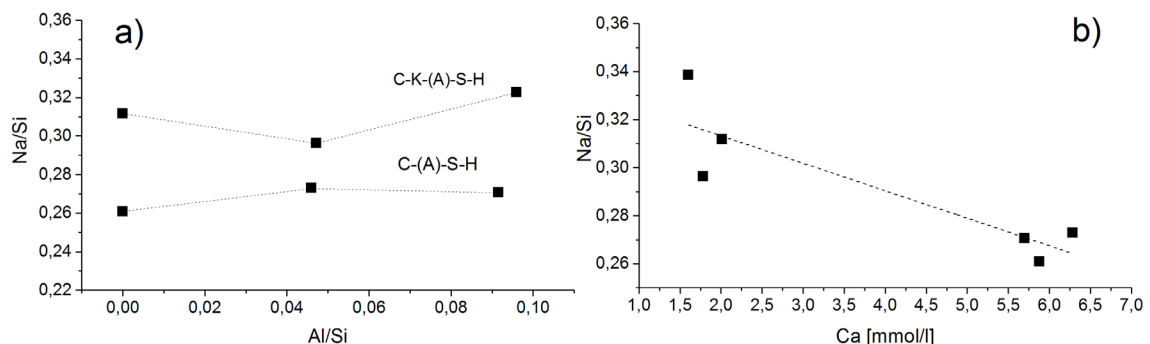


Abbildung 5-27. Testreihe 1, a): Na/Si in den Proben in Abhängigkeit von dem Aluminiumgehalt im C-(K)-(A)-S-H; b): Na/Si in den Proben in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration in der Gleichgewichtslösung.

Ein weiterer Faktor, welcher die Alkalibindefähigkeit im C-A-S-H beeinflusst, ist die Calciumkonzentration in der Lösung. Wie in der Abbildung 5-27b gezeigt wird, nimmt die Alkalibindefähigkeit mit steigender Calciumkonzentration ab. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von mehreren Studien, welche im Kap. 2.2.4 im Absatz „Alkalibindung im C-(A)-S-H“ aufgeführt worden sind. Die Erklärung für die verminderte Alkalibindefähigkeit in calciumreichen Lösungen wurde durch die bevorzugte Adsorption von divalenten Ca^{2+} -Ionen im Vergleich zu monovalenten K^+ - oder Na^+ -Ionen aufgrund stärkerer elektrostatischer Wechselwirkungen begründet.

Die Freisetzung von Kalium bei Kontakt der Proben mit NaCl-Lösung findet gleichermaßen unabhängig von dem Aluminiumgehalt der Ausgangsproben statt (Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4). Dementsprechend ist dieser Vorgang nicht an die Aluminiummobilisierung aus der C-A-S-H-Nanostruktur geknüpft. Infolge der Kaliumlöslichkeit aus C-(A)-S-H könnte das AKR-Potential zwar steigen, allerdings wird es auf der anderen Seite durch die überproportionale Natriumaufnahme kompensiert, stellt man die Mengen des gebundenen Natriums und die des freigesetzten Kaliums gegenüber (vgl. Na^* und K^{**} in der Tabelle 5-4). Demnach wäre es möglich, dass das Natrium sowohl an den freigegebenen K-Plätzen im Zwischenschichttraum (L'Hôpital et al. 2016a), als auch - analog den Vorgängen beim Sulfatangriff (Kap. 5.2.3) - an den deprotonierten Silanolgruppen ($\equiv\text{Si-ONa}^0$) gebunden sein könnte.

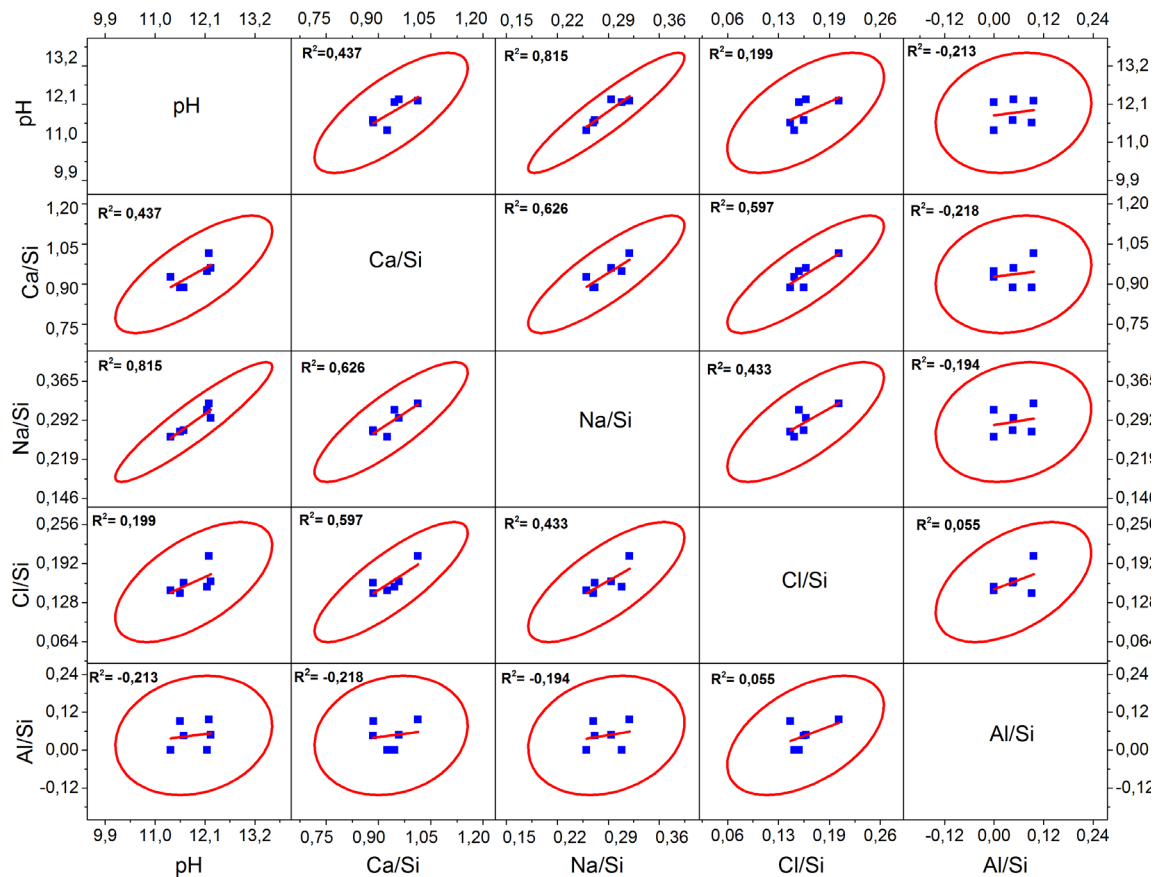
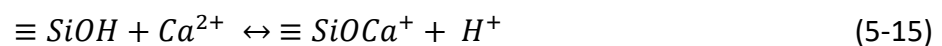


Abbildung 5-28. Korrelationsmatrix von verschiedenen Parametern der chemischen Zusammensetzung in den Produkten der Testreihe 1.

In Hinblick auf die Chloridbindung im C-(K)-(A)-S-H lassen sich aus den gegebenen experimentellen Daten keine eindeutigen Rückschlüsse ziehen. Die niedrigste Streuung zeigt sich in der Korrelationsmatrix bei der Gegenüberstellung von Cl/Si vs. Ca/Si, wobei sich auch in diesem Fall mit R^2 von 0,6 ein vergleichsweise niedriger Determinationskoeffizient ergibt. Da $(\equiv\text{Si}-\text{ONa}^0)$ -Gruppen im C-N-A-S-H nach außen neutral sind, werden Chloridionen bevorzugt an Calciumplätzen adsorbiert. Dieser Trend kann in unten aufgeführten Adsorptionsgleichungen veranschaulicht werden:



Testreihe 2, mit Portlanditzugabe

Die Proben in der Testreihe 2 wurden in 3 %-igen und 10 %-igen NaCl-Lösungen gelagert. Infolge der Portlanditzugabe zu den Lagerungslösungen zeigen sich in den Filtraten allgemein höhere pH-Werte sowie Calciumkonzentrationen (Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5. Testreihe 2, chemische Zusammensetzung der NaCl-Lösungen und der Filtrate nach den Lagerungsversuchen.

NaCl-Lsg		Ca	Si	Al	Na	K	Cl	
Proben	%	pH	mmol/l					
NaCl	3	7,0	0,0	0,00	0,000	531,9	0,96	526,9
C3	3	12,7	22,6	0,28	0,000	499,5	0,69	502,1
C4	3	12,8	16,5	0,14	0,000	507,8	26,7	513,4
NaCl	10	7,2	0,0	0,00	0,000	1805,7	0,51	1839,2
C3	10	12,7	24,3	0,13	0,009	1766,2	1,53	1822,3
C4	10	12,8	16,4	0,13	0,039	1775,0	24,8	1830,7

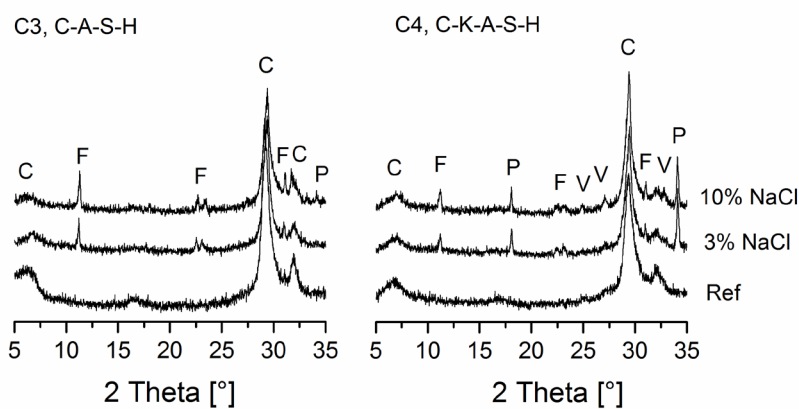


Abbildung 5-29. Testreihe 2, mineralogische Phasenzusammensetzung der Proben nach den Lagerungsversuchen in NaCl-Lösungen. C: C-(K)-A-S-H; F: Friedelsches Salz; P: Portlandit; V: Vaterit; Ref: Referenz, nicht-gelagerte Ausgangsprobe.

Die Feststoffanalyse der Rückstände mittels XRD ergab eine Bildung des Friedelschen Salzes (FS) in beiden Probenreihen (Abbildung 5-29), was ein klarer Beleg für die Mobilisierbarkeit des Aluminiums aus C-(K)-A-S-H bei einem Tausalzkontakt ist. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass die Bildung vom FS nicht zwingend an das Vorhandensein von AFm gebunden ist, wie in der Studie von (Paul et al. 2015) postuliert wurde. In der Probenreihe C4 (C-K-A-S-H) sind außerdem Rückstände von dem unverbrauchten Portlandit als einen Calciumlieferant für die Bildung vom FS deutlich nachweisbar. In Beziehung hierzu stehen

niedrigere FS-Gehalte in dieser Probenreihe, abzuleiten an den schwächeren Intensitäten entsprechender 2θ -Reflexe (Abbildung 5-29) im Vergleich zu der Probenreihe C3 (C-A-S-H).

Das Friedelsche Salz ist in ^{27}Al -NMR-Spektren an der Entstehung einer Resonanz bei ca. 8 ppm deutlich zu identifizieren (Abbildung 5-30). Parallel zur Bildung des Friedelschen Salzes ist in den ^{27}Al -NMR-Spektren ein Rückgang des vierfach-kordinierten Aluminiums (verglichen mit den Referenzen) erkennbar.

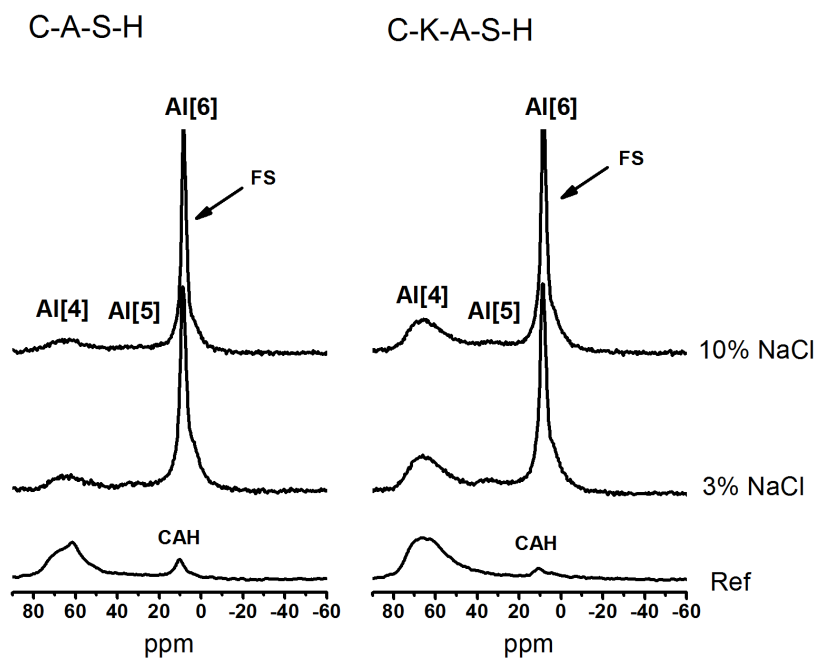


Abbildung 5-30. Testreihe 2, ^{27}Al -NMR-Spektren von den Proben nach den Lagerungsversuchen in NaCl-Lösungen. Nominales Al/Si-Verhältnis in den Ausgangsproben (C3 und C4) = 0,1.

In Korrelation dazu stehen die Ergebnisse aus ^{29}Si -NMR (Tabelle 5-6 und Abbildung 5-31), welche eine starke Abnahme des Al[4]/Si-Verhältnisses im C-(K)-A-S-H nach der Lagerung in den NaCl-Lösungen zeigen. Des Weiteren manifestiert sich der Ausbau von Aluminium aus C-(K)-A-S-H durch die Verkürzung der mittleren Kettenlänge, vergleichbar mit den oben beschriebenen Vorgängen bei der Sulfatlagerung in der Testreihe 2 (Kap. 5.2.3). Ähnliche Ergebnisse wurden in der Arbeit von (Dressler 2013) mit Zementsteinproben beschrieben.

Tabelle 5-6. Quantitative Auswertung der ^{29}Si -NMR-Spektren von den Lagerungsversuchen in NaCl-Lösungen.

Proben	Q1		Q2(1Al)		Q2b		Q2p		Al[4]/Si	MCL
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%		
C3, Ref.	-79,5	26,2	-81,8	16,8	-83,7	3,4	-85,1	53,6	0,084	8,3
C3, 3 % NaCl	-79,9	46,4	-82,1	10,1	-83,9	3,5	-85,2	40,0	0,051	4,5
C3, 10 % NaCl	-79,3	50,0	-81,7	8,3	-83,1	2,8	-84,9	38,9	0,042	4,2
C4, Ref.	-79,1	28,9	-82,0	19,3	-83,3	5,3	-85,2	46,5	0,096	7,6
C4, 3 % NaCl	-79,8	46,2	-81,5	11,2	-83,8	4,0	-84,7	38,6	0,056	4,6
C4, 10 % NaCl	-79,2	48,6	-81,5	10,5	-83,3	4,5	-84,6	36,4	0,053	4,3

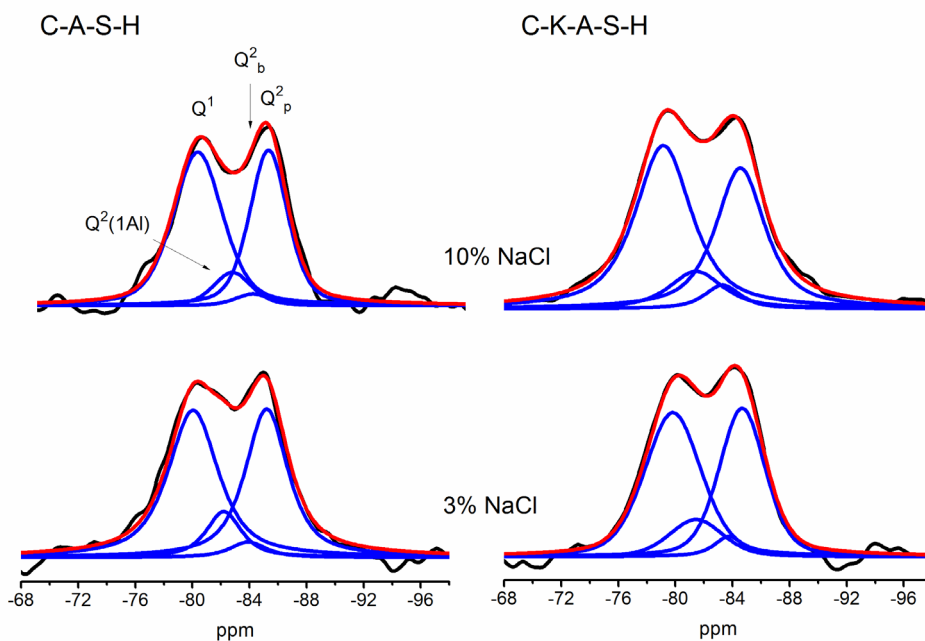


Abbildung 5-31. ^{29}Si -NMR-Spektren der Proben nach den Lagerungsversuchen in NaCl-Lösungen, Testreihe 2. Quantitativ lassen sich die FS-Gehalte in den Produkten auf eine bereits im Kap. 5.2.3 beschriebene Weise nach der Gleichung

$$FS = G_{Al} \cdot A_{8ppm} \quad (5-17)$$

bestimmen, wobei G_{Al} der nasschemisch bestimmte Gesamtaluminiumgehalt und A_{8ppm} der prozentuale Anteil des FS-Signals im ^{27}Al -NMR-Spektrum sind. Die berechneten Gehalte des Friedelschen Salzes in den Proben sind in der Tabelle 5-7 und Abbildung 5-32 zusammengefasst. Vor allem aus der Abbildung 5-32 wird ersichtlich, dass die Erhöhung der Salzkonzentration der Lagerungslösung keinen nennenswerten Einfluss auf die Menge

des gebildeten Friedelschen Salzes hat. Sowohl bei 3 % als auch bei 10 % NaCl stellen sich in den Versuchslösungen fast die gleichen pH-Werte ein (12,7 bei C3 und 12,8 bei C4 (Tabelle 5-5)). Folglich ändern sich die Löslichkeit vom Friedelschen Salz und damit seine Gehalte in den Produkten bei den beiden Salzkonzentrationen kaum.

Tabelle 5-7. Testreihe 2, berechnete Gehalte am Friedelschen Salz in den C-(K)-A-S-H-Proben nach der Lagerung in NaCl-Lösungen mit Portlanditzugabe.

Proben	NaCl	ICP-OES	²⁷ Al NMR	Friedelsches Salz
		<i>G_{Al}</i>	<i>A_{8ppm}</i>	<i>FS</i>
	%	mmol/g	%	mmol/g
C3 (C-A-S-H)	3	0,66	60,8	0,401
	10	0,66	61,9	0,408
C4 (C-K-A-S-H)	3	0,62	43,0	0,267
	10	0,62	45,1	0,280

Für die gleichen Salzkonzentrationen in den Lagerungslösungen sieht man allerdings einen deutlichen Unterschied in den FS-Gehalten zwischen den C-A-S-H- und C-K-A-S-H-Proben. So bildet sich im kaliumhaltigen System ca. 1/3 weniger Friedelsches Salz. Beim Blick auf die chemische Zusammensetzung entsprechender Filtrate in der Tabelle 5-5 fallen in C-K-A-S-H-Proben v. a. deutlich niedrigere Calciumkonzentrationen auf, welche die verminderte Portlanditumsetzung in den bereits erwähnten XRD-Ergebnissen (Abbildung 5-29) in der Testreihe 2 widerspiegeln. Nach den thermodynamischen Regeln zur Löslichkeit muss die niedrigere Calciumkonzentration mit einer pH-Änderung in Richtung höherer Werte assoziiert sein. In diesen Versuchen jedoch lassen sich die Unterschiede in den FS-Gehalten zwischen C-A-S-H und C-K-A-S-H mit einer pH-Differenz von 0,1 (Tabelle 5-5) nicht ausschließlich durch das Löslichkeitsverhalten von Friedelschem Salz und Portlandit erklären. Ähnliche Beobachtungen des Einfluss von Kalium auf die Ettringitbildung wurden ebenfalls in der Sulfat-Versuchsreihe (Kap. 5.2.3) gemacht und diskutiert.

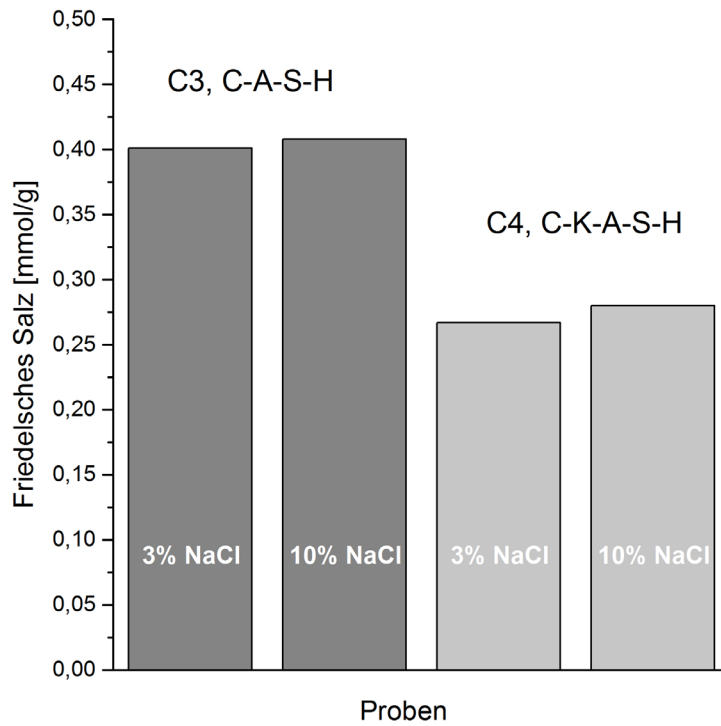


Abbildung 5-32. Testreihe 2, Gehalte des gebildeten Friedelschen Salzes in den Proben nach den Lagerungsversuchen in NaCl-Lösungen; pH der C3-Filtrate: 12,7; pH der C4-Filtrate: 12,8.

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Fragestellungen über Änderungen in der Nanostruktur von C-A-S-H-Phasen bei einem chemischen Angriff auf Beton, insbesondere die Verfügbarkeit von Aluminium und Alkalien und die Stabilität von C-(K)-(A)-S-H³ im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen.

Die behandelten Szenarien des chemischen Angriffs auf Beton sind ein Säureangriff mit einer starken Säure (HCl), die Carbonatisierung, der Sulfatangriff und die Einwirkung von Tausalz (NaCl). Diese Szenarien wurden in einzelnen experimentellen Versuchsreihen unter Verwendung von synthetischen C-(K)-A-S-H-Phasen als feinem Pulver mit Ca/Si-Verhältnissen von 1,0, Al/Si- von 0, 0,05 und 0,1 sowie K/Si-Verhältnissen von 0, 0,14, 0,2 und 0,23 durchgeführt. Durch den Einsatz von synthetischen Phasen wurde der Einfluss des Porengefüges und damit von Transportvorgängen ausgeschlossen sowie die Anzahl der freien Parameter im untersuchten System aufgrund des monophasigen Aufbaus auf ein Minimum reduziert.

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung von C-A-S-H sowie seine Nanostruktur vor und nach dem chemischen Angriff wurden durch eine Reihe von Messmethoden wie ICP-OES, ²⁹Si- und ²⁷Al-NMR, XRD-Untersuchungen, thermogravimetrische Analyse und REM bestimmt. Eine Zusammenfassung der Veränderungen im C-A-S-H auf der Nah- und Fernordnungsebene sowie sein Stabilitätsbereich und die Bedeutung der Ergebnisse für die Dauerhaftigkeit von Beton sind nachfolgend aufgeführt.

Säureangriff

Die Lagerungsversuche mit C-(A)-S-H-Phasen in Salzsäure bei pH-Werten zwischen 2 und 14 zeigen, dass die Zersetzung der C-(A)-S-H-Struktur bei einem Säureangriff auf Beton in mehreren Abfolgen abläuft. Mit abnehmendem pH-Wert treten folgende Änderungen ein:

³ Die Klammern deuten auf eine variable Zusammensetzung der Phase hin.

- Allgemein zeigen C-S-H und C-A-S-H bei pH-Werten zwischen 2 und 14 ein vergleichsweise ähnliches Löslichkeitsverhalten.
- Unterhalb des pH-Wertes im Lösungsgleichgewicht mit dem Ausgangsmaterial (d. h. bei pH 11 bis 9) polykondensieren die Silikatdreierketten im C-(A)-S-H zunehmend infolge der Decalcifizierung, was eine Erhöhung der mittleren Kettenlänge von 6,4 auf 16,3 im C-A-S-H bzw. von 4,6 auf 9,3 im C-S-H nach sich zieht.
- Ab pH-Werten ≤ 9 beginnt die Zersetzung der C-(A)-S-H-Phasen, die sich durch die Auflösung der Kettenstruktur und die Bildung des Silicagels mit seinen vernetzten Strukturen manifestiert. Ein pH-Wert von 8 markiert den Übergang von C-(A)-S-H-Phasen zu Silicagel und eine fortschreitende Quervernetzung der Dreierketten.
- Eine komplette Zersetzung von C-(A)-S-H zu Silicagel ist erst ab pH-Werten ≤ 7 feststellbar. Hier geht Calcium zu > 90 % in Lösung, der Rest ist als Ladungskompensator im Silicagel eingebaut.
- Im pH-Bereich 7 bis 4 ist das gesamte ursprüngliche Aluminium noch im Silicagel gebunden. Die Lösung von Aluminium aus Silicagel ist erst ab pH 3 nachweisbar. Bei pH 2 bleiben ca. 25 % des Aluminiums im Silicagel gebunden.
- Der Einbau von Aluminium in das Silikatnetzwerk im Zuge der Degradation von C-(A)-S-H wirkt sich auf den Polymerisierungsprozess des Silicagels aus, indem der Vernetzungsgrad im Alumosilikat- im Vergleich zu reinem Silikatnetzwerk geringer ausfällt.
- In Lösung hat die Oberfläche des Silicagels aus degradierten C-(A)-S-H-Phasen eine negative Überschussladung, was durch die Adsorption von Protonen kompensiert wird. Mit saurer werdendem pH-Wert im Bereich zwischen 7 und 2 nimmt der Vernetzungsgrad des Silikatnetzwerks ab und dementsprechend die negative Ladung des Silicagels zu. Durch den Einbau von Aluminium auf die Siliciumplätze steigt die negative Ladung des Alumosilikatgels zusätzlich und somit auch die Protonenaufnahmefähigkeit. Die Protonenaufnahme im Silicagel ist eine physikochemische Eigenschaft, welche mitunter vom Vernetzungsgrad des Silicagels bestimmt wird.

Carbonatisierung

Die Carbonatisierungsversuche mit C-(K)-(A)-S-H-Phasen wurden im Klimaschrank bei 20 °C/65 % r. F. und der natürlichen CO₂-Konzentrationen von 0,04 Vol.-% bzw. erhöhten Konzentrationen von 2,0 und 4,0 Vol.-% mit einer Beaufschlagungsdauer von 1 h, 24 h und 168 h durchgeführt.

- Als Produkt der Carbonatisierungsreaktion ist in allen Probenzusammensetzungen neben dem Silicagel hauptsächlich die CaCO₃-Modifikation Vaterit zu verzeichnen. Der Kristallisation von Vaterit geht eine Bildung vom amorphen Calciumcarbonathydrat voraus.
- Auf der Nahordnungsebene laufen während der Carbonatisierung dem Säureangriff ähnliche Prozesse ab. So führt die Decalcifizierung der C-A-S-H-Phasen zur Verlängerung der mittleren Kettenlängen. Im Verlauf der Carbonatisierung wird die C-(K)-(A)-S-H-Struktur mittels Querverbindungen vollständig aufgelöst und dabei das Aluminium in die Silicagelstruktur eingebaut.
- Die Reaktionskinetik ist vom Einbau des Al und K in die C-S-H-Phasen, was seinerseits den pH-Wert der Porenlösung beeinflusst, abhängig und steigt in der Reihenfolge C-S-H < C-A-S-H < C-K-A-S-H.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit der Carbonatisierung nimmt mit der CO₂-Konzentration zu. Bei einer CO₂-Konzentration von 0,04 % zeigt der Carbonatisierungsfortschritt nach 168 h annähernd einen linearen Verlauf, während er bei 2 % und 4 % CO₂ einem exponentiellen Verlauf folgt. In allen Fällen kann der Verlauf entsprechend einer Formel für eine Reaktionskinetik der pseudoersten Ordnung abgebildet werden. Das lässt vermuten, dass die CO₂-Konzentration keinen Einfluss auf das thermodynamische Gleichgewicht (d. h. den Endzustand) hat und sich nur auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt.
- Durch den Vergleich mit den Ergebnissen für die Lagerung in HCl lassen sich Gleichgewichts-pH-Werte je nach CO₂-Konzentration ableiten. Nach der Beaufschlagung mit 0,04 % CO₂ beträgt der pH-Wert 8 – 9. In diesem pH-Bereich tritt bekanntlich die Depassivierung der Stahlbewehrung in Stahlbetonbauteilen ein. Aus der Abschätzung der pH-Werte für die Endzustände nach den Lagerungen bei den CO₂-Konzentrationen von 2 % und 4 % resultiert ein pH ≤ 7.

Sulfatangriff

In dieser Versuchsreihe wurden die C-(K)-A-S-H-Proben in Na_2SO_4 -Lösungen mit Konzentrationen von 3 und 30 g/L SO_4 gelagert. In Parallelversuchen wurde diesen Lösungen 90 mmol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hinzugegeben. Dadurch sollten Strukturänderungen in den C-(K)-A-S-H-Phasen durch Decalcifizierung vermieden und somit die realen chemischen Bedingungen in der Porenlösung des Betons während eines Sulfatangriffs präziser simuliert werden.

- Unterhalb des Sättigungs-pH-Wertes von Portlandit (ca. 12,4) tritt keine Bildung von Ettringit oder weiteren Phasen auf. Die C-(K)-A-S-H-Phasen werden decalcifiziert, was zu einer Erhöhung der mittleren Kettenlänge führt. Aluminium löst sich nur in einem geringen Anteil aus der C-(K)-A-S-H-Struktur.
- Oberhalb des Sättigungs-pH-Wertes von Portlandit bildet sich Ettringit, womit die Verfügbarkeit von Aluminium aus C-A-S-H während des Sulfatangriffs auf Beton direkt nachgewiesen ist. Eine Erhöhung der Sulfatkonzentration von 3 auf 30 g/L bewirkt nur einen geringen Anstieg des Ettringitgehalts in den Reaktionsprodukten. Die Bildung von Ettringit aus Aluminium in C-A-S-H wird hauptsächlich durch die Verfügbarkeit von Calcium und dem pH-Wert der Lösung gesteuert.
- Der größte Teil des strukturellen Kaliums in C-K-A-S-H geht in Lösung, resultierend in einer Anhebung der pH-Werte.
- Im Vergleich zu C-A-S-H bildet sich nach der Sulfatlagerung von C-K-A-S-H weniger Ettringit in den Produkten. Dieser Effekt kann nicht alleine durch einen geringfügigen Anstieg des pH-Werts aufgrund der Lösung von Kalium erklärt werden. Als eine mögliche Erklärung dieses Phänomens wird eine Beeinflussung der Geschwindigkeit der Ettringitbildung durch die Lösung von Kalium vermutet.
- Natrium wird an den deprotonierten Silanolgruppen in C-A-S-H adsorbiert mit einem maximalen Na/Si-Verhältnis von 0,52. Die maximale Menge des gebundenen Sulfats bezieht sich auf ein S/Si-Verhältnis von 0,22.

Tausalzbeaufschlagung

Die Lagerungsversuche zum Einfluss von Tausalz auf die C-(K)-A-S-H-Phasen erfolgten in 1,5, 3 und 10 %-igen NaCl-Lösungen. Analog den Versuchen zur Simulation des Sulfatangriffs wurden hier ebenfalls zwei Testreihen aufgestellt: mit und ohne Zugabe von 90 mmol/L Ca(OH)₂ zur Lagerungslösung.

- In NaCl-Lösungen mit Portlanditzugabe wird das Aluminium aus C-(K)-A-S-H ausgebaut. Das führt zur Bildung des Friedelschen Salzes, begleitet von einer Abnahme des Al[4]/Si-Verhältnisses und einer Verkürzung der mittleren Kettenlänge von C-(K)-A-S-H.
- Die Bildung vom Friedelschen Salz ist nicht ausschließlich an das Vorhandensein von AFm-Phasen gekoppelt. Mit Hinblick auf die Korrosion der Stahlbewehrung kann C-A-S-H einen positiven Beitrag zur chemischen Chloridbindung während einer Tausalzbeaufschlagung des Betons leisten.
- Unterhalb des Sättigungs-pH-Wertes von Portlandit findet keine zusätzliche Phasenbildung statt. Die Kettenpolymerisierung von C-(K)-A-S-H als Folge der Decalcifizierung spiegelt sich in steigenden mittleren Kettenlängen wider.
- Im hier untersuchten Bereich zeigt die Bindung von Natrium im C-A-S-H keine Abhängigkeit vom Al/Si-Verhältnis, sondern wird vom pH-Wert und Calciumkonzentration der Lösung gesteuert.
- Die Adsorption von Chlorid auf der C-A-S-H-Oberfläche erfolgt vermutlich bevorzugt an ($\equiv\text{SiOCa}^+$)-Gruppen.
- Das im C-K-(A)-S-H gebundene Kalium löst sich unabhängig von den nominalen Al/Si-Verhältnissen, d. h. der Aluminiumgehalt im C-A-S-H spielt keine Rolle bei der Kaliumfreisetzung während einer Tausalzeinwirkung.
- Die Ergebnisse aus den Lagerungsversuchen in NaCl und Na₂SO₄ zeigen eine vergleichbare Entwicklung in Bezug auf die Löslichkeiten von Ca, Si und Al sowie auf die Veränderungen auf der Fern- und Nahordnungsebene.

Zusammenfassung der Veränderungen in der C-A-S-H-Nanostruktur bei chemischem Angriff

In dieser Arbeit wurden vier verschiedene Szenarien des chemischen Angriffs auf Beton nachgestellt, welche anhand der angreifenden Ionen allgemein in zwei Gruppen zusammengefasst werden können:

- Angriff durch Säure, d. h. durch Protonen mit Cl^- bzw. CO_3^{2-} als Gegenionen
- Angriff durch Salze, d. h. durch Anionen SO_4^{2-} bzw. Cl^- mit Na^+ als Gegenion

Aus den experimentellen Ergebnissen lässt sich feststellen, dass das Aluminium grundsätzlich aus der C-A-S-H-Nanostruktur gelöst werden kann. Allerdings ist die Freisetzung von der Calciumsättigung und dem pH-Wert der Lösung abhängig (Abbildung 6-1). Oberhalb des pH 12,4, d. h. im portlanditgesättigten Bereich, findet eine starke Mobilisierung des Aluminiums statt, die mit einer deutlichen Verkürzung der MCL im C-A-S-H einhergeht. Die Dreierkettenstruktur von C-A-S-H bleibt dabei erhalten. Je nach Art des angreifenden Natriumsalzanions (SO_4^{2-} oder Cl^-) bilden sich als aluminiumhaltige Produkte Ettringit oder Friedelsches Salz, wobei der Portlandit als Calciumionenquelle dient.

Unterhalb der Portlanditsättigung werden die C-A-S-H-Phasen von Protonen (und Säureanionen) angegriffen und decalcifiziert, bis sie unter einem pH-Wert von 7 gänzlich zu Silicagel degradieren. Mit zunehmender Decalcifizierung polymerisieren die Dreierketten und erreichen die mittleren Kettenlängen von bis zu 24 Tetraedern. Zwischen pH 9 und 7 befindet sich ein Übergangsbereich, in dem C-A-S-H und Silicagel ko-existieren. Das Aluminium bleibt bis zum pH 4 im Feststoff (C-A-S-H und/oder Silicagel) gebunden. Bei pH-Werten von 3 und kleiner geht es in Lösung.

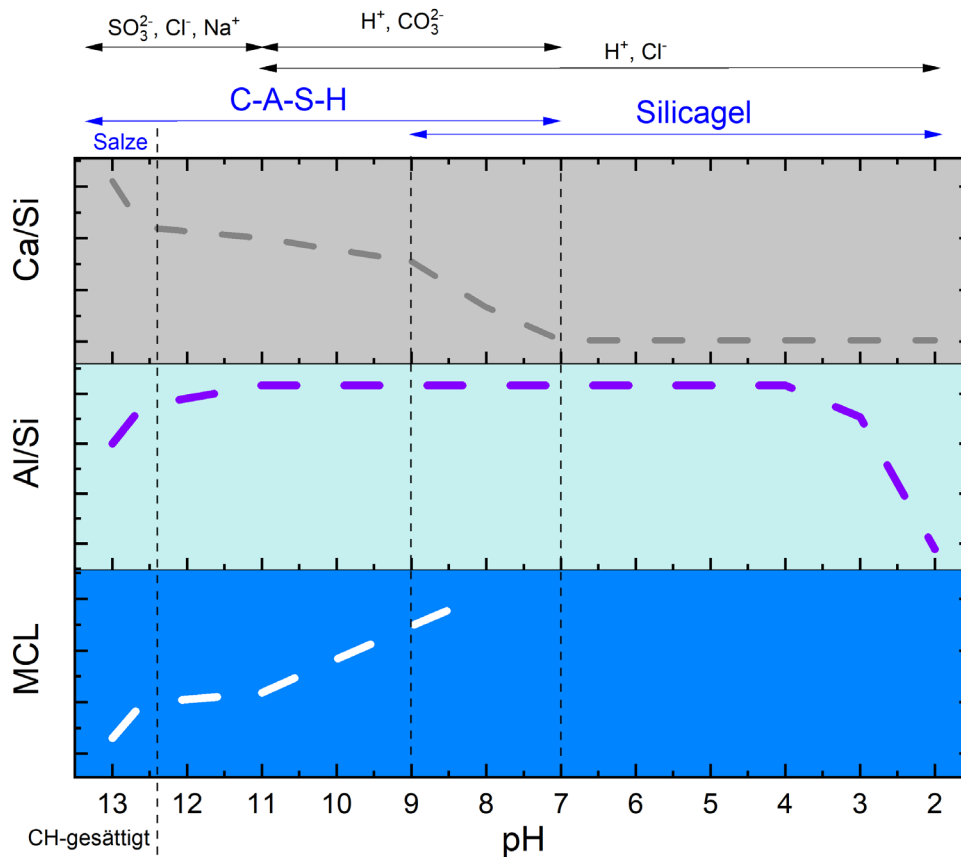


Abbildung 6-1. Schematische Darstellung der Veränderungen in den nanostrukturellen Parametern von C-A-S-H im Zuge des chemischen Angriffs durch verschiedene Ionen. MCL: mittlere Kettenlänge. Mit schwarzen Pfeilen sind die angreifenden Ionen markiert, blaue Pfeile stellen den Stabilitätsbereich von C-A-S-H sowie der als „Salze“ bezeichneten Produkte (Ettringit, Gips, Friedelsches Salz) nach den Lagerungsversuchen dar.

Bedeutung der Ergebnisse für die Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen...

... beim Säureangriff

Bei einem Säureangriff zeigten C-S-H und C-A-S-H ein vergleichbares Lösungsverhalten, bzw. wurden ähnlich stark decalcifiziert bis hin zum kompletten Verlust der Fernordnung. Daraus folgt, dass das Aluminium zumindest bei dieser Art des chemischen Angriffs keinen Einfluss auf die Stabilität der Dreierketten hat. Allerdings wurden Unterschiede in der Nanostruktur des resultierenden (Alumo)Silikatgels festgestellt. Es wurde gezeigt, dass im Alumosilikatgel - als einem Degradationsprodukt in aluminiumreichen, puzzolanischen Bindemitteln - im Vergleich zum reinen Silicagel sich eine höhere Kapazität für die Protonenaufnahme herausbildet. Angesichts der Tatsache, dass das Silicagel in der Korrosionsschicht auf der Oberfläche des Betons eine physikalische Barriere zwischen dem

gesunden Beton und dem angreifenden Medium bildet, kann die höhere Protonenaufnahme im Alumosilikatgel zumindest auf einer mikroskopischen Ebene als ein chemischer Parameter der Resistenz gegenüber dem Säureangriff gesehen werden.

... bei Carbonatisierung

Die Carbonatisierung von C-(K)-(A)-S-H-Phasen wurde unter Ausschluss von Transportvorgängen und damit auch vom Einfluss der Bildung von CaCO_3 in den Betonporen untersucht. Diese Vorgänge beeinflussen maßgeblich den realen Carbonatisierungsfortschritt im Beton. Aus diesem Grund beschränken sich die neuen Erkenntnisse auf die chemischen Wechselwirkungen zwischen C-(K)-(A)-S-H und CO_2 **ohne Berücksichtigung des Einflusses von physikalischen Parametern**. Allgemein zeigen bekanntlich Bindemittel mit aluminiumreichen puzzolanhaltigen Zusätzen aufgrund des reduzierten Portlandanteils einen niedrigeren Carbonatisierungswiderstand. Die experimentellen Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit zeigten eine schnellere Carbonatisierung der C-(K)-A-S-H-Phasen im Vergleich zu C-S-H. Somit scheint das Aluminium im C-A-S-H in Beton mit solchen Bindemitteln, zumindest in Grenzen der hier durchgeführten experimentellen Aufstellung, eine negative Rolle in Hinblick auf die Carbonatisierungsgeschwindigkeit zu spielen.

... beim Sulfatangriff

Das Aluminium in den C-A-S-H-Phasen kann bei einem Sulfatangriff auf Beton mobilisiert werden, resultierend in einer sekundären Ettringitbildung. Allerdings findet diese Reaktion erst bei einer ausreichenden Ca-Konzentration in der Porenlösung, bzw. oberhalb des Sättigungs-pH-Werts von Portlandit, statt. Unterhalb dieser Schwelle bildete sich auch bei Anwesenheit von ausreichendem Aluminium in der Porenlösung kein Ettringit. Somit spielt bei einem Sulfatangriff weniger der Aluminiumgehalt im C-A-S-H, sondern die Calciumkonzentration zusammen mit dem pH-Wert der Porenlösung bezüglich der sekundären Ettringitbildung eine übergeordnete Rolle. Der allgemein bekannte positive Effekt von puzzolanischen Zusatzstoffen gegenüber dem Sulfatangriff setzt sich demnach aus physikalischen und chemischen Parametern zusammen. Die physikalischen Parameter schließen die Verdichtung des Porengefüges im Beton mit ein, während die chemische

Resistenz auf der Untersättigung des Systems mit Portlandit infolge der puzzolanischen Reaktion, unabhängig vom strukturellen Aluminium im C-A-S-H, basiert.

... bei Tausalzbeaufschlagung

Ähnliche Schlussfolgerungen für die Verfügbarkeit von Aluminium in den C-A-S-H-Phasen gelten bei der Beaufschlagung von Betonbauteilen mit Tausalz (NaCl). Die Bildung vom Friedelschen Salz findet oberhalb der in puzzolanhaltigen Bindemitteln üblichen Calciumkonzentrationen und pH-Werte statt. Dabei ist anzumerken, dass die Bildung vom Friedelschen Salz, im Gegensatz zum sekundären Ettringit, nach dem jetzigen Stand der Dinge als nicht-expansiv und somit als unschädlich für das Betongefüge gilt. Vielmehr kann die Bindung von Chlorid im Friedelschen Salz, welches in der Reaktion vom Aluminium aus C-A-S-H mit NaCl entsteht, als ein positiver Aspekt in der Prävention der Korrosion der Bewehrung im Stahlbeton hervorgehoben werden.

Bei der Fragestellung zur Alkalibindung im C-A-S-H, z. B. im Zuge der Vorbeugung von der AK-Reaktion, konnte kein Zusammenhang zwischen der Menge der gebundenen Alkalien und dem Aluminiumgehalt im C-A-S-H gefunden werden. Auf der anderen Seite zeigen die Ergebnisse (auch aus Lagerungsversuchen mit Na₂SO₄-Lösungen), dass Alkalien im C-A-S-H generell gebunden werden können, womit die Menge mit dem vom C-S-H vergleichbar ist.

Schlussendlich kann insgesamt die Rolle des Aluminiums im C-A-S-H auf die Dauerhaftigkeit des Betons bei der Beaufschlagung von Tausalz als neutral bis hin zu positiv bewertet werden.

7 Ausblick

Bei der Simulation des Säureangriffs in den pH-stat-Versuchen mit C-S-H- und C-A-S-H-Proben entstanden Silicagele als Zersetzungsprodukte von C-(A)-S-H-Phasen. Bei einem Säureangriff auf Betonbauteile stellt Silicagel in der korrodierten Schicht auf der Betonoberfläche eine schützende Barriere zwischen dem angreifenden Medium und dem gesunden Beton dar. Verglichen mit dem reinen Silicagel aus der Zersetzung von C-S-H wurde im Alumosilikatgel in der C-A-S-H-Reihe ein höherer Anteil an der negativen Überschussladung und somit auch eine höhere Protonenaufnahmefähigkeit festgestellt. Der Einbau von Aluminium in das Silicagel resultierte ebenfalls in einem niedrigeren Vernetzungsgrad, festgestellt anhand der ^{29}Si -NMR-Messungen. Die Vernetzung kennzeichnet einen Übergang von einer zweidimensionalen Kettenstruktur des C-(A)-S-H zu einer dreidimensionalen, porösen Struktur des Silicagels. Beide Größen – der Vernetzungsgrad und die Protonenaufnahmefähigkeit – stehen in einer gegenseitigen Abhängigkeit. Ihre Auswirkung auf die Säureresistenz des Betons konnte im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen, z. B. in Bezug auf die mechanische Festigkeit (Härte) und die Permeabilität der Silicagelschicht und den Einfluss von Aluminium im Alumosilikatgel.

In den Lagerungsversuchen bei verschiedenen CO_2 -Konzentrationen wurden C-(K)-(A)-S-H-Phasen gezielt carbonatisiert. Dabei wurden u.a. CO_2 -Konzentrationen gewählt, wie sie auch bei Schnellprüfverfahren für Beton eingesetzt werden. Die Verlässlichkeit der Übertragung von Daten aus einem Schnellprüfverfahren auf die Beständigkeit von Betonbauteilen bei Carbonatisierung ist nach wie vor umstritten. In den Versuchen wurde der Carbonatisierungsfortschritt in Proben aus einer Lagerung bei der natürlichen Konzentration von 0,04 % CO_2 mit den Ergebnissen aus Lagerungen bei 2 % und 4 % verglichen. Daraus wurde auf ein theoretisches Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts (Endzustands) im Zuge der C-S-H-Umwandlung in das Silicagel unabhängig von der CO_2 -Konzentration geschlossen. Diese Einschätzung basiert auf Daten, welche zu drei Zeitpunkten – nach 1 h, 1 d und 7 d – erhoben wurden, was in Anbetracht der langsam ablaufenden natürlichen Carbonatisierung einen relativ kurzen Zeitraum abbildet. Durch

deutlich längere Lagerungszeiten bei natürlichen CO_2 -Konzentrationen, die mindestens über ein Jahr hinausgehen, könnte die oben aufgestellte These verifiziert werden.

Im Vergleich zu C-A-S-H bildete sich nach der Sulfatlagerung von C-K-A-S-H weniger Ettringit in den Reaktionsprodukten. Dieser Effekt konnte nicht alleine durch einen geringfügigen Anstieg des pH-Werts aufgrund der Lösung von Kalium erklärt werden, was auch durch thermodynamische Berechnungen bestätigt wurde. Als eine mögliche Erklärung dieses Phänomens wurde vermutet, dass Kalium die Geschwindigkeit der Ettringitbildung beeinflusst habe. Die Lagerungsdauer dieser Versuchsreihen betrug sieben Tage, sodass möglicherweise die Reaktion nicht ihren Endzustand erreicht hatte und somit auch nicht die gesamte Aluminiumumsetzung stattfand. Es besteht ein Forschungsbedarf zur Klärung des Einflusses von Alkalien in den C-(A)-S-H-Phasen auf die Ettringitbildung bei einem Sulfatangriff auf Beton. In Lagerungsversuchen über einen deutlich längeren Zeitraum sollte der Beitrag der Reaktionskinetik bei der Aluminiumumsetzung in C-K-A-S-H-Suspensionen untersucht werden.

Neben der Bindung von Aluminium in der Nanostruktur von C-S-H wird die chemische Beständigkeit des Betons auch von der Sulfatbindung im C-A-S-H beeinflusst, was sich neben der Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen auch auf deren Wechselwirkung mit der Umwelt auswirkt. Aus diesem Grund soll die Kenntnis über die Mechanismen der Sulfatbindung im C-(A)-S-H beim Sulfatangriff besser verstanden werden, insbesondere die Art der Wechselwirkung von SO_4^{2-} -Ionen mit der Oberfläche. Der Einbau von SO_4^{2-} in C-S-H wurde in zahlreichen Veröffentlichungen über Dekaden hinweg diskutiert. Jedoch ist bis heute nicht geklärt, ob Sulfat in den Zwischenschichten und/oder an der Oberfläche der C-S-H-Struktur gebunden wird. Eine neue Versuchsreihe mit einer Bestimmung der Abhängigkeit des Zetapotentials von der Sulfatkonzentration in den hier beschriebenen Suspensionen würde einen Aufschluss über die Bindungskonfiguration von Sulfationen an den C-A-S-H-Phasen bringen. Die Adsorption von SO_4^{2-} -Anionen, welche als stark potentialbestimmende Ionen eingestuft werden, soll zu einer negativen Umladung der Partikeloberfläche und damit auch zu einer deutlich messbaren Ladungsumkehr des Zetapotentials führen. Die Verwendung von hydrogeochemischen Modellierungsprogrammen (z.B. GEMS, PHREEQC) kann die experimentelle Arbeit und die Interpretation der Ergebnisse aus thermodynamischer Sicht unterstützen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Szenarien eines chemischen Angriffs auf Beton in getrennten Systemen betrachtet. Unter Realbedingungen sind Betonbauteile selten nur einem isolierten chemischen Angriff, sondern häufig einer Kombination aus mehreren angreifenden Ionen ausgesetzt, z.B. einem Säure/Sulfatangriff in pyrithaltigen Böden. Unter diesem Aspekt würde die Durchführung der Lagerungsversuche an reinen C-A-S-H-Phasen bei einem kombinierten chemischen Angriff eine sinnvolle Ergänzung bereits vorhandener Ergebnisse ergeben.

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei meinem Doktorvater, Herrn Professor Detlef Heinz, für seine Zuversicht, mir dieses spannende Promotionsthema anzuvertrauen sowie für den nötigen Freiraum, meine wissenschaftlichen Ansätze bei der Gestaltung dieser Arbeit entfalten zu können. Mein großer Dank gebührt ebenfalls den beiden Koreferenten, Frau Professorin Barbara Lothenbach und Herrn Professor Johann Plank, für Ihr fachliches Interesse und das Begutachten meiner Arbeit. Herrn Professor Christoph Gehlen danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Bei meinem Arbeitsgruppenleiter, Herrn Dr. Liudvikas Urbonas, sowie dem Leiter der Arbeitsgruppe „Chemie“, Herrn Dr. Harald Hilbig, bedanke ich mich für die vielen produktiven Fachgespräche, das Lektorat und die positiven Impulse in Richtung der Fertigstellung der Dissertation.

Eine große Unterstützung bei der Durchführung der analytischen Arbeiten erhielt ich aus unseren Chemie- und Physiklaboren. Dafür bedanke ich mich bei den Herren Andreas Gmell und Markus Koll sowie bei Frau Karin Hartlieb-Pfüller ganz herzlich. Ebenfalls möchte ich mich bei allen studentischen Hilfskräften für ihre tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten bedanken.

Allgemein spreche ich einen großen Dank allen wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Bindemittel und Zusatzstoffe“ für die stets kollegiale, konstruktive und freundschaftliche Unterstützung bei meinem Promotionsvorhaben aus, die ich sehr zu schätzen weiß.

Und nicht zuletzt möchte ich meinem Kollegen, Mentor und gutem Freund - Herrn **Dr. Robin Beddoe**, der während all der Jahre sein wertvolles und fundiertes Fachwissen mit mir uneingeschränkt geteilt und mich fachlich wie moralisch bei der Fertigstellung meiner Doktorarbeit maßgeblich unterstützt hatte, einen ganz besonders tiefen Dank aussprechen!

Literaturverzeichnis

Alexander, M. G., A. Bertron und N. De Belie (2013). Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments, State-of-the-Art Report, RILEM TC 211-PAE Springer

Alnahhal, M. F., U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, B. Alsubari, M. A. Alqedra und K. H. Mo (2018). "Effect of aggressive chemicals on durability and microstructure properties of concrete containing crushed new concrete aggregate and non-traditional supplementary cementitious materials." Construction and Building Materials **163**: 482-495.

Andersen, M. D., H. J. Jakobsen und J. Skibsted (2003). "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation." Inorganic chemistry **42**(7): 2280-2287.

Andersen, M. D., H. J. Jakobsen und J. Skibsted (2004). "Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy." Cement and Concrete Research **34**(5): 857-868.

Andersen, M. D., H. J. Jakobsen und J. Skibsted (2006). "A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy." Cement and Concrete Research **36**(1): 3-17.

Arandigoyen, M., B. Bicer-Simsir, J. I. Alvarez und D. A. Lange (2006). "Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes." Applied Surface Science **252**(20): 7562-7571.

Ashraf, W. (2016). "Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities." Construction and Building Materials **120**: 558-570.

Atkins, M., D. G. Bennett, A. C. Dawes, F. P. Glasser, A. Kindness und D. Read (1992a). "A thermodynamic model for blended cements." Cement and Concrete Research **22**(2): 497-502.

Atkins, M., F. P. Glasser und A. Kindness (1992b). "Cement hydrate phase: Solubility at 25°C." Cement and Concrete Research **22**(2-3): 241-246.

Atkins, P. und J. de Paula (2010). Atkins' Physical Chemistry, OUP Oxford.

Atkinson, A., J. A. Hearne und C. F. Knights (1989). "Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels." Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions **12**: 2371-2379.

Auroy, M., S. Poyet, P. Le Bescop, J.-M. Torrenti, T. Charpentier, M. Moskura und X. Bourbon (2018). "Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking." Cement and Concrete Research **109**: 64-80.

Avet, F., E. Boehm-Courjault und K. Scrivener (2019). "Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)." Cement and Concrete Research **115**: 70-79.

- Bach, T. T. H., C. C. D. Coumes, I. Pochard, C. Mercier, B. Revel und A. Nonat (2012). "Influence of temperature on the hydration products of low pH cements." Cement and Concrete Research **42**(6): 805-817.
- Bahafid, S., S. Ghabezloo, M. Duc, P. Faure und J. Sulem (2017). "Effect of the hydration temperature on the microstructure of Class G cement: C-S-H composition and density." Cement and Concrete Research **95**: 270-281.
- Bakker, R. F. M. (1994). "Prediction of service life of reinforcement in concrete under different climatic conditions at given cover. Corrosion and Protection of Steel in Concrete, International Conference, Sheffield (UK), Swamy, R.N.(Ed.)."
- Barbarulo, R. (2003). Comportement des materiaux cimentaires: Actions des sulfates et de la temperature. PhD thesis.
- Barbarulo, R., H. Peycelon und S. Leclercq (2007). "Chemical equilibria between C-S-H and ettringite, at 20 and 85 °C." Cement and Concrete Research **37**(8): 1176-1181.
- Baston, G., A. P. Clacher, T. Heath, F. Hunter, V. Smith und S. Swanton (2012). Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel dissolution and pH buffering in a cementitious near field.
- Beaudoin, J. und R. F. Feldman (1986). Dependence of degree of silica polymerization and intrinsic mechanical properties of C-S-H on C/S ratio. 8th ICCS, Brazil Sep. 22-27: 1-6.
- Beddoe, R. E. (2016). "Modelling acid attack on concrete: Part II. A computer model." Cement and Concrete Research **88**: 20-35.
- Beddoe, R. E. und H. W. Dörner (2005). "Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms." Cement and Concrete Research **35**(12): 2333-2339.
- Bellmann, F., B. Möser und J. Stark (2006). "Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen." Cement and Concrete Research **36**(2): 358-363.
- Bennett, D. G., D. Read, M. Atkins und F. P. Glasser (1992). "A thermodynamic model for blended cements. II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies." Journal of Nuclear Materials **190**: 315-325.
- Berkeley, K. G. C. und S. Pathmanaban (1990). Cathodic protection of reinforcement steel in concrete, Butterworths.
- Bernal, S. A., J. L. Provis, B. Walkley, R. San Nicolas, J. D. Gehman, D. G. Brice, A. R. Kilcullen, P. Duxson und J. S. J. van Deventer (2013). "Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation." Cement and Concrete Research **53**(0): 127-144.
- Bernard, F., S. Kamali-Bernard und W. Prince (2008). "3D multi-scale modelling of mechanical behaviour of sound and leached mortar." Cement and Concrete Research **38**(4): 449-458.
- Berner, U. R. (1988). "Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals." Radiochimica Acta **44/45**(pt2): 387-393.

- Bérubé, M. A. und J. Frenette (1994). "Testing Concrete for AAR in NaOH and NaCl solutions at 38°C and 80°C." Cement and Concrete Composites **16**(3): 189-198.
- Bhatty, M. S. Y. und N. R. Greening (1978). Interaction of alkalis with hydrating and hydrated calcium silicates. Proc. 4th Int. Conf. on the Effects of Alkalies in Cement and Concrete, 5.-7. Juni. Purdue University.
- Black, L., K. Garbev, G. Beuchle, P. Stemmermann und D. Schild (2006). "X-ray photoelectron spectroscopic investigation of nanocrystalline calcium silicate hydrates synthesised by reactive milling." Cement and Concrete Research **36**(6): 1023-1031.
- Black, L., K. Garbev und I. Gee (2008). "Surface carbonation of synthetic C-S-H samples: A comparison between fresh and aged C-S-H using X-ray photoelectron spectroscopy." Cement and Concrete Research **38**(6): 745-750.
- Blanc, P., X. Bourbon, A. Lassin und E. C. Gaucher (2010). "Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C-S-H phases." Cement and Concrete Research **40**(6): 851-866.
- Bokern, J. (2008). Betonprüfungen zur Beurteilung einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion: Auswirkung der klimatischen Bedingungen auf die Übertragbarkeit von Prüfergebnissen. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- Bonen, D. und S. Diamond (1994). "Interpretation of Compositional Patterns Found by Quantitative Energy Dispersive X-ray Analysis for Cement Paste Constituents." Journal of the American Ceramic Society **77**(7): 1875-1882.
- Börjesson, S., A. Emrén und C. Ekberg (1997). "A thermodynamic model for the calcium silicate hydrate gel, modelled as a non-ideal binary solid solution." Cement and Concrete Research **27**(11): 1649-1657.
- Brečević, L. und A. E. Nielsen (1989). "Solubility of amorphous calcium carbonate." Journal of Crystal Growth **98**(3): 504-510.
- Breitenbücher, R. (2007). "Besonderheiten bei Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonfahrbahndecken." Beton- und Stahlbetonbau **102**(8): 521-527.
- Breitenbücher, R. und B. Siebert (2009). Kombinierter Säure-Sulfatangriff auf Beton bei pyrithaltigem Baugrund. 17. ibausil, Weimar.
- Broomfield, J. P. (2002). Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, investigation and repair, CRC Press.
- Bullard, J. W. und G. W. Scherer (2016). "An Ideal Solid Solution Model for C-S-H." Journal of the American Ceramic Society **99**(12): 4137-4145.
- Carey, B. und P. Lichtner (2007). Calcium silicate hydrate (C-S-H) solid solution model applied to cement degradation using the continuum reactive transport model FLOTRAN: 73-106.

- Castellote, M. und C. Andrade (2008). "Modelling the carbonation of cementitious matrixes by means of the unreacted-core model, UR-CORE." Cement and Concrete Research **38**(12): 1374-1384.
- Castellote, M., L. Fernandez, C. Andrade und C. Alonso (2009). "Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations." Materials and Structures **42**: 515-525.
- Chabreliè, A. (2010). Mechanisms of Degradation of Concrete by External Sulfate Ions under Laboratory and Field Conditions PhD EPFL.
- Chappex, T. und K. Scrivener (2012). "Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction." Cement and Concrete Research **42**(8): 1049-1054.
- Chatterji, S., A. D. Jensen, N. Thaulow und P. Christensen (1986). "Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction." Cement and Concrete Research **16**(2): 246-254.
- Chen, J. J., J. J. Thomas, H. F. W. Taylor und H. M. Jennings (2004). "Solubility and structure of calcium silicate hydrate." Cement and Concrete Research **34**(9): 1499-1519.
- Chen, W. und H. J. H. Brouwers (2010). "Alkali binding in hydrated Portland cement paste." Cement and Concrete Research **40**(5): 716-722.
- Claisse, P. A., H. I. El-Sayad und I. G. Shaaban (1999). "Permeability and Pore Volume of Carbonated Concrete." Materials Journal **96**(3).
- Cole, W. F. und B. Kroone (1960). "Carbon Dioxide in Hydrated Portland Cement." Journal Proceedings **56**(6).
- Cong, X. und R. J. Kirkpatrick (1995). "Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H gel." Cement and Concrete Research **25**(6): 1237-1245.
- Cong, X. und R. J. Kirkpatrick (1996). "²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate." Advanced Cement Based Materials **3**(3-4): 144-156.
- Constantinides, G., F.-J. Ulm und K. Van Vliet (2003). "On the use of nanoindentation for cementitious materials." Materials and Structures **36**(3): 191-196.
- Copeland, L. E. (1967). Reactions of Tobermorite Gel with Aluminates, Ferrites, and Sulfates, Portland Cement Association. Research and Development Laboratories,.
- Cuesta, A., R. U. Ichikawa, D. Londono-Zuluaga, A. G. De la Torre, I. Santacruz, X. Turrillas und M. A. G. Aranda (2017). "Aluminum hydroxide gel characterization within a calcium aluminate cement paste by combined Pair Distribution Function and Rietveld analyses." Cement and Concrete Research **96**: 1-12.
- Cui, L. und J. H. Cahyadi (2001). "Permeability and pore structure of OPC paste." Cement and Concrete Research **31**(2): 277-282.
- Davidovits, J. (1999). Chemistry of geopolymeric systems, terminology. Geopolymer, sn.

- De Belie, N., J. Kratky und S. Van Vlierberghe (2010). "Influence of pozzolans and slag on the microstructure of partially carbonated cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations." Cement and Concrete Research **40**(12): 1723-1733.
- DIN EN 206-1 (2001). "Beton. Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität".
- DIN EN 12390-12 (2017). "Entwurf. Bestimmung des Karbonatisierungswiderstandes von Beton – Beschleunigtes Karbonatisierungsverfahren."
- DIN EN 13295 (2004). "Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Prüfverfahren - Bestimmung des Karbonatisierungswiderstands."
- Ding, Q., J. Yang, D. Hou und G. Zhang (2018). "Insight on the mechanism of sulfate attacking on the cement paste with granulated blast furnace slag: An experimental and molecular dynamics study." Construction and Building Materials **169**: 601-611.
- Divet, L. und R. Randriambololona (1998). "Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulphate and C-S-H Phase." Cement and Concrete Research **28**(3): 357-363.
- Dressler, A. (2013). Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton, Dissertation, TUM.
- Duchesne, J. und A. Bertron (2013). Leaching of Cementitious Materials by Pure Water and Strong Acids (HCl and HNO₃). Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments: State-of-the-Art Report, RILEM TC 211 - PAE. M. Alexander, A. Bertron and N. De Belie. Dordrecht, Springer Netherlands: 91-112.
- El-Hassan, H., Y. Shao und Z. Ghoulleh (2013). "Reaction Products in Carbonation-Cured Lightweight Concrete." Journal of Materials in Civil Engineering **25**(6): 799-809.
- Elakneswaran, Y., T. Nawa und K. Kurumisawa (2009). "Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides." Cement and Concrete Research **39**(4): 340-344.
- Engelhardt, G. und D. Michel (1987). High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, John Wiley & Son.
- Erniati, M. W. Tjaronge, Zulharnah und U. R. Irfan (2015). "Porosity, Pore Size and Compressive Strength of Self Compacting Concrete Using Sea Water." Procedia Engineering **125**: 832-837.
- Escalante-García, J. I. und J. H. Sharp (1998). "Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: part i, neat cements." Cement and Concrete Research **28**(9): 1245-1257.
- Famy, C., K. L. Scrivener, A. Atkinson und A. R. Brough (2001). "Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars." Cement and Concrete Research **31**(5): 795-803.

Farnam, Y., A. Wiese, D. Bentz, J. Davis und W. Weiss (2015). Damage development in cementitious materials exposed to magnesium chloride deicing salt.

Faucon, P., J. C. Petit, T. Charpentier, J. F. Jacquinot und F. Adenot (1999). "Silicon Substitution for Aluminum in Calcium Silicate Hydrates." Journal of the American Ceramic Society **82**(5): 1307-1312.

Florea, M. V. A. und H. J. H. Brouwers (2012). "Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement." Cement and Concrete Research **42**(2): 282-290.

Foley, E. M., J. J. Kim und M. M. Reda Taha (2012). "Synthesis and nano-mechanical characterization of calcium-silicate-hydrate (C-S-H) made with 1.5 CaO/SiO₂ mixture." Cement and Concrete Research **42**(9): 1225-1232.

Francis Young, J. (1988). "Investigations of Calcium Silicate Hydrate Structure Using Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy." Journal of the American Ceramic Society **71**(3): C-118-C-120.

Fu, Y., P. Xie, P. Gu und J. J. Beaudoin (1994). "Effect of temperature on sulphate adsorption/desorption by tricalcium silicate hydrates." Cement and Concrete Research **24**(8): 1428-1432.

Fujii, K. und W. Kondo (1981). "Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30 °C." Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(2): 645-651.

Gallucci, E., X. Zhang und K. L. Scrivener (2013). "Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H)." Cement and Concrete Research **53**(0): 185-195.

García-González, C. A., N. el Grouh, A. Hidalgo, J. Fraile, A. M. López-Periago, C. Andrade und C. Domingo (2008). "New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes." The Journal of Supercritical Fluids **43**(3): 500-509.

García Lodeiro, I., A. Fernández-Jimenez, A. Palomo und D. E. Macphee (2010). "Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium." Cement and Concrete Research **40**(1): 27-32.

Gehlen, C. (2001). "Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken - Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion." Schriftenreihe des DAfStb Heft **510**.

Girão, A. V., I. G. Richardson, C. B. Porteneuve und R. M. D. Brydson (2007). "Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in white Portland cement pastes hydrated at 55 °C." Cement and Concrete Research **37**(12): 1571-1582.

Girão, A. V., I. G. Richardson, R. Taylor und R. M. D. Brydson (2010). "Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55°C." Cement and Concrete Research **40**(9): 1350-1359.

Glasser, F., J. Pedersen, K. Goldthorpe und M. Atkins (2005). "Solubility reactions of cement components with NaCl solutions: I. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CSH." Advances in Cement Research **17**: 57-64.

Glasser, F. P., M. J. Angus, C. E. McCulloch, D. Macphee und A. A. Rahman (1985). "The Chemical Environment in Cements." MRS Proceedings **44**: 849-858.

Glasser, F. P., E. E. Lachowski und D. E. Macphee (1987). "Compositional Model for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels, Their Solubilities, and Free Energies of Formation." Journal of the American Ceramic Society **70**(7): 481-485.

Gollop, R. S. und H. F. W. Taylor (1996). "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions V. Comparison of different slag blends." Cement and Concrete Research **26**(11): 1747.

González, J. A., S. Feliú, P. Rodríguez, E. Ramírez, C. Alonso und C. Andrade (1996). "Some questions on the corrosion of steel in concrete—Part I: when, how and how much steel corrodes." Materials and Structures **29**(1): 40.

Goto, S., K. Suenaga, T. Kado und M. Fukuhara (1995). "Calcium Silicate Carbonation Products." Journal of the American Ceramic Society **78**(11): 2867-2872.

Greenberg, S. A. und T. N. Chang (1965). "Investigation of the Colloidal Hydrated Calcium Silicates. II. Solubility Relationships in the Calcium Oxide-Silica-Water System at 25°." The Journal of Physical Chemistry **69**(1): 182-188.

Groves, G. W., A. Brough, I. G. Richardson und C. M. Dobson (1991). "Progressive Changes in the Structure of Hardened C3S Cement Pastes due to Carbonation." Journal of the American Ceramic Society **74**(11): 2891-2896.

Gruyaert, E., P. Van den Heede und N. De Belie (2013). "Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient – Effect of carbonation on the pore structure." Cement and Concrete Composites **35**(1): 39-48.

Gutberlet, T. (2017). Hydratation von Tricalciumsilikat - Die ersten 30 Stunden. Dissertation, Technische Universität München.

Gutberlet, T., H. Hilbig und R. E. Beddoe (2015). "Acid attack on hydrated cement — Effect of mineral acids on the degradation process." Cement and Concrete Research **74**(0): 35-43.

Haas, J. und A. Nonat (2015). "From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling." Cement and Concrete Research **68**(0): 124-138.

Haga, K., S. Sutou, M. Hironaga, S. Tanaka und S. Nagasaki (2005). Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste.

Han, J., G. Pan, W. Sun, C. Wang und D. Cui (2012). "Application of nanoindentation to investigate chemomechanical properties change of cement paste in the carbonation reaction." Science China Technological Sciences **55**(3): 616-622.

- Haouas, M., F. Taulelle und C. Martineau (2016). "Recent advances in application of ^{27}Al NMR spectroscopy to materials science." Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **94-95**: 11-36.
- Harrison, A. M., N. B. Winter und H. F. W. Taylor (1986). An examination of some pure and composite Portland cement pastes using scanning electron microscopy with X-ray analytical capability. Proc. 8th Int. Cong. Chem. Cem. **4**: 170-175.
- Heinz, D. und U. Ludwig (1987). "Mechanism of secondary ettringite formation in mortars and concretes subjected to heat treatment." American Concrete Institute: 2059-2071.
- Heinz, D., U. Ludwig und I. Rüdiger (1989). "Delayed ettringite formation in heat treated mortars and concretes." Concrete Precasting Plant and Technology: 56-61.
- Hermawan, D., T. Hata, K. Umemura, S. Kawai, W. Nagadomi und Y. Kuroki (2001). "Rapid production of high-strength cement-bonded particleboard using gaseous or supercritical carbon dioxide." Journal of Wood Science **47**(4): 294-300.
- Hewlett, P., Ed. (2004). Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Elsevier Science & Technology Books.
- Hidalgo, A., C. Domingo, C. Garcia, S. Petit, C. Andrade und C. Alonso (2008). "Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation." Journal of Materials Science **43**(9): 3101-3111.
- Hiradate, S. (2004). "Speciation of aluminum in soil environments." Soil Science and Plant Nutrition **50**(3): 303-314.
- Hirljac, J., Z. Q. Wu und J. F. Young (1983). "Silicate polymerization during the hydration of alite." Cement and Concrete Research **13**(6): 877-886.
- Hong, S.-Y. und F. P. Glasser (1999). "Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase." Cement and Concrete Research **29**(12): 1893-1903.
- Hong, S.-Y. und F. P. Glasser (2002). "Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina." Cement and Concrete Research **32**(7): 1101-1111.
- Houst, Y. (1997). Carbonation Shrinkage of Hydrated Cement Paste.
- Huet, B., V. L'Hostis, F. Miserque und H. Idrissi (2005). "Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution." Electrochimica Acta **51**(1): 172-180.
- Hyvert, N. (2009). Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Thèse de doctorat Génie civil Toulouse
- Hyvert, N., A. Sellier, F. Duprat, P. Rougeau und P. Francisco (2010). "Dependency of C-S-H carbonation rate on CO_2 pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation." Cement and Concrete Research **40**(11): 1582-1589.

- Ipavec, A., T. Vuk, R. Gabrovšek und V. Kaučič (2013). "Chloride binding into hydrated blended cements: The influence of limestone and alkalinity." Cement and Concrete Research **48**: 74-85.
- Irbe, L., R. E. Beddoe und D. Heinz (2019). "The role of aluminium in C-A-S-H during sulfate attack on concrete." Cement and Concrete Research **116**: 71-80.
- Ishida, T. und K. Maekawa (2001). Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory.
- Isobe, T., T. Watanabe, J. B. d'Espinose de la Caillerie, A. P. Legrand und D. Massiot (2003). "Solid-state ^1H and ^{27}Al NMR studies of amorphous aluminum hydroxides." Journal of Colloid and Interface Science **261**(2): 320-324.
- Jang, J. G., G. M. Kim, H. J. Kim und H. K. Lee (2016). "Review on recent advances in CO_2 utilization and sequestration technologies in cement-based materials." Construction and Building Materials **127**: 762-773.
- Jennings, H. M. (1986). "Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate." Journal of the American Ceramic Society **69**(8): 614-618.
- Jennings, H. M. (2000). "A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste." Cement and Concrete Research **30**(1): 101-116.
- Jennings, H. M., J. J. Thomas, J. S. Gevrenov, G. Constantinides und F.-J. Ulm (2007). "A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste." Cement and Concrete Research **37**(3): 329-336.
- Jones, R. H. (1996). Cement treated with high-pressure CO_2 . US Patent Nr. US5518540A. M. T. Ltd.
- Kapeluszna, E., Ł. Kotwica, A. Różycka und Ł. Gołek (2017). "Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis." Construction and Building Materials **155**(Supplement C): 643-653.
- Katayama, T., M. Tagami, Y. Sarai, S. Izumi und T. Hira (2004). "Alkali-aggregate reaction under the influence of deicing salts in the Hokuriku district, Japan." Materials Characterization **53**(2): 105-122.
- Kawabata, Y. und K. Yamada (2015). "Evaluation of Alkalinity of Pore Solution Based on the Phase Composition of Cement Hydrates with Supplementary Cementitious Materials and its Relation to Suppressing ASR Expansion." Journal of Advanced Concrete Technology **13**(11): 538-553.
- Kawamura, M., K. Takeuchi und A. Sugiyama (1994). "Mechanisms of expansion of mortars containing reactive aggregate in NaCl solution." Cement and Concrete Research **24**(4): 621-632.
- Kersten, M. (1996). "Aqueous Solubility Diagrams for Cementitious Waste Stabilization Systems. 1. The C-S-H Solid-Solution System." Environmental Science & Technology **30**(7): 2286-2293.

- Kobayashi, K. und Y. Uno (1989). "Influence of alkali on carbonation of concrete, part I. Preliminary tests with mortar specimens." Cement and Concrete Research **19**(5): 821-826.
- Kondo, R. und M. Daimon (1969). "Early Hydration of Tricalcium Silicate: A Solid Reaction with Induction and Acceleration Periods." Journal of the American Ceramic Society **52**(9): 503-508.
- Kulik, D. A. (2011). "Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models." Cement and Concrete Research **41**(5): 477-495.
- Kulik, D. A. und M. Kersten (2001). "Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: II, end-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions." Journal of the American Ceramic Society **84**(12): 3017-3026.
- Kurdowski, W. (2014). Cement and Concrete Chemistry, Springer Dordrecht Heidelberg New York London.
- Kwan, S., J. LaRosa-Thompson und M. W. Grutzeck (1996). "Structures and Phase Relations of Aluminum-Substituted Calcium Silicate Hydrate." Journal of the American Ceramic Society **79**(4): 967-971.
- L'Hôpital, E., B. Lothenbach, K. Scrivener und D. A. Kulik (2016a). "Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H)." Cement and Concrete Research **85**: 122-136.
- L'Hôpital, E., B. Lothenbach, D. A. Kulik und K. Scrivener (2016b). "Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate." Cement and Concrete Research **85**: 111-121.
- L'Hôpital, E., B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik und K. Scrivener (2015). "Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates." Cement and Concrete Research **75**: 91-103.
- Labbez, C., B. Jonsson, I. Pochard, A. Nonat und B. Cabane (2006). "Surface charge density and electrokinetic potential of highly charged minerals: experiments and Monte Carlo simulations on calcium silicate hydrate." J Phys Chem B **110**(18): 9219-9230.
- Labbez, C., I. Pochard, B. Jönsson und A. Nonat (2011). "C-S-H/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies." Cement and Concrete Research **41**(2): 161-168.
- Larbi, J. A. und P. P. Hudec (1990). "A study of alkali-aggregate reaction in concrete: Measurement and prevention: Part II: AR in saturated hot and cold NaCl solutions." Cement and Concrete Research **20**(1): 73-78.
- Le Saout, G., E. Lécotier, A. Rivereau und H. Zanni (2006). "Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures: Part I. Class G oilwell cement." Cement and Concrete Research **36**(1): 71-78.
- Li, D., Z. Li, C. Lv, G. Zhang und Y. Yin (2018). "A predictive model of the effective tensile and compressive strengths of concrete considering porosity and pore size." Construction and Building Materials **170**: 520-526.
- Locher, F. W. (1967). "Stöchiometrie der Hydratation von Tricalciumsilicat." Zement, Kalk, Gips **20**(9): 402 - 407.

- Locher, F. W. (2000). Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau und Technik.
- Loewenstein, W. (1954). "The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates." American Mineralogist **39**(1-2): 92-96.
- Lognot, I., I. Klur und A. Nonat, Eds. (1998). NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al substituted C-S-H synthesized in alkaline solution. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement Based Materials. Berlin, Springer-Verlag.
- Lohaus, L., L. Petersen und R. Griese (2009). "Beton mit hohem Säurewiderstand für den Kühlturmbau - eine Zwischenbilanz." Beton **9**: 370-379.
- Lothenbach, B., B. Bary, P. Le Bescop, T. Schmidt und N. Leterrier (2010). "Sulfate ingress in Portland cement." Cement and Concrete Research **40**(8): 1211-1225.
- Lothenbach, B., T. Matschei, G. Möschner und F. P. Glasser (2008). "Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement." Cement and Concrete Research **38**(1): 1-18.
- Lothenbach, B. und A. Nonat (2015). "Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition." Cement and Concrete Research **78, Part A**: 57-70.
- Lothenbach, B., F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland und P. Lunk (2007). "Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes." Cement and Concrete Research **37**(4): 483-491.
- Love, C. A., I. G. Richardson und A. R. Brough (2007). "Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C." Cement and Concrete Research **37**(2): 109-117.
- Lowke, D. und C. Gehlen (2017). "The zeta potential of cement and additions in cementitious suspensions with high solid fraction." Cement and Concrete Research **95**(Supplement C): 195-204.
- Luping, T. und L.-O. Nilsson (1993). "Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars." Cement and Concrete Research **23**(2): 247-253.
- Lutz, W., D. Heidemann, C. Hübert und W. Wieker (2001). "Contribution of Silica Gels to Superimposed ²⁹Si MAS NMR Spectra of Y Zeolites Dealuminated by Steaming." Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **627**(11): 2559-2564.
- Mansfeld, F. (1981). "Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies." CORROSION **37**(5): 301-307.
- Mehta, P. K. und P. J. M. Monteiro (1993). Concrete: structure, properties, and materials, Prentice Hall.
- Mercier, M., A. Di Muro, D. Giordano, N. Métrich, P. Lesne, M. Pichavant, B. Scaillet, R. Clocchiatti und G. Montagnac (2009). "Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in alumino-silicate glasses." Geochimica et Cosmochimica Acta **73**(1): 197-217.

- Miyazaki, A., M. Numata, M. Etou, K. Yonezu, I. Balint und T. Yokoyama (2013). "Evidence for tetrahedral AlO_4 formation induced by Zn^{2+} adsorption onto $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **420**: 115-121.
- Moorehead, D. R. (1986). "Cementation by the carbonation of hydrated lime." Cement and Concrete Research **16**(5): 700-708.
- Morandea, A., M. Thiéry und P. Dangla (2014). "Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties." Cement and Concrete Research **56**(0): 153-170.
- Mueller, D., D. Hoebbel und W. Gessner (1981). " ^{27}Al NMR studies of aluminosilicate solutions. Influences of the second coordination sphere on the shielding of aluminium." Chemical Physics Letters **84**(1): 25-29.
- Müllauer, W. (2013). Mechanismen des Sulfatsangriffs auf Beton, Dissertation, Technische Universität München.
- Myers, R. J., S. A. Bernal und J. L. Provis (2014). "A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH_{ss}. Derivation and validation." Cement and Concrete Research **66**(0): 27-47.
- Myers, R. J., S. A. Bernal, R. San Nicolas und J. L. Provis (2013). "Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model." Langmuir **29**(17): 5294-5306.
- Myers, R. J., E. L'Hôpital, J. L. Provis und B. Lothenbach (2015a). "Composition–solubility–structure relationships in calcium (alkali) aluminosilicate hydrate (C-(N,K-)A-S-H)." Dalton Transactions **44**(30): 13530-13544.
- Myers, R. J., E. L'Hôpital, J. L. Provis und B. Lothenbach (2015b). "Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions." Cement and Concrete Research **68**: 83-93.
- Mysen, B. O. (1990). "Relationships between silicate melt structure and petrologic processes." Earth-Science Reviews **27**(4): 281-365.
- Neves Junior, A., R. D. T. Filho, E. d. M. R. Fairbairn und J. Dweck (2014). "A study of the carbonation profile of cement pastes by thermogravimetry and its effect on the compressive strength." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **116**(1): 69-76.
- Neves Junior, A., R. D. Toledo Filho, E. de Moraes Rego Fairbairn und J. Dweck (2015). "The effects of the early carbonation curing on the mechanical and porosity properties of high initial strength Portland cement pastes." Construction and Building Materials **77**: 448-454.
- Ngala, V. T. und C. L. Page (1997). "Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes." Cement and Concrete Research **27**(7): 995-1007.
- Nishi, T., H. Ohta, S. Sukenaga und H. Shibata (2018). "Estimation of thermal conductivity of silicate melts using three-dimensional thermal resistor network model." Journal of Non-Crystalline Solids **482**: 9-13.

- Nixon, P. J., C. L. Page, I. Canham und R. Bollinghaus (1988). "Influence of sodium chloride on alkali-silica reaction." Advances in Cement Research **1**(2): 99-106.
- Nonat, A. und X. Lecoq (1998). The Structure, Stoichiometry and Properties of C-S-H Prepared by C₃S Hydration Under Controlled Condition, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.
- Odler, I. (1980). Interaction between gypsum and the C-S-H phase formed in C₃S hydration. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, Editions Septima. **4**: 493-495.
- Odler, I. und M. Rößler (1985). "Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of hydration." Cement and Concrete Research **15**(3): 401-410.
- Oueslati, O. und J. Duchesne (2012). "The effect of SCMs and curing time on resistance of mortars subjected to organic acids." Cement and Concrete Research **42**(1): 205-214.
- Papadakis, V. G., M. Fardis und C. Vayenas (1992). "Hydration and carbonation of pozzolanic cements." Materials Journal **89**: 119-130.
- Papadakis, V. G., C. G. Vayenas und M. N. Fardis (1991). "Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation." ACI Materials Journal.
- Pardal, X., I. Pochard und A. Nonat (2009). "Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions." Cement and Concrete Research **39**(8): 637-643.
- Paul, G., E. Boccaleri, L. Buzzi, F. Canonico und D. Gastaldi (2015). "Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and ²⁷Al MAS NMR study." Cement and Concrete Research **67**: 93-102.
- Pavlík, V. (1994). "Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids, part I: Calculation of corrosion depth." Cement and Concrete Research **24**(3): 551-562.
- Pavlík, V. (1996). "Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids Part III: Influence of water/cement ratio." Cement and Concrete Research **26**(3): 475-490.
- Pavlík, V. und S. Unčík (1997). "The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids." Cement and Concrete Research **27**(11): 1731-1745.
- Peter, M. A., A. Muntean, S. A. Meier und M. Böhm (2008). "Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study." Cement and Concrete Research **38**(12): 1385-1393.
- Pihlajavaara, S. E. (1968). "Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste." Matériaux et Construction **1**(6): 521-527.
- Plank, J., M. Schönlein und V. Kanchanason (2018). "Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C-S-H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers." Journal of Organometallic Chemistry **869**: 227-232.

Qomi, A. M. J., F.-J. Ulm und R. J. M. Pellenq (2012). "Evidence on the Dual Nature of Aluminum in the Calcium-Silicate-Hydrates Based on Atomistic Simulations." Journal of the American Ceramic Society **95**(3): 1128-1137.

Quennoz, A. (2011). Hydration of C3A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of Calcium Silicate. PhD, EPFL.

Rahman, M. M., S. Nagasaki und S. Tanaka (1999). A model for dissolution of CaO-SiO₂-H₂O gel at Ca/Si > 1 - For application to blended cement.

Rayment, D. L. und A. J. Majumdar (1982). "The composition of the C-S-H phases in portland cement pastes." Cement and Concrete Research **12**(6): 753-764.

Rayment, P. L. (1982). "The effect of pulverised-fuel ash on the c/s molar ratio and alkali content of calcium silicate hydrates in cement." Cement and Concrete Research **12**(2): 133-140.

Reardon, E. J. (1990). "An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems." Cement and Concrete Research **20**(2): 175-192.

Reardon, E. J. (1992). "Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems." Waste Management **12**(2): 221-239.

Regourd, M. (1981). "Commission RILEM 32-RCA. Resistance of concrete to chemical attack." Materials and Structures **14**: 130-137.

Renaudin, G., J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes und F. Frizon (2009a). "Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples--Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses." Journal of Solid State Chemistry **182**(12): 3320-3329.

Renaudin, G., J. Russias, F. Leroux, F. Frizon und C. Cau-dit-Coumes (2009b). "Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples—Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses." Journal of Solid State Chemistry **182**(12): 3312-3319.

Richardson, I. (2014). "Model structures for C-(A)-S-H(I)." Acta Crystallographica Section B **70**(6): 903-923.

Richardson, I. G. (1999). "The nature of C-S-H in hardened cements." Cement and Concrete Research **29**(8): 1131-1147.

Richardson, I. G. (2000). "The nature of the hydration products in hardened cement pastes." Cement and Concrete Composites **22**(2): 97-113.

Richardson, I. G., A. V. Girão, R. Taylor und S. Jia (2016). "Hydration of water- and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash." Cement and Concrete Research **83**: 1-18.

Richardson, I. G. und G. W. Groves (1992a). "Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag." Journal of Materials Science **27**(22): 6204-6212.

Richardson, I. G. und G. W. Groves (1992b). "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes." Cement and Concrete Research **22**(6): 1001-1010.

Richardson, I. G. und G. W. Groves (1993a). "The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes." Cement and Concrete Research **23**(1): 131-138.

Richardson, I. G. und G. W. Groves (1993b). "Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes." Journal of Materials Science **28**(1): 265-277.

Roosz, C., P. Vieillard, P. Blanc, S. Gaboreau, H. Gailhanou, D. Braithwaite, V. Montouillout, R. Denoyel, P. Henocq und B. Madé (2018). "Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modelling." Applied Geochemistry **92**: 140-156.

Rossen, J. (2014). Composition and morphology of C-A-S-H in pastes of alite and cement blended with supplementary cementitious materials. PhD Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Rossen, J. E., B. Lothenbach und K. L. Scrivener (2015). "Composition of C-S-H in pastes with increasing levels of silica fume addition." Cement and Concrete Research **75**: 14-22.

Rostami, V., Y. Shao und A. J. Boyd (2012b). "Carbonation Curing versus Steam Curing for Precast Concrete Production." Journal of Materials in Civil Engineering **24**(9): 1221-1229.

Rostami, V., Y. Shao, A. J. Boyd und Z. He (2012a). "Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing." Cement and Concrete Research **42**(1): 186-193.

Rostasy, F. S. und E.-H. Ranisch (1987). Zur Vorhersage der Dauerhaftigkeit von Beton gegenüber Witterungseinflüssen. Forschungsbericht, TU Braunschweig.

Russias, J., F. Frizon, C. Cau-Dit-Coumes, A. Malchère, T. Douillard und C. Jousset-Dubien (2008). "Incorporation of Aluminum into C-S-H Structures: From Synthesis to Nanostructural Characterization." Journal of the American Ceramic Society **91**(7): 2337-2342.

Santhanam, M., M. D. Cohen und J. Olek (2003). "Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack." Cement and Concrete Research **33**(3): 325-332.

Sauman, Z. (1971). "Carbonization of porous concrete and its main binding components." Cement and Concrete Research **1**(6): 645-662.

Šavija, B. und M. Luković (2016). "Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities." Construction and Building Materials **117**: 285-301.

Schiessl, P. (1976). "Zur Frage der Zulässigen Rissbreite und der Erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter Besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons." Deutscher Ausschuss für Stahlbeton **255**.

Schmidt, K. (2008). Verwendung von Steinkohlenflugasche zur Vermeidung einer schädigenden AKR im Beton, Dissertation Technische Universität München.

Schmidt, T., B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenschwander und K. Scrivener (2009). "Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements." Cement and Concrete Research **39**(12): 1111-1121.

Schönlein, M. und J. Plank (2018). "A TEM study on the very early crystallization of C-S-H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: Transformation from initial C-S-H globules to nanofoils." Cement and Concrete Research **106**: 33-39.

Senhadji, Y., G. Escadeillas, M. Mouli, H. Khelafi und Benosman (2014). "Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar." Powder Technology **254**: 314-323.

Sevelsted, T. F. und J. Skibsted (2015). "Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy." Cement and Concrete Research **71**: 56-65.

Shah, V., K. Scrivener, B. Bhattacharjee und S. Bishnoi (2018). "Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation." Cement and Concrete Research **109**: 184-197.

Sharma, D. und S. Goyal (2018). "Accelerated carbonation curing of cement mortars containing cement kiln dust: An effective way of CO_2 sequestration and carbon footprint reduction." Journal of Cleaner Production **192**: 844-854.

Short, N. R., P. Purnell und C. L. Page (2001). "Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes." Journal of Materials Science **36**(1): 35-41.

SIA 262/1 (2003). "Betonbauten - Ergänzende Festlegungen, Schweizerischer Ingenieur- und Architektenverein."

Sims, I. und B. Brown (1998). 16 - Concrete Aggregates. Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition). P. C. Hewlett. Oxford, Butterworth-Heinemann: 907-1015.

Skalny, J., Marchand, J., Odler, I. (2002). Sulfate Attack on Concrete. Spon Press.

Skibsted, J., H. J. Jacobsen und E. Henderson (1993). "Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy." Inorganic Chemistry **32**: 1013-1027.

Slamecka, T. und F. Skvara (2002). The effect of water ratio on microstructure and composition of the hydration products of Portland cement pastes.

Soler, J. und U. Mäder (2010). "Cement-rock interaction: Infiltration of a high-pH solution into a fractured granite core." Geologica acta **8**: 221-233.

Song, H.-W. und S.-J. Kwon (2007). "Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure." Cement and Concrete Research **37**(6): 909-915.

- Song, X. (2007). Development and performance of class F fly ash based geopolymer concretes against sulphuric acid attack. PhD thesis, Civil & Environmental Engineering, Faculty of Engineering, UNSW.
- Stade, H. (1989). "On the reaction of C-S-H(di, poly) with alkali hydroxides." Cement and Concrete Research **19**(5): 802-810.
- Stark, J. und B. Wicht (2013). Dauerhaftigkeit von Beton, Springer Vieweg.
- Stebbins, J. F., J. Wu und L. M. Thompson (2013). "Interactions between network cation coordination and non-bridging oxygen abundance in oxide glasses and melts: Insights from NMR spectroscopy." Chemical Geology **346**: 34-46.
- Stepkowska, E. T., J. M. Blanes, F. Franco, C. Real und J. L. Pérez-Rodríguez (2004). "Phase transformation on heating of an aged cement paste." Thermochimica Acta **420**(1): 79-87.
- Stone, W. E. E., G. M. S. El Shafei, J. Sanz und S. A. Selim (1993). "Association of soluble aluminum ionic species with a silica-gel surface. A solid-state NMR study." The Journal of Physical Chemistry **97**(39): 10127-10132.
- Stronach, S. A. und F. P. Glasser (1997). "Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25°C: Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻." Advances in Cement Research **9**(36): 167-181.
- Sugiyama, D. und T. Fujita (2006). "A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates." Cement and Concrete Research **36**(2): 227-237.
- Taylor, H. F. W. (1984). "Studies on the chemistry and microstructure of cement pastes." British Ceramic Proceedings **35**: 65-82.
- Taylor, H. F. W. (1993). "Nanostructure of C-S-H: Current status." Advanced Cement Based Materials **1**(1): 38-46.
- Taylor, H. F. W. (1997). Cement Chemistry, Thomas Telford Publishing.
- Taylor, H. F. W., C. Famy und K. L. Scrivener (2001). "Delayed ettringite formation." Cement and Concrete Research **31**(5): 683-693.
- Taylor, R., I. G. Richardson und R. M. D. Brydson (2007). "Nature of C-S-H in 20 year old neat ordinary Portland cement and 10% Portland cement - 90% ground granulated blast furnace slag pastes." Advances in Applied Ceramics **106**(6): 294-301.
- Taylor, R., I. G. Richardson und R. M. D. Brydson (2010). "Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag." Cement and Concrete Research **40**(7): 971-983.
- Tennis, P. D. und H. M. Jennings (2000). "A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes." Cement and Concrete Research **30**(6): 855-863.
- Thomas, J. J. und H. M. Jennings (1998). "Free-Energy-Based Model of Chemical Equilibria in the CaO-SiO₂-H₂O System." Journal of the American Ceramic Society **81**(3): 606-612.

Tian, B. und M. D. Cohen (2000). "Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?" Cement and Concrete Research **30**(1): 117-123.

Torii, K. und M. Kawamura (1994). "Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack." Cement and Concrete Research **24**(2): 361-370.

Trapote-Barreira, A., J. Cama und J. M. Soler (2014). "Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow-through experiments." Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C **70-71**: 17-31.

Tuutti, K. (1982). Corrosion of steel in concrete. Thesis, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm.

Uomoto, T. und Y. Takada (1993). "Factors affecting concrete carbonation ratio." Concrete Library of JSCE **21**: 217-228.

Urbonas, L., D. Heinz, H. Hilbig und J. Reger (2010). "The influence of supercritical carbon dioxide on the properties of hardened cement paste." Cement International **4**: 72-81.

Urbonas, L., V. Leno und D. Heinz (2016). "Effect of carbonation in supercritical CO₂ on the properties of hardened cement paste of different alkalinity." Construction and Building Materials **123**: 704-711.

Viallis, H., P. Faucon, J. C. Petit und A. Nonat (1999). "Interaction between Salts (NaCl, CsCl) and Calcium Silicate Hydrates (C-S-H)." The Journal of Physical Chemistry B **103**(25): 5212-5219.

Visser, J. H. M. (2014). "Influence of the carbon dioxide concentration on the resistance to carbonation of concrete." Construction and Building Materials **67**: 8-13.

Wagner, M., R. E. Beddoe, L. Urbonas und D. Heinz (2018). External Sulfate Attack on an OPC-GGBS Binder System: Effect of Aluminium Content and Sample Geometry. 20th International Conference of Building Materials. Weimar.

Walker, C. S., D. Savage, M. Tyrer und K. V. Ragnarsdottir (2007). "Non-ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate." Cement and Concrete Research **37**(4): 502-511.

Walker, C. S., S. Sutou, C. Oda, M. Mihara und A. Honda (2016). "Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25 °C based on two binary non-ideal solid solutions." Cement and Concrete Research **79**: 1-30.

Wang, J. G. (1994). "Sulfate attack on hardened cement paste." Cement and Concrete Research **24**(4): 735-742.

Wang, L., J. Wang, Y. Xu, P. Chen, J. Yuan und X. Qian (2018). "Novel surface treatment of concrete bricks using acid-resistance mineral precipitation." Construction and Building Materials **162**: 265-271.

Weigler, H. und K. Sieghart (1989). Beton. Arten-Herstellung-Eigenschaften. Verlag für Architektur und technische Wissenschaften, Berlin.

Wigum, B. J., L. T. Pedersen, B. Grelk und J. Lingard (2006). "Report 2.1. State-of-the art report: Key parameters influencing the alkali aggregate reaction." Partner, Sintef Building and Infrastructure.

Wilson, M. A. (1987). N.M.R. Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry, Elsevier Science Limited.

Winslow, D. und D. Liu (1990). "The pore structure of paste in concrete." Cement and Concrete Research **20**(2): 227-235.

Wu, B. und G. Ye (2016). Carbonation mechanism of different kinds of C-S-H: rate and products. Int. RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering, Denmark, RILEM. **RILEM PRO 113**: 263-272.

Wu, B. und G. Ye (2017). "Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation." Construction and Building Materials **145**: 52-61.

Xie, J., H. Tang, J. Wang, M. Wu, J. Han und C. Liu (2018). "Network connectivity and properties of non-alkali aluminoborosilicate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **481**: 403-408.

Yang, L. R., X. X. Feng, C. M. Wang und J. W. Cai (2009). "Investigation of the Ability of Alkali Binding by C-S-H and C-A-S-H Gels." Key Engineering Materials **405-406**: 289-295.

Zajak, M., S. Garrault, J.-P. Korb und A. Nonat (2007). "Effect of temperature on the development of C-S-H during early hydration of C₃S." 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada: W1-06.02.

Zingg, A., F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker und L. Gauckler (2008). "Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases." Journal of Colloid and Interface Science **323**(2): 301-312.

Zivica, V. und A. Bajza (2001). "Acidic attack of cement based materials - a review.: Part 1. Principle of acidic attack." Construction and Building Materials **15**(8): 331-340.

Urheberrechtserklärung

Die vorliegende Arbeit wurde an der Technischen Universität München angefertigt. Sie wurde finanziert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Forschungsvorhabens HE 3217/15-1 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz. Auszüge, bzw. Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden zuvor in folgenden Publikationen veröffentlicht:

- Eigener Beitrag in der cbm-Jahresmitteilung, 2018
- Irbe, L.; Beddoe, R. E.; Hilbig, H.; Heinz, D.: Stabilität von C-A-S-H-Phasen beim Säureangriff auf Beton. 20. Internationale Baustofftagung, ibausil, 2018
- Heinz, D.; Irbe, L.: Stabilität von C-A-S-H-Phasen beim Sulfatangriff auf Beton. 20. Internationale Baustofftagung, ibausil, 2018
- Irbe, L.; Beddoe, R. E.; Heinz, D.: The role of aluminium in C-A-S-H during sulfate attack on concrete. Cement and Concrete Research **116**, 2019, 71 - 80
- Eigener Beitrag im Konferenzband zur 6. DAfStb-Jahrestagung mit 59. Forschungskolloquium, 2018
- Irbe, L.; Hilbig, H.; Beddoe, R. E.; Heinz, D.: Effect of NaCl on Stability of C-A-S-H Phases, Beitrag im Konferenzband der ICCI Prag, 2019.

A Anhang

A.1 Chemische Analysen

Tabelle A.1-1. Chemische Zusammensetzung der Lagerungslösungen nach der Simulation des Sulfatangriffs in der Testreihe 1.

Proben	Lagerung SO ₄	Ca	Si	Al	K	S	Na	Na/Si*	S/Si*	pH
	g/L	mmol/L								
C1	3	3,72	0,45	0,015	-	28,2	51,3	0,07	0,02	11,4
C2	3	0,85	0,58	0,040	15,7	30,9	56,6	0,04	0,00	12,0
C3	3	3,95	0,34	0,042	-	30,4	57,4	0,03	0,01	11,5
C4	3	0,48	0,53	0,127	22,6	29,7	50,7	0,08	0,01	12,2
C1	30	9,55	0,53	0,016	-	283	558	0,41	0,18	11,5
C2	30	4,07	0,46	0,036	20,8	278	544	0,52	0,22	12,0
C3	30	10,33	0,37	0,056	-	282	548	0,48	0,19	11,7
C4	30	3,05	0,40	0,101	29,4	286	554	0,50	0,19	12,2

-: kein Kalium in der Probe; *Elementverhältnisse in den Produkten, gerechnet aus Filtraten.

Tabelle A.1-2. Chemische Zusammensetzung der Lagerungslösungen nach der Simulation des Sulfatangriffs in der Testreihe 2, Zugabe von 90 mmol/L Portlandit.

Samples	Lagerung SO ₄	Ca	Si	Al	K	S	Na	Na/Si*	S/Si*	pH
	g/L	mmol/L						-	-	
C1	3	17,54	0,06	0,006	-	23,1	50,6	0,07	0,05	12,6
C2	3	14,30	0,15	0,050	18,6	26,4	53,8	0,06	0,03	12,7
C3	3	15,33	0,02	0,003	-	19,3	53,4	0,06	0,07	12,7
C4	3	11,79	0,06	0,006	25,1	24,6	56,1	0,04	0,05	12,8
C1	30	11,00	0,09	0,000	-	238	537	0,54	0,45	13,0
C2	30	11,47	0,14	0,016	19,8	238	527	0,63	0,48	13,0
C3	30	11,16	0,05	0,003	-	242	538	0,54	0,44	13,0
C4	30	11,74	0,06	0,006	24,0	244	532	0,65	0,48	13,1

-: kein Kalium in der Probe; *Elementverhältnisse in den Produkten, gerechnet aus Filtraten.

Tabelle A.1-3. Wiederfindungswerte in Filtraten nach den Lagerungsversuchen in HCl, bzw. Base bezogen auf 1 g Ausgangsprobe.

	C-A-S-H (C1)				C-S-H (C5)			
	Ca	Al	Si	Al/Si	Ca/Si	Ca	Si	Ca/Si
	mmol/g	mmol/g	mmol/g			mmol/g	mmol/g	
<i>Max</i>	6,81	0,340	7,39			7,33	7,65	
<i>pH-2</i>	6,34	0,259	0,55	0,012	0,07	6,75	0,52	0,08
<i>pH-3</i>	6,43	0,067	0,58	0,040	0,06	6,94	0,53	0,05
<i>pH-4</i>	6,32	0,008	0,54	0,048	0,07	6,85	0,45	0,07
<i>pH-5</i>	6,36	0,006	0,39	0,048	0,06	6,93	0,29	0,05
<i>pH-7</i>	6,24	0,007	0,28	0,047	0,08	6,87	0,22	0,06
<i>pH-8</i>	5,11	0,004	0,23	0,047	0,24	5,60	0,24	0,23
<i>pH-9</i>	1,85	0,000	0,15	0,047	0,69	1,95	0,21	0,72
<i>pH-11</i>	0,09	0,001	0,04	0,046	0,91	0,15	0,02	0,94
<i>pH-13</i>	0,00	0,013	0,12	0,045	0,94	0,00	0,07	0,97
<i>pH-14</i>	0,04	0,024	0,06	0,043	0,92	0,03	0,05	0,96

A.2 Thermogravimetrie

Tabelle A.2. Auswertung der TGA-Messungen zur Ermittlung des CaCO_3 -Gehalts in den Proben nach Carbonatisierungsversuchen.

Probe	CO ₂ -Beaufschlagung	Lagerungsdauer	CO ₂ -Masseverlust	CaCO ₃	C _{carb} /C _{ges}	
	%	h	%	mmol/g		
C-A-S-H, C1	0,04	1	2,21	0,50	0,07	
		24	3,14	0,71	0,10	
		168	12,27	2,79	0,41	
	2	1	2,50	0,57	0,08	
		24	20,34	4,62	0,68	
		168	23,00	5,23	0,77	
	4	1	2,52	0,57	0,08	
		24	20,51	4,66	0,68	
		168	22,05	5,01	0,74	
	C-K-A-S-H, C2	0,04	1	3,70	0,84	0,12
			24	4,04	0,92	0,14
			168	13,65	3,10	0,46
2		1	11,80	2,68	0,40	
		24	21,00	4,77	0,71	
		168	23,00	5,23	0,78	
4		1	12,40	2,82	0,42	
		24	21,53	4,89	0,73	
		168	22,95	5,21	0,77	
C-S-H, C5		0,04	1	1,03	0,23	0,03
			24	1,67	0,38	0,05
			168	7,87	1,79	0,24
	2	1	1,45	0,33	0,04	
		24	15,56	3,54	0,48	
		168	24,52	5,57	0,76	
	4	1	2,25	0,51	0,07	
		24	22,18	5,04	0,69	
		168	24,50	5,57	0,76	

A.3 ²⁹Si-NMR / Auswertung

Tabelle A.3-1. Sulfatlagerung. Quantitative Auswertung der ²⁹Si-NMR-Messungen.

Proben	Lagerung SO ₄	Q ¹		Q ² (1Al)		Q ² _b		Q ² _p		Al[4]/Si	MCL
	g/L	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%		
<i>Referenzen</i>											
C1	0	-79,5	32,7	-81,8	9,0	-83,4	4,1	-85	54,2	0,045	6,39
C2	0	-79	37,4	-81,5	9,4	-82,9	6,8	-84,9	46,4	0,047	5,80
C3	0	-79,5	26,2	-81,8	16,8	-83,7	3,4	-85,1	53,6	0,084	8,27
C4	0	-79,1	28,9	-82	19,3	-83,3	5,3	-85,2	46,5	0,096	7,58
<i>Testreihe 1</i>											
C3	3	-79,3	22,8	-81,6	16,3	-83,4	11,1	-85,4	49,8	0,082	9,49
	30	-79,4	15,5	-81,9	16,1	-83,5	14,6	-85,6	53,8	0,081	13,97
C4	3	-79,2	19,1	-81,6	18,6	-83,4	12,1	-85,4	50,1	0,093	11,43
	30	-79,1	17,0	-81,5	18,5	-83,5	14,5	-85,3	50,0	0,092	12,88
<i>Testreihe 2, mit 90 mmol/L Portlandit</i>											
C1	3	-79,4	40,0	-81,7	7,2	-83,3	4,3	-84,6	48,6	0,036	5,18
	30	-79,2	40,8	-81,7	6,8	-83,4	2,2	-84,4	50,2	0,034	5,07
C2	3	-79,3	38,3	-81,5	8,0	-83,1	4,7	-84,6	49,0	0,040	5,43
	30	-78,9	39,1	-81,1	7,6	-82,4	2,9	-84,3	50,4	0,038	5,31
C3	3	-79,6	37,2	-81,7	8,5	-82,8	4,5	-84,6	49,8	0,043	5,60
	30	-79,0	38,4	-81,5	7,2	-83,1	4,2	-84,5	50,2	0,036	5,40
C4	3	-79,4	40,1	-81,7	13,2	-83,3	5,7	-84,6	41,0	0,066	5,31
	30	-79,2	41,9	-81,5	12,5	-83,5	3,4	-84,8	42,2	0,062	5,07

Tabelle A.3-2. Säureangriff. Quantitative Auswertung der ²⁹Si-NMR-Messungen im pH-Bereich von 14 bis 2. MCL: mittlere Kettenlänge; VG: Vernetzungsgrad; NBO: nicht-brückenbildende Sauerstoffe; Z_e: Überschussladung.

C-A-S-H (C1)					Silicagel												
Gruppe	Q ¹	Q ² (1Al)	Q ² _b	Q ² _p	Q ² _u	Q ²	Q ³ (1Al)	Q ³	Q ⁴ (1Al)	Q ⁴	Z _e						
[ppm]	-79	-81	-83	-85	-88	-92	-96	-101	-104	-110	Al[4]/Si	MCL	VG	a(NBO) ⁻ / a(Si+Al)	n(Al) ⁻ / n(Si+Al)	n(Ca) ²⁺ / n(Si+Al)	Ladung/ mol(Si+Al)
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%							
Ref.	32,7	9,0	4,1	54,2	-	-	-	-	-	-	0,045	6,4	-	-	-	-	-
pH14	44,6	8,8	3,9	42,8	-	-	-	-	-	-	0,044	4,7	-	-	-	-	-
pH11	26,8	9,0	11,8	52,4	-	-	-	-	-	-	0,045	7,8	-	-	-	-	-
pH9	8,2	2,8	12,6	38,6	3,1	20,4	3,0	8,0	0,3	2,9	0,022	16,3	0,46	-	-	-	-
pH8	1,5	0,5	1,5	11,2	0,5	9,1	4,8	25,4	4,9	40,5	0,017	20,4	0,75	-	-	-	-
pH7	-	-	-	-	-	6,2	7,4	32,4	9,4	44,6	-	-	0,77	-0,500	-0,048	0,069	-0,479
pH5	-	-	-	-	-	6,9	7,3	35,0	9,3	41,5	-	-	0,75	-0,538	-0,049	0,052	-0,536
pH4	-	-	-	-	-	8,6	7,6	35,6	9,2	39,1	-	-	0,74	-0,579	-0,049	0,050	-0,578
pH3	-	-	-	-	-	8,8	6,5	37,7	8,3	38,7	-	-	0,73	-0,597	-0,041	0,031	-0,606
pH2	-	-	-	-	-	8,9	1,9	47,1	3,8	38,2	-	-	0,71	-0,659	-0,011	0,010	-0,660
C-S-H (C5)			Silicagel														
Gruppe	Q ¹	-	Q ² _b	Q ² _p	Q ² _u	Q ²	-	Q ³	-	Q ⁴	Z _e						
[ppm]	-79	-	-83	-85	-88	-92	-	-101	-	-110		MCL	VG	a(NBO) ⁻ / a(Si)	-	n(Ca) ²⁺ / n(Si)	Ladung/ mol(Si+Al)
	%	-	%	%	%	%	-	%	-	%							
Ref.	43,6	-	12,1	44,4	-	-	-	-	-	-	-	4,6	-	-	-	-	-
pH14	44,3	-	10,1	45,6	-	-	-	-	-	-	-	4,5	-	-	-	-	-
pH11	30,7	-	13,9	55,4	-	-	-	-	-	-	-	6,5	-	-	-	-	-
pH9	20,6	-	18,9	55,9	-	4,6	-	-	-	-	-	9,3	0,33	-	-	-	-
pH8	1,4	-	1,8	12,1	1,6	4,3	-	21,7	-	57,0	-	23,9	0,83	-	-	-	-

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.3-2. Fortsetzung

<i>pH7</i>	-	-	-	-	-	1,8	-	28,9	-	69,3	-	-	0,85	-0,325	-	0,024	-0,302
<i>pH5</i>	-	-	-	-	-	1,7	-	31,4	-	66,9	-	-	0,84	-0,347	-	0,005	-0,342
<i>pH4</i>	-	-	-	-	-	3,1	-	35,6	-	61,4	-	-	0,81	-0,417	-	0,004	-0,413
<i>pH3</i>	-	-	-	-	-	3,4	-	36,7	-	60,0	-	-	0,80	-0,434	-	0,003	-0,431
<i>pH2</i>	-	-	-	-	-	4,1	-	37,7	-	58,2	-	-	0,79	-0,460	-	0,004	-0,456