Institut für Werkstoffe des Bauwesens
Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften

Zur Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tone als reaktive Bindemittel-komponente im Zement

Nancy Beuntner

Heft 6

der Bundeswehr Universität München

2017

Herausgeber:
Institut für Werkstoffe des Bauwesens
Universität der Bundeswehr München
Werner-Heisenberg-Weg 39
85579 Neubiberg

Telefon: 089/6004-2510
Fax: 089/6004-3895
www.unibw.de/werkstoffe

ISSN 1436-4409

Zur Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tone als reaktive Bindemittelkomponente im Zement

Nancy Beuntner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften der Universität der Bundeswehr München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Gutachter:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl-Christian Thienel
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz
3. Univ.-Prof. Dr. Johann Plank

Die Dissertation wurde am 26.04.2017 bei der Universität der Bundeswehr München eingereicht und durch die Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften am 08.08.2017 angenommen. Die mündliche Prüfung fand am 23.10.2017 statt.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkstoffe des Bauwesens an der Universität der Bundeswehr München.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. Christian Thienel für die hervorragende Betreuung meiner Arbeit, die Möglichkeit der freien Themenwahl, die stete Diskussionsbereitschaft und fachlichen Anregungen. In all den Jahren hat er mir großes Vertrauen entgegengebracht und mich nicht nur als Wissenschaftlerin gefordert und gefördert, sondern auch stets meine Rolle als Mutter respektiert und damit ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Professor Dr.-Ing. Detlef Heinz und Herrn Professor Dr. Johann Plank danke ich für das Interesse, die wertvollen fachlichen Anmerkungen und die Begutachtung der Arbeit.

Bei allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe des Bauwesens möchte ich mich für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Umsetzung der methodischen Fragestellungen und die zahlreichen Messungen bedanken. Meinen lieben Kollegen Kerstin Anneser, Ricarda Sposito, Sebastian Scherb und Mathias Köberl danke ich von Herzen für ihre fachlichen Ratschläge, die motivierenden Gespräche und ihre ehrliche Kritik.

An dieser Stelle danke ich auch apl. Prof. Dr.-Ing. Steffen Krause und seinen Mitarbeiterinnen vom Labor für Siedlungswasserwirtschaft für die analytischen Untersuchungen an den Porenlösungen unter Anwendung der Emissionsspektroskopie.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinem Mann Andreas sowie meinen Söhnen Tim und Ben, für ihre Liebe, Geduld und ihr Verständnis an unzähligen arbeitsreichen Wochenenden!

Neubiberg im Oktober 2017

KURZFASSUNG

Der angestrebte vermehrte Einsatz klinkerreduzierter Bindemittel erfordert zukünftig leistungsfähige Zementzumahl- und Betonzusatzstoffe (SCM, engl. für supplementary cementitious materials) in ausreichender Quantität und Qualität. Ein entsprechend großes Potenzial wird calcinierten Tonen zugesprochen. Im Fokus stehen dabei insbesondere Tongemische, die in ihrer mineralogischen Zusammensetzung sehr komplex aber aufgrund ihrer globalen Verfügbarkeit äußerst interessant sind. Natürliche Tonvorkommen weisen nach einem auf die Mineralogie abgestimmten Calcinierungsprozess puzzolane Eigenschaften auf. Die Beurteilung der Eignung und Leistungsfähigkeit calcinierter Tongemische als zukünftige SCM kann jedoch erst erfolgen, wenn man ihre Wirkungsweise im zementären System kennt.

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl ein grundlegendes Verständnis der puzzolanen Effizienz und der Unterschiede der puzzolanen Reaktionsmechanismen herausgearbeitet als auch die Wirkungsweise eines ausgewählten calcinierten Tongemisches von der eines hochreaktiven Metakaolins abgegrenzt. Dafür wurden chemisch-mineralogische Untersuchungen (ICP-OES, (in situ-) XRD, TG/DTG) zur Beurteilung der Reaktivität und der ablaufenden puzzolanen Reaktionsmechanismen im klinkerfreien Modellsystem durchgeführt. Es konnten Unterschiede im Reaktionspotenzial resultierend aus der mineralogischen Zusammensetzung und aus dem zeitabhängigen Löslichkeitsverhalten der Si- und Al-Ionen sowie die eigenständige Bildung puzzolaner Reaktionsprodukte (C-S-H, AFt, AFm) aufgezeigt werden. Das calcinierte Tongemisch weist eine deutlich langsamere Ionen-Freisetzungsrate mit einer geringeren Ionenlöslichkeit bei höherem Si/Al-Verhältnis auf. Die puzzolane Effizienz des calcinierten Tongemisches liegt deutlich unter der von hochreaktivem Metakaolin. Des Weiteren ist der Reaktionsumsatz in den ersten zwei Tagen der Hydratation deutlich geringer als der von Metakaolin, erreicht aber bis 28 Tage über 80 % des Reaktionsumsatzes bezogen auf 180 Tage. Der maßgebliche Anteil an Hydratphasen wird im klinkerfreien System in den ersten 28 Tagen gebildet.

Aufbauend auf den Ergebnissen im klinkerfreien System wurden Untersuchungen im zementären System zum Einfluss calcinierter Tone auf die frühe Hydratation und den Hydratationsverlauf sowie auf ausgewählte Eigenschaften im Zementstein durchgeführt. Beide calcinierte Tone beeinflussen deutlich die aluminatische Klinkerreaktion über eine sehr ausgeprägte AFt-AFm-Phasenbildung in der frühen Hydratation. Auch im weiteren Hydratationsverlauf zeigt sich mit zunehmendem Gehalt an reaktiven Aluminium-Ionen im Bindemittelgemisch eine stark favorisierte AFm-Phasenbildung gegenüber den C-S-H-Phasen. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass in der Hauptphase der puzzolanen Reaktion zwischen sieben und 28 Tagen die Bindung von Calciumhydroxid bevorzugt in AFm-Phasen erfolgt und es nicht, wie bisher angenommen, ausschließlich zur Bildung von C-S-H-Phasen verbraucht wird. Die klassische Formulierung der puzzolanen Reaktion für Si-reiche SCM muss vor diesem Hintergrund für calcinierte Tone entsprechend erweitert und spezifiziert werden.

Die aus dem puzzolanen Wirkmechanismus durch Bildung wasserreicher Hydratphasen resultierende Erhöhung des Hydratphasenvolumens verändert auch den Zementstein. Die Ergebnisse zur Porosität weisen eine Verfeinerung der Porenstruktur unter Erhöhung des Gelporenanteils und unter Verringerung der mittleren Porenradien auf. Diese gefügeverdichtende Wirkung zeigt sich auch in einer Festigkeitssteigerung zementärer Systeme unter Zusatz calcinierter Tone. Die vorliegende Arbeit bestätigt die puzzolane Reaktivität von calcinierten Tongemischen, welche nicht nur auf den Gehalt an Kaolinit in den Tonen zurückzuführen ist, sondern auch auf dem Beitrag von Drei- und Vierschichtsilikaten basiert.

ABSTRACT

The intended increasing use of binder with low clinker content requires effective and sufficient supplementary cementitious materials (SCM) in future. Calcined clays thus represent a promising material with great potential. This concerns mainly calcined mixed layer clays with complex mineralogical composition due to their global availability. Naturally occurring clays exhibit pozzolanic properties after a calcination procedure adapted to their mineralogy. The evaluation of the suitability and performance of calcined clays as SCM in future is possible only with an in-depth understanding of chemical reaction mechanisms.

The present thesis provides a fundamental understanding of the pozzolanic efficiency as well as differences in the pozzolanic reaction mechanism depending on the type of clay. The mechanisms of the used calcined mixed layer clay have been compared to those of a high-reactive metakaolin. Chemical-mineralogical investigations (ICP-OES, in situ-XRD and TG/DTG) have been conducted in order to evaluate the reactivity and pozzolanic mechanism in a clinker-free model system. The results demonstrate differences in reactivity depending on mineralogical composition and on the solubility of Si- and Al-ions. Furthermore, calcined clays exhibit an autonomous formation of pozzolanic hydrate phases (C-S-H, AFt, AFm). The calcined mixed layer clay shows a significantly lower ion-solubility with a higher Si/Al-ratio compared to metakaolin. The pozzolanic efficiency of calcined mixed layer clay is considerably lower than high-reactive metakaolin. The degree of reaction of calcined mixed layer clays is minor after two days, but until 28 days this clay gains about 80 % in relation to the degree of reaction after 180 days. In the clinker-free model system, the majority of hydrate phases are preferentially formed within the first 28 days.

Based on the results obtained for the clinker-free model system, the influence of calcined clays has been investigated in cementitious systems on early hydration, the hydration until an age of 180 days as well as on selected properties of the hardened cement paste. Both calcined clays have impact on the aluminate clinker reaction via a significant formation of AFt-AFm-phases during early hydration. An increasing content of reactive aluminates in the cementitious compound promotes in the course of hydration the formation of AFm-phases as compared to CSH-phases. During the main part of the pozzolanic reaction (between 7 and 28 days), portlandite is preferentially bound in AFm-phases and not - as has been assumed so far - in C-S-H-phases. The traditional approach for Si-rich SCM must be extended for calcined clays.

The formation of pozzolanic phases increases the total volume of hydrate phases and modifies the properties of the hardened cement paste. The results of porosity measurements show a refinement of pore structure, the increase of gel pore content and the decrease of average pore diameter. The denser microstructure results in an increasing strength for cementitious compounds due to the addition of calcined clays. The present thesis confirms the pozzolanic reactivity of calcined mixed layer clays which results not only from the amount of kaolinite but from the contribution of three- and four-layer silicates.

Inhaltsverzeichnis

1	**Einleitung**	**1**
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung und inhaltliche Schwerpunkte	2
2	**Zementersatzstoffe – Bedarf, Verfügbarkeit und die zukünftige Rolle calcinierter Tongemische**	**4**
3	**Wirkungsweise calcinierter Tone**	**7**
3.1	Überblick zu Wirkmechanismen der SCM	7
3.2	Konstitution, thermische Aktivierbarkeit und Eigenschaften calcinierter Tone	9
3.2.1	Struktur und thermische Aktivierbarkeit von Schichtsilikaten	11
3.2.2	Einfluss des Calcinierungsprozess	13
3.2.3	Ausgewählte Eigenschaften calcinierter Tone	14
3.3	Methoden zur Beurteilung der Puzzolanität	16
3.4	Löslichkeitsverhalten und Reaktivität	18
3.5	Reaktionsmechanismen im klinkerfreien System AS_2-CH	20
3.6	Reaktionsmechanismen im zementären System	21
3.6.1	Die frühe Hydratation im binären zementären System	21
3.6.2	Bedeutung der AFm- und CASH-Phasen in der puzzolanen Reaktion	26
3.6.3	Einfluss der Zementzusammensetzung auf die puzzolane Effizienz	28
3.7	Einfluss calcinierter Tone auf die Porosität des Zementstein	29
3.8	Schlussfolgerungen und offene Fragen	31
4	**Experimentelle Untersuchungen**	**34**
4.1	Vorgehensweise	34
4.2	Auswahl und Charakterisierung der Ausgangsstoffe	37
4.2.1	Calcinierte Tone	38
4.2.2	Zemente	43
4.2.3	Granulometrische Charakterisierung der Ausgangsstoffe	44
4.3	Probenpräparation	45
4.3.1	Proben im klinkerfreien System	45

4.3.2	Proben im zementären System	46
4.4	Untersuchungsverfahren und Methoden	47
4.4.1	Wärmeflusskalorimetrie	47
4.4.2	Röntgendiffraktometrie (XRD)	48
4.4.3	Zusammensetzung der Porenlösung	50
4.4.4	Thermogravimetrie (TG/DTG)	51
4.4.5	Quecksilberdruckporosimetrie	53
4.4.6	Festigkeitsuntersuchungen	54
4.4.7	Rasterelektronenmikroskopie	54
5	**Untersuchungsergebnisse**	**55**
5.1	Untersuchungen im klinkerfreien System	55
5.1.1	Löslichkeitsverhalten calcinierter Tone	55
5.1.2	Reaktionskinetik der frühen Hydratation	57
5.1.3	Untersuchung der Reaktionsprodukte bis 48 Stunden mittels XRD	58
5.1.4	Untersuchung der Reaktionsprodukte bis 180 Tage mittels XRD	63
5.1.5	Untersuchung der Hydratphasenentwicklung mittels TG	68
5.1.6	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	70
5.2	Frühe Hydratation im zementären System	72
5.2.1	Reaktionskinetik mittels Wärmeflusskalorimetrie	72
5.2.2	Untersuchung der Hydratation mittels in situ-XRD	76
5.2.3	Untersuchungen an Porenlösungen	87
5.2.4	Untersuchung der Hydratphasenentwicklung in den ersten 48 Stunden mittels TG	91
5.2.5	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	93
5.3	Hydratationsverlauf bis 180 Tage	98
5.3.1	Hydratphasenentwicklung mittels XRD	98
5.3.2	Untersuchungen an Porenlösungen	104
5.3.3	Untersuchungen der Hydratwasser- und CH-Bindung	108
5.4	Eigenschaften im Zementstein	110
5.4.1	Untersuchungen der Porosität im Zementstein	110
5.4.2	Untersuchung der Festigkeitseigenschaften im Zementstein	113

6 Diskussion der Ergebnisse 115
6.1 Reaktionspotenzial calcinierter Tone 115
6.2 Einfluss calcinierter Tone auf die frühe Hydratation 121
6.3 Die puzzolane Reaktion im Hydratationsverlauf 129
6.4 Einfluss auf die Eigenschaften von Zementstein 135
7 Schlussfolgerungen zur puzzolanen Effizienz calcinierter Tone 140
7.1 Einfluss calcinierter Tone auf die frühe Klinkerreaktion 140
7.2 Modell zur puzzolanen Reaktion calcinierter Tone 143
8 Zusammenfassung und Ausblick 148
9 Literatur 153
Anhang
Anhang A 1: Materialien A 1
Anhang A 2: Ergebnisse der apparativen Analytik A 2
Anhang A 3: Quecksilberdruckporosimetrie A 23
Anhang A 4: Festigkeitsuntersuchungen A 24
Anhang A 5: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse A 26
Anhang A 6: Berechnungen A 29

Abkürzungsverzeichnis

Methoden

BET	Brunauer, Emmett und Teller
BSE	Rückstreuelektronen (Back Scattered Electrons)
COD	Crystallography Open Database
TG/DTG	Thermogravimetrie / Differenzierte Thermogravimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit gekoppelter Plasmaanregung (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrarotspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
PDF	Powder Diffraction File
hkl	Millersche Indizes
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RRSB	Rosin, Rammler, Sperling und Bennett
XRD	Röntgendiffraktometrie / Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)
Q	Wärmefluss
I_A	Aktivitätsindex der Druckfestigkeit

Zementchemische Kurzschreibweise

A	Al_2O_3
C	CaO
F	Fe_2O_3
H	H_2O
N	Na_2O
K	K_2O
S	SiO_2
$\overline{C}$	CO_2
$\overline{S}$	SO_3

Chemisch-mineralogische Bezeichnungen

AFm	Monophasen (siehe Abschnitt 3.6.2)
AFm-Hc	Hemicarboaluminat - $C_4A\overline{C}_{0,5}H_{11,5}$
AFm-Mc	Monocarboaluminat - $C_4A\overline{C}_xH_{11}$
AFm-Ms	Monosulfat - $C_4A\overline{S}H_{12}$
AFt	Ettringit - $C_6A\overline{S}H_{32}$
C-A-H	Calciumaluminathydrat
C-A-S-H	aluminiumhaltiges Calciumsilikathydrat
C_3A	Tricalciumaluminat (Aluminatphase)
C_4AF	Calciumaluminatferrit/Brownmillerit (Aluminatferritphase)
$C\overline{C}$	Calciumcarbonat (Calcit)
C_3S	Tricalciumsilikat (Alit)
CH	Calciumhydroxid (Portlandit)
C_2S	Dicalciumsilikat (Belit)
C-S-H	Calciumsilikathydrat
Na_2O_{eq}.	Natriumäquivalent (Na_2O_{eq}.= Na_2O+0,658 K_2O)

Nomenklatur Versuchsprogramm *(siehe auch Abschnitt 4.1)*

CT	Calciniertes Tongemisch
F	Feststoff
H_{eff}	Wasserbindungseffizienz (siehe Abschnitt 6.3)
Mk	Metakaolin
MPL	Modellprüflösung (siehe Abschnitt 4.3.1)
oWA	Optimaler Wassergehalt (siehe Abschnitt 4.1)
RM	Referenzmischung
w/b-Wert	Verhältnis der Wassermasse zur Bindemittelmasse
Z	Zement

Sonstige Abkürzungen

CO_2	Kohlendioxid
SCM	Zementersatzstoffe (englisch: supplementary cementitious materials)
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke e. V.

1 Einleitung

1.1 Motivation

In der Diskussion zur Verbesserung der Nachhaltigkeit von Beton spielt die ökologisch-technische Optimierung der Bindemittelkomponente eine entscheidende Rolle. Energiebilanz und CO_2-Emission von Betonen werden maßgeblich durch den Klinkeranteil im Zement bestimmt. Maßnahmen zur ökologischen Optimierung konzentrieren sich deshalb auf die Verwendung klinkerarmer Bindemittel oder den vermehrten Einsatz von Betonzusatzstoffen. Zementersatzstoffe, sogenannte SCM (engl.: **s**upplementary **c**ementitious **m**aterials), sind vor dem Hintergrund der angestrebten weltweiten Reduzierung des Klinkerfaktors, des steigenden Zementbedarfs in Schwellenländern und dort fehlender Rohstoffe für die Klinkerproduktion von größter Bedeutung. Neben ökologischen und ökonomischen Aspekten steigen auch die technologischen Anforderungen an die modernen Baustoffe unserer Zeit. Betone mit reduziertem Klinkeranteil müssen ebenso entsprechende Verarbeitungsfenster und ausreichende Frühfestigkeitsentwicklungen aufweisen, die Festigkeitsanforderungen erfüllen und über ein sehr dichtes und widerstandsfähiges Gefüge zur Gewährleistung einer langlebigen Gebrauchstauglichkeit verfügen. Die Nachfrage nach leistungsfähigen SCM wird in Zukunft deutlich wachsen [73, 87, 123, 126, 145].

In den vergangenen Jahrzehnten wurden als SCM beispielweise künstlich hergestellte puzzolane Stoffe wie Steinkohlenflugasche, Silicastaub und Metakaolin bei der Herstellung leistungsfähiger Betone erfolgreich verwendet. Diese Stoffe werden jedoch zukünftig den steigenden Bedarf für klinkerarme Bindemittel nicht abdecken können [126]. Im Weiteren ist der Substitutionsgrad von hochreaktiven Feinstoffen, wie Metakaolin im Zement bzw. Mörtel und Beton, über die geforderten Verarbeitungs- und Dauerhaftigkeitseigenschaften limitiert. Auch der Einsatz von inerten SCM, wie Kalksteinmehl, ist denkbar und im Zement durch die DIN EN 197-1 [50] normativ geregelt. Gerade Kalksteinmehl ist aufgrund seiner großen Verfügbarkeit äußerst interessant, jedoch die Verwendung auf ausgewählte Expositionsklassen [44] beschränkt.

Eine ökologisch und ökonomisch interessante Alternative stellen calcinierte Tongemische dar. Diese sind weltweit verfügbar und weisen eine geringe CO_2-Emission beim Calcinieren aufgrund ihres niedrigen Kalkgehaltes auf. Die als SCM geeigneten Tongemische sind für andere Industrien wenig attraktiv und deshalb für die Baustoffindustrie auch wirtschaftlich reizvoll. Calcinierte Tongemische bestehen aus einem thermisch aktivierten Gemisch unterschiedlicher Schichtsilikate, wie Kaolinit, Illit, Glimmer sowie aus verschiedenen inerten

Komponenten, wie Quarz, Feldspäten und geringen Anteilen an Carbonaten, Sulfaten und Eisensulfiden. Calcinierte Tongemische haben das Potenzial, eine bedeutsame Rolle als SCM einzunehmen und einen entscheidenden Beitrag für die weltweit angestrebte Minderung des Klinkerfaktors auf 0,7 [123] zu liefern.

Zur Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tongemische als reaktive Bindemittelkomponente liegen im Gegensatz zu Metakaolin bisher wenige Untersuchungen vor. Ein grundlegendes Verständnis zur puzzolanen Effizienz calcinierter Tongemische, dem Einfluss auf die Hydratationskinetik und Hydratphasenbildung im zementären System und den resultierenden Eigenschaften im Zementstein sind unabdingbar für weitergehende Untersuchungen als geeigneter Zementersatz- oder Betonzusatzstoff. Dabei muss die Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tongemische gegenüber kaolinreichen calcinierten Tonen (Metakaolin) abgegrenzt werden.

1.2 Zielsetzung und inhaltliche Schwerpunkte

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, einen Beitrag zur Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tone im zementären System zu liefern und den Einfluss auf ausgewählte Eigenschaften im Zementstein aufzuzeigen. Der Nachweis der puzzolanen Effizienz wird am klinkerfreien Modellsystem (calcinierter Ton-Calciumhydroxid-Modellprüflösung) mit dem Hintergrund durchgeführt, die Reaktionsprodukte aus puzzolaner Reaktion von den Hydratationsprodukten der Zementhydratation abzugrenzen und Überlagerungen auszuschließen. Für die Untersuchungen wurde ein calciniertes Amaltheen-Tongemisch aus Süddeutschland und vergleichend dazu ein hochreaktives Metakaolin ausgewählt. Die grundlegenden Untersuchungen zur Reaktivität und puzzolanen Effizienz der beiden calcinierten Tone werden sowohl im klinkerfreien System in verschiedenen Modellprüflösungen als auch in Kombination mit zwei verschiedenen Zementen im Bindemittelleim durchgeführt. Besonderes Augenmerk gilt dabei der Reaktionskinetik der calcinierten Tone, sowie ihrem Einfluss auf die frühe Hydratation und auf die Zementsteineigenschaften bis 180 Tage. Es werden grundsätzliche Unterschiede zwischen hochreaktivem Metakaolin und calciniertem Tongemisch als reaktive Bindemittelkomponenten herausgearbeitet und Reaktionsmodelle unter Beachtung der Rolle des reaktiven Aluminiums erstellt.

Diese Arbeit gliedert sich in fünf Teile: Stand der Forschung zur Wirkungsweise calcinierter Tone, verwendete Materialien und Methoden, Ergebnisse im klinkerfreien und zementären System, Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen zur puzzolanen Effizienz calcinierter Tone.

Nach der Einleitung gibt Kapitel 2 einen Überblick zum Bedarf und der Verfügbarkeit von Zementersatzstoffen und in Kapitel 3 wird der Kenntnisstand zur Wirkungsweise calcinierter Tone dargestellt. Dazu werden die Grundlagen zur Struktur und thermischen Aktivierbarkeit von Schichtsilikaten und die daraus resultierenden puzzolanen Eigenschaften beschrieben und Methoden zur Beurteilung der puzzolanen Reaktivität betrachtet. Die Grundlagen zum Löslichkeitsverhalten calcinierter Tone und der Kenntnisstand zu den Reaktionsmechanismen im klinkerfreien System werden anschließend dargestellt. Die Reaktionsmechanismen im zementären System werden mit besonderem Augenmerk auf die frühe Hydratation und die Bedeutung der AFm-Phasenbildung behandelt. Des Weiteren werden Einflüsse der Zementzusammensetzung auf die puzzolane Effizienz sowie die resultierenden Eigenschaften auf die Mikrostruktur betrachtet. Kapitel 3 endet mit Schlussfolgerungen und für die eigene Arbeit relevanten offenen Fragen.

Die Beschreibung der Vorgehensweise, der verwendeten Materialien und die Probenpräparation sowie die genutzten Methoden enthält Kapitel 4 (Experimentelle Untersuchungen). Die Untersuchungsergebnisse werden für das klinkerfreie System, für die frühe Hydratation im zementären System und für den weiteren Verlauf der Hydratation bis 180 Tage getrennt sowie für die resultierenden Eigenschaften im Zementstein im Kapitel 5 dargestellt und anschließend im Kapitel 6 diskutiert. Das Kapitel 7 stellt Schlussfolgerungen zur puzzolanen Effizienz calcinierter Tone dar und unterscheidet zwischen den Einflüssen auf die frühe Klinkerreaktion und dem puzzolanen Reaktionsmodell unter Beachtung der Rolle des reaktiven Aluminiums calcinierter Tone. Die Arbeit schließt mit einer ausführlichen Zusammenfassung und gibt einen Ausblick auf weitere, aus dieser Arbeit abgeleitete Forschungsfragen.

2 Zementersatzstoffe – Bedarf, Verfügbarkeit und die zukünftige Rolle calcinierter Tongemische

Weltweit wurden im Jahre 2014 rund 3,4 Mrd. Tonnen Zement hergestellt [29]. Der Anteil der Entwicklungs- und Schwellenländer am Zementverbrauch beträgt dabei über 80 Prozent [73] (Abbildung 2-1). Nach [99] wird sich der Zementbedarf weltweit vom derzeitigen Stand bis 2050 verdoppeln und es zeichnet sich schon heute der enorme künftige Bedarf an Zementersatzstoffen, im Folgenden als SCM abgekürzt, ab. Der Vormarsch von Kompositzementen mit dem verbundenen Rückgang an Portlandzementen ist seit über 20 Jahren erkennbar (Abbildung 2-2) [123]. In Deutschland betrug im Jahre 2014 nach Angaben des Verein Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ) [159] der Anteil von Portlandzement am gesamten Inlandsversand 30 %. Weltweit ist der durchschnittliche Klinkerfaktor von 0,85 im Jahre 2003 auf 0,77 im Jahre 2010 gesunken und wird in Zukunft unter 0,71 liegen [123]. Das bedeutet einen zunehmenden Bedarf von bis zu 1,7 Mrd. Tonnen/Jahr an SCM für die prognostizierten Zementbedarfsmengen. Bislang bewährte Zementersatzstoffe wie Flugasche, Hüttensand und Kalksteinmehl werden diesen Bedarf langfristig nicht abdecken können. Während für Steinkohlenflugasche bis 2030 in Deutschland ein Rückgang auf ein Drittel prognostiziert wird [127], ist das Aufkommen an Hüttensand aufgrund drohender regionaler Verlagerungen der Stahlproduktion nach Asien derzeit nicht mehr zuverlässig vorhersehbar [147]. Ein noch stärkerer Rückgang ist international für Braunkohleflugasche zu erwarten. Nicht nur in Industrienationen, sondern vor allem in Schwellenländern sind lokal verfügbare Materialien aufgrund des steigenden Zementbedarfs essentiell.

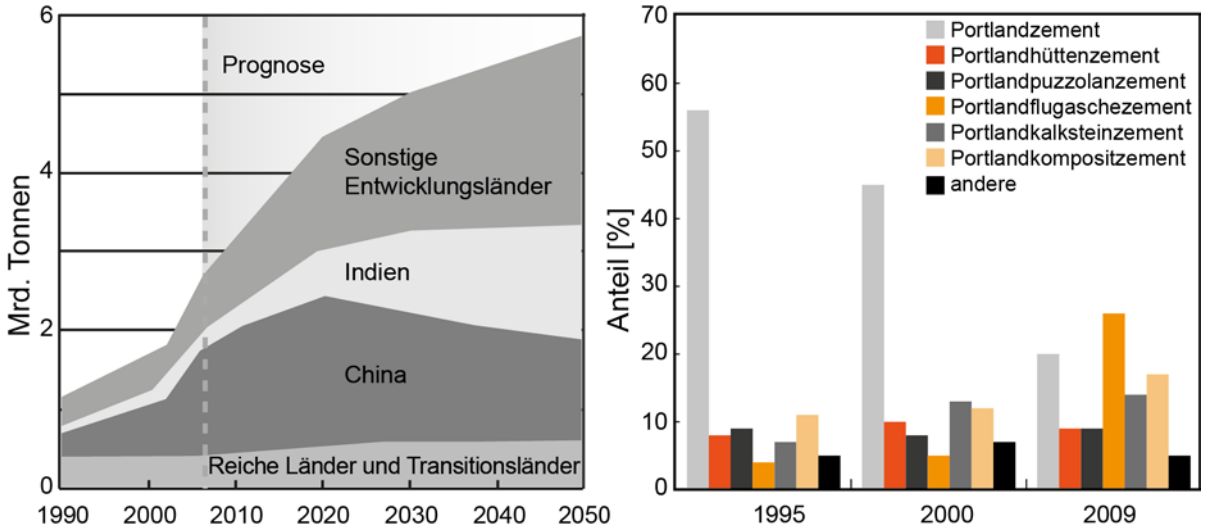

Abbildung 2-1 (links): Prognose des Zementbedarfs bis 2050 [99],

Abbildung 2-2 (rechts): Entwicklung der Zementproduktion nach Zementart [123]

Die European Cement Research Academy (ECRA) stellte in ihrem Bericht im Jahre 2009 [30] zukünftige Ressourcen für die Klinkerreduktion vor. Darin wurden auch die Möglichkeiten der damit verbundenen CO_2-Einsparung und der Verfügbarkeit betrachtet. Einen Auszug des Berichtes enthält Tabelle 2-1. Bisher ungenutztes Potenzial bieten demnach natürliche calcinierte Puzzolane, die als natürlich anstehende, oberflächennahe Tongemische eine besonders vielversprechende zukunftsorientierte Ressource darstellen. Der Einsatz von SCM hat sich weltweit aus Gründen der Energie- und Kosteneinsparung etabliert. Nach [144] werden beim Calcinieren eines natürlich, vorkommenden Tongemisches aufgrund eines geringen Carbonatgehaltes rund 22 kg CO_2 je Tonne calcinierter Ton freigesetzt, während bei der Klinkerproduktion aufgrund von Entsäuerungsprozessen 780 kg CO_2 je Tonne Klinker emittiert werden.

Tabelle 2-1: Übersicht zu SCM, dem CO_2-Einsparungspotenzial und der Verfügbarkeit nach [30]

Klinkerersatzstoff	CO_2-Einsparungs-potenzial	Voraussichtliche Produktionsmenge in Mio. Tonnen/Jahr	Verfügbarkeit
Hüttensand	100 bis 430 kg CO_2/t Zement (bei Substitutionsraten von 30 bis 70 M.-%)	200 (2006)	Zukünftige Mengen der Eisen- und Stahlproduktion sind schwer abschätzbar
Steinkohlen-flugasche	50 bis 140 kg CO_2/t Zement (bei Substitutionsraten von 25 bis 35 M.-%)	500 (2006)	Die zukünftige Anzahl und Leistung von Kohlekraftwerken ist schwer abschätzbar
Natürliche Puzzolane (z.B. Vulkanasche), Reishülsenasche, Natürliche calcinierte Puzzolane (z.B. Metakaolin)	bis zu 140 kg CO_2/t Zement (bei Substitutionsraten von 15 bis 35 M.-%)	30 (2003), lediglich 50 % in Zement und Beton genutzt	Verfügbarkeit ist abhängig von den lokalen geologischen Gegebenheiten
Kalkstein	50 bis 140 kg CO_2/t Zement (bei Substitutionsraten von 25 bis 35 M.-%)	Unbekannt	ohne weiteres verfügbar

Calcinierte Tongemische als SCM können die Verwendung lokaler Vorkommen fördern, einen entscheidenden Beitrag zur Verbesserung der CO_2-Bilanz von Betonen leisten und Betoneigenschaften gezielt verbessern [18, 144, 145]. Calcinierte Tongemische bestehen aus einem Gemisch unterschiedlicher Schichtsilikate, wie Kaolinit, Illit, Glimmer sowie aus inerten

Komponenten, wie Quarz, Feldspäten und geringen Anteilen an Carbonaten, Sulfaten und Eisensulfiden. Ungeklärt ist die Frage nach der Qualität von Tongemischen, speziell die Rolle des Kaolinit-Gehaltes. Untersuchungen von [6] belegen bei einer Zusammensetzung von 50 M.-% Kaolinit und 40 M.-% Dreischichtsilikaten eine ausreichende Reaktivität für puzzolane Materialien. Auch kaolinarme Tone zeigen nach [106, 144] eine ausreichende Festigkeitsentwicklung in den ersten 28 Tagen Hydratation. In den letzten Jahren wurden verstärkt Tongemische unterschiedlichster Zusammensetzungen von Forschergruppen aus Argentinien [149-156], Kuba [6, 57], Indien [122, 134], Tunesien [31, 32], Norwegen [38-40, 105, 106], Dänemark [36, 62, 63], Italien [28] und Deutschland [17-20, 108, 124, 125, 143-146, 148, 157, 158] (siehe Abbildung 2-3) betrachtet. Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei auf den Calcinierungsprozess und auf das Reaktionspotenzial calcinierter Tongemische sowie auf deren Eigenschaften in Zementmörteln. Kenntnisse zu grundlegenden Wirkmechanismen calcinierter, kaolinarmer Tongemische sind bislang nur unzureichend bekannt.

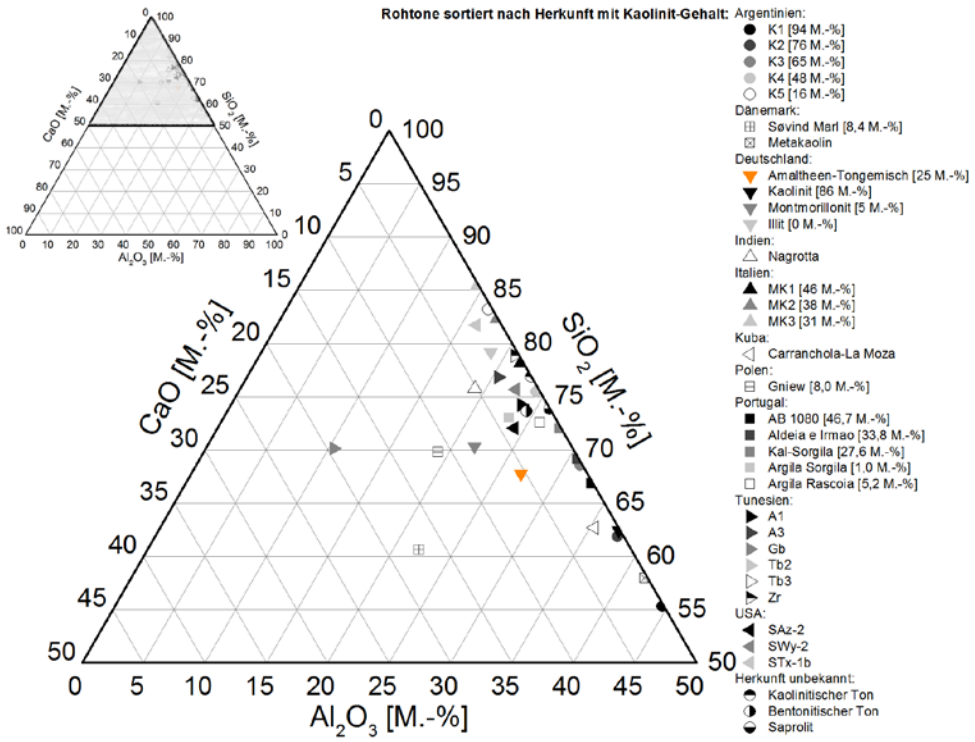

Abbildung 2-3: Überblick zur Zusammensetzung von natürlich anstehenden Tongemischen aus [6, 28, 31, 36, 38, 62, 122, 124, 155, 157] dargestellt nach geographischer Herkunft und Kaolinitgehalt

Aus diesen Forschungsarbeiten an calcinierten Tongemischen ist dennoch erkennbar, dass „sich die Tone teilweise sehr grundsätzlich unterscheiden und somit der Erfahrungsbereich des Metakaolins verlassen wird“ [89]. Im folgenden Kapitel 3 werden überwiegend die für kaolinreiche Tone (Metakaolin) bekannten Wirkmechanismen dargestellt und mit dem derzeitigen Kenntnisstand für calcinierte Tongemische ergänzt.

3 Wirkungsweise calcinierter Tone

3.1 Überblick zu Wirkmechanismen der SCM

Die Wirkung calcinierter Tone in zementären Systemen und der Einfluss auf die Eigenschaften des hydratisierenden Zements beruht, wie auch für andere SCM bekannt, auf verschiedenen Effekten, die in physikalische und chemische Wirkmechanismen zu unterscheiden sind. In binären zementären Systemen liegen die Wirkmechanismen meist in Kombination vor und sind nicht klar voneinander zu differenzieren [2, 34, 78, 87, 129, 162].

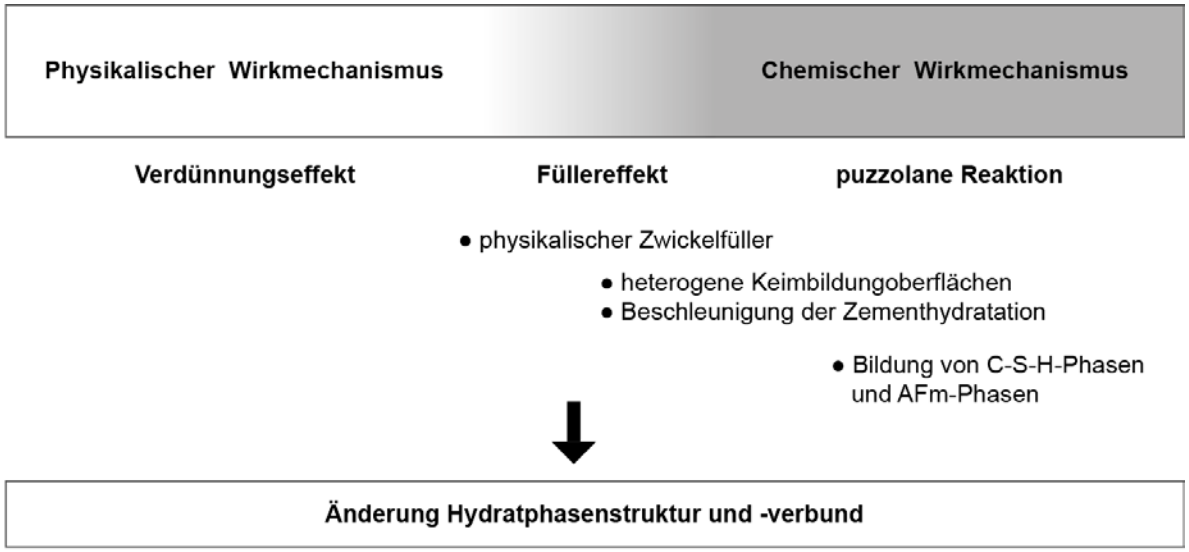

Abbildung 3-1: Übersicht zu den bekannten Wirkmechanismen für SCM nach [87, 128, 129]

Die **physikalischen Einflüsse** sind durch den Verdünnungseffekt und Füllereffekt geprägt. Anders als bei konventionellen Zusatzstoffen wie Flugasche geht bei calcinierten Tonen der Verdünnungseffekt proportional zur Austauschrate mit einer Erhöhung des Wasser-Bindemittel-Verhältnisses einher. Dies ist auf die großen spezifischen Oberflächen und den resultierenden hohen Wasseranspruch calcinierter Tone, wie Metakaolin, zurückzuführen [6, 156]. Einen weiteren wichtigen Parameter stellt die Feinheit der SCM dar [2, 34, 78]. Eine beschleunigte Reaktivität wird von Argawal [2] bei Korngrößen kleiner 45 µm beschrieben. Auch Kadri [78] zeigt eine Beschleunigung der frühen Hydratation mit steigender Feinheit der Materialien auf. Nach Lothenbach [87] dominiert in der frühen Hydratation der Füller-Effekt in zementären Systemen mit SCM. Dieser beeinflusst vorrangig die aluminatische Klinkerreaktion. Übereinstimmend bestätigen institutsinterne Voruntersuchungen [83] einen höheren Wärmefluss bezogen auf den Zementanteil mit steigender Feinheit eines calcinierten Tongemisches (CT) und einen deutlichen Effekt auf die Wärmepeaks während der Haupthydratation (siehe Abbildung 3-2).

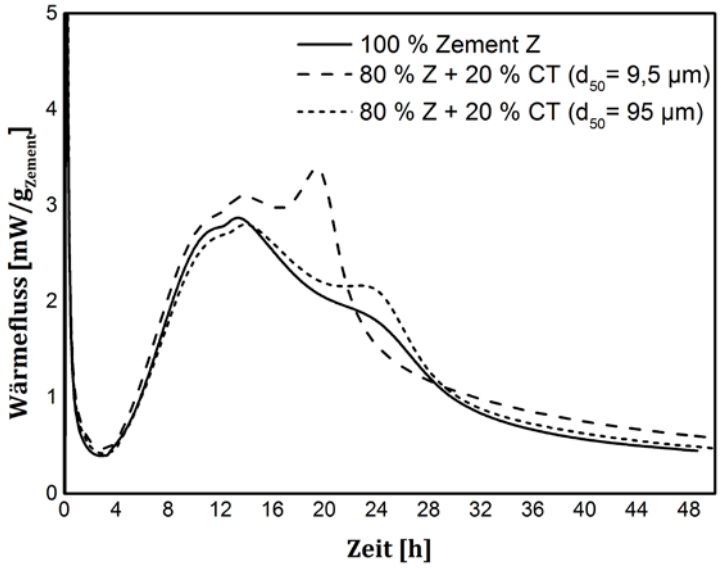

Abbildung 3-2: Einfluss calcinierter Tongemische (CT) unterschiedlicher Feinheit auf die Wärmeflussrate zementärer Systeme (mit w/b = 0,5) [83]

In der Literatur [78, 112, 142] sind darüber hinaus die Bedeutung des Füllereffekts auf die Mikrostruktur und die mechanische Eigenschaften beschrieben. Der Füllereffekt beruht auf der Zwickelfüllung zwischen den Zementkörnern und Reaktionsprodukten durch feine Partikel, bedingt eine verbesserte Packungsdichte der Zementsteinmatrix und resultiert in einer höheren Anfangsfestigkeit. Zusätzlich können die Oberflächen von SCM als Keimsubstrat für Reaktionsprodukte aus der Zementhydratation zur Verfügung stehen [14] und über die Anregung der Klinkerphasen zu einer beschleunigten Hydratation beitragen [82, 162].

Den wichtigsten **chemischen Wirkmechanismus** stellt die puzzolane Reaktion dar [100, 161]. Die puzzolane Reaktion von SCM beruht im klassischen Sinne auf der Bildung von Calcium-Silikat-Hydraten (C-S-H) aus dem Calciumhydroxid (CH, Portlandit) der Porenlösung und aus freigesetzten, reaktiven Silicium-Ionen der SCM nach der allgemeinen Reaktionsgleichung:

$$S + 1{,}15\ CH + y\ H \rightarrow C_{1{,}15}\ S\ H_{y+1{,}15} \qquad \text{Gleichung 3-1}$$

Aus Gleichung 3-1 wird deutlich, dass die aus der puzzolanen Reaktion gebildeten C-S-H – Phasen ein geringeres C/S-Verhältnis aufweisen als in reinen Zementsystemen. In [113] ist für Portlandzement ein C/S-Verhältnis zwischen 1,2 und 2,3 beschrieben, hingegen wurde in zementären Metakaolinpasten ein C/S-Verhältnis von rund 1,4 benannt [88].

Für aluminium- und siliciumreiche SCM wurde in [129] die puzzolane Reaktion nach Gleichung 3-2 erweitert:

$$A_xS_y + (3x + yz)\ CH + xCX_m + (xa + yb)H \rightarrow yC_zSH_b + xC_3ACX_mH_a \qquad \text{Gleichung 3-2}$$

mit X_m: Anionengruppen, z. B. Sulfate, Carbonate, Hydroxide, Chloride

mit x, y: Verhältnis der reaktiven Al-,Si-Ionen

mit z: CaO-Anteil in C-S-H-Phasen

Der Einsatz etablierter SCM, wie Silicastaub, Flugaschen und Hüttensand, in zementären Systemen verändert nach Lothenbach et al. [87] die Hydratphasenstruktur über die Art und Menge der gebildeten Hydratphasen, den Hydratphasenverbund sowie die Porosität und schließlich auch die Dauerhaftigkeit dieser Systeme.

Die puzzolane Effizienz zukunftsträchtiger calcinierter Tone hängt maßgeblich vom thermochemischen Aktivierungsgrad, dem Gehalt an aktivierten Bestandteilen (Schichtsilikaten) sowie von granulometrischen Parametern wie Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche und Wasseranspruch ab [27, 133]. In den folgenden Abschnitten wird der Kenntnisstand zur thermochemischen Aktivierbarkeit, zur Reaktivität und zum Löslichkeitsverhalten sowie zu den bekannten Reaktionsmechanismen calcinierter Tone im klinkerfreien und zementären System dargestellt.

3.2 Konstitution, thermische Aktivierbarkeit und Eigenschaften calcinierter Tone

Tone bestehen nach geologischer Nomenklatur aus Mineralpartikeln kleiner 20 µm und einem silicatischen Tonmineralanteil mit Partikelgrößen kleiner 2 µm [76, S. 1]. Für die Verwendung als SCM sind Tone mit hohem Schichtsilikat-Anteil von Bedeutung. Schichtsilikate sind aus Silicium-(SiO_4)-Tetraeder-Schichten und Aluminium-(AlO_6)- bzw. Magnesium-(MgO_6)-Oktaeder-Schichten aufgebaut und werden nach ihrer Struktur in Zweischichtsilikate (z. B. Kaolinit), in Dreischichtsilikate (Glimmer, Illit, Smectit) und Vierschichtsilikate (Chlorit) unterschieden. Je nach der Zahl der Kationen an den Oktaederzentren werden die Schichtsilikate als di- (Besetzung aller Oktaederzentren durch zweiwertige Kationen) bzw. als trioktaedrisch (2/3 der oktaedrischen Plätze sind durch dreiwertige Kationen besetzt) bezeichnet [104, S. 145 ff.]. Schichtsilikate kommen in der Natur nicht reinphasig vor, sondern enthalten Begleitminerale wie Quarz und Feldspäte. In Jasmund [76, S. 2] werden die für die Industrie interessanten Tone nach dem Mineralbestand in kaolinitreiche Tone, smectitreiche Tone (Bentonit) und in die (gemeinen) Tone unterteilt. Die gemeinen Tone, im Weiteren als Tongemische bezeichnet, enthalten meist Illit und Chlorit, Beimengungen von Kaolinit und

Wechsellagerungsminerale (Smectit/Illit und Kaolinit/Illit) sowie Quarz, Feldspat, Calcit, Pyrit und Akzessorien. Die Gewinnung bzw. Aufbereitung möglichst reinphasiger Tone ist schwierig und kostenintensiv und deshalb für die Verwendung im Bauwesen nicht interessant. Als SCM werden somit bevorzugt Tongemische (quarzhaltige Tone mit verschiedenen Anteilen an Schichtsilikaten und Begleitmineralen) aufgrund ihrer hohen weltweiten Verfügbarkeit in unterschiedlicher Zusammensetzung [76, S. 203] in den Fokus rücken. Diese werden im Calcinierungsprozess bei Brenntemperaturen zwischen 550 °C und 950 °C thermisch aktiviert und zeigen danach ein unterschiedlich stark ausgeprägtes puzzolanes Reaktionsvermögen [66-69]. Die thermochemische Aktivierbarkeit calcinierter Tone und die daraus resultierende Reaktivität hängen von verschiedenen Faktoren, wie dem Mineralphasenbestand und der Struktur der Schichtsilikate, dem Grad an Gitterstörungen bzw. Fehlordnungen, der Kristallinität sowie vom Calcinierungsaggregat und -prozess (Partikelform und -größe, Calcinierungstemperatur) ab. Einen Überblick zu den in der Literatur beschriebenen Einflussfaktoren auf die Reaktivität und den verwendeten Methoden zur Charakterisierung zeigt Tabelle 3-1. Diese Einflussfaktoren werden in den folgenden Abschnitten zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3-1: Einflussfaktoren auf das Reaktionspotenzial - Literaturüberblick

Einflussfaktoren		Methodik	Literatur
Mineralphasen-bestand	Kaolin	XRD, IR	[101]
		XRD, TG	[66]
		XRD, IR,TG	[151]
		TG, IR	[22]
		Druckfestigkeit	[7]
	Illit	Druckfestigkeit	[8]
		XRD, TG	[69]
	Glimmer (Muskovit)	Druckfestigkeit	[8]
		XRD, TG	[67]
	Smectit (Montmorillonit)	XRD, TG	[68]
	Lokale Tongemische	Druckfestigkeit	[8]
Struktur der Schichtsilikate	Struktur sowie Gitterstörung und Fehlordnungen	IR	[21, 56, 153]
Calcinierungs-prozess	Dehydroxylationsgrad	TG	[132]
	Muffelofen, Drehrohrofen	TG, Druckfestigkeit	[102]
	Flash - Calcinierung	XRD, IR	[21, 98, 120, 135]
	Muffelofen, Drehrohrofen	XRD, IR, ICP	[20]

3.2.1 Struktur und thermische Aktivierbarkeit von Schichtsilikaten

Schichtsilikate zeigen aufgrund ihrer unterschiedlichen Strukturen eine sehr differenzierte thermische Aktivierbarkeit. Für die Schichtsilikate Kaolinit, Illit, Glimmer und Montmorillonit sowie für Tongemische werden im Folgenden der grundlegende strukturelle Aufbau und ihr thermochemisches Verhalten beschrieben.

Kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) besitzt eine dioktaedrische Zweischichtstruktur, bestehend aus SiO_4-Tetraedern und AlO_6-Oktaedern. An den äußeren Oktaederspitzen sitzen Hydroxyl-Gruppen, die zu den Sauerstoffatomen der nächsten Tetraederschicht Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen [119, S. 61 ff.]. Die freien Tetraederspitzen der SiO_4-Schicht verknüpfen zusammen mit OH-Gruppen der Oktaederschicht die Al^{3+}-Kationen in der Oktaederschicht und sättigen diese ab. Mit diesen zwei Mechanismen entsteht die Verbindung von jeweils einer Tetraederschicht mit einer Oktaederschicht [104, S. 145 ff.]. Bei einer thermischen Behandlung zwischen 550 - 650 °C [56, 57, 66] werden Hydroxyl-Ionen aus der Oktaederschicht abgespalten (Dehydroxylierung) und die kristalline Struktur des Kaolinits wird in eine ungeordnete Struktur (in Metakaolin) nach Gleichung 3-3 überführt.

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \qquad \text{Gleichung 3-3}$$

Die Strukturänderung als Folge der thermischen Behandlung konnte Fernandez [56] mittels Festkörper-^{27}Al-NMR-Spektroskopie aufzeigen. Während Roh-Kaolinit vorrangig sechsfach koordinierte Aluminium-Verbindungen zeigte, veränderte sich die Koordinierung von Aluminium mit steigender Calcinierungstemperatur bei 600 °C zu fünffach koordiniertem Al und bei weiterer Erhöhung auf 800 °C zu vierfach koordiniertem Al.

Abbildung 3-3 zeigt die Umordnung der Al-Ionen aus der Oktaederschicht im Zuge des Dehydroxylierungsprozesses, wobei die SiO_4-Tetraederschicht erhalten bleibt [119].

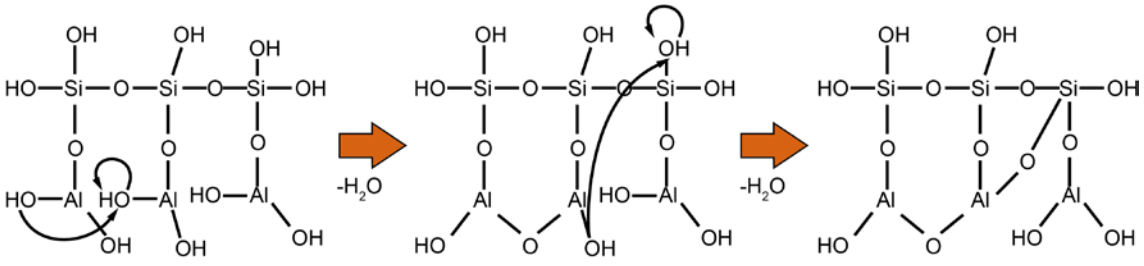

Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Dehydroxylierung von Kaolinit [121, S. 117]

Illit und Glimmer [119, S. 72 ff.] besitzen eine dioktaedrische (seltener trioktaedrische) Dreischichtstruktur, welche aus einer AlO_6-Oktaederschicht zwischen zwei SiO_4-Tetraederschichten besteht. Die Verbindung der Dreischichtpakete erfolgt über eingebaute

K^+-Ionen als Zwischenschichtkationen. Bei Illit kann das K^+-Ion vorwiegend durch H_3O^+-Ionen ersetzt sein. Im Gegensatz zu Kaolin sind die Hydroxylgruppen zwischen den beiden SiO_4-Tetraederschichten angeordnet. Dies bedingt auch die deutlich höhere Dehydroxylierungstemperatur für Illit zwischen 900 und 950 °C [69]. Über die thermische Zersetzung von Glimmer gibt es nur wenige Arbeiten. Untersuchungen von [20] an einem calcinierten Tongemisch mittels Röntgendiffraktometrie zeigen für das Glimmermineral Muskovit strukturelle Umwandlungen bereits bei 500 °C, während andere Glimmervertreter, wie Paragonit, noch bis 900 °C unverändert nachgewiesen werden.

Montmorillonit ist ein dioktaedrisches Dreischichtsilikat sehr variabler Zusammensetzung [104, S. 153]. Die Zwischenschicht ist mit austauschbaren Kationen und Wassermolekülen besetzt. Nach [68] liegt die optimale Calcinierungstemperatur zwischen 800 - 850 °C.

Tongemische sind aus unterschiedlichen Schichtsilikaten (wie Kaolinit, Illit, Montmorillonit, Glimmer) und einem Anteil an nicht aktivierbaren Mineralien, wie Quarz, Calcit und Feldspat zusammengesetzt. Die optimale Brenntemperatur, bei der calcinierte Tongemische ihre maximale Reaktivität zeigen, resultiert aus dem Verhältnis der enthaltenen Zweischicht- bzw. Dreischichtsilikate und liegt in Abhängigkeit von der mineralogischen Zusammensetzung zwischen 700 °C und 800 °C [8, 20, 57].

Entscheidend für den **thermischen Aktivierungsgrad** ist die Lage und Anzahl der Hydroxylgruppen innerhalb der verknüpften Tetra- und Oktaederschichten. Die im Vergleich zu Illit niedrige Calcinierungstemperatur von Kaolin wird durch die an der Oktaederschicht sitzenden frei zugänglichen OH-Ionen bedingt. Bei Dreischichtsilikaten liegen die OH-Ionen zwischen den SiO_4-Tetraederschichten und bedingen höhere Aktivierungstemperaturen. Aus der Struktur der Schichtsilikate kann auch das für die puzzolane Reaktion bestimmende Verhältnis von Si/Al abgeleitet werden. Während für Zweischichtsilikate das Si/Al-Verhältnis rund eins beträgt, ist für Dreischichtsilikate ein Si/Al-Verhältnis von ungefähr zwei kennzeichnend [69]. Calcinierter Kaolinit (Metakaolin) zeigt in zementären Systemen im Vergleich zu anderen calcinierten Schichtsilikaten die höchste puzzolane Aktivität [31, 56, 70]. Den Einfluss der Kristallgitterstörung von Schichtsilikaten auf die thermische Aktivierbarkeit wurde von Bich [21, 22] und Tironi [153] aufgezeigt und über den **Gitterstörungsgrad** P_0 beschrieben. P_0 kann mittels Infrarotspektroskopie aus den relativen Intensitäten der OH-Banden abgeleitet werden und es gilt für:

- $P_0 > 1$ eine gut geordnete Struktur
- $P_0 < 1$ eine ungeordnete Struktur.

Die von Tironi [151, 153] untersuchten calcinierten kaolinhaltigen Tone zeigen bei Kaolinitgehalten größer 50 M.-% und ungeordneter Struktur die größte Reaktivität im zementären System. Nach Bich [22] findet die Dehydroxylierung von Kaolin mit ungeordneter Struktur zeitiger statt als bei geordneten Strukturen.

3.2.2 Calcinierungsprozess

Für den Prozess der Calcinierung stehen unterschiedliche Ofenaggregate zur Verfügung. Die thermische Aktivierung von Tonen im Labormaßstab wurde von [102] in Muffelöfen und Labordrehrohröfen bzw. von Slade [135] im Labor-Flash-Calcinierer an kaolinitischen Tonen durchgeführt. Die Calcinierung im Drehrohrofen führte vergleichend zur Calcinierung im Muffelofen zu einer geringeren Amorphisierung und einer niedrigeren Reaktivität im Zement. Slade [135] untersuchte den Einfluss der Calcinierungsparameter auf die Struktur von Metakaolin. In Abhängigkeit von Heizrate und Calcinierungstemperatur konnte ein Optimum des Dehydroxylierungsgrades von Metakaolin bei einer Haltezeit 0,5 s herausgearbeitet werden. Die Ofenatmosphäre (Helium bzw. Stickstoff) spielte dabei eine untergeordnete Rolle. Untersuchungen in industriellen Anlagen wurden von [111] an Metakaolin und Smektit/Illit-Gemischen, von [160] an kaolinitarmen Tonen und von [20] an Tongemischen durchgeführt. Nach [111, 120] ist in einem „Flash-Calcination“-Prozess die Herstellung eines hochreaktiven calcinierten Tones möglich, dessen Reaktivität deutlich über der einer traditionellen Calcinierung in Öfen mit entsprechend großer Haltezeit (Minuten bis Stunden) liegt. Bei der „Flash-Calcination“ wird sehr fein aufgemahlenes Material während einer kurzen Haltezeit von kleiner eine Sekunde im Calcinierer der Brenntemperatur ausgesetzt. Untersuchungen in [20] zeigen technologische Effekte durch den großtechnischen Calcinierungsprozess in Drehrohrofen. Dabei wurde der Einfluss der Granulatgröße und der instationären Calcinierungsbedingungen im Besonderen betrachtet. Um den wirtschaftlichen Aufwand möglichst gering zu halten und aufwendige Mahlprozesse vor dem Calcinieren zu vermeiden, wurden die Rohgranalien mit Korngrößen von bis zu 100 mm in den Drehrohrofen gegeben. Die chemisch-mineralogischen Unterschiede der calcinierten Fraktionen 0/4 bis 20/40 mm veranschaulichen dabei den Einfluss der Korngröße im Calcinierungsprozess [20]. Während sich am Randbereich schon erste Sinterhautzonen bilden, ist das Tongemisch im Kern der Partikel noch nicht optimal dehydroxiliert (vgl. Abbildung 3-4). Die mineralogische Zusammensetzung aus unterschiedlichen Schichtsilikaten fördert diesen Prozess.

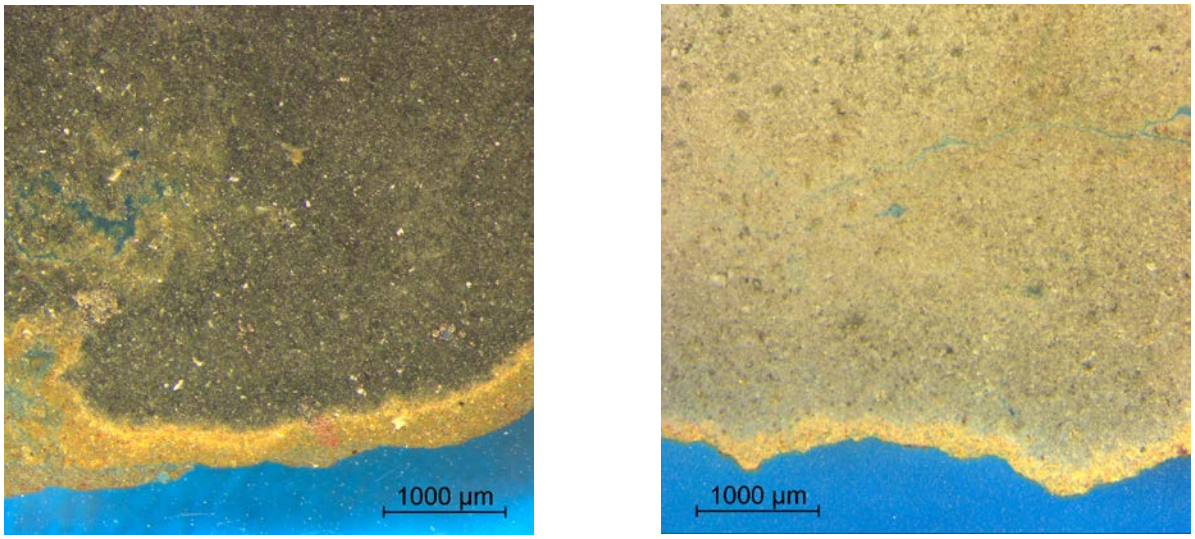

Abbildung 3-4: Dünnschliffaufnahmen an calcinierten Tongemischen (CT) nach dem großtechnischen Brennprozess im Drehrohrofen, maximale Materialtemperatur im Drehrohrofen: 750 °C (links) und 930 °C (rechts) (aus dem Vortrag zu [20])

3.2.3 Ausgewählte Eigenschaften calcinierter Tone

Die Veränderungen in der Struktur von Tonen während des Calcinierungsprozesses spiegeln sich auch in den **physikalischen Kenngrößen** wieder. Der Verwendung von thermisch unbehandelten Tonen steht ihre Wassersorptionsneigung und der negative Einfluss auf die Dauerhaftigkeit von Betonen, beispielsweise ihres Frostwiderstands entgegen [103]. Auch calcinierte Tone zeigen nach dem Calcinierungsprozess bei ähnlicher Kornverteilung im Vergleich zu etablierten SCM einen deutlich höheren Wasseranspruch und größere spezifische Oberflächen. Der erhöhte Wasseranspruch bedingt höhere Wasser-Bindemittelwerte (w/b-Werte) beim Einsatz calcinierter Tone im zementären Systemen und wurde von He [70] für verschiedene Tone ermittelt (siehe Tabelle 3-2). Der für die Normkonsistenz erforderliche Wassergehalt liegt deutlich über dem w/b-Wert für Zementleimpasten. Der Mehrbedarf an Wasser wird in die Strukturen der jeweiligen Schichtsilikate eingelagert, und steht nicht für die frühe Zementhydratation selbst zur Verfügung [70]. Inwieweit negative Effekte auf die Mikrostruktur und Dauerhaftigkeit bei Mörtel und Betonen zu erwarten sind, wurde noch nicht geklärt.

Tabelle 3-2: Erforderliche Wasser-Bindemittel-Werte (w/b_{erf}) und zugehörige Oberflächen verschiedener calcinierterTone nach [70]

	w/b_{erf}	BET [m^2/g]
Kaolinit	0,59 - 0,62	10 - 15
Illit	0,55 - 0,59	1 - 25
Smectit (Montmorillonit)	0,57 - 0,62	1 - 50
Tongemisch Glimmer/Smectit	0,65 - 0,70	50 - 100
Sepiolit	0,80 - 1,40	80 - 200

Mit steigender Calcinierungstemperatur wird in [20, 57, 67] eine Verringerung der **BET-Oberflächen** in Abhängigkeit von der mineralogischen Zusammensetzung der Tone und Tongemische beobachtet (siehe Abbildung 3-5).

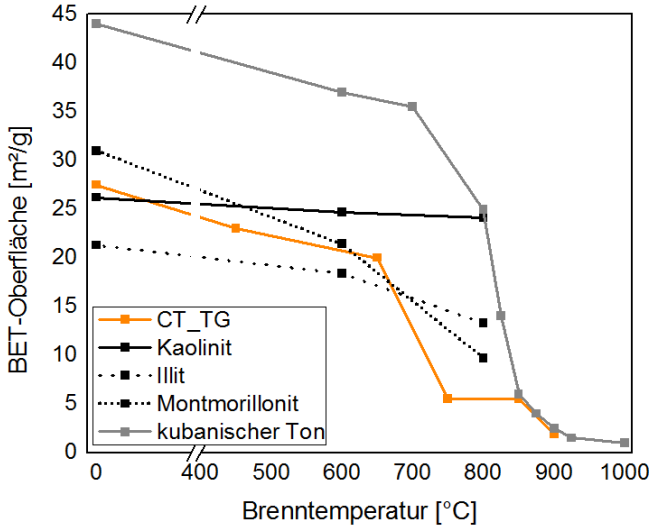

Abbildung 3-5: Entwicklung der spezifischen Oberflächen (BET - Oberflächen) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur nach [20, 57]

Ein erster deutlicher Rückgang der spezifischen Oberfläche geht mit dem Dehydroxylierungsprozess und einer Verringerung der Schichtabstände zwischen den Tetraeder- und Oktaederstrukturen durch Abspalten der Hydroxylgruppen einher und ist schematisch in Abbildung 3-6 für die Umwandlung von Kaolin in Metakaolin nach [24] dargestellt. Mit dem Einsetzen von Sinterungsprozessen ist ein zweiter deutlicher Abfall der spezifischen Oberfläche zu verzeichnen. Der signifikante Rückgang der spezifischen Oberflächen ist für Tongemische nach Angaben in der Literatur [20, 57, 70] deutlicher ausgeprägt im Vergleich zu reinphasigen Schichtsilikaten. Dabei weist Kaolinit eine Besonderheit auf. Während Dreischichtsilikate vorrangig Hydroxylgruppen verlieren und weniger ihren kristallinen Zustand ändern, wird bei Kaolinit der Dehydroxylierungsprozess durch Umordnungen des Kristallzustandes in ungeordnete Strukturen bedingt [57] (vgl. auch Abbildung 3-3).

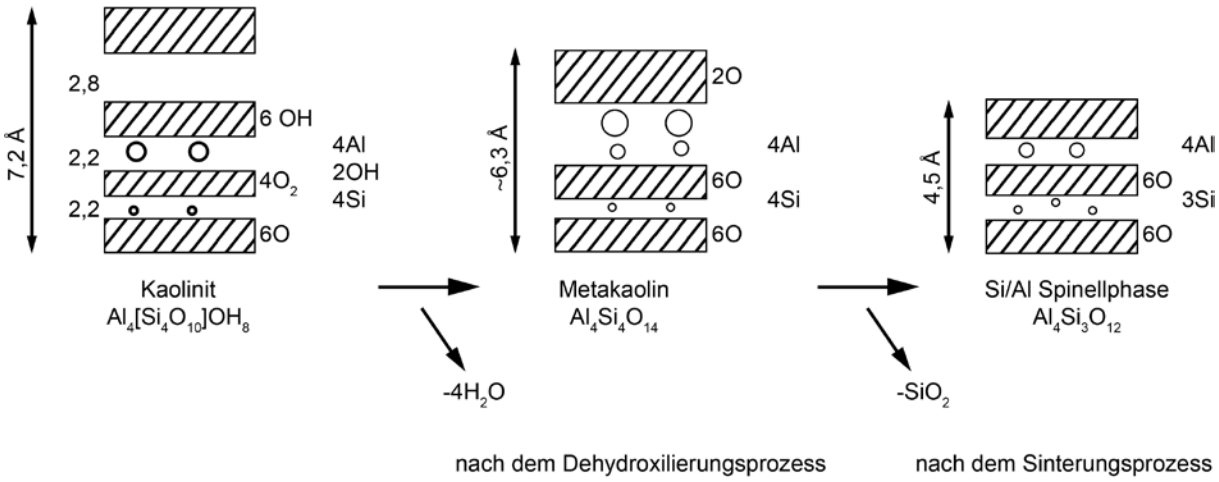

Abbildung 3-6: Veränderung der Schichtabstände zwischen den Aluminium-Oktaeder und Silicium-Tetraederschichten bei Kaolinit durch den Dehydroxylierungsprozess nach [24] in [61]

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Tonen ist ihre **Kationenaustauschkapazität.** Diese stellt ein Maß für die austauschbaren Kationen (vorwiegend Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Al^{3+}, H^{+}) dar und zeigt das Defizit an positiven Ladungen von Tonmineralen an. Während bei Kaolinit und Glimmern nur die an den Rändern und Außenflächen liegenden Kationen ausgetauscht werden können, wird bei Smectiten das vergleichsweise hohe Kationenaustauchvermögen durch die Zwischenschichtkationen bestimmt [76, S. 11 ff.]. Tabelle 3-3 zeigt eine Übersicht zum Austauschvermögen von Tonmineralen nach [119, S. 66].

Tabelle 3-3: Kationenaustauschvermögen von Tonmineralen nach [119]

	Kationenaustauschvermögen in mval/100g
Kaolinit	0 - 15
Smectit (Montmorillonit)	60 - 150
Chlorit	3 - 40
Illit	10 - 40

3.3 Methoden zur Beurteilung der Puzzolanität

Zur Beurteilung der Puzzolanität von SCM sind verschiedene Testmethoden in Normen und Richtlinien vorgesehen.

Nach der europäischen Zementnorm DIN EN 197-1 [50] werden Puzzolane anhand des reaktionsfähigen Siliciumdioxidgehalts beurteilt. Demnach können calcinierte Tone mit einem Gehalt > 25 M.-% an reaktivem SiO_2 als Zumahlstoff eingesetzt werden. Untersuchungen des VDZ [124] und eigene, unveröffentlichte Ergebnisse zeigen, dass die Bestimmung der reaktiven Kieselsäure nach DIN EN 197-1 nicht das Reaktionsvermögen calcinierter aluminiumreicher Tone widerspiegelt.

Ein weiteres genormtes Verfahren ist der Frattini-Test nach DIN EN 196-5 [48], welcher das Kalkbindevermögen der Puzzolane erfasst. Dabei wird von Puzzolanzementen gefordert, dass nach achttägiger Lagerung in wässriger Suspension bei 40 °C die Lösung an Calciumhydroxid untersättigt ist.

In der französischen Norm NF P 18-513 [1] wird die Puzzolanität von Metakaolin über Ermittlung des gebundenen Calciumhydroxides (Kalkbindevermögen) nach 16 Stunden bei 85 °C beurteilt.

Zur Bewertung der puzzolanen Eigenschaften calcinierter Tone wird von [108, 124] die Methodik nach Surana [139] herangezogen. Dabei wird der calcinierte Ton für drei Minuten in 0,5 molarer NaOH-Lösung eluiert und anschließend die gelösten reaktiven Si-Ionen spektroskopisch quantitativ ermittelt.

Ein ähnliches Verfahren publizierte Buchwald [25] jedoch mit deutlich längerer Elutionszeit von 20 Stunden in 10 %-iger NaOH-Lösung. Der Gehalt an Si- und Al-Ionen im Eluat wird ebenfalls spektroskopisch ermittelt.

Ein weiteres, spektroskopisches Verfahren zur Bestimmung des Reaktionspotenzials bietet die ^{27}Al-NMR-Spektroskopie. Diese Methode erlaubt eine sehr präzise Unterscheidung der Koordinierungsänderungen zwischen vierfach-, fünffach- und sechsfachkoordiniertem Aluminium infolge des Calcinierungsprozesses (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die NMR-Spektroskopie etabliert sich zunehmend als sehr aussagekräftige Methode für die strukturelle Charakterisierung des Kristallgitters, den Zustand der Unordnung und gestattet einen eindeutigen Rückschluss auf die puzzolane Reaktivität. Entsprechende Veröffentlichungen [56, 118] zeigen die Möglichkeiten dieser Methode für die Beurteilung calcinierter Tone in zementären Systemen.

Das RILEM Technical Committee 238-SCM gibt in [129] einen umfassenden Überblick zum Wissensstand der verfügbaren Methoden für die Beurteilung des Reaktionsgrades von SCM. Es werden Möglichkeiten und Grenzen von direkten und indirekten Methoden für SCM vorgestellt. Für Metakaolin und calcinierte Tone wird die Kombinationen von XRD und Kalorimetrie sowie NMR - Spektroskopie empfohlen. Die weitverbreitete Methodik des selektiven Lösens ist für Metakaolin und andere calcinierte Tone nach [129] nicht geeignet. Ebenso sind BSE-Bild-Analysen oft wegen der sehr kleinen Partikelgrößen von SCM nicht möglich.

3.4 Löslichkeitsverhalten und Reaktivität

Die Löslichkeit reaktiver Ionen aus aluminium- und siliciumreichen SCM wird durch ein hoch alkalisches Lösungsmedium und erhöhte Temperaturen begünstigt [107]. Durch die Anlagerung von OH^- an die elektrophilen Zentren (positiv geladene Al- oder Si-Atome) werden die Si-O-Si- und Si-O-Al-Bindungen geschwächt und es entstehen Bindungsbrüche. Dies führt zur Abspaltung von $Al(OH)_4^-$ und $H_2SiO_4^{2-}$ in anionischer Form nach Gleichung 3-4 [9].

$$Al_2O_3(SiO_2)_2 + 6OH^- + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_4^- + 2H_2SiO_4^{2-} \qquad \text{Gleichung 3-4}$$

Der Gehalt an gelösten Al- und Si-Ionen in einer 0,5 molaren NaOH-Lösung wurde von [70] für fünf unterschiedliche Standardtone der *American Clay Minerals Society* nach der Methode von Surana [139] (vgl. Abschnitt 3.3) ermittelt und ist in Abbildung 3-7 dargestellt. Die Löslichkeit ist neben der Art des Schichtsilikates von der Calcinierungstemperatur und dem Dehydroxylierungsgrad abhängig. Aus den Untersuchungen geht eine höhere Löslichkeit von Aluminium-Ionen bei niedrigeren Calcinierungstemperaturen gegenüber Silicium-Ionen hervor.

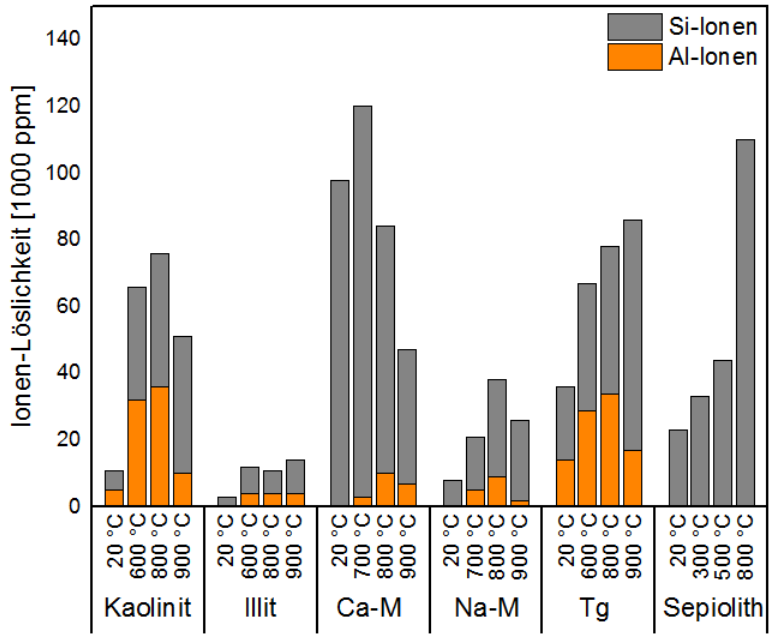

Abbildung 3-7: Löslichkeiten von Schichtsilikaten in NaOH-Lösung nach [70] in Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur (Ca-M: Calcium-Montmorillonit, Na-M: Natrium-Montmorillonit; Tg: Tongemisch aus Glimmer/Smektit)

Über den zeitlichen Verlauf der Löslichkeitsrate von calcinierten Tonen gibt es bisher in der Literatur keine Untersuchungen. Zur Reaktionsrate in alkali-aktivierten und zementären Systemen unter Verwendung von Metakaolin wird in [3, 4, 82, 88, 107] berichtet. Dabei zeigt sich, dass sich die Reaktionsrate nicht kongruent zum Löslichkeitsverhalten verhält und der

Reaktionsprozess entscheidend von den Randbedingungen der alkalischen, wässrigen Lösung beeinflusst wird. In zementären Systemen wird die Reaktivität von der CH-Löslichkeit dominiert (vgl. Abschnitt 3.1). Ab pH - Werten von 12,6 wird das Löslichkeitsprodukt überschritten und Calciumhydroxid (CH) fällt als hexagonaler, tafeliger Kristall aus. Hohe Hydroxyl-Ionenkonzentrationen behindern damit die Löslichkeit des CH [4]. Des Weiteren spielen die Temperatur sowie die Diffusionskoeffizienten und Ionenbeweglichkeiten in der Lösung eine entscheidende Rolle. Bei hoher OH^- -Konzentration in alkali-aktivierten bzw. zementären Systemen sind die gelösten Al- und Si-Ionen stabilisiert, wodurch eine mögliche Polymerisation verzögert wird [3]. Alonso und Palomo berichten in [3] über den Einfluss der Temperatur, der Aktivator-Konzentration und den Einfluss des Verhältnisses von Metakaolin zu CH auf die Reaktionsrate von Metakaolin. Die Untersuchungen wurden in hochalkalischen Medien mit 10 bis 18 molarer NaOH - Lösung bei Temperaturen zwischen 35 °C und 60 °C durchgeführt. Sie konnten zeigen, dass mit steigender Aktivator-Konzentration die Reaktionsrate sinkt. Hingegen kann der Aktivierungsprozess durch erhöhte Temperaturen von 35 °C auf 60 °C signifikant beschleunigt werden. Es wird weiterhin gezeigt, dass bei Konzentrationen über 10 molarer Natronlauge und dem damit verbundenen höheren pH-Wert der wässrigen Phase der Reaktionsprozess verzögert wird. Dies führen die Autoren auf zwei wesentliche Ursachen zurück. Zum einen werden die Ionen bei höheren pH-Werten stabilisiert und die Bildung von kristallinen Strukturen erschwert. Des Weiteren führt die Erhöhung der Aktivator-Konzentration auch zu erhöhten Ionenkonzentrationen und einer verringerten Ionenmobilität. Infolgedessen verlangsamen sich Diffusionsprozesse in der wässrigen Phase, was sich in einer verzögerten Kristallisation von Hydratationsprodukten widerspiegelt. Nach Alonso [3] beeinflusst das Verhältnis Metakaolin zu CH die Rate der Alumosilikatbildung nicht.

Lagier und Kurties [82] untersuchten den Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktivität von Metakaolin und konnten eine beschleunigte Auflösung von Metakaolin in alkalireichen Zementen und einen deutlichen Effekt auf die aluminatische Klinkerreaktion feststellen. Die Ergebnisse von Love [88] zeigen den Einfluss von Metakaolin auf die Struktur der C-S-H-Phasen in Abhängigkeit von der wässrigen Lösung. Es wurden Metakaolin-Weißzement-Mischsysteme in Wasser und 5 molarer KOH-Lösung untersucht. Die Kettenlänge der C-S-H-Phasen änderte sich nach einem Tag Lagerung in KOH-Lösung von 2,8 in Wasser auf 6,7. Hingegen wurden AFt-Phasen nur bei Wasserlagerung und nicht bei KOH-Lagerung nachgewiesen. Der hohe Reaktionsgrad nach 28 Tagen resultierte dabei aus der Bildung langkettiger aluminiumreicher C-S-H-Phasen, an deren Brückenseiten Al^{3+} schneller substituiert wird als Si^{4+}.

3.5 Reaktionsmechanismen im klinkerfreien System AS_2-CH

Über den Reaktionsmechanismus von Metakaolin (AS_2) in Calciumhydroxid (CH)-Lösungen wurde in der Literatur umfangreich, beispielweise von [27, 41, 43, 59, 100, 116] berichtet. Von Murat [100] wurden die ablaufenden Reaktionen für AS_2 in Abhängigkeit des CH-Angebotes nach Gleichung 3-5 bis Gleichung 3-7 beschrieben. AS_2 reagiert mit CH in Anwesenheit von Wasser unter Bildung von C-S-H und den aluminatischen Phasen C_4AH_{13}, C_2ASH_8 und C_3AH_6 [41, 43, 100]. Die Bildung kristalliner Reaktionsprodukte hängt vom AS_2/CH-Verhältnis und der Temperatur ab. He [70] konnte für calcinierte Schichtsilikate (Montmorillonit, Glimmer/Smektit, Illit, Kaolinit) in einer Zementporenlösung (aus 0,43 M Na und 0,95 M K) bei pH 13,2 die Bildung von C-S-H und C_4AH_x bestätigen, wobei der Anteil an reagiertem Aluminium generell niedrig war. Strätlingit (C_2ASH_8) konnte in diesen Untersuchungen nur bei Metakaolin nach sieben Tagen und bei einer Temperatur von 40 °C beobachtet werden. Für calcinierte Glimmer-Smektit-Tone wurde nach 150 Tagen bei 40 °C die Bildung von C_3AH_6 nachgewiesen.

$$AS_2 + 6\ CH + 9\ H \rightarrow 2\ C\text{-}S\text{-}H + C_4AH_{13} \qquad \text{Gleichung 3-5}$$

$$AS_2 + 5\ CH + 3\ H \rightarrow 2\ C\text{-}S\text{-}H + C_3AH_6 \qquad \text{Gleichung 3-6}$$

$$AS_2 + 3\ CH + 6\ H \rightarrow C\text{-}S\text{-}H + C_2ASH_8 \qquad \text{Gleichung 3-7}$$

Cabrera und Rojas [27, 116] zeigten in ihren Untersuchungen mit Metakaolin den Einfluss der Temperatur auf die Phasenbildung und den Reaktionsgrad. Bei 20 °C wurden Strätlingit, C_4AH_{13} und C-S-H-Phasen gebildet, welche bei einer Temperatur von 60 °C zusätzlich durch eine Mischkristallbildung von Hydrogranat C_3ASH_6 ergänzt wurden. Der Reaktionsgrad war ebenfalls temperaturabhängig. In den untersuchten Metakaolin-CH-Systemen wurden nach neun Tagen bei 20 °C ein Verbrauch von rund 18 % Calciumhydroxid und bei 60 °C ein Verbrauch von rund 82 % Calciumhydroxid gemessen. Über den Einfluss der Aktivierungslösung auf die Phasenbildung von Metakaolin wurde von [43, 88] berichtet. In Systemen, welche mit $Ca(OH)_2$ aktiviert wurden, bildeten sich in den ersten 24 Stunden CAH-Phasen neben C-S-H-Phasen. Unter Zugabe von NaOH bildete sich zusätzlich Strätlingit nach 24 Stunden. Hingegen zeigten Sulfat-aktivierte Systeme als erste kristalline Hydratphasen Ettringit gefolgt von der Bildung von C-S-H und CAH. Die in den ersten 72 Stunden ablaufenden thermochemischen Prozesse sind exotherme Reaktionen, deren Kinetik maßgeblich von der Aktivator-Lösung abhängig ist (siehe Abbildung 3-8).

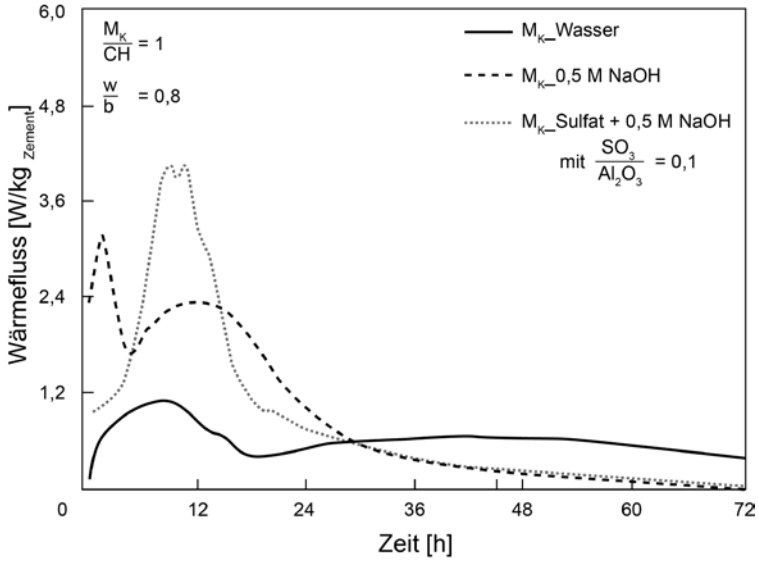

Abbildung 3-8: Wärmeflussraten von Metakaolin (Mk) / Calciumhydroxid (CH)-Gemischen in unterschiedlichen Aktivator-Lösungen nach [43]

3.6 Reaktionsmechanismen im zementären System

3.6.1 Die frühe Hydratation im binären zementären System

SCM können die Klinkerreaktion des Zementes beschleunigen und den Hydratationsprozess durch Hydratphasenneubildungen beeinflussen (siehe Abschnitt 3.1). Die Reaktionsmechanismen calcinierter Tone in der frühen Hydratation binärer Systeme wurden in den letzten Jahren an Metakaolin und kaolinreichen Tonen schematisch von Fernandez [57], Antoni [11], Tironi [156], Boháč [23], Lagier [82] und Cyr [35] beschrieben. Einen ersten Beitrag zum Einfluss calcinierter Tongemische auf die frühe Zementhydratation liefern die Arbeiten von Danner [38] und Alujas [6]. In den genannten Arbeiten wurden binäre Systeme unter Verwendung von Metakaolinen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen, aber auch calcinierte kaolinarme Tone (mit 10 bis 47 M.-% Kaolinit im Rohton) und Substitutionsraten an SCM zwischen 8 M.-% bis 60 M.-% anhand des Wärmeflussverlaufs untersucht.

Die Erfassung des Wärmeflusses von hydratisierenden Zement- und Bindemittelleimen zur Beurteilung der Hydratationskinetik stellt eine geeignete und etablierte Methode dar. Für moderne Zemente wird der frühe Hydratationsverlauf nach [26] in fünf Abschnitte unterteilt. Abbildung 3-9 zeigt den charakteristischen Wärmeflussverlauf eines Portlandzementes mit den kalorimetrischen Phasen:

Phase I: Startperiode mit Initialpeak,

Phase II: Ruheperiode,

Phase III: Beschleunigungsperiode mit Silikatpeak $Q_{H1max,}$

Phase IV: Verlangsamungsperiode mit Q_{H2} und Q_{H3} sowie

Phase V: Stetige Periode.

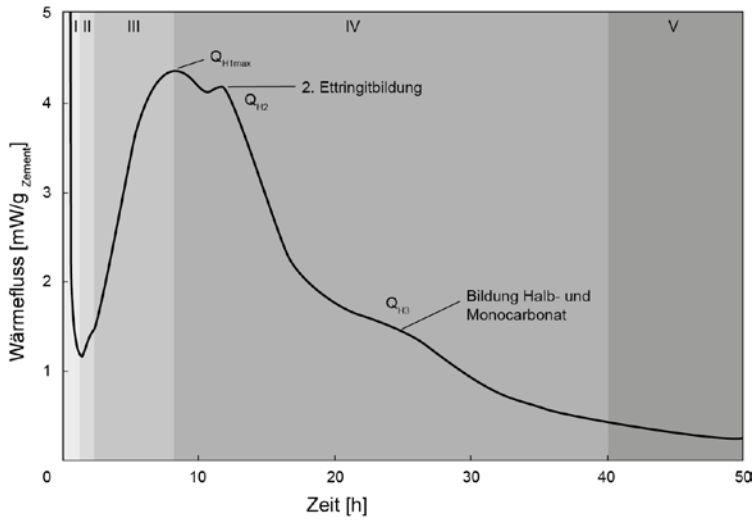

Abbildung 3-9: Charakteristische Wärmeflusskurve moderner Zemente aus [26]

Dieser charakteristische Verlauf kann durch Zugabe reaktiver SCM maßgeblich verändert werden. In Abbildung 3-10 sind die bekannten Änderungen in der Hydratationskinetik durch Zugabe von Metakaolin bzw. durch Zugabe eines calcinierten Tongemisches dargestellt [57]. In binären Systemen sind nach [11, 57, 82, 156] unter Zusatz von Metakaolin höhere Wärmeflussraten (ΔQ_M) und schnellere Reaktionsraten (Δt_M) in den ersten 12 Stunden der Hydratation zu erwarten (Abbildung 3-10).

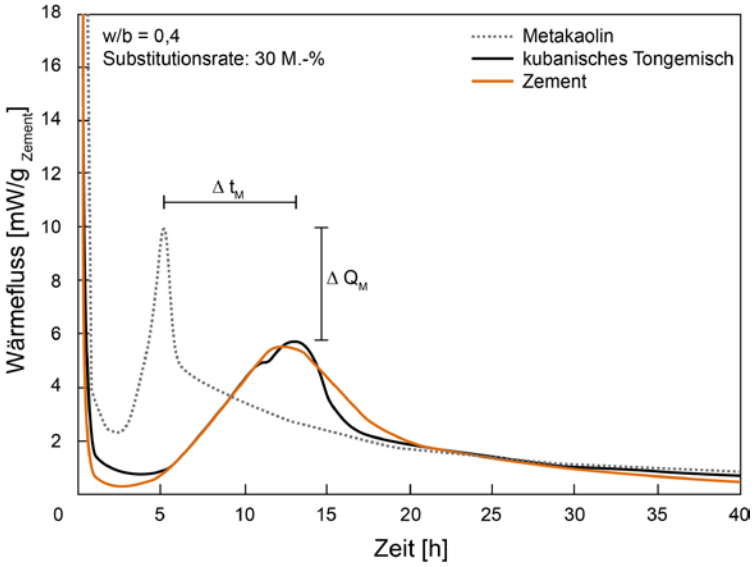

Abbildung 3-10: Änderungen in der Hydratationskinetik durch Zugabe von Metakaolin und durch Zugabe eines calcinierten Tongemisches im Vergleich zu einem Portlandzement aus [57, S.85]

Eine ganzheitliche Darstellung der komplexen Zusammenhänge von Wirkmechanismen in binären Systemen unter Verwendung calcinierter Tone existiert in der Literatur noch nicht. Es werden deshalb in den nachfolgenden Absätzen die in Abbildung 3-9 dargestellten kalorimetrischen Phasen der frühen Hydratationskinetik nach [26, 84, 136, 141] zusammenfassend beschrieben und mit dem derzeitigem Wissensstand zum Einfluss calcinierter Tone auf die frühe Zementhydratation verknüpft.

Bei der Hydratation von Zement läuft die Initialreaktion **(Phase I - Startperiode mit Initialpeak)** in den ersten 15 Minuten nach Wasserzugabe ab und ist durch beginnende Lösungsvorgänge der leicht löslichen Bestandteile, wie Gips, Halbhydrat und der Klinkerphase C_3A gekennzeichnet. Nach Locher [84] dauert die Anfangsreaktion des C_3A zwischen fünf und 15 Minuten und endet mit der Bildung erster Ettringitkeime auf den aluminatischen Klinkeroberflächen. Zusätzlich werden Gips, Syngenit und amorphes C-S-H gebildet. Der Initialpeak wird demnach durch die Auflösung, Keimbildung und beginnendes Ettringitwachstum ausgelöst. Hochreaktives Metakaolin kann nach Boháč [23] über frühzeitig in Lösung gehende Al-Ionen das Wärmemaximum der Startperiode beeinflussen. Eigene, institutsinterne Voruntersuchungen haben gezeigt, dass dieser erste Initialpeak mit der externen Anrührmethode im Wärmeflusskalorimeter nur schwierig abbildbar und nicht ausreichend reproduzierbar ist.

Nach der Startperiode folgen mehrere Stunden der **Ruheperiode (Phase II)** mit nur in geringem Umfang ablaufenden Reaktionen. Die Ursachen dieser Ruheperiode sind noch nicht abschließend geklärt. Allen Theorien liegt aber die Bildung von Reaktionsprodukten auf den reaktiven Klinkeroberflächen zugrunde, wodurch die Hydratation gebremst wird. Für die zeit-

verzögerte Auflösung des C_3A werden die gebildeten Ettringit-Schichten genannt. Der Abbau des C_3S wird durch eine an Ca^{2+}- und OH^--Ionen übersättigte Porenlösung blockiert. Mit der Bildung zahlreicher Portlanditkeime wird die Ruheperiode beendet. Nach Fernandez [57] wird durch Zusatz von Metakaolin die Ruheperiode stark und bei den untersuchten kubanischen Tongemischen leicht verkürzt. Der höhere Wärmefluss in der Ruheperiode ist vermutlich auf eine höhere Bildungsrate von Ettringit zurückzuführen [6, 57]. Danner [38] konnte für calcinierte Tongemische keine Verkürzung der Ruheperiode feststellen.

Mit Beginn der **Phase III (Beschleunigungsperiode mit Silikatpeak Q_{H1max})** sinkt die Calcium-Konzentration in der Porenlösung infolge der starken Keimbildung und der Auskristallisation von plattigem, pseudohexagonalem Portlandit in den Zwischenräumen der Klinkerkörner. Dies hat eine beschleunigte Auflösung der Klinkerminerale zur Folge. Die Auflösung der silikatischen Klinkerphase C_3S geht mit dem Wachstum von nadeligen C-S-H-Phasen auf den Klinkeroberflächen und einer stetigen Kristallisation von Portlandit einher. Die Beschleunigungsperiode erreicht bei Portlandzementen nach acht bis 12 Stunden ein Peakmaximum Q_{H1max}. Metakaolin beeinflusst die Intensität des Q_{H1max} - Peaks nach [23] nur schwach. Allerdings tritt der Peak früher auf, was möglicherweise auf die Rolle von SCM als Keimbildungsort für C-S-H-Phasenbildung zurückzuführen ist. Der beschleunigende Effekt auf die C_3S-Hydratation spielt dabei gegenüber dem Einfluss auf die C_3A-Hydratation eine untergeordnete Rolle [82].

In **Phase IV, der Verlangsamungsperiode,** werden die Reaktionskinetik und im Besonderen die C_3S-Reaktion durch die Bildung von Hydrathüllen und durch zunehmend gehemmte Transportvorgänge verlangsamt. Dies führt zur Abnahme des messbaren Wärmeflusses der Zementhydratation. In Abhängigkeit vom C_3A-Gehalt und der Zusammensetzung des Sulfatträgers werden in dieser Periode Nebenmaxima (**Q_{H2} und Q_{H3}**) beschrieben. Hesse [71] und Bullard [26] erklären diese Nebenpeaks mit der weiteren Auflösung von Aluminat und Sulfatträger und der damit verbundenen erneuten Ettringitbildung sowie der Bildung von Monophasen. Diese beiden Peaks Q_{H2} und Q_{H3} werden durch die Zugabe von aluminatreichen SCM signifikant beeinflusst [82]. Mit steigendem Gehalt an verfügbaren reaktiven Aluminium-Ionen in der Mischung wird der Zeitpunkt des Auftretens von Q_{H2} verkürzt und die Intensität steigt stark an. Nach [11, 82, 156] sind in den ersten sechs bis 12 Stunden höhere Wärmeflussraten und schnellere Reaktionsraten mit größer werdender spezifischer Oberfläche der Metakaoline zu beobachten. Antoni et al. [11] stellten mit hochreaktivem Metakaolin eine kennzeichnende Änderung der Reaktivität der Aluminatphase fest. Der Aluminatpeak (Q_{H2} und Q_{H3}) tritt in den kalorimetrischen Untersuchungen stärker und zeitiger auf. In diesen Untersuchungen konnte nicht abschließend geklärt werden, wie Metakaolin zu diesem Peak beiträgt. Antoni diskutiert die Nutzung von neuen Oberflächen für heterogene Keimbildungen

von Hydratationsprodukten [11]. Cyr [35] berichtet über einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Intensität dieses Peaks und der Zementkonstitution. Mit steigendem C_3A-Gehalt, sowie zunehmendem Sulfat– und Alkaligehalt der verwendeten Zemente wird der Q_{H2} - Peak deutlich erhöht. Unmittelbar nach diesem kennzeichnenden Q_{H2}-Peak nimmt der Wärmefluss rapide ab [11, 82, 156].

In [23] wird neben den reaktiven Aluminium-Ionen des Metakaolins auch die indirekte Stimulation der C_3A- und C_3S-Löslichkeit und der Bildung von $C_6S_3H_{32}$-AFt in calcium- und sulfatreichen Lösungen als Ursache für den beobachteten, beschleunigenden Effekt in binären Systemen diskutiert.

Die frühe Hydratation endet mit **Phase V (Stetige Periode)**. In dieser Phase nähert sich die Wärmeflusskurve der kalorimetrischen Basislinie an und die diffusionsgesteuerte Hydratation wird zunehmend langsamer.

Zusammenfassend zeigt sich, dass Metakaolin in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche und der chemischen Reaktivität die Hydratationskinetik stark verändert, während für calcinierte kaolinarme Tongemische keine wesentlichen Veränderungen festgestellt wurden [6, 38, 57]. Jedoch zeichnen sich für calcinierte Tone mit steigender Substitutionsrate im Zement Veränderungen in der AFt- und AFm-Mischkristallphasenbildung ab. Boháč [23] beobachtet in binären Systemen mit Metakaolin einen deutlichen Beitrag zur AFt-Bildung in der frühen Hydratation und unterscheidet dabei zwei Typen von Ettringit nach Talero [140]: „rapid“-AFt, welches aus dem reaktiven Aluminium des Metakaolin gebildet wird und AFt aus der C_3A-Reaktion des Portlandzementes. Zugleich wird auf die Bildung von Hemicarboaluminaten nach rund elf Stunden Hydratation hingewiesen. Auch Tironi [156] beobachtet nach 48 Stunden eine ausgeprägte AFm-Hc-Bildung bei Pasten mit 30 M.-% Metakaolin gegenüber der Referenzmischung. AFM-Hc könnte nach Tironi aus der puzzolanen Reaktion zwischen reaktiven Aluminiumionen in der Lösung und Portlandit sowie Calciumcarbonat als Nebenbestandteilen im Zement gebildet werden. Die Ergebnisse deuten nach Tironi aber auch darauf hin, dass sich Monophasen nach dem vollständigen Verbrauch der Sulfatträger bilden. Von Danner [38] konnte ebenfalls in der frühen Phase der Hydratation mit steigendem Substitutionsgrad an calciniertem Ton eine deutlich stärker ausgeprägte Aluminatreaktion und AFm-Phasenbildung aufgezeigt werden. Diese kann nach Danner bei hohen Substitutionsraten zeitlich vor der Hauptsilikatreaktion liegen.

3.6.2 Bedeutung der AFm- und C-A-S-H-Phasen in der puzzolanen Reaktion

Die puzzolanen Reaktionsmechanismen sind für Metakaolin in Abhängigkeit vom CH-Angebot in Abschnitt 3.5 dargestellt und die Bildung der Hauptreaktionsprodukte C-S-H, C_xAH_y und C_2ASH_8 Phasen beschrieben. Gemäß Angaben in der Literatur [43, 59, 95, 100] wird die Stabilität der Calciumaluminat-Phasen (Monophasen, AFm-Phasen), die während der Zementhydratation oder der puzzolanen Reaktion gebildet werden, neben dem CH-Gehalt auch von der Verfügbarkeit anderer Ionen (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Alumosilikaten $[Al\,Si(OH)_8]^-$, Cl^-) beeinflusst. AFm-Phasen sind aus einer positiv geladenen Hauptschicht der Struktur $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ und einer negativ geladenen Zwischenschicht X^- nach Abbildung 3-11 aufgebaut [12] und besitzen einen tafeligen, lamellaren Habitus. Die Summenformel der AFm-Phasen wird verallgemeinernd mit C_4AXH_n für zweiwertige Anionen als Zwischenschichtanion angegeben.

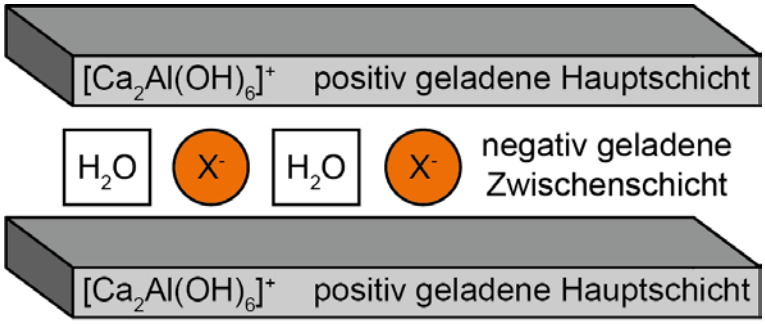

Abbildung 3-11: Lamellare Struktur der AFm-Phasen (schematisch) nach [12]

Zu den wichtigsten **Vertretern der AFm-Phasen** gehören nach [95]:

- Hydroxy-AFm (OH-AFm) mit der Summenformel C_4AH_{7+x} und 2 OH^- in der Zwischenschicht. Diese Phase gilt als metastabil und wird bei Temperaturen von T > 20 °C in Hydrogranat C_3AH_6 und Portlandit CH zersetzt [12, 95].

- Monosulfoaluminat (AFm-Ms) mit der Summenformel $C_4A\bar{S}H_{12}$ und SO_4^{2-} in der Zwischenschicht. Die thermodynamische Stabilität nimmt mit der Temperatur zu.

- Monocarboaluminat (AFm-Mc; Mc_{11}) mit der Summenformel $C_4A\bar{C}H_{11}$ und $[0{,}5\,CO_3^{2-} \bullet 2{,}5\,H_2O]^-$ in der Zwischenschicht. Diese Phase ist sehr stabil bei 25 °C mit starker Kohäsion zwischen Haupt- und Zwischenschicht [12].

- Hemicarboaluminat (AFm-Hc; Hc_{12}) mit der Summenformel $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$ und $[0{,}5\,CO_3^{2-} \bullet H_2O]^-$ in der Zwischenschicht. Diese Phase ist sehr stabil bei 25 °C und bildet sich schon bei sehr geringen Carbonatgehalten [95].

- Strätlingit (Gehlenit-Hydrat) mit der Summenformel C_2ASH_8 und $[Al\ Si(OH)_8]^-$ in der Zwischenschicht. Diese Phase ist stabil und komplexer als andere AFm-Phasen. Strätlingit kann in Koexistenz mit weiteren AFm-Phasen vorliegen [95].

In der Zwischenschicht kann außerdem noch Cl^- eingebaut werden. Dann spricht man von der stabilen Phase Friedel'sches Salz $C_4ACl_2H_{10}$ mit $[Cl^- \bullet 2\ H_2O]$ in der Zwischenschicht.

Schon geringe Gehalte an Carbonaten in Bindemittelsystemen begünstigen thermodynamisch die Stabilität der AFm-Phasen [95]. Matschei [94] konnte die relevanten Phasenbeziehungen (siehe Abbildung 3-12) bei variierenden Sulfat- und Carbonatgehalten im Verhältnis zum Al_2O_3-Angebot thermodynamisch abbilden. Demnach ist auch eine gleichzeitige Bildung mehrerer AFm-Phasen unterschiedlicher Struktur in Koexistenz mit der AFt-Phase (Ettringit) möglich [95]. Übereinstimmend dazu wurde von Antoni [11] die Zugabe von Kalksteinmehl in das Mischsystem Portlandzement - hochreaktives Metakaolin für eine zusätzliche AFm-Phasenbildung und Stabilisierung von AFt genutzt. Den Reaktionsmechanismus von Metakaolin (AS_2) mit Kalksteinmehl ($C\bar{C}$) und Calciumhydroxid (CH) in wässriger Lösung beschreibt die Gleichung 3-8 [11].

$$0{,}24C\bar{C} + 5{,}02CH + AS_2 + (0{,}74 + 2x)H \rightarrow 0{,}48C_3A(C\bar{C})0{,}5H_{12} + 2C_{1{,}67}\,A_{0{,}27}\,SH_x \qquad \text{Gleichung 3-8}$$

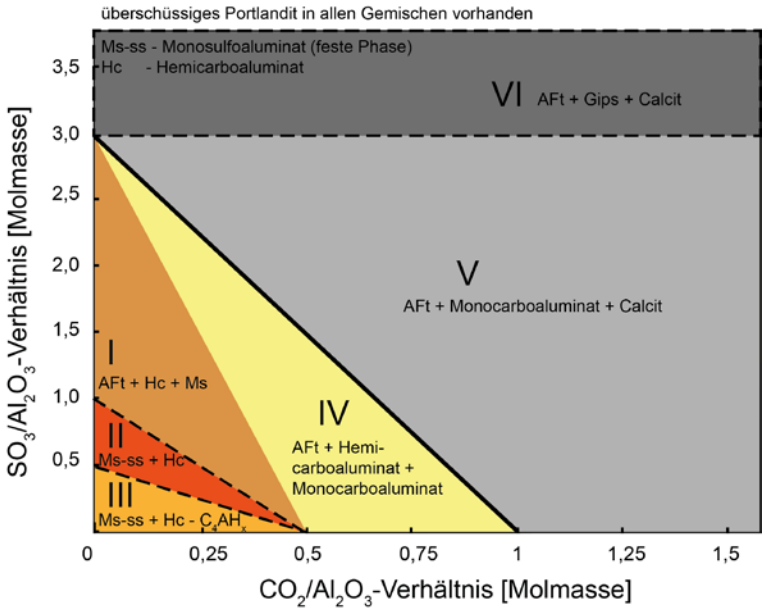

Abbildung 3-12: Berechnete Phasengemische für hydratisierte Portlandzemente mit variierenden Sulfat- und Carbonatgehalten aus [94]

Der Koordinierung der freigesetzten Aluminiumionen aus den SCM kommt bei den Hydratphasenbildungen eine wichtige Rolle zu. Nach Love [88] und Sun [138] wird sechsfach koordiniertes Al in die Hauptschicht der AFm-Phasen und vierfach koordiniertes Al in die Zwischenschicht der AFm-Phasen (Strätlingit) eingebaut. Vierfach koordiniertes Al kann außerdem Silicium in den Brückentretraedern von C-S-H-Phasen ersetzen [88, 114, 138]. Erst wenn die C-S-H-Phasen nicht mehr in der Lage sind, Aluminium in die Zwischenschichten der C-S-H Strukturen einzubauen, kann die Bildung von Strätlingit (C_2ASH_8) erfolgen [37, 87]. Nach Lothenbach [87] tendieren C-S-H Phasen mit geringerem C/S-Verhältnis zu einer erhöhten Aufnahme an Aluminium und dem Einbau in Brückenstellen der Silikatketten. In Abbildung 3-13 sind die schematische Struktur von C-S-H Phasen (a) mit Einbau von Aluminium in die Brückentetraeder (b) dargestellt [113].

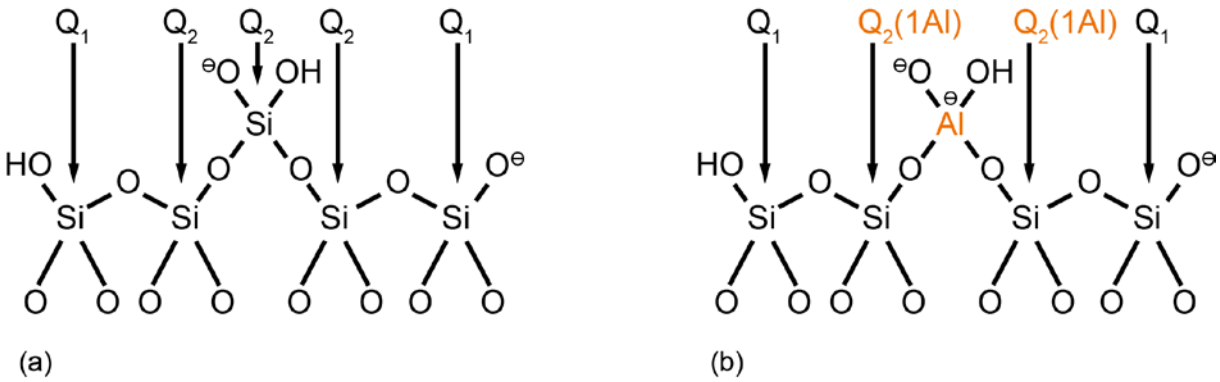

Abbildung 3-13: Struktur der (a) C-S-H- und (b) C-A-S-H-Phase nach Richardson [113]

Mit dem Einsatz von SCM werden die zementären Systeme deutlich anspruchsvoller und die Koexistenz von AFt mit Mischkristallen der AFm-Phase führt zu komplexeren Reaktionsmechanismen im gesamten Hydratationsprozess.

3.6.3 Einfluss der Zementzusammensetzung auf die puzzolane Effizienz

Lagier und Kurtis [82] untersuchten den Einfluss der Zementzusammensetzung auf die puzzolane Effizienz von Metakaolin in der frühen Phasen der Hydration. Die Untersuchungen wurden an kommerziell verfügbaren Zementen unterschiedlicher Zusammensetzungen (Variation C_3A- und C_3S-Gehalt, sowie Na_2O_{eq}) durchgeführt. Der Wärmefluss in der frühen Phase der Hydratation wird nach diesen Untersuchungen deutlich beeinflusst, wobei der beschleunigende Effekt auf die C_3S-Hydratation geringer ist als der Einfluss auf die aluminatische Hydratation. Die Autoren diskutieren eine mögliche Anregung der C_3A-Reaktion aufgrund von größeren Metakaolin-Löslichkeitsraten, welche mit höheren Alkaligehalten im Zement einhergehen. Der signifikante Effekt auf den dritten Hauptpeak in kalorimetrischen Messungen wird in diesen Untersuchungen deutlich. Die dafür zugrunde liegenden Effekte konnten jedoch nicht abschließend erklärt werden. Cyr [35] stellte eine signifi-

kante Korrelation zwischen dem Gehalt an aluminatischen Klinkerphasen und dem Sulfatgehalt gegenüber der Druckfestigkeit von Mörteln mit Metakaolin fest (siehe Abbildung 3-14). Für C_3S konnte keine Korrelation zum Aktivitätsindex hergestellt werden. Zemente mit niedrigem C_3A-Gehalt zeigten eine zeitlich verspätete puzzolane Reaktion mit verzögertem CH-Verbrauch und verzögerter Strätlingit-Bildung. Bei mittlerem bis hohem C_3A-Gehalt und hohen SO_3-Gehalten bildeten die Zement-Metakaolin-Pasten vermehrte Ettringit- und CAH-Phasen. Zusätzlich zeigten die Untersuchungen den begünstigenden Einfluss des Alkaligehaltes des Zementes auf die puzzolane Effizienz von Metakaolin. Ein hoher Alkaligehalt des Zementes scheint die Löslichkeit von Metakaolin im zementären System zu fördern. Antoni [9] weist in seiner Arbeit ein Natriumäquivalent (Na_2O_{eq}) kleiner 0,7 bis 0,8 als kritisch für die Eigenschaften, im Besonderen für die Frühfestigkeiten, binärer Systeme aus.

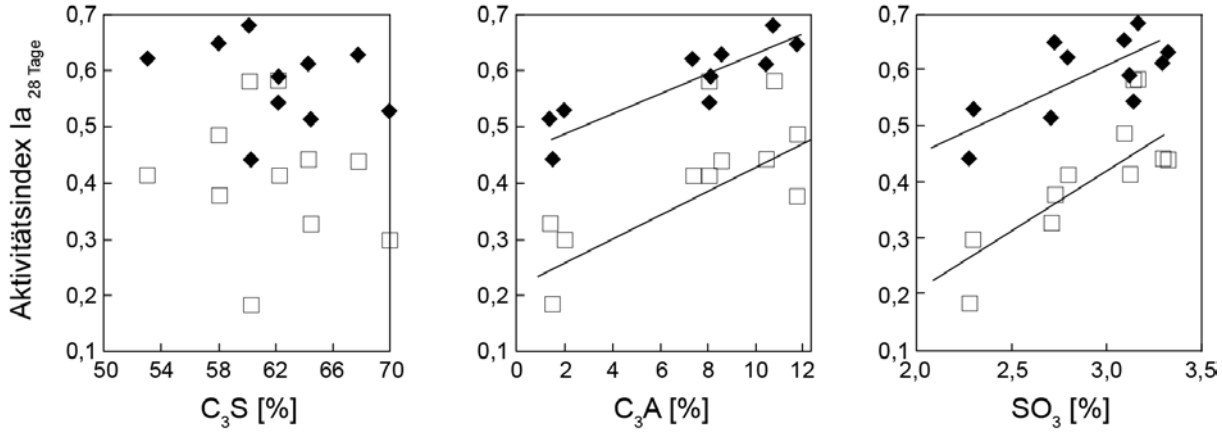

Abbildung 3-14: Aktivitätsindex nach 28 Tagen an Mörtelprismen mit 40 % Mk (♦) und 60 % MK (□) in Abhängigkeit vom C_3S-, C_3A- und Sulfatgehalt der verwendeten Zemente nach [35]

3.7 Einfluss calcinierter Tone auf die Porosität des Zementsteins

Die Porosität des Zementsteins ist maßgebend für die Widerstandsfähigkeit von Betonen gegen eindringende, ggf. betonschädliche Medien. In der Literatur [15, 58, 79, 110, 117, 149] wird der Einfluss verschiedener SCM auf die Porosität von Zementstein beleuchtet. Der Ersatz von Zement durch Metakaolin führt mit zunehmendem Substitutionsgrad zu einer Erhöhung der Gesamtporosität bei gleichzeitiger Verfeinerung der Porenstruktur [58, 79, 149]. In der frühen Phase der Hydratation wurde kein positiver Einfluss auf das Porenvolumen beobachtet. Erst mit der Bildung der puzzolanen Reaktionsprodukte C_2ASH_8, C_4AH_{13} und Hydrogranat zwischen 14 und 28 Tagen ist ein Anstieg des Porenanteils < 10 nm feststellbar. Die Verfeinerung der Porenstruktur führt zu einer erhöhten Druckfestigkeit [149].

Matschei [94] zeigte die Wirkung von Kalksteinmehl auf das spezifische Volumen der Hydratationsprodukte. Unter Berücksichtigung der relevanten Feststoffdichten (Tabelle 3-4) korreliert das höchste Feststoffvolumen mit der maximalen Ettringitbildung (Abbildung 3-15).

Tabelle 3-4: Molare Massen und Dichten relevanter Zementhydrate aus [94]

Mineral	Formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte[1] [g/cm³]
Ettringit	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	1255,11	1,77
Monosulfoaluminat	$Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12} \cdot 6H_2O$	622,52	2,01
Calcit	$CaCO_3$	100,09	2,71
Monocarboaluminat	$Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 5H_2O$	568,45	2,17
Hemicarboaluminat	$Ca_4Al_2(CO_3)_{0,5}(OH)_{13} \cdot 5,5H_2O$	564,46	1,98
C-S-H	$1,66CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,1H_2O$	191,31	2,44[2]
Strätlingit	$Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$	418,21	1,94
Portlandit	$Ca(OH)_2$	74,09	2,24

[1] Werte entnommen aus Taylor [141], wenn nicht anders vermerkt
[2] aus Jennings [77]

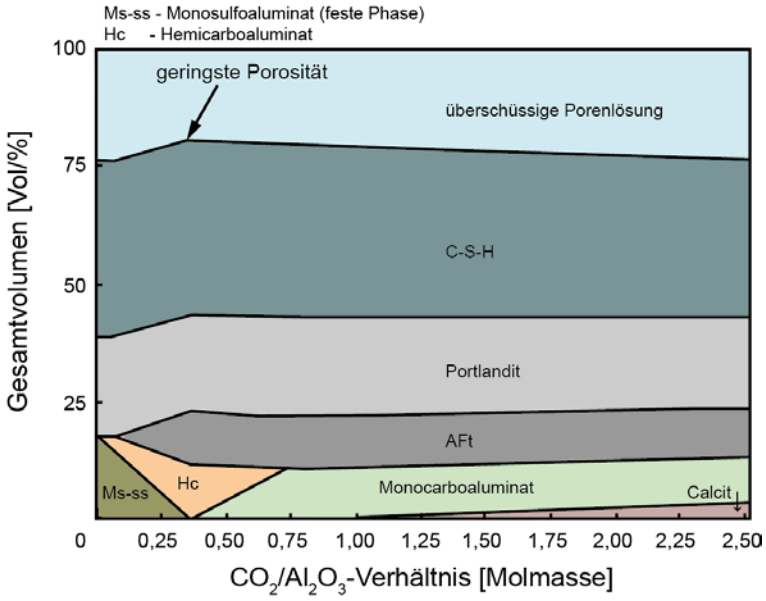

Abbildung 3-15: Spezifische Volumenänderungen der Hydratphasen und Porenlösung eines hydratisierenden Modellzementes mit SO_3/Al_2O_3 ~ 0,8 unter Variation des Carbonatgehaltes aus [94]

Thermodynamischen Berechnungen zufolge, wird schon bei geringen Calcitzusätzen (CO_2/Al_2O_3 ~ 0,35) die Bildung von AFm-Hc (Hemicarboaluminate) und AFt (Ettringit) begünstigt. Diese Reaktion geht mit dem Verbrauch beachtlicher Mengen Wasser einher. Aufgrund der geringen physikalischen Dichte und des hohen Anteils an strukturell gebundenem Wasser wird das Volumen dieser Hydratphasen unter Abnahme der Porosität deutlich erhöht [86, 94]. Der stabilisierende Effekt von Kalksteinmehl auf die Ettringitphase wurde auch von

De Weerdt [42] in zementären Systemen unter Zusatz von Kalksteinmehl und Flugasche beobachtet. Übereinstimmend berichtet [12] von einer guten Volumenstabilität der AFm-Phasen in zementären Systemen unter Zugabe von SCM. Dabei zeigten die AFm-Phasen AFm-Mc und Strätlingit wenig Sensibilität gegenüber Schwankungen der Temperatur und Feuchte und mehr Stabilität gegenüber Schwinden.

3.8 Schlussfolgerungen und offene Fragen

Die Nachfrage nach leistungsfähigen SCM in der benötigten Quantität wird in den nächsten Jahren entscheidend zunehmen. Im Fokus aktueller, weltweiter Forschungsaktivitäten stehen natürlich anstehende Tongemische, welche aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen äußerst interessant und aufgrund ihrer quantitativen Verfügbarkeit für die Baustoffindustrie auch relevant sind. Die puzzolanen Eigenschaften calcinierter Tongemische werden von der chemischen Zusammensetzung und mineralogischen Struktur als auch vom Calcinierungsprozess maßgeblich bestimmt. Schwerpunkte bisheriger Untersuchungen waren die Beurteilung der puzzolanen Aktivität in Abhängigkeit vom Rohmaterial, z.B. in [5, 21, 28, 31, 57, 62, 122, 134], vom Calcinierungsprozess, z.B. in [6, 17, 20, 32, 135] und die Betrachtung der Festigkeitskennwerte, z.B. in [108, 124, 144]. Neben den Einflussparametern zum Rohmaterial und Calcinierungsprozess werden in der Literatur auch die Feinheit und spezifische Oberfläche calcinierter Tone, z. B. in [34, 153, 154] als auch die Alkalität der wässrigen Lösung [82] als maßgebend für die puzzolane Reaktivität gesehen. Abbildung 3-16 gibt zusammenfassend einen Überblick der maßgeblichen Einflussparameter auf die puzzolane Effizienz calcinierter Tone.

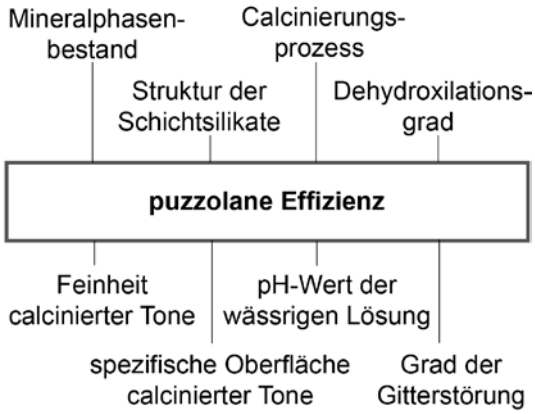

Abbildung 3-16: Überblick der maßgeblichen Einflussparameter auf die puzzolane Effizienz calcinierter Tone nach [20-22, 70, 82, 102, 120, 135, 153, 154, 156]

Für die Beschreibung der Reaktionsmechanismen calcinierter Tone sind Kenntnisse zum Löslichkeitsverhalten der für die puzzolane Reaktion maßgeblichen Ionen in Abhängigkeit von der Zeit in verschiedenen Lösungsmedien notwendig. Dies wurde bisher für calcinierte

Tongemische und auch für Metakaoline noch nicht dargestellt. Kenntnisse darüber sind jedoch für das Verständnis der Reaktionskinetik und –mechanismen essentiell.

Während für etablierte SCM wie Flugasche und Hüttensand in den ersten Tagen nur eine geringe Reaktionsfähigkeit in zementären Systemen aufgezeigt werden kann, ist für Metakaoline der beschleunigende Einfluss auf die frühe Zementhydratation bekannt. Dieser wird von einigen Autoren auf die sehr hohe Feinheit und die hohen spezifischen Oberflächen der Metakaoline zurückgeführt [6, 34, 156]. Die in der Literatur aufgezeigten hohen Wärmeflussraten in den ersten zwölf Stunden der Hydratation werden mit zusätzlichen Keimbildungsoberflächen für Hydratphasen und einer daraus resultierenden verbesserten Auflösung der Klinkerphasen begründet. Jüngste Untersuchungen zur frühen Hydratation an calcinierten Tonen von Antoni [9-11], Tironi [156], Danner [38] und Boháč [23] weisen auf eine beschleunigte AFm-Bildung unter Stabilisierung der AFt-Hydrate hin. Eine grundlegende Betrachtung der ablaufenden Wirkmechanismen in der frühen Hydratation binärer zementärer Systeme unter Zusatz calcinierter Tone existiert in der Literatur noch nicht.

Ein tiefergehendes Verständnis zu den ablaufenden Reaktionsmechanismen ist zwingend erforderlich, wenn calcinierte Tone als Bindemittelkomponente in den notwendigen und angestrebten Substitutionsmengen zur Reduzierung des Klinkerfaktors auf 0,7 eingesetzt werden sollen. Dabei scheinen sich hochreaktive Metakaoline deutlich von calcinierten Tongemischen in ihrem Reaktionsverhalten zu unterscheiden. Der Einfluss reaktiver Aluminium-Ionen auf eine eigenständige Bildung zementäquivalenter Hydrate der AFt- und AFm-Mischkristallreihe und die Wechselwirkung mit verfügbaren Ionen aus der Porenlösung im frühen Hydratationsverlauf sind bislang noch nicht ausreichend beschrieben. Es gilt daher, die Rolle calcinierter Tone und im Besonderen der freigesetzten Aluminium-Ionen im komplexen Reaktionsmechanismus der frühen Hydratation detaillierter zu beleuchten.

Für calcinierte Tongemische ist der zeitliche Verlauf der Reaktion größtenteils unbekannt. Die vielschichtigen Zusammenhänge zum Einfluss auf die aluminatische und silikatische Klinkerreaktion im Zement einerseits aber auch auf die eigenständige Bildung aluminatischer und/oder silikatischer Hydratphasen aus der puzzolanen Reaktion heraus wurden bisher noch nicht hinreichend untersucht. Hier sind grundsätzliche Unterschiede zwischen hochreaktivem Metakaolin und calciniertem Tongemisch als Bindemittelkomponente herauszuarbeiten.

Für die Darstellung der Wirkungsweise eines calcinierten Tongemisches und für eine ganzheitliche Beurteilung des Einsatzes von calcinierten Tonen als alternative SCM sind Antworten auf die folgenden Fragestellungen unerlässlich:

- Wie schnell können Aluminium und Siliciumionen (Al- und Si-Ionen) aus den calcinierten Tonen in Lösung gehen? Ist eine eigenständige Bildung zementäquivalenter Hydratphasen aus diesen reaktiven Ionen mit Ionen der Porenlösung möglich und nachweisbar? Welche Unterschiede ergeben sich in der Reaktionskinetik zwischen Metakaolin und calciniertem Tongemisch?

- Wie verändern und beeinflussen calcinierte Tone die frühe Zementhydratation und im Besonderen die aluminatische Klinkerreaktion?

- Calcinierte Tongemische weisen aufgrund ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung ein höheres Verhältnis von Si/Al-Ionen auf und bringen zusätzlich Sulfationen und einen beachtlichen Anteil an Alkalien in das zementäre System ein. Welche Auswirkung hat dies auf die Reaktionsmechanismen und wird die Eignung calcinierter Tone als SCM dadurch beschränkt?

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Vorgehensweise

In dieser Arbeit sollen grundlegende Wirkmechanismen eines kaolinarmen calcinierten Tongemisches (CT) im Vergleich zu einem hochreaktiven Metakaolin (Mk) herausgearbeitet werden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den frühen Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von der Substitutionsrate. In analytischen Untersuchungen ist ein umfassendes Verständnis zur puzzolanen Effizienz, zu den ablaufenden Reaktionsmechanismen calcinierter Tone im zementären System und dem Einfluss auf die Zementsteineigenschaften zu erfassen. Die durchgeführten Untersuchungen sind in drei Abschnitte gegliedert. Einen Überblick zum Versuchsprogramm und Zielen, den eingesetzten Materialien und Methoden gibt Tabelle 4-1. Im **ersten Teil** wird die Reaktivität von CT und Mk in verschiedenen alkalischen Modellprüflösungen (MPL) ermittelt. Mit diesen Untersuchungen sind der Verlauf und der Einfluss der alkalischen Modellprüflösung auf die Ionen-Löslichkeiten und die puzzolane Effizienz anhand der gebildeten Reaktionsprodukte herauszuarbeiten. Im **zweiten Versuchsteil** steht die Wirksamkeit calcinierter Tongemische in Kombination mit zwei marktüblichen Portlandzementen mit niedrigem und hohem Natriumäquivalent im Blickpunkt. Für eine möglichst umfassende Darstellung der komplexen Wirkmechanismen stellen die Erkenntnisse aus dem klinkerfreien System (Teil 1) eine wichtige Basis für die Schlussfolgerungen im binären System (Teil 2) dar. Die Wechselwirkung calcinierter Tone mit Zement während der frühen Hydratation (bis 48 Stunden) wird mittels kalorimetrischer Untersuchungen zur Reaktionskinetik und mittels in situ-Röntgenbeugung zum zeitlichen Verlauf der Hydratphasenbildung bestimmt. Für ausgewählte Zeitpunkte sind Analysen der zentrifugierten Porenlösung und die Bestimmung der Wasserbindung mittels Thermogravimetrie durchzuführen. Die Wirkungsweise calcinierter Tone im zementären System zwischen zwei und 180 Tagen ist mittels:

- qualitativer Röntgendiffraktometrie nach zwei, 28, 90 und 180 Tagen,
- Thermogravimetrie im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 400 °C zur Bestimmung des Wasserbindevermögens und zwischen 450 °C und 530 °C zur Ermittlung des CH-Gehaltes und
- ICP-OES Analysen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung nach zwei, sieben, 28, 90 und 180 Tagen

zu beurteilen. Der **dritte Teil** beschäftigt sich mit den resultierenden Eigenschaften im Zementstein. Dafür werden die Porositätskennwerte und die Druckfestigkeiten an Zementsteinmikroprismen zu ausgewählten Zeitpunkten betrachtet.

Tabelle 4-1: Überblick über das Versuchsprogramm

Materialien/System		Methodik	Ziele
Teil 1: Reaktivität im klinkerfreien System unter alkalischen Modellprüflösungen			
CT Mk unter Zugabe von CH im Verhältnis calcinierter Ton / CH = 1:1	$W_{MPL}/F^{(*1)}$ = 400 $W_{MPL}/F^{(*1)}$ = 1,0	Ionenfreisetzungsrate Wärmeflusskalorimetrie in situ-XRD, qualitative XRD bis 180 Tage quantitative XRD (Rietveld-Analyse) nach 28 und 180 Tagen Thermogravimetrie Rasterelektronenmikroskopie (an ausgewählten Proben)	Zeitlicher Verlauf der Ionenlöslichkeit Reaktionskinetik Kristalline Phasenbildung Kristalline Phasenbildung Wasserbindevermögen Morphologie der Reaktionsprodukte
Teil 2: Wirkungsweise calcinierter Tone im binären System			
	w/b = 0,6 oWA (*2)	Wärmeflusskalorimetrie (in situ-) XRD	Reaktionskinetik Kristalline Phasenbildung
Z1 Z2 CT (10, 20, 30 M.-%) Mk (20 M.-%)	w/b 0,6	Analyse der Porenlösung Thermogravimetrie Rasterelektronenmikroskopie (an ausgewählten Proben)	Chemische Zusammensetzung der Lösungsphase CH-Gehalt, Wasserbindevermögen der Hydratphasen Morphologie der Reaktionsprodukte
Teil 3: Einfluss auf die Eigenschaften von Zementstein			
Z1 Z2	w/b = 0,6 oWA (*2)	Druckfestigkeit	Festigkeitsentwicklung
CT (10, 20, 30 M.-%) Mk (20 M.-%)	w/b 0,6	Quecksilberdruckporosimetrie	Porosität, Porengrößenverteilung

*1) W_{MPL}/F entspricht dem Verhältnis des Gehaltes an wässriger Modellprüflösung zu Feststoff

*2) oWA entspricht dem ermittelten, optimalen Wassergehalt zum Erreichen der Normsteifigkeit nach DIN EN 196-3 [47]

Nomenklatur

Im klinkerfreien System werden die Mischungen nach dem verwendeten calcinierten Ton Metakaolin (Mk) oder calciniertes Tongemisch (CT) in den vier unterschiedlichen Modellprüflösungen CH, MOH1, MOH2 und KOH (vgl. Abschnitt 4.3.1) unterschieden. Die Nomenklatur ist beispielhaft wie folgt gewählt

Mk_CH: **M**eta**k**aolin in gesättigter **C**alcium**h**ydroxidlösung

Im zementären System werden die Mischungen mit den beiden Zementen Z1 (CEM I 42,5 R, Na_2O_{eq} = 0,6 M.-%) und Z2 (CEM I 42,5 R, Na_2O_{eq} = 1,2 M.-%) hergestellt. Ohne Zugabe von calcinierten Tonen sind die Zementleime als Referenzmischung RM gekennzeichnet. In den Mischsystemen werden Metakaolin (Mk) zu 20 M.-% und das calcinierte Tongemisch (CT) zu 10, 20 und 30 M.-% substituiert und entsprechend in der Nomenklatur angegeben.

Z1_RM: Zementleim mit 100 M.-% Zement **Z1**
Z1_20 Mk: Zementleim mit 80 M.-% Zement und **20** M.-% **M**eta**k**aolin

Bindemittelzusammensetzung in den zementären Mischungen

Mit der Verwendung des CT in dieser Arbeit wird bewusst ein komplexes Vielstoffsystem gewählt. Dieses stellt ein für weltweit verfügbare, kaolinarme Tongemische (vgl. Abbildung 2-3 in Kapitel 2) repräsentatives, praxisnahes Material dar und ermöglicht es, die prinzipielle Eignung und Wirkungsweise von calcinierten Tongemischen als SCM aufzuzeigen. Zum besseren Verständnis der Bindemittelbestandteile werden die verwendeten Mischungen hinsichtlich ihres prozentualen Anteils an Portlandzement, Metakaolin, calcinierten Drei- und Vierschichtsilikaten (Illit, Glimmer, Chlorit) und Nebenbestandteile (Quarz, Feldspat, Calcit, Sulfate) aufgeschlüsselt und in Abbildung 4-1 dargestellt.

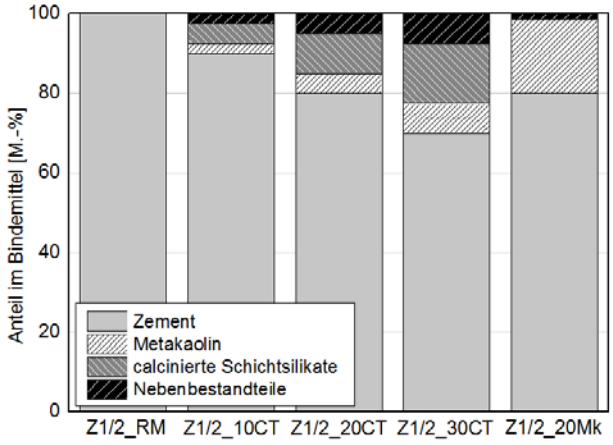

Abbildung 4-1: Bindemittelzusammensetzung der untersuchten Mischungen

Wahl des Wassergehaltes in den zementären Mischungen

Der gewählte, vergleichsweise hohe Wasserbindemittel-Wert von 0,6 wird aus der Literatur [23, 35, 82] und nach eigenen Voruntersuchungen zur Verarbeitung calcinierter Tone abgeleitet. Die Wahl basiert zum einen darauf, in den Untersuchungen eine ausreichende Verarbeitbarkeit des Zementleimes ohne Fließmittel zu gewährleisten. Zum anderen besitzen calcinierte Tone einen hohen Wasseranspruch, wodurch entsprechend viel Wasser nach dem Anmischen gebunden wird und dem Zement für die Hydratation nicht mehr zur Verfügung steht (vgl. Abschnitt 3.2.3). Aus Malhotra [90] ist bekannt, dass bei der Reaktion von natürlichen Puzzolanen und Metakaolinen sehr wasserreiche Hydratphasen gebildet werden. Um diesen drei Aspekten Rechnung zu tragen, wird der Wasserbindemittel-Wert mit 0,6 gewählt. Dabei wird bewusst in Kauf genommen, dass in den Referenzmischungen Überschusswasser vorliegt.

Ergänzend sind für die Untersuchungen zur frühen Hydratation mittels Wärmeflusskalorimetrie und in situ-Röntgenbeugung als auch für die Bestimmung der Druckfestigkeiten an Mikroprismen Mischungen mit optimalem Wassergehalt (oWA) herzustellen. Unter oWA ist in dieser Arbeit der nach DIN EN 196-3 ermittelte Wassergehalt zum Erreichen der Normsteifigkeit zu verstehen. Tabelle 4-2 enthält die erforderlichen Wassergehalte in den verwendeten Mischungen.

Tabelle 4-2: Wassergehalt zum Erreichen der Normsteifigkeit nach DIN EN 196-3

	Wassergehalt w [M.-%]		Wassergehalt w [M.-%]
Z1_RM	27,4	Z2_RM	31,6
Z1_10CT	29,8	Z2_10CT	32,0
Z1_20CT	30,0	Z2_20CT	34,4
Z1_30CT	33,8	Z2_30CT	34,4
Z1_20Mk	43,4	Z2_20Mk	45,0

4.2 Auswahl und Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Im Folgenden sind die verwendeten Ausgangsstoffe mit ihren charakteristischen Kennwerten zur chemischen und mineralogischen Zusammensetzung sowie zu den physikalischen Eigenschaften dargestellt.

Die oxidische Zusammensetzung der calcinierten Tone wird mittels Lithiummetaborat-Schmelzaufschluss und anschließender Analyse im Emissionspektrometer Varian ICP-OES 720 ES bestimmt. Die mineralogische Zusammensetzung des Rohtons des calcinierten Ton-

gemisches ist aus der eigenen Vorveröffentlichung [20] entnommen. Die Bestimmung des kristallinen Mineralphasenbestandes am Metakaolin (Mk) und am calcinierten Tongemisch (CT) erfolgt am Röntgendiffraktometer Empyrean Röntgensystem der Fa. PANalytical unter Zugabe von 10 % Zinkoxid als internem Standard. Die Messdaten werden mit der Software HighScore Plus 4.1 ausgewertet.

In den Untersuchungen werden zwei Zemente nach DIN EN 197 [50] verwendet. Die chemische Zusammensetzung der Zemente wird nach DIN EN 196-2 [46] ermittelt.

Zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von Zement und calciniertem Ton werden die Korngrößenverteilungen mittels Lasergranulometrie am Horiba LA-950 der Fa. Retsch bestimmt. Das Messprinzip dieses Laser-Streulichtspektrometers basiert auf der Streulichtanalyse gemäß Mie-Theorie nach DIN ISO 13320 [74]. Der Messbereich des Gerätes liegt zwischen 0,01 µm und 3000 µm. Die Proben werden vor der Messung 15 Sekunden mit Ultraschall behandelt. Die Proben werden in Isopropanol gemessen und unter Verwendung der realen und imaginären Brechungsindizes 1,6 und 0,01 die Korngrößenverteilung ermittelt. Die Mahlfeinheit wird mittels Luftdurchlässigkeitsverfahren (Blaine) nach DIN EN 196-6 [49] bzw. die spezifische Oberfläche (BET-Verfahren) nach DIN ISO 9277 [53] ermittelt. Die Bestimmung der BET-Oberfläche wird an einem Horiba Instruments SA 9600 und die Bestimmung der Reindichte am Heliumpyknometer Typ Pycnomatic ATC durchgeführt.

Die Aufnahmen zur Morphologie der Ausgangsmaterialien erfolgen am Rasterelektronenmikroskop (REM) Zeiss EVO LS15.

4.2.1 Calcinierte Tone

Für die Untersuchungen werden zwei calcinierte Tone ausgewählt:

- ein calciniertes Tongemisch (CT) und
- ein Metakaolin (Mk).

Das **calcinierte Tongemisch (CT)** wurde in einem Pilotprojekt großtechnisch hergestellt und steht kennzeichnend für ein marktrelevantes Produkt. Bei dem verwendeten Rohton handelt es sich um ein Tongemisch, welches geologisch der Amaltheen-Ton-Formation des Schwarzen Jura zuzuordnen ist. Die Mächtigkeit dieser oberflächennahen, leicht zugänglichen Schicht umfasst ein Band, beginnend im oberfränkischen Raum um Bayreuth und Bamberg über Nürnberg bis in die schwäbische Alb um Stuttgart. Die Abbildung 4-2 zeigt die oberflächennahe Verfügbarkeit und exemplarisch für die Region Franken die in Betrieb befindlichen Abbaulagerstätten (Gruben).

Abbildung 4-2: Verfügbarkeit der oberflächennahen Amaltheen-Ton-Formation, exemplarisch für Franken sind die in Betrieb befindlichen Gruben dargestellt (Stand 2017)

Die mineralogische Zusammensetzung des Rohtons enthält Tabelle 4-3. Der Glühverlust des Rohtons nach DIN EN 196-2 [46] beträgt 11,22 %.

Tabelle 4-3: Mineralogische Zusammensetzung des Rohtons [20]

Mineralphasen	[M.-%]*[1)]
Kaolinit	25
Glimmer	30
Illit	11
Chlorit	6
Quarz	18
Feldspat	5
Calcit	3
Sulfate	1
Pyrit	1

*[1)]relativer Fehler ≤ 10 %

In eigenen, umfangreichen Voruntersuchungen [17, 20] wurde die puzzolane Leistungsfähigkeit des ausgewählten Tongemisches in Abhängigkeit von der Brenntemperatur sowohl im Labormaßstab als auch im großtechnischen Calcinierungsprozess ermittelt. Das maximale Reaktionspotenzial wurde, unter Berücksichtigung der mineralogischen Veränderungen [20], über die Kriterien der gelösten Aluminium- und Siliciumionen und über den Aktivitätsindex im zementären System (Abbildung 4-3) festgelegt. Es zeigten sich bei einer Brenntemperatur von etwa 750 °C die höchsten Ionen-Löslichkeiten und ein deutlicher Festigkeitsbeitrag [20].

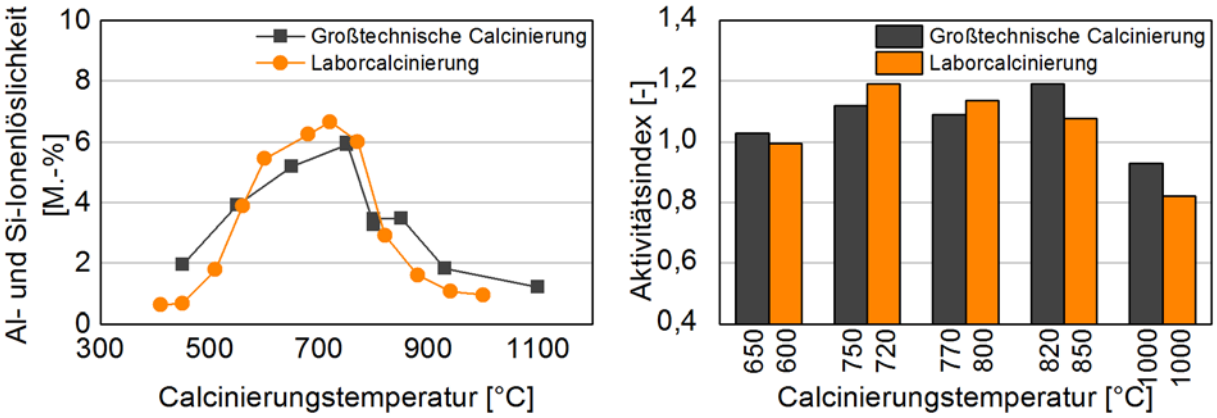

Abbildung 4-3: Anteil an gelösten Aluminium- und Siliciumionen (links) und Aktivitätsindex nach 28 Tagen (rechts) der Laborcalcinierungen und großtechnischen Produktion in Abhängigkeit von der Brenntemperatur nach [20]

Auf Basis dieser Voruntersuchungen kann für das Pilotprojekt eine optimale Brenntemperatur von 750 °C im Drehrohrofen festgelegt werden. Dafür wird der Rohton in der großtechnischen Produktion auf eine Größe von bis zu 100 mm grob vorgebrochen und in einem dreiteiligen Drehrohrofen für die Blähtonproduktion bei 750 °C calciniert. Die calcinierten Granulate liegen in Partikelgrößen bis 40 mm vor und werden anschließend auf Korngrößen < 32 µm in einer Walzenmühle aufbereitet. Abbildung 4-4 veranschaulicht die Verfahrensschritte zur Herstellung des calcinierten Tongemisches im Pilotprojekt: den Abbau des Rohtons aus der Tongrube (Abbildung links) und die anschließende Calcinierung im Drehrohrofen (Abbildung Mitte). In der Abbildung 4-4 rechts sind die calcinierten Tongranulate nach der Calcinierung und das Endprodukt des fein aufgemahlenen calcinierten Tongemisches abgebildet.

Abbildung 4-4: Pilotprojekt zur Calcinierung des Amaltheen-Tones CT: Tongrube (links) – Drehrohrofen (Mitte) – calcininierter Ton vor und nach der Mahlung (rechts)

Das Material **Metakaolin (Mk)** ist kommerziell verfügbar und als hochreaktiver calcinierter Ton einzuordnen. Der Rohstoff Kaolin wird in den USA gewonnen und einer Flash-Calcinierung bei 650 °C unterzogen.

In Abbildung 4-5 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Morphologie beider calcinierter Tone dargestellt.

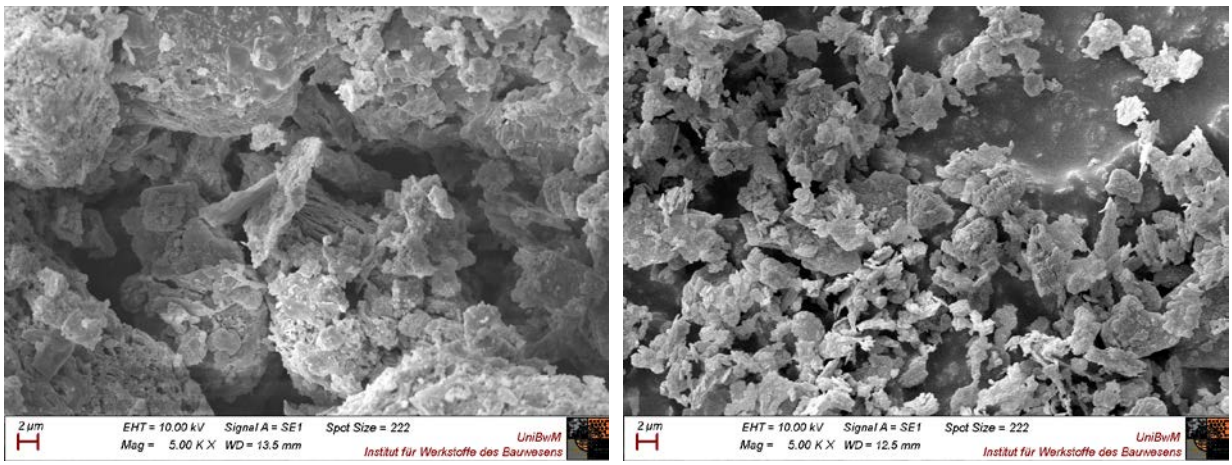

Abbildung 4-5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie des calcinierten Tongemisches CT (links) und des Metakaolins Mk (rechts)

Die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung der calcinierten Tone enthält Tabelle 4-4.

Tabelle 4-4: Chemische Zusammensetzung der calcinierten Tone in M.-%

	Prüfverfahren	CT	Mk
SiO_2 [%]	Lithiummetaborat-Schmelzaufschluss und ICP-OES	54,0	55,0
Al_2O_3 [%]		21,4	42,5
Fe_2O_3 [%]		9,0	0,5
CaO_{ges} [%]		4,3	0,1
MgO_{ges}[%]		2,0	0,1
SO_3 [%]		2,0	0,1
K_2O [%]		4,0	0,4
TiO_2 [%]		-	1,0
Na_2O [%]		0,4	0,3
Na_2O_{eq} *1)		3,03	0,56
Cl^- [%]	DIN 1164-3	0,01	0,01
HCl-unlösliches [%]	DIN EN 196-2/9	67,6	57,0
Glühverlust [%]	DIN EN 196-2/7	0,86	1,55
CO_2 [%]	DIN EN 196-2/16	1,9	1,3

*1) Natriumäquivalent $Na_2O_{eq}= Na_2O+0,658\ K_2O$

In Tabelle 4-5 ist die mineralogische Zusammensetzung der kristallinen Hauptphasen der calcinierten Tone zusammen mit dem Anteil röntgenamorpher, nicht mittels Rietveld-Analyse quantifizierbarer Phasen, dargestellt.

Tabelle 4-5: Mineralogische Zusammensetzung der kristallinen Hauptphasen der calcinierten Tone in M.-%

Mineralphasen	CT	Mk
Quarz	18,3	
Carbonate	0,4	
Glimmer	3,8	
Illit	4,4	
Chlorit	0	
Kaolinit	0	2,5
Feldspat (Anorthit,Orthoklas, Albit, Mikroklin)	7,9	
sek. Silikate (Gehlenit, Ringwoodit)	3,4	
Hämatit	0,6	
Erze (Pyrit, Rutil, Magnetit)	0,8	
Sulfate (Gips, Anhydrit)	1,1	
Phengit		3,3
Anatas		1,1
Röntgenamorpher Anteil	59,3	93,1

Die ermittelten physikalischen Kennwerte der Reindichte, BET-Oberfläche und des Wasseranspruchs sind in Tabelle 4-6 dargestellt. Die granulometrischen Parameter werden zusammen mit den verwendeten Zementen in Abschnitt 4.2.3 aufgezeigt.

Tabelle 4-6: Physikalische Kennwerte der calcinierten Tone

	CT	Mk
Reindichte [g/cm³]	2,63	2,42
BET-Oberfläche [m²/g]	5,3	14,1
Wasseranspruch nach Puntke [dm³/m³]	488	685

4.2.2 Zemente

Die Untersuchungen werden mit zwei verschiedenen Portlandzementen CEM I der Festigkeitsklasse 42,5 R durchgeführt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Morphologie beider Zemente zeigt Abbildung 4-6.

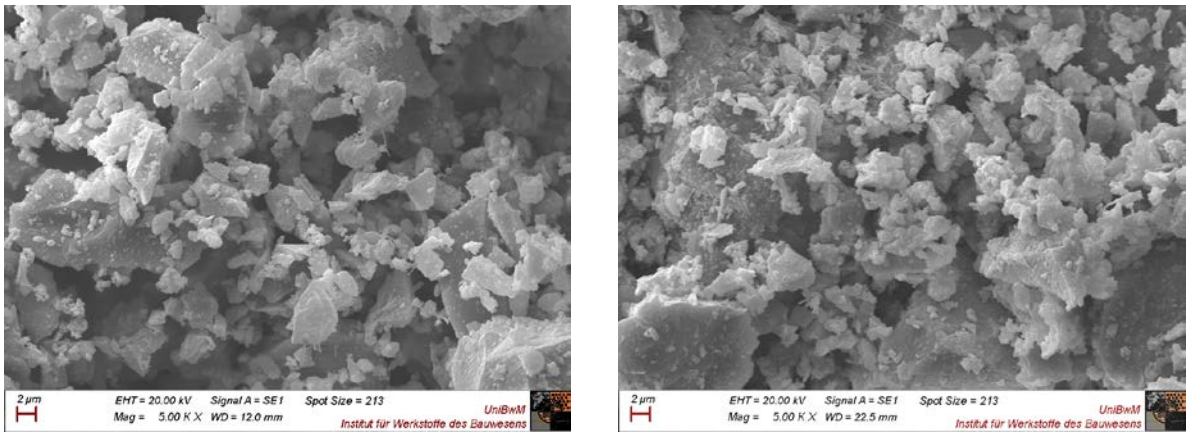

Abbildung 4-6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie der Zemente Z1 (links) und Z2 (rechts)

Die chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen sowie die physikalischen Kennwerte der Zemente sind in Tabelle 4-7 und Tabelle 4-8 enthalten.

Tabelle 4-7: Chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Zemente Z1 und Z2

Chemische Zusammensetzung			*Mineralogische Zusammensetzung*[*2)]		
in M.-%	Z1	Z2	in M.-%	Z1	Z2
SiO_2	20,4	19,6	C_3S	54,1	59,0
Al_2O_3	5,0	5,3	C_2S	20,1	14,0
CaO	60,8	61,4	C_3A	6,3	8,0
Fe_2O_3	3,1	3,5	C_4AF	9,0	10,0
MgO	1,8	1,7	CaO_{frei}	0,4	0,2
SO_3	3,0	3,4	Sulfatträger	4,5	3,3
TiO_2	0,2	0,3	Calcit	3,0	3,1
P_2O_5	0,2	0,1			
Cl^-	0,06	0,08			
Na_2O_{eq} [*1)]	0,6	1,2			
CO_2	2,8	2,0			
Glühverlust	3,0	2,8			

*1) Natriumäquivalent $Na_2O_{eq} = Na_2O + 0{,}658\ K_2O$

*2) Röntgenpulverdiffraktometrie ausgewertet mit Rietveld-Methodik

Tabelle 4-8: Physikalische Kennwerte der Zemente Z1 und Z2

Physikalische Kennwerte	*Z1*	*Z2*
Reindichte [g/cm²]	3,14	3,14
Blaine - Oberfläche [cm²/g]	3317	3726
BET - Oberfläche [m²/g]	1,23	1,08
Wasseranspruch [%]	28	32
β_{D2Tage} [N/mm²]	25	47
$\beta_{D28Tage}$ [N/mm²]	61	64

4.2.3 Granulometrische Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Abbildung 4-7 zeigt die Korngrößenverteilung der verwendeten calcinierten Tone und Zemente.

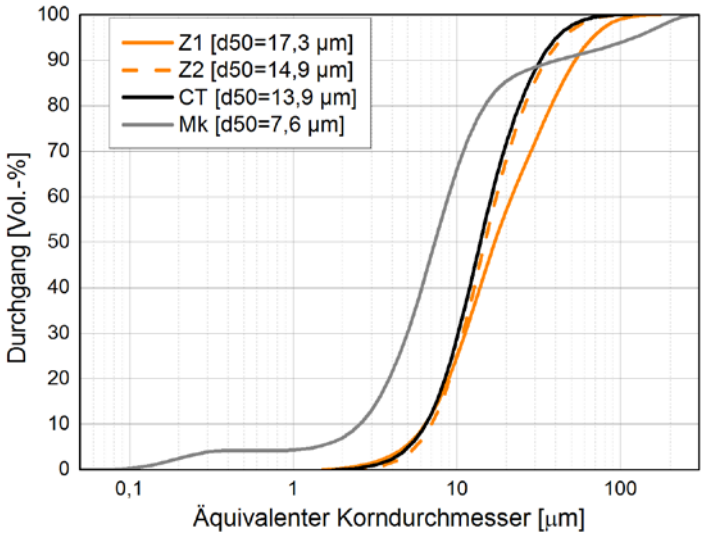

Abbildung 4-7: Korngrößenverteilung der verwendeten Ausgangsstoffe

Einen Überblick über die granulometrischen Grunddaten enthält Tabelle 4-9. Für Metakaolin Mk wird mit 7 µm ein sehr niedriger Lageparameter x` der RRSB-Funktion und das geringste Steigungsmaß aller verwendeten Materialien ermittelt. Die Korngrößenverteilung von Mk ist als vergleichsweise breit mit hoher Feinheit zu bewerten.

Tabelle 4-9: Granulometrische Kennwerte und Feinheitsparameter nach der RRSB-Verteilung

	Z1	Z2	CT	Mk
d_{10} [µm]	3,5	3,9	3,2	1,4
d_{50} [µm]	17,3	14,9	13,9	7,6
d_{90} [µm]	55	38,9	31,5	13,1
n [-]	0,97	1,26	1,56	0,84
d‘[µm]	22	19	17	7

4.3 Probenpräparation

4.3.1 Proben im klinkerfreien System

Für die Untersuchungen im klinkerfreien System werden vier Modellprüflösungen hergestellt. Die Zusammensetzungen und pH-Werte enthält Tabelle 4-10. Die Modellprüflösung MOH1 und MOH2 entspricht der Zusammensetzung der Porenlösung an Erdalkalien der verwendeten Zemente Z1 und Z2.

Tabelle 4-10: Zusammensetzungen der alkalischen Modellprüflösungen

Modellprüflösung	Zusammensetzung	pH-Wert
CH	gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung	12,75
MOH1	50 mmol/l NaOH	13,57
	300 mmol/l KOH	
MOH2	100 mmol/l NaOH	13,72
	500 mmol/l KOH	
KOH	1 molare KOH	14,00

Zur Bestimmung der Ionenlöslichkeiten nach sechs Stunden sowie nach zwei, sieben und 28 Tagen werden 250 mg Feststoff mit 100 ml Modellprüflösung versetzt. Die Proben werden nach Zugabe der jeweiligen Lösungen bis zum Prüftermin geschüttelt, zum Prüftermin abfiltriert und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Die Ionengehalte (Al, Si, Na, K, Ca) der gewonnenen Lösungen sind mittels ICP-OES (vgl. Abschnitt 4.4.3) zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Kap. 5.1.1 dargestellt.

Für die Untersuchungen zur puzzolanen Effizienz werden jeweils der calcinierte Ton (Mk bzw. CT) mit pulverförmigem Calciumhydroxid (CH) und der jeweiligen Modellprüflösung im Verhältnis 1:1:2 eingewogen und für die entsprechenden Untersuchungsmethoden nach Abschnitt 4.4 präpariert. Als CH wurde Calciumhydroxid p.A. der Fa. Merck, Deutschland zugegeben. Laut Hersteller sind mindestens 96 M.-% Calciumhydroxid und als Nebenbestandteile max. 3 M.-% Calciumcarbonat und Spuren von Chlorid (< 0,005 M.-%), Sulfat (max. 0,2 M.-%) und Eisen (max. 0,05 M.-%) enthalten. Die Ergebnisse zur puzzolanen Effizienz im klinkerfreien System sind in Kap. 5.1.2 bis 5.1.6 enthalten.

4.3.2 Proben im zementären System

Für die Untersuchungen im zementären System werden die Proben für die Wärmeflusskalorimetrie entsprechend Abschnitt 4.4.1 und für die in situ-XRD entsprechend Abschnitt 4.4.2 separat hergestellt. Die Untersuchungen mit TG (vgl. Abschnitt 4.4.4), am Quecksilberdruckporosimeter (vgl. Abschnitt 4.4.5) und das Auspressen der Porenlösung (vgl. Abschnitt 4.4.3) erfolgen für die unterschiedlichen Mischungen zum jeweiligen Prüfzeitpunkt an derselben Probe. Dafür werden die in PE-Flaschen gelagerten Zementsteine (siehe Abschnitt 4.4.3) entsprechend Abbildung 4-8 geteilt.

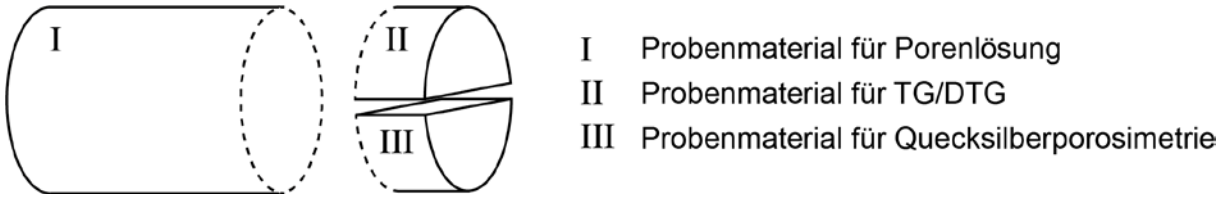

Abbildung 4-8: Skizze der Probenteilung für die Zementsteinproben in PE-Flaschen

4.4 Untersuchungsverfahren und Methoden

Die in der vorliegenden Arbeit angewandten Untersuchungsverfahren und Methoden werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Eine Darstellung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse enthält Anhang A 5.

4.4.1 Wärmeflusskalorimetrie

Mit dem Wärmeflusskalorimeter können Hydratationsprozesse an Bindemittelpasten kontinuierlich über die Zeit verfolgt werden. Dabei wird der Sachverhalt genutzt, dass die Hydratationsreaktion von hydraulischen Bindemitteln exotherm verläuft. Die abgegebene Hydratationswärme wird als Wärmestromkurve aufgezeichnet und es können Aussagen zur Reaktionskinetik der Bindemittelprobe und zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion getroffen sowie auch Hydratphasenbildungen im komplexen Hydratationsprozess von hydraulischen Bindemittelsystemen abgeleitet werden.

Die kalorimetrischen Untersuchungen werden an Bindemittelpasten mit dem isothermen Wärmeflusskalorimeter TAM Air der Firma TA Instruments durchgeführt. Im klinkerfreien System werden die calcinierten Tone mit pulverförmigem Calciumhydroxid in den jeweiligen vier Modellprüflösungen gemessen (vgl. Abschnitt 4.3.1). Im zementären System werden die Untersuchungen an den calcinierten Tonen unter Variation der Substitutionsmenge und des Wasser-Bindemittel-Wertes durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.1). Für die Messungen werden 5 g Bindemittel (Zement + calcinierter Ton) in ein Schraubdeckelgefäß und die aus dem w/b-Wert resultierende Wassermenge in eine mit Parafilm versiegelte Einwegspritze eingewogen. Die Ausgangsstoffe sind mindestens 24 Stunden bei 25 °C im Trockenschrank zu temperieren. Das Anrühren des Bindemittelleims erfolgt extern mit einem Spatel. Anschließend wird die präparierte Probe in das Probengefäß eingefüllt und in das Kalorimeter eingesetzt. Die Wärmeentwicklung wird über 48 Stunden bei einer Messtemperatur von 25 °C verfolgt. Nach Beendigung der Messung werden die Probengefäße ausgewogen, die Masse des Feststoffes berechnet und der gemessene spezifische Wärmefluss in mW je g Feststoff bzw. Zement umgerechnet. Der spezifische Wärmefluss wird in der vorliegenden Arbeit vereinfacht als Wärmefluss bezeichnet. Zur Ermittlung der Hydratationswärme wurden die Messdaten über die Zeit integriert und in Joule nach [71, S. 24] berechnet.

4.4.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Identifizierung des kristallinen Phasenbestandes am hydratisierenden Bindemittelleim und erhärtetem Bindemittelgemisch wird die Röntgenbeugungsanalyse eingesetzt. Das Messprinzip basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen von Kristallen und wird über die Beugungstheorie gemäß dem Bragg'schen Gesetz beschrieben [93]. Für die röntgenographischen Analysen wird das Empyrean Röntgensystem der Firma PANalytical eingesetzt. Das Gerät ist mit einer Kupfer Anode, einem Nickel-k_β-Filter und einem PiXcel^{1D}-Liniendetektor ausgestattet. Die qualitative und quantitative Auswertung der Messungen erfolgt mit der Software HighScore Plus 4.1 der Firma PANalytical. Die verwendeten Messparameter sind in Tabelle 4-11 zusammengestellt.

Tabelle 4-11: Verwendete Messparameter für die Messung an Pulverpräparaten und am hydratisierenden Bindemittelleim bzw. am erhärteten Bindemittelgemisch

	Messparameter Pulverpräparate	Messparameter in situ-Röntgenbeugung[*1]
Strahlung	CuK_α	CuK_α
Beschleunigungsspannung	40	40
Röhrenstrom [mA]	40	40
Schrittweite [°2θ]	0,013	0,013
Messbereich [°2θ]	5 – 70	6 – 39
Messzeit pro Schritt [s]	23,97	80,07
Feste primäre Divergenzblende [°]	0,5	Variable Blende
Detektor	PIXcel^{1D}	PIXcel^{1D}

[*1)] Messparameter für die Messungen am hydratisierenden Bindemittelleim bzw. am erhärteten Bindemittelgemisch

Die Untersuchungen zur Phasenentwicklung während der Hydratation erfolgen mittels in situ-Röntgenbeugung. Dafür werden Zementleime (5,0 g Bindemittel und 3,0 g destilliertes Wasser) angerührt, in den Probenhalter präpariert, in die Messzelle der Fa. Mesicon eingesetzt und mit Kaptonfolie luftdicht abgedeckt. Die Messungen finden in einem auf 25 °C temperierten Probenhalter statt. Die Messungen werden 4 Minuten nach Wasserzugabe gestartet. Den schematischen Aufbau nach der Methodik von Hesse [71] zeigt Abbildung 4-9.

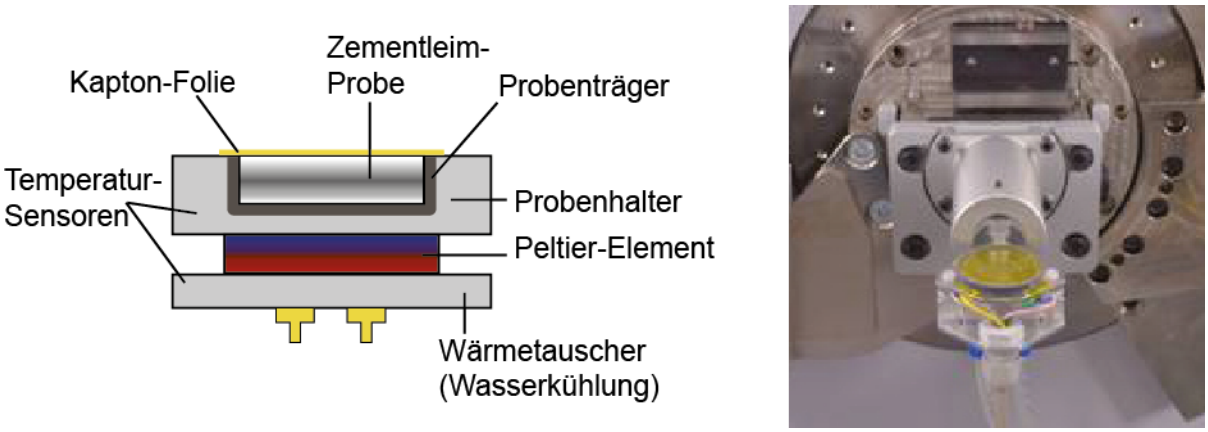

Abbildung 4-9: Aufbau des temperierten Probenhalters für in situ-Röntgenbeugung nach [71]

Für die qualitative Auswertung der einzelnen Phasen werden die PDF- und COD-Datenblätter bzw. die ICSD-Strukturdaten gemäß Tabelle 4-12 verwendet. Die zeitliche Entwicklung des Phasenbestandes erfolgt über eine semiquantitative Darstellung der Peakflächen von Hauptreflexen der jeweiligen kristallinen Phasen. An den einzelnen Messungen wird eine Korrektur des Präparationshöhenfehlers vorgenommen, der Untergrund angepasst und die Peaklagen und Peakflächen der Hauptreflexe durch eine Profilanpassung mittels Pseudo-Voigt Funktion ermittelt. Die Ermittlung der Peakflächen-Intensität über den Hydratationsverlauf kann gerade in den ersten Stunden der Hydratation zu erheblichen Schwankungen führen. In eigenen Voruntersuchungen zeigte sich ein signifikanter Einfluss der Probenoberfläche, beispielsweise bei Bildung eines feinen Wasserfilms zwischen Probenoberfläche und Kaptonfolie. Als semiquantitative Analyse in Korrelation mit weiteren analytischen Methoden kann der Peakflächenverlauf von Hauptreflexen kristalliner Phasen zur Auswertung des Hydratationsverlaufes herangezogen werden.

Tabelle 4-12: Verwendete PDF- und COD Datenblätter bzw. ICSD-Strukturdaten

Phase	PDF-Nr.	ICSD-Nr.	COD [54, 64, 65]	Autor
Alit		98-006-4759		Nishi, Maki (1985)
Belit		98-000-0963		Seydel (2002)
C_3A_{ortho}		98-010-0220		Nishi (1980)
C_3A_{cub}		98-000-1841		Jeffery (1929)
C_4AF	00-030-0226			Winchell (1964)
			96-900-3350	Redhammer (2004)
Gips	00-033-0311	98-009-2567		Schofield (2000)
Bassanit		98-007-9529		Lehmann (1995)
Anhydrit		98-001-6382		Will (1980)
Portlandit		98-005-3989		Levi (1927)
Ettringit		98-002-7039		Taylor (1987)
AFm-Ms	00-042-0062			Pöllmann, Kuzel (1990)
($C_4A\bar{S}H_{14}$)				
AFm-Ms	00-041-0477			Pöllmann, Kuzel (1990)
($C_4A\bar{S}H_{11}$)				
AFm-Hc	00-041-0221			Kuzel (1982)
		98-026-3124		Pöllmann (2012)
AFm-Mc			96-100-0459	Francois, Renaudin (1998)
$C_4A_2H_{19}$	000420487			Kuzel, Pöllmann (1991)
C_2AH_8	00-045-0564			Pöllmann (1994)
Strätlingit		98-006-9413		Passaglia (1990)
Pyroaurit		98-008-0876		Olowe (1995)
Quarz		98-000-0174		Donnay (1974)
Calcite		98-007-9674	96-900-9669	Wartchow (2002)
Anatas			96-720-6075	Rezaee (2011)
Zinkit			96-900-4178	Kihara (1985)

4.4.3 Zusammensetzung der Porenlösung

Die Untersuchung der Porenlösung im frühen Hydratationsstadium bis 24 Stunden erfolgt an Bindemittelleimen mit einem w/b-Wert von 0,6. Der Bindemittelleim wird nach dem Anrühren in 15 ml PE-Röhrchen gefüllt, luftdicht verschlossen und nach 30 Minuten, 2,5 Stunden und 6 Stunden in einer Zentrifuge, TYP Sigma, mit 3000 U/min für 20 min zentrifugiert.

Für die Analyse der Porenlösung ab einem Prüfalter von 15 Stunden werden Zementleime mit einem w/b-Wert von 0,6 hergestellt, in 300 ml PE-Flaschen gefüllt, luftdicht verschlossen und in den ersten 24 Stunden mit einer Geschwindigkeit von 3 Umdrehungen pro Minute

über Kopf in einem Taumelmischer rotiert. Die anschließende Lagerung bis zum jeweiligen Prüfzeitpunkt erfolgt im Klimaraum bei 20 °C und 65 % rel. Feuchte. Die Porenlösung wird zum jeweiligen Prüftermin mittels Auspressverfahren nach Longuet [85] an der Prüfpresse BPES 5000 kN der Fa. Walter + Bai gewonnen. Für Proben im Alter von 2 und 7 Tagen beträgt der Maximaldruck 500 MPa bei einer Laststeigerungsrate von 500 N/s. Die Proben werden im weiteren Hydratationsverlauf bei einem Maximaldruck von 1000 MPa und einer Laststeigerungsrate von 2,0 kN/s gewonnen. Die durch Zentrifugieren bzw. Auspressen gewonnene Lösung wird durch einen Membranspritzenfilter (45 µm) filtriert und mit Stickstoff gespült.

Die chemische Analyse der Porenlösung erfolgt mittels Emissionsspektrometer Varian ICP-OES 720 ES. Es werden die Al-, Si-, Na-, K-, Ca- und S-Gehalte bestimmt. Der pH-Wert wird mit dem pH-Meter CG 837 der Fa. Schott gemessen. Die Hydroxid-Ionenkonzentration der Porenlösung ist unmittelbar nach dem Auspressen an einer Teilprobe durch Säure-Base-Titration zu bestimmen.

4.4.4 Thermogravimetrie (TG/DTG)

Die Untersuchungen mittels TG/DTG sind nach sechs und 24 Stunden sowie nach zwei, sieben, 14, 28, 90 und 180 Tagen durchzuführen. Dafür werden die Zementsteinproben im Mörser per Hand zerkleinert und die Hydratation mit Aceton gestoppt (Methodik siehe Anhang A 2.9). Es werden je 250 mg der gestoppten Probe eingewogen und mit der Simultanen Thermoanalyseapparatur STA 449 F3 Jupiter (im klinkerfreien System) bzw. STA 420 (im zementären System), beide Fa. Netzsch, mit einer Heizrate von 2 K/min im Temperaturbereich von 25 bis 900 °C analysiert. Die Literatur (vgl. Quellen in Tabelle 4-13) gibt einen umfangreichen Überblick über die Entwässerungstemperaturen von Hydratphasen in zementären Systemen. Die für diese Arbeit relevanten Hydratphasen mit den entsprechenden Temperaturbereichen sind in Tabelle 4-13 dargestellt. Eine Differenzierung der verschiedenen Monophasen (AFm), aber auch von AFt- und C-S-H-Phasen ist aufgrund von Überlagerungseffekten schwierig.

Tabelle 4-13: Entwässerungstemperaturen von Hydratphasen im Zementstein

Hydratphase		Temperaturbereich	Quelle
Ettringit (AFt)	$C_6A\overline{S}H_{32}$	135 - 140 °C	[141]
		120 - 130 °C	[43, 109]
Calciumsilikathydrate	C-S-H	115 - 125 °C	[8, 43, 100, 109, 141]
Calciumaluminate	C_4AH_x	240 - 280 °C	[43, 102, 109]
	C_3AH_6	290 - 300 °C	[109]
	C_2AH_8	140 - 180 °C	[109]
Monophasen (AFm)	$C_4A\overline{C}_xH_y$	150 °C	[86]
		170 - 180 °C	[13, 23, 33]
		280 °C	[33, 43]
		450 °C*[1)]	[33]
	$C_4A\overline{S}H_{12}$	180 °C	[86]
	C_2ASH_8	200 - 210 °C	[7, 8, 35, 96, 115]
		180 - 200 °C	[101]
Portlandit	CH	450 - 530 °C	[43, 109]
Calciumcarbonat	$C\overline{C}$	750 - 850 °C	[109]

*[1)] Entwässerungspeak nur bei AFm-Hc

Vorteil dieser Methodik ist die Möglichkeit, auch feinkristalline oder gelartige bzw. röntgenamorphe Phasen erfassen zu können. Die Thermogravimetrie ist als ergänzende Methodik zur Röntgenbeugung prädestiniert. In der vorliegenden Arbeit sind die auftretenden Entwässerungsreaktionen im Temperaturspektrum von 20 °C bis 400 °C in drei Stufen (I, IIa und IIb) zusammengefasst (Abbildung 4-10).

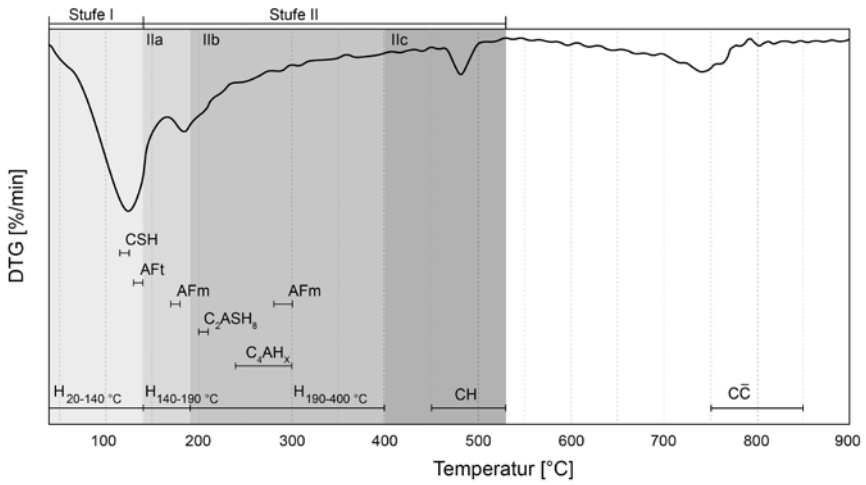

Abbildung 4-10: Entwässerungsbereiche relevanter Hydratphasen im zementären Systemen in Anlehnung an [7, 8, 13, 35, 43, 96, 100, 102, 109, 141]

Im Ergebnisteil (siehe Abschnitt 5.1.5, 5.2.4, 5.3.3) werden für diese Stufen die prozentualen Wassergehalte als Wasserbindung H in M.-% nach Gleichung 4-1 angegeben.

$$\mathrm{H\ [M.-\%]} = \frac{\Delta m_{T1-T2}}{m_{Einwaage}} \bullet 100 \qquad \text{Gleichung 4-1}$$

mit $\Delta m_{T1\text{-}T2}$: Massendifferenz in der betrachteten Temperaturstufe in mg
$m_{Einwaage}$: Einwaage der gestoppten Zementsteinprobe in mg

Die Entwässerungsreaktion von Portlandit im Temperaturbereich zwischen 450 °C und 530 °C wird nach der Tangentenmethode von Marsh und Day [92] und der Gleichung 4-2 für jede Messung individuell berechnet. Dabei errechnet sich der Calciumhydroxidgehalt in der Probe, bezogen auf das Trockengewicht bei 400 °C (m_{400}), aus dem Massenverlust Δm_{CH}, der molaren Masse von Calciumhydroxid (M_{CH}) und der molaren Masse von Wasser (M_H). In eigenen Voruntersuchungen zeigte sich, dass die Entwässerungsstufe von AFm-Hc bei 450 °C [33] in die Entwässerungsstufe von CH übergehen kann und eine sehr präzise und individuelle Auswertung stattfinden muss, da sonst die ermittelten CH-Gehalte deutlich über den vorhandenen liegen.

$$\mathrm{CH\ [M.-\%]} = \frac{\frac{M_{CH}}{M_H} \bullet \Delta m_{CH}}{m_{400}} \bullet 100 = \frac{4{,}11 \bullet \Delta m_{CH}}{m_{400}} \bullet 100 \qquad \text{Gleichung 4-2}$$

Die Umrechnung des Calciumhydroxidgehalts auf g/100 g Zement erfolgt nach Gleichung 4-3 aus dem Massenverlust Δm_{CH}, dem Zementanteil in der Probe f_z und der Probeneinwaage $m_{Pr.}$

$$\mathrm{CH}\left[\frac{g}{100g}\mathrm{Zement}\right] = \frac{\Delta m_{CH}}{f_z \bullet m_{Pr}} \qquad \text{Gleichung 4-3}$$

Ergänzend ist nach TC 238-SCM [129] der Reaktionsgrad von SCM aus den ermittelten Calciumhydroxidgehalten der Zementprobe (Z) und der Bindemittelprobe (BM) nach Gleichung 4-4 zu berechnen. Der Reaktionsgrad kennzeichnet die Bindungsrate von CH zum Zeitpunkt t bezogen auf die maximale Bindungsrate zum Zeitpunkt t = ∞.

$$r_{SCM} = \frac{CH_Z(t) - CH_{BM}(t)}{CH_Z(\infty) - CH_{BM}(\infty)} \qquad \text{Gleichung 4-4}$$

4.4.5 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Ermittlung der Porenvolumina und Porengrößenverteilung am hydratisierten Zementstein erfolgt nach zwei, 28, 90 und 180 Tagen nach DIN 66133 [45]. Das Messprinzip beruht auf der Messung des in einen porösen Feststoff unter steigendem Druck eingepressten Quecksilbervolumens nach dem Verfahren von Ritter und Drake. Es werden bei der Bestimmung

der Porenvolumenverteilung ausschließlich offene Poren erfasst und als offene Porosität unter Differenzierung der Porenradienverteilung ausgewertet. Der aufgewendete Druck p ist dabei umgekehrt proportional zur lichten Weite der Porenöffnung r_p und wird für zylindrische Poren über die Washburn-Gleichung (Gleichung 4-5) beschrieben:

$$r_p = \frac{-2 \bullet \sigma}{p} \bullet \cos \vartheta \qquad \text{Gleichung 4-5}$$

Die Proben werden als Teilstück aus den hydratisierten Zementsteinen (siehe Abschnitt 4.3.2) entnommen und für mindestens drei Tage unter Isopropanol gelagert. Danach erfolgt die Trocknung bei 70 °C. Die Proben werden im Exsikkator abgekühlt und anschließend im Quecksilberdruckporosimeter der Fa. Thermo Fisher in der Niedrigdruckeinheit (400 kPa) für Porenradien bis 2 µm sowie in der Hochdruckeinheit (400 MPa) für Porenradien bis 2 nm gemessen. Zur Berechnung der Porositätskennwerte wird ein Kontaktwinkel des Quecksilbers ϑ mit 140 ° und die Oberflächenspannung des Quecksilbers σ mit 0,48 Nm angesetzt.

In der Ergebnisdarstellung ist das gemessene Gesamtporenvolumen in Porenklassen zu unterteilen. In Anlehnung an Setzer [130] sind Porengrößen

- < 30 nm als Gelporen,
- 30 nm bis 1 µm als Mikrokapillarporen,
- 1 µm bis 50 µm als Kapillarporen und
- > 50 µm als Luftporen einzustufen.

4.4.6 Festigkeitsuntersuchungen

Die Druckfestigkeiten der Zementsteine werden an Mikroprismen 1 x 1 x 4 (cm) nach zwei, sieben, 14, 28, 90 und 180 Tagen geprüft. Nach dem Ausschalen sind die Prismen bis zum Prüftermin unter destilliertem Wasser zu lagern. Die Prüfung erfolgt an der Universalprüfmaschine Inspect table (50 kN) der Firma Hegewald & Peschke GmbH mit einer Prüfgeschwindigkeit zwischen 0,15 und 0,35 MPa/s. Es werden jeweils 6 bis 10 Mikroprismen pro Prüftermin geprüft.

4.4.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen werden an ausgewählten Proben durchgeführt und stehen ergänzend für die durchgeführten analytischen Untersuchungen. Die Bilder werden am Rasterelektronenmikroskop Zeiss EVO LS 15 mit LaB6-Kathode und CD2x-Detektor aufgenommen. Die Proben werden unbedampft in das Peltierelement (10 °C temperiert) eingesetzt und bei 20 Pa Kammerdruck sowie einer Spannung von 10 kV mikroskopiert. Der Arbeitsabstand beträgt 4 bis 7 mm.

5 Untersuchungsergebnisse

5.1 Untersuchungen im klinkerfreien System

Die Untersuchungen im klinkerfreien System stellen ein Modellsystem für grundlegende Fragestellungen

- zur Ionen-Freisetzungsrate in Abhängigkeit von der Alkalität der Lösungsphase
- sowie zur Reaktionskinetik und den -mechanismen unter puzzolanen Bedingungen

dar.

5.1.1 Löslichkeitsverhalten calcinierter Tone

Das Löslichkeitsverhalten calcinierter Tone ist durch die Freisetzung von Ionen aus den Tetra- und Oktaederschichten der Schichtsilikate gekennzeichnet. Die Menge und das Verhältnis der gelösten „reaktiven“ Aluminium- und Silciumionen ist wesentlich für die Bildung eigenständiger Hydratphasen während der puzzolanen Reaktion.

Die Graphiken in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 zeigen die Ergebnisse zur Löslichkeit von Aluminium- und Siliciumionen nach sechs Stunden sowie nach zwei, sieben und 28 Tagen für CT und Mk in Abhängigkeit von der alkalischen Prüflösung. Die tabellarische Zusammenstellung aller Prüfergebnisse enthält Anhang A 2.1, Tabelle A 1.

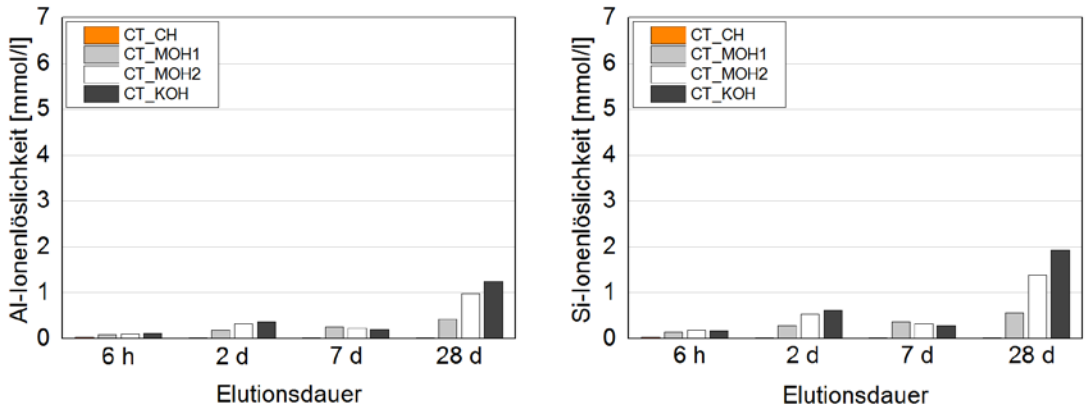

Abbildung 5-1: Anteil an gelösten Aluminiumionen (links) und gelösten Siliciumionen (rechts) für CT in unterschiedlichen Modellprüflösungen und in Abhängigkeit von der Elutionsdauer

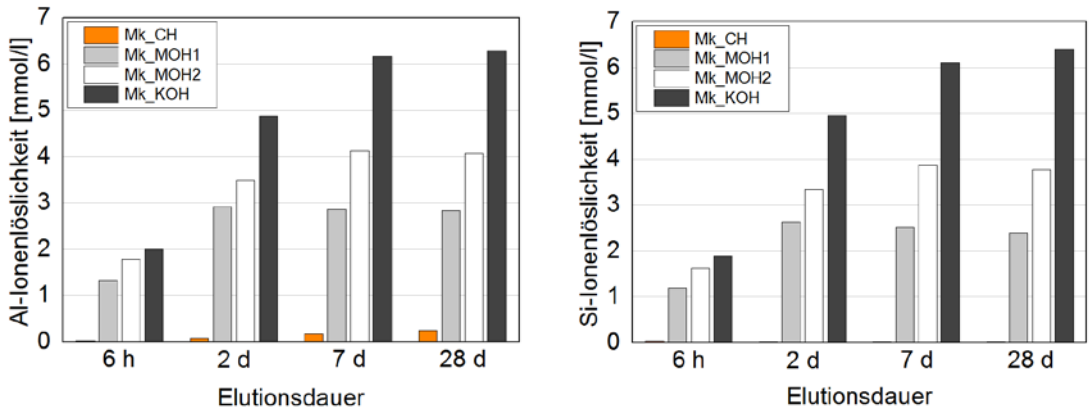

Abbildung 5-2: Anteil an gelösten Aluminiumionen (links) und gelösten Siliciumionen (rechts) für Mk in unterschiedlichen Modellprüflösungen und in Abhängigkeit von der Eluationsdauer

Wie die Ergebnisse in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 zeigen, steigt mit zunehmender Alkalität der Modellprüflösung auch die Löslichkeit an Ionen. In den gesättigten CH-Lösungen (pH = 12,75) sind kaum Aluminium- und Silicium-Ionen nachweisbar. Jedoch wurde in beiden Systemen (CT_CH und Mk_CH) ein Verbrauch an Ca^{2+}-Ionen gemessen (siehe Anhang A 2.1, Tabelle A 1), was auf chemische Reaktionen während der Elution hinweist. Die Ionenlöslichkeit in den Prüflösungen mit Mk ist deutlich höher als für CT. Nach 28 Tagen werden von CT zwischen 20 und 30 % der Ionen-Löslichkeit von Mk erreicht.

Einen deutlichen Einfluss auf die Menge der gelösten Ionen hat die Elutionsdauer. Für CT sind in den ersten sieben Tagen geringe Ionen-Löslichkeiten mit Werten < 0,5 mmol/l nachweisbar. Die Prüflösungen mit CT zeigen zwischen sieben und 28 Tagen eine deutliche Zunahme der Ionen-Löslichkeiten. Nach 28 Tagen erhöhen sich die Ionen-Konzentrationen auf 0,4 bis 1,9 mmol/l. Für Mk können in den alkalireicheren Modellprüflösungen (MOH1, MOH2, KOH) bereits nach sechs Stunden Elution Al- bzw. Si-Ionenkonzentrationen zwischen 1,2 und 1,9 mmol/l gemessen werden. Die Ionenlöslichkeit steigt nach zwei Tagen auf 2,6 bis 4,9 mmol/l deutlich an und erreicht nach 28 Tagen Werte zwischen 2,4 und 6,4 mmol/l. Die Löslichkeit ist damit bereits in den ersten zwei Tagen signifikant und nimmt im weiteren Verlauf bis 28 Tage nur noch gering zu.

Für das calcinierte Tongemisch CT konnte in allen Modellprüflösungen unabhängig von der Zeit durchschnittlich 0,25 mmol/l Sulfat nachgewiesen werden (siehe Anhang A 2.1, Tabelle A 1). CT enthält 1 M.-% Sulfat, welches bei der Elution gelöst wird und für die ablaufenden Reaktionsmechanismen von Bedeutung sein kann.

Die Ionen-Löslichkeiten der beiden calcinierten Tone CT und Mk unterscheiden sich deutlich voneinander sowohl im zeitlichen Verlauf der Freisetzung als auch in der Menge der freigesetzten Ionen.

5.1.2 Reaktionskinetik der frühen Hydratation

Die Untersuchungen mittels Wärmeflusskalorimeter liefern wesentliche Aussagen darüber, ob calcinierte Tone in den ersten 48 Stunden unter puzzolanen Bedingungen Reaktionsprodukte bilden. Dafür wurden die ausgewählten calcinierten Tone CT und Mk unter Zusatz von Calciumhydroxid in den verschiedenen Modellprüflösungen entsprechend Abschnitt 4.3.1 untersucht. Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4 zeigen den Verlauf des Wärmeflusses (linke Abbildung) und der Hydratationswärme (rechte Abbildung) in den ersten 48 Stunden.

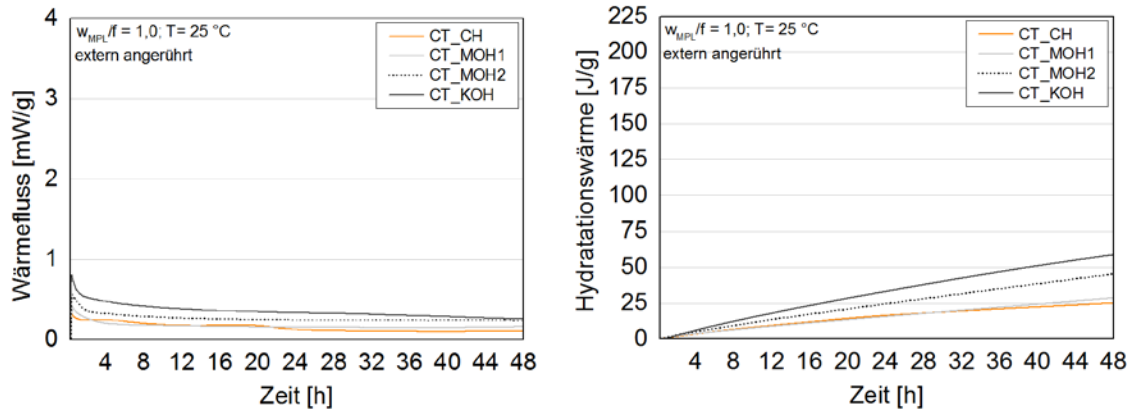

Abbildung 5-3: Verlauf des Wärmeflusses (links) und der Hydratationswärme (rechts) von CT in den verschiedenen Modellprüflösungen

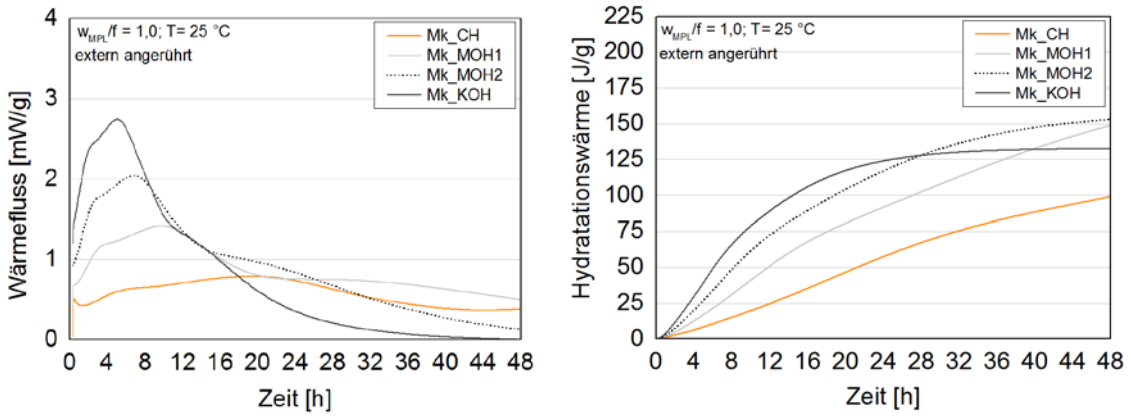

Abbildung 5-4: Verlauf des Wärmeflusses (links) und der Hydratationswärme (rechts) von Mk in den verschiedenen Modellprüflösungen

Die Mischungen mit CT zeigen nach der ersten Initialreaktion keinen bedeutsamen Wärmefluss. In dem System CT_CH treten nach 3,4 und 18,2 Stunden zwei leichte Wärmepeaks von 0,2 mW/g auf. Die Mischungen mit CT zeigen in den ersten 48 Stunden eine geringe Reaktivität.

Für die Mischungen mit Mk lassen sich bereits in den ersten 20 Stunden deutliche Wärmeflussraten messen. Diese nehmen mit steigender Alkalität der Modellprüflösung zu. Die Intensität der auftretenden Wärmepeaks Q_{H1max} und Q_{H2max} erhöhen sich mit zunehmender Alkalität und die Wärmepeaks treten analog dazu früher auf (vgl. Tabelle A 2 im Anhang A 2.2). Die Proben zeigen nach dem Ausbau nach 48 Stunden Messdauer im Kalorimeter eine Verfestigung, was auf die Bildung erster festigkeitsbildender Reaktionsprodukte innerhalb der ersten zwei Tage hindeutet.

5.1.3 Untersuchung der Reaktionsprodukte bis 48 Stunden mittels XRD

Aufbauend zu den kalorimetrischen Untersuchungen in Abschnitt 5.1.2 wurden in den ersten 48 Stunden die Mischungen mittels in situ-Röntgenbeugung (XRD) gemessen, um die Bildung kristalliner Reaktionsprodukte qualitativ und zeitlich erfassen zu können. Bei der in situ-Röntgenbeugung (siehe Methodik in Abschnitt 4.4.2) werden 192 Scans in 48 Stunden gemessen und als Levelplots dargestellt. Für die in der Auswertung verwendeten Peaks (i. d. R. Hauptpeaks mit 100%iger relativer Intensität) sind in den folgenden Abbildungen die Millerschen-Indizes (hkl) angegeben.

In den **Mischungen mit CT** konnte ausschließlich bei CT_CH ab 15 Stunden Ettringit (010) in geringer Intensität detektiert werden (Abbildung 5-5). Die Mischungen CT_MOH1, CT_MOH2 und CT_KOH zeigen keine kristallinen Neubildungen in den ersten 48 Stunden. Die Levelplots dieser Mischungen enthält Anhang A 2.3.

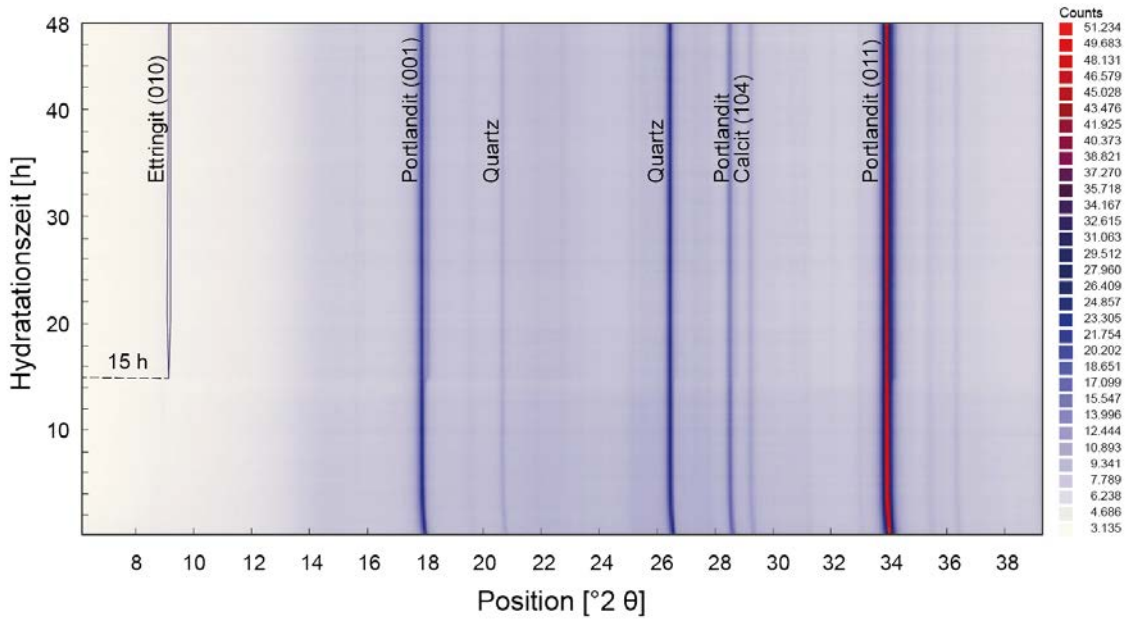

Abbildung 5-5: Levelplot der Mischung CT_CH

In Abbildung 5-6 geht aus dem Verlauf der berechneten Peakflächen von Portlandit (011) hervor, dass CH als puzzolaner Reaktionspartner nur bei den CT_KOH Mischungen verbraucht wird. Für die Mischungen CT_KOH ist ein Rückgang der Portlandit (011)-Peakflächen auf 77 % in den ersten 48 Stunden festzustellen. Die Mischungen mit CT_CH wiesen nach 48 Stunden noch 94 % der Peakflächen des Portlandits (011) auf. Bei CT_MOH1 und CT_MOH2 wurde kein Rückgang der (011)-Peakflächen ermittelt.

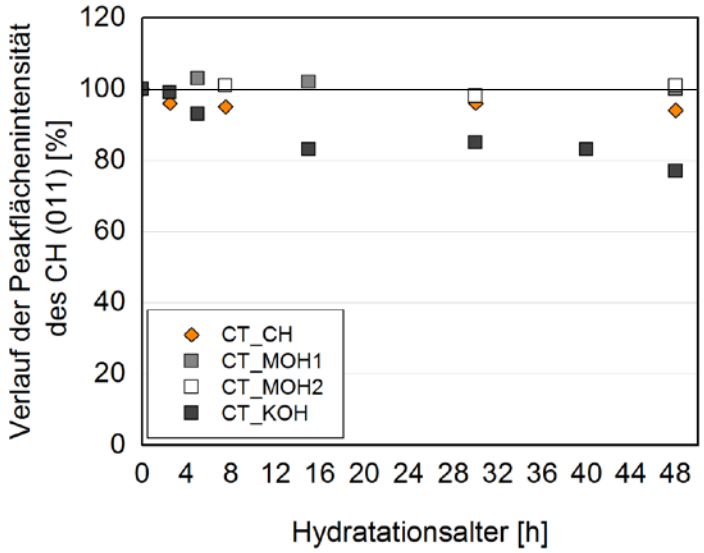

Abbildung 5-6: Verlauf der Peakflächenintensität des Portlandit-Peaks (011) in % bezogen auf die Ausgangs-Peakfläche (011) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in verschiedenen Modellprüflösungen mit CT

Die **Mischungen mit Mk** in gesättigter Calciumhydroxidlösung (Mk_CH, siehe Abbildung 5-7) zeigen ab fünf Stunden einen AFm-Hc Peak (006) und ab 15 Stunden einen AFm-Mc Peak (010). Außerdem ist eine Abnahme der CH-Peakintensität (011) zu beobachten. Für die Mischungen Mk_MOH1 (siehe Abbildung 5-8) tritt der AFm-Hc-Peak (006) bereits nach 2,5 Stunden und der AFm-Mc-Peak ab 30 Stunden Reaktionszeit auf. Die Abnahme der CH-Peakintensität ist noch deutlicher als bei Mk_CH. Für die alkalireichsten Modellprüflösungen sind in den Mischungen Mk_MOH2 und Mk_KOH keine kristallinen Neubildungen in den ersten 48 Stunden nachzuweisen (Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10). Jedoch nimmt die Intensität des CH-Peaks (011) in den ersten 20 Stunden signifikant ab, was auf die Bildung röntgenamorpher Phasen hindeutet. Der Verlauf der Intensität des CH-Peaks (011) wurde für alle vier Mischungen ergänzend zu den qualitativen Auswertungen über die Berechnung der Peakflächen semiquantitativ in Abbildung 5-11 dargestellt (vgl. auch Abschnitt 4.4.2). Die Intensität des CH-Peaks (011) geht auf 73 % für die Mischungen mit CH als Modellprüflösung und auf 62 % für die Mischungen mit KOH als Modellprüflösung zurück.

Für die Mischungen mit Mk sind die Levelplots in den folgenden Abbildungen (Abbildung 5-7 bis Abbildung 5-10) dargestellt.

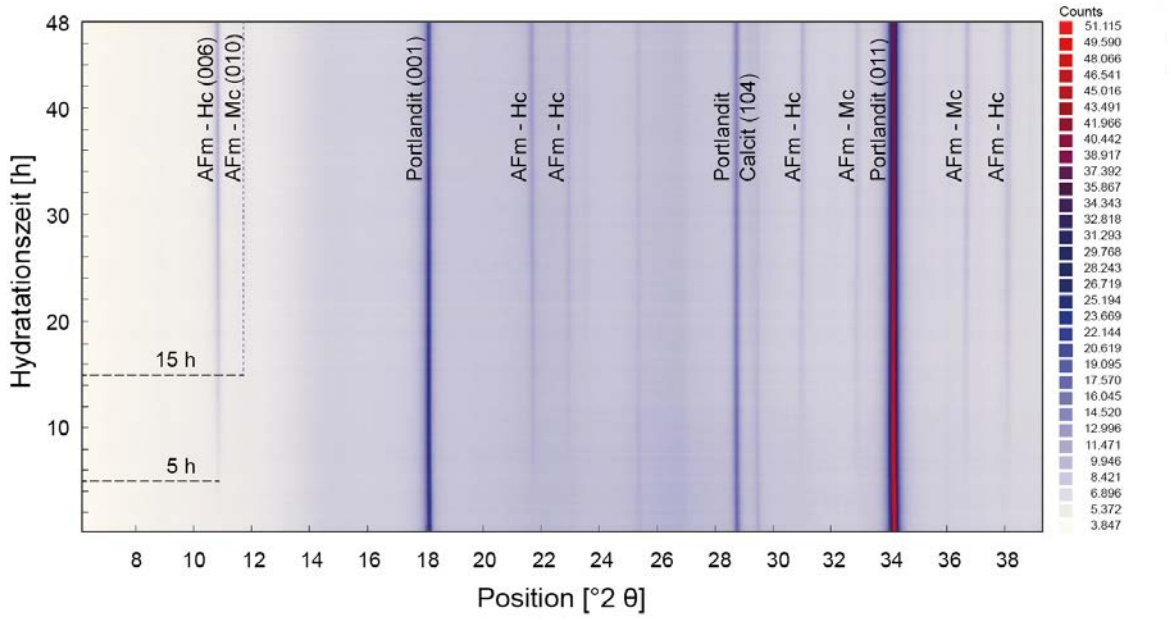

Abbildung 5-7: Levelplot der Mischung Mk_CH

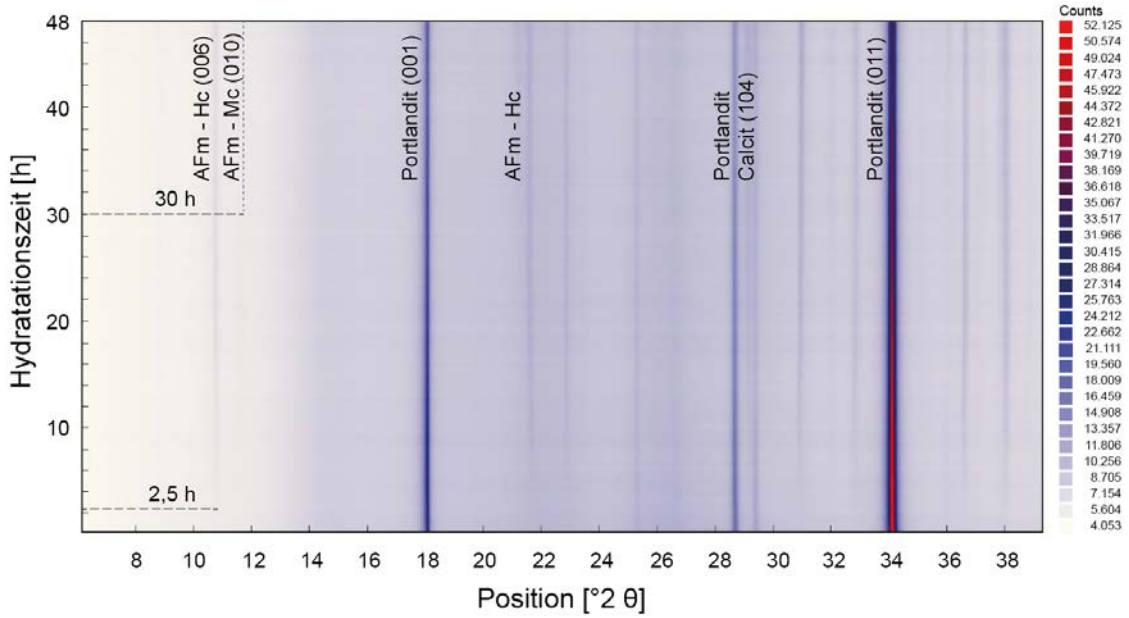

Abbildung 5-8: Levelplot der Mischung Mk_MOH1

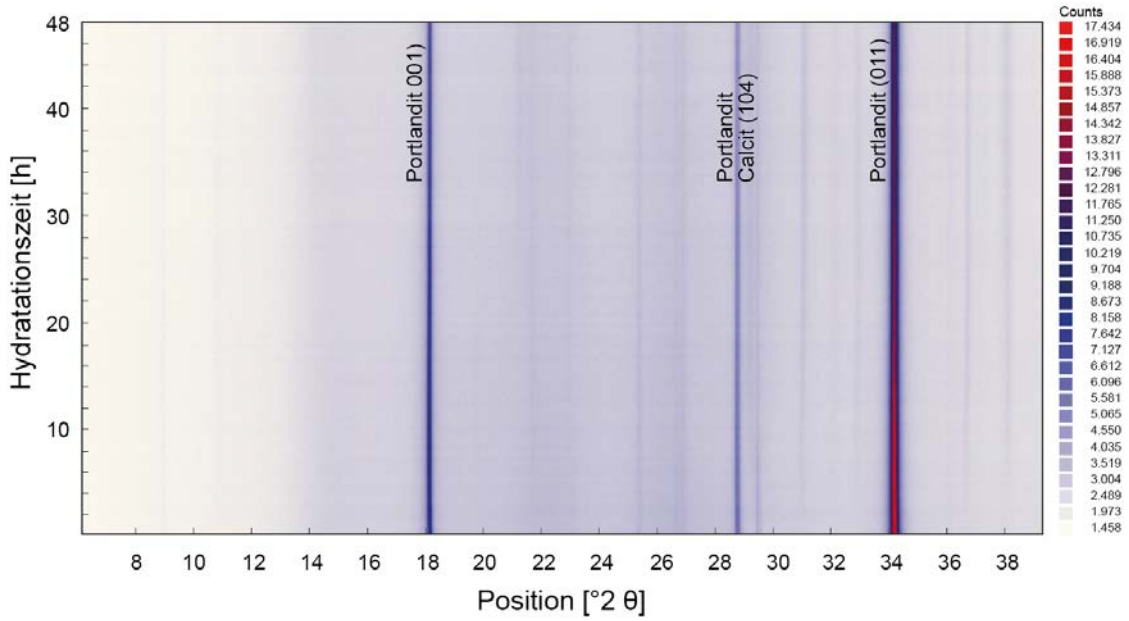

Abbildung 5-9: Levelplot der Mischung Mk_MOH2

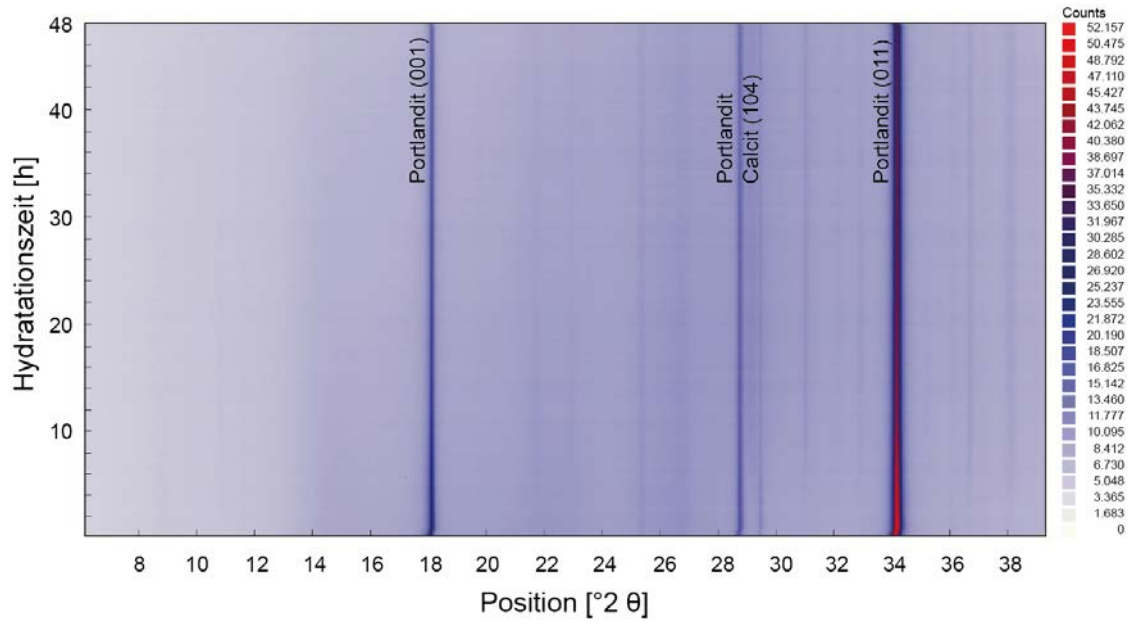

Abbildung 5-10: Levelplot der Mischung Mk_KOH

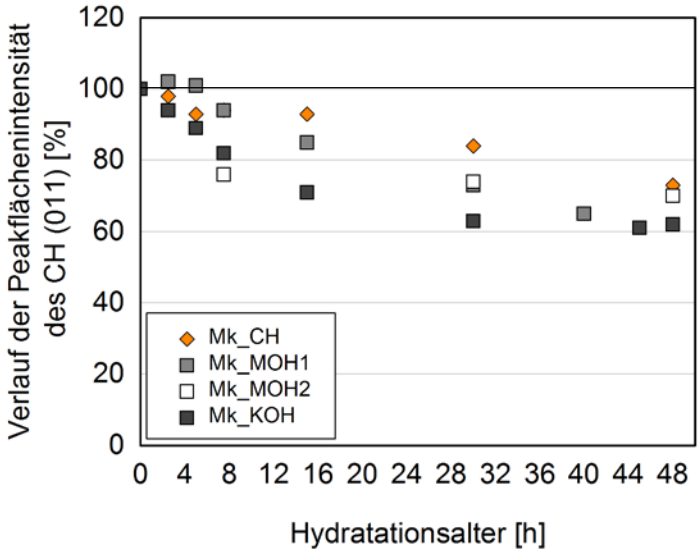

Abbildung 5-11: Verlauf der Peakflächenintensität des Portlandit-Peaks (011) in % bezogen auf die Ausgangs-Peakfläche (011) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in verschiedenen Modellprüflösungen mit Mk

5.1.4 Untersuchung der Reaktionsprodukte bis 180 Tage mittels XRD

Die klinkerfreien Proben wurden nach zwei, sieben, 28, 90 und 180 Tagen auf Hydratphasenbildungen untersucht und die kristallinen Phasen qualitativ ausgewertet. Die gemessenen Diffraktogramme sind für die einzelnen klinkerfreien Systeme mit CT in Abbildung 5-12 dargestellt.

In den **Mischungen mit CT** sind Ettringit, AFm-Hc, AFm-Mc und Pyroaurit als kristalline Hydratphasenneubildungen nachweisbar (vgl. Abbildung 5-12) und wurden mittels Rietveld-Analyse nach 28 und 180 Tagen quantifiziert (siehe Abbildung 5-13 und Abbildung 5-14). Die Bildung von AFm-Phasen ist für dieses System mit Gehalten zwischen 5 und 10 M.-% signifikant. Im Reaktionszeitraum zwischen 28 und 180 Tagen kann keine weitere Zunahme der AFm-Phasen nachgewiesen werden. Die Bildung von Ettringit ist in den Mischungen mit CT nachweisbar. Diese ist bis 28 Tage Reaktionszeit abgeschlossen und eine weitere quantitative Zunahme bis 180 Tagen kann nicht nachgewiesen werden. Es zeigt sich, dass mit steigendem Alkaligehalt der Modellprüflösung die Bildung an kristallinen Phasen abnimmt. Strätlingit ist für alle CT-Mischungen erst nach 180 Tagen und nur in sehr geringen Anteilen von max. 2 M.-% quantifizierbar. Die Bildung kristalliner Phasen nimmt mit steigendem Alkaligehalt der Modellprüflösung ab.

Die Intensität des CH-Peaks (011) geht nach 28 Tagen nur noch geringfügig zurück. Die quantitative Analyse des Portlanditgehaltes ergibt nach 28 Tagen 14 bis 16 M.-% und nach 180 Tagen 10 bis 15 M.-%.

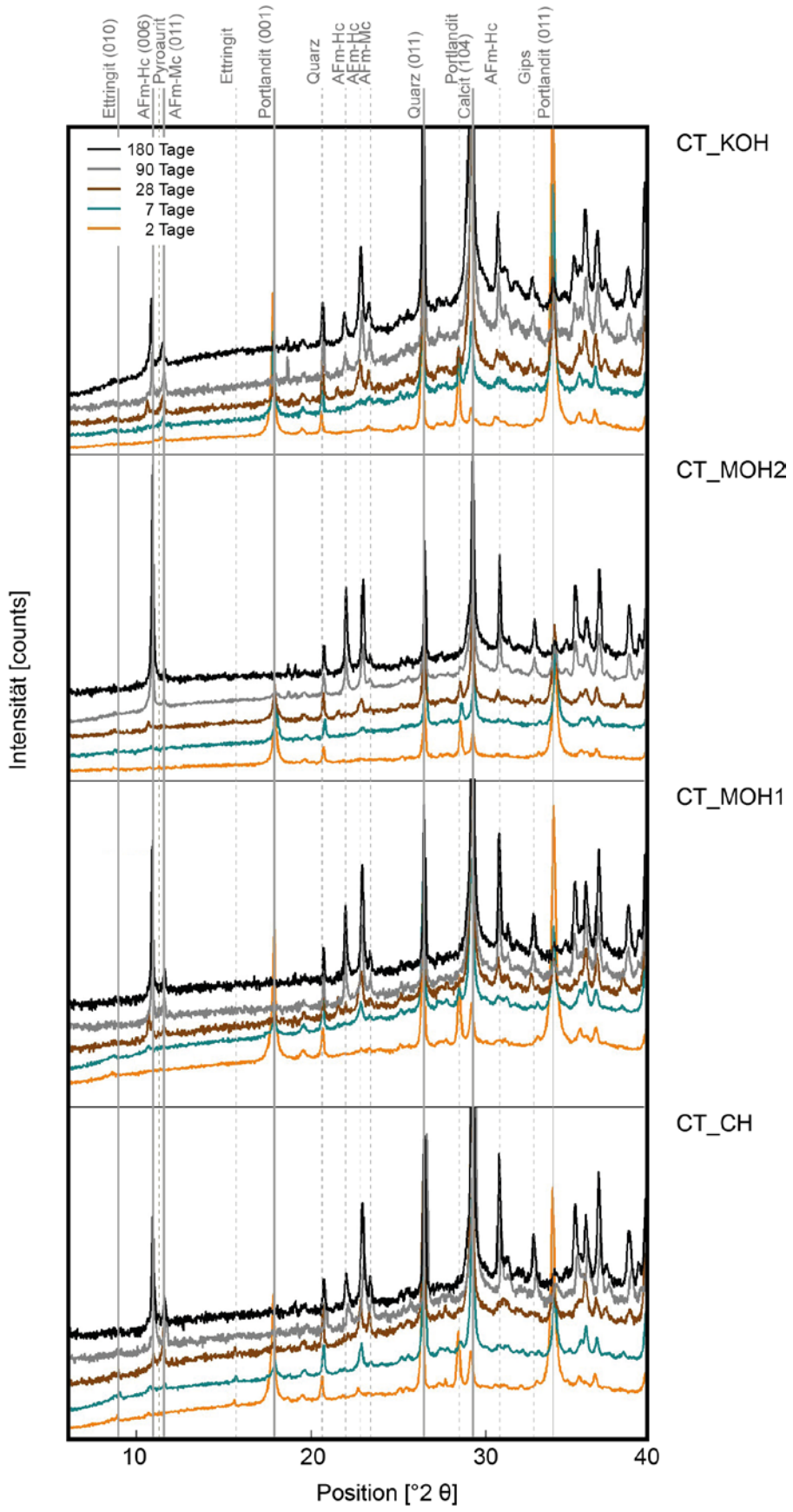

Abbildung 5-12: Röntgendiffraktogramme zur kristallinen Hydratphasenentwicklung im klinkerfreien System mit CT von 2 bis 180 Tage

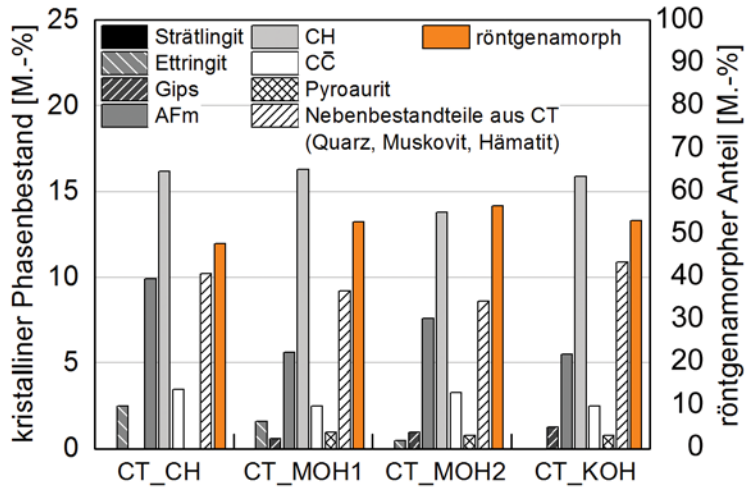

Abbildung 5-13: Quantitativer kristalliner Phasenbestand und röntgenamorpher Anteil der Mischungen mit CT im klinkerfreiem System nach 28 Tagen

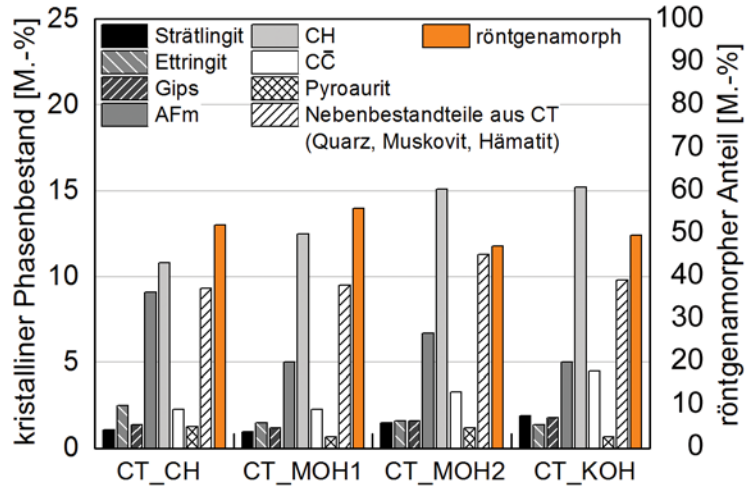

Abbildung 5-14: Quantitativer kristalliner Phasenbestand und röntgenamorpher Anteil der Mischungen mit CT im klinkerfreiem System nach 180 Tagen

Die kristallinen Hydratphasenneubildungen sind für die **Mischungen mit Mk** in Abbildung 5-15 ersichtlich und wurden mittels Rietveld-Analyse nach 28 und 180 Tagen quantifiziert (siehe Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17).

In der Probe Mk_CH ist nach sieben Tagen der Strätlingit-Peak (003) identifizierbar. Nach 28 Tagen ist dieser deutlich ausgeprägt und kann auf 12 M.-% quantifiziert werden. Die AFm-Phasen Hc und Mc wurden bereits in der frühen Hydratation nach fünf bzw. 15 Stunden nachgewiesen und sind im untersuchten Hydratationszeitraum bis 180 Tage deutlich vorhanden. Die Intensität des CH-Peaks (011) geht nach zwei Tagen deutlich zurück. Die quantitative Analyse ergab nach 28 Tagen einen Portlanditgehalt von 9 M.-% und nach 180 Tagen von 3,8 M.-%.

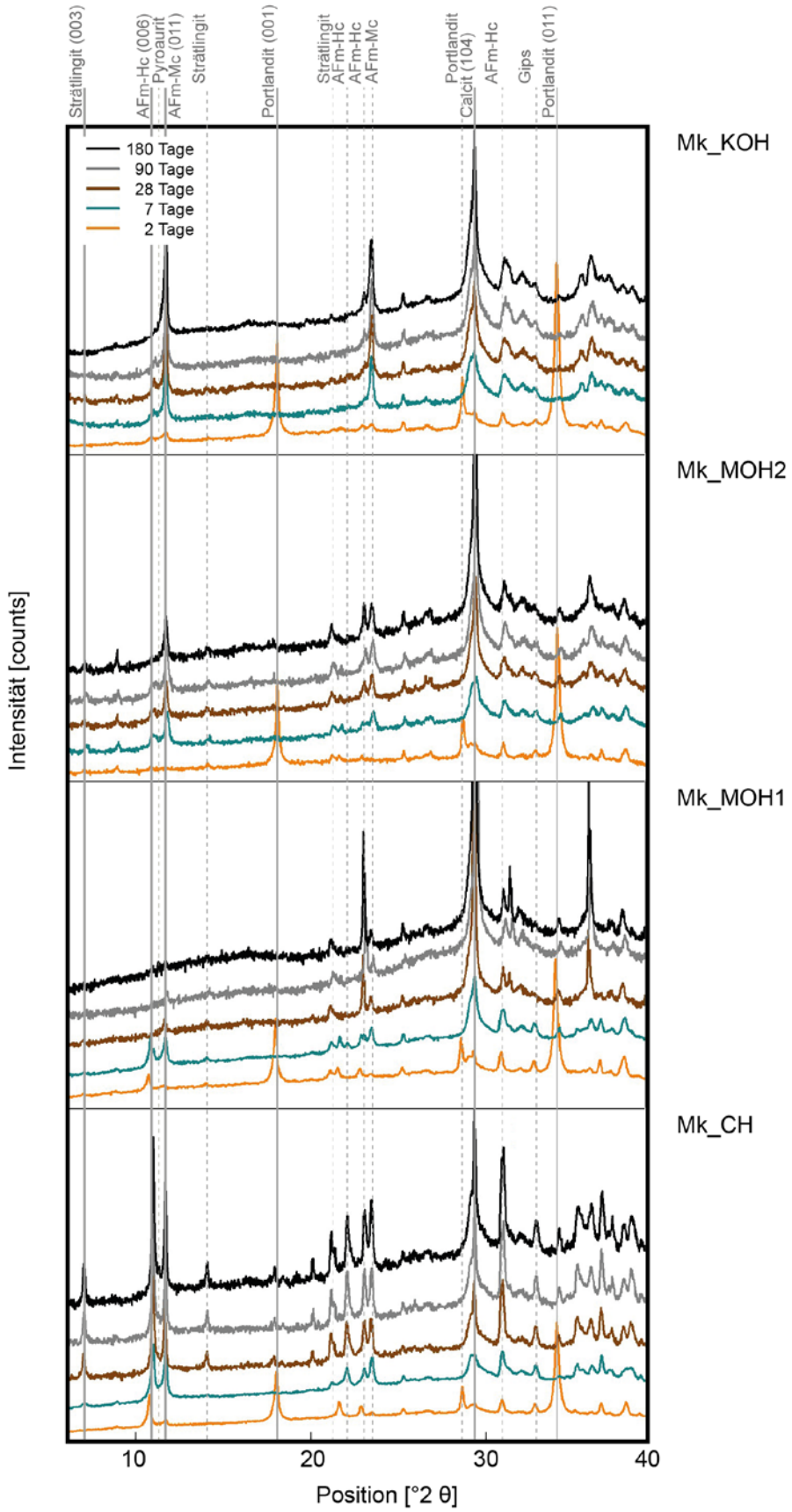

Abbildung 5-15: Röntgendiffraktogramme zur kristallinen Hydratphasenentwicklung im klinkerfreien System mit Mk von zwei bis 180 Tage

In den alkalireicheren Modellprüflösungen MOH1, MOH2, KOH nimmt mit steigendem pH-Wert der röntgenamorphe Anteil zu und die Bildung der kristallinen Reaktionsprodukte Strätlingit und AFm-Phasen ab. Diese Mischungen neigen in der AFm-Mischkristallreihe zur Monocarbonat-Bildung (AFM-Mc). Der CH-Peak (011) ist nach sieben Tagen nur noch mit geringer Intensität nachweisbar (Abbildung 5-15) und wird auf 10 M.-% nach 28 Tagen quantifiziert.

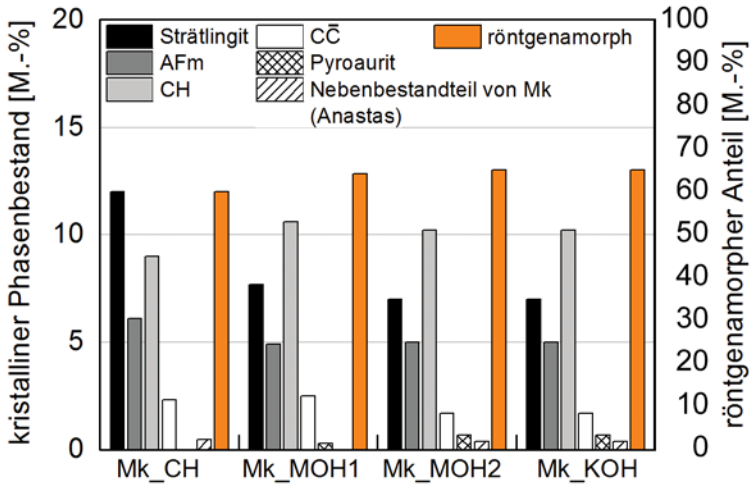

Abbildung 5-16: Quantitativer kristalliner Phasenbestand und röntgenamorpher Anteil der Mischungen mit Mk im klinkerfreiem System nach 28 Tagen

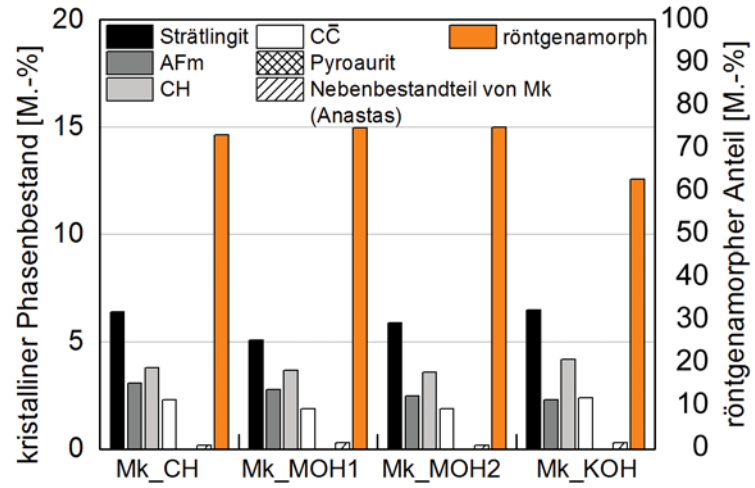

Abbildung 5-17: Quantitativer kristalliner Phasenbestand und röntgenamorpher Anteil der Mischungen mit Mk im klinkerfreiem System nach 180 Tagen

5.1.5 Untersuchung der Hydratphasenentwicklung mittels TG

Die klinkerfreien Proben mit calciniertem Tongemisch (CT) bzw. Metakaolin (Mk) wurden nach sechs Stunden sowie nach zwei, 28, 90 und 180 Tagen thermogravimetrisch untersucht. Die Untersuchungsergebnisse sind bezüglich der Wasserbindung im Temperaturbereich zwischen 20 und 400 °C und der Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes (450 bis 530 °C) dargestellt. Die Wasserbindung wird in drei Stufen ($H_{Stufe\ I}$, $H_{Stufe\ IIa}$, $H_{Stufe\ IIb}$) unterteilt (vgl. Abschnitt 4.4.4). Der Ausgangs-CH-Gehalt in den klinkerfreien Mischungen beträgt 45,5 M.-%.

Abbildung 5-18 zeigt die Wasserbindung in Hydratphasen und den CH-Gehalt für alle vier untersuchten klinkerfreien **Mischungen mit CT** im Hydratationszeitraum von zwei bis 180 Tagen. Auf die Untersuchung nach sechs Stunden wurde für Mischungen mit CT verzichtet, da aus den vorangegangen Ergebnissen bereits ein geringes Reaktionsvermögen in den ersten Stunden bekannt ist. Nach zwei Tagen Reaktionszeit liegen die Wasserbindungen im Temperaturbereich 20 °C bis 400 °C (Stufe I und II) zwischen 4,2 und 6,2 M.-%. Gleichzeitig werden zwischen 8 und 21 % CH verbraucht. Nach 28 Tagen ist eine deutliche Zunahme der Wasserbindung zu verzeichnen mit einer entsprechenden Abnahme des CH-Gehaltes. Dabei wird bei den alkalireichen Mischungen CT_MOH2 und CT_KOH nach 28 Tagen mehr Wasser in die Hydratphasen der Stufe I (Ettringit und C-S-H) gebunden als in Stufe II (AFm-Phasen). Die Ergebnisse nach 180 Tagen zeigen eine Zunahme des CH-Gehaltes, was auf Phasenumwandlungen zwischen 90 und 180 Tagen zurückzuführen ist. Die Wasserbindung in Stufe I nimmt nach 180 Tagen mit zunehmender Alkalität der Modellprüflösung ab.

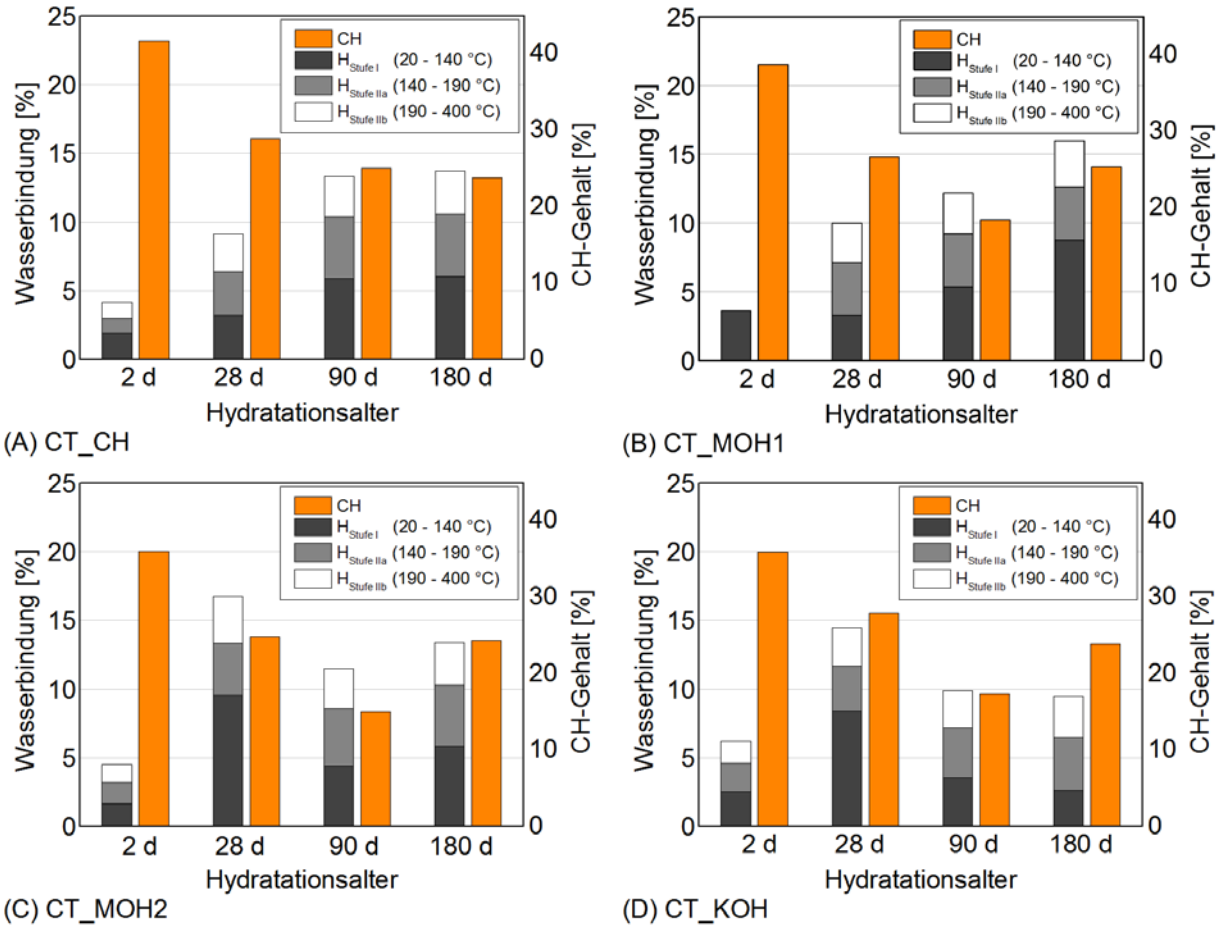

Abbildung 5-18: Wasserbindung und CH-Gehalt in M.-% in Abhängigkeit vom Hydratationsalter für CT_CH (A), CT_MOH1 (B), CT_MOH2 (C) und CT_KOH (D)

Für die vier untersuchten klinkerfreien **Mischungen mit Mk** sind die Wasserbindungen und CH-Gehalte im Hydratationszeitraum von zwei bis 180 Tage in Abbildung 5-19 dargestellt. In den Mischungen mit Mk steigt in den ersten zwei Tagen die Menge des gebundenen Hydratwassers mit zunehmender Alkalität der Modellprüflösung an. Gleichzeitig nimmt der CH-Gehalt von 45,5 % auf 20 bis 30 % ab. Das System Mk_KOH weist nach sechs Stunden mit 5,4 % und nach zwei Tagen mit 12,1 % die höchste in den Hydratphasen gebundene Wassermenge auf. Nach 28 Tagen bleibt die gemessene Wasserbindung der Hydratphasen und auch der Calciumhydroxidgehalt annähernd konstant. Die Wasserbindung in Stufe I stagniert bzw. ist leicht rückgängig. Nach 180 Tagen zeigt die Mischung Mk_CH die größte Wasserbindung (15,5 %) bei einem CH-Gehalt von 15 %. Der überwiegende Anteil, rund 75 %, der gesamten Wasserbindung ist nach 28 Tagen in Stufe II nachweisbar. Die Bindung des CH ist für die klinkerfreien Systeme mit Mk damit nicht primär auf die Bildung von C-S-H-Phasen sondern zum größeren Anteil auf die Bildung von AFm-Phasen zurückzuführen. Der deutliche Einfluss der Alkalität der Modellprüflösung auf die Reaktivität kann somit nur in der frühen Reaktionszeit bis zwei Tage beobachtet werden. Für den Zeitraum ab 28 Tagen kann

sogar eine verminderte Wasserbindung mit steigender Alkalität der Modellprüflösung festgestellt werden.

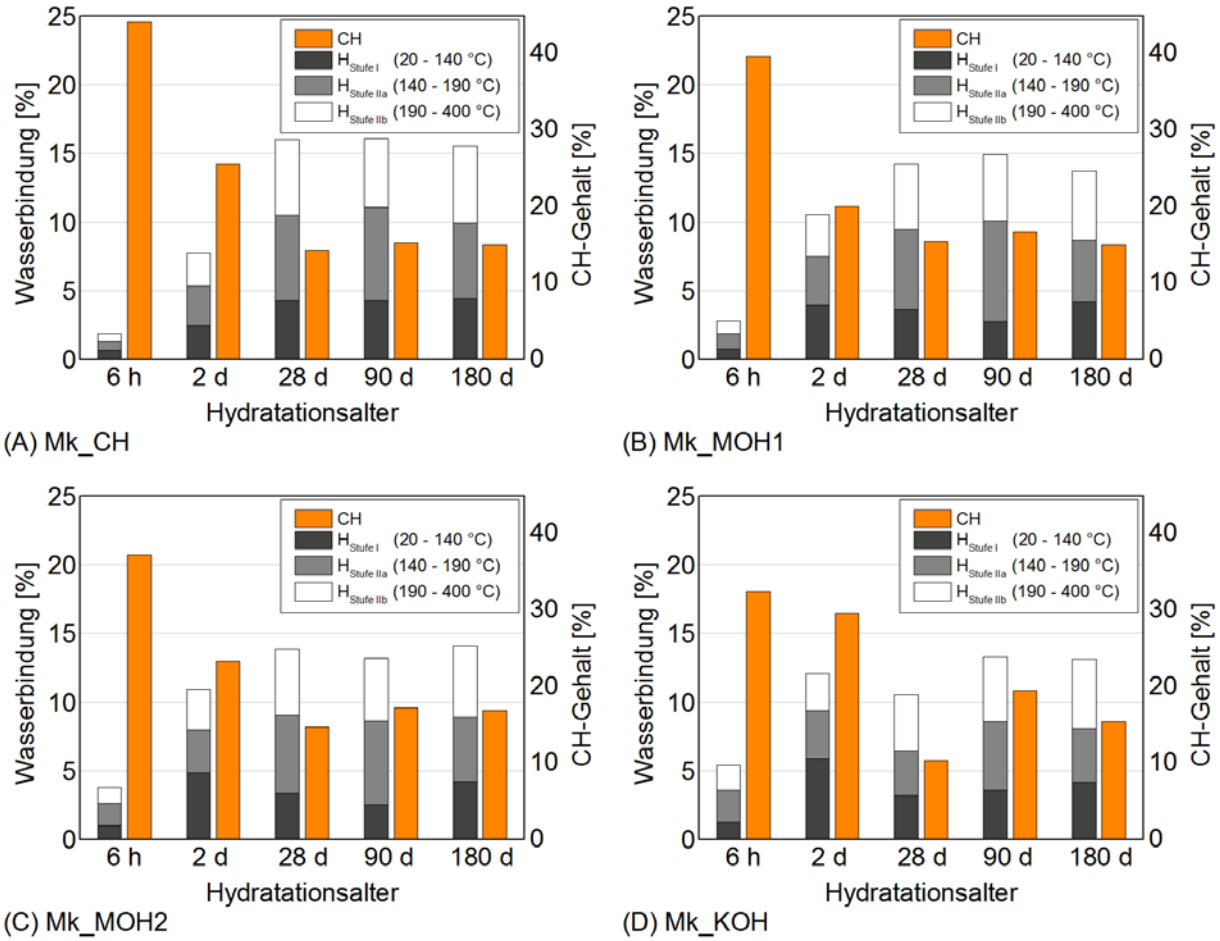

Abbildung 5-19: Wasserbindung und CH-Gehalt in % in Abhängigkeit vom Hydratationsalter für Mk_CH (A), Mk_MOH1 (B), Mk_MOH2 (C) und Mk_KOH (D)

Zusammenfassend zeigt sich im Vergleich der beiden calcinierten Tone eine bevorzugte Bindung von Wasser in die Stufe II bei Metakaolin (Mk). Die Mischungen mit CT zeigen trotz ihrer geringeren Reaktivität im Vergleich zu Mk ab 90 Tagen Reaktionszeit eine höhere Wasserbindung in Stufe I.

5.1.6 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen nach zwei Tagen Reaktionszeit (Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21) zeigen die Unterschiede in den gebildeten Reaktionsprodukten zwischen CT und Mk. In den CT_CH Mischungen ist vorrangig Ettringit und die Bildung sehr feiner Reaktionssäume auf den Partikeloberflächen zu erkennen. Im Gegensatz dazu finden sich in den Mk_CH Mischungen überwiegend lamellare Kristalle auf den Oberflächen und zwischen den Mk-Partikeln.

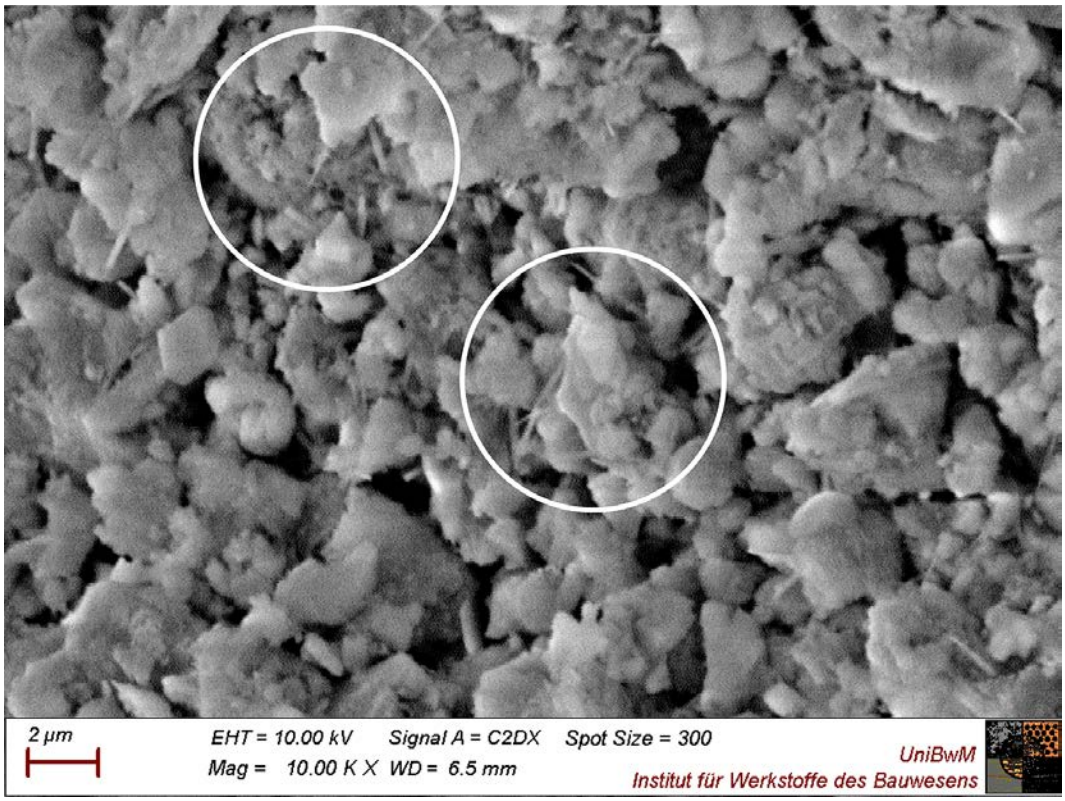

Abbildung 5-20: CT_CH im Reaktionsalter von zwei Tagen mit Ettringit und ersten Reaktionsprodukten auf den Oberflächen der CT-Partikel (Probe unbedampft, 10.000fache Vergrößerung)

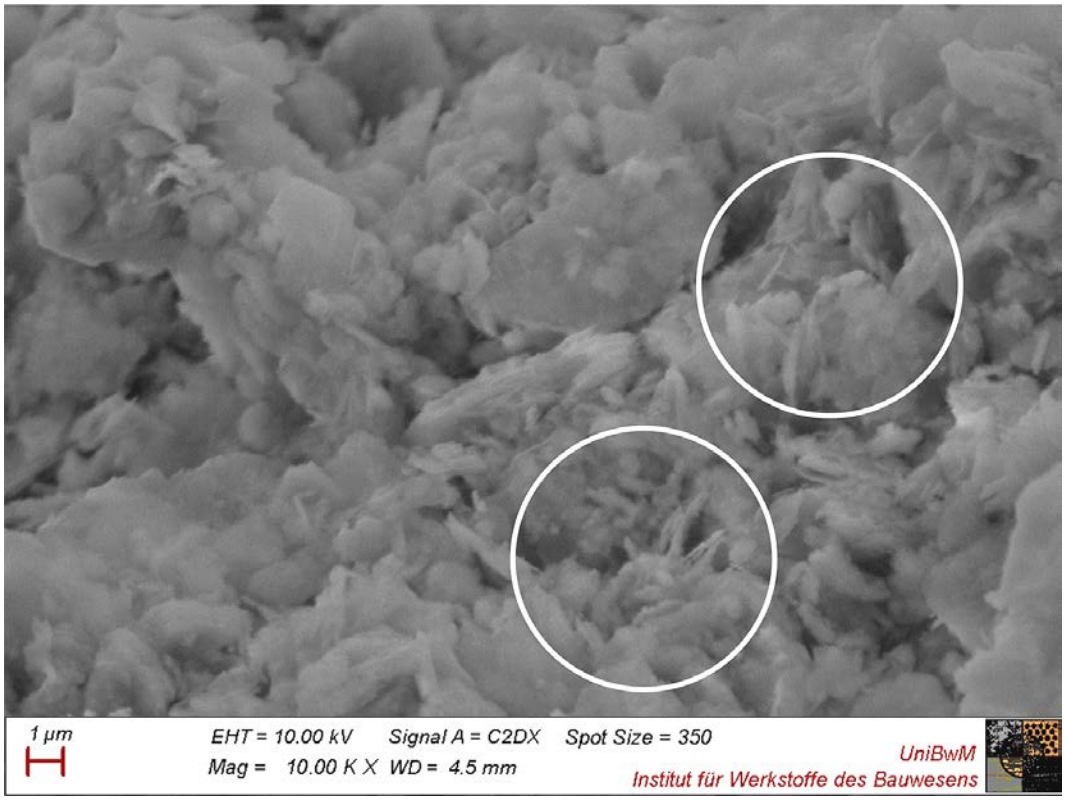

Abbildung 5-21: Mk_CH im Reaktionsalter von zwei Tagen mit ersten Reaktionsprodukten auf den Oberflächen der Mk-Partikel (Probe unbedampft, 10.000fache Vergrößerung)

5.2 Frühe Hydratation im zementären System

Die folgenden Untersuchungsergebnisse zeigen den Einfluss calcinierter Tone auf die frühe Zementhydratation mit besonderem Augenmerk auf die Hydratationskinetik, die Änderungen im Reaktionsmechanismus der Hydratphasenneubildungen und auf die Stabilisierung von Hydratphasen. Dabei wird die Hydratation der Zementklinkerphasen durch puzzolane Zusatzstoffe chemisch und/oder physikalisch beeinflusst. Des Weiteren nimmt die Konstitution des Zementes Einfluss auf die puzzolane Reaktivität calcinierter Tone. Das Hydratationsverhalten im frühen Stadium ist in den ersten Stunden vorrangig lösungsorientiert und im weiteren Verlauf zunehmend diffusionsorientiert (vgl. Abschnitt 3.6.1), was die Verwendung verschiedener Methoden zur Beschreibung der frühen Hydratation erforderlich macht.

5.2.1 Reaktionskinetik mittels Wärmeflusskalorimetrie

Die kalorimetrischen Untersuchungen zeigen den Einfluss unterschiedlicher Substitutionsraten an CT und Mk und des Wassergehaltes (oWA[1] und w/b = 0,6) auf die Reaktionskinetik zementärer Systeme. Die Wärmeflussraten wurden auf den Zementanteil bezogen, um den Verdünnungseffekt calcinierter Tone zu eliminieren. Die kalorimetrischen Kenndaten mit den ermittelten Wärmeflussmaxima und der entsprechenden Hydratationszeit sowie die Hydratationswärme nach zwei, fünf, zwölf, 24 und 48 Stunden enthält Tabelle A 3 im Anhang A 2.2.

Reaktionskinetik des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone

In Abbildung 5-22 und Abbildung 5-23 sind die Wärmeflussraten und die Hydratationswärmeentwicklung des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone in Abhängigkeit vom w/b-Wert dargestellt. Die **Referenzmischung des Zementes Z1** (RM_Z1) zeigt bei einem w/b-Wert von 0,27 (oWA) ab drei Stunden eine Beschleunigungsphase, welche nach 11,5 Stunden das Peak-Maximum Q_{Hmax} der silikatischen Reaktion mit 3,0 mW/g_{Zement} erreicht und sich bis 15,5 Stunden in einem Wärmeflussplateau widerspiegelt. Ein zweiter Wärmepeak in der Haupthydratation Q_{H2max} kann bei oWA nach Ende des Wärmeflussplateaus nicht aufgezeigt werden. Mit Erhöhung des Wassergehaltes auf w/b = 0,6 wird der Zeitpunkt der beginnenden Beschleunigungsphase um eine Stunde und der Zeitpunkt von Q_{Hmax} um 1,5 Stunden verzögert, verbunden mit einer um 0,28 mW/g_{Zement} geringeren Wärmemenge. Dafür tritt der zweite Wärmepeak (Q_{H2max}) mit 1,6 mW/g_{Zement} nach 27 Stunden auf. Die Hydratationswärme beträgt nach 48 Stunden für die Mischungen oWA 214 J/g_{Zement} und 236 J/g_{Zement} bei w/b = 0,6.

[1] oWA entspricht dem ermittelten, optimalen Wassergehalt zum Erreichen der Normsteifigkeit nach DIN EN 196-3, vgl. Abschnitt 4.1

Die **Mischungen mit CT** zeigen für alle Substitutionsraten bei w/b = 0,6 einen einheitlichen Wärmeflussverlauf bis Q_{Hmax} von 2,7 mW/g_{Zement} (Abbildung 5-23). Der Zeitpunkt t_{Hmax} wird mit zunehmender Substitutionsrate von 10CT auf 30CT um eine Stunde verzögert. Für die Mischungen 20CT_oWA ist der Zeitpunkt von Q_{Hmax} um 1,4 Stunden verkürzt und der Wärmefluss um 0,3 mW/g_{Zement} erhöht. Ein deutlicher Einfluss auf den zweiten Wärmepeak der Haupthydratation ist bei w/b = 0,6 zu verzeichnen. Mit steigender Austauschrate tritt der Peak früher und mit deutlich größerer Intensität auf. Bei 30CT wird Q_{H2max} um vier Stunden früher mit einer Zunahme der Wärmeflussmenge um 1,4 mW/g_{Zement} im Vergleich zur RM gemessen. Die Hydratationswärme nimmt sowohl mit steigender CT-Substitutionsrate als auch mit der Erhöhung des w/b-Wertes zu und liegt nach 48 Stunden für die Mischungen mit CT zwischen 250 und 278 J/g_{Zement}.

In der **Mischung 20Mk** mit w/b = 0,43 (oWA) wird die Ruheperiode deutlich verkürzt und die Wärmeflussmenge erhöht (Abbildung 5-22). Die anschließende Beschleunigungsperiode erreicht nach 10,6 Stunden einen ausgeprägten Wärmepeak mit 5,9 mW/g_{Zement}, welcher bis 12,5 Stunden stetig abnimmt und anschließend zu einer starken Verlangsamung der Reaktionen führt. In der Mischung mit w/b = 0,6 (Abbildung 5-23) ist ebenfalls eine Verkürzung der Ruheperiode zu erkennen. Der Wärmepeak Q_{Hmax} ist nach zwölf Stunden mit 6,7 mW/g_{Zement} erreicht. Die Reaktion wird nach 13,5 Stunden stark verlangsamt. Die Hydratationswärme nach 48 Stunden liegt für die oWA-Mischung bei 279 J/g_{Zement}, für w/b = 0,6 bei 309 J/g_{Zement} und damit deutlich über der Referenzmischung Z1_RM.

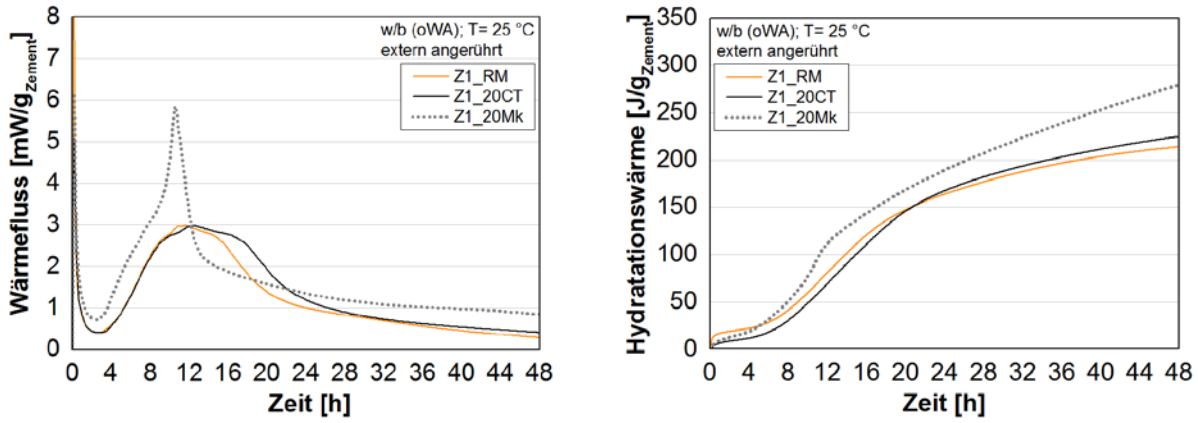

Abbildung 5-22: Wärmeflussraten und Hydratationswärme des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone bei w/b (oWA) in den ersten 48 Stunden Hydratation

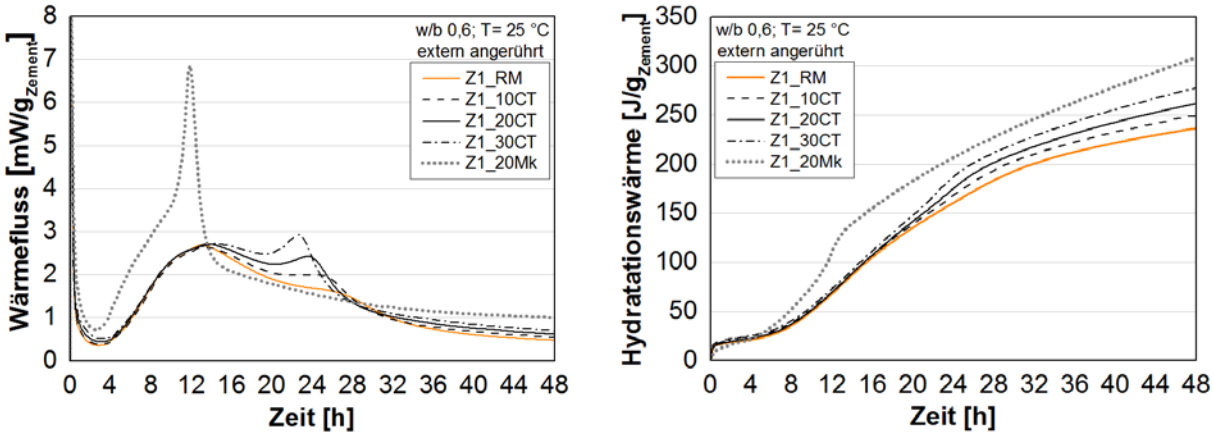

Abbildung 5-23: Wärmeflussraten und Hydratationswärme des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone bei w/b = 0,6 in den ersten 48 Stunden Hydratation

Reaktionskinetik des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone

Die Abbildung 5-24 und Abbildung 5-25 enthalten die Wärmeflussraten und die Hydratationswärmeentwicklung des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone in Abhängigkeit vom w/b-Wert. Die **Referenzmischung des Zementes Z2** mit optimalen Wassergehalt (w/b = 0,32) ist durch eine Wärmeflussrate von 0,5 mW/g_{Zement} während der Ruheperiode gekennzeichnet. Die Hydratationswärme erreicht nach fünf Stunden einen Wert von 27,7 J/g_{Zement}. Die anschließende Beschleunigungsphase tritt eher gedämpft auf, zeigt nach 7,5 Stunden eine leichte Schulter und erreicht ein Wärmemaximum nach 17,8 Stunden von 1,9 mW/g_{Zement}. Mit Erhöhung des Wasser-Bindemittel-Wertes auf w/b = 0,6 ist eine leichte Schulter nach fünf Stunden zu verzeichnen gefolgt von Q_{Hmax} nach 13,7 Stunden mit einer Wärmemenge von 2,5 mW/g_{Zement}. Die Hydratationswärme nach 48 Stunden liegt für die oWA-Mischungen bei 203 J/g_{Zement} und für die Mischungen mit w/b = 0,6 bei 252 J/g_{Zement}.

Für die **Mischungen mit CT** wird auch bei diesem Zement der Einfluss des Wassergehaltes auf die aluminatische Reaktion deutlich. Die Mischung 20CT zeigt bei w/b = 0,34 (oWA) einen verzögernden Effekt auf die Silikatreaktion und nach 18,1 Stunden ein niedrigeres Wärmemaximum von 2,1 mW/g_{Zement} auf. Für die Mischungen mit w/b = 0,6 kann ebenfalls eine Verzögerung der Hydratationskinetik mit zunehmenden Substitutionsgrad in den ersten 16 Stunden beobachtet werden. Jedoch stellt sich mit zunehmender Substitutionsrate bei 20CT und 30CT ein Wärmeflussplateau zwischen 2,4 und 2,6 mW/g_{Zement} ein, welches bis 25 Stunden anhält. Die Hydratationswärme nach 48 Stunden liegt für alle CT-Mischungen zwischen 260 und 290 J/g_{Zement} und damit über der Hydratationswärme der RM.

Die **Mischungen 20Mk** zeigen einen signifikanten Einfluss von Mk auf die Ruhe- und die Beschleunigungsperiode. Unabhängig vom w/b-Wert wird die Ruheperiode auf eine Stunde

stark verkürzt und geht mit einer um 0,5 mW/g_{Zement} erhöhten Wärmeflussrate einher. In der folgenden Beschleunigungsperiode, welche bereits 2,5 Stunden nach Wasserzugabe einsetzt, zeigt sich nach fünf (oWA) bzw. sechs (w/b = 0,6) Stunden eine deutliche Schulter. Ein ausgeprägter Q_{Hmax}-Peak ist für die Mischung mit optimalem Wassergehalt (oWA) nach 10,5 Stunden mit 5,1 mW/g_{Zement} und für die Mischungen mit w/b = 0,6 nach 11,8 Stunden mit 4,6 mW/g_{Zement} zu verzeichnen. Danach folgt ein rapider Rückgang der Wärmeflussrate innerhalb von zwei Stunden. Die Hydratationswärme steigt in den ersten zwölf Stunden signifikant auf 126 J/g_{Zement} an und erreicht nach 48 Stunden Werte von 322 J/g_{Zement} (oWA) bzw. 352 J/g_{Zement} (w/b = 0,6).

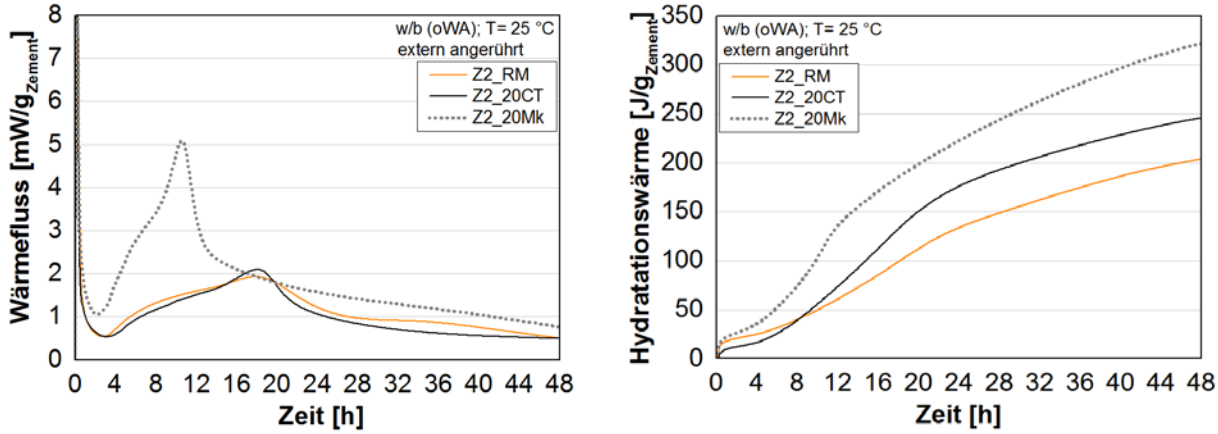

Abbildung 5-24: Wärmeflussraten und Hydratationswärme des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone bei w/b (oWA) in den ersten 48 Stunden Hydratation

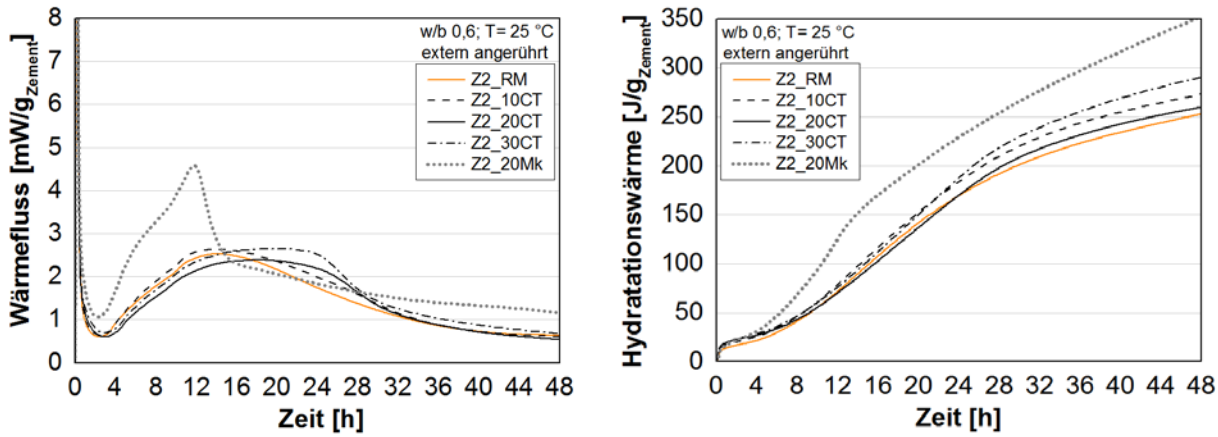

Abbildung 5-25: Wärmeflussraten und Hydratationswärme des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone bei w/b = 0,6 in den ersten 48 Stunden Hydratation

Zusammenfassend ist bei Zugabe des calcinierten Tongemisches (CT) ein verzögernder Einfluss auf den silikatischen Hauptpeak Q_{H1max} festzustellen. Mit steigender Substitutionsrate des CT nimmt die Intensität des zweiten Wärmepeaks bei beiden Zementen deutlich zu. Für die Mischungen 20Mk sind signifikante Änderungen in der Hydratationskinetik festzustellen. Bei beiden Zementen und unabhängig vom w/b-Wert wird die Ruheperiode durch Zusatz von 20Mk verkürzt und sowohl die silikatische als auch die aluminatische Reaktion stark beschleunigt.

5.2.2 Untersuchung der Hydratation mittels in situ-XRD

Das Hydratationsverhalten in den ersten 48 Stunden wird an hydratisierenden Proben mittels in situ-XRD (vgl. Abschnitt 4.4.2) verfolgt. Besonderes Augenmerk gilt der Reaktion der aluminatischen Klinkerphasen unter Auflösung der Sulfatträger und der Kinetik der Ettringit- und AFm-Phasenbildung. Der zeitliche Verlauf der Portlandit-Freisetzung ist charakteristisch für die silikatische Klinkerhydratation und wird ebenfalls verfolgt. Neben der qualitativen Bestimmung der gebildeten Hydratphasen werden die Peakflächen der Hauptpeaks (100 % relative Intensität) ausgewählter Phasen berechnet und über die Zeit verfolgt. Die berechneten Peakflächen sind im Anhang A 2.5 dargestellt und werden in die folgenden Ergebnisdarstellungen mit einbezogen.

Frühe Hydratation des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone

Die Referenzmischung des **Zementes Z1** (Abbildung 5-26 und Abbildung 5-27) zeigt unabhängig vom w/b-Wert sofort nach dem Anmischen eine spontane erste Stufe der Ettringitbildung, welche sich in ihrer Count-Intensität nach elf Stunden nochmal deutlich intensiviert. Die Sulfatträger Gips sind nach sechs Stunden (oWA) bzw. 12,5 Stunden (w/b = 0,6) sowie Anhydrit nach 20 Stunden deutlich und nach 30 Stunden vollständig aufgelöst. Der Hauptreflex des C_3A (242) nimmt in den ersten 48 Stunden kontinuierlich ab, wird aber in diesem Zeitraum nicht vollständig aufgelöst. Ein schwaches Signal des AFm-Hc-Peaks (006) ist nach 48 Stunden bei den Mischungen mit w/b = 0,6 zu beobachten. Portlandit (001) ist nach fünf Stunden detektierbar und steigt im weiteren Hydratationsverlauf kontinuierlich an.

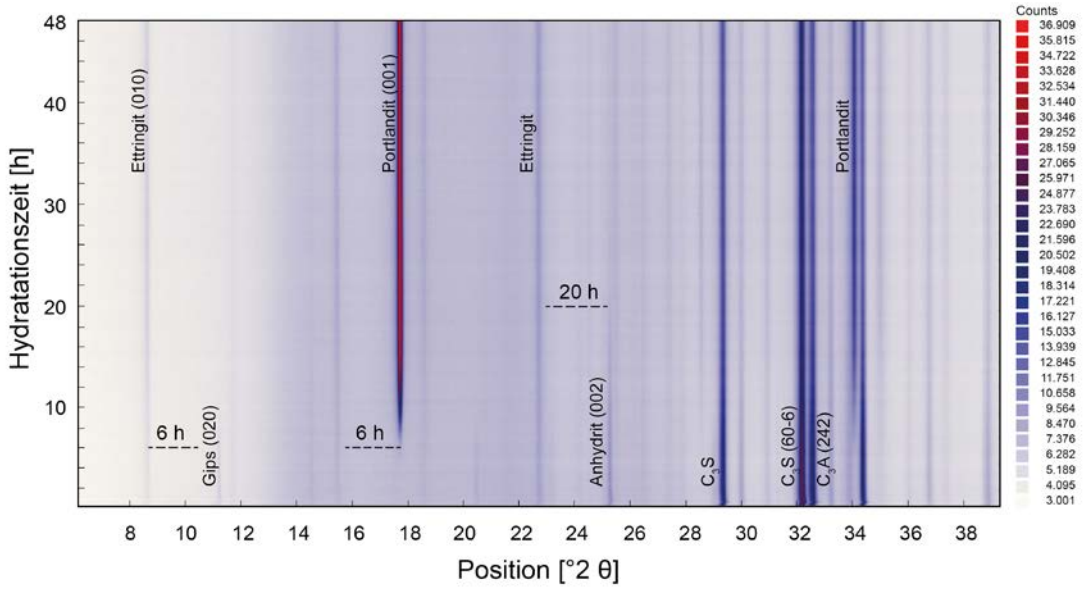

Abbildung 5-26: Levelplot der Mischung Z1_RM, w/b = 0,27 (oWA)

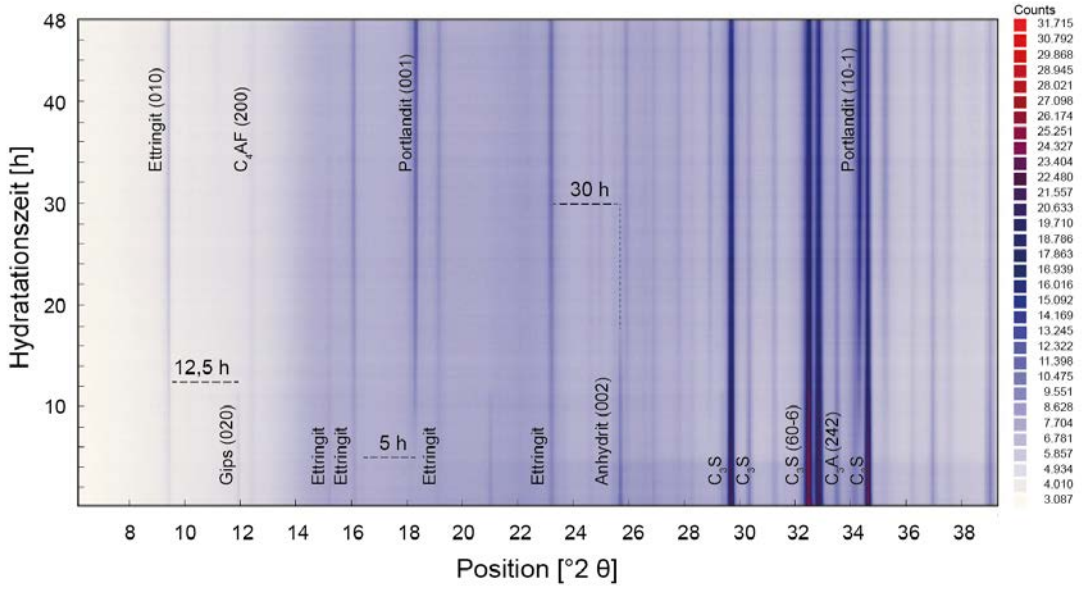

Abbildung 5-27: Levelplot der Mischung Z1_RM, w/b = 0,6

Die **Mischung Z1_10CT** (Abbildung 5-28) zeigt keine sofortige Ettringitbildung nach Wasserzugabe und die Intensitäten des Ettringit-Peaks in den ersten vier Stunden sind nur schwach ausgeprägt. Die Sulfatträger Gips sind nach fünf Stunden deutlich, nach zehn Stunden vollständig aufgelöst und Anhydrit ist nach 17,5 Stunden nicht mehr detektierbar. Die Bildung von AFm-Hc kann nach 48 Stunden beobachtet werden. Die aluminatische Klin-

kerphase C_3A wird in den ersten 48 Stunden aufgelöst. Die Bildung von Portlandit ist ab zwölf Stunden Hydratationszeit nachweisbar.

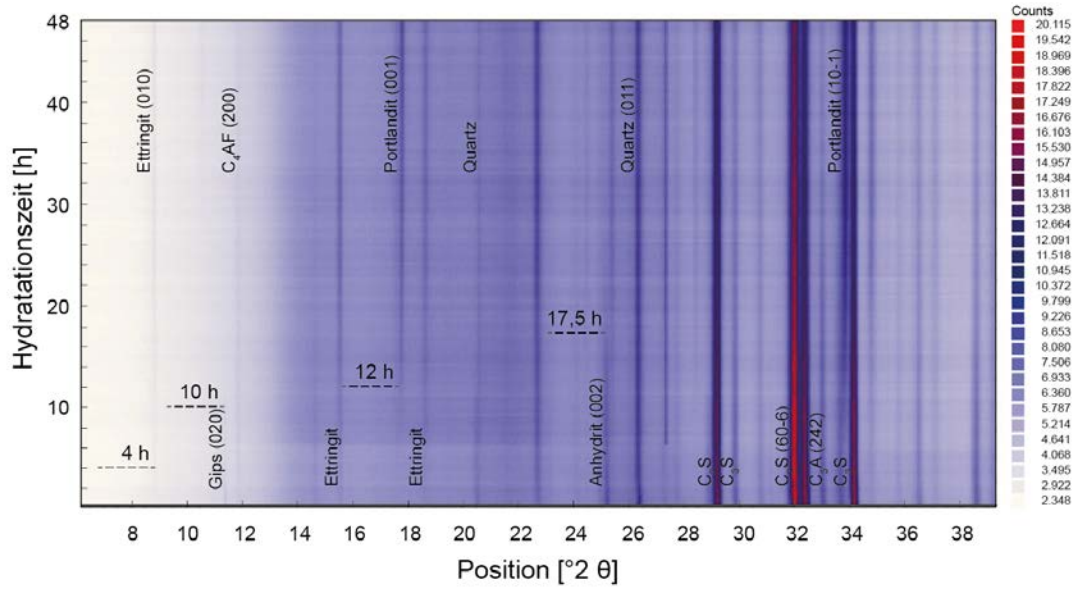

Abbildung 5-28: Levelplot der Mischung Z1_10CT, w/b = 0,6

Für die **Mischungen Z1_20CT** (Abbildung 5-29 und Abbildung 5-30) ist für beide w/b-Werte unmittelbar nach Wasserzugabe eine spontane Ettringitbildung (010) zu beobachten, die im weiteren Verlauf bis acht Stunden stagniert und nach elf Stunden eine deutliche Zunahme der Count-Intensität bis 30 Stunden aufzeigt. Die Sulfatträger sind nach 11,25 Stunden (Gips) bzw. nach 30 Stunden (Anhydrit) aufgelöst. Bei w/b = 0,6 wird die aluminatische Reaktion leicht beschleunigt, der Hauptpeak (242) des C_3A ist nach 48 Stunden nicht mehr nachweisbar und AFm-Hc kann nach 45 Stunden erstmals detektiert werden. Dagegen wird die C_3S-Reaktion beim höheren w/b-Wert verzögert und zeigt sich in einem ersten nachweisbaren Portlandit-Peak (001) ab 9,5 Stunden für oWA und 15 Stunden für w/b = 0,6.

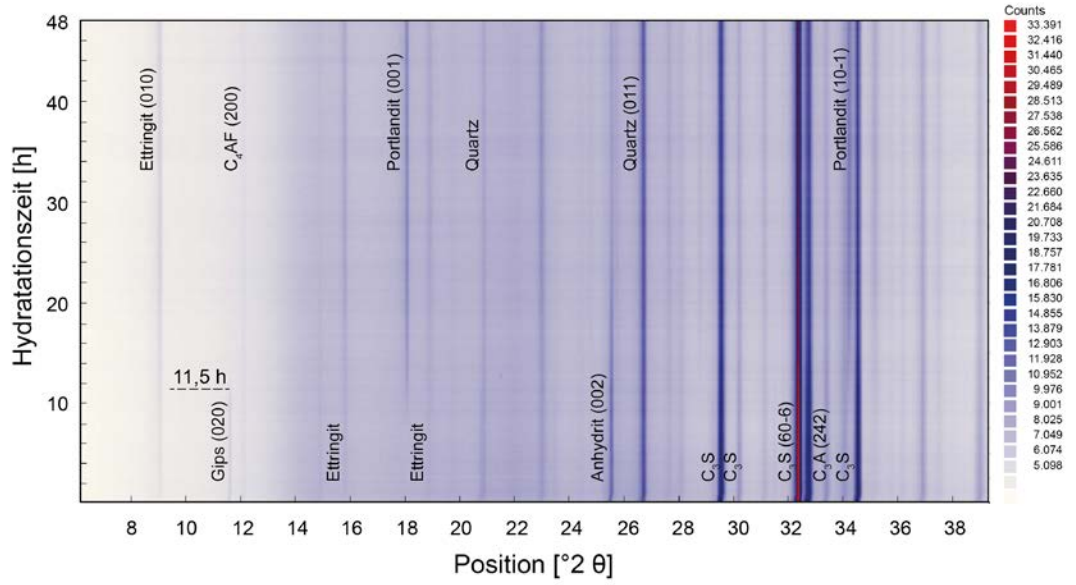

Abbildung 5-29: Levelplot der Mischung Z1_20CT, w/b = 0,3 (oWA)

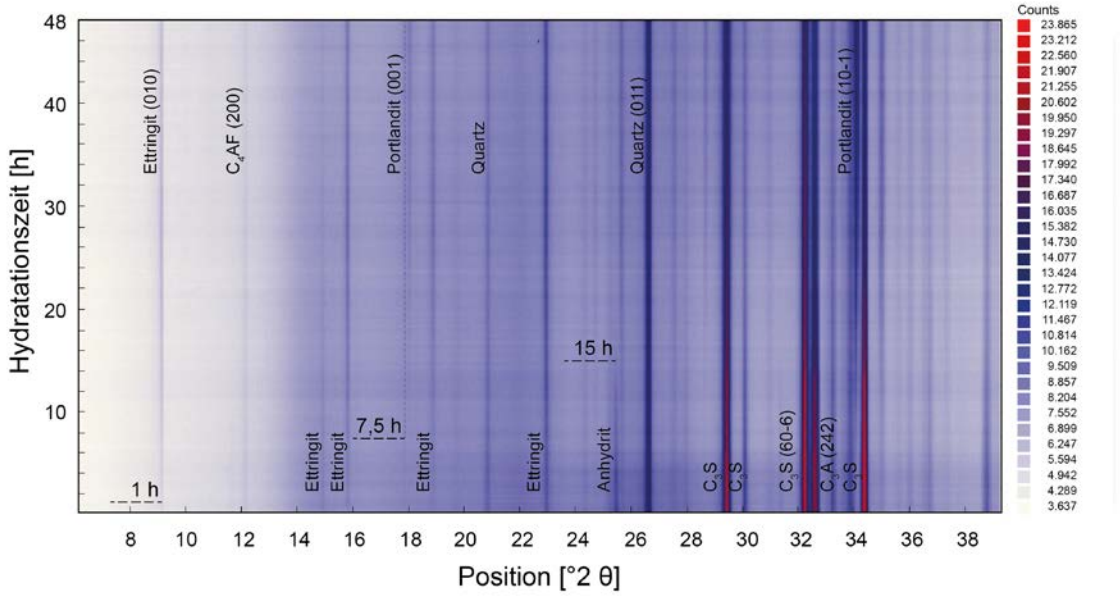

Abbildung 5-30: Levelplot der Mischung Z1_20CT, w/b = 0,6

Die **Mischung Z1_30CT** (Abbildung 5-31) zeigt unmittelbar nach Wasserzugabe einen ausgeprägten Ettringit-Peak, welcher bis fünf Stunden stetig unter Auflösung von C_3A zunimmt. Ein zweites Maximum der Ettringitbildung ist nach 25 Stunden Hydratationszeit zu beobachten. Die aluminatische Klinkerphase C_3A ist nach 45 Stunden aufgelöst. Gips ist in dieser Mischung röntgenographisch nicht messbar und Anhydrit bis 7,5 Stunden nachweisbar. Erste AFm-Hc-Intensitäten sind bereits nach 20 Stunden detektierbar. Der Portlandit-Peak (001) ist schwach nach 25 Stunden Hydratation nachzuweisen.

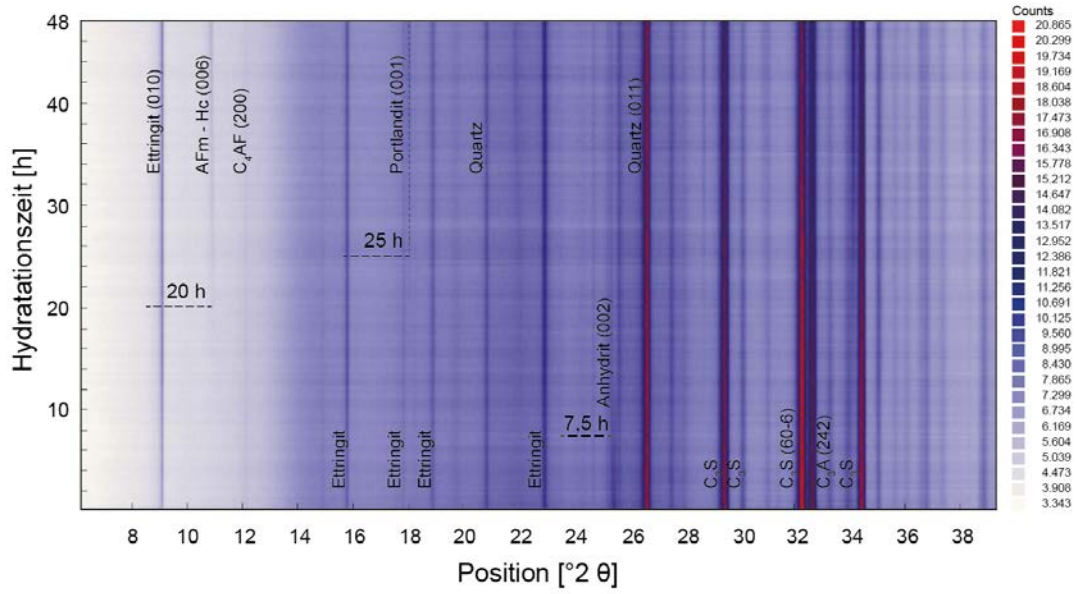

Abbildung 5-31: Levelplot der Mischung Z1_30CT, w/b = 0,6

Die Substitution mit **20Mk** (Abbildung 5-32 und Abbildung 5-33) führt unabhängig vom w/b-Wert zu einer spontanen Ettringitbildung. Die Intensität des Ettringitpeaks (010) nimmt zwischen einer Stunde und elf Stunden kontinuierlich unter Abbau von C_3A zu. Mit der Erhöhung des w/b-Wertes wird die aluminatische Klinkerreaktion stark beschleunigt, was sich in der Auflösung des C_3A-Peaks (242) nach 45 Stunden (oWA) und nach 22 Stunden (w/b = 0,6) widerspiegelt. Der AFm-Hc-Peak (006) erscheint in der oWA-Mischung nach 15 Stunden und bei w/b = 0,6 nach acht Stunden. Gips ist nach 7,5 Stunden nicht mehr nachweisbar. Anhydrit wird in den ersten zehn Stunden verstärkt aufgelöst, ist jedoch auch nach 48 Stunden noch detektierbar. In der oWA-Mischung ist Anhydrit nach 22,5 Stunden aufgelöst. Portlandit ist für beide w/b-Werte nach acht bis neun Stunden nachweisbar.

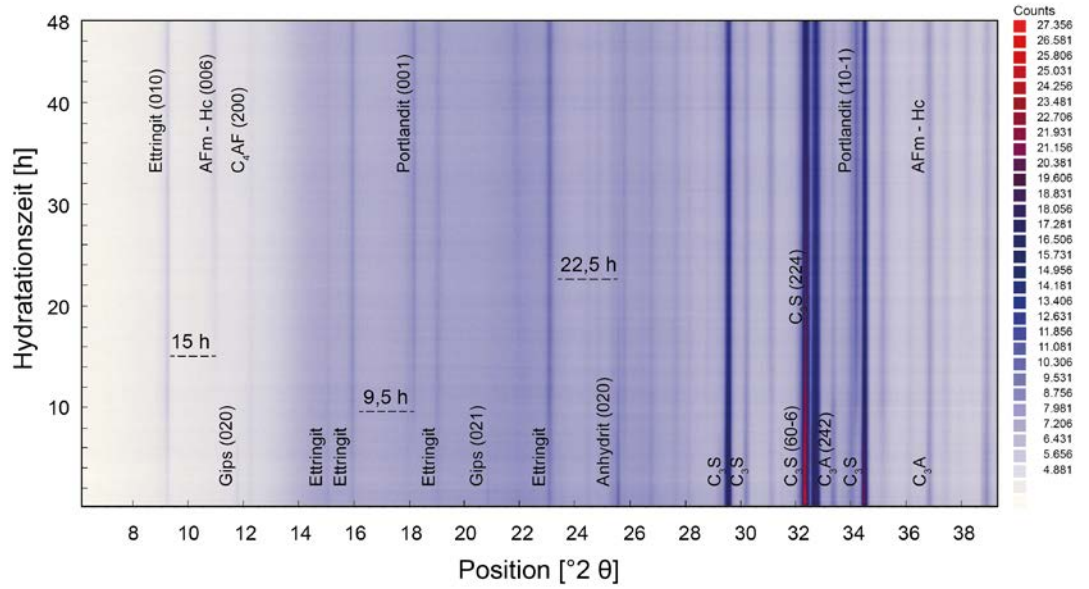

Abbildung 5-32: Levelplot der Mischung Z1_20Mk, w/b = 0,43 (oWA)

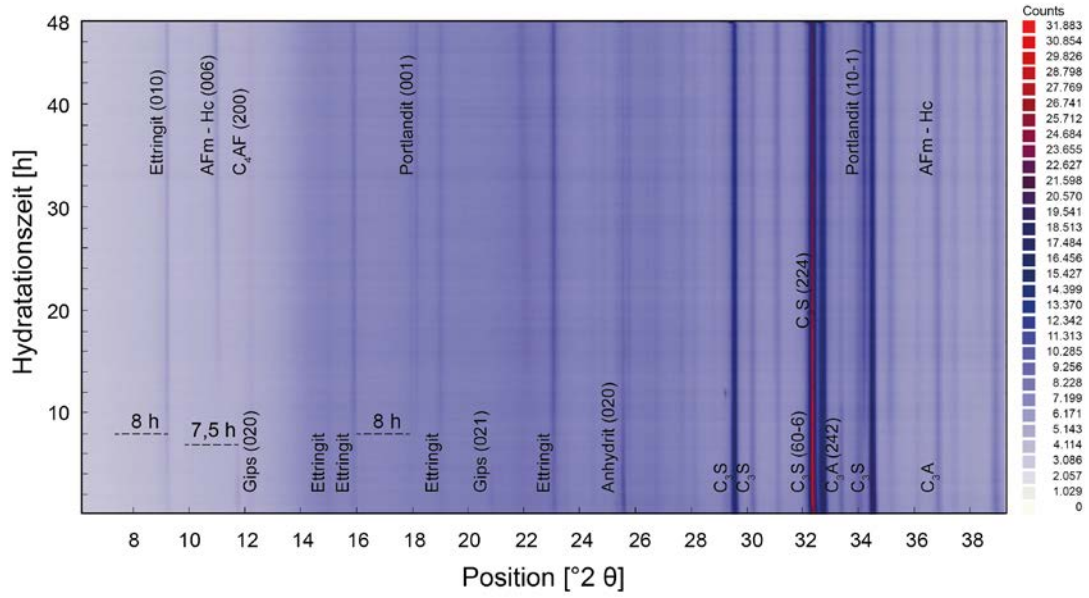

Abbildung 5-33: Levelplot der Mischung Z1_20Mk, w/b = 0,6

Frühe Hydratation des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone

In Abbildung 5-34 und Abbildung 5-35 sind der Hydratationsverlauf für die Referenzmischung **Z2_RM** für w/b = 0,32 (oWA) und w/b = 0,6 dargestellt. Für die beiden untersuchten Systeme ist mit Wasserzugabe eine spontane Ettringbildung festzustellen. Die Intensität des Ettringit-Hauptpeaks (010) nimmt in den ersten fünf Stunden kontinuierlich zu, stagniert zwischen elf und 20 Stunden und zeigt ab 30 Stunden eine deutliche Abnahme der Countintensität. Die

Sulfatträger Gips und Anhydrit sind nach 11,25 Stunden und 15 bzw. 20 Stunden nachweislich aufgelöst. Der Hauptpeak des C_3A (242) nimmt in den ersten fünf Stunden kontinuierlich ab, stagniert jedoch im weiteren Verlauf bis 20 Stunden und wird dann zunehmend aber nicht vollständig aufgelöst. Portlandit (001) ist ab 5 Stunden detektierbar. Die Bildung von AFm-Phasen kann nicht nachgewiesen werden.

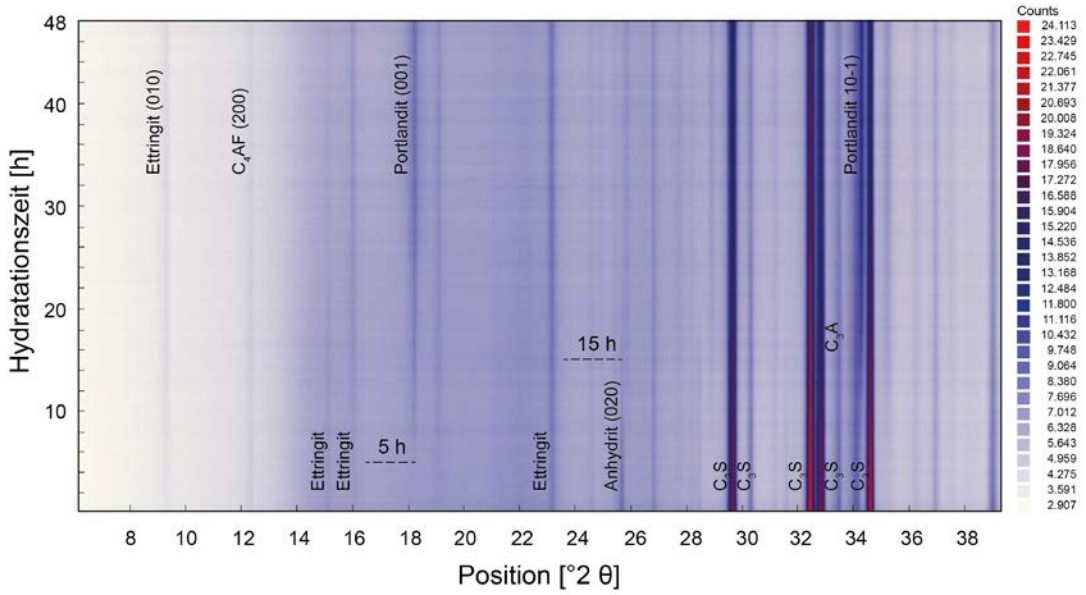

Abbildung 5-34: Levelplot der Mischung Z2_RM, w/b = 0,32 (oWA)

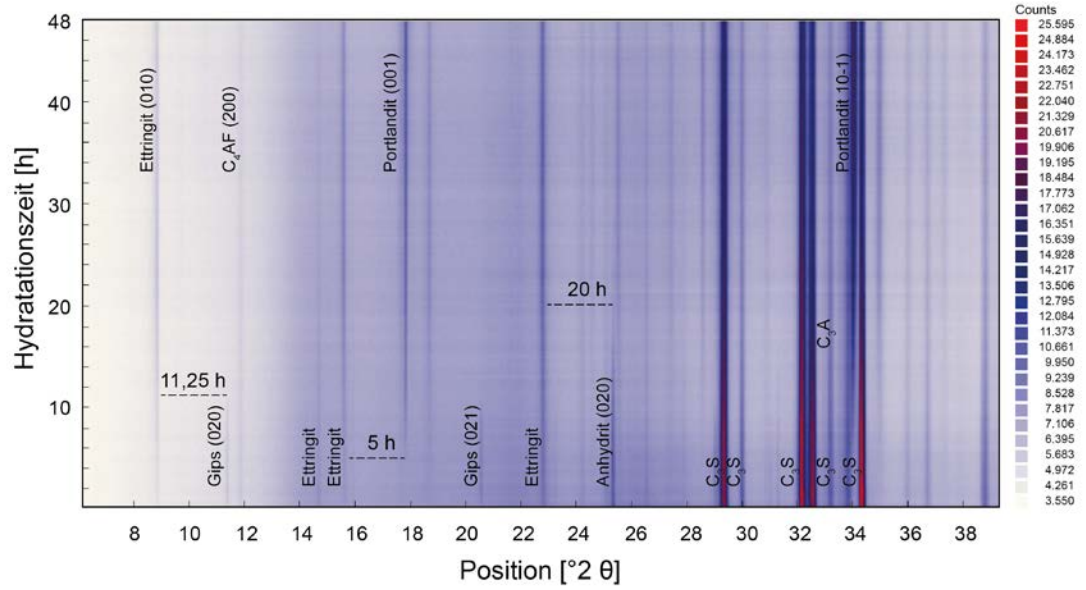

Abbildung 5-35: Levelplot der Mischung Z2_RM, w/b = 0,6

Die **Mischung Z2_10CT** (Abbildung 5-36) zeigt sofort nach Wasserzugabe und in den folgenden 2,5 Stunden eine stetige Zunahme des Ettringit (010), die im weiteren Hydratationsverlauf abgeschwächt wird und zunehmend stagniert. Während Gips in dieser Messung nicht detektiert werden kann, ist Anhydrit nach 15 Stunden aufgelöst. C_3A (242) wird verzögert abgebaut und ist auch nach 48 Stunden noch vorhanden. Es findet keine Bildung von AFm-Phasen statt. Portlandit (001) ist nur schwach nach 22 Stunden Hydratation detektierbar. Im gleichen Maße nimmt die Intensität des C_3S (60-6) nur geringfügig ab.

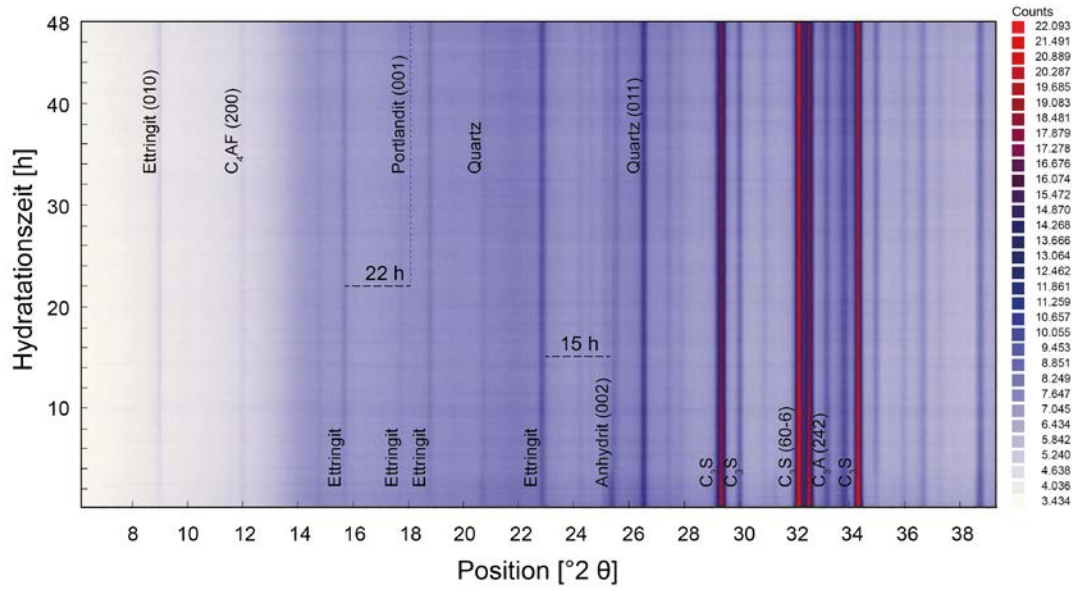

Abbildung 5-36: Levelplot der Mischung Z2_10CT, w/b = 0,6

Der Hydratationsverlauf der **Mischung Z2_20CT** zeigt erst eine Stunde nach Wasserzugabe eine einsetzende Ettringitbildung für oWA und w/b = 0,6 (Abbildung 5-37 und Abbildung 5-38). Dabei ist für die Mischung oWA eine zunehmende Ettringit-Intensität zwischen 7,5 und 20 Stunden festzustellen, welche im weiteren Verlauf wieder abnimmt. Für w/b = 0,6 nimmt die Intensität des Ettringit-Hauptreflexes (010) bis 7,5 Stunden stetig zu und stagniert im weiteren Verlauf. Nach 15 Stunden kann eine zweite deutliche Intensitätszunahme festgestellt werden. Gips ist in beiden Mischungen nach 30 Minuten nicht mehr detektierbar und die Auflösung des Anhydrits ist nach 30 Stunden für oWA und nach 15 Stunden für w/b = 0,6 abgeschlossen. Der C_3A (242)-Reflex zeigt in den ersten 20 Stunden einen deutlichen Rückgang der Intensität. Eine vollständige Auflösung ist jedoch bis 48 Stunden nicht feststellbar. Es werden keine AFm-Phasen detektiert. Die Bildung von Portlandit (001) ist für beide w/b-Werte nach 7,5 Stunden nachweisbar.

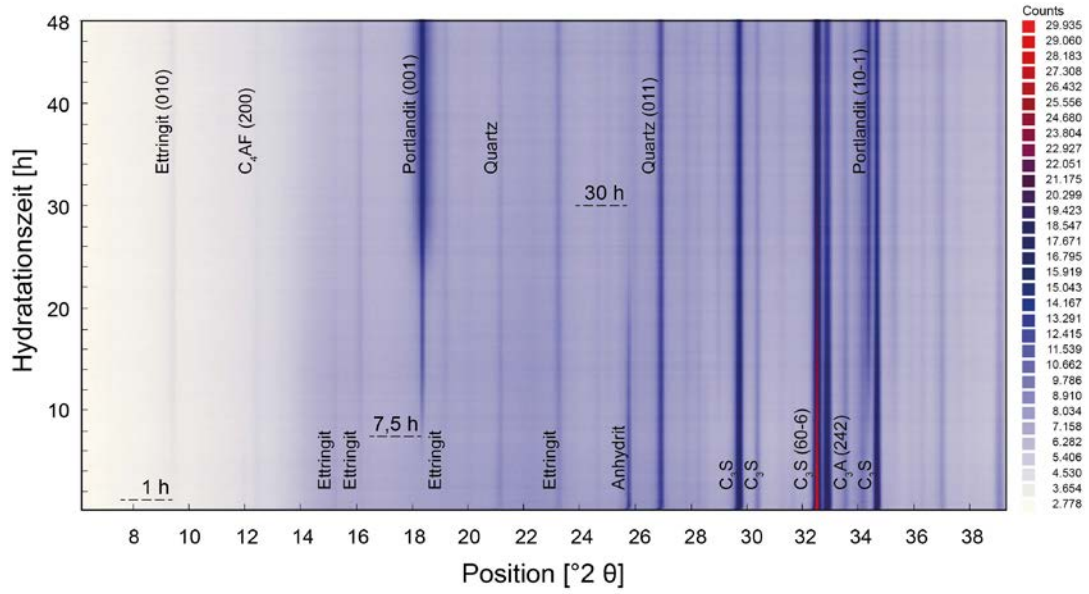

Abbildung 5-37: Levelplot der Mischung Z2_20CT, w/b = 0,34 (oWA)

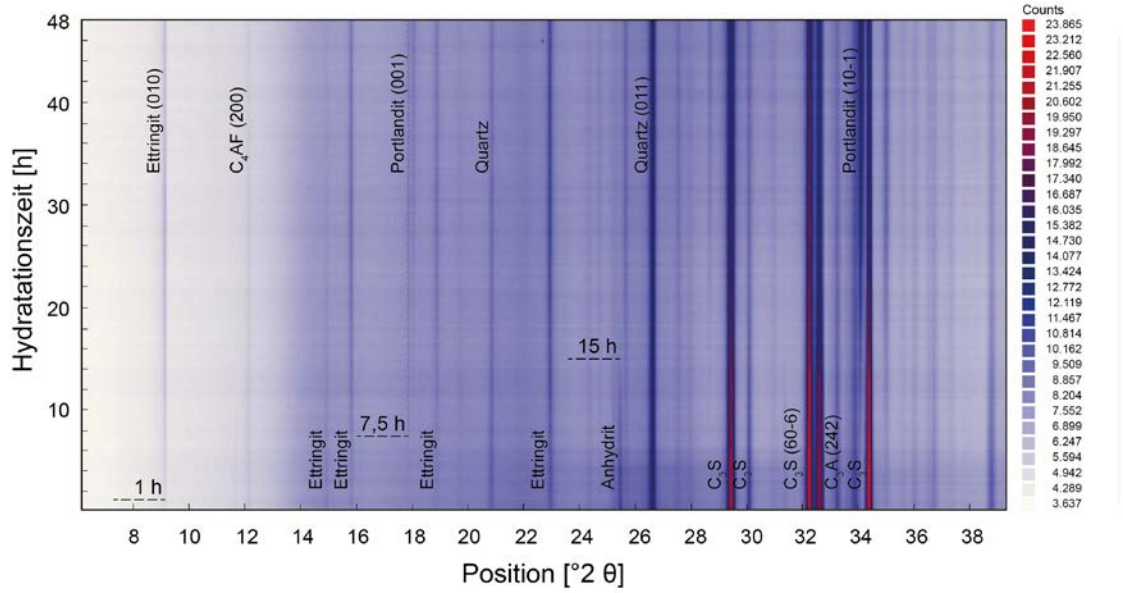

Abbildung 5-38: Levelplot der Mischung Z2_20CT, w/b = 0,6

In der **Mischung Z2_30CT** (Abbildung 5-39) wird ebenfalls erst nach einer Stunde der Ettringit-Reflex (010) erfasst. In den folgenden 6,5 Stunden ist eine Zunahme der Reflexintensität zu erkennen. Es folgt eine Stagnation der Ettringitbildung, welche bis 15 Stunden anhält und im Verlauf der weiteren Hydratation wieder kontinuierlich zunimmt. Die Sulfatträger Gips wird in den ersten sechs bzw. Anhydrit bis 30 Stunden verbraucht und C_3A wird kontinuierlich, jedoch mit sehr geringer Geschwindigkeit aufgelöst. Das zeigt sich darin, dass auch nach 48 Stunden der Hauptreflex (242) noch 75 % der Anfangsintensität aufweist. Die Bil-

dung von AFm-Hc ist nach 45 Stunden nachweisbar. Der Portlanditreflex (001) kann ab elf Stunden detektiert werden.

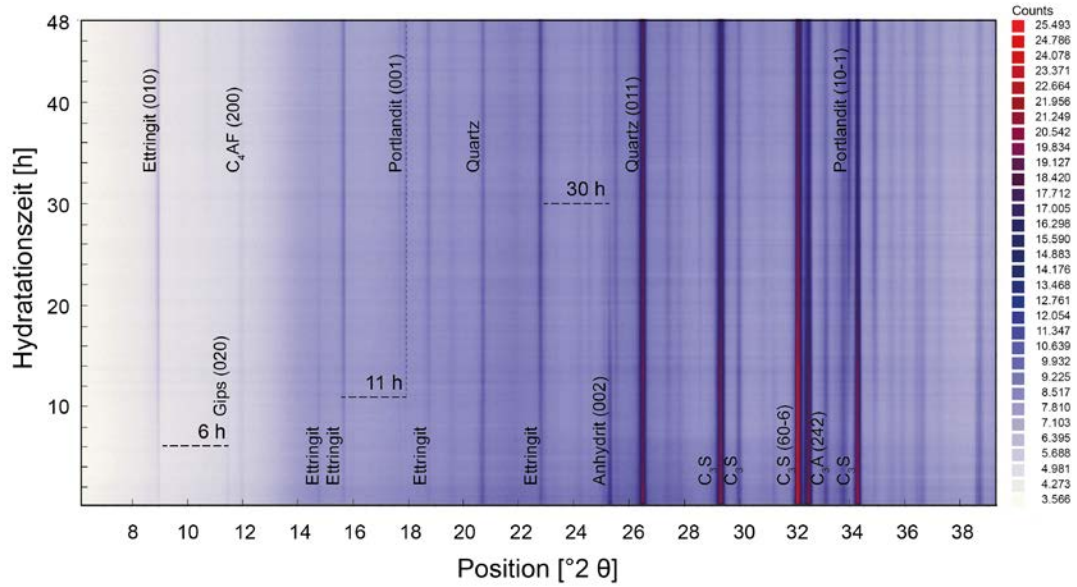

Abbildung 5-39: Levelplot der Mischung Z2_30CT, w/b=0,6

Abbildung 5-40 und Abbildung 5-41 zeigen die Ergebnisse der in situ-Röntgenbeugung der **Mischungen Z2_20Mk**. Eine Ettringitbildung ist für beide w/b-Werte sofort nach Wasserzugabe nachweisbar und weist in den ersten 15 Stunden Hydratation eine kontinuierliche Steigerung der Intensität des Ettringitreflexes (010) auf. Nach einer kurzen Stagnation ist zwischen 20 und 25 Stunden eine deutliche Zunahme der Reflexintensität zu verzeichnen. Im weiteren Verlauf stagniert die Ettringitbildung. Gips wird während der ersten drei bis vier Stunden verbraucht. Für Anhydrit ist bei beiden w/b-Werten bis vier Stunden ein signifikanter Verbrauch zu verzeichnen, eine vollständige Auflösung des Anhydrits ist jedoch erst nach 15 Stunden nachweisbar. Die Hydratphase AFm-Hc zeigt nach 15 bis 20 Stunden einen deutlichen Reflex (006) für beide w/b-Werte. Portlandit (001) ist ab fünf Stunden Hydratation detektierbar.

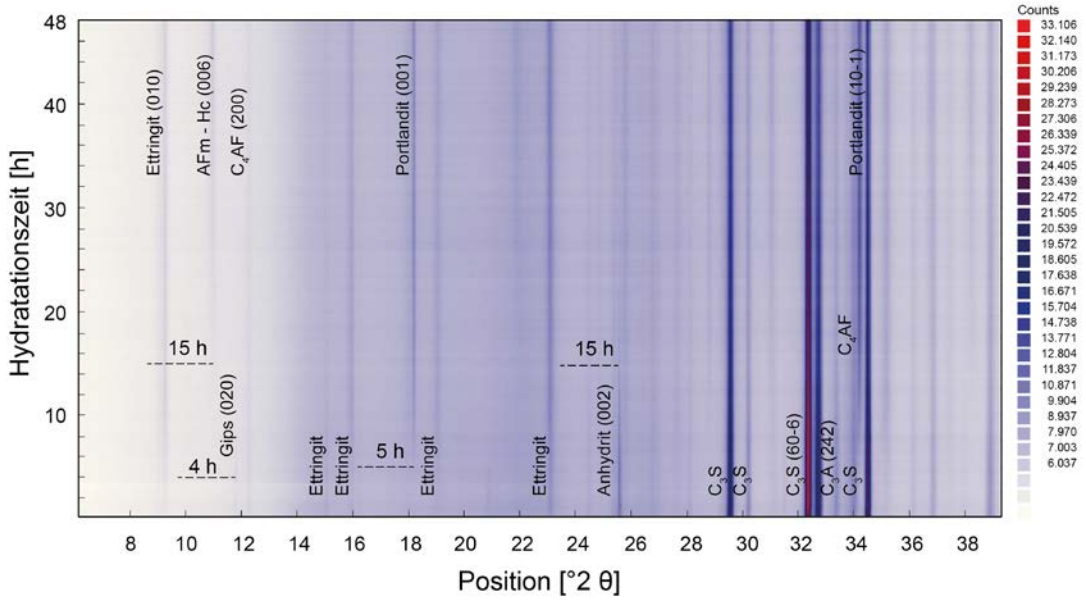

Abbildung 5-40: Levelplot der Mischung Z2_20Mk, w/b = 0,45 (oWA)

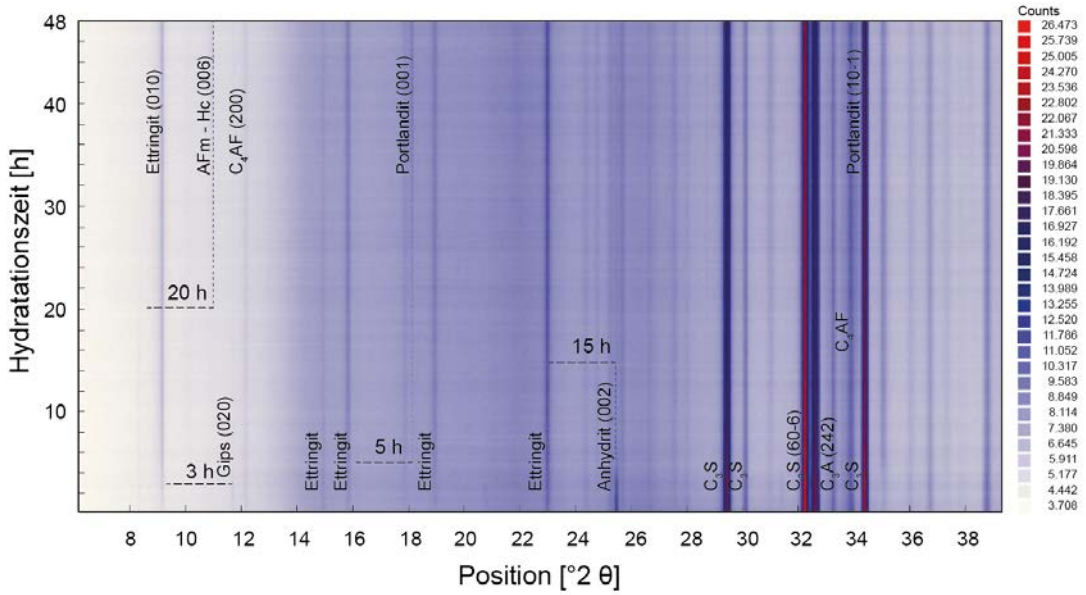

Abbildung 5-41: Levelplot der Mischung Z2_20Mk, w/b = 0,6

Zusammenfassend ist für die untersuchten zementären Systeme unter Zusatz von CT und Mk ein Einfluss auf die frühe Zementhydratation der ersten 48 Stunden in Abhängigkeit von der Zementzusammensetzung festzustellen. Mit zunehmendem Gehalt an CT in den Mischungen kann eine Beschleunigung der aluminatischen Klinkerreaktion beobachtet werden, welche mit einer vermehrten Bildung von Ettringit und AFm-Hc einhergeht. Die silikatische Klinkerreaktion wird hingegen verzögert. Bei Zugabe von 20Mk werden bei beiden Zementen sowohl die aluminatische als auch die silikatische Reaktion signifikant beschleunigt.

5.2.3 Untersuchungen an Porenlösungen

Die Analyse der Porenlösungen von Zementsteinen unter Zusatz calcinierter Tone mit w/b = 0,6 erfolgte zu ausgewählten Zeitpunkten, welche anhand der kalorimetrischen Wärmeflussverläufe festgelegt wurden. Die Porenlösung wurde zentrifugiert bzw. ab einer Hydratationszeit von 15 Stunden mittels Auspressverfahren gewonnen (siehe Abschnitt 4.4.3). Für die folgende Darstellung der Ergebnisse wurden die rechnerischen pH-Werte herangezogen (vgl. Anhang A 2.8).

Zusammensetzung der Porenlösung des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone

Die gemessenen Konzentrationen für Aluminium (Al^{3+}) und Silicium (Si^{4+}) in der Porenlösung sind in allen untersuchten Mischungen während der ersten 48 Stunden mit Werten kleiner 0,04 mmol/l für Al^{3+} und 0,11 mmol/l für Si^{4+} sehr gering und liegen im Bereich der Nachweisgrenze (vgl. Anhang A 2.7, Tabelle A 27). Lediglich für die Mischung Z1_20CT beträgt der Si^{4+}-Gehalt in der Porenlösung nach sechs Stunden 0,2 mmol/l.

Der Verlauf der Sulfat-Ionenkonzentration ist in Abbildung 5-42, links dargestellt. Die Ergebnisse des Sulfatgehaltes in der RM zeigen einen Sulfatverbrauch in drei Stufen. Während nach 2,5 Stunden ein erstes Minimum zu verzeichnen ist, wird in den folgenden 3,5 Stunden die Konzentration in der Porenlösung von 47 auf 54 mmol/l erhöht und nimmt dann nach sechs Stunden leicht bzw. ab 15 Stunden rapide bis auf 0,2 mmol/l nach 48 Stunden ab. Bei Zusatz von 10CT bzw. 20CT ist bis 15 Stunden eine leichte Zunahme des Sulfatgehaltes und im weiteren Verlauf äquivalent zur RM ein deutlicher Rückgang bis 24 Stunden auf 12 bis 15 mmol/l festzustellen, wobei die $[SO_4]^{2-}$-Gehalte nach 48 Stunden noch über der Referenzmischung liegen. Durch Erhöhung der Substitutionsrate auf 30CT steigt der Sulfatgehalt bis sechs Stunden kontinuierlich auf 55 mmol/l an und nimmt im weiteren Verlauf bis 24 Stunden auf 18 mmol/l ab und weist danach nur noch einen geringfügigen Verbrauch bis 48 Stunden auf. Bei der Mischung 20Mk wird der Sulfatgehalt der Porenlösung bereits zwischen sechs und 15 Stunden deutlich von 39 mmol/l auf 0,7 mmol/l gesenkt.

Calcium (Ca^{2+})-Ionen werden in allen Mischungen bis 2,5 bzw. sechs Stunden freigesetzt und im weiteren Hydratationsverlauf bis 24 Stunden fällt die Konzentration signifikant auf Werte zwischen 4,4 bis 6,3 mmol/l ab (Abbildung 5-42, rechts). Dabei sind für die Mischungen mit den beiden calcinierten Tonen in den ersten 2,5 Stunden die Ca-Ionenkonzentrationen gegenüber der RM erhöht, jedoch wird im weiteren Hydratationsverlauf ein verstärkter Rückgang beobachtet.

Die Alkali-Ionenkonzentrationen Na^+ und K^+ der Mischungen mit CT und Mk (Abbildung 5-43) liegen 30 Minuten nach Wasserzugabe unter den Gehalten der RM. In den folgenden

48 Stunden werden die Alkali-Ionenkonzentrationen in allen Mischungen kontinuierlich erhöht, wobei diese sich für Na^+ um das drei bis 3,8-fache erhöhen und auch nach 48 Stunden die CT- und Mk-Mischungen niedrigere Werte als die RM aufweisen. Für Kalium ist zwischen sechs und 24 Stunden ein deutlicher Anstieg der Ionenkonzentration festzustellen. Das Verhältnis K/Na in der RM und unter Zusatz von CT sinkt von 16 zu Beginn der Hydratation auf neun nach 48 Stunden. Für die Mk-Mischung ändert sich das Verhältnis K/Na von 19 auf zehn nach 48 Stunden.

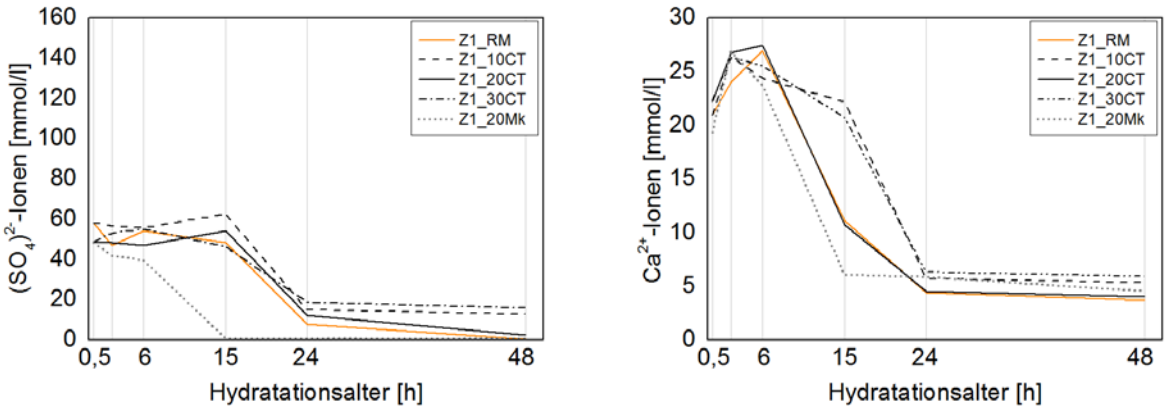

Abbildung 5-42: Verlauf der Sulfat- (links) und Calcium-Ionenkonzentration (rechts) in der Porenlösung des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone während der ersten 48 Stunden Hydratation

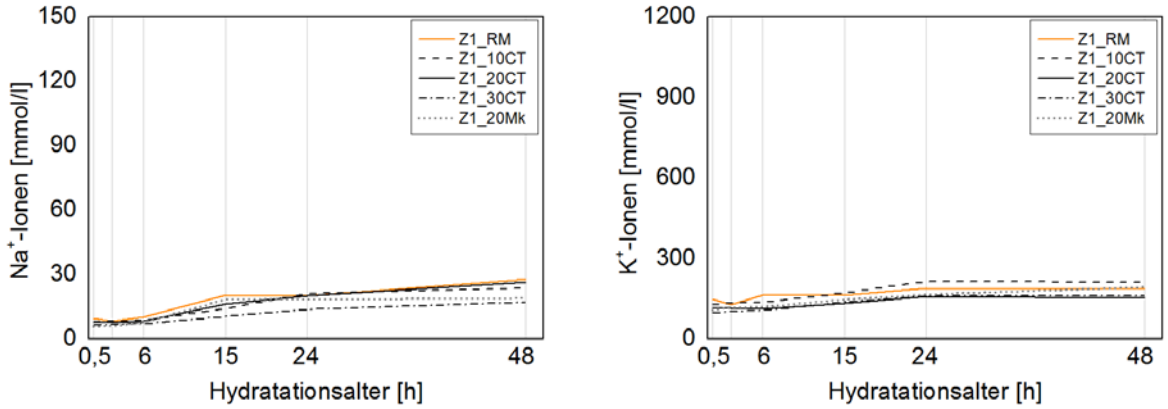

Abbildung 5-43: Verlauf der Natrium-(links) und Kalium-Ionenkonzentration (rechts) in der Porenlösung des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone während der ersten 48 Stunden Hydratation

Die OH^--Ionenkonzentrationen (Abbildung 5-44) und entsprechende pH-Werte sind für die Mischungen mit calcinierten Tonen 30 Minuten nach Wasserzugabe gegenüber der Referenzmischung vermindert. Für die RM und die CT-Mischungen ist ein signifikanter Anstieg der OH^--Ionenkonzentration nach 15 Stunden festzustellen, während die Mischungen mit Mk bereits nach sechs Stunden einen deutlichen Anstieg zeigen. Der pH-Wert der RM startet mit 13,0 (93 mmol/l OH^-) und steigt im weiteren Hydratationsverlauf auf einen Wert von 13,4 an. Für die Mischung mit CT nehmen die OH^--Ionenkonzentrationen mit steigender Substitutions-

rate von 85 bis 78 mmol/l auf 337 bis 180 mmol/l zu. Auffällig ist der Anstieg der OH^--Ionenkonzentration in der Mischung Z1_10CT zwischen 15 und 24 Stunden. Die Mk-Mischung weist nach 48 Stunden eine OH^--Ionenkonzentration von 444 mmol/l auf.

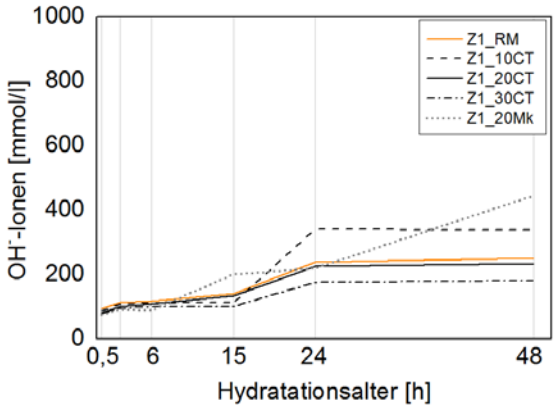

Abbildung 5-44: Verlauf der OH^--Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone während der ersten 48 Stunden Hydratation

Zusammensetzung der Porenlösung des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone

Die Konzentrationen der Al^{3+}- und Si^{4+}-Ionen in der Porenlösung sind in den ersten sechs Stunden sehr gering und für Si^{4+} zeigt sich eine stetige Zunahme der Ionengehalte bis 48 Stunden. In der RM und den CT-Mischungen wurden Si^{4+}-Gehalte bis zu 0,21 mmol/l gemessen. In der Mk-Mischung werden bereits nach sechs Stunden 0,37 mmol/l Si und auch im weiteren Verlauf mit 0,25 mmol/l höhere Si^{4+}-Gehalte ermittelt. Die Al^{3+}-Konzentration der Porenlösung liegt in allen Mischungen bei maximal 0,10 mmol/l, wobei zwischen 15 und 24 Stunden ein deutlicher Anstieg der Al-Gehalte zu verzeichnen ist. Die Konzentration von Aluminium-Ionen in der Mischung 30CT wird zwischen 15 und 48 Stunden von 0,02 auf 0,10 mmol/l erhöht. Im Anhang A2, Tabelle A 28 sind die Analyseergebnisse der Porenlösungen der Bindemittelmischungen mit dem Zement Z2 dargestellt.

Der Verlauf der Sulfat-Ionenkonzentration für alle Bindemittelmischungen mit Z2 enthält Abbildung 5-45, links. Bereits nach sechs Stunden ist ein deutlicher Abfall der Ionenkonzentration in allen Mischungen festzustellen. Dabei ist in der Porenlösung von Z2_20Mk nach 15 Stunden Hydratation fast kein Sulfat (1,72 mmol/l) mehr vorhanden, jedoch kommt es anschließend bis 24 Stunden nochmal zu einer deutlichen Erhöhung auf 25,3 mmol/l. Dies weist auf Änderungen in der Mischkristallreihe Ettringit-Monosulfat-Monocarboaluminat hin und ist in Kombination mit der in situ-Röntgenbeugung weiter zu verifizieren und zu diskutieren (siehe Abschnitt 6.2 und 7.2). Nach 24 und 48 Stunden liegen die Sulfatgehalte der CT-Mischungen über denen der RM.

Die Calcium-Ionenkonzentration (Abbildung 5-45, rechts) liegt in den ersten 2,5 Stunden für die Mischungen mit CT und Mk deutlich unter der RM. Während für Z2_20Mk auch im weiteren Verlauf bis 15 Stunden ein drastischer Rückgang der Ca-Ionen von 16,75 mmol/l auf 2,64 mmol/l festzustellen ist, steigt für die CT-Mischungen der Ca^{2+}-Ionen-Gehalt bis sechs Stunden wieder leicht an und zeigt dann einen Calciumverbrauch äquivalent zur RM.

Die Alkalikonzentrationen in der Porenlösung der Bindemittelgemische mit Z2 nehmen in den ersten 48 Stunden kontinuierlich zu, wobei die RM größtenteils die höchsten Na^+- und K^+-Ionengehalte aufweist (Abbildung 5-46). Das Verhältnis K^+/Na^+ beträgt nach 30 min in der RM 10,7 und in den Mischungen mit CT und Mk annähernd 12 und wird nach 48 Stunden Hydratation auf sieben in der RM und auf sieben bis zehn in den Mischungen mit CT und Mk gesenkt.

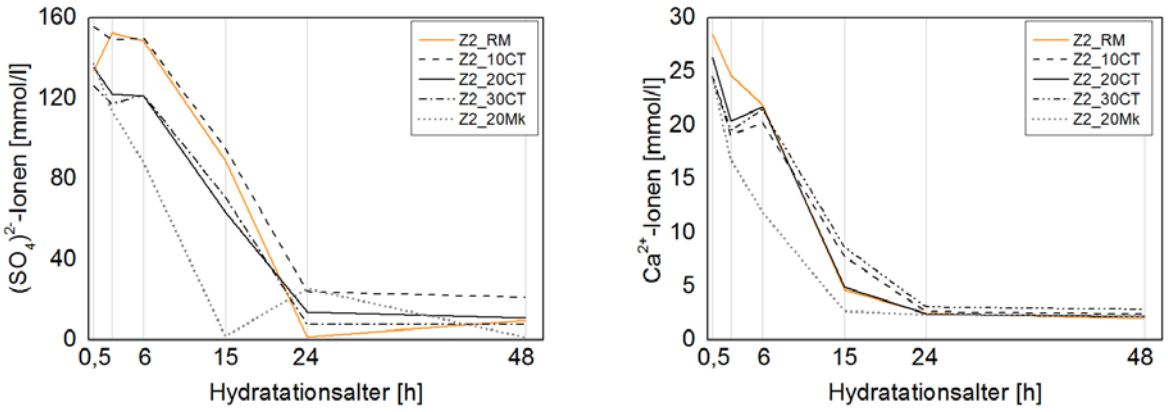

Abbildung 5-45: Verlauf der Sulfat- (links) und Calcium-Ionenkonzentration (rechts) in der Porenlösung des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone während der ersten 48 Stunden Hydratation

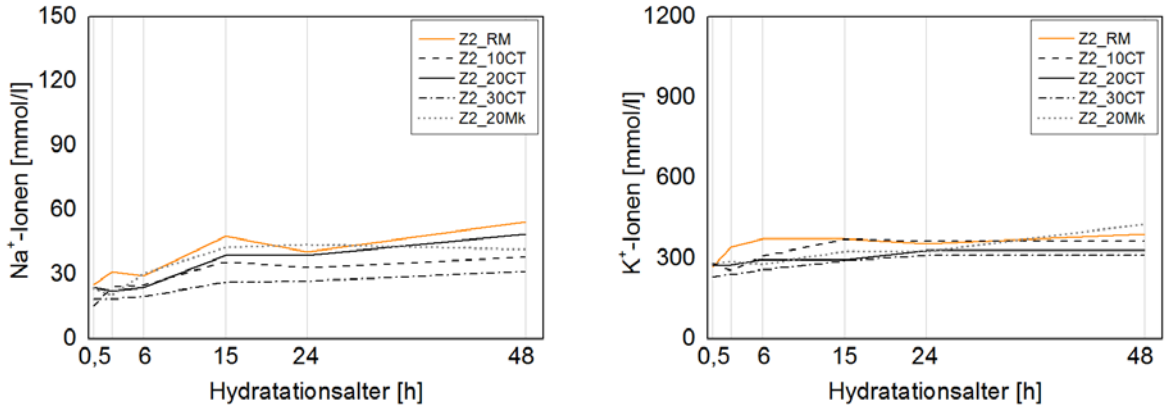

Abbildung 5-46: Verlauf der Natrium- (links) und Kalium-Ionenkonzentration (rechts) in der Porenlösung des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone während der ersten 48 Stunden Hydratation

Die OH^--Konzentration (Abbildung 5-47) liegt 30 min nach Wasserzugabe bei 100 bis 125 mmol/l, was einem pH-Wert von 13,0 bis 13,1 entspricht. Dabei wird mit steigender Substitutionsrate durch calcinierte Tone die Hydroxid-Ionenkonzentration gesenkt, was auch in

der weiteren Hydratation für die CT-Mischungen festgestellt werden kann. In der Mischung mit Mk wird die Hydroxid-Ionenkonzentration zwischen sechs und 15 Stunden signifikant von 179 auf 418 mmol/l erhöht, was auf eine verstärkte Reaktion der silikatischen Klinkerphase C_3S hinweist. Die OH^--Konzentration erreicht nach 48 Stunden in der RM 468 mmol/l (pH 13,7), mit steigendem CT-Gehalt zwischen 403 und 334 mmol/ l (pH 13,6 bis 13,5) und für 20Mk einen Wert von 444 mmol/l (pH 13,6).

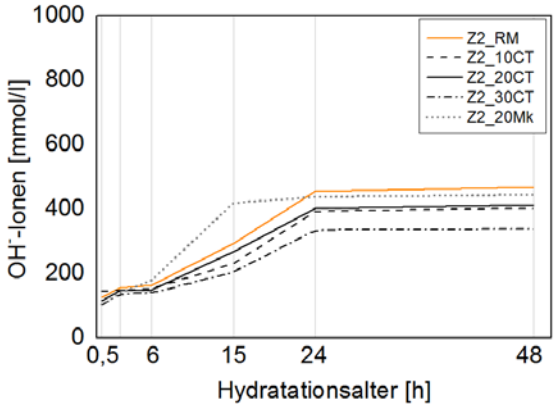

Abbildung 5-47: Verlauf der OH^--Konzentration in der Porenlösung des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone während der ersten 48 Stunden Hydration

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen für beide Zemente den Einfluss von CT und Mk auf die Zusammensetzung der Porenlösung. Dabei ist der Einfluss aus Mk deutlicher erkennbar. In den Mischungen mit Mk werden in den ersten 15 Stunden nach Wasserzugabe $(SO_4)^{2-}$ vollständig und Ca^{2+} deutlich verbraucht. Die OH^--Ionenkonzentrationen steigen für die Mk-Mischungen bereits zwischen sechs und 15 Stunden deutlich an, während dies für die RM- und CT-Mischungen erst zwischen 15 und 24 Stunden beobachtet werden kann.

5.2.4 Untersuchung der Hydratphasenentwicklung in den ersten 48 Stunden mittels TG

Die Ergebnisse aus der Thermoanalyse (DTG/TG) werden hinsichtlich der Wasserbindung in

- Stufe I (20 bis 140 °C) in M.-%
- Stufe II_a (140 bis 190 °C) in M.-%
- Stufe IIb (190 bis 400 °C) in M.-% und des
- CH-Gehaltes in g/100g Zement

dargestellt.

Wasser- und CH-Bindung im Zement Z1 unter Zusatz calcinierter Tone

In Abbildung 5-48 sind die Ergebnisse zur Wasserbindung (links) und zum CH-Gehalt (rechts) nach sechs, 24 und 48 Stunden dargestellt.

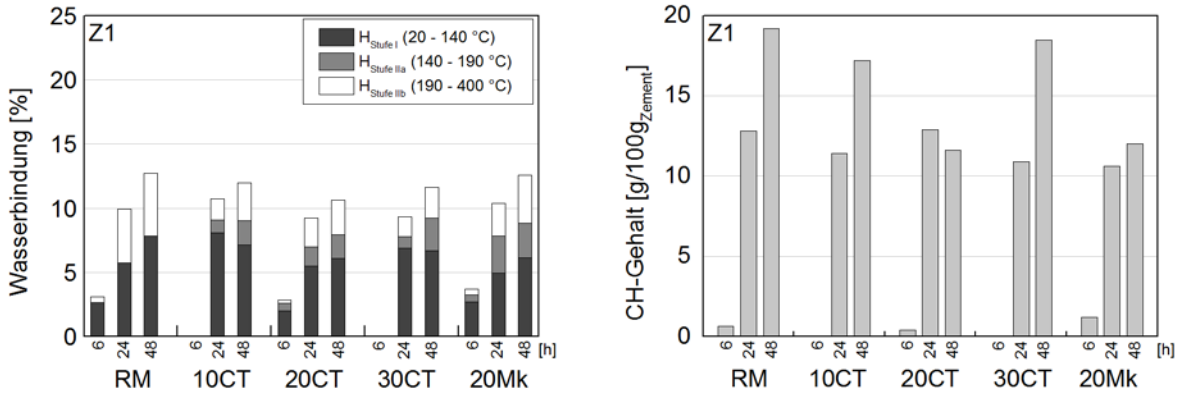

Abbildung 5-48: Wasserbindung in M.-% (links) und CH-Gehalt in g/100 g Zement (rechts) nach sechs Stunden, 24 Stunden und 2 Tagen für die Mischungen mit Z1

Die Gesamtwasserbindung steigt in den ersten 24 Stunden für alle untersuchten Mischungen deutlich an und erreicht Werte zwischen 43 und 53 % der Wasserbindung nach 180 Tagen (vgl. Anhang 2.6,Tabelle A 23). Bereits nach sechs Stunden zeigen die Proben mit 20Mk den größten Hydratationsfortschritt und gleichzeitig ist die Wasserbindung in den Hydratphasen mit 3,7 M.-% am höchsten, während die Portlandit - Freisetzung mit 1,2 g/100g$_{Zement}$ doppelt so hoch wie der CH-Gehalt der Referenzmischung ist. Die Probe mit 20CT zeigt verglichen mit der RM nach sechs Stunden eher eine Hydratationsverzögerung und weniger Wasserbindung in den Hydratphasen. Die Mischungen mit 10 CT, 30CT und 20Mk weisen nach 24 Stunden mit Werten zwischen 10,6 und 11,4 g/100 g$_{Zement}$ geringere CH-Gehalte als die RM und 20 CT (12,9 g/100 g$_{Zement}$) auf und zeigen leicht höhere Wasserbindungen zwischen 140 und 400 °C. Mit zunehmenden Anteil an CT und für die Mischungen mit Mk ist nach 24 Stunden eine höhere Wasserbindung in Stufe II festzustellen und dabei insbesondere für 30 CT und 20Mk in Stufe IIa. Der Portlandit - Gehalt liegt nach zwei Tagen in den Mischungen mit Mk deutlich unter den Gehalten der RM, was auf eine frühe Bindung von CH in Hydratphasen, wie AFm – Phasen, hindeutet. Der Anteil an gebundenem Wasser in Stufe I ist für 20Mk mit 5 % deutlich geringer als in der RM mit 7,9 % und in den CT-Mischungen mit Werten zwischen 5,5 % und 7,2 %.

Wasserbindung und Portlanditgehalt im Zement Z2 unter Zusatz calcinierter Tone

Die Abbildung 5-49 zeigt die Wasserbindung (links) und die CH-Gehalte (rechts) nach sechs und 24 Stunden sowie nach zwei Tagen für den Zement Z2 unter Zusatz calcinierter Tone.

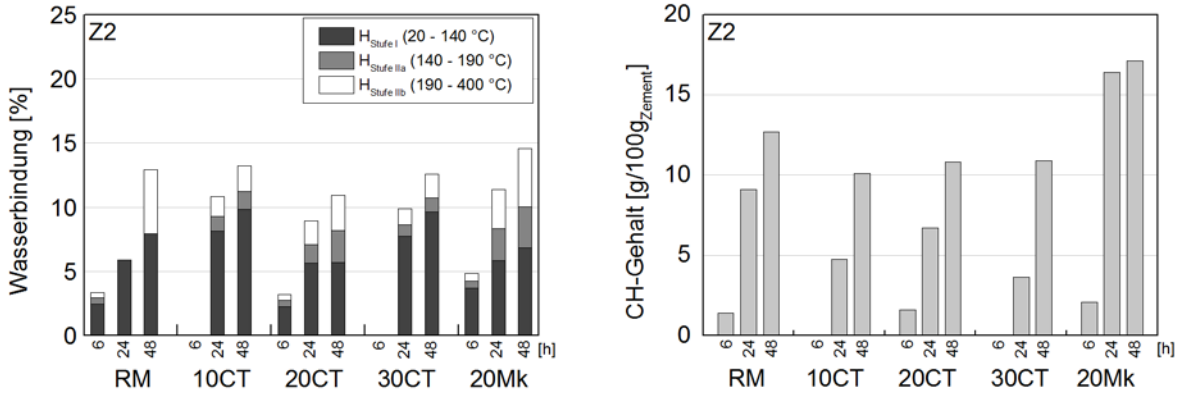

Abbildung 5-49: Wasserbindung in M.-% (links) und CH-Gehalt in g/100 g Zement (rechts) nach 6 Stunden, 24 Stunden und 2 Tagen für die Mischungen mit Z2

Die Gesamtwasserbindung nach 48 Stunden liegt für alle Mischungen zwischen 11 und 15 M.-%. Dabei zeigt sich, dass bei den Mischungen unter Zusatz calcinierter Tone bereits nach 24 Stunden zwischen 50 und 60 % der Gesamtwasserbindung nach 180 Tagen erreicht werden und somit deutlich mehr Wasser als in der RM (28 % der Gesamtwasserbindung nach 180 Tagen) gebunden wird. Im Gegensatz dazu ist der Anteil des CH-Gehaltes je 100 g Zement für die Mischungen mit CT gegenüber der RM deutlich niedriger, jedoch für die Mischungen mit Mk mit 16,4 g CH/100 g_{Zement} stark erhöht. Auffällig ist des Weiteren die erhöhte Bindung an Wasser in Stufe II mit zunehmendem Anteil calcinierter Tone und insbesondere bei Mk. Der Anteil an gebundenem Wasser in Stufe I ist für 20CT und 20Mk geringer als für die RM.

5.2.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5-50 bis Abbildung 5-52 zeigen das Gefüge der Mischungen Z1_RM, Z1_20CT und Z1_20Mk nach zwei Tagen Hydratation. Die Probe Z1_RM ist nach zwei Tagen Hydratation durch ein porenreiches Gefüge mit einem gleichmäßigen Rasen an feinkristallinem Ettringit und C-S-H-Phasen gekennzeichnet. Auffällig für die Probe Z1_20CT ist der ausgeprägte, weitläufige Rasen an langfasrigen Ettringitnadeln. An den Klinkerpartikeln sind zudem Reaktionssäume von C-S-H-Phasen erkennbar. Dagegen zeigt die Probe Z1_20Mk ein sehr hydratphasenreiches Gefüge an C-S-H, AFm- und feinkristallinen AFt-Phasen mit geringem l/d-Verhältnis.

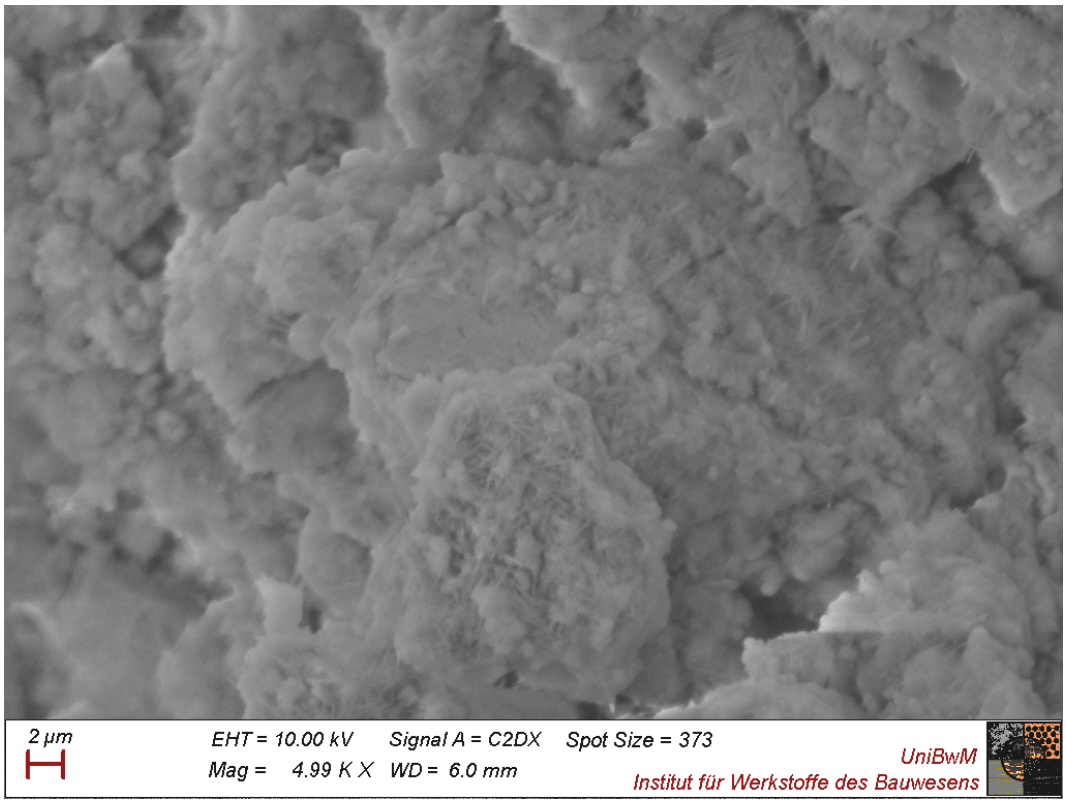

Abbildung 5-50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Probe unbedampft, Vergrößerung 5.000fach) der Mischung Z1_RM nach zwei Tagen Hydratation

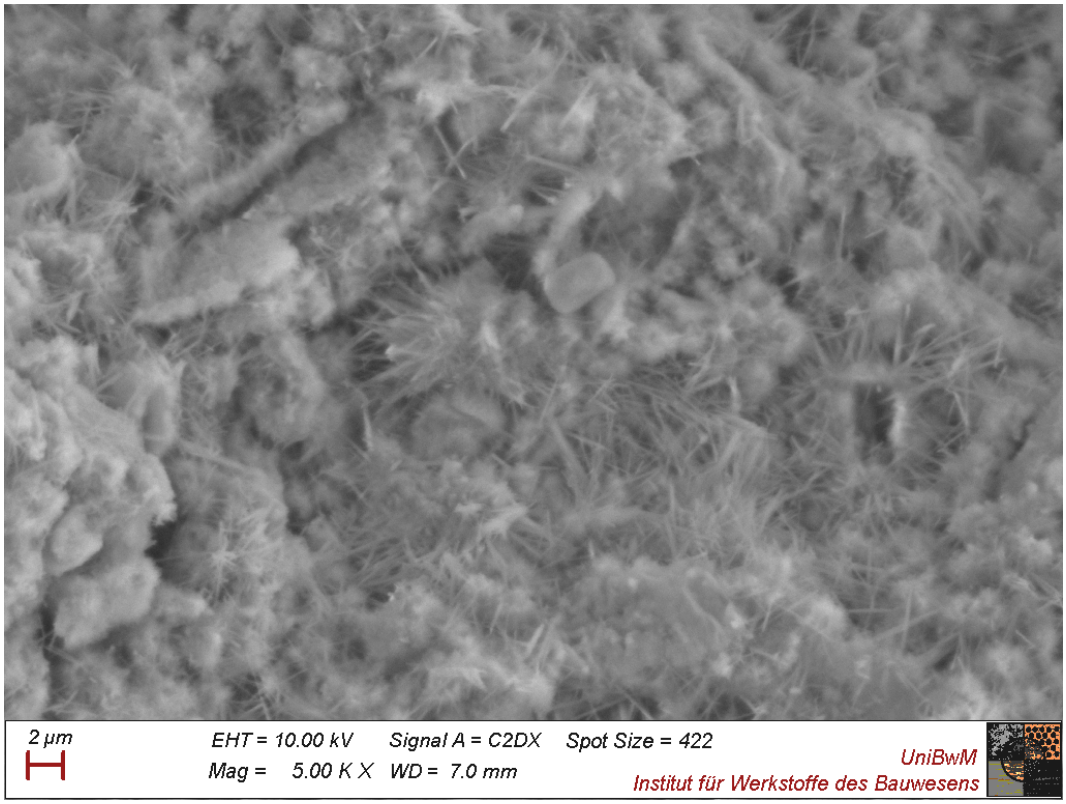

Abbildung 5-51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Probe unbedampft, Vergrößerung 5.000fach) der Mischung Z1_20CT nach zwei Tagen Hydratation

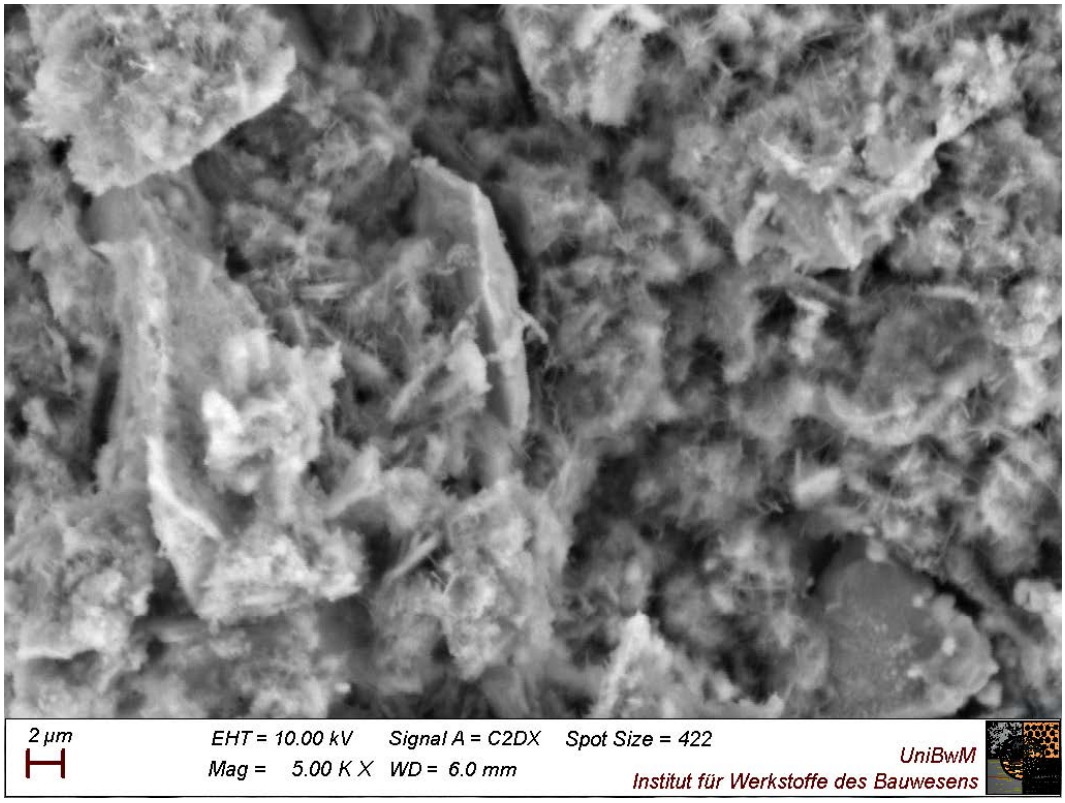

Abbildung 5-52: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Probe unbedampft, Vergrößerung 5.000fach) der Mischung Z1_20Mk nach zwei Tagen Hydratation

In Abbildung 5-53 bis Abbildung 5-55 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Zementes Z2 ohne und mit Zusatz calcinierter Tone dargestellt. Die Probe Z2_RM (siehe Abbildung 5-53) ist nach zwei Tagen Hydratation durch ein porenreiches Gefüge mit einem gleichmäßigen Rasen an Ettringit und C-S-H-Phasen gekennzeichnet. Das Mikrogefüge der Probe Z2_20CT (Abbildung 5-54) ist durch Ettringit mit nadelförmigen Habitus, hexagonalen, tafeligen Portlanditkristallen und C-S-H-Säumen auf den Klinkeroberflächen geprägt. Die Probe Z2_20Mk (Abbildung 5-55 (a)) zeigt hingegen ein sehr dichtes Gefüge mit feinkristallinen Hydratphasen. In Abbildung 5-55 (b) ist ein Metakaolin-Partikel mit aufwachsenden Hydratphasen an der Oberfläche abgebildet.

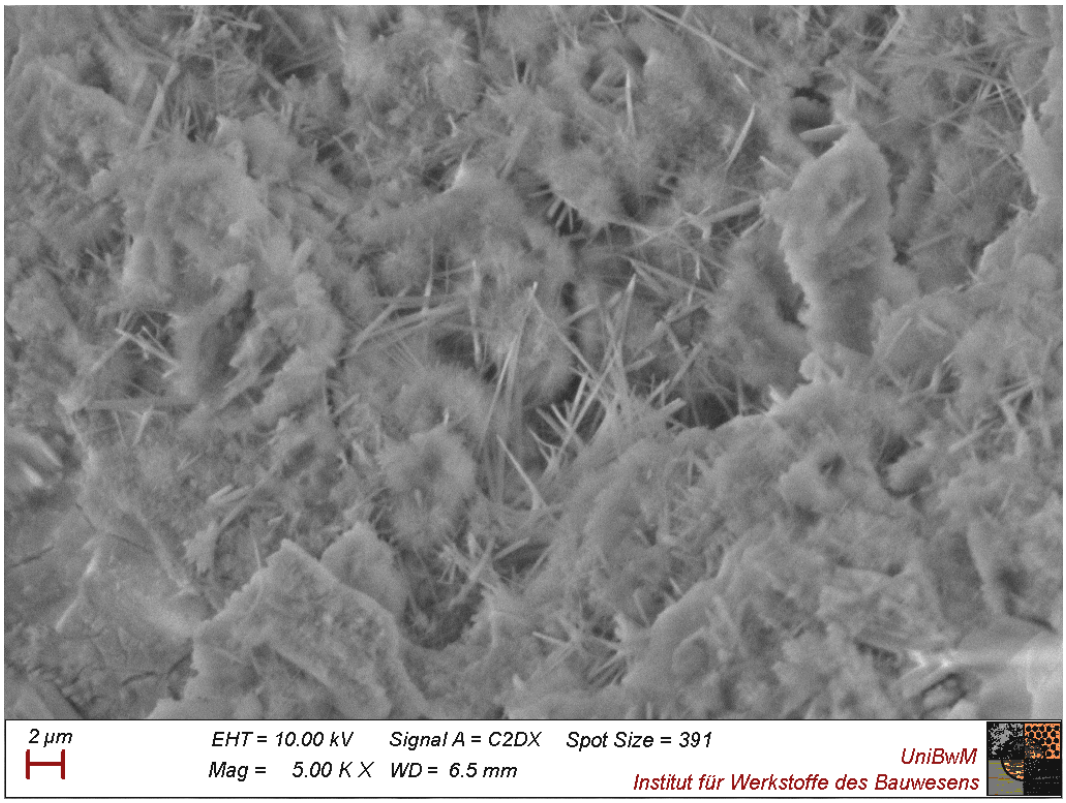

Abbildung 5-53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Probe unbedampft, Vergrößerung 5.000-fach) der Mischung Z2_RM nach zwei Tagen Hydratation

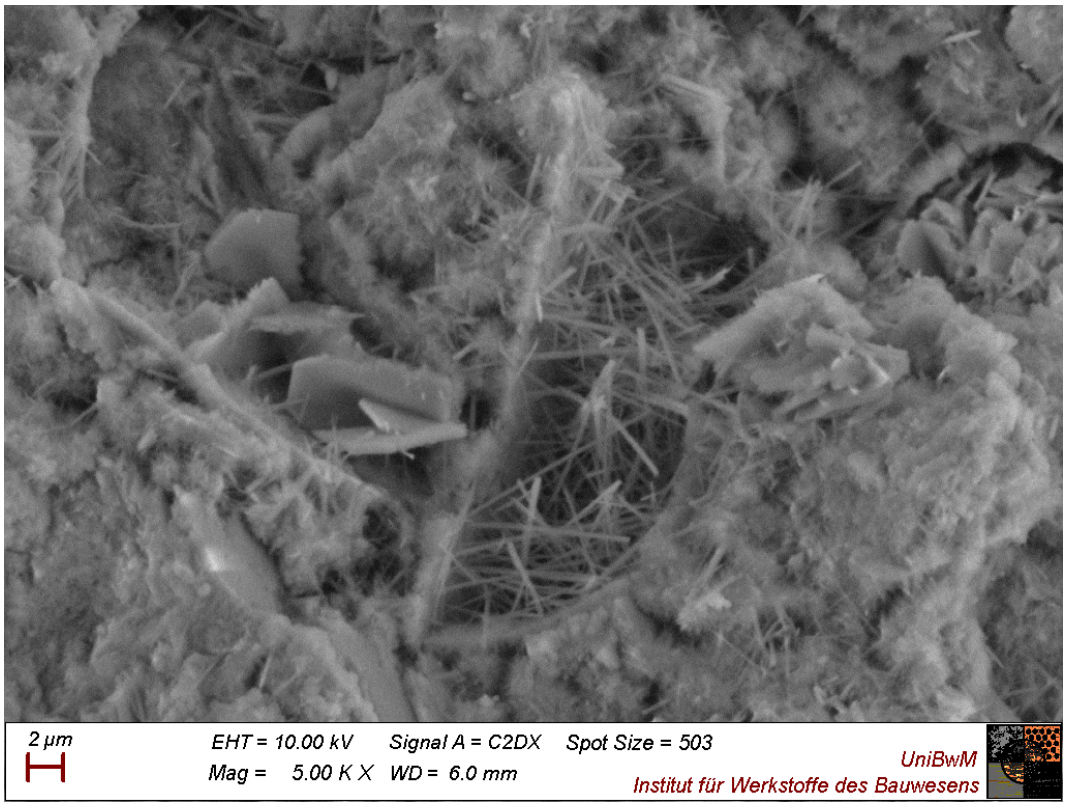

Abbildung 5-54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Probe unbedampft, Vergrößerung 5.000-fach) der Mischung Z2_20CT nach zwei Tagen Hydratation

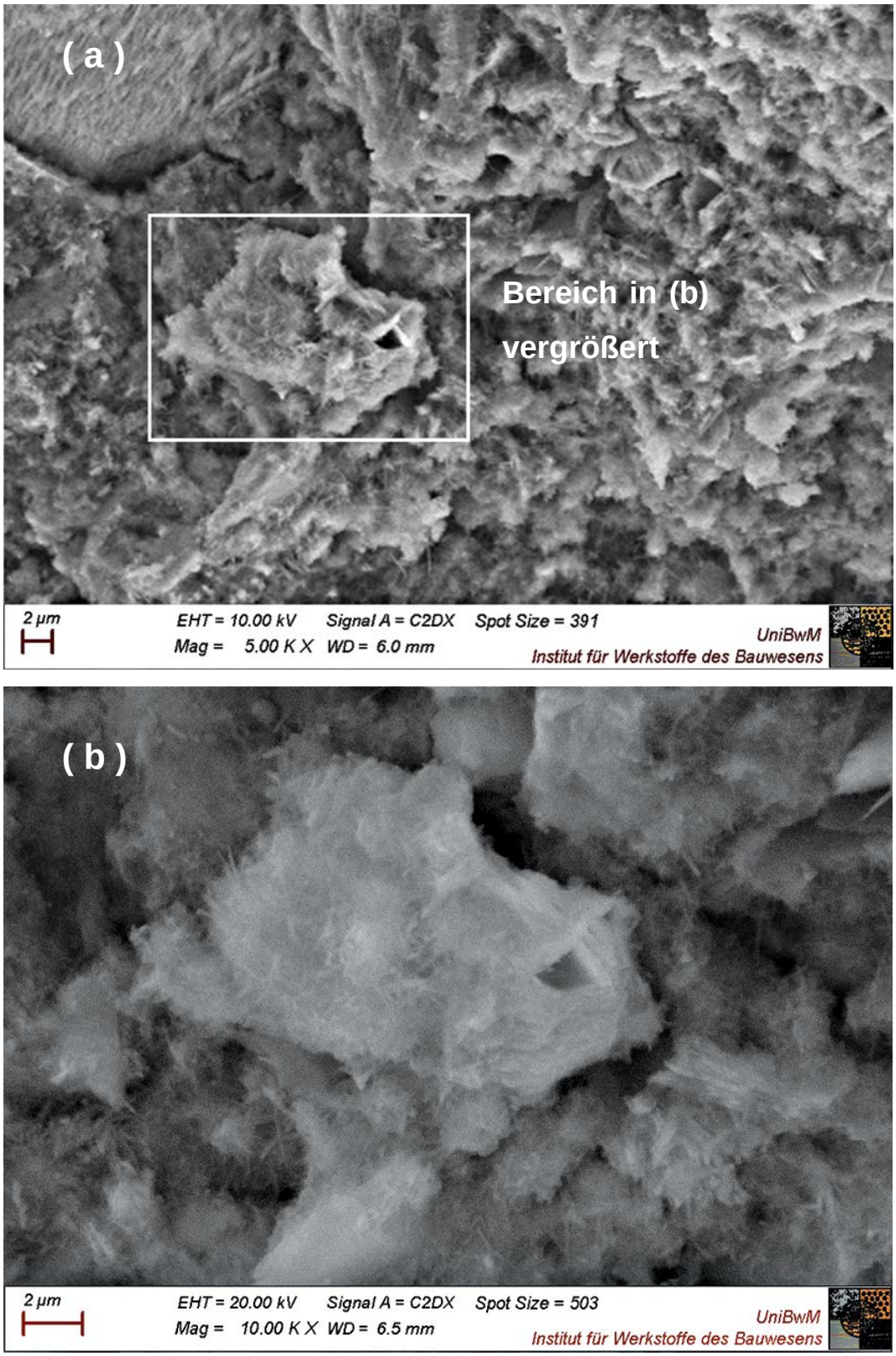

Abbildung 5-55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mischung Z2_20Mk nach zwei Tagen Hydratation (Probe unbedampft)

a) Vergrößerung 5.000-fach

b) Bildausschnitt aus (a) bei 10.000-facher Vergrößerung

5.3 Hydratationsverlauf bis 180 Tage

5.3.1 Hydratphasenentwicklung mittels XRD

Hydratationsverlauf des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone

Die Hydratphasenentwicklung des Zementes Z1 in der RM, mit 10CT, 20CT, 30CT und mit 20Mk nach zwei, 28, 90 und 180 Tagen zeigt Abbildung 5-56.

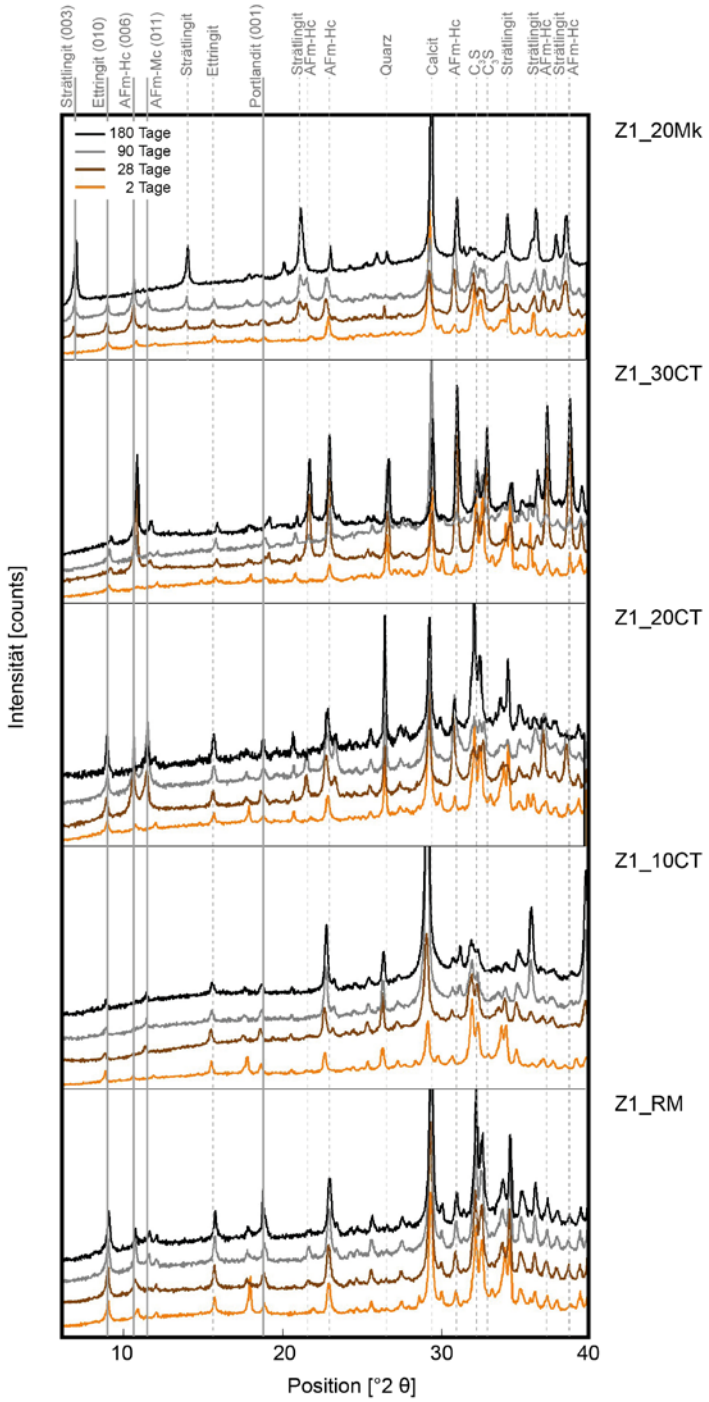

Abbildung 5-56: Hydratphasenentwicklung des Zements Z1 in der Referenzmischung (Z1_RM) und unter Zugabe calcinierter Tone bei w/b 0,6

In der Mischung **Z1_RM** sind nach zwei Tagen Hydratation die Hydratphasen Ettringit, Monosulfat, AFm-Hc und Portlandit identifizierbar. Ettringit (010) bleibt über den gesamten betrachteten Zeitraum stabil und zeigt eine leichte Schulter bei 9,251 ° 2θ, die Monosulfat (003) zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 5-57). Die Intensität von AFm-Hc (006) nimmt bis 90 Tage zu und stagniert dann unter der Bildung von AFm-Mc (011). Portlandit (001) zeigt mit zunehmenden Hydratationsalter eine Erhöhung der Peak-Intensität und charakterisiert damit die fortschreitende silikatische Klinkerreaktion.

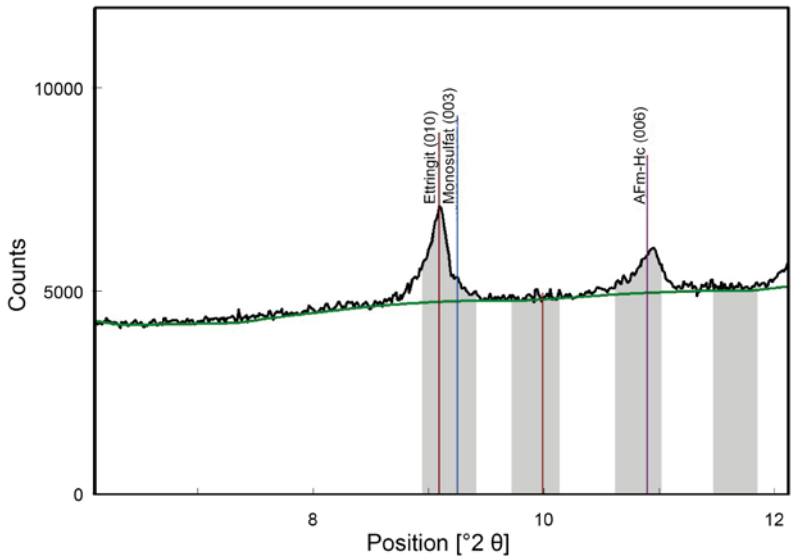

Abbildung 5-57: Darstellung der Peaklagen bis zwölf °2 θ der Mischung Z1_RM im Hydratationsalter von zwei Tagen

Die Mischungen **Z1_10CT** zeigen für die Hydratphasen Ettringit (010) sowie AFm-Hc (011) geringe Intensitäten und für die Klinkerphasen des Zementes eine verzögerte Auflösung. Nach sieben Tagen ist ein schwaches Signal der Hydroxy-AFm Phase C_2AH_8 (OH-AFm (006)) detektierbar (siehe Abbildung 5-58).

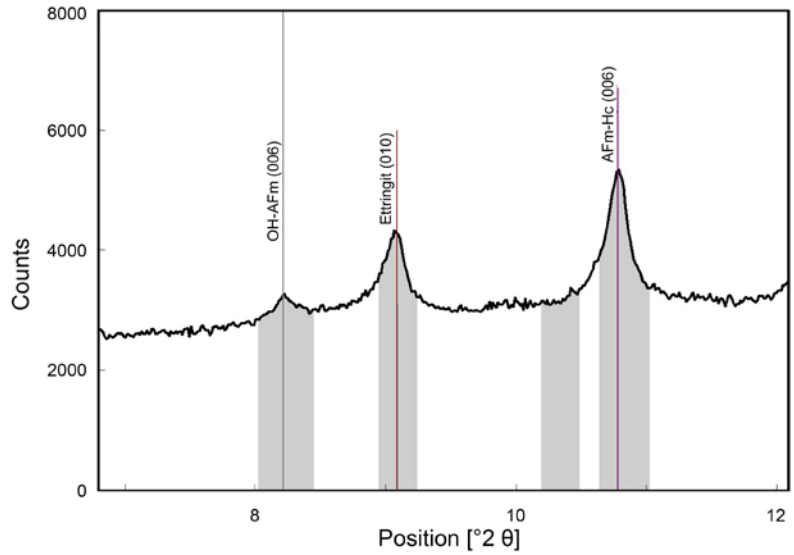

Abbildung 5-58: Darstellung der Peaklagen bis zwölf °2 θ der Mischung Z1_10 CT im Hydratationsalter von sieben Tagen

Für die Mischungen **Z1_20CT** sind verstärkte Ettringit-Peaks (010) ohne Monosulfatbildung mit zunehmenden Hydratationsalter festzustellen. AFm-Hc ist schon in der frühen Hydratation (siehe Abschnitt 5.2.2) und erste AFm-Mc Beugungssignale sind ab 14 Tagen Hydratation zu verzeichnen, welche sich im weiteren Verlauf nach 28 Tagen deutlich verstärken. Zwischen 90 und 180 Tagen wird der AFm-Hc-Peak deutlich geschwächt und AFm-Mc stabilisiert. Hydroxy-AFm kann nicht identifiziert werden.

Die Mischungen **Z1_30CT** zeigen ebenso Ettringit (010), welcher in der Intensität deutlich schwächer ausgeprägt ist und keinen Monosulfat-Peak. Die Intensitäten der AFm-Phasen Hc und Mc nehmen im Hydratationsverlauf deutlich zu. Portlandit (001) ist im gesamten Hydratationszeitraum nur schwach nachweisbar.

In **allen Mischungen mit CT** konnte röntgenografisch keine Strätlingit-Bildung (C_2ASH_8) nachgewiesen werden.

In den Mischungen mit **Z1_20Mk** ist ab 14 Tagen die Bildung von Strätlingit nachweisbar (Abbildung 5-59), welche im weiteren Hydratationsverlauf deutlich an Intensität zunimmt (vgl. Abbildung 5-56). Neben Ettringit (010) sind AFm-Hc (006) und ab 90 Tagen AFm-Mc (011) vorhanden, jedoch mit deutlich geringeren Intensitäten als für die Mischungen mit CT. Als Schulter des AFm-Hc-Peaks (006) ist Monosulfat AFm-Ms (006) mit der Summenformel $C_4A\bar{S}H_{11}$ nachweisbar. Der Portlandit-Peak (001) zeigt im gesamten betrachteten Hydratationszeitraum nur geringe Intensitäten.

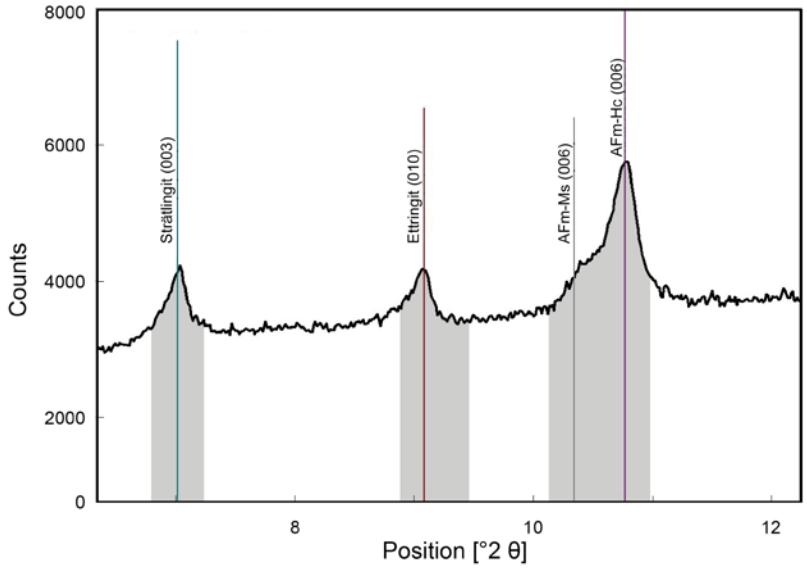

Abbildung 5-59: Darstellung der Peaklagen bis zwölf °2 θ für die Mischung Z1_20Mk im Hydratationsalter von 14 Tagen

Hydratationsverlauf des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone

Die Hydratphasenentwicklung des Zementes Z2 in der RM, mit 10CT, 20CT, 30CT und mit 20Mk nach zwei, 28, 90 und 180 Tagen zeigt Abbildung 5-60.

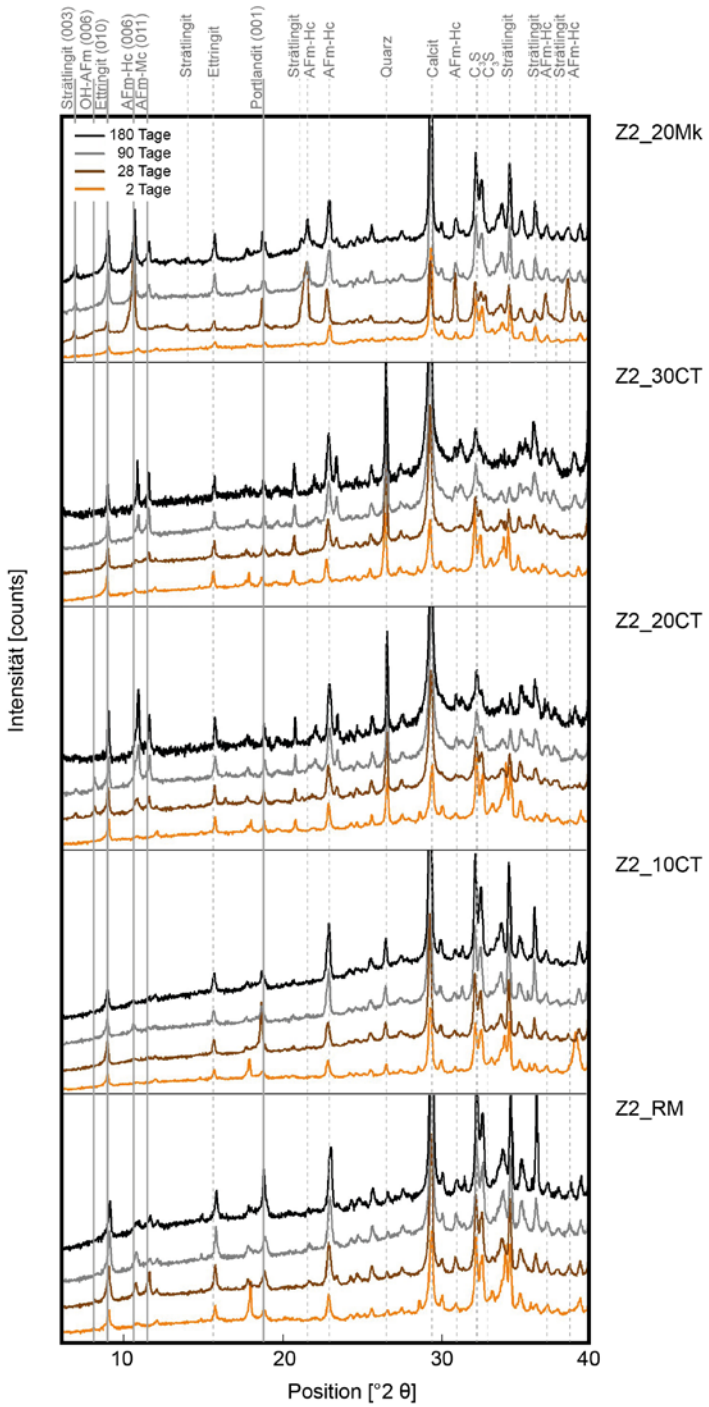

Abbildung 5-60: Hydratphasenentwicklung des Zements Z2 in der Referenzmischung (Z1_RM) und unter Zugabe calcinierter Tone bei w/b 0,6

In der Referenzmischung **Z2_RM** ist der Ettringit-Peak (010) sehr deutlich im gesamten Hydratationszeitraum ausgeprägt (Abbildung 5-60). Die AFm-Phasen können als Hc und Mc nach 28 Tagen identifiziert werden. Hydroxy-AFm und Monosulfat sind im untersuchten Zeitraum nicht nachweisbar. In Abbildung 5-60 wird ersichtlich, dass der Portlandit-Peak (001) in Z2_RM mit der Zeit deutlich an Intensität zunimmt.

Die Mischung **Z2_10CT** zeigt nur geringe Intensitäten der Hydratphasen Ettringit (010) und AFm-Hc (011). Während Ettringit schon in der frühen Hydratation detektiert wird, ist AFm-Hc erst nach 28 Tagen nachweisbar. Ebenso schwach ist das Beugungssignal von Portlandit (001) ausgeprägt.

Für die Mischung **Z2_20CT** ist nach 28 Tagen Hydratation ein schwaches Strätlingit-Signal (003) festzustellen. Ebenso liegen OH-AFm (006) mit der Summenformel C_4AH_{19} sowie AFm-Hc (006) und Mc (011) vor (vgl. Abbildung 5-61). Die Intensitäten dieser AFm-Phasen nehmen mit zunehmenden Hydratationsalter zu.

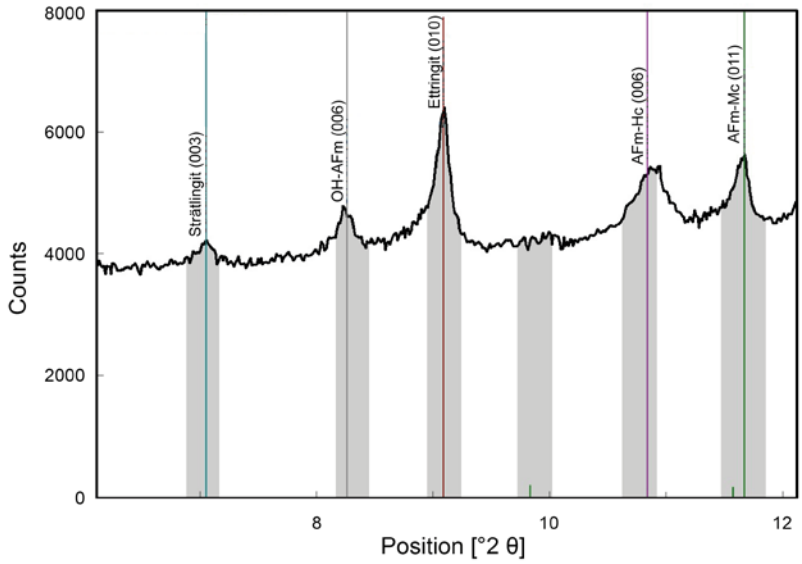

Abbildung 5-61: Darstellung der Peaklagen bis zwölf °2 θ für die Mischung Z2_20CT im Hydratationsalter von 28 Tagen

In der Mischung **Z2_30CT** können Ettringit, AFm-Hc und Mc nachgewiesen werden, wobei die Bildung von Ettringit und AFm-Hc bereits in der frühen Hydratation (vgl. Abschnitt 5.2.2) belegt wurde. Die Hydratphase AFm-Mc ist nach 28 Tagen Hydratation detektierbar. Die Portlandit-Intensität (001) bleibt über den gesamten Hydratationsverlauf gering.

Für die **Mischung Z2_20Mk** erscheint Strätlingit (003) ab 28 Tagen als Beugungsreflex und es gibt einen schwachen Peak des $C_4A_2H_{19}$ von Hydroxy-AFm (OH-AFm). Die Ettringit- und AFm-Hc Intensitäten nehmen über dem betrachteten Hydratationszeitraum zu. AFm-Mc ist ab 90 Tagen nachweisbar.

Zusammenfassend ist in beiden Zementen zwischen zwei und 180 Tagen mit steigender Zugabe CT und bei 20Mk eine vermehrte AFm-Bildung festzustellen. Strätlingit kann nur in den Mk-Mischungen (mit Ausnahme eines schwachen Strätlingit-Reflexes bei Z2_20CT) nachgewiesen werden.

5.3.2 Untersuchungen an Porenlösungen

Die Analyse an Porenlösungen erfolgte nach zwei, sieben, 14, 28, 90 und 180 Tagen an Proben, die mittels Auspressverfahren (siehe Abschnitt 4.4.3) gewonnen wurden.

Zusammensetzung der Porenlösung des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone

Die Aluminium-Ionenkonzentration in der Porenlösung (Abbildung 5-62, links) ist in der RM mit Werten kleiner 0,20 mmol/l sehr gering und steigt mit zunehmender Substitutionsrate an CT an. Dabei ist für 20CT und 30CT zwischen 28 und 90 Tagen die größte Zunahme der Al-Ionenkonzentration zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu findet in den Mischungen mit 20Mk bereits zwischen zwei und sieben Tagen eine deutliche Erhöhung der Al-Ionenkonzentration statt, welche dann im weiteren Verlauf ab 28 Tagen auf diesem Niveau stagniert. Auch für die Silicium-Ionenkonzentrationen (Abbildung 5-62, rechts) sind mit steigender Substitutionsrate von CT höhere Gehalte festzustellen, wobei ein deutlicher Anstieg für die Mischungen mit CT zwischen 14 und 28 Tagen zu verzeichnen ist, der sich im weiteren Hydratationsverlauf aber deutlich abschwächt. Für die Mischungen mit Mk steigt die Si^{4+}-Konzentration in der Porenlösung zwischen zwei und sieben Tagen deutlich von 0,25 auf 0,56 mmol/l an und weist im weiteren Verlauf bis 28 Tage einen Rückgang auf 0,23 mmol/l mit einer anschließenden geringfügigen Erhöhung bis 180 Tage auf.

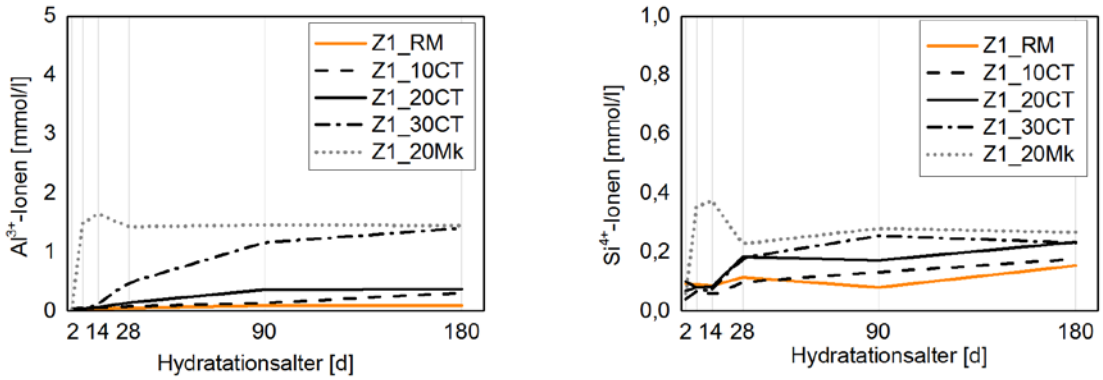

Abbildung 5-62: Verlauf der Al^{3+}- (links) und Si^{4+}- (rechts) Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z1 unter Zusatz calcinierter Tone zwischen zwei und 180 Tagen Hydratation

Die Sulfat-Ionenkonzentration in der Porenlösung in Abbildung 5-63 (links) liegt nach sieben Tagen in allen Mischungen bei kleiner 2,5 mmol/l. In der RM und in der Mischung mit 10CT erhöhen sich die Werte im weiteren Hydratationsverlauf auf 4 mmol/l. Dies deutet auf die Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat hin, während mit steigender Substitutionsrate CT und bei Mk die Hydratphase Ettringit stabilisiert wird. Für alle Mischungen kann unter Zusatz calcinierter Tone eine erhöhte Calcium-Bindung gegenüber der RM im Hydratationsalter von 28 bis 180 Tagen festgestellt werden. Die Calcium-Bindung (Abbildung 5-63 rechts) findet bis 28 Tage in den Mischungen mit CT langsamer statt und erhöht sich ebenfalls mit stei-

gender Substitutionsrate CT. Dagegen weisen die Mischungen mit Mk bereits nach zwei Tagen niedrige Ca-Ionenkonzentrationen in der Porenlösung auf.

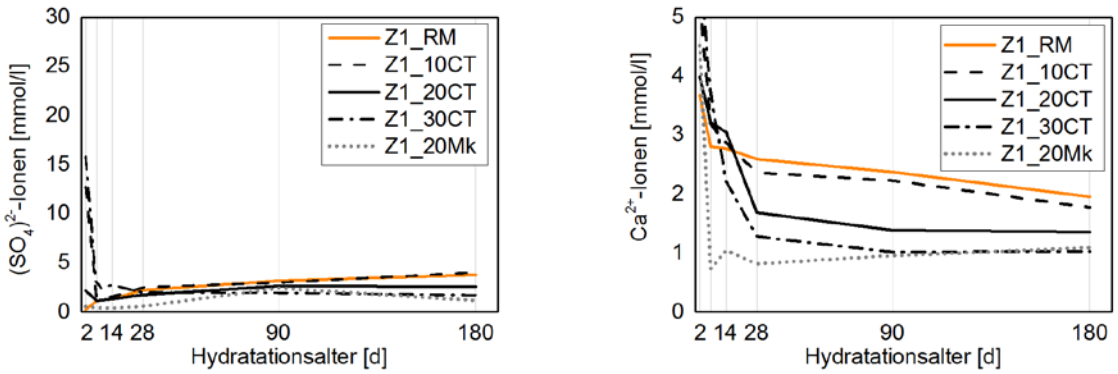

Abbildung 5-63: Verlauf der Sulfat- (links) und Calcium- (rechts) Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z1 und unter Zusatz calcinierter Tone zwischen zwei und 180 Tagen Hydratation

Die Alkalikonzentrationen Na^+ und K^+ in Abbildung 5-64 liegen für die Mischungen unter Zusatz calcinierter Tone unter den Gehalten der Referenzmischung. Trotz des hohen Alkalieintrages durch CT wird mit steigender Substitutionsrate die Alkalikonzentration gesenkt. Auch kann die erwartete verstärkte Freisetzung von K^+-Ionen als Nachweis für die Auflösung der Tonpartikel des kaliumreichen Tongemisches nicht festgestellt werden. Abbildung 5-65 zeigt den Verlauf der Hydroxid-Ionenkonzentration in den Porenlösungen und stellt übereinstimmend mit den vorausgegangenen Ergebnissen eine sinkende OH^--Konzentration mit steigender Substitutionsrate an CT bzw. bei Zusatz von Mk dar.

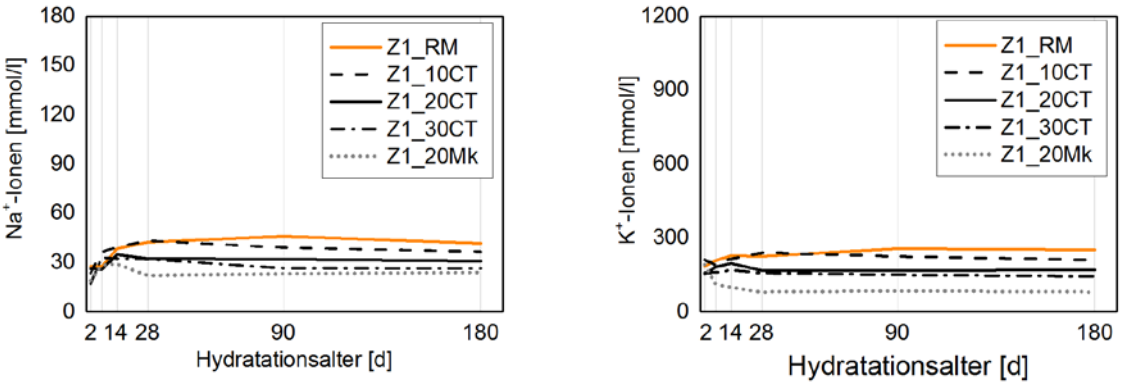

Abbildung 5-64: Verlauf der Natrium- (links) und Kalium- (rechts) Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z1 und unter Zusatz calcinierter Tone zwischen zwei und 180 Tagen Hydratation

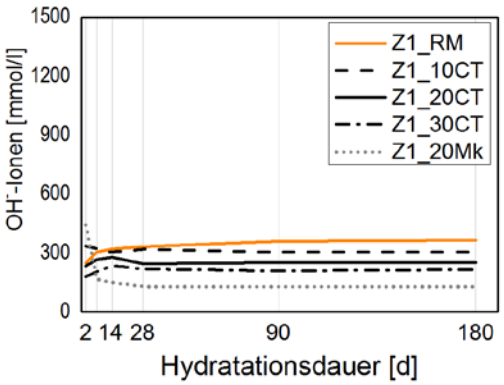

Abbildung 5-65: Verlauf der Hydroxid-Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z1 und unter Zusatz calcinierter Tone zwischen zwei und 180 Tagen Hydratation

Zusammensetzung der Porenlösung des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone

In Abbildung 5-66 ist der Verlauf der Aluminium- (links) und Silicium- (rechts) Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z2 und unter Zusatz calcinierter Tone dargestellt. Dabei sind in der Referenzmischung des Zementes Z2 geringe Aluminium-Ionenkonzentrationen kleiner 0,1 mmol/l für den gesamten Hydratationszeitraum bis 180 Tage nachweisbar. Mit Erhöhung der CT-Substitutionsrate ist zwischen sieben und 28 Tagen ein erster deutlicher Anstieg der Al^{3+}-Konzentration und für 30CT auch bis 180 Tage zu verzeichnen. Die Mischungen mit Mk zeigen bereits zwischen zwei und sieben Tagen eine signifikante Zunahme der Al^{3+}-Gehalte in der Porenlösung auf 3,2 mmol/l, welche dann bis 180 Tage kontinuierlich abnehmen. Ebenso kann eine höhere Freisetzungsrate an Si^{4+} in der Porenlösung mit steigendem CT-Gehalt in der Mischung festgestellt werden. Die Mischungen mit Mk zeigen zunächst bis 14 Tage deutlich höhere Si^{4+}-Konzentrationen, dann jedoch bis 28 Tage einen starken Rückgang der Si-Ionengehalte. Im weiteren Verlauf stagniert die Si^{4+}-Konzentration in der Porenlösung der Mischung Z2_20Mk.

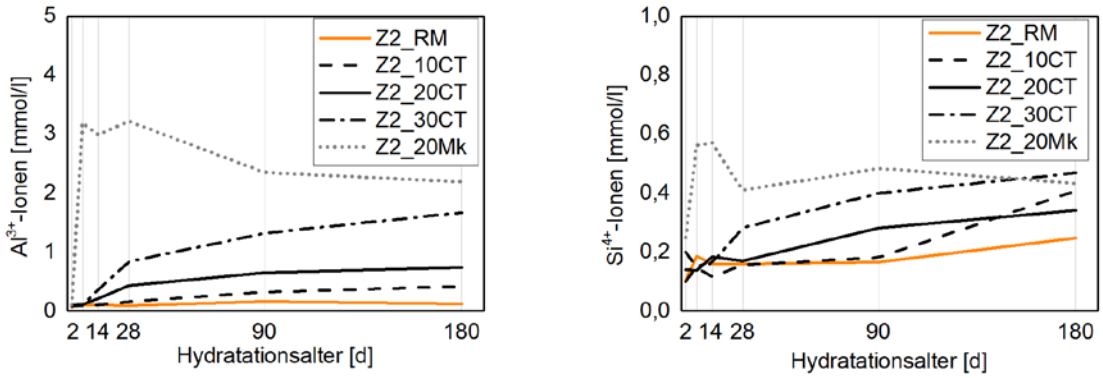

Abbildung 5-66: Verlauf der Aluminium- (links) und Silicium- (rechts) Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone zwischen zwei und 180 Tagen Hydratation

In Abbildung 5-67 sind die Sulfat-Gehalte in der Porenlösung des Zementes Z2 und unter Zugabe calcinierter Tone dargestellt. Es zeigt sich, dass die Sulfate in der RM bis 14 Tagen zunehmend eingebunden werden und danach mit fortschreitendem Hydratationsalter die Sulfat-Konzentration in der Porenlösung kontinuierlich ansteigt. Mit steigender Substitutionsrate an CT wird die Zeitdauer der Sulfat-Bindung verlängert (bei 30CT bis 28 Tage) und bleibt im weiteren Verlauf bis 180 Tage nahezu konstant. Für die Mischungen mit Mk sind über den gesamten Hydratationszeitraum nur geringe Sulfat-Ionenkonzentrationen von weniger 2 mmol/l in der Porenlösung vorhanden. Die Calcium-Bindung (Abbildung 5-67, rechts) ist in allen Mischungen des Zementes Z2 unter Zusatz calcinierter Tone in Abhängigkeit von der Substitutionsrate erhöht.

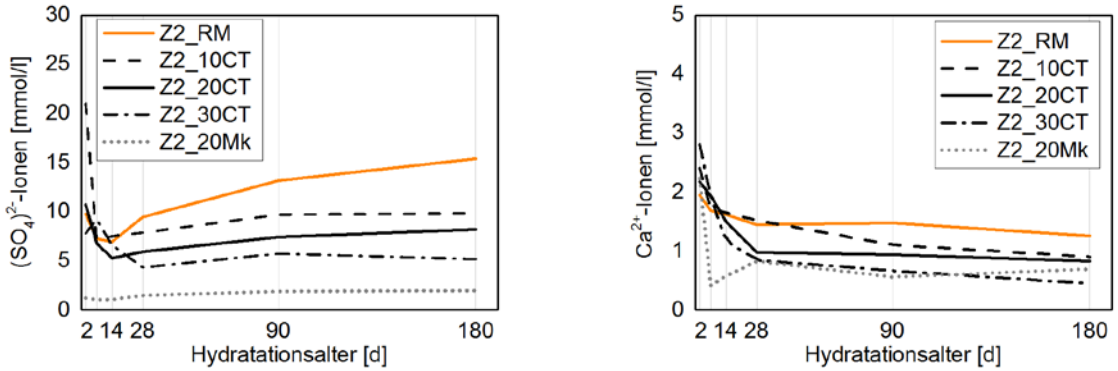

Abbildung 5-67: Verlauf der Sulfat- (links) und Calcium- (rechts) Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z2 und unter Zusatz calcinierter Tone zwischen zwei und 180 Tagen Hydratation

Der Alkaligehalt in der Porenlösung sinkt ebenfalls mit steigender Zugabe an CT und bei 20Mk (Abbildung 5-68). Für das alkalireiche Tongemisch CT kann über den Hydratationszeitraum kein Anstieg der Alkalikonzentration in der Porenlösung festgestellt werden.

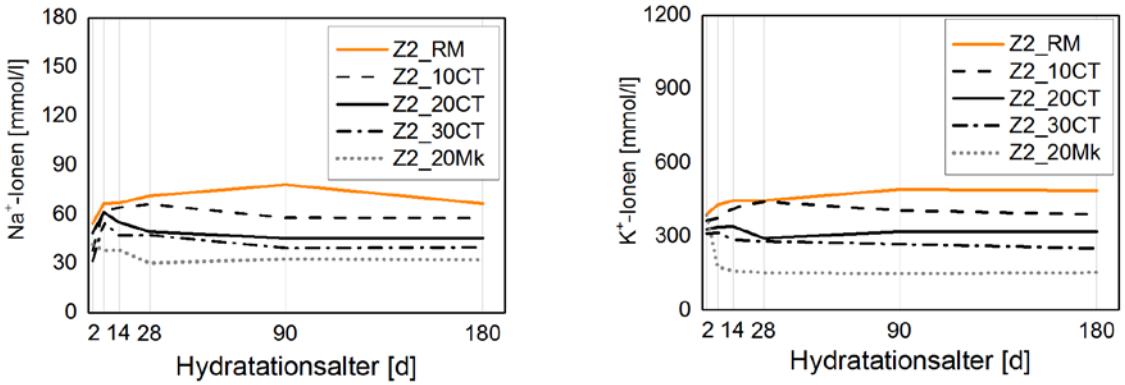

Abbildung 5-68: Verlauf der Natrium- (links) und Kalium- (rechts) Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z2 und unter Zusatz calcinierter Tone zwischen zwei und 180 Tagen Hydratation

Die OH^--Konzentrationen in den Mischungen mit Z2 zeigen, dass für 10CT und 30CT nach 14 Tagen, für 20CT nach 28 Tagen und für Mk nach 7 Tagen Hydratation nur noch geringfügige Änderungen in den OH^--Gehalten auftreten.

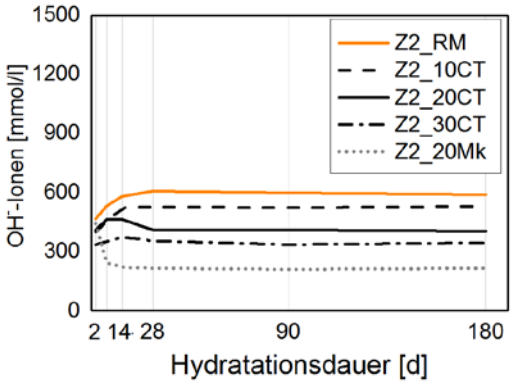

Abbildung 5-69: Verlauf der Hydroxid-Ionenkonzentration in der Porenlösung des Zementes Z2 und unter Zusatz calcinierter Tone zwischen zwei und 180 Tagen Hydratation

Zusammenfassend können für das calcinierte Tongemisch (CT) bis 14 bzw. 28 Tagen die größten Veränderungen in der Zusammensetzung der Porenlösung festgestellt werden. In diesem Zeitraum erhöhen sich die Al- und Si-Gehalte signifikant bei gleichzeitigem Abfall der Sulfat- und Calciumgehalte. Ergänzend dazu bleiben sowohl die OH^--Gehalte als auch die Alkalikonzentrationen in der Porenlösung nach 28 Tagen konstant. Für die Mischungen mit Mk können die gleichen Feststellung getroffen werden, jedoch laufen die Veränderungen in den ersten sieben Tagen ab und die Freisetzungs- bzw. Bindungsraten sind im Vergleich zur RM und allen Substitutionsraten mit CT am höchsten.

5.3.3 Untersuchungen der Hydratwasser- und CH-Bindung

Die Bestimmung der Hydratwasser- und CH-Bindung erfolgte nach sieben, 28, 90 und 180 Tagen und ist in Abschnitt 4.4.4 methodisch beschrieben. Diese Untersuchungen sollen klären, wie sich calcinierte Tone auf die Wasserbindung im zementären System auswirken und in welchen Hydratphasen Wasser chemisch gebunden wird. Mit der Bestimmung des CH-Umsatzes kann die puzzolane Reaktionskinetik erfasst werden.

Wasser- und CH-Bindung im Zement Z1 unter Zusatz calcinierter Tone

Die Ergebnisse der untersuchten Mischungen sind in Abbildung 5-70 für die Wasserbindung (links) und zum CH-Gehalt (rechts) dargestellt.

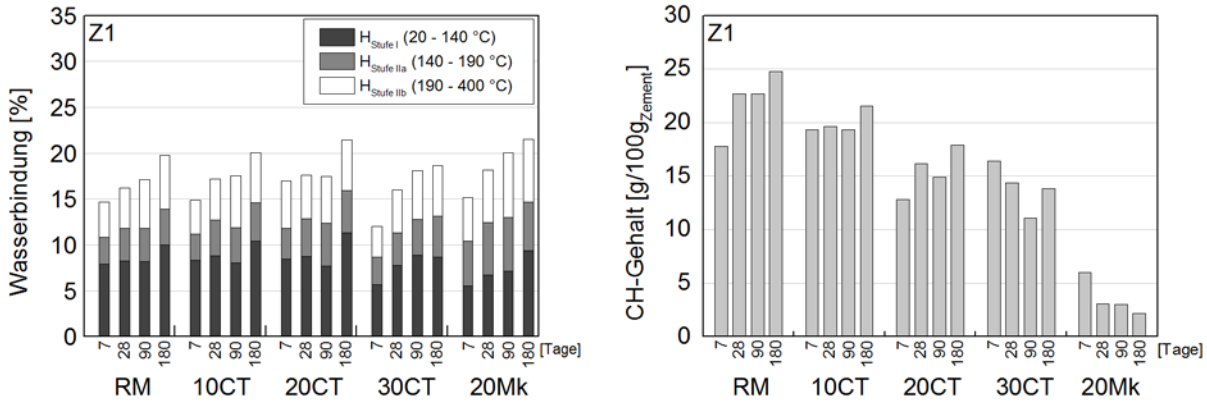

Abbildung 5-70: Wasserbindung in M.-% (links) und CH-Gehalt in g/100 g Zement (rechts) zwischen sieben und 180 Tagen für die Mischungen mit Z1

Die Gesamtwasserbindung (20 – 400 °C) entspricht für 10CT und 20CT der Wasserbindung der Referenzmischung von 18 % nach 28 Tagen und rund 20 % nach 180 Tagen. Hingegen weisen die Mischungen mit 30CT eine niedrigere Gesamtwasserbindung auf. Differenziert man die Wasserbindungen in Stufe I (C-S-H und AFt) und Stufe II (AFm) so ist festzustellen, dass für 10CT und 20CT die Wasserbindungen sowohl in Stufe I als auch in Stufe II der Referenzmischung entsprechen. Bei 30CT ist eine niedrigere Wasserbindung in Stufe I, für Stufe II jedoch eine Wasserbindung in Höhe der RM festzustellen.

Die Mischungen mit Mk zeigen bis 28 Tage eine Gesamtwasserbindung von 18 %, was der RM entspricht. In den Mk-Mischungen wird weniger Wasser in Stufe I und mehr Wasser in Stufe II gebunden. Nach 90 und 180 Tagen liegt die Gesamtwasserbindung über der RM und es wird deutlich mehr Wasser in Stufe II gebunden.

Ab einem Hydratationsalter von 28 Tagen sinkt der CH-Gehalt mit steigender Substitutionsrate calcinierter Tone. Nach sieben Tagen liegt, ausgenommen die Mischung 10CT, der CH-Gehalt für alle Mischungen unter den Gehalten der RM und ein CH-Verbrauch ist bereits zwischen zwei und sieben Tagen zu verzeichnen (vgl. Abschnitt 5.2.4 und Tabelle A 23 im Anhang A 2.6).

Entwicklung der Wasserbindung im Zement Z2 unter Zusatz calcinierter Tone

In Abbildung 5-71 sind die Ergebnisse zur Wasserbindung (links) und zum CH-Gehalt (rechts) für den Zement Z2 und unter Zusatz calcinierter Tone dargestellt.

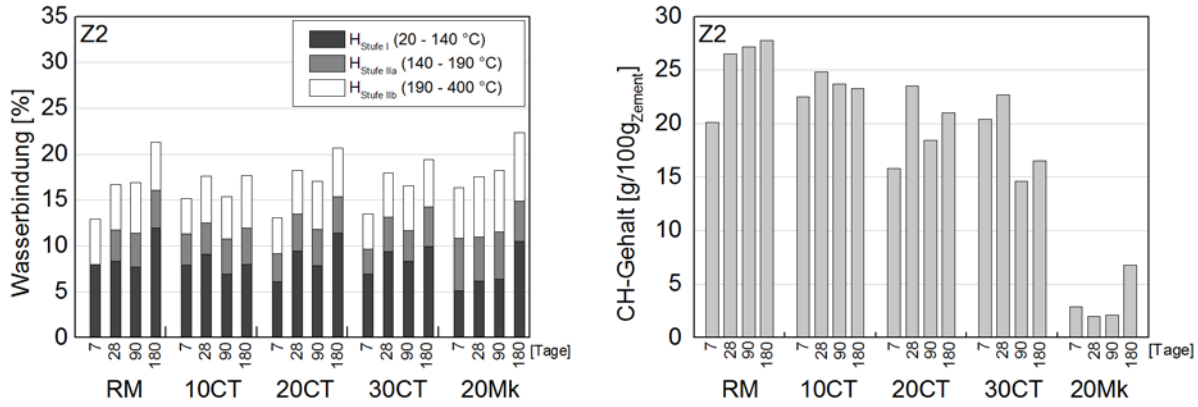

Abbildung 5-71: Wasserbindung in M.-% (links) und CH-Gehalt in g/100 g Zement (rechts) zwischen sieben und 180 Tagen für die Mischungen mit Z2

Im Zement Z2 ist für die RM und die Mischungen mit CT eine deutliche Zunahme der Wasserbindungen zwischen sieben und 28 Tagen Hydratation zu verzeichnen. Nach 28 Tagen sind die Gesamtwasserbindungen in den Mischungen mit CT gegenüber der RM leicht erhöht. Dabei wird mehr Wasser in Stufe I gegenüber Stufe II gebunden. Der CH-Gehalt nimmt, außer nach sieben Tagen bei 10CT und 30CT, mit steigender Substitutionsrate CT gegenüber der RM ab und weist für alle CT Mischungen zwischen 28 und 90 Tagen einen merklichen Abfall auf. Die Mischungen mit Mk zeigen nach sieben Tagen eine deutlich höhere Gesamtwasserbindung. Zwischen 28 und 180 Tagen entsprechen diese annähernd der RM. Auffällig ist jedoch, dass für Z2_20Mk im gesamten Hydratationszeitraum weniger Wasser in Stufe I und deutlich mehr in Stufe II gegenüber der RM gebunden wird. Der CH-Gehalt ist mit Werten von 2,1 g/100 g Zement deutlich niedriger als in RM und CT-Mischungen, steigt jedoch zwischen 90 und 180 Tagen deutlich wieder an.

Zusammenfassend erhöhen sich in **beiden Zementen** die Gesamtwasserbindungen (20 °C bis 400 °C) in allen untersuchten Mischungen mit zunehmenden Hydratationsalter. Während in den Mischungen mit CT mit abnehmendem CH-Gehalt eine bevorzugte Wasserbindung in Stufe I erfolgt, wird bei den Mischungen mit Mk eine erhöhte Wasserbindung in Stufe II festgestellt. Der CH-Verbrauch in den ersten 90 Tagen Hydratation ist für $Z_{1/2}$_Mk signifikant, spiegelt sich aber nicht in einer deutlichen Wasserbindung in Stufe I (C-S-H und Ettringit) wider. Dies wird auch für Z1_30CT beobachtet.

5.4 Eigenschaften im Zementstein

5.4.1 Untersuchungen der Porosität im Zementstein

Die Porosität im Zementstein stellt neben der Ionenlöslichkeit calcinierter Tone und dem verfügbaren CH in der Porenlösung einen entscheidenden Parameter für die ablaufenden Diffu-

sionsprozesse während der puzzolanen Reaktion dar. Die folgenden Ergebnisse zeigen den Einfluss calcinierter Tone auf die Porosität in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer. Die gemessenen Porenvolumina wurden in Porenklassen (vgl. Abschnitt 4.4.5) eingeteilt und die Porenklassenanteile der Kapillarporen, Mikrokapillarporen und Gelporen berechnet. Die Untersuchungen wurden an Proben mit w/b 0,6 (vgl. Abschnitt 4.3.2) nach zwei Tagen, 28 Tagen und 180 Tagen durchgeführt und die Resultate sind in Abbildung 5-72 bis Abbildung 5-74 dargestellt. Die Zusammenstellung der Ergebnisse zur Quecksilberdruckporosimetrie enthält Anhang A 3 in den Tabellen A 29 und A 30. Es konnten Porenradien im Bereich zwischen 3,7 nm bis 115 µm erfasst werden.

Nach zwei Tagen Hydratation ist die Porosität in beiden Zementen gegenüber RM für 20CT um 5 Vol.-% erhöht, für 20Mk um 5 Vol.-% erniedrigt. In den Mischungen mit 20CT sind zudem der Kapillar- und Mikrokapillarporenanteil deutlich, der Gelporenanteil leicht erhöht. Die Mischungen Z2_20Mk zeigen bereits nach zwei Tagen um 9 Vol.-% höhere Gelporenanteile.

Eine Erhöhung der Gelporenanteile bei gleichzeitigem Rückgang der Mikrokapillarporenanteile ist nach 28 und 180 Tagen mit zunehmender Substitutionsrate an CT und ebenso für die Mk-Mischungen festzustellen. Die Porosität nach 28 Tagen erfährt durch Zugabe calcinierter Tone gegenüber der RM keine Änderungen und ist auch nach 180 Tagen für Z1 ebenfalls unverändert bzw. für Z2 unter Zusatz calcinierter Tone mit steigender Substitutionsrate geringfügig erhöht.

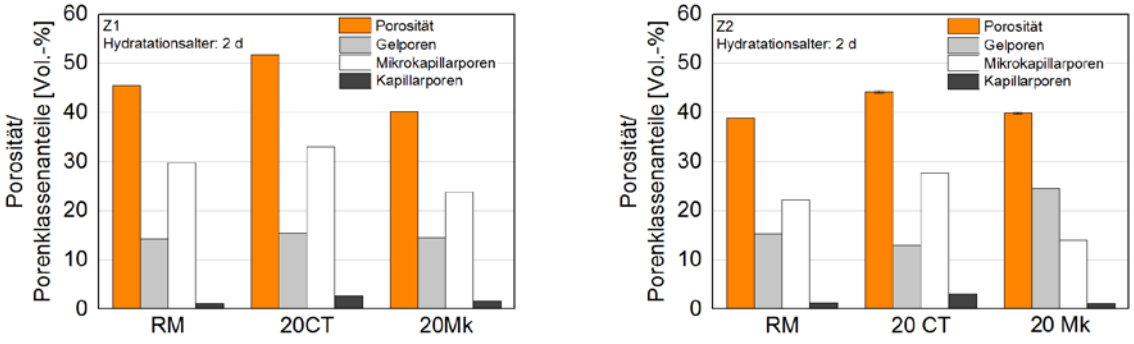

Abbildung 5-72: Porenklassenanteile und Porosität in Vol.-% der Bindemittelmischungen mit Z1 (links) und Z2 (rechts) nach zwei Tagen Hydratation (w/b = 0,6)

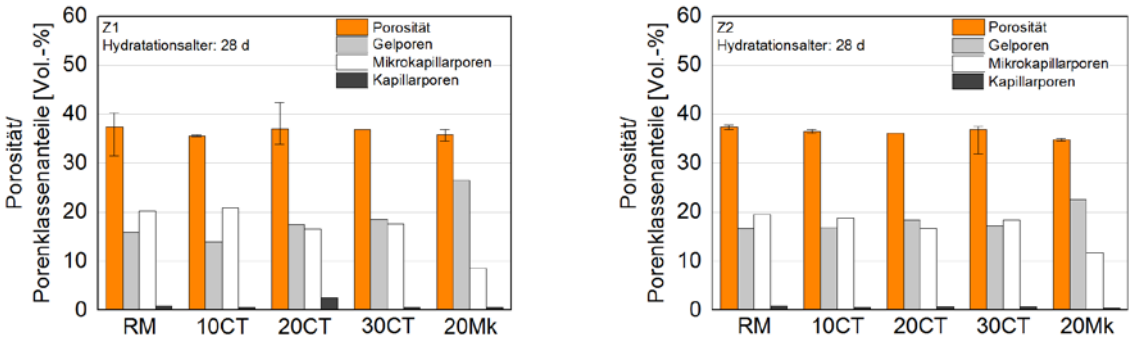

Abbildung 5-73: Porenklassenanteile und Porosität in Vol.-% der Bindemittelmischungen mit Z1 (links) und Z2 (rechts) nach 28 Tagen Hydratation (w/b = 0,6)

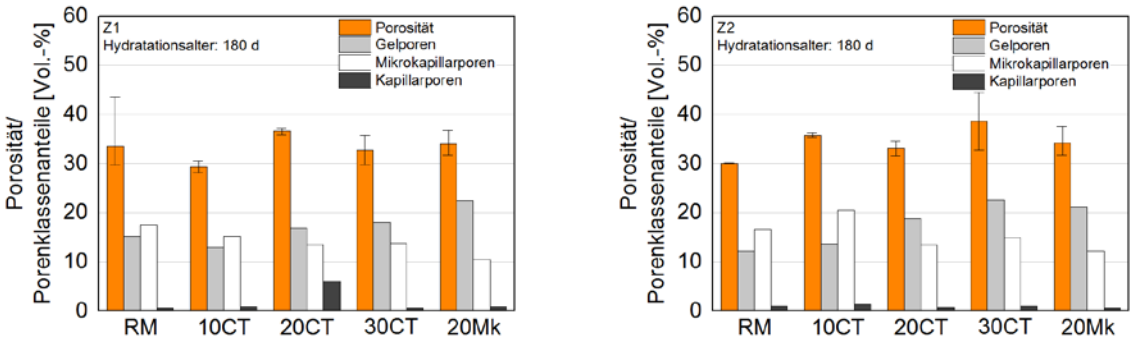

Abbildung 5-74: Porenklassenanteile und Porosität in Vol.-% der Bindemittelmischungen mit Z1 (links) und Z2 (rechts) nach 180 Tagen Hydratation (w/b = 0,6)

Die mittleren Porenradien sind in Abbildung 5-75 dargestellt und zeigen, dass diese mit zunehmendem Hydratationsalter (maßgeblich in den ersten 28 Tagen) abnehmen. Dies ist insbesondere für den Zement Z1 und bei Zugabe calcinierter Tone festzustellen. Für den Zement Z2 ist nur eine leichte Tendenz abzulesen. Die geringsten mittleren Porenradien zeigen die Mischungen 30CT und 20Mk. In den Mischungen mit Z1 liegen für diese Substitutionen bereits nach 28 Tagen die mittleren Porenradien bei kleiner 30 nm. Für den Zement Z2 wurden zusätzlich bei 20CT mittlere Porenradien im Gelporenbereich gemessen. Für die Mischungen RM und CT werden für beide Zemente nach 28 Tagen 37 % Porosität ermittelt und davon rund 16 % Gelporenanteil. Bei Zusatz von 20Mk ist in Kombination mit beiden Zementen eine Porosität von ca. 35 % festzustellen mit einem Gelporenanteil von 23 %.

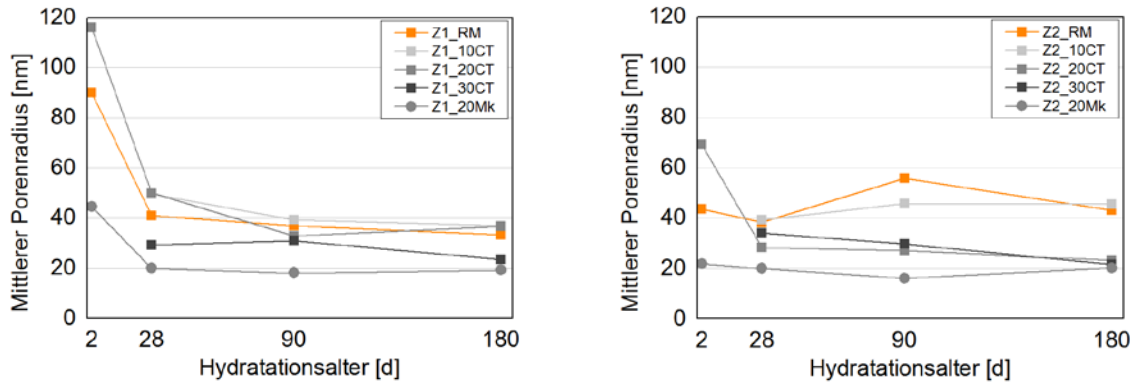

Abbildung 5-75: Mittlerer Porenradius in nm der Bindemittelmischungen mit Z1 (links) und Z2 (rechts) über die Hydratationsdauer von 180 Tagen (w/b = 0,6)

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Zugabe calcinierter Tone die Gesamtporosität nur geringfügig beeinflusst, wobei jedoch der Gelporenanteil vergrößert und die mittleren Porenradien verringert werden. Dies wirkt sich umso stärker aus, je höher die Substitutionsrate bzw. die Reaktivität der calcinierten Tone ist. Der Zement Z2 mit höherem Natriumäquivalent nimmt einen begünstigenden Einfluss auf die Porosität im jungen Alter und dies erhöht in der frühen Hydratation den Gelporenanteil unter Verringerung der mittleren Porengrößen.

5.4.2 Untersuchung der Festigkeitseigenschaften im Zementstein

Die Untersuchungen zum Einfluss calcinierter Tone auf die Festigkeitseigenschaften wurden ergänzend zu den vorangegangenen analytischen Versuchen durchgeführt und sollen den Einfluss des puzzolanen Effekts auf die Druckfestigkeit aufzeigen, der durch Zusatz calcinierter Tone erreicht werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sowohl die physikalischen und chemischen Wirkmechanismen calcinierter Tone als auch der Einfluss der Zementkonstitution erfasst werden. Die ermittelten Druckfestigkeiten der einzelnen Mischungen mit calcinierten Tonen und einer Substitutionsrate von 20 M.-% werden deshalb auf die Druckfestigkeit der Referenzmischung bezogen und sind in Abbildung 5-76 als Aktivitätsindex I_A für oWA und in Abbildung 5-77 für w/b = 0,6 dargestellt. Die Zusammenstellung der Daten zur Druckfestigkeit enthält Anhang A 4, Tabellen A 31 bis A 34.

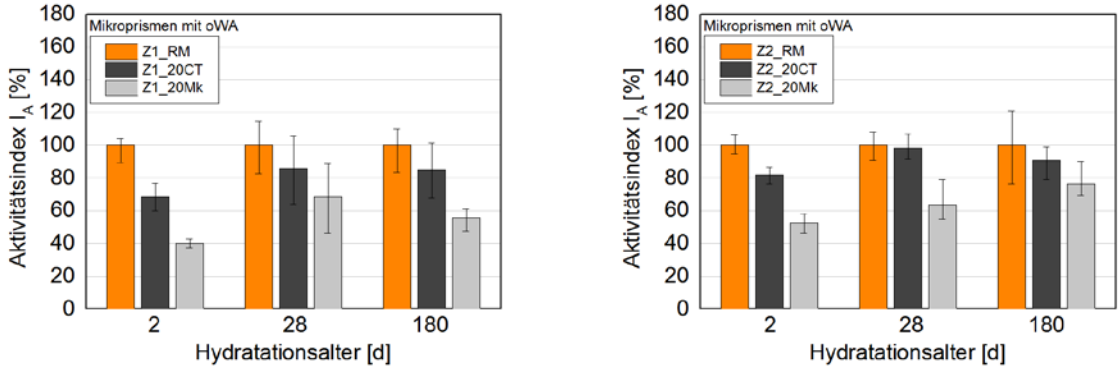

Abbildung 5-76: Aktivitätsindex I_A in % für die Mischungen Z1 (links) und Z2 (rechts) mit oWA unter Zusatz von 20CT und 20Mk nach zwei, 28 und 180 Tagen

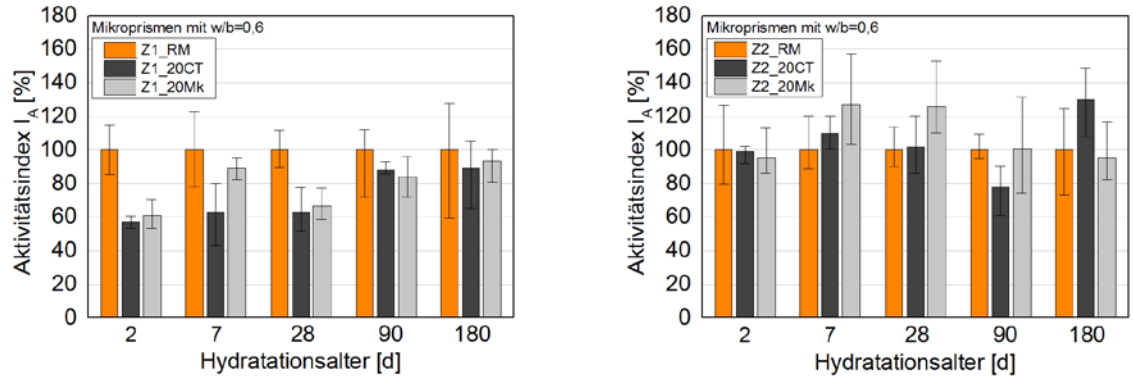

Abbildung 5-77: Aktivitätsindex I_A in % für die Mischungen Z1 (links) und Z2 (rechts) mit w/b=0,6 unter Zusatz von 20CT und 20Mk nach zwei, sieben, 28, 90 und 180 Tagen

Der Einfluss calcinierter Tone ist im starken Maße vom Wassergehalt der Mischungen abhängig. Mit steigendem w/b-Wert nehmen die Festigkeiten in allen untersuchten Mischungen ab. Während bei w/b = 0,6 der Aktivitätsindex nach 28 Tagen für das hochreaktive Mk über denen der CT-Mischungen liegt, wurden für die Mischungen mit oWA höhere Festigkeiten bei 20CT ermittelt. Die Mk-Mischungen weisen aufgrund der deutlich höheren w/b-Werte nach 28 Tagen lediglich 68 % auf.

Einen deutlichen Einfluss zeigen die Zementkompositionen und im Besonderen der Alkaligehalt der Zemente. Für den alkalireichen Zement Z2 werden unabhängig vom calcinierten Ton und dem w/b-Wert höhere Aktivitätsindizes ermittelt. Bereits nach zwei Tagen Hydratation entspricht bei w/b = 0,6 die Festigkeit der Mischungen mit 20CT und 20Mk der Festigkeit der Referenzmischung. Nach 28 Tagen liegt der Aktivitätsindex bei 102 % für 20CT und 126 % bei 20Mk.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Reaktionspotenzial calcinierter Tone

Das Reaktionspotenzial calcinierter Tone wird durch das Löslichkeitsverhalten von Al- und Si-Ionen aus den calcinierten Tonen, deren Reaktionsrate und der eigenständigen Bildung von Hydratphasen bedingt. Ein erster entscheidender Parameter ist die Freisetzungsrate von Aluminium- und Silicium-Ionen aus calcinierten Tonen, was konventionell als Löslichkeitsverhalten im alkalischen Medium bezeichnet wird. Dies wird bei calcinierten Tonen vom thermochemischen Aktivierungsgrad und dabei insbesondere vom Gehalt an aktivierten Schichtsilikaten und deren Gitterstörungsgrad bedingt (siehe Abschnitt 3.2.1). Die Ergebnisse in Abschnitt 5.1.1 zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden untersuchten calcinierten Tonen im zeitlichen Verlauf der Aluminium- und Silicium-Löslichkeiten und in der Menge an jeweils gelösten Ionen. Für Mk sind die Ionen-Löslichkeiten in den ersten zwei Tagen signifikant und bereits nach 6 Stunden sind durchschnittlich 40 % der Gesamtionenlöslichkeit nach 28 d erreicht. Im Gegensatz dazu zeigt CT in den ersten sieben Tagen nur sehr geringe Löslichkeiten und erst nach 28 Tagen steigt die Freisetzungsrate auf ein Viertel der Ionen-Freisetzungsrate von Mk. Des Weiteren sind aus den Ergebnissen zum Löslichkeitsverhalten auch Unterschiede im Verhältnis der gelösten Silicium- zu Aluminium-Ionen von Mk und CT feststellbar. In Abbildung 6-1 ist für die beiden untersuchten calcinierten Tone CT und Mk das Verhältnis der gelösten Si/Al-Ionen in Abhängigkeit von der Elutionsdauer dargestellt.

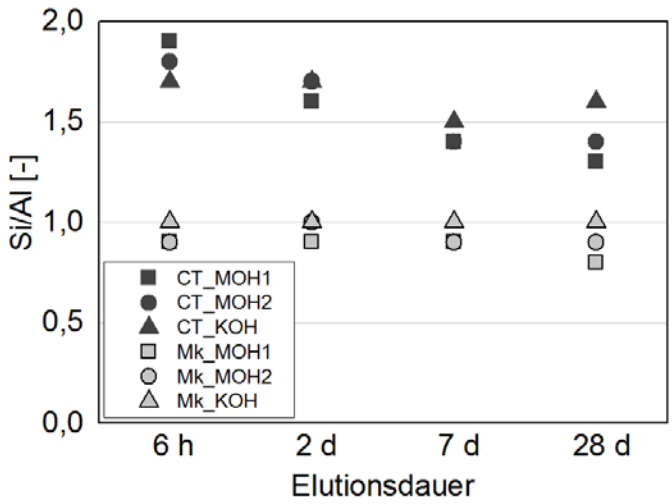

Abbildung 6-1: Verhältnis der gelösten Si/Al-Ionen über die Elutionsdauer

Das Verhältnis der gelösten Si/Al-Ionen liegt für Mk über den gesamten betrachteten Zeitraum bei rund Eins und entspricht damit der stöchiometrischen Zusammensetzung von Kaolin $Al_2Si_2O_7$. Für CT nimmt das Verhältnis Si/Al mit zunehmender Elutionsdauer leicht ab und sinkt von 1,8 auf 1,3. Dieses Ergebnis spiegelt die mineralogische Zusammensetzung des calcinierten Tongemisches wider. CT enthält 25 M.-% Metakaolin, welches aufgrund seiner Zweischichtstruktur leichter zugänglich ist und Si/Al-Ionen im Verhältnis 1:1 freisetzt. Der Anteil an Drei- und Vierschichtsilikaten (Glimmer, Illit und Chlorit) im CT beträgt 45 M.-%, welche Si/Al-Ionen im Verhältnis 2:1 freisetzen. Aus der Zusammensetzung von einem Teil Metakaolin zu zwei Teilen Drei- und Vierschichtsilikaten ergibt sich eine rechnerische Löslichkeit von Si/Al von 1,7. Dabei ist die Löslichkeit von Si aus den außenliegenden Tetraederschichten gegenüber der Löslichkeit von Al aus den innenliegenden Oktaederschichten begünstigt und führt zu einem höheren Si/Al-Verhältnis bei kürzerer Elutionsdauer. Zusätzlich bedingt der Calcinierungsprozess und der damit einhergehende Grad der strukturellen Unordnung der Schichtsilikate nach dem Calcinieren ebenfalls ein erhöhtes Löslichkeitsverhalten (siehe Abschnitt 3.2.1). Das verwendete Mk wurde im Flash-Calcinierer hergestellt und weist eine deutlich schnellere Freisetzungsrate auf als der CT aus einem Drehrohrofen und bestätigt damit die Ergebnisse der Literatur [98, 111, 135].

Neben der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung calcinierter Tone und dem Herstellverfahren zeigen die Ergebnisse eine deutliche Abhängigkeit der Freisetzungsrate von der Zusammensetzung der alkalischen Modellprüflösung. In Abbildung 6-2 sind die gelösten Ionen (als Summe der Al- und Si-Ionen) über dem pH-Wert der wässrigen Modellprüflösung dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Alkalimetallkonzentrationen Na und K in der wässrigen Lösung auch die Löslichkeit an Ionen aus den calcinierten Tonen ansteigt. Die Löslichkeit wird für beide calcinierten Tone durch eine Zunahme des pH-Wertes begünstigt, was mit den Ergebnissen von Lagier [82] übereinstimmt.

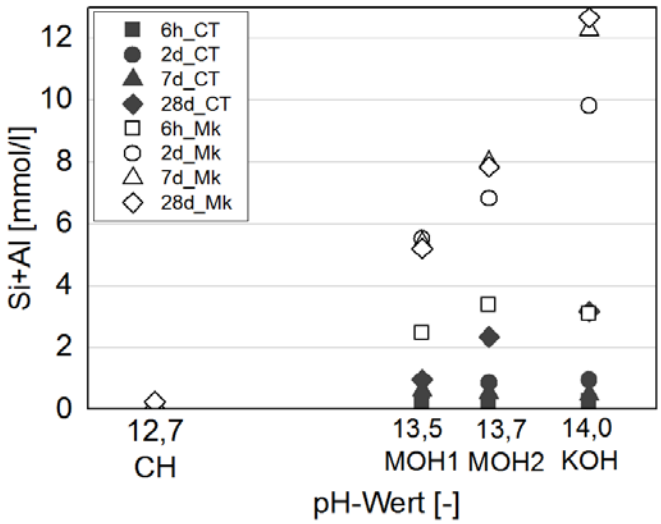

Abbildung 6-2: Summe der gelösten Si- und Al-Ionen über den pH-Wert der wässrigen Lösung

Die Untersuchungen zum Reaktionsverlauf bis 180 Tage in Abschnitt 5.1.4 und 5.1.5 zeigen jedoch, dass eine erhöhte Ionenlöslichkeit in den alkalischen Lösungen nicht unmittelbar mit einer hohen Reaktionsrate im puzzolanen Modellsystem unter Zusatz von Calciumhydroxid einhergeht. Die Bildung von Reaktionsprodukten wurde mit steigender Alkalikonzentration der Modellprüflösung nicht verstärkt. Dies wird von Alonso [4] auf eine behinderte $Ca(OH)_2$-Löslichkeit bei hohen OH^--Konzentrationen zurückgeführt. Weiter diskutiert Alonso in [3] die verminderte Reaktivität in hochalkalischen Lösungen. Nach diesen Untersuchungen wird bei hohen OH^--Konzentrationen die anionische Form von Ionen stabilisiert. Mit sinkendem pH-Wert fällt $Si(OH)_4$ als Feststoff aus. Eine steigende Konzentration an Ionen im Medium führt zu einer Minderung der Ionenlöslichkeit und darüber hinaus zur Senkung des Diffusionskoeffizienten und infolgedessen zur Verlangsamung von Diffusionsprozessen. Demnach werden in den hier untersuchten kaliumreichen Lösungen die ablaufenden Diffusionsprozesse erschwert und die Bildung von Reaktionsprodukten deutlich verzögert und vermindert.

Abbildung 6-3 zeigt die Korrelation zwischen der Wasserbindung [%] und den gelösten Al- und Si-Ionen [mmol/l] nach zwei und 28 Tagen für die beiden untersuchten calcinierten Tone. Dabei tritt nach zwei Tagen mit zunehmendem Anteil an gelösten Ionen auch eine höhere Wasserbindung auf. Im Gegensatz dazu ist nach 28 Tagen die Wasserbindung höher als nach zwei Tagen, zeigt jedoch keine Abhängigkeit zur Menge der gelösten Ionen. Dies wird im Folgenden für CT und Mk detailliert betrachtet.

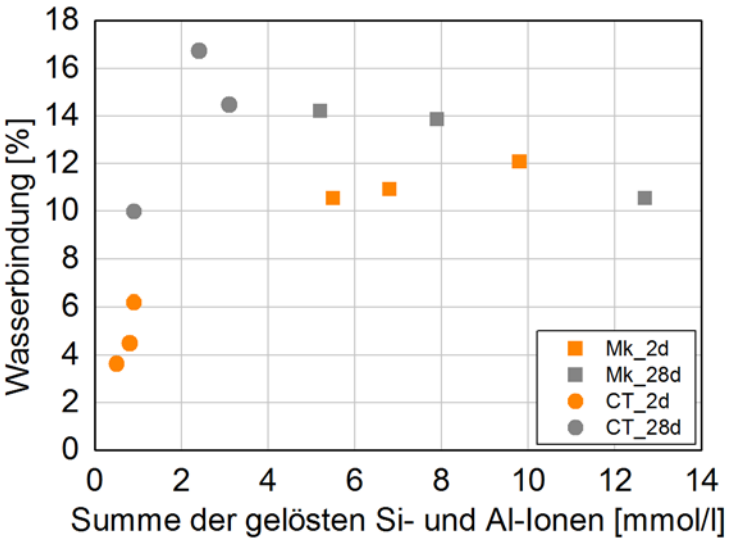

Abbildung 6-3: Korrelation von Wasserbindung und gelösten Si+Al-Ionen aus Mk und CT

Für CT wird in den ersten 48 Stunden analog zu den geringen Ionen-Löslichkeiten eine niedrige exotherme Reaktion im Wärmeflusskalorimeter gemessen. Mittels Röntgenbeugung konnten mit Ausnahme einer leichten Ettringitbildung im System CT_CH keine kristallinen Reaktionsprodukte festgestellt werden. Jedoch weist der Rückgang der Portlandit-Peakflächen auf 77 % in der alkalireichen Mischung CT_KOH auf eine Reaktion zwischen dem CH in der Lösung und den freigesetzten Ionen aus dem CT hin. Hier schließen die Ergebnisse der Thermoanalyse an (Abbildung 5-18 in Abschnitt 5.1.5). Mittels TG kann analog zur Peakflächen-Intensität ein Verbrauch auf 78 % CH in der Mischung CT_KOH gemessen werden. Dies entspricht den berechneten Peakflächen-Intensitäten der XRD. Die ermittelten Wasserbindungen im Temperaturbereich zwischen 20 und 400 °C liegen nach zwei Tagen bei 3,6 bis 6,2 % und entsprechen damit rund 50 % der Wasserbindung in den Mischungen mit Mk. Dabei ist rund 40 % der Gesamtwasserbindung der Stufe I (C-S-H und Ettringit) zuzuordnen. Im weiteren Reaktionsverlauf nimmt bis 28 Tage der Gehalt an Reaktionsprodukten deutlich zu. Es können neben Ettringit vor allem AFm-Hc und AFm-Mc nachgewiesen werden. Analog nimmt die Wasserbindung $H_{Stufe\ I}$ deutlich zu, was charakteristisch für die Bildung von C-S-H - Phasen zwischen zwei und 28 Tagen steht. Von 28 bis 180 Tagen stagniert die weitere Hydratphasenbildung. Mittels Rietveld-Analyse ist nach 180 Tagen Strätlingit nur in Spuren (1 bis 2 %) quantifizierbar.

Übereinstimmend mit den hohen Ionenfreisetzungsraten von Mk in den ersten zwei Tagen der Hydratation sind kalorimetrisch erste exotherme Reaktionen zwischen sechs und zehn Stunden zu messen. Dies korreliert mit der Bildung von AFm-Hc und AFm-Mc und einem deutlichen Verbrauch an CH in der frühen Reaktionszeit. Auch thermogravimetrisch (vergleiche Abbildung 5-19 in Abschnitt 5.1.5) sind deutliche Wasserbindungen in den ersten zwei

Tagen nachzuweisen. Dabei werden 40 bis 50 % der Gesamtwasserbindung in Stufe I (C-S-H) gebunden. Im weiteren Verlauf ab 28 Tagen werden deutlich mehr AFm-Phasen gebildet. Dies zeigt sich in 70 % der Wasserbindung in Stufe II. Besonders deutlich ist der Anstieg der Wasserbindung in Stufe IIb, der wiederum übereinstimmt mit der röntgenografisch nachgewiesenen Strätlingit-Bildung. Diese wurde nach 28 Tagen mit 12 % im System Mk_CH quantifiziert. Unter der von [100] beschriebenen Bedingung (mol AS_2/mol CH = 1) für die Bildung von Strätlingit wurde in Anhang A 6.1 eine mögliche Strätlingitbildung ab einem CH-Gehalt von 14,8 % berechnet. Dieser wird nach den thermoanalytischen Ergebnissen bis 28 Tage unterschritten und bestätigt damit die Ergebnisse der Rietveld-Analyse der Strätlingit-Bildung nach 28 Tagen. Die AFm-Phasen Hc und Mc sind auch in den Mischungen mit Mk mit ca. 5 % nachzuweisen. In den klinkerfreien Mischungen mit Mk ist kein Ettringit identifizierbar, da der calcinierte Ton kein Sulfat einbringt.

Die dargestellten Untersuchungsergebnisse zum Reaktionspotenzial calcinierter Tone zeigen die Komplexität der Reaktionsmechanismen und die Rolle der zahlreichen Einflussparameter (siehe Abbildung 3-16 in Abschnitt 3.8). Anhand der vorliegenden Ergebnisse im klinkerfreien Modellsystem ist es möglich, grundsätzliche Unterschiede der puzzolanen Effizienz zwischen dem calcinierten Tongemisch (CT) und Metakaolin (Mk) herauszuarbeiten. Abbildung 6-4 veranschaulicht schematisch das Reaktionspotenzial calcinierter Tone in Abhängigkeit von den verfügbaren Aluminium- und Silicium-Ionen anhand der Hydratphasenbildung und des Reaktionsumsatzes. Die dargestellten Hydratphasenbildungen stellen dabei nur das tendenzielle Verhältnis und nicht die Quantität der gebildeten Reaktionsprodukte dar. Der Reaktionsumsatz wurde aus der Wasserbindung zum jeweiligen Zeitpunkt bezogen auf die Wasserbindung nach 180 Tagen ermittelt.

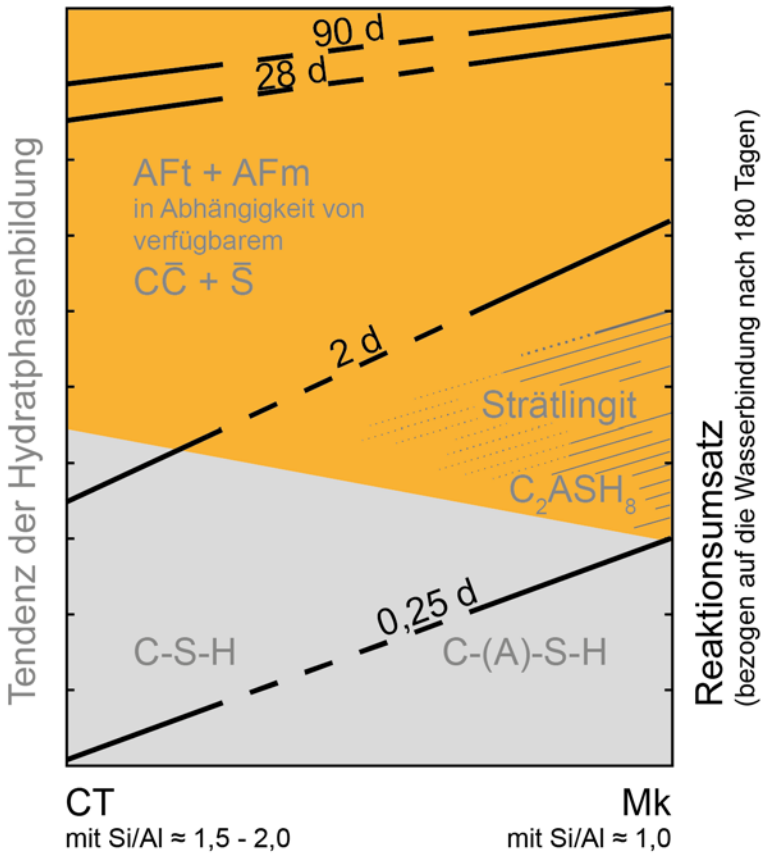

Abbildung 6-4: Schematische Darstellung des Reaktionspotenziales calcinierter Tone in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis der enthaltenen Schichtsilikate anhand der Tendenz der puzzolanen Hydratphasenbildung und des Reaktionsumsatzes nach 0,25, 2, 28 und 90 Tagen bezogen auf die Wasserbindung nach 180 Tagen

Die Unterschiede in der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung calcinierter Tone werden durch das Si/Al-Verhältnis charakterisiert. Mit höherem Anteil des Zweischichtsilikats Kaolinit im Mk erhöht sich der verfügbare Anteil gelöster Al-Ionen deutlich und das Verhältnis der gelösten Si/Al-Ionen sinkt von rund 1,7 für das kaolinarme CT auf 1,0 für Mk. Die Bildung puzzolaner Hydratphasen im Modellsystem (Abbildung 6-4) wird entsprechend der Si- und Al-Ionenverfügbarkeit charakteristisch beeinflusst. Mit beiden calcinierten Tonen werden C-S-H Phasen sowie AFt- und AFm-Phasen gebildet. Die C-S-H Phasen werden dabei verstärkt in den ersten 28 Tagen in den Mk-Mischungen und bis 90 Tagen in den CT-Mischungen gebildet. Aufgrund der sehr schnellen Verfügbarkeit von Si- und Al-Ionen in Mk-Mischungen wird Aluminium auch entsprechend in die C-S-H Strukturen eingebaut und es bilden sich C-A-S-H-Phasen. Die Bildung von Strätlingit, ein Vertreter der AFm-Phasen, erfolgt erst, wenn kein Aluminium mehr in die C-S-H Phasen eingebaut werden kann (vergleiche Abschnitt 3.6.2). In den untersuchten Mischungen konnte Strätlingit im System Mk_CH nach 28 Tagen nachgewiesen und damit die Untersuchungen von [37, 81] im zementären Systemen bestätigt werden. Für beide calcinierte Tone ist eine bevorzugte Bildung von AFm-

und AFt-Phasen in Abhängigkeit vom verfügbaren Calciumcarbonat bzw. Sulfat aus dem calcinierten Ton selbst bzw. aus der wässrigen Lösung festzustellen.

Die puzzolane Effizienz calcinierter Tone kann anhand des Reaktionsumsatzes bewertet werden. Abbildung 6-4 verdeutlicht die Unterschiede im Reaktionsumsatz während der frühen Hydratation in Anwesenheit von CT und Mk. Während die CT-Mischungen nach zwei Tagen Hydratation rund 35 % Wasserbindung (bezogen auf die Wasserbindung nach 180 Tagen) aufweisen, konnten in den Mischungen mit Mk bereits 70 % Wasserbindung (bezogen auf die Wasserbindung nach 180 Tagen) nachgewiesen werden. Die Abbildung zeigt aber auch, dass diese deutlichen Unterschiede nach 28 Tagen größtenteils ausgeglichen werden und nach 90 Tagen auch für CT-Mischungen 90 % des Reaktionsumsatzes erfolgt sind. Für beide calcinierten Tone wird ein maßgeblicher Anteil an Hydratphasen in den ersten 28 Tagen gebildet.

6.2 Einfluss calcinierter Tone auf die frühe Hydratation

Verschiedene Haupt- und Nebenbestandteile von Portlandzementen (insbesondere C_3A-Gehalt, Sulfatträger, Natriumäquivalent) beeinflussen entscheidend die Reaktionskinetik der calcinierten Tone und umgekehrt kann je nach Reaktivität der calcinierten Tone bereits die frühe Phase der Zementhydratation signifikant verändert werden. Das Zusammenspiel von Zementklinker und Nebenbestandeilen in Kombination mit calcinierten Tonen ist ein hochkomplexes chemisch-mineralogisches System. Um die veränderte Hydratationskinetik und die ablaufenden Reaktionsmechanismen ableiten zu können, müssen verschiedene Untersuchungsmethoden miteinander kombiniert und korreliert werden. Als geeignet haben sich dabei die Kombination von Kalorimetrie zur Darstellung der Hydratationskinetik, von in situ-XRD zur Erfassung des Hydratationsverlaufs kristalliner Reaktionsprodukte (semiquantitativ über Ermittlung der Peakflächen) sowie Porenlösungsanalytik und Thermoanalyse (Erfassen aller Reaktionsprodukte über die Wasserbindung und Entwicklung des Portlandit-Gehaltes) erwiesen. Die Porenlösungsanalytik stellt eine wichtige ergänzende Methodik dar, da die ablaufenden Reaktionen in der frühen Hydratation über Lösungs- und Fällungsreaktionen und nicht über Festkörperreaktionen ablaufen [136].

Z1 mit niedrigem Alkaligehalt und niedrigerem C_3A-Gehalt

In Abbildung 6-5 bis Abbildung 6-7 sind die Ergebnisse aus Wärmeflusskalorimetrie, in situ-Röntgenbeugung und Analyse der Porenlösung in Kombination dargestellt. Diese werden im Folgenden für die RM, Mischungen mit CT und Mischungen mit Mk beschrieben und diskutiert. Aus den Mischungen mit CT wurde exemplarisch die Mischung 30CT für die Darstellung ausgewählt.

Die Referenzmischung **Z1_RM** zeigt in Abbildung 6-5 einen typischen Wärmeflussverlauf moderner Zemente nach Bullard [26]. Der erste Wärmepeak in der Haupthydratation wird nach 11,5 Stunden erreicht und steht charakteristisch für die silikatische Klinkerreaktion. Für C_3S wurde bis elf Stunden eine Abnahme der Peakflächen-Intenstität mittels in situ-Röntgenbeugung berechnet (siehe Anhang A 2.5, Tabelle A 6). Der Portlandit-Peak (001) ist nach fünf Stunden detektierbar und zeigt eine starke Zunahme der Peakflächen-Intensität zwischen elf und 15 Stunden. Die Calcium-Ionenkonzentration in der Porenlösung steigt in den ersten sechs Stunden an und sinkt im weiteren Hydratationsverlauf bis 24 Stunden rapide ab und stagniert anschließend. Dies korreliert mit dem Ausfällen von Portlandit, da bei hohen pH-Werten das Löslichkeitsprodukt von CH überschritten wird. Die Auflösung des C_3A verläuft bis 16 Stunden kontinuierlich, stagniert in den folgenden neun Stunden und wird dann bis 30 Stunden stetig fortgesetzt. Die Ettringitbildung (AFt) verläuft nach einer ersten Initialreaktion bis 11 Stunden konstant und zeigt dann ab 15 bis 30 Stunden eine beschleunigte Reaktion. Dies korreliert mit der fortschreitenden Auflösung des Sulfatträgers, welcher nach 30 Stunden vollständig aufgelöst ist (siehe Abbildung 5-27). Der zweite Wärmepeak nach 27 Stunden in Abbildung 6-5 ist demnach der zweiten intensiveren Auflösung des C_3A und einer verstärkten Ettringitbildung zuzuordnen. Auch thermogravimetrisch ist in den ersten 24 Stunden eine bevorzugte Wasserbindung in C-S-H und AFt-Phasen nachzuweisen mit einem deutlichen Anstieg des CH-Gehaltes von 0,66 g/100 g Zement nach sechs Stunden auf 12,80 g/100 g Zement nach 24 Stunden.

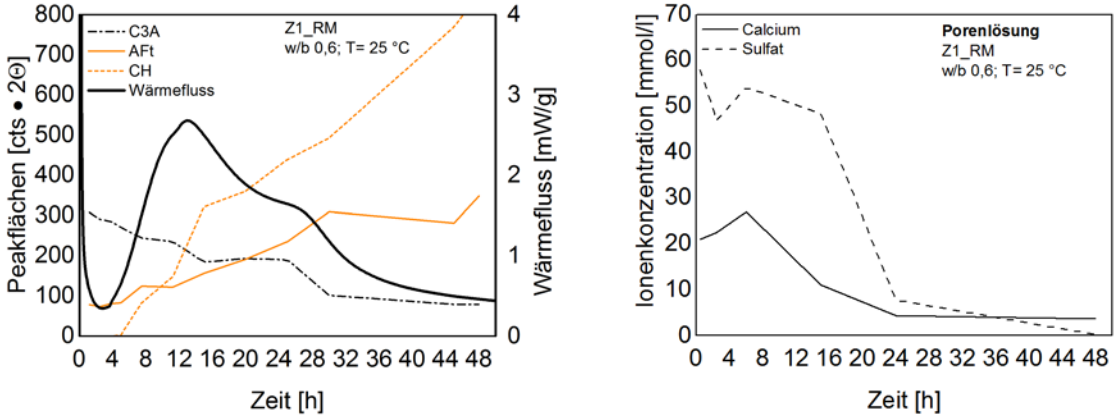

Abbildung 6-5: Kombination aus Wärmeflussverlauf und Peakflächen-Intensität (links) sowie die Ionenkonzentration in der Porenlösung (rechts) der Mischung Z1_RM in der frühen Hydratation

Durch die **Zugabe von CT** in Substitutionsraten von 10 bis 30 M.-% zum Zement Z1 wird die silikatische Reaktion in der frühen Hydratation nicht beschleunigt und es ist ein Verdünnungseffekt auf den Q_{Hmax}-Peak entsprechend der Substitutionsrate festzustellen (Abbildung 5-23 in Abschnitt 5.2.1). Dieser erste Silikatpeak wird um 1,4 Stunden bei 30CT im Vergleich zur RM verzögert. In der Mischung Z1_30CT ist der Abbau von C_3S bis 15 Stunden im Ver-

gleich zur Referenzmischung verzögert und erste Portlandit-Beugungssignale treten ab 20 Stunden auf (Abbildung 6-6). Eine verzögerte Bildung von Portlandit kann für alle Mischungen mit steigender Substitutionsrate festgestellt werden. Dabei ist nicht eindeutig zu erklären, in welcher Menge Ca-Ionen aus der Porenlösung beispielsweise für die Bildung von AFm-Hc verbraucht werden und somit die Löslichkeit für CH nicht überschritten wird. Thermogravimetrisch ist nach 48 Stunden für alle drei CT-Mischungen ein geringerer CH-Gehalt je 100 g/Zement im Vergleich zur Referenzmischung festzustellen. Der kalorimetrische Verlauf zeigt weiter für den zweiten Wärmepeak Q_{H2max} einen verkürzten und erhöhten Wärmefluss (Abbildung 5-23 in Abschnitt 5.2.1). Unter Berücksichtigung des Peakflächen-Verlaufs der aluminatischen Reaktion bei 30 CT (Abbildung 6-6) zeigt sich bis 25 Stunden eine starke Ettringitbildung und ab 15 Stunden auch die Bildung von AFm-Hc. Dabei setzen die Hydratphasen der AFt bzw. AFm Mischkristallreihe bei ihrer Neubildung signifikante Wärmemengen frei. Die freigesetzte Reaktionswärme beträgt nach Matschei [96] für AFt -17.535 kJ/mol und für AFm-Hc -8.270 KJ/mol. Bei der Bildung von Portlandit wird lediglich -985 kJ/mol Wärme frei. Ergänzend dazu gibt Jansen in [75] Reaktionsenthalpien für die silikatische Reaktion mit -561 $J/g_{Alit,}$ und bei der Auflösung von C_3A mit -868 J/g_{C3A} an. Die Zunahme des zweiten Wärmepeaks ist schlussfolgernd mit der Kombination einer verstärkten Ettringitbildung, der Neubildung von AFm-Hc und einer verzögerten Auskristallisation von Portlandit zu erklären.

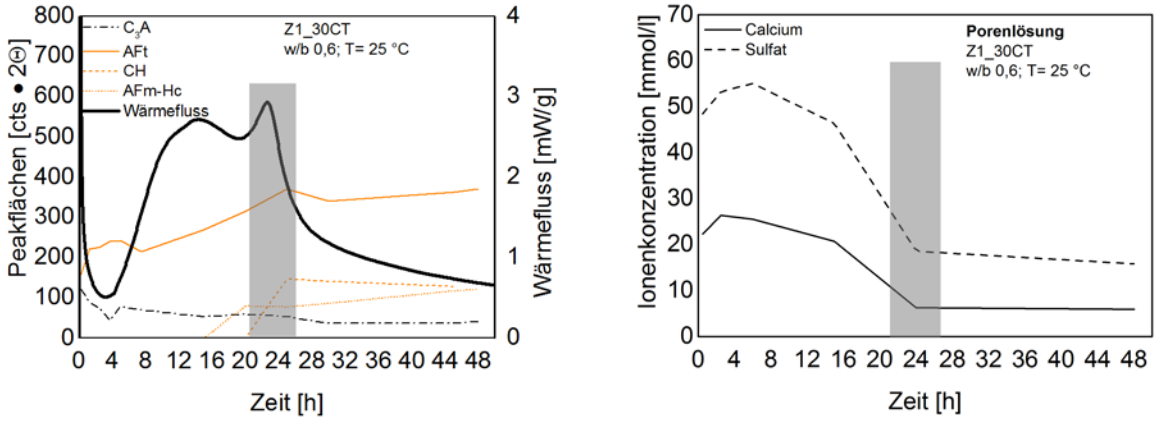

Abbildung 6-6: Kombination aus Wärmeflussverlauf und Peakflächen-Intensität (links) sowie die Ionenkonzentration in der Porenlösung (rechts) des Mischung Z1_30CT in der frühen Hydratation

Die **Zugabe von 20Mk** zum Zement Z1 führt zu einer deutlichen Änderung der Hydratationskinetik. Bereits in den ersten zwei Stunden ist eine verstärkte Ettringitbildung zu beobachten, welche auch einen höheren Wärmefluss während der Ruheperiode bedingt. Die Ruheperiode selbst ist um 2 Stunden im Vergleich zur RM verkürzt und wird durch eine, nach vier Stunden einsetzende, zweite Ettringitbildung beendet. Die Überlagerung von Wärmefluss und Peakflächen-Intensität in Abbildung 6-7 zeigt, dass die leichte Schulter nach acht Stunden im Wärmefluss auf diese zweite Ettringitbildung zurückzuführen ist. Zwischen acht und

20 Stunden ist ein deutlicher Abfall der C_3S-Peakflächen-Intensität nachweisbar (siehe Anhang A 2 Tabelle A 12), der sich als Q_{Hmax}-Peak nach 11,8 Stunden und in einer verstärkten Portlandit-Freisetzung bis 15 Stunden zeigt. Ab 25 Stunden ist die Auflösung des C_3S stark gebremst und damit die Portlandit-Freisetzung verringert. Der mittels TG bestimmte CH-Gehalt hat sich bis sechs Stunden im Vergleich zur RM verdoppelt und zeigt im weiteren Hydratationsverlauf geringe CH-Zunahmen je 100 g/Zement. Gleichzeitig nimmt die Wasserbindung in den AFm-Phasen deutlich zu, was auch mit den AFm-Hc Peakflächen-Intensitäten ab acht Stunden Hydratation korreliert. Der weitere Wärmefluss fällt unmittelbar nach dem Q_{Hmax}-Peak bis 15 Stunden rapide ab. Der Sulfatgehalt in der Porenlösung ist bis 15 Stunden ebenfalls auf kleiner 1 mmol/l gesunken. Die Kombination der Methoden zeigt, dass die Phase AFm-Hc sich auch schon zu Zeitpunkten bildet, wenn noch Sulfat in der Porenlösung vorhanden ist. Das bestätigt das Modell von Matschei [95], nach dem AFm-Phasen unterschiedlicher Struktur in Koexistenz mit der AFt-Phase (Ettringit) vorliegen können. Aus den Ergebnissen der frühen Reaktionskinetik von Mk im klinkerfreien System lässt sich vermuten, dass AFm-Hc bevorzugt aus Aluminium-Ionen des Mk mit CH und Calcit aus der Porenlösung gemäß Gleichung 3-8 von Antoni [11] gebildet wird.

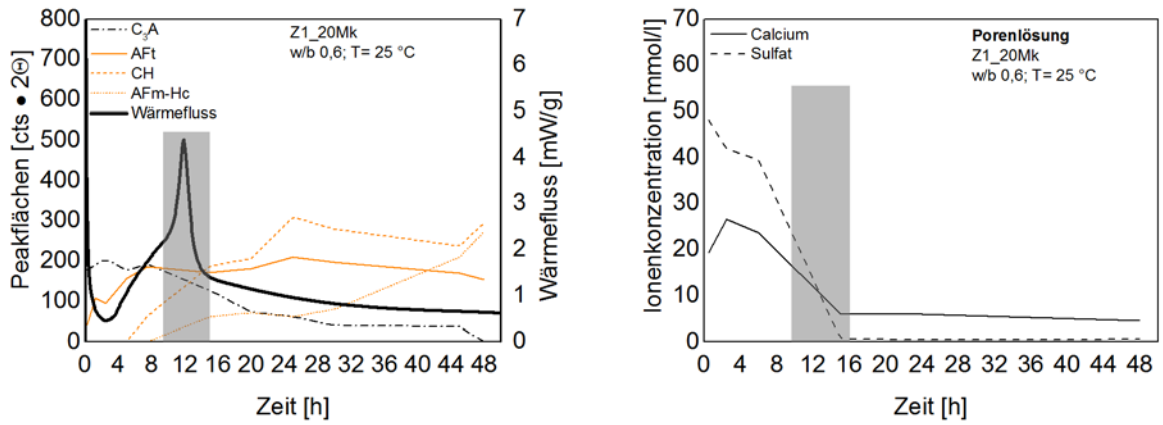

Abbildung 6-7: Kombination aus Wärmeflussverlauf und Peakflächen-Intensität (links) sowie die Ionenkonzentration in der Porenlösung (rechts) der Mischung Z1_20Mk in der frühen Hydratation

Z2 mit hohem Alkaligehalt und moderatem C_3A-Gehalt

Die Ergebnisse aus Wärmeflusskalorimetrie, in situ-XRD und Analyse der Porenlösung sind in Abbildung 6-8 bis Abbildung 6-10 in Kombination dargestellt und werden im Folgenden für die RM, Mischungen mit CT und Mischungen mit Mk beschrieben und diskutiert. Stellvertretend für die Mischungen mit CT wurde exemplarisch die Mischung 30CT für die Darstellung ausgewählt.

Die Referenzmischung **Z2_RM** unterscheidet sich in ihrem Wärmeflussverlauf (Abbildung 5-24, Abschnitt 5.2.1) von Z1_RM und ist durch einen charakteristischen Wärmepeak Q_{Hmax} nach 13,7 Stunden geprägt. Im Hydratationsverlauf kann eine dreistufige Ettringit-Bildung beobachtet werden. Der Ettringit-Peak ist spontan nach Wasserzugabe zu identifizieren und steigt in seiner Peakflächen-Intensität bis vier Stunden stetig an. Eine weitere deutliche Ettringit-Bildung ist zwischen acht und 12 Stunden zu verzeichnen. Der Sulfatgehalt in der Porenlösung liegt nach 24 Stunden bei 1,2 mmol/l. Die Sulfatträger Gips und Anhydrit sind nach 11,2 bzw. 24 Stunden aufgelöst. Die Bildung von Portlandit ist nach fünf Stunden röntgenografisch erfassbar. Damit verbunden zeigt sich eine leichte Schulter im Wärmefluss. Für diesen Zement kann kein zweiter Wärmeflusspeak infolge einer Monophasenbildung festgestellt werden. Übereinstimmend dazu ist auch thermogravimetrisch keine Wasserbindung in AFm-Phasen nachzuweisen.

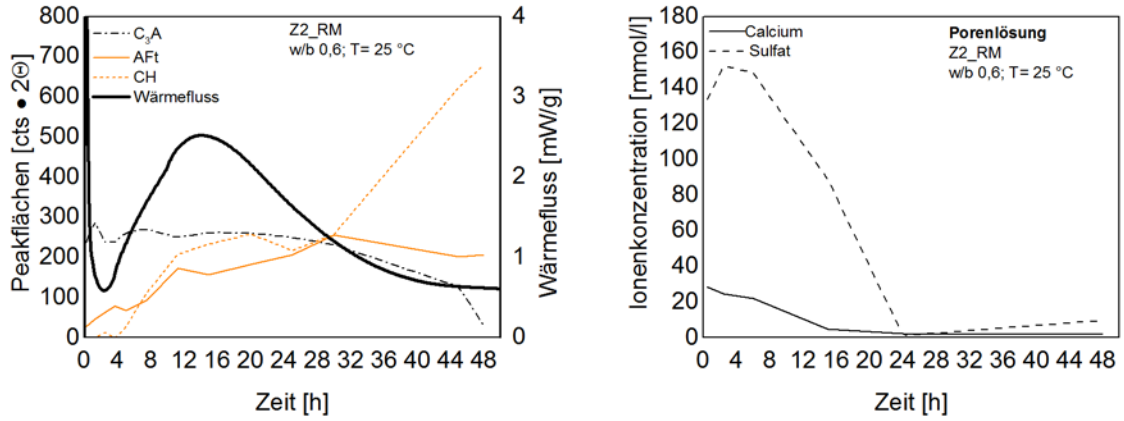

Abbildung 6-8: Kombination aus Wärmeflussverlauf und Peakflächen-Intensität (links) sowie die Ionenkonzentration in der Porenlösung (rechts) des Mischung Z2_RM in der frühen Hydratation

Die **Zugabe von CT** verstärkt mit zunehmender Substitutionsrate den Verdünnungseffekt, was sich in einer Verzögerung des Zeitpunktes des Q_{Hmax}-Peaks von 13,9 Stunden bei 10CT auf 20 Stunden bei 30CT zeigt. Es kann kein beschleunigender Einfluss auf die silikatische Reaktion festgestellt werden. Auf die Ruheperiode wirkt sich die Zugabe von 20CT und 30CT verlängernd aus mit einem niedrigeren Wärmefluss als bei der RM und 10CT. Der silikatische Wärmepeak und auch die Freisetzung von Portlandit werden mit zunehmender CT-Substitutionsrate verzögert. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der Thermoanalyse (Abbildung 5-49 in Abschnitt 5.2.4). Der nachgewiesene Portlanditgehalt nach 48 Stunden liegt für alle CT-Mischungen bei 10,8 g/100 g Zement und damit deutlich unter dem CH-Gehalt der RM mit 12,7 g/100 g Zement. Mit zunehmender Substitutionsrate zeigt sich ein höherer Wärmefluss zwischen 24 und 48 Stunden. Diese geht röntgenografisch mit einer verstärkten zweiten Stufe der Bildung von Ettringit einher, die nach 16 Stunden einsetzt.

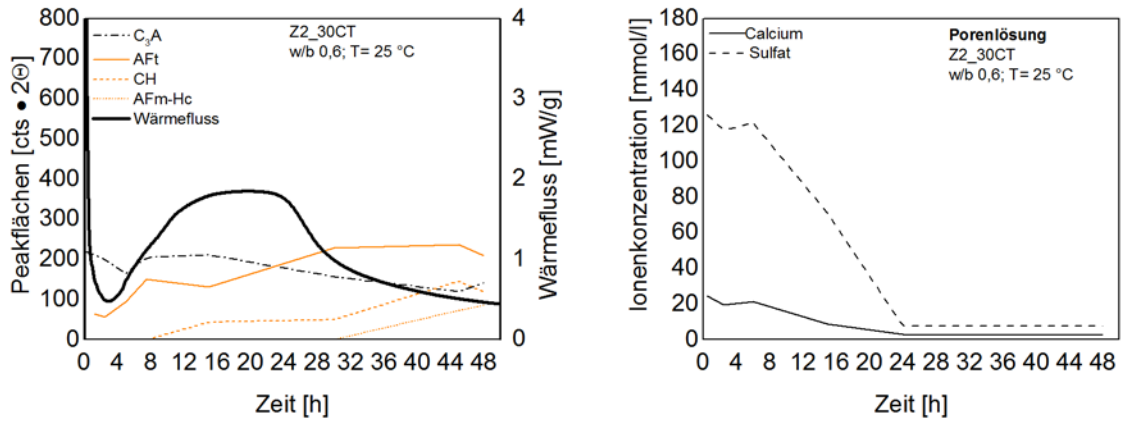

Abbildung 6-9: Kombination aus Wärmeflussverlauf und Peakflächen-Intensität (links) sowie die Ionenkonzentration in der Porenlösung (rechts) des Mischung Z2_30CT in der frühen Hydratation

Die **Zugabe von 20Mk** ist auch für den Zement Z2 mit einer deutlichen Veränderung der Hydratationskinetik und einem signifikanten Wärmeflusspeak Q_{Hmax} nach 11,8 Stunden verbunden. Bereits die Ruheperiode wird deutlich verkürzt und der Wärmefluss erhöht sich gegenüber der RM. C_3S wird bis acht Stunden und zwischen 15 und 20 Stunden verstärkt abgebaut (vgl. Anhang Tabelle A 20). Dies geht mit einer Freisetzung von Portlandit ab 3,75 Stunden einher und zeigt sich in einer leichten Schulter im Wärmefluss nach acht Stunden Hydratation. Nach 24 Stunden ist eine Stagnation der Peakflächen-Intensität von C_3S (6 0 -6) zu beobachten. Auffällig ist die hohe kontinuierliche Ettringitbildungsrate in den ersten zwölf Stunden, welche gemäß ihrer Peakflächen-Intensität des Beugungsreflexes (010) nach 25 Stunden stagniert. Die Auflösung der Sulfatträger ist beschleunigt und nach 15 Stunden abgeschlossen. Gleichzeitig sinkt, bedingt durch die Ettringitbildung, der Sulfatgehalt in der Porenlösung bis 15 Stunden auf 1,7 mmol/l und erstes AFm-Hc ist in dieser Zeit röntgenografisch nachzuweisen. Der signifikante Wärmeflusspeak Q_{Hmax} wird für diesen Zement durch die starke Ettringit-Bildung bedingt. Die Zunahme von Al- und Si-Ionen in der Porenlösung ist auf die Freisetzungsrate aus dem Metakaolin zurückzuführen. Nach 24 Stunden konnte mittels Thermoanalyse eine verstärkte Wasserbindung vorrangig für AFm-Phasen und eine um das 1,8-fache erhöhte Portlandit-Freisetzung im Vergleich zur RM nachgewiesen werden.

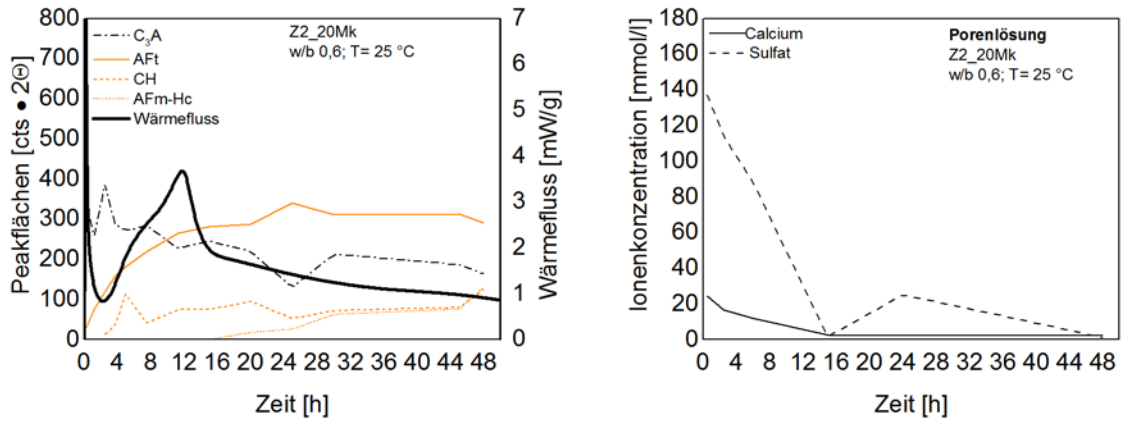

Abbildung 6-10: Kombination aus Wärmeflussverlauf und Peakflächen-Intensität (links) sowie die Ionenkonzentration in der Porenlösung (rechts) der Mischung Z2_20Mk in der frühen Hydratation

Zusammenfassend zeigt sich, dass die frühe Zementhydratation von calcinierten Tonen, insbesondere von Metakaolin, beeinflusst wird und dies über den bisher in der Literatur beschriebenen Füller- und Keimbildungseffekt [6, 16, 82] hinausgeht. Das calcinierte Tongemisch (CT) wirkt sich bei beiden Zementen über einen Verdünnungseffekt auf die frühe C_3S-Hydratation aus und hat einen positiven Effekt auf die aluminatische Klinkerreaktion über eine verstärkte AFt-AFm-Phasenbildung. Für Metakaolin (Mk) wird die Hydratationskinetik deutlich beschleunigt und die silikatische Klinkerphase C_3S in den ersten 24 Stunden schneller aufgelöst und entsprechend Portlandit freigesetzt. Die Ergebnisse der Thermoanalyse zeigen jedoch, dass Portlandit nach zwei Tagen nicht in C-S-H Phasen gebunden sondern bevorzugt in AFm-Phasen eingebaut wird. In den Mischungen mit Mk sind die Al- und Si-Gehalte in der Porenlösung im Vergleich zur RM erhöht und können in dieser frühen Phase der Hydratation nicht effektiv in Hydratphasen umgesetzt werden. Scheinbar stagniert die C_3S-Hydratation nach 24 Stunden und damit verbunden ist die Portlandit-Freisetzung ebenfalls eingeschränkt.

In beiden Zementen ist ein deutlicher Effekt der calcinierten Tone auf die **aluminatische Klinkerreaktion** zu beobachten. Für reine Portlandzemente läuft in der frühen Hydratation die Ettringit-Bildung in Abhängigkeit von der Mahlfeinheit und dem C_3A-Gehalt stufenweise ab und zeigt in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Zusammensetzung der Porenlösung eine veränderte Morphologie des Ettringithabituses [60]. Die Zugabe calcinierter Tone führt mit zunehmenden CT-Gehalten bzw. bei Zugabe von Mk zu einer kontinuierlich fortschreitenden und sehr ausgeprägten Ettringitbildung unter einer gleichzeitig ablaufenden beschleunigten Auflösung des Sulfatträgers. Dies führt jedoch nicht zwangsläufig zu einer beschleunigten Auflösung der aluminatischen Klinkerphase. Die Ergebnisse dieser Arbeit zu den Untersuchungen im klinkerfreien System (Abschnitt 5.1) bestätigen, dass freigesetzte Aluminium-Ionen aus den calcinierten Tonen unter Verbrauch von Calcium- und Sulfat-Ionen der Poren-

lösung selbständig AFt-Phasen bilden. Die Versuche im klinkerfreien System zeigen eine schwache Bildung von AFt im klinkerfreien System CT_CH, in dem Sulfat über den calcinierten Ton selbst mit eingebracht wird. Im sulfatfreien System mit Mk werden anstelle von Sulfat Carbonate eingebaut, was dann zur Bildung von AFm-Hc und AFm-Mc führt. Auch in den neueren Untersuchungen von Antoni [11, 156] wurde eine zusätzliche Bildung von Ettringit diskutiert und eine verstärkte Carboaluminat-Bildung beobachtet.

Die Bildung von Ettringit auf den CT-Oberflächen bzw. in der Lösungsphase bedingt eine stetige, teilweise stufenlose Auflösung von C_3A ohne Behinderung durch einen Reaktionssaum, den zügigen, fast vollständigen Verbrauch von Sulfat in der Porenlösung und anschließend die Reaktion von C_3A mit Carbonaten aus der Porenlösung. Die Bildung von Ettringit wird durch den zusätzlichen Eintrag von Gips (0,3 M.-%) und Anhydrit (0,8 M.-%) forciert. Talero [140] diskutiert eine Bildung von „schnellen“ Ettringit-Formationen aus Alumium-Ionen des Metakaolin und „langsamen“ Ettringit aus dem C_3A des Zementes.

Scheinbar begünstigend auf die Ettringit-Stabilität wirkt sich die **Hydroxid-Ionenkonzentration** in der Porenlösung der Mischsysteme mit calcinierten Tonen aus. Nach Stark [137] hängt die Ettringit-Stabilität von der OH^--Konzentration ab und ab 400 mmol/l OH^--Ionen in der Porenlösung ergibt sich eine nur geringe Bildungswahrscheinlichkeit für Ettringit. Für Bindemittelsysteme mit calcinierten Tonen sinkt die OH^--Konzentration mit zunehmendem CT- bzw. Mk-Gehalt auf einen für die Ettringit-Stabilität günstigen Bereich. Die Bildung von Monosulfat wird damit und mit der Bildung von Carboaluminaten (AFm-Hc und Mc) unterdrückt [11, 95]. Ein Anstieg der Sulfat-Ionenkonzentration in der Porenlösung als Indiz für den Zerfall von Ettringit in Monosulfat kann nur für die Referenzmischungen und niedrige Substitutionsraten wie 10CT bzw. 20CT festgestellt werden.

Einfluss des Wassergehaltes auf die frühe Hydratation

Die Erhöhung der w/b-Werte auf 0,6 gegenüber den ermittelten optimierten Wassergehalten (oWA) wirken sich in allen untersuchten Mischungen retardierend auf die Hydratation der Klinkerphasen aus. Dabei ist anhand der kalorimetrischen Messungen ein niedriger Hauptwärmepeak in der Beschleunigungsperiode festzustellen, welcher vorrangig auf die verzögerte C_3A-Reaktion zurückgeht. Neben dieser ist ebenfalls eine verlangsamte Auflösung der Sulfatträger Gips und Anhydrit zu beobachten. Dies führt zu einer ausgeprägten zweiten Stufe der Ettringit-Bildung bei höheren Wassergehalten, die verbunden ist mit einem intensiveren zweiten Wärmepeak in der Haupthydratation.

6.3 Die puzzolane Reaktion im Hydratationsverlauf

Der Hydratationsverlauf zementärer Systeme wird durch Zusatz calcinierter Tone sowohl über physikalische als auch über chemische Wirkmechanismen beeinflusst und verändert (vgl. Abschnitt 3.1). Ziel dieser Arbeit ist es, den für Metakaolin bekannten chemischen Wirkmechanismus der puzzolanen Reaktion hinsichtlich des zeitlichen Verlaufes tiefergehend zu betrachten und die ablaufenden Mechanismen für ein calciniertes Tongemisch darzustellen und vom Metakaolin abzugrenzen. Die Kombination der vorliegenden Ergebnisse aus kristalliner Hydratphasenentwicklung, Zusammensetzung der Porenlösungen und Wasserbindung bzw. Portlandit-Gehalt in den Bindemittelgemischen erlaubt nun eine umfassende Diskussion zum zeitlichen Verlauf der puzzolanen Reaktion und der gebildeten Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Substitutionsrate und der Reaktivität calcinierter Tone.

Die puzzolane Reaktion für calcinierte Tone mit niedrigem Kaolingehalt startet nach Untersuchungen von Alujas [6] zwischen ein und sieben Tagen und kann nach sieben Tagen Hydratation anhand eines deutlichen Festigkeitsbeitrags nachgewiesen werden. Hingegen weist Tironi [156] eine Metakaolin-Reaktivität zwischen sieben und 28 Tagen verbunden mit einer Strätlingit-Bildung nach 28 Tagen nach. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen für die **Bindemittelgemische mit calciniertem Tongemisch (CT)** eine verstärkte AFm-Phasen- und Ettringitbildung, welche bereits in der frühen Hydratation beobachtet wird und sich im weiteren Verlauf zwischen 14 und 28 Tagen intensiviert und bis 180 Tage stabilisiert. Dabei tendiert AFm-Hc zwischen 90 und 180 Tagen zur Bildung von AFm-Mc unter Freisetzung von Portlandit. Die Bildung von Monosulfat wird, wie auch von Antoni [11] berichtet, in den Systemen mit CT zugunsten von Ettringit und AFm-Carboaluminaten unterdrückt. Die Analyse der Porenlösung zeigt übereinstimmend für CT bis 28 Tage eine vermehrte Sulfat- und Calcium-Bindung und eine erste gesteigerte Freisetzung von Si- und Al-Ionen zwischen 14 und 28 Tagen. In den Mischungen mit 10CT ist eine deutliche Hydratationsverzögerung der aluminatischen und silikatischen Klinkerphase festzustellen. Dies zeigen sowohl die geringen Peak-Intensitäten der Hydratphasenneubildungen und des Portlandits als auch die vorhandenen Sulfat- und Calcium-Ionen in der Porenlösung. Der Anteil an reaktiven Komponenten im CT ist zu gering, um bei der vorhandenen granulometrischen Feinheit den Verdünnungseffekt zu kompensieren. Die Bildung von Strätlingit findet nur in sehr geringem Maße statt und konnte nur im alkalireichen Zement Z2 mit 20CT nach 28 Tagen (siehe Abbildung 5-61) röntgenografisch aufgezeigt werden. Dies ist mit den Randbedingungen in der Lösungsphase zu erklären. Strätlingit bildet sich thermodynamisch erst, wenn das Aufnahmevermögen an Al in C-S-H-Phasen erschöpft ist und das Molverhältnis AS_2/CH in der Lösungsphase eins beträgt (vgl. Gleichung 3-7 sowie [100]). Das Verhältnis gelöster Si/Al-Ionen beträgt für CT-Gemische zwischen 1,3 und 1,7 und wird mit steigendem Anteil an

Dreischicht- und Vierschichtsilikaten tendenziell höher. Damit steht weniger Al in der Lösungsphase zur Verfügung, welches thermodynamisch bevorzugt bei der Bildung der AFm-Phasen gebunden wird. Aus den Ergebnissen der Arbeit lässt sich weiter ableiten, dass für Dreischicht- und Vierschichtsilikate aufgrund des größeren Anteils an freigesetzten Si-Ionen die C-S-H-Phasenbildung begünstigt wird und damit freigesetzte Al-Ionen erst in diese eingebaut werden, bevor Strätlingit gebildet wird.

In den **Bindemittelgemischen mit Metakaolin (Mk)** werden ebenfalls AFt- und AFm-Phasen gebildet. Die Bildung von Monosulfat wurde in geringer Menge nachgewiesen und zeigt sich in einem Anstieg der Sulfat-Konzentration in der Porenlösung zwischen 28 und 90 Tagen. Die Bildung von Strätlingit ist nach 14 Tagen für Z1 und nach 28 Tagen für Z2 eindeutig nachweisbar, was mit den Untersuchungen von [59, 156] übereinstimmt. Hier zeigen auch die Analysen der Porenlösung bis sieben Tage Hydratation einen deutlichen Anstieg der Al- und Si-Ionen-Konzentration, der mit der Bildung von Strätlingit nach 14 bzw. 28 Tagen wieder deutlich abfällt. In Anhang A 6.2 wurde für das zementäre System mit 20 M.-% Mk ein CH-Gehalt von kleiner 6,1 % berechnet, für den die thermodynamische Bedingung (mol AS_2/mol CH = 1) zur Bildung von Strätlingit erfüllt wird. Dieser Gehalt wird nach den thermoanalytischen Daten nach sieben Tagen erreicht und stimmt mit dem gemessenen Beugungsreflex des Strätlingit (003) nach 14 bzw. 28 Tagen überein.

Für beide calcinierte Tone wird bereits in der frühen Hydratation eine verstärkte AFm-Phasenbildung beobachtet, welche auch im weiteren Hydratationsverlauf eine beachtliche Rolle einnimmt. Ebenfalls weisen Alujas et al. [6] in ihren Untersuchungen auf ein größeres AFm/AFt-Verhältnis aufgrund eines höheren Aluminat/Sulfat-Verhältnisses durch den Einsatz calcinierter Tone hin. In Abbildung 6-11 ist das Verhältnis der Wasserbindungen in den AFm-Phasen ($H_{Stufe\ IIa}$ 140 bis 190 °C) zu der Summe der Wasserbindungen an C-S-H und Ettringit ($H_{Stufe\ I}$ 20 bis 140 °C) dargestellt.

Es zeigt sich, dass in den Referenzmischungen und den Mischungen mit 10CT das Verhältnis von zunächst 0,62 nach zwei Tagen auf rund 1,0 nach 28 Tagen ansteigt. In den Mischungen mit 20CT und 30CT wird bereits nach sieben Tagen ein Wert von 1,0 bis 1,15 für das Verhältnis AFm/(AFt + C-S-H) erreicht. Für die Referenzmischungen und die Mischungen mit calciniertem Tongemisch wird zu keinem Zeitpunkt ein Verhältnis von 1,3 überschritten. Im Gegensatz dazu erreichen die Mischungen mit Mk bereits nach 24 Stunden einen Wert von 1,0, der im weiteren Hydratationsverlauf auf 1,7 bis 1,9 nach 28 bzw. 90 Tagen ansteigt. Es zeigt sich mit zunehmendem Gehalt an reaktiven Aluminium-Ionen im Bindemittelgemisch eine stark favorisierte AFm-Phasen-Bildung, die schon nach 24 Stunden für Mk bzw. nach sieben Tagen für CT festzustellen ist. Der Verdünnungseffekt kann dabei schein-

bar vollständig durch die eigenständige Hydratphasen-Bildung aus reaktiven Al- und Si-Ionen im Zuge der puzzolanen Reaktion kompensiert werden.

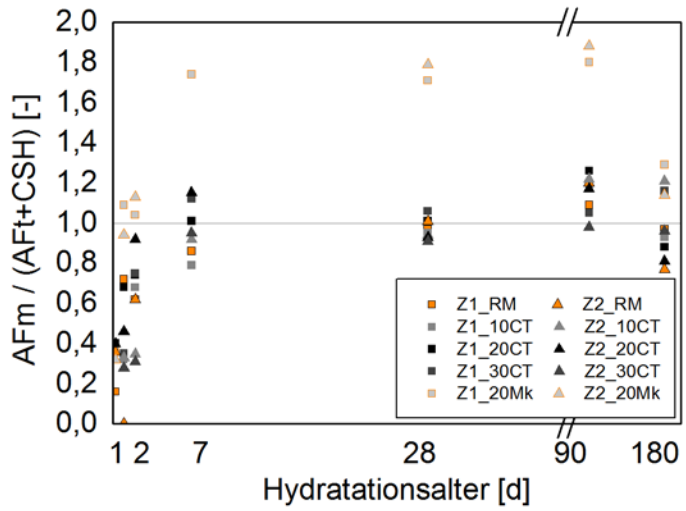

Abbildung 6-11: Verhältnis der AFm/(AFt + C-S-H)-Phasen aus der Wasserbindung im Hydratationszeitaum bis 180 Tage

In den folgenden Betrachtungen sollen die Ergebnisse der Thermoanalyse (TG/DTG) genutzt werden, um die Wasserbindungen in den Hydratphasen zu quantifizieren. Dazu wird in der vorliegenden Arbeit die **Wasserbindungseffizienz H_{eff}** nach Gleichung 6-1 eingeführt. Diese beschreibt, wie viel Wasser durch die physikalische und die chemische Wirkung der SCM zusätzlich unter Berücksichtigung der Substitutionsrate gebunden wird. Die Differenzierung von H_{eff} nach der Wasserbindung in Stufe I für Ettringit und C-S-H Phasen und Stufen II für AFm-Phasen ermöglicht dann die Zuordnung der Wasserbindung aus der puzzolanen Reaktion.

$$H_{eff} = 1 - \left(\frac{m_{RM} \bullet H_{RM}}{H_{SCM}}\right) \qquad \text{Gleichung 6-1}$$

mit m_{RM}: Zementanteil im Bindemittelgemisch [-]

H_{RM}: Wasserbindung in der Referenzmischung [%]

H_{SCM}: Wasserbindung im Bindemittelgemisch [%]

In Abbildung 6-12 ist die Wasserbindungseffizienz der Gesamtwasserbindung für 20 bis 400 °C dargestellt. Sie zeigt im gesamten Hydratationszeitraum eine Erhöhung der Wasserbindung mit steigender Substitutionsrate an CT bzw. Mk. Die Mischungen mit 10CT weisen auch nach 90 bzw. 180 Tagen tendenziell die geringsten bzw. keine zusätzlichen Wasserbindungen durch die puzzolane Reaktion des calcinierten Tongemisches auf.

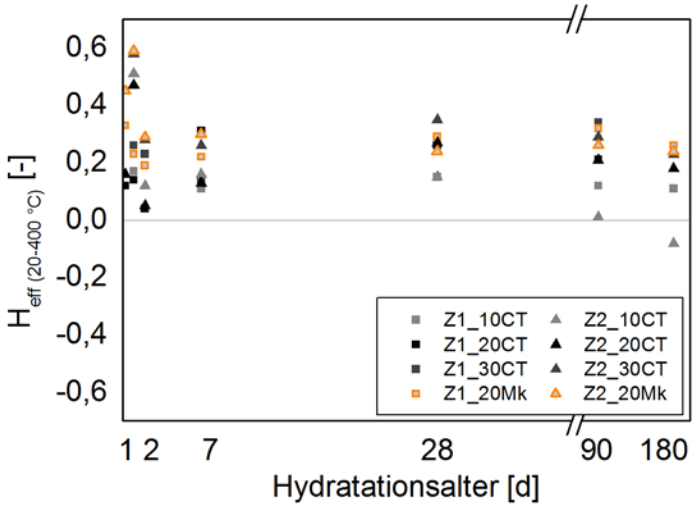

Abbildung 6-12: Wasserbindungseffizienz H_{eff} für den gesamten Temperaturbereich 20 - 400 °C der untersuchten Bindemittelgemische mit Z1 und Z2 im Hydratationszeitraum bis 180 Tage

Bei Betrachtung der Wasserbindung für Stufe I (20 bis 140 °C) in Abbildung 6-13 ist für die Mischungen mit Mk anfänglich eine deutlich geringere Wasserbindung festzustellen. Dies spricht gegen den klassischen Ansatz der puzzolanen Bildung von C-S-H-Phasen aus den silikatischen Komponenten der SCM mit Portlandit. Die nach Tironi [156] beschriebene höhere Wasserbindung erfolgt für Metakaolin eindeutig in Stufe II (siehe Abbildung 6-14). Hingegen kann für das calcinierte Tongemisch mit zunehmender Substitutionsrate eine Erhöhung der Wasserbindung in Stufe I bestätigt werden.

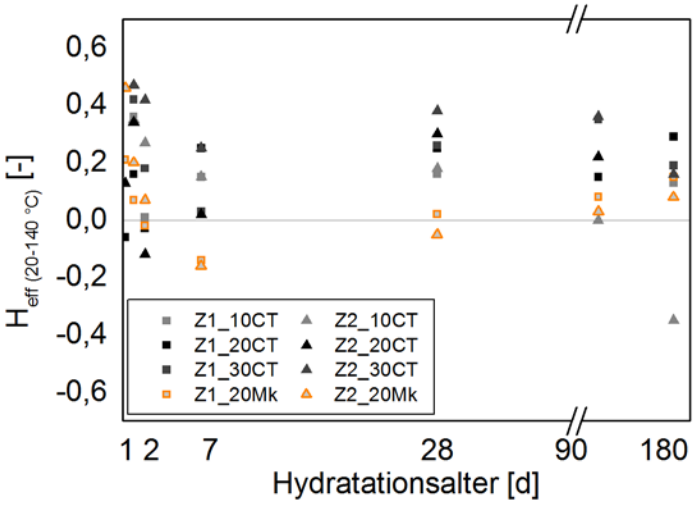

Abbildung 6-13: Wasserbindungseffizienz H_{eff} für den Temperaturbereich 20 - 140 °C der untersuchten Bindemittelgemische mit Z1 und Z2 im Hydratationszeitraum bis 180 Tage

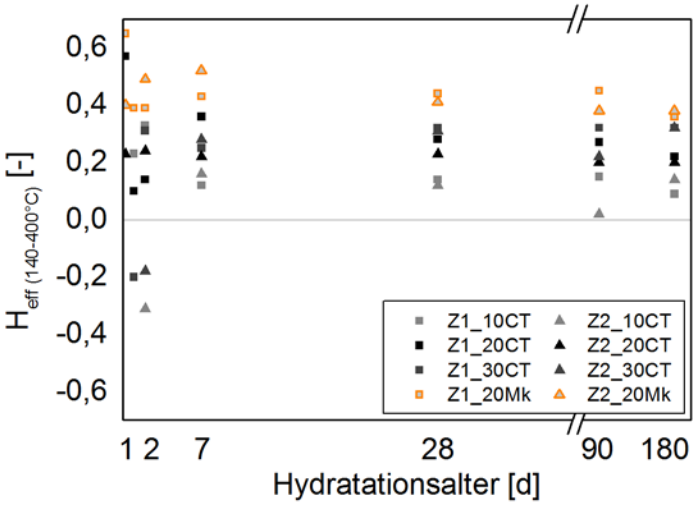

Abbildung 6-14: Wasserbindungseffizienz H_{eff} für den Temperaturbereich 140 - 400 °C der untersuchten Bindemittelgemische mit Z1 und Z2 im Hydratationszeitraum bis 180 Tage

Die Bindung des Calciumhydroxides im zementären System wird in TC 238-SCM [129] für die fortschreitende Reaktion der puzzolanen SCM herangezogen. Dabei wird im klassischen Sinne die Bildung von C-S-H Phasen aus den silikatischen Komponenten der SCM mit CH aus der Porenlösung verstanden. In der Literatur [11, 81] wird bereits die Bindung von CH in Hemicarboaluminate und C-A-S-H-Gel für zementäre Metakaolin-Kalksteinmehl-Mischungen beschrieben. Dabei wird der Reaktionsgrad von Metakaolin durch die Bindung von 3,7 mol CH/mol Mk in Strätlingit und 5 bis 6 mol CH/mol Mk in C-A-S-H und Hemicarboaluminate bestimmt [11]. In TC-SCM [129] wird der Reaktionsgrad von SCM über die Bindungsrate von CH nach Gleichung 4-4 (Abschnitt 4.4.4) definiert. Für die untersuchten Mischungen wurde der Reaktionsgrad für das Hydratationsalter von 28 Tagen berechnet und in Abbildung 6-15 dargestellt. Für den Zement Z1 unter Zusatz von 20Mk wird nach 28 Tagen ein Reaktionsgrad von 0,86 und für Z2_20Mk ein Reaktionsgrad von 1,09 erreicht. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Reaktionsgrad sehr stark von Überlagerungseffekten zwischen physikalischen und chemischen Wirkmechanismen abhängt und verfälscht wird. Gerade in den ersten Tagen wird durch Mk die Hydratation stark beschleunigt und durch die stattfindende CH-Bindung der puzzolanen Reaktion überlagert. Im weiteren Hydratationsverlauf können die Portlanditgehalte wieder ansteigen und der Reaktionsgrad von Metakaolin wird, wie auch von [11] diskutiert, unterschätzt.

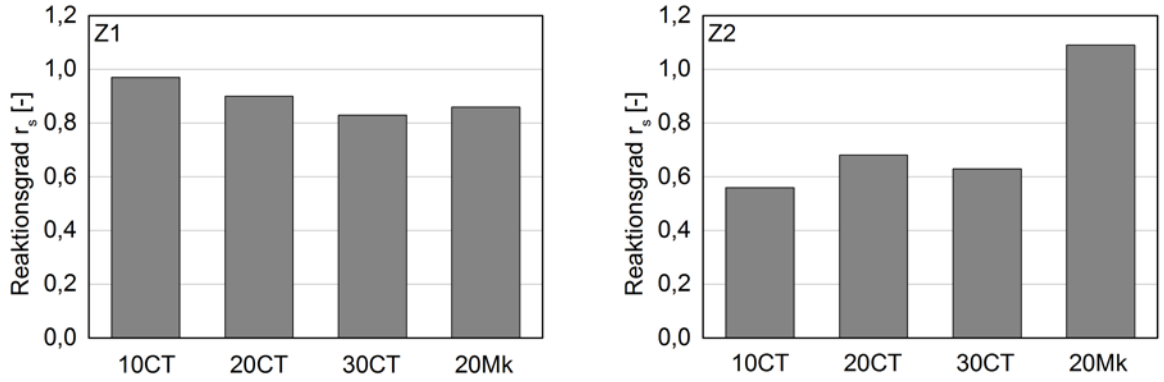

Abbildung 6-15: Reaktionsgrad nach TC 238-SCM [129] für das Hydratationsalter von 28 Tagen für Z1 (links) und Z2 (rechts) unter Zusatz calcinierter Tone

Über die Freisetzung und Bindung von CH in zementären Systemen können Aussagen zur Kinetik der silikatischen Klinkerreaktion und zur Kinetik der puzzolanen Reaktion abgeleitet werden. Es wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit aus dem CH-Gehalt in den unterschiedlichen Mischungen mit CT bzw. Mk der relative CH-Umsatz in Abhängigkeit von der verfügbaren Menge an CH im Bindemittelgemisch nach Gleichung 6-2 berechnet und in Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17 über der Hydratationsdauer dargestellt.

$$CH_{(t)rel.}\,[\%] = \left(\frac{CH_{SCM\,(t)} - (m_{RM} \bullet CH_{RM})_{(t)}}{(m_{RM} \bullet CH_{RM})_{(\infty)}}\right) \bullet 100\,\% \qquad \text{Gleichung 6-2}$$

mit m_{RM}: Zementanteil im Bindemittelgemisch [-]
CH_{RM}: CH-Gehalt in der Referenzmischung zum Zeitpunkt t bzw. nach 180 Tagen [%]
CH_{SCM}: CH-Gehalt im Bindemittelgemisch zum Zeitpunkt t [%]

In den ersten 7 Tagen Hydratation dominiert der beschleunigende Wirkmechanismus gegenüber der CH-Bindung durch die puzzolane Reaktion, was sich in einer negativen relativen CH-Bindung zeigt. Es wird also mehr CH freigesetzt, als puzzolan gebunden werden kann. Nach 28 bzw. 90 Tagen Hydratation ist dann eine deutliche CH-Bindung festzustellen, welche anschließend stagniert bzw. im Zement Z2 auch wieder sinkt. Ein Anstieg des CH-Gehaltes wird von Matschei [94] ebenfalls beobachtet und damit begründet, dass mit fortschreitender Zementreaktion Hemicarboaluminate (AFm-Hc) durch Monocarboaluminate (AFm-Mc) unter teilweiser Regenerierung von Portlandit ersetzt werden. Diese Phasenumwandlungen sind abhängig vom Carbonatverhältnis im System und können bei einem Verhältnis von CO_2/Al_2O_3 kleiner 0,7 auftreten [94]. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sich in Abhängigkeit vom Zement die relative CH-Bindung stark unterscheiden kann und die puzzolane Reaktion nach 28 Tagen bzw. 90 Tagen abgeschlossen ist. Übereinstimmend dazu weisen auch die Untersuchungen von [11, 58] in Metakaolin-Mischsystemen keine weitere CH-Bindung im Hydratationsalter jenseits von 28 Tagen nach.

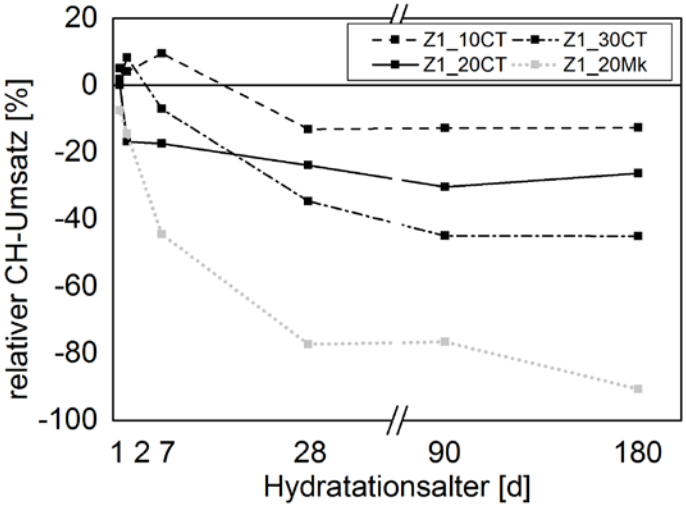

Abbildung 6-16: Relativer Calciumhydroxid-(CH)-Umsatz in den Bindemittelmischungen mit Z1

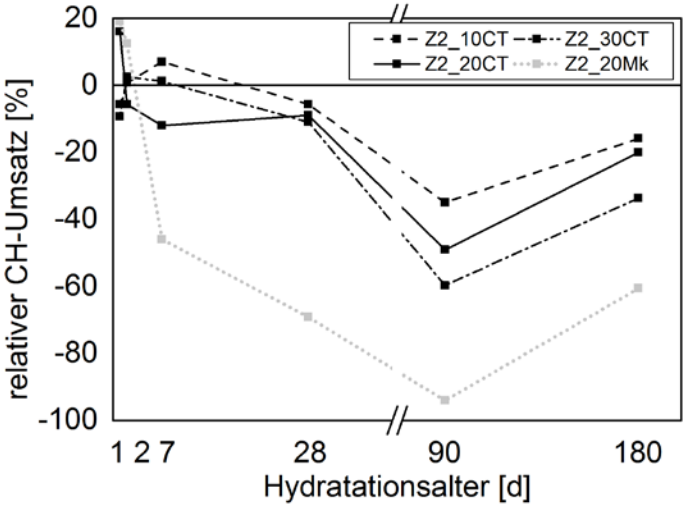

Abbildung 6-17: Relativer Calciumhydroxid-(CH)-Umsatz in den Bindemittelmischungen mit Z2

6.4 Einfluss auf die Eigenschaften von Zementstein

Die **Porenverteilung** im Zementstein wird unter Verwendung calcinierter Tone aufgrund der puzzolanen Wirkmechanismen verändert, wobei mit den vorliegenden Ergebnissen in Abschnitt 5.4.1 keine Verringerung der Gesamtporosität sondern vielmehr eine Erhöhung der Gelporenanteile festgestellt werden kann. Die Gesamtporosität nach 180 Tagen liegt zwischen 29 % und 38 % und erhöht sich tendenziell mit zunehmendem reaktivem Anteil calcinierter Tone unter Verwendung des alkalireichen Zementes Z2. Mit zunehmender Substitutionsrate calcinierter Tone erhöht sich der Gelporenanteil um 50 % bei gleichzeitiger Abnahme der Mikrokapillarporosität um 18 %. Für die Mischungen mit Mk wurden dabei bereits nach 28 Tagen Hydratation mittlere Porenradien von 20 nm gemessen (siehe Abbildung 5-75 in Abschnitt 5.4.1). Eine Verfeinerung der Porenstruktur mit steigendem Anteil an Poren klei-

ner 20 nm wurde auch von [79] beschrieben und eine Erhöhung des Porenvolumens mit zunehmendem Metakaolin-Anteil in zementären Systemen diskutiert. Übereinstimmend zu den Porositäten in Abbildung 5-74 (Abschnitt 5.4.1) zeigten die Ergebnisse von [58, 149] eine erhöhte Gesamtporosität mit dem Einsetzen der puzzolanen Reaktion kaolinitreicher calcinierter Tone unter gleichzeitiger Abnahme der mittleren Porengrößen. In der vorliegenden Arbeit wurde der zeitliche Verlauf der puzzolanen Reaktion und die daraus resultierenden Veränderungen in der Hydratphasenbildung für die verwendeten calcinierten Tone CT und Mk in den vorangegangen Abschnitten 6.1 bis 6.3 vertieft diskutiert und bereits in der frühen Hydratation als auch im späteren Hydratationsverlauf eine begünstigte Bildung von AFt- und AFm-Phasen dargestellt. Es ist bekannt, dass diese beiden Hydratphasen eine hohe Wasserbindung aufweisen und eine geringere Dichte als C-S-H-Phasen besitzen (vgl. Tabelle 3-4 in Abschnitt 3.7). Dies führt daher bei einer verstärkten AFt- und AFm-Phasenbildung zu einem erhöhten Hydratphasenvolumen und folglich zu einem größeren Gelporenanteil. Die hohe Wasserbindung in den Reaktionsprodukten calcinierter Tone führt zu einem niedrigeren (Mikro-) Kapillarporenanteil. Die Ergebnisse zur Porenverteilung (Abbildung 5-72) und zu den mittleren Porenradien (Abbildung 5-75) in der frühen Hydratation zeigen, dass ein hoher Alkaligehalt begünstigend auf die Mechanismen wirkt und zu einer Verfeinerung der Porenstruktur als Folge einer geringeren Mikrokapillarporosität führt. Dies kann bereits nach zwei Tagen Hydratation für die Bindemittelmischungen mit Mk nachgewiesen werden und ist bevorzugt bei der Verwendung eines alkalireichen Zementes zu beobachten. In Abbildung 6-18 sind schematisch die vorangehend beschriebenen Veränderungen in der Gefügestruktur (Erhöhung des Hydratphasenvolumens infolge einer verstärkten Wasserbindung) und im Porengefüge (Verfeinerung der Porenstruktur durch höheren Gelporenanteil) mit zunehmenden reaktivem Anteil der calcinierten Tone in zementären Systemen dargestellt.

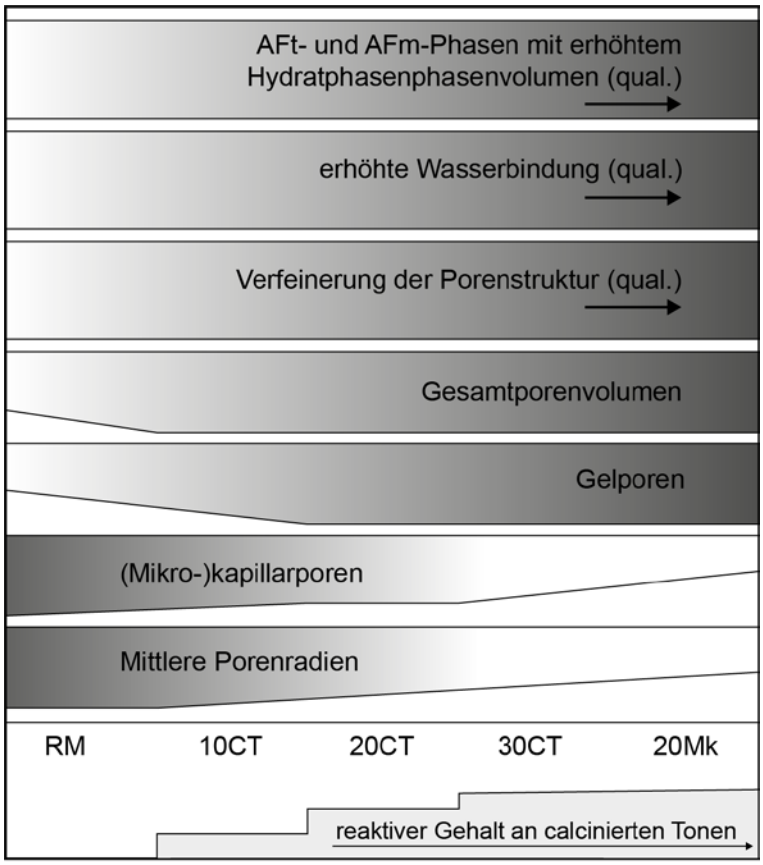

Abbildung 6-18: Schematische Darstellung zu Veränderungen der Gefügestruktur und des Porengefüges durch Zugabe calcinierter Tone in zementären Systemen

In direktem Zusammenhang zum Hydratphasenvolumen und der Wasserbindung stehen die **Druckfestigkeitseigenschaften**. Der Einfluss der puzzolanen Wirkmechanismen und der Zementzusammensetzung wurde über die relative Druckfestigkeit, den Aktivitätsindex, in Abschnitt 5.4.2 dargestellt. Einen deutlichen Effekt zeigen dabei der Wassergehalt der Bindemittelmischungen und der Alkaligehalt der Zemente. Für den alkalireichen Zement Z2 konnten bereits in der frühen Hydratation der CT- und Mk-Mischungen hohe Festigkeitsbeiträge bei vergleichbaren w/b-Werten erzielt werden. Der puzzolane Festigkeitsbeitrag in den Mk-Mischungen ist für das Hydratationsalter ab 14 Tagen nicht mehr signifikant. Dies zeigt sich auch in dem ermittelten geringen CH-Bindevermögen ab 14 Tage Hydratation (vgl. Tabelle A 23 und A 25 im Anhang A 2.6). Die Gründe sind einerseits in einem möglichen Wassermangel aufgrund des hohen Wasseranspruchs des hochreaktiven Metakaolins mit seiner sehr großen spezifischen Oberfläche zu sehen, welcher zu einer stark verlangsamten C_3S-Reaktion führt oder diese sogar beendet. Die Ergebnisse in Abschnitt 5.2 bis 5.4 belegen, dass Metakaoline bereits eine frühe Reaktivität ab sechs Stunden aufweisen, was zu einer beschleunigten Hydratphasenbildung und zu einem dichten Gefüge mit hohem Hydratphasenvolumen führt und weitere Diffusionsvorgänge dadurch stark gebremst werden.

Den Ergebnissen aus den Abschnitten 5.3.3 und 6.3 zufolge wird in aluminiumreichen Bindemittelmischungen die Bildung von AFm-Phasen gegenüber den festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen begünstigt. Es wurde deshalb geprüft, ob die thermoanalytisch ermittelten Wasserbindungen mit der Druckfestigkeit korrelieren. In Abbildung 6-19 ist die Druckfestigkeit über die Wasserbindung für die Bindemittelmischungen mit Z1 (links) und mit Z2 (rechts) aufgetragen. Für beide Zemente ist eine hohe Korrelation nach [80] mit R = 0,82 bzw. 0,74 festzustellen. Dies scheint zuerst widersprüchlich, da aus den bevorzugt gebildeten AFm-Phasen aufgrund ihrer lamellaren Morphologie keine derartigen Festigkeitsbeiträge, wie beispielsweise für festigkeitsbildende C-S-H-Phasen, zu erwarten sind. Wie aber bereits in Abbildung 6-18 dargestellt, ist das Hydratphasenvolumen an AFm-Phasen mit zunehmendem reaktiven Anteil an calcinierten Tonen deutlich erhöht und führt aufgrund dieser gefügeverdichtenden Wirkung zu einer Festigkeitssteigerung im zementären System.

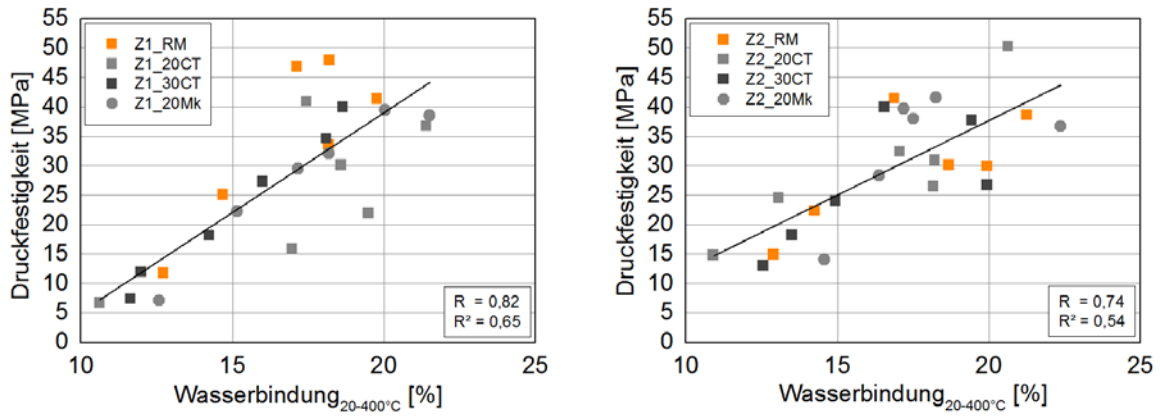

Abbildung 6-19: Korrelation Druckfestigkeit und Wasserbindung für Bindemittelmischungen mit Z1 (links) und Z2 (rechts) bei w/b = 0,6

Die Ergebnisse der Druckfestigkeiten an Zementsteinmikroprismen ergänzen und stützen somit die Erkenntnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen. Für die Festigkeitsuntersuchungen wurde bewusst auf die Zugabe von Normsand verzichtet, um den Einfluss der Kontaktzone auf die Druckfestigkeit zu eliminieren. Es gilt deshalb zu beachten, dass der hier aufgezeigte Festigkeitsbeitrag nicht den Aktivitätsindex für SCM widerspiegelt, wie er z.B. für Flugasche in DIN EN 450-1 [51] oder für Hüttensandmehl in DIN EN 15167-1 [52] normativ geregelt ist.

Das untersuchte calcinierte Tongemisch wird sich aufgrund seines geringeren Calciumhydroxidverbrauchs gegenüber hochreaktiven Metakaolinen begünstigend auf den Carbonatisierungswiderstand auswirken. Der Calciumhydroxid-Gehalt konnte in den Mischungen mit CT auch bei einer Austauschrate von 30 M.-% über einem Gehalt von 2,6 g CH/100 g Zement gehalten werden, der nach [91] zur Sicherstellung einer ausreichen-

den Alkalität für den passiven Korrosionsschutzes von Bewehrungsstahl erforderlich ist. Eigene Untersuchungen [18, 144, 145, 147] zeigen das Potenzial, die Leistungsfähigkeit von Betonen durch Zusatz calcinierter Tone gezielt auf die Anforderungen an Gebrauchstauglichkeit und Dauerhaftigkeit einzustellen und zu verbessern.

Kritisch kann der durch natürlich anstehende Tongemische bedingte hohe Alkalieintrag auf die Dauerhaftigkeit von Betonen angesehen werden. Die Ergebnisse der Porenlösungsanalytik zeigen, dass der Alkaligehalt der Bindemittelgemische stets unter dem der Referenzmischung liegt und keine Alkalien verstärkt freigesetzt werden. Gezielte Untersuchungen zur Alkalibindung wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Untersuchungen von Dressler [55] konnten durch Einsatz puzzolaner, aluminiumhaltiger Betonzusatzstoffe eine vermindernde Wirkung auf die schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton nachweisen. Neben einer hohen Dichtigkeit liefern nach [55] die gebildeten puzzolanen Reaktionsprodukte (vorrangig aluminiumhaltige C-(A)-S-H-Phasen) einen positiven Beitrag über ihre erhöhte Alkalibindefähigkeit. Inwiefern bei nachträglicher Alkalibeaufschlagung noch Alkalien in den CT-Mischungen gebunden werden können, ist in weiterführenden Untersuchungen zu klären.

7 Schlussfolgerungen zur puzzolanen Effizienz calcinierter Tone

7.1 Einfluss calcinierter Tone auf die frühe Klinkerreaktion

Die **aluminatische Reaktion** startet beim Zement sofort nach Wasserzugabe mit der Auflösung leicht löslicher Sulfate und einer beginnenden Auflösung der aluminatischen Klinkerphase C_3A in den ersten vier bis fünf Stunden bis zum Ende der Ruheperiode. Gleichzeitig wird in zementären Systemen unter Zusatz calcinierter Tone parallel zur Auflösung von Gips eine starke Ettringitbildung beobachtet. Bereits in den ersten 2,5 Stunden wirkt der calcinierte Ton als Reaktionskeim für die Bildung zusätzlicher Hydratationsprodukte wie Ettringit auf seinen Oberflächen. Die Ruheperiode kann bei sehr feinen Materialien (mit $d_{50} < 7$ µm) und großen spezifischen Oberflächen (BET > 10 m²/g) zeitlich verkürzt und die auftretende Wärmeflussmenge erhöht sein. Dies bestätigen die vorliegenden Ergebnisse an Mischungen mit Metakaolin (Mk) und Untersuchungen von [6, 156]. Mit Beginn der Beschleunigungsperiode nimmt in den folgenden 15 Stunden die Ettringit-Bildung kontinuierlich zu und dessen stufenweise Bildung, wie sie in rein zementären Systemen zu beobachten ist, wird größtenteils aufgehoben. Dies ist auch mit zunehmender Substitutionsrate des calcinierten Tongemisches (CT) festzustellen. Entsprechend nimmt der Sulfatgehalt der Porenlösung in dieser Zeit deutlich ab und führt in „Ettringit-reichen“ Metakaolin - Mischungen zur vollständigen Bindung von Sulfat in die Hydratphasen. Die Auflösung des C_3A findet in den Systemen mit CT, wie auch im reinen zementären System, bis 20 Stunden nur retardiert statt und zeigt entsprechend stagnierende Peakflächen-Intensitäten in den Untersuchungen mittels Röntgenbeugung. Erst mit der überwiegenden Auflösung des Sulfatträgers kommt es zwischen 25 und 30 Stunden wieder zu einer fortschreitenden Auflösung des C_3A und zur maximalen Ettringitbildung in der frühen Hydratation. Zeitgleich ist die Bildung von AFm-Hc festzustellen und diese manifestiert sich in Kombination mit AFt in einem ausgeprägten zweiten Wärmepeak der Haupthydratation. In Mischungen mit Metakaolin wird die aluminatische Reaktion stark beschleunigt und die AFm-Hc Phase bildet sich bereits nach acht Stunden. Der dafür benötigte Calcit ist in Portlandzementen als Nebenbestandteil zu ungefähr 3 M.-% vorhanden und kann nur geringe Mengen der verfügbaren Aluminium-Ionen aus den reaktiven calcinierten Tonanteilen binden. Nach 30 Stunden schreitet die Hydratation des C_3A nur noch langsam voran und kann durch die nunmehr erschwerten Diffusionsprozesse auch vollständig zum Erliegen kommen.

Die **silikatische Reaktion** der Zementhydratation wird durch die Bildung von C-S-H-Phasen und die Freisetzung von Portlandit gekennzeichnet. Die Hauptperiode der frühen Hydratation ist maßgeblich durch die Reaktionsenthalpie dieser silikatischen Reaktion geprägt.

Unter Zugabe von CT wird die silikatische Klinkerreaktion mit zunehmender Substitutionsrate verzögert, wie sich anhand des Silikat-Peaks feststellen lässt. Ein beschleunigender physikalischer Effekt ist aufgrund der geringen Unterschiede in der Granulometrie der hier verwendeten Zementen und CT nicht zu verzeichnen.

Die Zugabe von Metakaolin führt zu einer deutlichen Beschleunigung der silikatischen Klinkerreaktion. Dies zeichnet sich bereits in einer stark verkürzten Ruheperiode und einer anschließenden sehr ausgeprägten Beschleunigungsperiode mit dominierendem Wärmepeak ab. Dabei wird Portlandit rund eine Stunde früher als in den Referenzmischungen gebildet. Dadurch beträgt der Portlandit-Gehalt bezogen auf den Klinker bereits nach sechs Stunden das 1,5- bis 1,8-fache der RM. Die zu Beginn sehr schnelle C_3S-Reaktion stagniert jedoch ab 24 Stunden, was sich ebenfalls in den Portlanditgehalten widerspiegelt. Als Ursache dafür führt Hesse [71] Wassermangel an, welcher die C_3S -Reaktion stark verlangsamt oder sogar beendet. Nach Matschei [97] können hohe Al-Konzentrationen in der Porenlösung die C_3S-Auflösung hemmen. Des Weiteren führt die zeitliche Überlagerung der aluminatischen und silikatischen Reaktion schon sehr früh zu einem dichten Gefüge um die Klinkerpartikel herum, so dass die Diffusionsprozesse erschwert werden und nur noch wenig Porenraum für neue Hydratationsprodukte zur Verfügung steht.

Die Ursachen für den beschleunigenden Effekt des Metakaolins auf die C_3S-Hydratation sind wie auch von Beedle [14] beschrieben, in der Feinheit, im Wasseranspruch und im Adsorptionsverhalten von Calcium an den spezifischen Oberflächen der Tonpartikel zu sehen. Hier konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nachgewiesen werden, dass die Ca-Ionenkonzentration in der Porenlösung in den Mischungen mit Mk deutlich früher absinkt als in der RM und die C_3S-Reaktion dadurch angeregt wird.

Abbildung 7-1 zeigt schematisch den Einfluss calcinierter Tone auf die Reaktionskinetik zementärer Systeme. In der Darstellung ist der Wärmeflussverlauf von zementären Systemen mit hochreaktivem Metakaolin (grau) und mit Tongemisch (schwarz) dargestellt. Die Veränderungen in der Reaktionskinetik werden dabei von den Kennwerten spezifische Oberfläche, Reaktivität des calcinierten Schichtsilikates (Anteil und Zeitpunkt freigesetzter Al- und Si-Ionen) und effektiver Wassergehalt bestimmt. Eine starke Verkürzung der Ruheperiode mit erhöhtem Wärmefluss (A) tritt bei sehr feinen Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen auf, welche als Reaktionskeime für die Bildung zusätzlicher Hydratationsprodukte auf

den Tonoberflächen wirken. Für hochreaktive, aluminiumreiche calcinierte Tone wie Metakaolin ist nach Beendigung der Ruheperiode eine beschleunigte Reaktion festzustellen, welche in einen stark ausgeprägten Wärmeflusspeak (B) übergeht. Die Ergebnisse aus Abschnitt 6.2 zeigen, dass die Beschleunigung der silikatischen und aluminatischen Klinkerreaktion zu einer verstärkten Portlandit-Freisetzung, einer sehr frühen wärmeintensiven Bildung von AFt und AFm-Phasen und zu einer Überlagerung der beiden Reaktionen führt. Zusätzlich wird bereits in dieser Phase der Hydratation die eigenständige Bildung aluminiumhaltiger Monophasen festgestellt (vgl. Abschnitt 6.1), die ebenfalls ihren Beitrag zum Wärmefluss liefern.

Für calcinierte Tongemische kann sich in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche und Feinheit die Ruheperiode verlängern und der erste Wärmepeak in der Haupthydratation entsprechend der Substitutionsrate (Verdünnungseffekt) und der verzögernden Wirkung von calcinierten Tongemischen auf die silikatische Klinkerreaktion abgemindert sein. Im weiteren Reaktionsverlauf zeigt sich ein deutlicher zweiter Peak der Haupthydratation (C), welcher mit steigendem Anteil an freigesetzten Ionen aus dem calcinierten Tongemisch ausgeprägter ist. Dieser zweite Hauptpeak wird durch die verstärkte Ettringitbildung und die Neubildung von AFm-Hc, also die Bildung von wasserreichen aluminiumhaltigen Hydratationsprodukten, sowie der verzögerten Auskristallisation von Portlandit bedingt. Aus diesem Grunde ist die Intensität dieses Wärmepeaks stark vom Wassergehalt des Bindemittelgemisches abhängig und ist bei zunehmendem w/b-Wert deutlicher ausgeprägt.

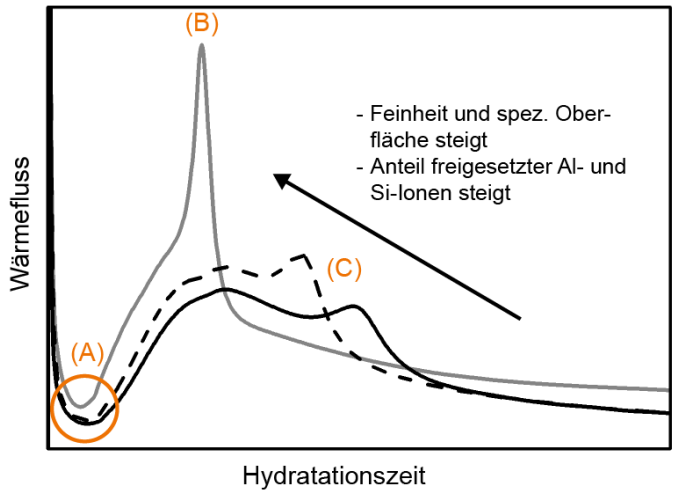

Abbildung 7-1: Schematische Darstellung zum Einfluss calcinierter Tone (schwarz_Tongemische, grau_ Metakaolin) auf die Reaktionskinetik

7.2 Modell zur puzzolanen Reaktion calcinierter Tone

Die **puzzolane Reaktion calcinierter Tone** im zementären System setzt nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit deutlich früher ein, als es für SCM im Allgemeinen beschrieben wird. Dabei zeigen sich auch zwischen den beiden hier untersuchten calcinierten Tonen deutliche Unterschiede im zeitlichen Verlauf der physikalisch-chemischen Vorgänge. Wie die Ergebnisse in Abschnitt 5.1 aufzeigen, werden reaktive Al- und Si-Ionen bei Metakaolin (Mk) schon nach wenigen Stunden freigesetzt, während für calcinierte Tongemische (CT) in der frühen Phase der Hydratation nur geringe Freisetzungsraten und erst zwischen sieben und 14 Tagen größere Mengen an reaktiven Ionen nachgewiesen werden können. Für Mk sind in den Modellprüflösungen MOH1 und MOH2 bereits nach sechs Stunden 40 % der löslichen Ionen nach 28 Tagen eluiert, während dies bei CT erst nach sieben Tagen festzustellen ist. Die Alkalität der wässrigen Lösung steuert dabei als Randparameter sowohl die Ionen-Freisetzungsrate als auch die Art der gebildeten Reaktionsprodukte. Die Freisetzungsrate an reaktiven Ionen steigt proportional zur Alkalität und zum Kalium-Gehalt. Jedoch zeigen die Untersuchungen, dass eine höhere Ionen-Freisetzungsrate nicht zwangsläufig eine hohe Reaktionsrate bedingt. Mit zunehmender Alkalität der Porenlösung und entsprechender Verfügbarkeit von Sulfat- und Carbonat-Ionen wird die Bildung von AFt-Phasen und AFm-Carboaluminaten, wie auch von Shi [131] in Na_2SO_4- aktivierten Pasten aufgezeigt, bevorzugt. Bei sehr hohen pH-Werten hingegen, wird die Bildung von C-S-H-Phasen, Strätlingit und AFm-Phasen tendenziell verzögert und nimmt in den untersuchten klinkerfreien Systemen (vgl. Abschnitt 5.1.4) ab. Nach Untersuchungen von Alonso [3] ist die Bildung kristalliner Reaktionsprodukte bei sehr hohen pH-Werten erschwert.

Die Unterschiede der beiden untersuchten calcinierten Tone in ihrer Ionen-Freisetzungsrate als auch im Verhältnis der gelösten Si/Al-Ionen wirken sich in gleicher Weise auf den zeitlichen Verlauf der puzzolanen Reaktion und auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen aus. Die vorliegende Arbeit bestätigt die puzzolane Reaktivität von Metakaolin und calcinierten Tongemischen, welche nicht nur auf den Gehalt an Kaolinit in den Tonen zurückzuführen ist, sondern für calcinierte Tongemische auch aus dem Beitrag von Drei- und Vierschichtsilikaten geschlussfolgert werden kann.

Die frühe puzzolane Reaktion ist vorrangig durch die Bildung von C-S-H- und in sulfatreichen Lösungen von AFt-Phasen geprägt, welche bereits in den ersten Stunden der Hydratation nachgewiesen werden. Im weiteren Hydratationsverlauf wird die AFm-Phasen-Bildung mit steigendem Gehalt an reaktiven Aluminium-Ionen begünstigt.

Der klassische puzzolane Reaktionsmechanismus von [129] kann für calcinierte Tone weiter spezifiziert und ergänzt werden. Die dabei sich bildenden Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Anteil der reaktiven Al- und Si-Ionen zeigt Abbildung 7-2.

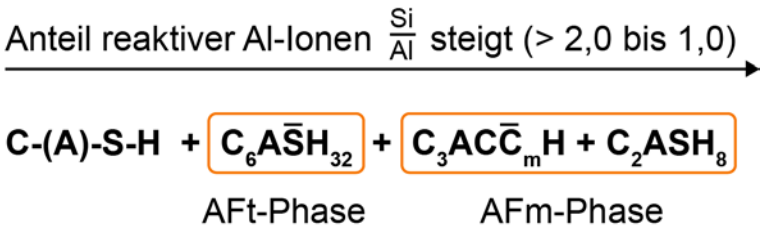

Abbildung 7-2: Darstellung puzzolaner Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Anteil der reaktiven Si- und Al-Ionen calcinierter Tone

An dem Wirkmechanismus der puzzolanen Reaktion können calcinierte Tone mit unterschiedlichem Verhältnis Si/Al beteiligt sein. Bei nahezu reinphasigem Metakaolin beträgt das Verhältnis rund eins und verschiebt sich mit zunehmendem Anteil an Drei- und Vierschichtschichtsilikaten auf ein Si/Al-Verhältnis von größer zwei. Die Reaktion der calcinierten Tone beruht auf der Reaktion von gelösten Si- und Al-Ionen mit Calciumhydroxid (CH) und verfügbaren Calciumverbindungen mit Sulfaten und Carbonaten als Anion (CX_m) in der wässrigen Porenlösung zementärer Systeme. Dabei werden bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C folgende Reaktionsprodukte gebildet:

1) Calcinierte Tone mit einem Verhältnis an reaktiven Si/Al-Ionen von größer 1,5 begünstigen die Bildung von C-S-H-Phasen. Dabei werden die freigesetzten Al-Ionen an den C-S-H-Phasen unter Bildung von C-(A)-S-H eingebaut. Mit steigendem reaktivem Aluminium-Anteil der calcinierten Tone (für Metakaolin Si/Al=1) findet die Bildung von C-S-H bevorzugt in der frühen Hydratation bis zwei Tage statt und stagniert im weiteren Reaktionsverlauf. Eine erneute C-S-H-Bildung wird zu späteren Zeitpunkten (nach über 90 Tagen) beobachtet, wenn durch Veränderungen im Phasenbestand der AFm-Phasen (AFm-Hc und AFm-Mc) wieder vermehrt Portlandit freigesetzt wird und für erneute Reaktionen zur Verfügung steht. Diese Phasenumwandlung geht auch mit einem sinkenden Feststoffvolumen einher (vgl. Tabelle 3-4 in Abschnitt 3.7), wodurch erneut Platz für eine zusätzliche Hydratphasenbildung geschaffen wird.

2) In Abhängigkeit von der Reaktivität der calcinierten Tone wird AFt (Ettringit) bereits in der frühen Hydratation vermehrt und eigenständig aus den gegebenenfalls vorhandenen Sulfationen des Tongemisches oder aus den Sulfatträgern zementärer Systeme gebildet. Bei einer vorliegenden niedrigen Hydroxid-Ionenkonzentration und in

Abhängigkeit vom verfügbaren Carbonatgehalt in der Porenlösung wird AFt im weiteren Reaktionsverlauf stabilisiert und die Monosulfatbildung unterdrückt.

3) Ist der Sulfatgehalt in der wässrigen Lösung niedrig oder das Sulfat bereits aufgebraucht, bilden sich AFm-Carboaluminate (AFm-Hc und AFm-Mc). Zudem kann für hochreaktive calcinierte Tone mit hohem Anteil an gelösten Aluminium-Ionen die Bildung der AFm-Carboaluminate bereits in den ersten 48 Stunden in Koexistenz mit AFt beobachtet werden.

4) Die Bildung der AFm-Alumosilikate (Strätlingit) setzt ein, wenn das Aufnahmevermögen von Aluminium-Ionen in C-S-H-Phasen erschöpft und der Sättigungsgrad erreicht ist. Die Bildung von Strätlingit bedingt zudem ein molares Verhältnis AS_2 zu CH von eins, was sich jedoch erst mit fortschreitender puzzolaner Reaktion und CH-Bindung einstellt. Für das zementäre System mit einer Austauschrate von 20 M.-% des eingesetzten Metakaolins wird eine mögliche Strätlingit-Bildung ab einem CH-Gehalt von kleiner 3,7 % errechnet, der in den untersuchten Systemen ab sieben Tagen Hydratation vorliegt. Für kaolinarme calcinierte Tongemische ist in zementären Systemen eine Strätlingit-Bildung aufgrund des hohen Si/Al-Verhältnisses und der geringeren Calciumhydroxid-Bindung unwahrscheinlich. Im klinkerfreien System ist Strätlingit für hochreaktives Metakaolin ab sieben Tagen, für calcinierte Tongemische in sehr geringem Anteil nach 180 Tagen nachweisbar. Der rechnerisch benötigte CH-Gehalt liegt bei 16 % für eine thermodynamisch mögliche Strätlingit-Bildung und dieser wird im klinkerfreien System mit Mk in den ersten 28 Tagen unterschritten.

Abbildung 7-3 veranschaulicht die puzzolane Phasenentwicklung für Mk und CT im Vergleich zum rein zementären System modellhaft und stellt die tendenzielle Entwicklung der C-S-H-, AFt- und AFm-Phasen dar.

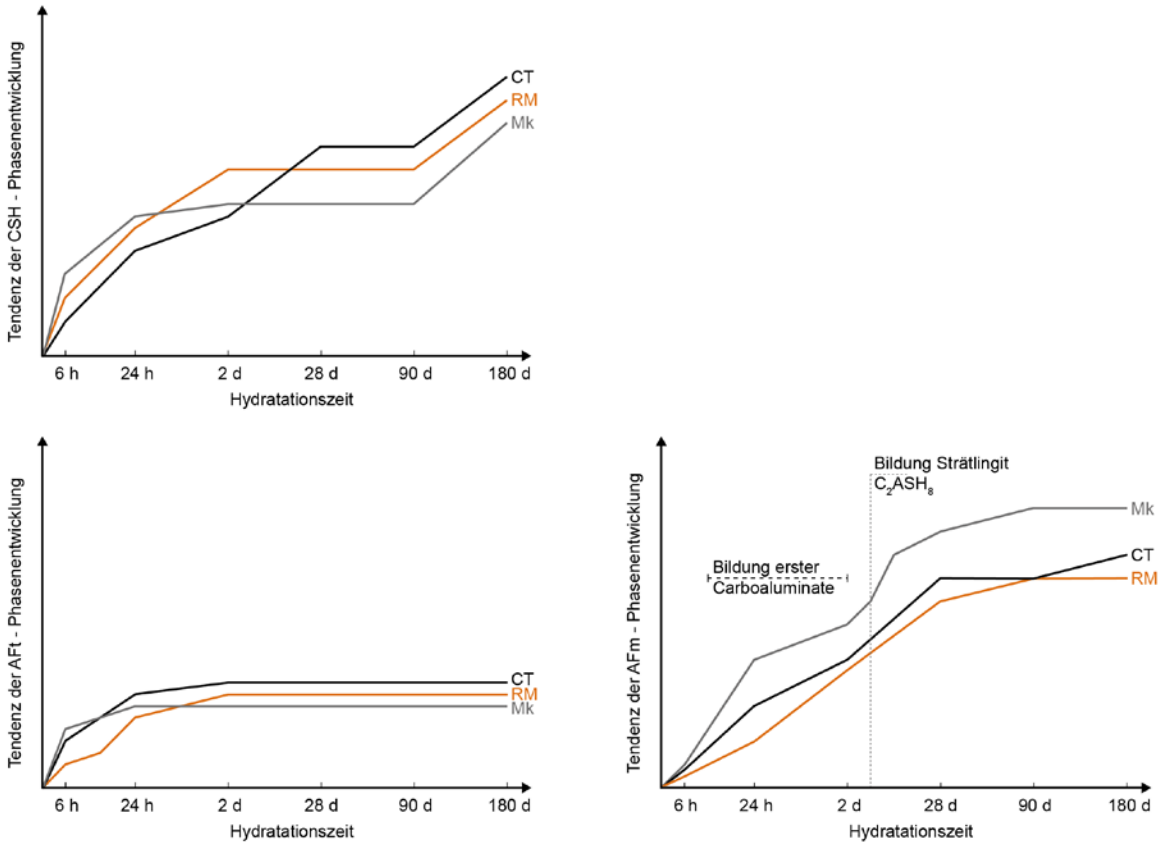

Abbildung 7-3: Modelle zur puzzolanen Hydratphasenentwicklung von CSH-, AFt- und AFm-Phasen für Metakaolin (Mk) mit einem Verhältnis löslicher Si/Al-Ionen von Eins und für calcinierte Tongemische (CT) mit einem Verhältnis löslicher Si/Al-Ionen von 1,3 bis 1,7 im Vergleich zum zementären System (RM)

Die puzzolane Reaktion calcinierter Tone kann über die Bindung von Portlandit in die neu gebildeten Hydratphasen charakterisiert werden. Entgegen dem klassischen Modell der puzzolanen Reaktion, welches für siliciumreiche SCM wie Flugasche und Silicastaub zutreffend ist, stellt die C-S-H-Phasenbildung für calcinierte Tone mit steigendem Aluminium-Anteil nur in der frühen Hydratation eine maßgebliche Rolle dar. In der Hauptphase der puzzolanen Reaktion zwischen sieben und 90 Tagen wird CH bevorzugt zur Bildung der AFm-Phasen verbraucht und nicht wie bisher angenommen zur Bildung von C-S-H-Phasen. Dies gilt insbesondere für das Zweischichtsilikat Kaolinit mit einem Si/Al-Verhältnis von rund 1. Für calcinierte Tongemische mit geringem Kaolinitgehalt (< 40 M.-%) und einem Anteil von über 30 M.-% an Drei- und Vierschichtsilikaten (Glimmer, Illit, Chlorit) ist ein Si/Al-Verhältnis von größer zwei charakteristisch und begünstigt aufgrund des höheren Anteils an Si-Ionen die C-S-H-Phasenbildung. Der eigene Beitrag an Reaktionsprodukten aus der puzzolanen Reaktion ist dabei nicht nur auf den Kaolinit-Anteil zurückzuführen, sondern wird auch entscheidend durch die Reaktivität der Dreischichtsilikate bedingt.

Anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen im klinkerfreien System konnten keine korrodierten, sich auflösenden Oberflächen, wie sie beispielsweise nach Hüttl [72] für Flug-

asche bekannt sind, aufgezeigt werden. Auch wurde im Rahmen der Untersuchungen an Porenlösungen keine verstärkte Freisetzung von K^+-Ionen nachgewiesen, welche auf eine Auflösung der kaliumreichen calcinierten Tongemische hinweist. Die Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten zeigen während des Eluierens einen deutlichen Verbrauch des Alkalimetalls Natrium. Aufgrund der Kationenaustauschkapazität von Tonen erscheint es möglich, dass die an den Außenflächen und Rändern liegenden Al^{3+}-Kationen gegen Na^+- und K^+-Ionen aus der wässrigen Lösung ausgetauscht werden. Die Substitution von Al- und Si-Ionen durch Alkalimetalle könnte somit eine Auslaugung der calcinierten Tone bewirken.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Baustoffindustrie steht vor der Herausforderung, den steigenden Bedarf an klinkerreduzierten Bindemitteln zu immer größeren Teilen mit leistungsfähigen SCM abdecken zu müssen. Die Verfügbarkeit herkömmlicher SCM wird nach bisherigen Schätzungen dafür nicht ausreichen und erfordert Lösungsansätze für global verfügbare, ökologisch und ökonomisch interessante, alternative Stoffe. Eine zukunftsträchtige Möglichkeit ist die Verwendung calcinierter Tone und Tongemische, deren Eignung und Leistungsfähigkeit jedoch erst ausreichend beurteilt werden kann, wenn man ihre Rolle und Wirkungsweise im zementären System verstanden hat. Das wesentliche Ziel dieser Arbeit war es, ein grundlegendes Verständnis der Zusammenhänge und möglichen Unterschiede puzzolaner Reaktionsmechanismen am Beispiel eines calcinierten Tongemisches und eines hochreaktiven Metakaolins in zementären Systemen herauszuarbeiten und die Wirkungsweise calcinierter Tongemische insbesondere von der kaolinreicher Tone abzugrenzen. Die Eignung calcinierter Tongemische als reaktive Bindemittelkomponente stellt ein fundamentales Einsatzkriterium für die benötigten Austauschraten von deutlich mehr als 10 M.-% in Bindemittelsystemen dar, auf welche beispielsweise Metakaolin aus Gründen der Dauerhaftigkeit und Verarbeitbarkeit begrenzt ist.

Für die Untersuchungen wurde ein calciniertes Tongemisch der Amaltheen-Ton-Formation aus Süddeutschland in einem Pilotprojekt großtechnisch calciniert und aufgemahlen. Dieses Tongemisch besteht mineralogisch aus 25 M.-% Kaolinit, 45 M.-% Drei- und Vierschichtsilikaten (Glimmer, Illit, Chlorit) und 30 M.-% inerten Bestandteilen (Quarz, Feldspäte). Im Vergleich dazu wurde ein marktgängiges hochreaktives Metakaolin (mit 94 M.-% Kaolinit im Rohton) verwendet.

Die Wirkmechanismen calcinierter Tone als SCM stellen im Allgemeinen eine Kombination von physikalischer Wirkung (aus Verdünnungs- und Füllereffekt) und chemischer Reaktivität, der sogenannten puzzolanen Reaktion, dar und sind im binären zementären System nicht klar voneinander zu differenzieren. Die grundlegenden Untersuchungen zur Reaktivität und den puzzolanen Reaktionsmechanismen wurden deshalb an klinkerfreien Modellsystemen in unterschiedlichen Alkalilösungen durchgeführt. Damit konnten detailliert und systematisch die Unterschiede im Reaktionspotenzial calcinierter Tone aufgezeigt werden. Es wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals das zeitabhängige Löslichkeitsverhalten von Al- und Si-Ionen calcinierter Tone dargestellt und dabei sowohl die Effekte der unterschiedlichen Si/Al-Verhältnisse als auch der Menge der eluierten Ionen auf die eigenständige Bildung von Reaktionsprodukten mit etablierten Analysemethoden aufgezeigt und diskutiert. Darauf aufbauend wurde der Einfluss calcinierter Tone in Gegenwart von zwei marktüblichen Zementen

auf die frühe Hydratation, den weiteren Hydratationsverlauf bis 180 Tage und die Eigenschaften im Zementstein untersucht. Nach dem Stand der Literatur wirken calcinierte Tone in den ersten 24 Stunden ausschließlich als Füllstoff und zeigen bei entsprechender Feinheit und spezifischer Oberfläche Effekte auf die Kinetik der Zementhydratation. Die puzzolane Reaktivität calcinierter Tone wird dabei im Hydratationsalter von zwei bis drei Wochen vorrangig auf den kaolinitischen Anteil im Rohton zurückgeführt und für Dreischichtsilikate größtenteils ausgeschlossen. Die vorliegende Arbeit setzt hier an und beleuchtet für die beiden gewählten calcinierten Tone den differierenden zeitlichen Verlauf der puzzolanen Reaktion als auch die Unterschiede in den Reaktionsmechanismen.

Die **Untersuchungen im klinkerfreien System** dokumentieren Unterschiede im Reaktionspotenzial calcinierter Tongemische mit 25 M.-% Zweischicht- und 45 M.-% Drei- und Vierschichtsilikaten gegenüber aluminiumreichen Zweischichtsilikaten (Metakaolin). Es konnte aufgezeigt werden, dass die Ionen-Freisetzungsrate für calcinierte Tongemische in den ersten zwei Tagen gering ist und dass das calcinierte Tongemisch zwischen sieben und 14 Tagen eine wirksame Reaktivität aufweist. Dagegen konnte für reaktives Metakaolin bereits in den ersten zwei Tagen eine puzzolane Reaktivität mit der Bildung von Reaktionsprodukten nachgewiesen werden. Bereits nach sechs Stunden betrug die Freisetzungsrate bei Metakaolin durchschnittlich 40 % der Si- und Al-Ionenlöslichkeit nach 28 Tagen. Zu diesem Zeitpunkt konnte die Bildung erster eigenständiger puzzolaner Reaktionsprodukte, bevorzugt von C-S-H- und AFm-Phasen, unter Verbrauch von Calciumhydroxid nachgewiesen werden. Dabei ist die Bildung von C-S-H-Phasen nur in den ersten zwei Tagen kennzeichnend und wird im weiteren Reaktionsverlauf durch die Bildung von AFm-Phasen überlagert. Die Bildung von Strätlingit ist ab sieben Tagen nachweisbar. Für das calcinierte Tongemisch werden im Reaktionsverlauf bis 28 Tage ebenfalls eigenständig Reaktionsprodukte, bevorzugt C-S-H- und AFm-Phasen sowie in geringen Mengen AFt, gebildet. Die Bildung von Strätlingit ist thermodynamisch unwahrscheinlich und wurde dementsprechend nach 180 Tagen nur in Spuren nachgewiesen. Die Reaktionskinetik calcinierter Tone unter puzzolanen Bedingungen und die eigenständig gebildeten Reaktionsprodukte werden von der wässrigen Alkalilösung und vom Angebot an Sulfat bzw. Carbonaten gesteuert. Die vorliegende Arbeit zeigt erstmals, dass nicht nur durch den Gehalt an Kaolin die puzzolane Reaktivität gesteuert wird, sondern auch ein Anteil aus den Drei- und Vierschichtsilikaten zu berücksichtigen ist. Der quantitative Beitrag aus möglichst reinphasigen calcinierten Dreischichtsilikaten (wie Glimmer, Illit, Montmorillonit) bedarf weiterführender Untersuchungen.

Entsprechend wird auch die **frühe Hydratationskinetik** zementärer Systeme durch Zugabe calcinierter Tone nicht nur durch physikalische Effekte (Füller- und Keimbildungseffekt), sondern auch durch die chemische Reaktivität beeinflusst:

- Mit zunehmender Feinheit und in hohem Maße über die spezifische Oberfläche calcinierter Tone wird die C_3S-Hydratation deutlich beschleunigt. Dabei charakterisiert der nachweisbare Portlandit-Gehalt nur scheinbar die C_3S-Hydratation in diesen Systemen. Portlandit wird schon in der frühen Phase, nach sechs bis zwölf Stunden, in die Hydratphase Hemicarboaluminat AFm-Hc eingebunden und bedingt damit eine geringe Portlandit-Freisetzungsrate.

- In Bindemittelmischungen ist unter Zugabe calcinierter Tone eine verstärkte Ettringitbildung festzustellen, welche direkt nach der Wasserzugabe zu beobachten ist und sowohl in der Porenlösung als auch auf den Oberflächen calcinierter Tone stattfindet. Dabei können AFt- und AFm-Phasen zusammen vorliegen und die Zwischenstufe der Monosulfat-Bildung (AFm-Ms) dabei größtenteils unterdrücken. Das aus den AFm-Ms-Phasen verdrängte Sulfat stabilisiert die Ettringit-Bildung. Begünstigend auf die Ettringitstabilität wirkt sich auch die vergleichsweise niedrige Hydroxid-Ionenkonzentration in der Porenlösung der Bindemittelgemische mit calcinierten Tonen aus.

- In der frühen Hydratation wird die Bildung aluminatischer Hydratationsprodukte begünstigt, was zu einer Überlagerung der aluminatischen und silikatischen Klinkerhydratation führen kann.

Die Komplexität der untersuchten zementären Systeme lässt eine quantitative Aussage zur Interaktion der calcinierten Tone mit den Zementklinkerphasen nicht zu. Es erscheint deshalb sinnvoll, den Einfluss verschiedener Schichtsilikate auf die Hydratation in einem reduzierten zementären Modellsystem zu untersuchen, um das Reaktionsmodell weiter verifizieren zu können. Die Reaktionskinetik der silikatischen Klinkerphase C_3S unter Zusatz calcinierter Tone konnte in dieser Arbeit nur ansatzweise betrachtet werden und bedarf weiterer Untersuchungen an einem reduzierten Zementsystem, in dem die aluminatische und silikatische Reaktion zeitlich voneinander getrennt werden können. Dabei sind die Bindemittelsysteme auch in ihrem Sulfat- und Carbonatgehalt einzustellen und zu optimieren. Zur detaillierten Beschreibung der physikalisch-chemischen Zusammenhänge in der frühen Hydratation sollten weitere Untersuchungen, u.a. zum Einfluss des Zetapotenzials folgen.

Für den **weiteren Hydratationsverlauf** bis 180 Tage wurden folgende Einflüsse auf die Reaktionsmechanismen und die gebildeten Hydratphasen festgestellt.

- Die Bindung von Calciumhydroxid (CH) als indirekter Nachweis des puzzolanen Reaktionsfortschrittes charakterisiert nicht - wie bisher angenommen - ausschließlich

die Bildung von C-S-H-Phasen. Die Ergebnisse im zementären System zeigen eine beachtliche Bindungsmenge von CH in AFm-Carboaluminaten.

- Die AFm- und AFt-Bildung in Bindemittelgemischen mit calciniertem Tongemisch wird im Hydratationsverlauf weiter intensiviert und bis 180 Tage stabilisiert. Dabei tendiert zwischen 90 und 180 Tagen die Hydratphase AFm-Hc zur Freisetzung von CH unter Bildung von AFm-Mc. Die Bildung von Strätlingit ist thermodynamisch unwahrscheinlich.

- In Bindemittelgemischen mit Metakaolin wird im späteren Hydratationsverlauf die Bildung von AFm gegenüber AFt und C-S-H favorisiert. Die Bildung von Strätlingit ist – im Gegensatz zu Gemischen mit CT – zwischen 14 und 28 Tagen nachweisbar und thermodynamisch ab einem molaren AS_2/CH-Verhältnis von 1 möglich.

- Der beschleunigende Effekt auf die C_3S-Reaktion ist für calcinierte Tone mit großer spezifischer Oberfläche nur in der frühen Hydratation relevant. Aufgrund der bevorzugten Bildung wasserreicher Hydratphasen wird das Hydratphasenvolumen erheblich erhöht und führt zu einem sehr dichten Gefüge, in welchem Diffusionsvorgänge und damit die Reaktion der silikatischen Klinkerphase C_3S zunehmend erschwert sind.

In weiterführenden Untersuchungen ist zu klären, ob der calcinierte Ton während der puzzolanen Reaktion nur ausgelaugt und nicht aufgelöst wird und dadurch eine zusätzliche Gefügeverdichtung der Bindemittelmatrix erreicht werden kann.

Der Einsatz calcinierter Tone nimmt des Weiteren **Einfluss auf die Zementsteineigenschaften** und wurde für die Porosität und die Festigkeitseigenschaften in dieser Arbeit dargestellt und in Abschnitt 6.4 diskutiert. Eine Optimierung des Zementsteinvolumens ist durch Zugabe calcinierter Tone möglich und hat entsprechend Auswirkung auf die Porengrößenverteilung mit der Tendenz zu einem geringeren mittleren Porenradius und zu einer niedrigeren Mikrokapillarporosität zugunsten einer erhöhten Gelporosität. Die Verfeinerung der Porenstruktur, das erhöhte Hydratphasenvolumen und die erhöhte Wasserbindung wirken sich direkt auf die Festigkeitseigenschaften aus. Dabei konnte in dieser Arbeit der Einfluss des Wassergehaltes und der Zementzusammensetzung (Alkaligehalt) auf die Festigkeit ansatzweise aufgezeigt werden. In Bindemittelmischungen mit calcinierten Tonen werden aufgrund des hohen Wasseranspruches tendenziell höhere Wassergehalte benötigt, damit die aufgezeigten puzzolanen Reaktionsmechanismen ablaufen können und die Zementhydratation entsprechend gewährleistet wird. Ein höherer Alkaligehalt des Zements wirkt sich positiv auf

die Reaktivität und puzzolane Effizienz calcinierter Tone aus und verbessert sowohl die Frühfestigkeit als auch den weiteren Festigkeitsverlauf.

Die vorliegende Arbeit zeigt schlussfolgernd, dass calcinierte Tongemische mit niedrigem Kaolinit-Anteil als SCM geeignet sind und darüber hinaus durch ihren Einsatz einen entscheidenden Beitrag zur Verbesserung der CO_2-Bilanz von Bindemitteln leisten sowie die Verwendung lokaler Vorkommen fördern und die Bindemitteleigenschaften gezielt verbessern können. Ihre Verwendbarkeit in Mörtel und Betonen erscheint dabei für hohe Substitutionsraten von 20 bis 30 M.-% gerade wegen ihrer geringeren und retardierenden Reaktivität im Vergleich zu Metakaolin besonders interessant. Die Mischung aus reaktiven calcinierten Schichtsilikaten und inerten Bestandteilen (Quarz, Feldspäte) stellt eine sehr effektive Kombination zur Ausnutzung des Füllereffektes und der puzzolanen Effizienz dar. Der quantitative Anteil der im Tongemisch enthaltenen Drei- und Vierschichtsilikate an der puzzolanen Reaktivität konnte in dieser Arbeit nicht separat aufgezeigt werden und sollte in weiterführenden Untersuchungen gezielt betrachtet werden. Dem Verdünnungseffekt kann durch entsprechend hohe spezifische Oberflächen der calcinierten Tone entgegengewirkt werden. Dies erfordert gegebenenfalls die Anpassung des Wassergehalts (w/b-Wert). Zur Gewährleistung der Verarbeitungseigenschaften von Betonen mit calcinierten Tonen ist der Einsatz von Fließmitteln notwendig. Bislang liegen kaum Untersuchungen zur Wechselwirkung von calcinierten Tonen mit Fließmitteln vor. Hierzu sind grundlegende Untersuchungen erforderlich. Die Calciumhydroxid-Bindung im Zementstein ist unter Einsatz calcinierter Tongemische signifikant geringer, was einen weiteren Vorteil bei der Sicherstellung des passiven Korrosionsschutzes von Bewehrungsstahl darstellen kann. In weiterführenden Untersuchungen ist der hohe Alkalieintrag durch calcinierte Tongemische in die Bindemittelkomponente zu betrachten. Nach den Ergebnissen der Porenlösungsanalytik kann von einer großen Bindefähigkeit von freigesetzten Alkalien in die Hydratphasen ausgegangen werden. Gezielte Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Betonen bei nachträglicher Alkalibeaufschlagung sind jedoch unbedingt erforderlich. In Kombination mit Kompositzementen können synergetische Effekte innerhalb der dargestellten Reaktionsmechanismen genutzt und in zukünftigen Untersuchungen die Bindemitteleigenschaften weiter optimiert werden. Die neuen Ansätze zum Wirkmechanismus calcinierter Tone wirken sich ebenfalls auf das Schwindverhalten und auf die Verbundzone zwischen Bindemittelmatrix und Gesteinskörnung aus. Die vorliegende Arbeit zeigte für calcinierte Tone eine bevorzugte Bildung von AFm-Phasen, welche die Gefügedichtheit deutlich erhöhen und für die auch eine hohe Stabilität gegenüber Schwinden und Feuchtewechsel bekannt ist. Hierzu sind in entsprechenden Untersuchungen an Betonen unterschiedlicher Zusammensetzung die Schwindverformungen zu ermitteln und die Änderungen in der Verbundzone aufzuzeigen.

9 LITERATUR

[1] AFNOR 18513, *Pozzolanic Addition for Concrete - Metakaolin - Definitions, Specifications and Conformity Criteria*, in *Annex A (Chapelle test modified)*. 2012.

[2] Agarwal, S.K., *Pozzolanic activity of various siliceous materials.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(9): p. 1735-1739.

[3] Alonso, S. and Palomo, A., *Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio.* Materials Letters, 2001. **47**(1–2): p. 55-62.

[4] Alonso, S. and Palomo, A., *Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures.* Cement and Concrete Research, 2001. **31**(1): p. 25-30.

[5] Alujas, A., et al., *Pozzolanic Reactivity of Low Grade Kaolinitic Clays: Influence of Mineralogical Composition*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands. p. 339-345.

[6] Alujas, A., et al., *Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration.* Applied Clay Science, 2015. **108**: p. 94-101.

[7] Ambroise, J., Murat, M., and Pera, J., *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders.* Cement and Concrete Research, 1985. **15**(1): p. 83-88.

[8] Ambroise, J., Murat, M., and Péra, J., *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions.* Cement and Concrete Research, 1985. **15**(2): p. 261-268.

[9] Antoni, M., *Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone*, in *Faculté des Sciences et Techniques de L'ingénieur*. 2013, École Polytechnique Fédérale De Lausanne: Lausanne. p. 222.

[10] Antoni, M., Baquerizo, L., and Matschei, T., *Investigation of Ternary Mixes Made of Clinker Limestone and Slag or Metakaolin: Importance of Reactive Alumina and Silica Content*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands. p. 545-553.

[11] Antoni, M., et al., *Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone.* Cement and Concrete Research, 2012. **42**(12): p. 1579-1589.

[12] Baquerizo, L.G., et al., *Hydration states of AFm cement phases.* Cement and Concrete Research, 2015. **73**: p. 143-157.

[13] Baquerizo, L.M., T.; Scrivener, K., *Impact of water activity on the water content of cement hydrates*, in *Proceedings of the 18th Internationale Baustofftagung: Tagungsbericht*. 2012. p. 1/0249-1/0260.

[14] Beedle, S.S., Groves, G.W., and Rodger, S.A., *The effect of fine pozzolanic and other particles on the hydration of C3S.* Advances in Cement Research, 1989. **2**(5): p. 3-8.

[15] Berodier, E. and Scrivener, K., *Evolution of pore structure in blended systems.* Cement and Concrete Research, 2015. **73**: p. 25-35.

[16] Berodier, E.M.J., *Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration*, in *Faculté des sciences et techniques de l'ingénieur*. 2015, École polytechnique fédérale de Lausanne: Lausanne. p. 156.

[17] Beuntner, N., *Leistungsfähigkeit großtechnisch calcinierter Tone und deren Wirksamkeit in zementären Systemen*, in *Innovationen in Beton - 1. DAfStb-Jahrestagung mit 54. Forschungskolloquium*, Breitenbücher, R. and Mark, P., Editors. 2013, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton: Bochum. p. 239-244.

[18] Beuntner, N., Lange, S., and Thienel, K.-C., *Optimierung von Spritzbeton durch calcinierten Ton*, in *Nachhaltigkeit und Innovation in Baubetrieb und Tunnelbau. Festschrift zum 60. Geburtstag von Uni.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Schwarz*, Schwarz, J., Editor. 2014, Verlag Dr. Hut: München. p. 569-577.

[19] Beuntner, N., Rapp, K., and Thienel, K.-C., *Efficiency of Calcined Clay in Cementitious Systems*, in *ACI SP 289 - 12th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*, Holland, T.C., Gupta, P.R., and Malhotra, V.M., Editors. 2012, Sheridan Books: Prag. p. 413-424.

[20] Beuntner, N. and Thienel, K.-C., *Properties of Calcined Lias Delta Clay - Technological Effects, Physical Characteristics and Reactivity in Cement*, in *1st International Conference Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands: Lausanne. p. 43-50.

[21] Bich, C., *Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique*, in *L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*. 2005, MEGA Ecole Centrale de Lyon: Lyon. p. 263.

[22] Bich, C., Ambroise, J., and Péra, J., *Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin.* Applied Clay Science, 2009. **44**(3–4): p. 194-200.

[23] Boháč, M., et al., *Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag–metakaolin blends.* Construction and Building Materials, 2014. **64**: p. 333-341.

[24] Brindley, G.W. and Nakahira, M., *The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin.* Journal of the American Ceramic Society, 1959. **42**(7): p. 314-318.

[25] Buchwald, A., et al., *Untersuchung zur Reaktivität von Metakaolinen für die Verwendung in Bindemittelsystemen*, in *Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V - Jahrestagung*. 2003: München. p. 7.

[26] Bullard, J.W., et al., *Mechanisms of cement hydration.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(12): p. 1208-1223.

[27] Cabrera, J. and Rojas, M.F., *Mechanism of hydration of the metakaolin–lime–water system.* Cement and Concrete Research, 2001. **31**(2): p. 177-182.

[28] Cara, S., et al., *Assessment of pozzolanic potential in lime–water systems of raw and calcined kaolinic clays from the Donnigazza Mine (Sardinia–Italy).* Applied Clay Science, 2006. **33**(1): p. 66-72.

[29] CEMBUREAU, *Activity Report 2014*. 2015, The European Cement Association: Brussels. p. 44.

[30] Cement Sustainability Initiative (CSI) and European Cement Research Academy (ECRA), *Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to look ahead*, in *CSI/ECRA-Technology Papers*. 2009: Düsseldorf, Geneva. p. 99.

[31] Chakchouk, A., Samet, B., and Mnif, T., *Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material.* Applied Clay Science, 2006. **33**(2): p. 79-88.

[32] Chakchouk, A., et al., *Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity.* Construction and Building Materials, 2009. **23**(3): p. 1365-1373.

[33] Chowaniec, O., *Limestone Addition in Cement*, in *Faculté des Sciences et Techniques de L'ingénieur*. 2012, Ecole Polytechnique Federale De Lausanne: Lausanne. p. 242.

[34] Cyr, M., Lawrence, P., and Ringot, E., *Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(2): p. 264-277.

[35] Cyr, M., et al., *Effect of cement type on metakaolin efficiency.* Cement and Concrete Research, 2014. **64**: p. 63-72.

[36] Dai, Z., et al., *Phase Assemblages in Hydrated Portland Cement, Calcined Clay and Limestone Blends From Solid-State 27Al and 29Si MAS NMR, XRD, and Thermodynamic Modeling*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands. p. 109-115.

[37] Dai, Z., Tran, T.T., and Skibsted, J., *Aluminum Incorporation in the C–S–H Phase of White Portland Cement–Metakaolin Blends Studied by 27Al and 29Si MAS NMR Spectroscopy.* Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(8): p. 2662-2671.

[38] Danner, T., *Reactivity of Calcined Clays*, in *Faculty of Natural Science and Technology, Department of Natural Sciences and Engineering*. 2013, NTNU: Trondheim. p. 229.
[39] Danner, T., et al., *Feasibility of Calcined Marl as an Alternative Pozzolanic Material*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands. p. 67-73.
[40] Danner, T., Ostnor, T., and Justnes, H., *Calcined Marl as a Pozzolan for Sustainable Development of the Cement and Concrete Industry*, in *ACI SP 289 - 12th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*, Holland, T.C., Gupta, P.R., and Malhotra, V.M., Editors. 2012, Sheridan Books: Prag. p. 357-368.
[41] De Silva, P.S. and Glasser, F.P., *Phase relations in the system CaO·Al2O3·SiO2·H2O relevant to metakaolin - calcium hydroxide hydration.* Cement and Concrete Research, 1993. **23**(3): p. 627-639.
[42] De Weerdt, K., et al., *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(3): p. 279-291.
[43] De Silva, P.S. and Glasser, F.P., *Hydration of cements based on metakaolin: thermochemistry.* Advances in Cement Research, 1990. **3**(12): p. 167-177.
[44] DIN 1045-2, *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1*. 2001, Beuth-Verlag. p. 48.
[45] DIN 66133, *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*. 1993. p. 3.
[46] DIN EN 196-2, *Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement*. 2012.
[47] DIN EN 196-3, *Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit*. 2009.
[48] DIN EN 196-5, *Prüfverfahren für Zement - Teil 5: Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen*. 2011: Beuth-Verlag.
[49] DIN EN 196-6, *Prüfverfahren für Zement - Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit*. 2010. p. 20.
[50] DIN EN 197-1, *Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement (Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements)*. 2011, Beuth-Verlag: Berlin. p. 40.
[51] DIN EN 450-1, *Flugasche für Beton - Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien*. 2012.
[52] DIN EN 15167-1, *Hüttensandmehl zur Verwendung in Beton, Mörtel und Einpressmörtel - Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien*. 2006.
[53] DIN ISO 9277, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren (Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method)*. 2003, Beuth-Verlag: Berlin. p. 19.
[54] Downs, R.T. and Hall-Wallace, M., *The American Mineralogist Crystal Structure Database.* American Mineralogist, 2003. **88**: p. 247-250.
[55] Dressler, A., *Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton*, in *Bauingenieurwesen, Vermessungswesen*. 2013, TU München: Ingenieurfakultät Bau Geo Umwelt. p. 186.
[56] Fernandez, R., Martirena, F., and Scrivener, K.L., *The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(1): p. 113-122.
[57] Fernandez Lopez, R., *Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries*, in *Faculté Sciences et Techniques de L'ingénieur*. 2009, École Polytechnique Fédérale de Lausanne: Lausanne. p. 154.

[58] Frías, M. and Cabrera, J., *Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin–cement pastes.* Cement and Concrete Research, 2000. **30**(4): p. 561-569.
[59] Frías, M. and Cabrera, J., *Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C.* Cement and Concrete Research, 2001. **31**(4): p. 519-527.
[60] Fylak, M.J., *Untersuchungen zum frühen Hydratationsverhalten von Portland- und Portlandkompositzementen*, in *Naturwissenschaftliche Fakultät III*. 2011, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. p. 217.
[61] Garcia-Diaz, E., *Reactivite pouzzolanique des metakaolinites: Correlations avec les caracteristiques mineralo-gitologiques des kaolinites*, in *Institut National Polytechnique de Grenoble*. 1995, Ecole Nationale Superieure des Mines de Saint-Etienne. p. 251.
[62] Garg, N. and Skibsted, J., *Heated Montmorillonite: Structure, Reactivity, and Dissolution*, in *1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands: Lausanne. p. 117-124.
[63] Garg, N. and Skibsted, J., *Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay.* Cement and Concrete Research, 2016. **79**: p. 101-111.
[64] Grazulis, S., et al., *Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures.* Journal of Applied Crystallography %@ 0021-8898, 2009. **42**(4): p. 726-729.
[65] Gražulis, S., et al., *Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration.* Nucleic Acids Research, 2012. **40**(D1 %U http://nar.oxfordjournals.org/content/40/D1/D420.abstract): p. D420-D427.
[66] He, C., Makovicky, E., and Osbæck, B., *Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin.* Applied Clay Science, 1994. **9**(3): p. 165-187.
[67] He, C., Makovicky, E., and Osbæck, B., *Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica/smectite.* Applied Clay Science, 2000. **17**(3–4): p. 141-161.
[68] He, C., Makovicky, E., and Osbaeck, B., *Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite.* Applied Clay Science, 1996. **10**(5): p. 351-368.
[69] He, C., Makovicky, E., and Øsbæck, B., *Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite.* Applied Clay Science, 1995. **9**(5): p. 337-354.
[70] He, C., Øsbæck, B., and Makovicky, E., *Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects.* Cement and Concrete Research, 1995. **25**(8): p. 1691-1702.
[71] Hesse, C., *Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur*, in *Naturwissenschaftlichen Fakultät*. 2009, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. p. 123.
[72] Hüttl, R., *Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff*, in *Fachbereich 9 - Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften*. 2000, Technische Universität Berlin: Berlin. p. 180.
[73] International Energy Agency (IEA) and Cement Sustainability Initiative (CSI), World Business Council for Sustainable D.W., *Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050*, in *IEA Publications*. 2009: Paris. p. 36.
[74] ISO 13320, *Particle size analysis - Laser diffraction methods*. 2009. p. 51.
[75] Jansen, D., et al., *The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD.* Cement and Concrete Research, 2012. **42**(1): p. 134-138.
[76] Jasmund, K., et al., *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. 1993, Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag. XIV, 490.

[77] Jennings, H.M., *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste.* Cement and Concrete Research, 2000. **30**(1): p. 101-116.
[78] Kadri, E.H., et al., *Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration.* Materials and Structures, 2010. **43**(5): p. 665-673.
[79] Khatib, J.M. and Wild, S., *Pore size distribution of metakaolin paste.* Cement and Concrete Research, 1996. **26**(10): p. 1545-1553.
[80] Kundt, G., Krentz, H., and Glass, Ä., *Epidemiologie und Medizinische Biometrie*. Berichte aus der Statistik. 2011, Aachen: Shaker Verlag. 246.
[81] Kunther, W., Dai, Z., and Skibsted, J., *Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement–metakaolin–limestone blends utilizing hydration kinetics from 29Si MAS NMR spectroscopy.* Cement and Concrete Research, 2016. **86**: p. 29-41.
[82] Lagier, F. and Kurtis, K.E., *Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(10): p. 1411-1417.
[83] Lewitzki, L.L., *Einfluss der Granulometrie eines calcinierten Tones unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung auf die Festigkeitseigenschaften von Mörtel*, in *Institut für Werkstoffe des Bauwesens, Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften*. 2016, Universtität der Bundeswehr München: Neubiberg. p. 59.
[84] Locher, F.W., *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. 2000: Verlag Bau und Technik.
[85] Longuet, P., Burglen, L., and Zelwer, A., *La phase liquide de ciment hydraté*. 1973, Paris: Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques.
[86] Lothenbach, B., et al., *Influence of limestone on the hydration of Portland cements.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**(6): p. 848-860.
[87] Lothenbach, B., Scrivener, K., and Hooton, R.D., *Supplementary cementitious materials.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(12): p. 1244-1256.
[88] Love, C.A., Richardson, I.G., and Brough, A.R., *Composition and structure of C–S–H in white Portland cement–20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(2): p. 109-117.
[89] Ludwig, H.-M., *CO2-arme Zemente für nachhaltige Betone*, in *19. Internationale Baustofftagung ibausil*, Fischer, H.-B., Boden, C., and Neugebauer, M., Editors. 2015, F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde: Weimar. p. 1-26.
[90] Malhotra, V.M. and Mehta, P.K., *Pozzolanic and Cementitious Materials*. 1996: Gordon and Breach.
[91] Manns, W., *Gemeinsame Anwendung von Silicastaub und Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff.* Beton, 1997. **47**(12): p. 716 - 20.
[92] Marsh, B.K. and Day, R.L., *Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes.* Cement and Concrete Research, 1988. **18**(2): p. 301-310.
[93] Massa, W., *Kristallstrukturbestimmung*. 2015: Springer Fachmedien Wiesbaden.
[94] Matschei, T. and Glasser, F.P., *The influence of limestone on cement hydration.* ZKG international, 2006. **59**(12): p. 78-86.
[95] Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P., *The AFm phase in Portland cement.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(2): p. 118-130.
[96] Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P., *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al2O3–SiO2–CaSO4–CaCO3–H2O.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(10): p. 1379-1410.
[97] Matschei, T.C., M., *A contribution to an improved understanding of the hydration kinetics of OPC*, in *18. Internationale Baustofftagung ibausil*. 2012, F. A. Finger - Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar: Weimar. p. 10276-10285.
[98] Meinhold, R.H., et al., *Flash calcines of kaolinite: kinetics of isothermal dehydroxylation of partially dehydroxylated flash calcines and of flash calcination itself.* Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(9): p. 913-921.

[99] Müller, N.H., J., *A Blueprint for a Climate Friendly Cement Industry – How to Turn Around the Trend of Cement Related Emissions in the Developing World*, Partnership, R.P.F.T.W.-L.C., Editor. 2008: Nürnberg. p. 94.

[100] Murat, M., *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: I. Preliminary investigation on metakaolinite.* Cement and Concrete Research, 1983. **13**(2): p. 259-266.

[101] Murat, M., *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: II. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite.* Cement and Concrete Research, 1983. **13**(4): p. 511-518.

[102] Murat, M. and Comel, C., *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite.* Cement and Concrete Research, 1983. **13**(5): p. 631-637.

[103] Nehdi, M.L., *Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art.* Construction and Building Materials, 2014. **51**: p. 372-382.

[104] Okrusch, M. and Matthes, S., *Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagestättenkunde*. 8 ed. Springer-Lehrbuch. 2010: Springer Spektrum. XX, 728.

[105] Østnor, T., Justnes, H., and Danner, T., *Reactivity and Microstructure of Calcined Marl as Supplementary Cementitious Material*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands. p. 237-244.

[106] Østnor, T., et al., *Calcined marl as alternative pozzolan*, in *7th Central European Congress on Concrete Engineering*. 2011: Balatonfüred. p. 151-154.

[107] Palomo, A., et al., *A review on alkaline activation: new analytical perspectives.* Materiales de Construcción, 2014. **64**(315).

[108] Pierkes, R., Schulze, S.E., and Rickert, J., *Optimization of Cements with Calcined Clays as Supplementary Cementitious Materials*, in *1st International Conference Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands: Lausanne. p. 59-66.

[109] Ramachandran, V.S., et al., *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. 2002, Norwich, NY: Elsevier Science.

[110] Ramezanianpour, A.M. and Hooton, R.D., *A study on hydration, compressive strength, and porosity of Portland-limestone cement mixes containing SCMs.* Cement and Concrete Composites, 2014. **51**: p. 1-13.

[111] Rasmussen, K.E., et al., *Comparison of the Pozzolanic Reactivity for Flash and Soak Calcined Clays in Portland Cement Blends*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands. p. 151-157.

[112] Reschke, T., Siebel, E., and Thielen, G., *Einfluß der Granulometrie und Reaktivität von Zement und Zusatzstoffen auf die Festigkeits- und Gefügeentwicklung von Mörtel und Beton.* Betontechnische Berichte 1998-2000, 2001: p. 25-38.

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

[114] Richardson, I.G. and Groves, G.W., *The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends.* Journal of Materials Science, 1997. **32**(18): p. 4793-4802.

[115] Rojas, M.F., *Study of hydrated phases present in a MK–lime system cured at 60 °C and 60 months of reaction.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(5): p. 827-831.

[116] Rojas, M.F. and Cabrera, J., *The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin–lime–water systems.* Cement and Concrete Research, 2002. **32**(1): p. 133-138.

[117] Rojas, M.F. and Sánchez de Rojas, M.I., *Influence of metastable hydrated phases on the pore size distribution and degree of hydration of MK-blended cements cured at 60 °C.* Cement and Concrete Research, 2005. **35**(7): p. 1292-1298.

[118] Ruiz-Santaquiteria, C. and Skibsted, J., *Reactivity of Heated Kaolinite from a Combination of Solid State NMR and Chemical Methods*, in *1st International Conference Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands: Lausanne. p. 125-132.
[119] Salmang, H. and Scholze, H., *Keramik*. 7. ed. 2007: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1165.
[120] Salvador, S., *Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products.* Cement and Concrete Research, 1995. **25**(1): p. 102-112.
[121] San Nicolas, R., *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash*, in *Mécanique, énergétique, génie civil, procédés*. 2011, Université de Toulouse.
[122] Sayanam, R.A., et al., *Studies on thermal transformations and pozzolanic activities of clay from Jammu region (India).* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1989. **35**(1): p. 99-106.
[123] Schneider, M., et al., *Sustainable cement production—present and future.* Cement and Concrete Research, 2011. **41**(7): p. 642-650.
[124] Schulze, S.E. and Rickert, J., *Pozzolanic Acitivity of Calcined Clays*, in *ACI SP 289 - 12th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*, Holland, T.C., Gupta, P.R., and Malhotra, V.M., Editors. 2012, Sheridan Books: Prag. p. 277-288.
[125] Schulze, S.E. and Rickert, J., *Performance of cements with calcined clays as main constituent*, in *19. Internationale Baustofftagung ibausil*, Fischer, H.-B., Boden, C., and Neugebauer, M., Editors. 2015, F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde: Weimar. p. 432-438.
[126] Schwarzkopp, F., et al., *Die Nachfrage nach Primär- und Sekundärrohstoffen der Steine-und-Erden-Industrie bis 2030 in Deutschland*. 2013, Bundesverband Baustoffe - Steine und Erden e. V.: Berlin. p. 92.
[127] Schwarzkopp, F., et al., *Die Nachfrage nach Primär- und Sekundärrohstoffen der Steine-und-Erden-Industrie bis 2030 in Deutschland - Kurzfassung (The Demand for Primary and Secondary Raw Materials in the Mineral and Building Materials Industry in Germany up to 2035 - Executive summary)*. 2013, Bundesverband Baustoffe - Steine und Erden e. V.: Berlin. p. 44.
[128] Scrivener, K., Juilland, P., and Monteiro, P.J.M., *Advances in understanding hydration of Portland cement.* Cement and Concrete Research, 2015.
[129] Scrivener, K.L., et al., *TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs.* Materials and Structures, 2015. **48**(4): p. 835-862.
[130] Setzer, M.J., *Zum Mikrogefüge des Zementsteins und dessen Einfluss auf das mechanische Verhalten des Betons.* Zement und Beton, 1975. **85/86**: p. 29-35.
[131] Shi, C. and Day, R.L., *Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators: Part II — Reaction products and mechanism.* Cement and Concrete Research, 2000. **30**(4): p. 607-613.
[132] Shvarzman, A., et al., *The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite.* Cement and Concrete Research, 2003. **33**(3): p. 405-416.
[133] Shvarzman, A., et al., *Influence of chemical and phase composition of mineral admixtures on their pozzolanic activity.* Advances in Cement Research, 2002. **14**(1): p. 35-41.
[134] Singh, M. and Garg, M., *Reactive pozzolana from Indian clays—their use in cement mortars.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(10): p. 1903-1907.
[135] Slade, R.C.T., et al., *Flash calcines of kaolinite: Effect of process variables on physical characteristics.* Journal of Materials Science, 1992. **27**: p. 2490-2500.
[136] Stark, J., Möser, B., and Bellmann, F., *Hydratation von Portlandzement - Lehrbrief*. 2004, F.A. Finger-Instituts für Baustoffkunde: Bauhaus-Universität Weimar.
[137] Stark, J. and Wicht, B., *Dauerhaftigkeit von Beton*. 2001: Birkhäuser. XV, 479.

[138] Sun, G.K., Young, J.F., and Kirkpatrick, R.J., *The role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(1): p. 18-29.
[139] Surana, M.S. and Joshi, S.N., *Spectrophotometric method for estimating the reactivity of pozzolanic materials.* Advances in Cement ·Research, 1998. **1**(4): p. 238-242.
[140] Talero, R., *Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences.* Cement and Concrete Research, 2005. **35**(7): p. 1269-1284.
[141] Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry*. 2. ed. 1997: Thomas Telford Ltd. 459.
[142] Teichmann, T., *Einfluss der Granulometrie und des Wassergehaltes auf die Festigkeit und Gefügedichtigkeit von Zementstein*, in *Fachbereich Bauingenieurwesen*. 2007, Universität Kassel: Kassel. p. 208.
[143] Thienel, K.-C. and Beuntner, N., *Calcinierter Ton: Ein leistungsfähiger Betonzusatzstoff*, in *Heidelberger BetonTECHNOLOGENtag 2012*. 2012: München.
[144] Thienel, K.-C. and Beuntner, N., *Effects of Calcined Clay as Low Carbon Cementing Materials on the Properties of Concrete*, in *Concrete in the Low Carbon Era*, Jones, M.R., et al., Editors. 2012, University of Dundee – Concrete Technology Unit: Dundee, UK. p. 504-518.
[145] Thienel, K.-C. and Beuntner, N., *Ökologisch und technisch verbesserte Betone durch den Einsatz alternativer Zusatzstoffe*, in *Nachhaltigkeit und Innovation*, Schwarz, J. and Thienel, K.-C., Editors. 2013, Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften: Universität der Bundeswehr München. p. 58-65.
[146] Thienel, K.-C. and Beuntner, N., *Effective alternatives for precast concretes – New additions to concrete.* BFT International, 2014. **80**(2): p. 10-12.
[147] Thienel, K.-C. and Beuntner, N., *Möglichkeiten und Grenzen calcinierter Tone als zukünftiger Zementzumahl- bzw. Betonzusatzstoff*, in *Heidelberger Betontage*. 2016: Amberg. p. 16.
[148] Thienel, K.-C., Beuntner, N., and Schrenk, J., *Ökologisch und technisch verbesserte Betone durch den Einsatz alternativer Zusatzstoffe*, in *Tagung Bauchemie*, Middendorf, B., Editor. 2014, Universität Kassel: Universität Kassel.
[149] Tironi, A., et al., *Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties.* Construction and Building Materials, 2014. **64**: p. 215-221.
[150] Tironi, A., Scian, A.N., and Irassar, E.F., *Ternary Blended Cement with Limestone Filler and Kaolinitic Calcined Clay*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Scrivener, K. and Favier, A., Editors. 2015, Springer Netherlands. p. 195-201.
[151] Tironi, A., et al., *Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity.* Procedia Materials Science, 2012. **1**: p. 343-350.
[152] Tironi, A., et al., *Incorporation of Calcined Clays in Mortars: Porous Structure and Compressive Strength.* Procedia Materials Science, 2012. **1**: p. 366-373.
[153] Tironi, A., et al., *Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans.* Construction and Building Materials, 2012. **28**(1): p. 276-281.
[154] Tironi, A., et al., *Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays.* Cement and Concrete Composites, 2013. **37**: p. 319-327.
[155] Tironi, A., et al., *Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material.* Applied Clay Science, 2014. **101**: p. 468-476.
[156] Tironi, A., et al., *Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014. **117**(2): p. 547-556.
[157] Trümer, A. and Ludwig, H.-M., *Calcined clays as supplementary cementitious material*, in *18. Internationale Baustofftagung ibausil*. 2012, F. A. Finger - Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar: Weimar. p. 10627-10634.
[158] Trümer, A., Ludwig, H.-M., and Rohloff, K., *Investigation into the application of calcined clays as composite material in cement.* ZKG International, 2014. **67**(9): p. 52-57.

[159] Verein Deutscher Zementwerke e. V., *Zementindustrie im Überblick 2015*. 2015: Berlin. p. 27.
[160] Vizcaíno, L., et al., *Industrial Manufacture of a Low-Clinker Blended Cement Using Low-Grade Calcined Clays and Limestone as SCM: The Cuban Experience*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete; Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Karen Scrivener, A.F., Editor. 2015, Springer Netherlands. p. 347-358.
[161] Wild, S. and Khatib, J.M., *Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars.* Cement and Concrete Research, 1997. **27**(1): p. 137-146.
[162] Wild, S., Khatib, J.M., and Jones, A., *Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete.* Cement and Concrete Research, 1996. **26**(10): p. 1537-1544.

Anhang

Anhang A 1: Materialien

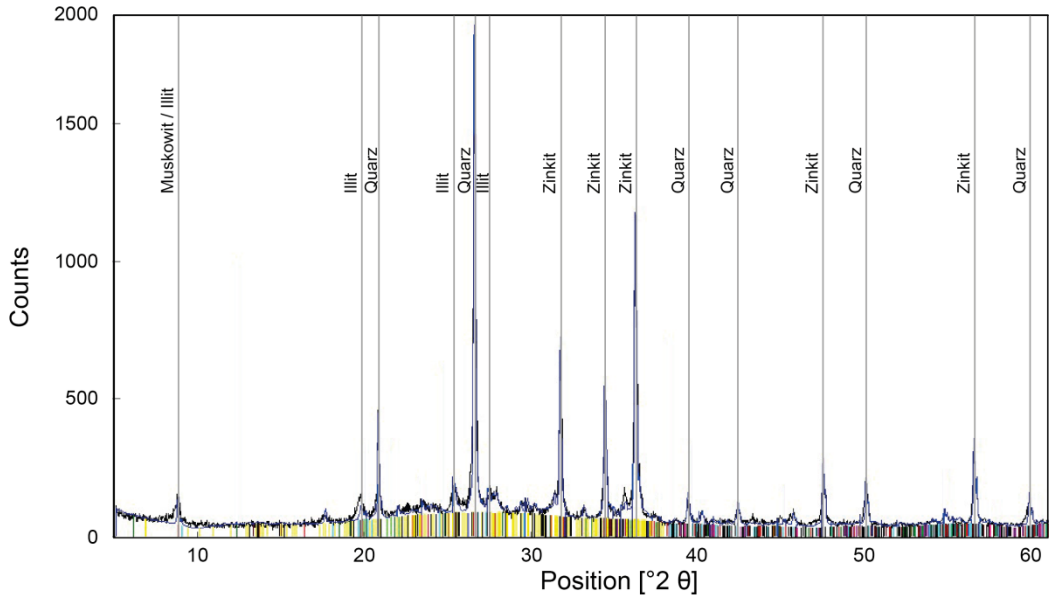

Abbildung A 1: Röntgendiffraktogramm vom calcinierten Tongemisch (CT)

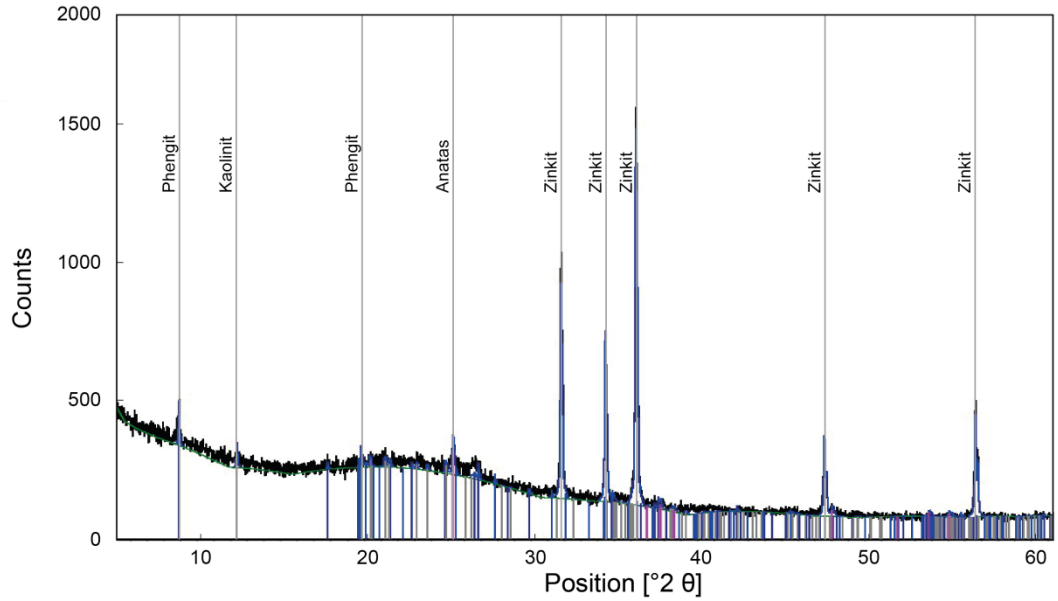

Abbildung A 2: Röntgendiffraktogramm von Metakaolin (Mk)

Anhang A 2: Ergebnisse der apparativen Analytik

A 2.1 Löslichkeitsverhalten mittels ICP-OES

Tabelle A 1: Löslichkeitsverhalten in alkalischen Prüflösungen

	Elutionsdauer	*Al^{3+} [mmol/l]*	*Si^{4+} [mmol/l]*	*Ca^{2+} [mmol/l]*	*K^{+} [mmol/l]*	*Na^{+} [mmol/l]*	*$[SO_4]^{2-}$ [mmol/l]*	*Si/Al [-]*
CT_CH	6 h	0,02	0,03	0,88	0,18	0,19	0,24	1,3
	2 d	0,01	0,01	0,20	0,05	3,05	0,13	1,0
	7 d	0,01	0,01	-0,03	0,14	22,16	*	1,0
	28 d	0,01	0,01	-1,82	0,03	0,01	0,01	1,0
CT_MOH1	6 h	0,07	0,13	0,28	7,76	-42,89	0,29	1,8
	2 d	0,17	0,28	0,08	9,11	-38,09	0,23	1,6
	7 d	0,25	0,35	0,17	-3,71	-35,81	*	1,4
	28 d	0,41	0,55	0,05	8,06	-40,15	0,17	1,3
CT_MOH2	6 h	0,10	0,17	0,32	5,23	-3,80	0,31	1,7
	2 d	0,35	0,52	0,07	17,26	3,50	0,29	1,7
	7 d	0,22	0,31	0,18	-10,17	-4,76	*	1,4
	28 d	0,96	1,38	0,26	16,62	2,85	0,20	1,4
CT_KOH	6 h	0,10	0,16	0,21	53,45	-1,24	0,26	1,6
	2 d	0,35	0,60	0,06	73,40	-1,30	0,29	1,7
	7 d	0,20	0,28	0,13	-14,77	-2,28	*	1,5
	28 d	1,24	1,92	0,03	46,04	-1,31	0,22	1,5
Mk_CH	6 h	0,01	0,03	0,75	0,21	1,81	0,11	3,3
	2 d	0,07	0,01	-1,09	0,03	4,14	0,00	0,2
	7 d	0,15	0,01	-4,08	0,04	3,09	0,00	0,1
	28 d	0,23	0,01	-4,53	0,11	0,41	0,05	0,0
Mk_MOH1	6 h	1,31	1,17	0,27	7,84	-38,67	0,08	0,9
	2 d	2,90	2,61	-0,02	9,14	-39,72	0,00	0,9
	7 d	2,85	2,51	0,00	9,02	-36,35	0,00	0,9
	28 d	2,82	2,38	0,02	8,82	-41,35	0,06	0,8
Mk_MOH2	6 h	1,77	1,61	0,27	4,70	-4,85	0,05	0,9
	2 d	3,48	3,34	0,02	16,00	3,17	0,00	1,0
	7 d	4,13	3,86	0,00	14,45	3,06	0,00	0,9
	28 d	4,07	3,77	0,04	18,54	2,41	0,08	0,9
Mk_KOH	6 h	1,20	1,89	0,27	51,19	-1,41	0,09	0,9
	2 d	4,87	4,94	0,01	52,24	-1,31	0,01	1,0
	7 d	6,16	6,10	-0,01	60,49	-0,85	0,00	1,0
	28 d	6,27	6,40	0,01	11,45	3,15	0,09	1,0

*: Wert wurde nicht ermittelt

Die gemessenen Ionenkonzentrationen wurden um die in der alkalischen Prüflösung enthaltenen Ionen (Blindwert) korrigiert.

A 2.2 Kalorimetrische Kenndaten

Tabelle A 2: Kalorimetrische Kenndaten klinkerfreier Systeme

	Wärmefluss in mW/$g_{Feststoff}$ nach t in Stunden				*Hydratationswärme in J/$g_{Feststoff}$ nach*				
	Q_{H1max}	t_{H1max}	Q_{H2max}	t_{H2max}	2 h	5 h	12 h	24 h	48 h
CT_CH	0,2	3,4	0,2	18,2	1,4	4,3	9,0	16,2	25,2
CT_MOH1	-				1,8	4,3	8,6	15,5	28,4
CT_MOH2	-				2,5	6,2	13,7	24,5	45,4
CT_KOH	-				2,2	7,6	18,0	33,1	58,7
Mk_CH	0,6	6,3	0,8	19,3	2,5	8,3	24,5	57,6	99,0
Mk_MOH1	1,2	3,5	1,4	9,8	4,7	16,9	51,5	91,4	148,7
Mk_MOH2	1,7	2,5	2,1	6,9	7,6	26,6	72,7	117,0	153,0
Mk_KOH	2,4	2,0	2,8	5,1	11,9	39,2	88,9	125,0	132,5

Tabelle A 3: Kalorimetrische Kenndaten zementärer Systeme

		Wärmefluss Q in mW/g_{Zement} nach t in Stunden				*Hydratationswärme in J/g_{Zement} nach*				
	w/b	Q_{Hmax}	t_{Hmax}	Q_{H2max}	t_{H2max}	*2 h*	*5 h*	*12 h*	*24 h*	*48 h*
Z1_ RM	0,27[*1)]	2,96	11,6	-	-	18,6	24,5	81,1	163,9	213,8
	0,6	2,68	13,0	1,56	27,0	18,5	23,2	68,0	160,5	236,5
Z1_10CT	0,6	2,65	13,4	2,01	24,3	22,0	26,8	70,3	168,2	249,9
Z1_20CT	0,30[*1)]	2,97	12,4	-	-	8,53	14,2	69,4	167,4	224,5
	0,6	2,70	13,8	2,42	23,5	19,2	24,4	69,7	174,8	261,5
Z1_30CT	0,6	2,72	14,4	2,92	22,6	21,3	27,5	73,1	187,3	277,6
Z1_20Mk	0,43[*1)]	5,86	10,6	-	-	12,7	24,3	111,7	189,2	279,3
	0,6	6,86	11,9	-	-	16,2	27,1	111,2	206,7	308,6
Z2_ RM	0,32[*1]	1,92	17,8	-	-	20,7	27,7	60,8	133,6	203,5
	0,6	2,52	13,7	-	-	16,7	25,2	72,4	169,5	252,5
Z2_10CT	0,6	2,64	13,9	-	-	20,7	29,3	79,2	183,6	273,1
Z2_20CT	0,34[*1)]	2,09	18,1	-	-	11,9	20,4	74,2	175,9	245,6
	0,6	2,38	18,2	-	-	22,5	29,7	70,4	170,4	259,6
Z2_30CT	0,6	2,64	20,0	-	-	23,4	32,1	76,5	188,0	290,5
Z2_20Mk	0,45[*1)]	5,10	10,5	-	-	26,5	42,9	136,2	222,3	322,4
	0,6	4,59	11,8	-	-	22,0	38,3	126,0	229,2	352,4

[*1)]oWA-Wert, entspricht dem ermittelten, optimalen Wassergehalt zum Erreichen der Normfestigkeit nach DIN EN 196-3 [47]

A 2.3 In situ-Röntgenbeugung

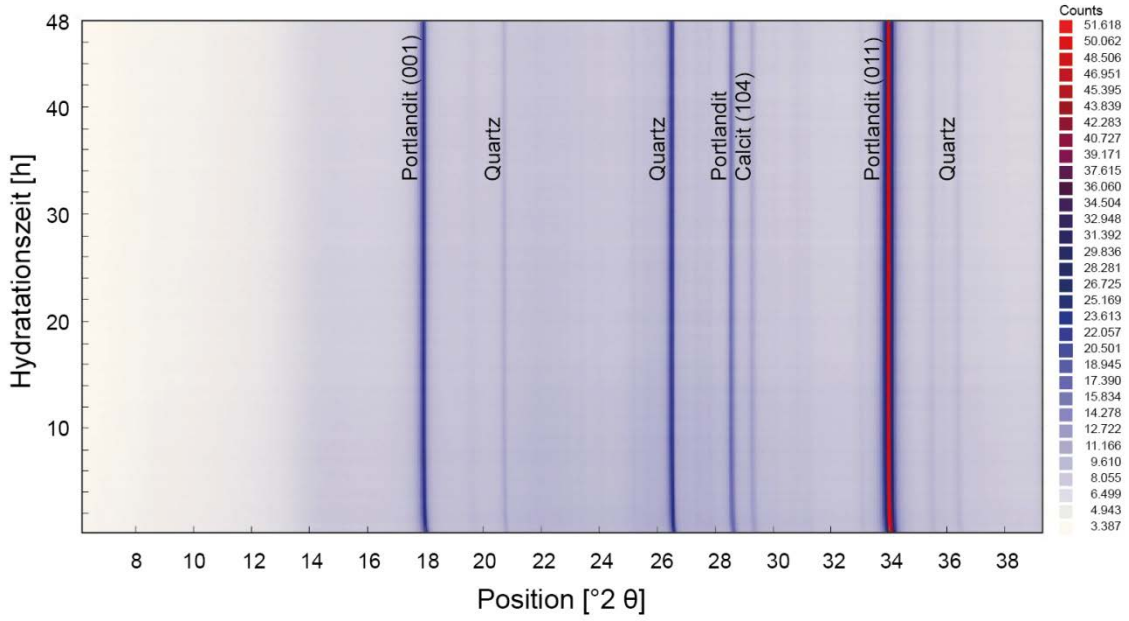

Abbildung A 3: Levelplot der Mischung CT_MOH1

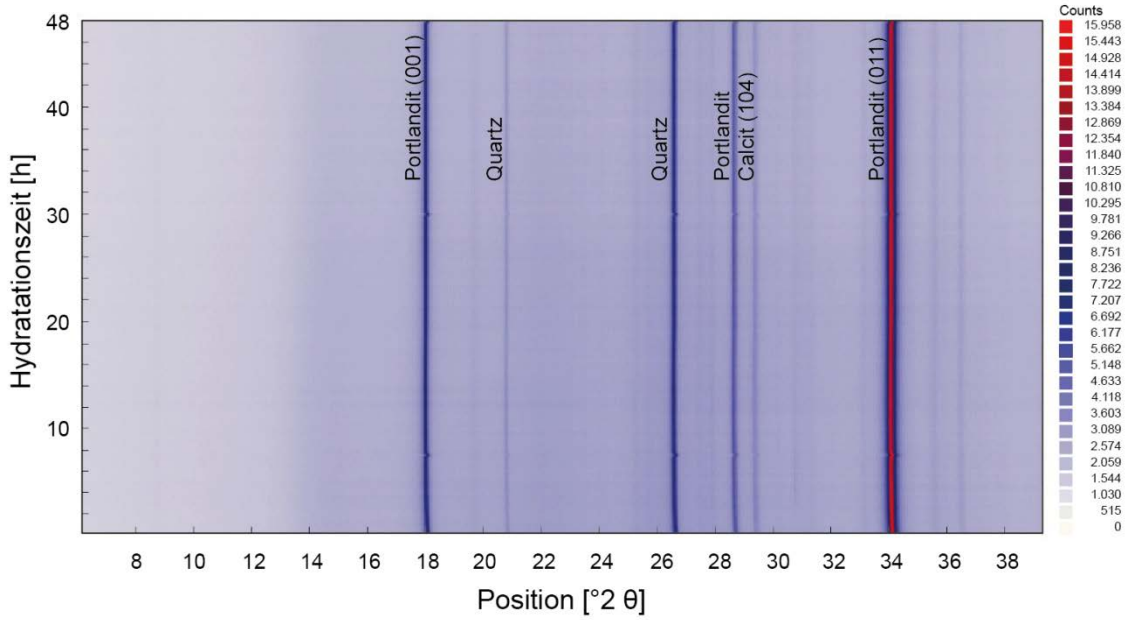

Abbildung A 4: Levelplot der Mischung CT_MOH2

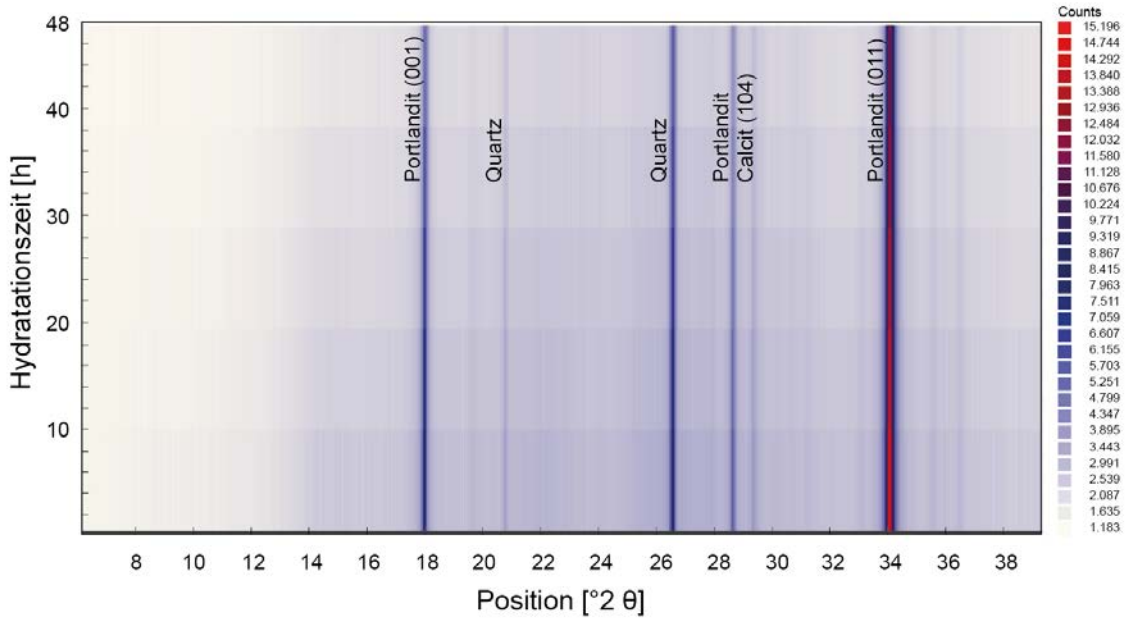

Abbildung A 5: Levelplot der Mischung CT_KOH

A 2.4 Quantitative Auswertung des Phasenbestandes in klinkerfreien Systemen

Tabelle A 4: Quantitative Zusammensetzung in M.-% der klinkerfreien Systeme mit CT nach 28 und 180 Tagen[*1)] (mit Aceton gestoppt, < 63 µm aufgemahlen, mit 10 % ZnO versetzt)

	Alter [d]	*Röntgen-amorph*	*Strätlingit*	*Ettringit*	*Gips*	*AFm-M_c*	*AFm-H_c*	*∑AFm*	*CH*	*CC*	*Pyroaurit*	*Quarz*	*Muskovit*	*Hämatit*
CT_CH_Pulver[*2)] (eingewogener Feststoff)		33,9			1,0				44,0	0,4		10	1,0	0,5
CT_CH	28	47,8	-	2,5	-	8,9	1,0	9,9	16,2	3,5	-	8,6	1,0	0,6
CT_MOH_1		53,0	-	1,6	0,6	4,3	1,3	5,6	16,3	2,5	1,0	7,0	1,2	1,0
CT_MOH_2		56,5	-	0,5	1,0	6,4	1,2	7,6	13,8	3,3	0,8	7,6	0,9	0,4
CT_KOH		53,2	-	-	1,3	4,4	1,1	5,5	15,9	2,5	0,8	8,0	2,3	0,6
CT_CH	180	52,0	1,1	2,5	1,4	8,3	0,8	9,1	10,8	2,3	1,3	6,7	2,0	0,6
CT_MOH_1		56,0	1,0	1,5	1,2	4,3	0,7	5,0	12,5	2,3	0,7	7,2	1,7	0,6
CT_MOH_2		47,1	1,5	1,6	1,6	5,8	0,9	6,7	15,1	3,3	1,2	8,4	2,4	0,5
CT_KOH		49,7	1,9	1,4	1,8	4,6	0,4	5,0	15,2	4,5	0,7	7,5	1,8	0,5

[*1)] relative Fehler: 10 %

[*2)] zzgl. 6,2 M.-% Feldspat und 3,0 M.-% Illit aus CT

Tabelle A 5: Quantitative Zusammensetzung in M.-% der klinkerfreien Systeme mit Mk nach 28 und 180 Tagen[*1)] (mit Aceton gestoppt, < 63 µm aufgemahlen, mit 10 % ZnO versetzt)

	Alter [d]	*Röntgen-amorph*	*Strätlingit*	*AFm-M_c*	*AFm-H_c*	*∑AFm*	*CH*	*CC*	*Pyroaurit*	*Anastas*
Mk_CH_Pulver[*2)] (eingewogener Feststoff)		55,9					43,0			0,5
Mk_CH	28	60,0	12,0	4,3	1,8	6,1	9,0	2,3	-	0,5
Mk_MOH_1		64,1	7,7	3,7	1,2	4,9	10,6	2,5	0,3	-
Mk_MOH_2		65,1	7,0	4,1	0,9	5,0	10,2	1,7	0,7	0,4
Mk_KOH		69,5	5,0	2,2	0,4	2,6	9,2	2,4	-	0,4
Mk_CH	180	73,2	6,4	2,7	0,4	3,1	3,8	2,3	-	0,2
Mk_MOH_1		74,8	5,1	2,4	0,4	2,8	3,7	1,9	-	0,3
Mk_MOH_2		74,9	5,9	2,0	0,5	2,5	3,6	1,9	-	0,2
Mk_KOH		62,8	6,5	1,9	0,4	2,3	4,2	2,4	-	0,3

[*1)] relative Fehler: 10 % [*2)] zzgl. 0,6 M.-% Muskovit aus Mk

A 2.5 Auswertung der Peakflächen

Tabelle A 6: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z1_RM_0,6

Zeit [h]	**C_3S 6 0 -6 100 %**	**C_3A 2 4 2 100 %**	**Gips 0 2 0 100 %**	**Anhydrit 0 0 2 100 %**	**Ettringit 0 1 0 100 %**	**Portlandit 0 0 1 83,0 %**	**AFm-Hc 0 0 6 100 %**	**AFm-Mc 0 1 1 100 %**
0,25	2969	305	42	295	79	0	0	0
1,25	2934	307	58	284	78	0	0	0
2,50	2900	290	40	268	73	0	0	0
3,75	2800	286	68	318	80	0	0	0
5,00	2785	271	71	337	83	2,4	0	0
7,50	2760	244	48	290	124	83	0	0
11,0	2582	235	34	265	122	148	0	0
15,0	2755	184	0	116	156	321	0	0
20,0	2735	193	0	99	191	360	0	0
25,0	2711	190	0	30	235	439	0	0
30,0	2482	101	0	0	309	493	0	0
45,0	2325	79	0	0	281	769	0	0
48,0	2129	79	0	0	348	853	0	0

Tabelle A 7: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z1_RM_oWA

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	3989	312	148	442	87	0	0	0
1,25	3775	297	90	483	101	0	0	0
2,50	3702	304	115	468	130	0	0	0
3,75	3806	360	102	469	171	0	0	0
5,00	3718	362	105	504	183	0	0	0
7,50	2613	344	70	367	221	325	0	0
11,0	1959	299	0	275	245	1755	0	0
15,0	1148	169	0	148	170	2830	0	0
20,0	1220	153	0	151	290	3011	0	0
25,0	1260	165	0	48	311	3095	0	0
30,0	1035	107	0	0	268	3392	0	0
45,0	922	90	0	0	232	3060	0	0
48,0	711	53	0	0	232	3058	0	0

Tabelle A 8: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z1_10CT_0,6

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	1248	204	41	222	0	0	0	0
1,25	1158	199	35	250	11	0	0	0
2,50	1039	195	29	199	20	0	0	0
3,75	1067	169	10	191	25	0	0	0
5,00	1096	173	10	164	80	0	0	0
7,50	1140	155	0	182	30	0	0	0
11,0	1145	150	0	140	38	62	0	0
15,0	1200	178	0	144	37	135	0	0
20,0	1200	139	0	133	66	170	0	0
25,0	1055	108	0	133	56	173	0	0
30,0	1172	75	0	0	55	169	0	0
45,0	649	25	0	0	51	297	0	0
48,0	709	0	0	0	48	350	69	0

Tabelle A 9: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z1_20CT_0,6

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	2653	232	98	393	75	0	0	0
2,50	2614	348	80	235	45	0	0	0
3,75	2632	282	64	249	43	0	0	0
5,00	2630	236	70	238	36,5	0	0	0
7,50	2622	238	67	209	62	0	0	0
11,0	2585	211	57	201	78	0	0	0
15,0	2452	202	0	207	100	57	0	0
20,0	2288	168	0	148	122	129	0	0
25,0	2012	177	0	111	143	262	0	0
30,0	2159	120	0	61	168	274	0	0
45,0	2027	73	0	0	183	427	19	0
48,0	1963	0	0	0	132	411	37	0

Tabelle A 10: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z1_20CT_oWA

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	3678	270	59	659	30	0	0	0
1,25	3392	248	105	610	60	0	0	0
2,50	3331	211	105	635	100	0	0	0
3,75	3358	215	89	570	109	0	0	0
5,00	3457	215	72	553	85	0	0	0
7,50	3335	216	86	544	110	0	0	0
11,0	3090	216	0	487	92	0	0	0
15,0	3035	145	0	433	186	23	0	0
20,0	2880	205	0	294	178	40	0	0
25,0	2805	143	0	256	191	88	0	0
30,0	2667	118	0	250	248	116	0	0
45,0	2285	81	0	130	220	175	0	0
48,0	2322	88	0	68	214	274	0	0

Tabelle A 11: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z1_30CT_0,6

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	2136	120	0	346	157	0	0	0
1,25	2006	88	0	239	220	0	0	0
2,50	1886	72	0	174	226	0	0	0
3,75	1937	43	0	149	240	0	0	0
5,00	1993	78	0	98	242	0	0	0
7,50	1675	69	0	73	214	0	0	0
11,0	1541	60	0	0	268	0	0	0
15,0	1504	52	0	0	268	0	0	0
20,0	1684	58	0	0	314	0	78	0
25,0	1401	52	0	0	370	146	76	0
30,0	1425	36	0	0	340	140	85	0
45,0	1274	36	0	0	362	127	116	0
48,0	1200	40	0	0	370	123	120	0

Tabelle A 12: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z1_20Mk_0,6

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	2635	177	33	370	40	0	0	0
1,25	2518	190	41	376	107	0	0	0
2,50	2617	205	46	432	94	0	0	0
3,75	2427	205	25	361	123	0	0	0
5,00	2393	177	20	363	156	0	0	0
7,50	2325	192	0	262	185	63	0	0
11,0	2244	167	0	240	279	178	0	0
15,0	1215	127	0	108	171	187	61	0
20,0	795	73	0	73	180	206	71	0
25,0	627	61	0	0	209	309	61	0
30,0	795	40	0	0	197	279	80	0
45,0	652	37	0	0	169	237	209	0
48,0	912	0	0	0	154	295	273	0

Tabelle A 13: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z1_20Mk_oWA

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	2903	175	68	397	58	0	0	0
1,25	2977	179	29	357	103	0	0	0
2,50	2918	196	45	270	88	0	0	0
3,75	2935	189	42	207	97	0	0	0
5,00	2968	194	39	195	154	25	0	0
7,50	2929	197	0	317	171	42	0	0
11,0	2871	106	0	268	188	32	0	0
15,0	2646	76	0	255	222	111	29	0
20,0	2414	60	0	54	240	131	90	0
25,0	1637	52	0	0	191	60	84	0
30,0	1727	52	0	0	168	43	74	0
45,0	1958	30	0	0	242	66	194	0
48,0	1933	0	0	0	217	28	288	0

Tabelle A 14: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z2_RM_0,6 (n.d.: nicht detektiert)

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	2186	237	n.d.	210	27	0	0	0
1,25	2181	290	63	270	45	0	0	0
2,50	2032	237	72	250	62	13	0	0
3,75	2091	240	51	223	78	0	0	0
5,00	1965	263	64	230	68	26	0	0
7,50	1990	270	62	218	93	111	0	0
11,0	1994	249	0	171	172	208	0	0
15,0	1854	262	0	72	157	233	0	0
20,0	1909	260	0	31	183	258	0	0
25,0	1753	250	0	0	206	217	0	0
30,0	1746	232	0	0	256	257	0	0
45,0	1550	127	0	0	202	624	0	0
48,0	1642	30	0	0	206	678	0	0

Tabelle A 15: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z2_RM_oWA (n.d.: nicht detektiert)

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	2957	398	n.d.	294	87	0	0	0
1,25	2905	325	n.d.	269	63	0	0	0
2,50	3081	322	n.d.	262	72	0	0	0
3,75	2946	281	n.d.	232	90	0	0	0
5,00	2884	271	n.d.	213	102	71	0	0
7,50	2787	254	n.d.	210	120	72	0	0
11,0	2601	240	n.d.	119	192	129	0	0
15,0	2637	243	n.d.	106	136	157	0	0
20,0	2349	250	n.d.	0	157	326	0	0
25,0	2248	212	n.d.	0	187	330	0	0
30,0	2168	156	n.d.	0	94	398	0	0
45,0	2104	121	n.d.	0	80	508	0	0
48,0	1888	80	n.d.	0	115	586	0	0

Tabelle A 16: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z2_10CT_0,6 (n.d.: nicht detektiert)

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	2356	274	n.d.	471	85	0	0	0
1,25	2303	269	n.d.	408	76	0	0	0
2,50	2325	256	n.d.	340	178	0	0	0
3,75	2294	289	n.d.	232	183	0	0	0
5,00	2300	302	n.d.	235	70	0	0	0
7,50	2292	265	n.d.	236	145	0	0	0
11,0	2001	263	n.d.	184	128	0	0	0
15,0	2082	215	n.d.	127	114	0	0	0
20,0	2026	187	n.d.	113	131	0	0	0
25,0	1955	214	n.d.	70	157	0	0	0
30,0	2193	195	n.d.	0	115	39	0	0
45,0	2207	203	n.d.	0	143	36	0	0
48,0	2148	212	n.d.	0	122	40	0	0

Tabelle A 17: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z2_20CT_0,6

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	2008	315	0	257	0	0	0	0
1,25	1986	279	0	206	61	0	0	0
2,50	1940	237	0	231	85	0	0	0
3,75	1883	268	0	232	81	0	0	0
5,00	1932	209	0	225	92	0	0	0
7,50	1958	230	0	208	102	34	0	0
11,0	1905	241	0	105	158	52	0	0
15,0	1941	213	0	32	178	54	0	0
20,0	1697	212	0	0	208	60	0	0
25,0	1600	170	0	0	212	42	0	0
30,0	1367	187	0	0	198	65	0	0
45,0	1305	109	0	0	202	79	0	0
48,0	1275	128	0	0	205	103	0	0

Tabelle A 18: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z2_20CT_oWA (n.d.: nicht detektiert)

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	3120	281	n.d.	766	0	0	0	0
1,25	2979	297	n.d.	594	44	0	0	0
2,50	2147	273	n.d.	463	31	0	0	0
3,75	2564	242	n.d.	568	47	0	0	0
5,00	2918	200	n.d.	500	76	0	0	0
7,50	1802	182	n.d.	457	96	80	0	0
11,0	2435	200	n.d.	426	100	256	0	0
15,0	1880	191	n.d.	384	209	541	0	0
20,0	1562	177	n.d.	312	219	632	0	0
25,0	1922	133	n.d.	155	123	1326	0	0
30,0	1215	137	n.d.	98	51	2105	0	0
45,0	1127	105	n.d.	0	93	2437	0	0
48,0	1094	0	n.d.	0	131	2385	0	0

Tabelle A 19: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z2_30CT_0,6

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	1907	219	40	430	0	0	0	0
1,25	2131	211	39	368	65	0	0	0
2,50	2084	200	13	339	57	0	0	0
3,75	2067	178	17	370	88	0	0	0
5,00	2004	165	16	297	95	0	0	0
7,50	2058	205	30	341	150	0	0	0
11,0	1981	220	0	300	121	0	0	0
15,0	1998	211	0	185	131	44	0	0
20,0	1909	233	0	85	156	78	0	0
25,0	1845	223	0	82	186	48	0	0
30,0	1701	157	0	20	229	50	0	0
45,0	1488	120	0	0	236	146	73	0
48,0	1305	141	0	0	210	119	85	0

Tabelle A 20: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z2_20Mk_0,6

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	2565	341	45	429	30	0	0	0
1,25	2539	259	22	349	77	0	0	0
2,50	2467	388	31	374	119	13	0	0
3,75	2421	287	25	205	158	36	0	0
5,00	2369	270	0	154	182	113	0	0
7,50	2460	285	0	95	219	41	0	0
11,0	2360	228	0	48	265	75	0	0
15,0	1904	246	0	0	281	75	0	0
20,0	1728	220	0	0	288	96	18	0
25,0	1727	130	0	0	340	53	26	0
30,0	1739	213	0	0	311	72	63	0
45,0	1745	187	0	0	313	80	76	0
48,0	1874	164	0	0	290	125	131	0

Tabelle A 21: Peakflächen [2 Θ • counts] der ausgewerteten Pattern mit hkl und Intensität [%] der Mischung Z2_20Mk_oWA

Zeit [h]	C_3S 6 0 -6 100 %	C_3A 2 4 2 100 %	Gips 0 2 0 100 %	Anhydrit 0 0 2 100 %	Ettringit 0 1 0 100 %	Portlandit 0 0 1 83,0 %	AFm-Hc 0 0 6 100 %	AFm-Mc 0 1 1 100 %
0,25	3124	328	20	325	68	0	0	0
1,25	2922	304	20	309	107	0	0	0
2,50	2848	381	30	150	116	0	0	0
3,75	2784	351	34	101	96	0	0	0
5,00	2692	317	18	113	217	0	0	0
7,50	2468	331	0	155	197	42	0	0
11,0	2399	200	0	107	273	173	0	0
15,0	2140	139	0	99	235	252	23	0
20,0	2153	133	0	49	260	232	83	0
25,0	1953	80	0	0	284	298	120	0
30,0	1863	60	0	0	269	318	153	0
45,0	1885	0	0	0	319	317	229	0
48,0	1887	0	0	0	277	279	240	0

A 2.6 Thermogravimetrische Kenndaten

Tabelle A 22: TG-Kenndaten klinkerfreie Systeme

		$H_{20\text{-}140\ °C}$ [M.-%]	$H_{140\text{-}190\ °C}$ [M.-%]	$H_{190\text{-}400\ °C}$ [M.-%]	$H_{20\text{-}400\ °C}$ [M.-%]	CH [M.-%]
CT_CH						
	2 d	1,92	1,10	1,13	4,15	41,71
	28 d	3,22	3,17	2,72	9,11	28,91
	90 d	5,90	4,46	2,98	13,34	25,01
	180 d	6,04	4,54	3,12	13,70	23,78
CT_MOH1						
	2 d	3,63	0,00	0,00	3,63	38,71
	28 d	3,27	3,84	2,88	9,99	26,64
	90 d	5,34	3,87	2,97	12,18	18,40
	180 d	8,75	3,86	3,36	15,97	25,35
CT_MOH2						
	2 d	1,65	1,56	1,28	4,49	35,96
	28 d	9,53	3,77	3,43	16,73	24,89
	90 d	4,42	4,15	2,89	11,46	15,00
	180 d	5,85	4,45	3,08	13,38	24,31
CT_KOH						
	2 d	2,53	2,08	1,58	6,19	35,86
	28 d	8,39	3,28	2,81	14,48	27,94
	90 d	3,55	3,66	2,68	9,89	17,30
	180 d	2,62	3,87	2,99	9,48	23,90
Mk_CH						
	6 h	0,65	0,64	0,59	1,88	44,26
	2 d	2,46	2,89	2,38	7,73	25,54
	28 d	4,28	6,19	5,52	15,99	14,30
	90 d	4,29	6,76	5,02	16,07	15,29
	180 d	4,43	5,50	5,57	15,50	15,04
Mk_MOH1						
	6 h	0,75	1,11	0,94	2,80	39,69
	2 d	3,93	3,58	3,02	10,53	20,04
	28 d	3,66	5,83	4,71	14,20	15,48
	90 d	2,76	7,32	4,81	14,89	16,72
	180 d	4,21	4,48	5,04	13,73	15,02
Mk_MOH2						
	6 h	1,00	1,60	1,20	3,80	37,24
	2 d	4,85	3,15	2,91	10,91	23,31
	28 d	3,37	5,66	4,82	13,85	14,70
	90 d	2,50	6,11	4,58	13,19	17,25
	180 d	4,18	4,71	5,17	14,06	16,89
Mk_KOH						
	6 h	1,25	2,37	1,78	5,40	32,48
	2 d	5,90	3,47	2,71	12,08	29,66
	28 d	3,21	3,24	4,08	10,53	10,30
	90 d	3,62	4,97	4,70	13,29	19,45
	180 d	4,16	3,95	4,99	13,10	15,48

Tabelle A 23: TG-Kenndaten zementäre Systeme mit Zement Z1

		$H_{20\text{-}140\ °C}$ [M.-%]	$H_{140\text{-}190\ °C}$ [M.-%]	$H_{190\text{-}400\ °C}$ [M.-%]	$H_{20\text{-}400\ °C}$ [M.-%]	CH [M.-%]	CH [g/100g Zement]	r_s [1)] [-]
Z1_ RM								
	6 h	2,68	0,00	0,44	3,12	0,68	0,66	
	24 h	5,77	0,00	4,17	9,94	8,86	12,80	
	2 d	7,86	0,00	4,87	12,73	11,38	19,20	
	7 d	7,88	2,93	3,88	14,69	12,99	17,80	
	14 d	10,94	2,75	4,49	18,18	17,26	22,60	
	28 d	8,24	3,55	4,41	16,20	17,31	22,70	
	90 d	8,21	3,63	5,29	17,13	17,06	22,70	
	180 d	10,02	3,90	5,85	19,77	19,26	24,79	
Z1_10CT								
	24 h	8,1	0,96	1,66	10,72	8,84	11,41	0
	2 d	7,12	1,90	2,97	11,99	10,96	17,17	0
	7 d	8,32	2,88	3,71	14,91	13,33	19,31	err
	14 d	10,73	3,42	3,52	17,67	12,85	18,84	1,07
	28 d	8,80	3,89	4,47	17,16	13,30	19,65	0,97
	90 d	8,02	3,83	5,65	17,50	13,14	19,32	1,95
	180 d	10,41	4,16	5,50	20,07	15,13	21,55	1,00
Z1_20CT								
	6 h	2,03	0,56	0,26	2,85	0,21	0,4	0,06
	24 h	5,49	1,50	2,22	9,21	4,97	12,90	0,49
	2 d	6,09	1,84	2,69	10,62	6,51	11,60	0,62
	7 d	8,43	3,39	5,16	16,98	7,69	12,80	0,67
	14 d	12,05	3,45	3,99	19,49	13,03	21,00	0,53
	28 d	8,74	4,09	4,76	17,59	10,16	16,16	0,90
	90 d	7,71	4,69	5,05	17,45	8,98	14,88	1,02
	180 d	11,36	4,56	5,49	21,41	11,35	17,89	1,00
Z1_30CT								
	24 h	6,91	0,89	1,55	9,35	6,44	10,91	0,20
	2 d	6,67	2,57	2,40	11,64	9,09	18,46	0,19
	7 d	5,66	3,04	3,29	11,99	8,14	16,40	0,41
	14 d	7,16	3,40	3,68	14,24	8,52	16,72	0,74
	28 d	7,76	3,55	4,69	16,00	7,45	14,34	0,83
	90 d	8,85	3,91	5,34	18,10	5,89	11,06	0,94
	180 d	8,64	4,48	5,53	18,65	7,42	13,83	1,00
Z1_20MK								
	6 h	2,71	0,55	0,45	3,71	0,63	1,2	0
	24 h	4,96	2,90	2,53	10,39	5,93	10,6	0,16
	2 d	6,16	2,67	3,75	12,58	6,86	12,0	0,25
	7 d	5,54	4,86	4,76	15,16	3,54	6,0	0,53
	14 d	6,07	5,05	6,04	17,16	2,15	3,6	0,85
	28 d	6,71	5,76	5,71	18,18	1,93	3,1	0,86
	90 d	7,15	5,82	7,06	20,03	1,85	3,0	0,85
	180 d	9,38	5,26	6,87	21,51	1,43	2,2	1,00

[1)] Reaktionsgrad r_s nach TC 238-SCM [129]

*) err: aufgrund einer beschleunigten Hydratation im substituierten System, ist der CH-Gehalt in der Substitutionsmischung mit CT bzw. Mk größer als in der Referenzmischung und die Berechnung des Reaktionsgrades ist nicht möglich.

Tabelle A 24: Wasserbindungseffizienz und Wasserbindungsfaktor der zementären Systeme mit Zement Z1

		Wasserbindungseffizienz [-]			*Wasserbindungsfaktor [-]*		
		$H_{20\text{-}140\ °C}$	$H_{140\text{-}400\ °C}$	$H_{20\text{-}400\ °C}$	$H_{20\text{-}140\ °C}$	$H_{140\text{-}400\ °C}$	$H_{20\text{-}400\ °C}$
Z1_10CT							
	24 h	0,36	0,23	0,17	1,56	1,30	1,20
	2 d	0,01	0,33	0,04	1,01	1,50	1,05
	7 d	0,15	0,12	0,11	1,17	1,13	1,13
	14 d	0,08	0,06	0,07	1,09	1,07	1,08
	28 d	0,18	0,14	0,16	1,22	1,17	1,19
	90 d	0,08	0,15	0,12	1,09	1,18	1,14
	180 d	0,13	0,09	0,11	1,15	1,10	1,13
Z1_20CT							
	6 h	-0,06	0,57	0,12	0,95	2,33	1,14
	24 h	0,16	0,10	0,14	1,19	1,12	1,16
	2 d	-0,03	0,14	0,04	0,97	1,16	1,04
	7 d	0,25	0,36	0,31	1,34	1,57	1,44
	14 d	0,27	0,22	0,25	1,38	1,28	1,34
	28 d	0,26	0,28	0,27	1,36	1,39	1,37
	90 d	0,15	0,27	0,21	1,17	1,36	1,27
	180 d	0,29	0,22	0,26	1,42	1,29	1,35
Z1_30CT							
	24 h	0,42	-0,20	0,26	1,71	0,84	1,34
	2 d	0,18	0,31	0,23	1,21	1,46	1,31
	7 d	0,03	0,25	0,14	1,03	1,33	1,17
	14 d	-0,07	0,28	0,11	0,93	1,40	1,12
	28 d	0,28	0,32	0,30	1,39	1,48	1,43
	90 d	0,35	0,32	0,34	1,54	1,48	1,51
	180 d	0,19	0,32	0,26	1,23	1,47	1,35
Z1_20MK							
	6 h	0,21	0,65	0,33	1,26	2,84	1,49
	24 h	0,07	0,39	0,23	1,07	1,63	1,31
	2 d	-0,02	0,39	0,19	0,98	1,65	1,24
	7 d	-0,14	0,43	0,22	0,88	1,77	1,29
	14 d	-0,44	0,48	0,15	0,69	1,91	1,18
	28 d	0,08	0,44	0,30	1,09	1,80	1,42
	90 d	0,08	0,45	0,32	1,09	1,80	1,46
	180 d	0,15	0,36	0,26	1,17	1,56	1,36

Tabelle A 25: TG-Kenndaten zementäre Systeme mit Zement Z2

		$H_{20\text{-}140\ °C}$ [M.-%]	$H_{140\text{-}190\ °C}$ [M.-%]	$H_{190\text{-}400\ °C}$ [M.-%]	$H_{20\text{-}400\ °C}$ [M.-%]	CH [M.-%]	CH [g/100g Zement]	r_s [1)] [-]
Z2_ RM								
	6 h	2,47	0,47	0,41	3,35	0,91	1,4	
	24 h	5,88	0,00	0,00	5,88	6,37	9,11	
	2 d	7,94	0,00	4,96	12,90	9,13	12,70	
	7 d	7,44	3,06	3,75	14,25	14,62	20,10	
	14 d	11,99	3,49	4,46	19,94	19,88	25,50	
	28 d	8,30	3,46	4,92	16,68	20,32	26,50	
	90 d	7,69	3,72	5,47	16,88	20,39	27,16	
	180 d	11,98	4,08	5,20	21,26	21,96	27,74	
Z2_10CT								
	24 h	8,15	1,12	1,54	10,81	4,33	4,75	0,33
	2 d	9,82	1,42	1,98	13,22	8,39	10,09	0,12
	7 d	7,91	3,43	3,85	15,19	14,88	22,50	err
	14 d	8,72	3,43	3,78	15,93	12,92	19,40	1,14
	28 d	9,08	3,46	5,08	17,62	16,89	24,80	0,56
	90 d	6,93	3,82	4,62	15,37	15,90	23,70	0,74
	180 d	7,98	3,98	5,69	17,65	15,87	23,28	1,00
Z2_20CT								
	6 h	2,28	0,49	0,43	3,20	0,83	1,6	0,01
	24 h	5,64	1,47	1,83	8,94	4,66	6,70	0,19
	2 d	5,69	2,49	2,73	10,91	6,07	10,80	0,35
	7 d	6,07	3,10	3,90	13,07	9,06	15,80	0,63
	14 d	9,68	3,74	4,75	18,17	15,75	25,80	0,47
	28 d	9,45	4,04	4,72	18,21	14,32	23,50	0,68
	90 d	7,85	3,98	5,24	17,07	11,07	18,41	1,06
	180 d	11,37	3,97	5,29	20,63	13,19	20,99	1,00
Z2_30CT								
	24 h	7,75	0,88	1,27	9,89	2,69	3,66	0,28
	2 d	9,62	1,09	1,85	12,56	6,87	10,90	0,17
	7 d	6,91	2,75	3,84	13,50	10,46	20,42	0,32
	14 d	7,33	3,42	4,19	14,94	9,19	17,90	0,82
	28 d	9,38	3,77	4,79	17,94	12,13	22,65	0,63
	90 d	8,35	3,33	4,87	16,55	7,67	14,63	0,98
	180 d	9,93	4,29	5,22	19,44	8,96	16,54	1,00
Z2_20MK								
	6 h	3,69	0,54	0,64	4,87	1,12	2,1	err
	24 h	5,87	2,48	3,01	11,36	9,25	16,4	err
	2 d	6,82	3,23	4,51	14,56	10,00	17,1	err
	7 d	5,12	5,73	5,52	16,37	1,71	2,9	0,73
	14 d	6,47	5,59	5,13	17,19	1,32	2,2	1,06
	28 d	6,15	4,82	6,53	17,50	1,22	2,0	1,09
	90 d	6,34	5,18	6,73	18,25	1,28	2,1	1,09
	180 d	10,47	4,44	7,46	22,37	4,39	6,8	1,00

[1)] Reaktionsgrad r_s nach TC 238-SCM [129]

*) err: aufgrund einer beschleunigten Hydratation im substituierten System, ist der CH-Gehalt in der Substitutionsmischung mit CT bzw. Mk größer als in der Referenzmischung und die Berechnung des Reaktionsgrades ist nicht möglich.

Tabelle A 26: Wasserbindungseffizienz und Wasserbindungsfaktor der zementären Systeme mit Zement Z2

		Wasserbindungseffizienz [-]			*Wasserbindungsfaktor [-]*		
		$H_{20\text{-}140\ °C}$	$H_{140\text{-}400\ °C}$	$H_{20\text{-}400\ °C}$	$H_{20\text{-}140\ °C}$	$H_{140\text{-}400\ °C}$	$H_{20\text{-}400\ °C}$
Z2_10CT							
	24 h	0,35		0,51	1,54		2,04
	2 d	0,27	-0,31	0,12	1,37	0,76	1,14
	7 d	0,15	0,16	0,16	1,18	1,19	1,18
	14 d	-0,24	0,01	-0,13	0,81	1,01	0,89
	28 d	018	0,12	0,15	1,22	1,13	1,17
	90 d	0,00	0,02	0,01	1,00	1,02	1,01
	180 d	-0,35	0,14	-0,08	0,74	1,16	0,92
Z2_20CT							
	6 h	0,13	0,23	0,16	1,15	1,31	1,19
	24 h	0,34		0,47	1,51		1,90
	2 d	-0,12	0,24	0,05	0,90	1,32	1,06
	7 d	0,02	0,22	0,13	1,02	1,28	1,15
	14 d	0,01	0,25	0,12	1,01	1,33	1,14
	28 d	030	0,23	0,27	1,42	1,31	1,36
	90 d	0,22	0,20	0,21	1,28	1,25	1,26
	180 d	0,16	0,20	0,18	1,19	1,25	1,21
Z2_30CT							
	24 h	0,47		0,58	1,88		2,40
	2 d	0,42	-0,18	0,28	1,73	0,85	1,39
	7 d	0,25	0,28	0,26	1,33	1,38	1,35
	14 d	-0,15	0,27	0,07	0,87	1,37	1,07
	28 d	0,38	0,31	0,35	1,61	1,46	1,54
	90 d	0,36	0,22	0,29	1,55	1,27	1,40
	180 d	0,16	0,32	0,23	1,18	1,46	1,31
Z2_20MK							
	6 h	0,46	0,40	0,45	1,87	1,68	1,82
	24 h	0,20		0,59	1,25		2,41
	2 d	0,07	0,49	0,29	1,07	1,95	1,41
	7 d	-0,16	0,52	0,30	0,86	2,06	1,44
	14 d	-0,48	0,41	0,07	0,67	1,69	1,08
	28 d	-0,05	0,41	0,24	0,95	1,69	1,31
	90 d	0,03	0,38	0,26	1,03	1,62	1,35
	180 d	0,08	0,38	0,24	1,09	1,60	1,32

A 2.7 Analytik der Porenlösung

Tabelle A 27: Kenndaten der Porenlösungen mit Z1

	Zeit	*pH gemes.*	*pH rechn.*	*OH^- [mmol/l]*	*Al^{3+} [mmol/l]*	*Si^{4+} [mmol/l]*	*Ca^{2+} [mmol/l]*	*K^+ [mmol/l]*	*Na^+ [mmol/l]*	*$[SO_4]^{2-}$ [mmol/l]*
Z1_RM	0,5 h	13,3	12,97	93,20	0,04	0,08	20,96	147,07	9,35	57,98
	2,5 h	13,4	13,05	111,50	0,02	0,06	22,52	126,92	8,20	47,00
	6 h	13,4	13,07	116,90	0,04	0,06	26,90	163,69	10,09	54,13
	15 h	13,7	13,14	139,30	0,04	0,08	11,05	161,98	20,14	48,39
	24 h	13,8	13,38	238,60	0,04	0,13	4,37	187,35	19,92	7,79
	2 d	13,9	13,40	250,0	0,02	0,09	3,67	185,43	27,62	0,24
	7 d	14,0	13,49	307,20	0,04	0,09	2,81	278,99	27,82	1,15
	14 d	13,9	13,50	319,85	0,04	0,09	2,77	229,17	38,49	1,36
	28 d	13,9	13,52	332,0	0,05	0,11	2,59	226,57	42,47	2,23
	90 d	14,0	13,56	360,15	0,09	0,08	2,37	275,72	45,89	3,17
	180 d	14,1	13,56	364,20	0,09	0,15	1,95	251,93	41,60	3,80
Z1_10CT	0,5 h	12,4	12,93	85,60	0,02	0,02	20,90	126,35	7,76	58,14
	2,5 h	13,3	13,03	107,90	0,02	0,02	26,37	133,38	8,11	56,47
	6 h	13,4	13,04	110,00	0,02	0,03	24,34	135,94	8,50	55,59
	15 h	13,7	13,05	112,10	0,02	0,03	22,16	171,04	14,14	62,48
	24 h	13,9	13,53	339,96	0,04	0,09	5,70	214,84	20,99	14,99
	2 d	-	13,53	337,10	-	0,10	5,30	210,90	23,60	12,70
	7 d	13,7	13,51	322,90	0,05	0,08	3,17	190,93	36,49	1,47
	14 d	13,8	13,48	303,00	0,06	0,05	2,87	215,93	39,39	1,52
	28 d	-	13,51	320,00	0,08	0,10	2,36	240,59	43,30	2,51
	90 d	13,8	13,48	304,00	0,14	0,13	2,23	225,04	39,11	2,98
	180 d	-	12,93	386,00	0,31	0,18	1,77	210,51	36,69	4,04
Z1_20CT	0,5 h	13,2	12,90	80,10	0,04	0,07	22,21	115,86	7,48	48,54
	2,5 h	13,4	12,99	98,40	0,02	0,07	26,33	113,31	7,68	48,30
	6 h	13,4	13,04	108,40	0,04	0,08	27,45	112,54	8,05	46,84
	15 h	13,6	13,12	133,00	0,04	0,09	10,70	131,34	16,14	54,09
	24 h	13,9	13,35	225,80	0,04	0,11	4,49	158,58	19,92	12,11
	2 d	13,9	13,37	232,90	0,04	0,07	3,99	153,46	26,32	2,18
	7 d	14,0	13,43	268,40	0,04	0,08	3,21	252,62	25,79	1,15
	14 d	13,9	13,44	277,60	0,06	0,08	3,06	197,71	34,91	1,32
	28 d	13,9	13,39	246,00	0,14	0,18	1,68	168,15	32,34	1,73
	90 d	13,8	13,40	252,60	0,36	0,17	1,39	199,09	36,10	2,63
	180 d	13,9	13,40	252,90	0,37	0,23	1,36	171,81	30,88	2,60
Z1_30CT	0,5 h	12,4	12,89	77,90	0,02	0,02	22,31	96,68	6,11	48,41
	2,5 h	13,3	12,97	93,90	0,02	0,02	26,31	100,77	6,59	53,25
	6 h	13,3	13,00	99,10	0,02	0,02	25,52	105,25	6,96	55,02
	15 h	13,6	13,00	99,94	0,02	0,03	20,71	136,20	10,40	46,32
	24 h	13,8	13,24	175,33	0,02	0,04	6,29	159,61	13,70	18,53
	2 d	-	13,26	180,10	0,02	0,04	5,90	159,80	16,90	15,80
	7 d	13,7	13,31	204,20	0,04	0,07	3,69	160,97	32,91	2,31
	14 d	13,7	13,38	237,85	0,13	0,07	2,22	169,77	32,32	2,73
	28 d	-	13,34	219,90	0,48	0,18	1,28	157,58	32,06	1,99
	90 d	-	13,32	209,70	1,16	0,26	1,02	150,77	26,58	1,94
	180 d	-	13,34	216,50	1,41	0,23	1,03	143,93	26,40	1,72
Z1_20MK	0,5 h	13,2	12,87	73,50	0,02	0,09	19,34	107,81	5,74	48,20
	2,5 h	13,4	12,96	91,00	0,02	0,08	26,82	116,63	5,83	41,94
	6 h	13,5	12,95	88,40	0,02	0,21	23,68	119,03	7,53	39,47
	15 h	13,8	13,30	200,20	0,02	0,09	6,06	145,66	18,27	0,73
	24 h	13,8	13,34	218,70	0,06	0,09	5,86	164,97	18,31	0,47
	2 d	14,2	13,65	443,99	0,03	0,06	4,52	192,53	18,92	0,55
	7 d	13,6	13,22	167,00	1,49	0,35	0,74	113,62	28,53	0,43
	14 d	13,5	13,18	150,00	1,65	0,37	1,05	98,56	29,08	0,38
	28 d	13,5	13,12	131,00	1,43	0,23	0,82	80,57	22,14	0,57
	90 d	13,2	13,11	130,00	1,46	0,48	0,96	85,46	34,15	2,42
	180 d	13,3	13,11	130,00	1,45	0,27	1,09	80,95	23,90	1,19

Tabelle A 28: Kenndaten der Porenlösungen mit Z2

	Zeit	*pH gemes.*	*pH rechn.*	*OH^- [mmol/l]*	*Al^{3+} [mmol/l]*	*Si^{4+} [mmol/l]*	*Ca^{2+} [mmol/l]*	*K^+ [mmol/l]*	*Na^+ [mmol/l]*	*$[SO_4]^{2-}$ [mmol/l]*
Z2_RM	0,5 h	13,4	13,10	125,70	0,04	0,07	28,44	268,56	25,01	133,50
	2,5 h	13,6	13,19	155,40	0,04	0,07	24,61	341,87	31,12	152,41
	6 h	13,5	13,21	164,00	0,04	0,07	21,91	372,78	29,14	148,34
	15 h	13,9	13,47	292,30	0,04	0,21	4,62	372,01	47,63	88,66
	24 h	14,1	13,66	454,80	0,09	0,19	2,45	353,60	40,45	1,18
	2 d	-	13,67	467,80	0,07	0,11	1,95	390,05	54,37	9,75
	7 d	14,2	13,73	533,00	0,10	0,19	1,69	428,85	66,46	7,23
	14 d	14,2	13,76	581,70	0,10	0,16	1,62	446,31	66,99	6,97
	28 d	14,2	13,78	607,50	0,09	0,32	1,44	445,93	71,29	9,49
	90 d	14,2	13,78	597,75	0,16	0,17	1,48	492,07	77,99	13,14
	180 d	14,2	13,77	589,80	0,12	0,25	1,26	486,60	66,40	15,35
Z2_10CT	0,5 h	12,7	13,06	144,90	0,02	0,02	24,51	282,62	15,35	155,65
	2,5 h	13,0	13,17	146,30	0,02	0,03	19,07	254,13	24,03	148,86
	6 h	13,5	13,18	152,50	0,02	0,03	20,21	306,92	25,01	149,90
	15 h	13,9	13,36	230,42	0,02	0,08	7,76	370,22	35,82	94,99
	24 h	14,3	13,59	392,27	0,08	0,16	2,58	363,19	33,12	23,81
	2 d	-	13,60	402,50	0,10	0,20	2,40	365,10	37,90	21,00
	7 d	14,0	13,66	453,40	0,09	0,15	1,73	374,57	62,05	7,08
	14 d	14,1	13,72	524,75	0,11	0,12	1,65	416,26	64,07	7,53
	28 d	-	13,72	528,00	0,16	0,16	1,52	441,01	66,14	7,87
	90 d	-	13,72	523,65	0,32	0,36	1,11	405,86	57,80	9,70
	180 d	-	13,76	570,70	0,42	0,41	0,90	388,75	57,63	9,85
Z2_20CT	0,5 h	13,4	13,06	113,60	0,04	0,10	26,28	273,25	23,99	135,55
	2,5 h	13,5	13,16	146,20	0,02	0,07	20,36	275,16	22,18	121,97
	6 h	13,4	13,17	148,10	0,04	0,08	21,66	294,77	23,92	121,01
	15 h	13,9	13,43	268,30	0,04	0,19	4,87	294,31	38,67	63,24
	24 h	14,1	13,60	401,20	0,04	0,20	2,42	328,66	38,71	13,69
	2 d	-	13,61	411,80	0,08	0,14	2,17	327,38	48,72	10,71
	7 d	-	13,67	465,00	0,11	0,14	1,93	336,94	61,20	6,80
	14 d	14,0	13,67	464,00	0,21	0,18	1,50	339,15	55,24	5,31
	28 d	14,0	13,61	410,00	0,43	0,33	0,98	291,75	49,48	5,94
	90 d	14,0	13,61	409,85	0,65	0,28	0,94	338,89	55,24	7,42
	180 d	14,1	13,61	404,20	0,74	0,34	0,83	317,65	45,56	8,22
Z2_30CT	0,5 h	12,7	13,00	100,80	0,02	0,02	24,49	229,68	18,38	126,06
	2,5 h	13,4	13,13	136,20	0,02	0,03	19,49	239,53	18,51	117,32
	6 h	13,4	13,14	138,80	0,02	0,03	21,46	255,77	19,57	121,48
	15 h	13,9	13,31	204,13	0,02	0,04	8,63	290,30	26,40	70,68
	24 h	-	13,52	333,95	0,06	0,11	3,03	309,61	26,71	7,55
	2 d	-	13,53	337,10	0,10	0,10	2,80	310,80	31,40	7,80
	7 d	13,9	13,55	352,80	0,11	0,15	1,93	316,55	55,00	9,21
	14 d	13,9	13,57	374,75	0,36	0,16	1,17	286,78	47,11	6,62
	28 d	-	13,55	355,90	0,84	0,28	0,85	280,55	47,22	4,34
	90 d	-	13,53	336,50	1,32	0,40	0,67	268,10	39,34	5,73
	180 d	-	13,54	345,40	1,67	0,47	0,45	251,19	39,71	5,17
Z2_20MK	0,5 h	13,3	13,01	103,20	0,04	0,09	24,45	280,07	23,44	137,15
	2,5 h	13,6	13,14	137,90	0,02	0,10	16,75	288,70	20,23	113,86
	6 h	13,7	13,25	179,00	0,04	0,37	11,88	276,56	30,23	87,99
	15 h	14,2	13,62	418,50	0,04	0,23	2,64	324,93	42,50	1,72
	24 h	14,1	13,64	437,20	0,07	0,22	2,33	425,33	43,82	25,30
	2 d	14,2	13,65	443,99	0,10	0,25	2,23	386,21	41,58	1,22
	7 d	13,8	13,39	244,00	3,19	0,56	0,42	175,02	37,73	1,04
	14 d	13,8	13,35	222,00	2,99	0,57	0,58	159,55	38,06	1,07
	28 d	13,8	13,34	217,00	3,22	0,41	0,83	152,57	30,23	1,47
	90 d	13,4	13,32	211,00	2,35	0,48	0,56	148,45	42,67	1,89
	180 d	13,6	13,34	217,00	2,19	0,43	0,70	152,82	32,21	1,98

A 2.8 Bestimmung des pH-Wertes

Der **pH-Wert** der Porenlösung wurde mit zwei Methoden bestimmt. Nach [137, S. 182] wird die pH-Wert-Messung in hoch konzentrierten Alkalilaugen als sehr fehlerbehaftet und problematisch bewertet. Abbildung A 6 zeigt die Korrelation der an den frisch gewonnenen Porenlösungen gemessenen pH-Werte mit den berechneten pH-Werten und verdeutlicht, dass die gemessenen pH-Werte gegenüber den rechnerischen pH-Werten signifikant und systematisch erhöht sind. Messfehler dieser Art treten nach Hamann[1] in Abhängigkeit von der Temperatur, der Alkali-Ionenkonzentration und der Art des pH-Meter-Membranglases auf. Es werden deshalb in dieser Arbeit die rechnerischen pH-Werte nach Gleichung A 1 aus der mittels Titration bestimmten Hydroxid-Ionenkonzentration herangezogen unter der Annahme, dass die Ionenkonzentration der Ionenaktivität entspricht.

$$pH_{rechn} = \log (c_{OH^-}) + 14$$ Gleichung A 1

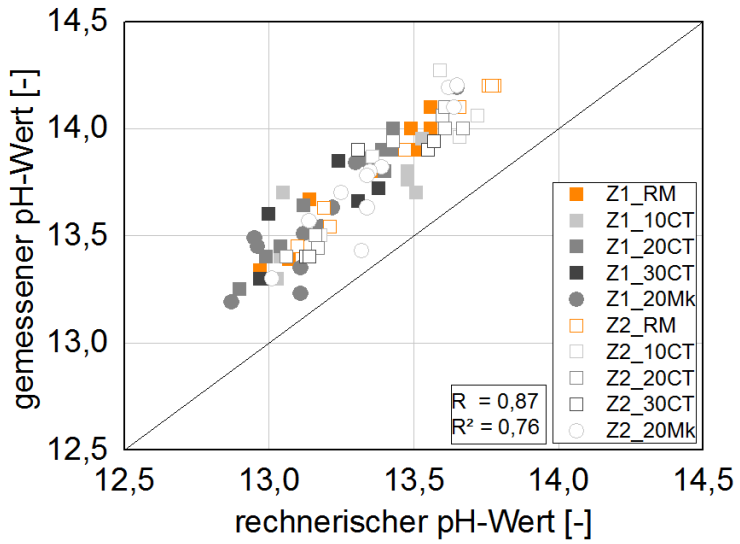

Abbildung A 6: Korrelation der gemessenen und berechneten pH-Werte an frisch gewonnenen Porenlösungen der untersuchten Bindemittelmischungen

A 2.9 Methodisches Vorgehen zum Abstoppen der Hydratation

Die Bindemittelproben werden vorsichtig im Mörser per Hand zerkleinert, anschließend in ein 100 ml Schraubdeckelglas gegeben und mit 60 ml Aceton versetzt. Die Proben werden kurz aufgeschüttelt und das Aceton wird abgesaugt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt, wobei beim letzten Mal das Aceton für 30 Minuten im geschlossenen Glas stehen gelassen wird. Anschließend wird das zu untersuchende Material auf ein Filterpapier gegeben, mit einem Trichter abgedeckt und über einem Luftstrom getrocknet. Diese so gestoppten Proben werden mit Argon gespült und bis zur Prüfung luftdicht gelagert.

[1] Hamann, C.H. and W. Vielstich, *Elektrochemie*. 3rd ed. 1998: John Wiley & Sons Australia, Limited. 602, S. 141.

Anhang A 3: Quecksilberdruckporosimetrie

Tabelle A 29: Kenndaten der Hg-Porosimetrie mit Z1

		Reindichte [g/cm³]	Gesamtporen-volumen [mm³/g]	Mittlerer Porenradius [nm]	Porosität [Vol.-%]	Gelporen [Vol.-%]	Mikrokapillar-poren [Vol.-%]	Kapillarporen [Vol.-%]	Luftporen [Vol.-%]
Z1_ RM	2 d	2,52	330,8	90,0	45,4	14,3	29,8	1,1	0,2
	28 d	2,27	262,8	41,0	37,3	15,9	20,3	0,9	0,2
	90 d	2,24	285,0	37,0	38,0	15,5	20,4	0,7	0,1
	180 d	2,16	210,1	33,4	33,5	15,2	17,5	0,6	0,1
Z1_10CT	28 d	1,99	278,4	49,5	35,6	13,9	20,9	0,6	0,2
	90 d	2,00	192,0	39,2	28,9	12,8	15,6	0,5	0,1
	180 d	1,99	208,5	37,0	29,3	13,0	15,2	0,9	0,2
Z1_20CT	2 d	2,48	412,6	116,1	51,6	15,5	33,0	0,8	0,2
	28 d	2,12	279,5	50,1	37,0	17,5	16,5	0,8	0,2
	90 d	2,00	211,7	32,0	38,0	12,2	15,6	0,8	0,2
	180 d	2,00	287,4	36,7	36,6	16,9	13,5	0,6	0,2
Z1_30CT	28 d	2,11	275,7	29,2	36,8	18,6	17,6	0,6	0,1
	90 d	2,07	215,8	30,9	33,6	15,9	17,1	0,5	0,1
	180 d	2,08	235,5	23,6	32,8	18,1	13,8	0,7	0,2
Z1_20Mk	2 d	2,11	317,8	44,6	40,2	14,5	23,8	1,7	0,2
	28 d	2,09	255,1	20,0	34,8	22,6	11,6	0,5	0,1
	90 d	2,00	235,8	18,1	33,6	21,5	8,8	1,0	0,1
	180 d	2,04	251,7	19,2	34,0	22,5	10,4	0,9	0,1

Tabelle A 30: Kenndaten der Hg-Porosimetrie mit Z2

		Reindichte [g/cm³]	Gesamtporen-volumen [mm³/g]	Mittlerer Porenradius [nm]	Porosität [Vol.-%]	Gelporen [Vol.-%]	Mikrokapillar-poren [Vol.-%]	Kapillarporen [Vol.-%]	Luftporen [Vol.-%]
Z2_ RM	2 d	2,35	270,7	43,5	38,9	15,3	22,1	1,2	0,3
	28 d	2,23	267,0	38,3	37,3	16,7	19,5	0,9	0,2
	90 d	2,05	227,3	55,8	33,6	12,6	19,6	1,3	0,2
	180 d	2,07	208,8	43,2	30,1	12,2	16,7	1,0	0,2
Z2_10CT	28 d	2,17	265,0	39,2	36,5	16,8	18,8	0,7	0,2
	90 d	2,18	227,1	45,8	33,1	12,6	19,5	0,8	0,2
	180 d	2,20	253,3	45,5	35,8	13,7	20,5	1,4	0,2
Z2_20CT	2 d	2,34	339,1	69,1	44,2	13,0	27,6	3,2	0,4
	28 d	2,15	263,4	28,4	36,1	18,5	16,7	0,8	0,1
	90 d	2,10	223,3	27,1	32,5	17,1	14,5	0,7	0,2
	180 d	2,10	235,0	23,3	33,1	18,8	13,4	0,8	0,1
Z2_30CT	28 d	2,26	257,6	34,0	36,8	17,3	18,5	0,8	0,3
	90 d	2,12	252,6	29,7	34,3	16,2	14,7	1,2	0,1
	180 d	2,45	258,7	21,5	38,6	22,6	15,0	1,0	0,0
Z2_20Mk	2 d	2,43	273,4	21,8	39,8	24,6	14,0	1,1	0,1
	28 d	2,09	255,1	20,0	34,8	22,6	11,7	0,5	0,1
	90 d	2,00	245,9	16,1	32,2	22,9	8,0	1,1	0,1
	180 d	2,15	249,2	20,2	34,2	21,2	12,2	0,7	0,1

Anhang A 4: Festigkeitsuntersuchungen

Tabelle A 31: Kenndaten der Mikroprismen mit Z1 oWA

		Probenan-zahl	*Mittelwert Druckfestig-keit [N/mm²]*	*Standard-abweichung [N/mm²]*	*Variations-koeffizient [%]*	*Mittelwert Aktivitäts-index [%]*
Z1_ RM						
(w/b = 0,27)	2 d	6	46,9	1,8	3,8	
	28 d	11	75,9	8,4	11,1	
	180 d	8	94,6	8,6	9,1	
Z1_20Mk						
(w/b = 0,43)	2d	6	18,8	0,9	5,1	40
	28 d	7	52,0	11,3	21,8	68
	180 d	6	52,7	4,0	7,5	56
Z1_20CT						
(w/b = 0,30)	2 d	6	32,2	3,0	9,4	69
	28 d	6	65,1	7,9	12,2	86
	180 d	6	80,6	9,3	11,6	85

Tabelle A 32: Kenndaten der Mikroprismen mit Z1 und w/b 0,6

		Proben-anzahl	*Mittelwert Druckfestig-keit [N/mm²]*	*Standard-abweichung [N/mm²]*	*Variations-koeffizient [%]*	*Mittelwert Aktivitäts-index [%]*
Z1_ RM						
	2 d	8	11,7	1,2	10,2	
	7 d	8	25,1	3,3	13,3	
	14 d	8	33,5	6,3	18,9	
	28 d	8	47,9	3,5	7,4	
	90 d	8	46,8	6,1	13,1	
	180 d	13	41,3	10,1	24,6	
Z1_20Mk						
	2d	10	7,1	0,7	9,4	61
	7 d	8	22,3	1,1	4,9	89
	14 d	8	29,5	2,7	9,3	88
	28 d	8	32,1	2,9	9,1	67
	90 d	8	39,5	4,0	10,2	84
	180 d	10	38,5	3,7	9,7	93
Z1_20CT						
	2 d	8	6,7	0,3	4,6	57
	7 d	10	15,8	3,0	18,8	63
	14 d	9	21,9	2,4	10,8	65
	28 d	10	30,1	3,4	11,4	63
	90 d	7	40,9	1,0	2,5	88
	180 d	10	36,7	4,4	12,0	89

Tabelle A 33: Kenndaten der Mikroprismen mit Z2 oWA

		Proben-anzahl	*Mittelwert Druckfestig-keit [N/mm²]*	*Standard-abweichung [N/mm²]*	*Variations-koeffizient [%]*	*Mittelwert Aktivitäts-index [%]*
Z2_ RM						
(w/b = 0,32)	2 d	5	60,2	2,3	3,9	
	28 d	6	61,6	4,1	6,7	
	180 d	8	74,6	10,5	14,0	
Z2_20Mk						
(w/b = 0,45)	2d	12	31,6	2,5	7,9	52
	28 d	5	39,2	14,8	37,8	64
	180 d	6	57,0	10,2	17,9	76
Z2_20CT						
(w/b = 0,34)	2 d	6	49,4	2,0	4,1	82
	28 d	6	60,6	3,2	5,3	98
	180 d	6	68,1	5,4	7,9	91

Tabelle A 34: Kenndaten der Mikroprismen mit Z2 und w/b 0,6

		Proben-anzahl	*Mittelwert Druckfestig-keit [N/mm²]*	*Standard-abweichung [N/mm²]*	*Variations-koeffizient [%]*	*Mittelwert Aktivitäts-index [%]*
Z2_ RM						
	2 d	10	14,9	2,0	13,3	
	7 d	10	22,3	2,6	11,5	
	14 d	8	29,9	1,6	5,4	
	28 d	9	30,1	4,2	14,1	
	90 d	8	41,4	1,9	4,5	
	180 d	11	38,6	6,1	15,8	
Z2_20Mk						
	2d	7	14,1	1,4	9,8	95
	7 d	8	28,3	4,0	14,2	127
	14 d	8	39,7	2,2	5,4	133
	28 d	8	38,0	4,3	11,2	126
	90 d	9	41,6	7,7	18,5	101
	180 d	7	36,7	4,2	11,6	95
Z2_20CT						
	2 d	10	14,8	0,9	6,2	99
	7 d	10	24,5	1,5	6,3	110
	14 d	9	26,5	2,3	8,7	89
	28 d	10	30,9	2,7	8,8	102
	90 d	10	32,4	3,8	11,9	78
	180 d	10	50,3	5,0	10,0	130

Anhang A 5: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

A 5.1 Wärmeflusskalorimetrie

Die Ergebnisse der Wärmeflusskalorimetrie zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit. Abbildung A 7 zeigt den Wärmeflussverlauf der Referenzmischung des Zementes Z1 und die Reproduzierbarkeit anhand von vier Einzelmessungen. Der Hauptpeak Q_{max} der Haupthydratation weicht in der Differenz zum Mittelwert der Messungen um maximal 0,05 mW/g ab. In dieser Arbeit wurden alle Messungen als Doppelbestimmung durchgeführt.

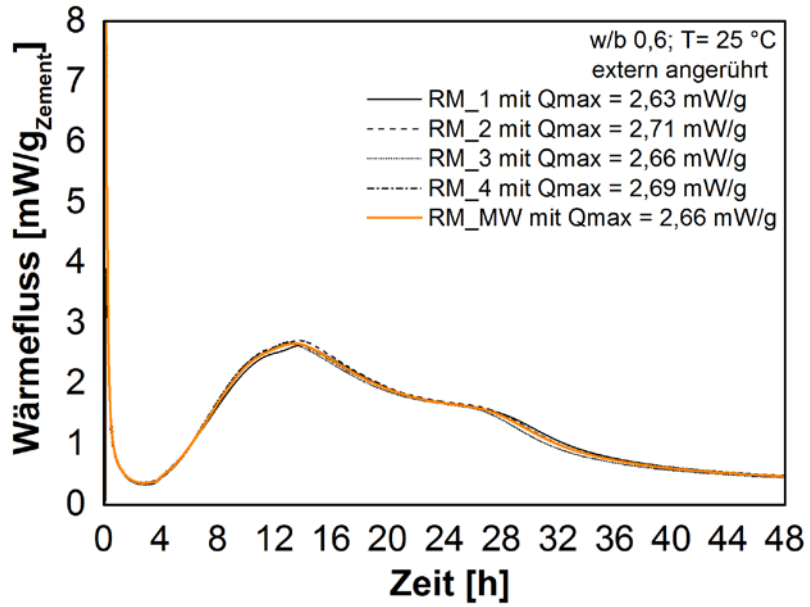

Abbildung A 7: Wärmeflussverlauf des Zementes Z1 mit vier Einzelmessungen und Mittelwert

A 5.2 Röntgenbeugung

Die in situ-Messungen in dieser Arbeit wurden je Mischung einfach durchgeführt und nur bei abweichenden Korrelationen zur Wärmeflusskalorimetrie und der Analytik der Porenlösung wiederholt. Die Messung des Hydratationsverlaufes zwischen zwei und 180 Tagen erfolgte in Doppelbestimmungen.

Um Effekten aus Carbonatisierung und/oder chemischen Schwindverformungen auf der Probenoberfläche bei der Röntgenbeugung entgegenzuwirken, wurden die Proben nach den in situ-Messungen (48 Stunden) für den weiteren Hydratationsverlauf bis 180 Tage in Kunststoffdosen unter destilliertem Wasser bei 25 °C gelagert. Stichprobenartig wurde Probenmaterial der mit Aceton gestoppten DTA-Probekörper aufgemahlen, mit ZnO als internem Standard versetzt und gemessen. Der Vergleich der „wassergelagerten in situ-Proben“ mit Pulverpräparaten aus der DTA-Analyse zeigt eine hohe Übereinstimmung der gemessenen Phasen. Beide Präparationstechniken sind für die qualitative Darstellung der Hydratphasenentwicklung geeignet. Die quantitative Analyse des Hydratphasenbestandes wurde an Pulverpräparaten durchgeführt. Aufgrund präparationsbedingter Veränderungen im Phasenbestand der AFm-Phasen wurden in der Ergebnisdarstellung die Phasenanteile aus AFm-Hc und AFm-Mc als Monocarboaluminate zusammengefasst.

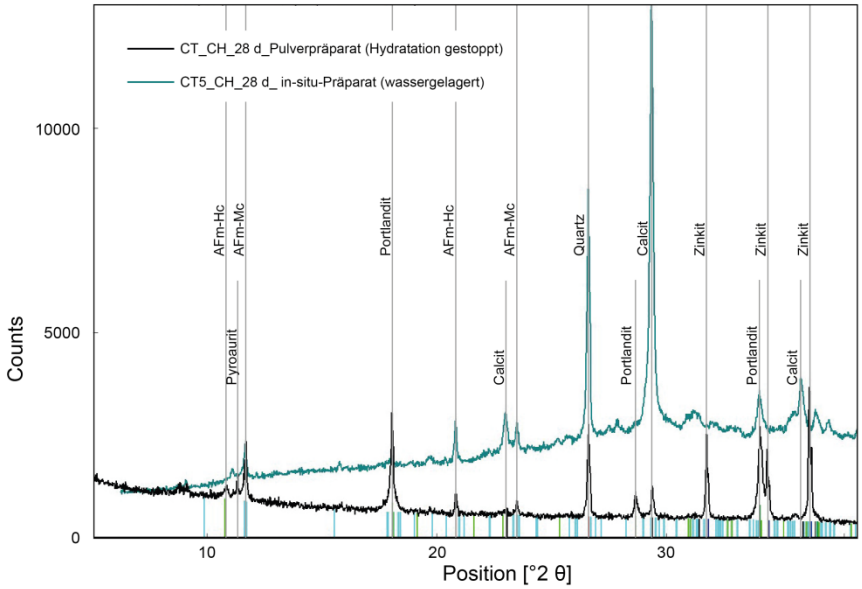

Abbildung A 8: Einfluss der Lagerungsart der hydratisierten Proben auf den kristallinen Phasenbestand am Beispiel der klinkerfreien Probe CT_CH nach 28 Tagen Hydratationszeit; 1) schwarzer Scan: Probenmaterial aus den DTA-Versuchen wurde gestoppt und als Pulverpräparat mit ZnO gemessen; Luftlagerung bei 25 °C im Schraubdeckelgefäß; 2) grüner Scan: Probe wurde nach in situ-Messung in destilliertem Wasser bei 25 °C gelagert und vor der Messung ggf. die Oberfläche geschliffen, da Proben mit verstärkter AFm-Phasen-Bildung zum Quellen neigen

A 5.3 Thermoanalyse (TG/DTG)

Die Bestimmung der Wasserbindung und des Calciumhydroxidgehalts von Bindemittelproben zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit. Im Rahmen der Arbeit wurde jeweils eine Probe je Prüftermin analysiert.

Tabelle A 35: Reproduzierbarkeit der Wasserbindung und des Calciumhydroxidgehaltes an zwei Bindemittelproben gleicher Zusammensetzung und an zwei Gerätemodellen

	$H_{20\text{-}400\ °C}$ [%]	CH [%]
Einzelwerte	18,73*[1]	24,89*[1]
	19,54*[2]	24,89*[2]
	18,27*[3]	25,56*[3]
Mittelwert [mmol/l]	18,85	25,11
Standardabweichung	0,525	0,316
Variationskoeffizient [%]	2,79	1,26

*[1] Bestimmung an Probe 1 mit DTA STA 449 F3 Jupiter
*[2] Bestimmung an Probe 1 mit DTA STA 420
*[3] Bestimmung an Probe 2 mit DTA STA 449 F3 Jupiter

A 5.4 ICP-OES

Die Reproduzierbarkeit der Analyse der Porenlösung mittels ICP-OES nach dem Zentrifugieren in den ersten Stunden der frühen Hydratation bzw. mittels Auspressverfahren ist nach Tabelle A 36 und Tabelle A 37 als gut einzustufen. Es wurden jeweils Proben aus verschiedenen Chargen zum jeweiligen Prüftermin gemessen. Aufgrund dieser guten Reproduzierbarkeit wurden alle Ergebnisse als Doppelbestimmung gemessen. Die Nachweisgrenze für Aluminium und Silicium wurde durch entsprechende Wiederholungsmessungen aus der dreifachen Standardabweichung vom Blindwert bestimmt und beträgt 0,5 mg/l.

Tabelle A 36: Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der Porenlösung nach dem Zentrifugierverfahren, Zementsteinalter 2,5 Stunden

Ionen	Ca^{2+}	Na^{+}	Si^{4+}
Einzelwerte [mmol/l]	23,99 / 21,02 / 22,69	8,52 / 7,87 / 8,04	0,05 / 0,06 / 0,06
Mittelwert [mmol/l]	22,57	8,14	0,057
Standardabweichung [mmol/l]	1,21	0,28	0,003
Variationskoeffizient [%]	5,38	3,39	5,10

Tabelle A 37: Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der Porenlösung nach dem Auspressverfahren, Zementsteinalter 28 Tage

Ionen	Ca^{2+}	Na^{+}	Si^{4+}
Einzelwerte [mmol/l]	2,62 / 2,57 / 2,74	42,70 / 42,22 / 40,87	0,12 / 0,11 / 0,13
Mittelwert [mmol/l]	2,6	41,9	0,12
Standardabweichung [mmol/l]	0,07	0,77	0,004
Variationskoeffizient [%]	2,78	1,84	3,70

A 5.5 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Reproduzierbarkeit der Porosität mit Quecksilberporosimetrie enthält Tabelle A 38. Jede Mischung wurde pro Prüftermin dreifach gemessen. Die Fehlerbalken sind in den jeweiligen Grafiken der Ergebnisse (siehe Kapitel 5.4.1) enthalten.

Tabelle A 38: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie

	Porenvolumen [mm³/g]
Einzelwerte	244,95*[1]
	265,28*[1]
	257,98*[2]
	252,98*[2]
Mittelwert [mmol/l]	255,30
Standardabweichung [mmol/l]	7,404
Variationskoeffizient [%]	2,90

*[1] Doppelbestimmung an Proben derselben Charge
*[2] Doppelbestimmung an Proben mit identischer Rezeptur wie *1 aus einer späteren Charge

A 5.6 Festigkeiten

Die Standardabweichung der Festigkeiten der Mikroprismen beträgt zwischen 0,3 und 14,8 MPa, im Mittel 4,2 MPa. Aufgrund der hohen Streuungen wurden je Rezeptur und Prüftermin zwischen 6 und 13 Probekörper geprüft (vgl. Tabelle A 31 bis Tabelle A 34).

Anhang A 6: Berechnungen

A 6.1 Rechnerischer Nachweis von Strätlingit im klinkerfreien System

Für die Bildung von Strätlingit muss die thermodynamische Bedingung $\frac{mol\ CH}{mol\ AS_2}$ = 1erfüllt sein.

Im klinkerfreien System beträgt das Feststoffverhältnis Mk/CH = 1/1 bei einem Wasser/Feststoffgehalt von Eins. Daraus berechnet sich ein Mk-Gehalt in 100 g Feststoff wie folgt:

$$Mk\ [g] = \frac{Anteil_{\ Mk} * 100}{1 + \frac{w}{F}} = \frac{0{,}5 * 100}{(1+1)} = 25\ \text{g}.$$

Unter Berücksichtigung der Reinheit des Metakaolin (93 % Kaolinit) ergibt sich ein AS_2-Anteil von 23,25 g.

$$\boldsymbol{AS_2\ [mol]} = \frac{Masse\ Mk[g]}{Molmasse\ [\frac{g}{mol}]} = \frac{23{,}25}{222{,}2} = \boldsymbol{0{,}10\ mol}$$

Es gilt den CH-Gehalt in [%] zu berechnen, bei dem das Verhältnis der molaren Massen $\frac{CH}{AS_2}$ = 1 ist:

$$\textbf{CH [\%]} = \frac{mol_{CH} * Molmasse_{\ CH}}{Masse_{\ Feststoff}} * \left(1 + \frac{w}{F}\right) = \frac{0{,}10 * 74}{100} * 2 = \boldsymbol{14{,}8}\ \%$$

Im klinkerfreien System ist die thermodynamische Bildung von Strätlingit bei einem CH-Gehalt von 14,8 % möglich**.**

A 6.2 Rechnerischer Nachweis von Strätlingit im zementären System

Für die Bildung von Strätlingit muss die thermodynamische Bedingung $\frac{mol\ CH}{mol\ AS_2}$ = 1erfüllt sein.

Im zementären System beträgt die Substitutionsrate 20 M.-% bei einem Wasser/Bindemittelgehalt von 0,6. Daraus berechnet sich ein Mk-Gehalt in 100 g Feststoff wie folgt:

$$Mk\ [g] = \frac{Anteil_{\ Mk} * 100}{1 + \frac{w}{F}} = \frac{0{,}2 * 100}{(1+0{,}6)} = 12{,}5\ \text{g}.$$

Unter Berücksichtigung der Reinheit des Metakaolin (93 % Kaolinit) ergibt sich ein AS_2-Anteil von 11,625 g.

$$\boldsymbol{AS_2\ [mol]} = \frac{Masse\ Mk\ [g]}{Molmasse\ [\frac{g}{mol}]} = \frac{11{,}625}{222{,}2} = \boldsymbol{0{,}052\ mol}$$

Es gilt den CH-Gehalt in [%] zu berechnen, bei dem das Verhältnis der molaren Massen $\frac{CH}{AS_2}$= 1 ist:

$$\textbf{CH [\%]} = \frac{mol_{CH} * Molmasse_{\ CH}}{Masse_{\ Feststoff}} * \left(1 + \frac{w}{F}\right) = \frac{0{,}052 * 74}{100} * 1{,}6 = \boldsymbol{6{,}1}\ \%$$

Im zementären System mit 20 M.-% Metakaolin ist die thermodynamische Bildung von Strätlingit bei einem CH-Gehalt von 6,1 % möglich**.**