

**Strukturanalytik
von Hydratations- und Schädigungsprozessen in
zementgebundenen Baustoffen**

Kumulative Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Geowissenschaften
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Julia Stroh

aus Temirtau

Berlin 2016

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Frau Dr. F. Emmerling und Frau Dr. B. Meng an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in den Fachbereichen „Strukturanalytik“ und „Baustoffe“ im Zeitraum von 01.11.2012 bis zum 31.07.2016 angefertigt.

1. Gutachter/in:

Prof. Dr. S. Schorr

2. Gutachter/in:

Prof. Dr. C. Stephan

Eingereicht am

27 September 2016

Disputation am

7 Februar 2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Berlin, 27.09.2016

Julia Stroh

Abstract

Portland cement based construction materials are multi phase systems, which have a potential for permanent chemical alteration. The phase composition of these systems determines the characteristics of the resulting building material and is further responsible for the service quality, durability, and stability of the constructions. The formation of the cementitious phase system begins during the first contact of the binder and mixing water. The phase composition can change during the service life depending on the exterior conditions and can affect the resistance as well as the quality of the construction.

X-ray diffraction is widely used for the analysis of this complex material. The analytical capabilities of the X-ray diffraction can be expanded significantly using powerful X-ray source and sophisticated sample preparation procedures. The combination of the X-ray diffraction and the synchrotron radiation allows comprehensive investigations of different processes in cementitious systems. Moreover, the high resolved (time and spatial) measurements offer a detailed view of the ongoing processes.

In this work, the synchrotron based X-ray diffraction was used for the investigations of two different, but closely interconnected, processes in cementitious systems. The early hydration of Portland cement was followed *in situ* and with high time resolution. In addition, with the elaborated experimental setup based on the ultrasonic levitator the formation of the hydrate phases could be detected *ab initio*. Using this experimental approach, the influences of the organic admixtures on the hydration process could be investigated. Based on the measurement data obtained, the mechanisms of the action of superplasticizers and stabilizer during the formation of hydrate phases were suggested.

Furthermore, the detrimental processes in cementitious systems after various types of the chemical attack were examined. The resulting changes of the phase composition were detected in the microstructural profile with high spatial resolution by applying the synchrotron X-ray diffraction. The effects of several parameters on the pattern of damage were considered. Among them were the type and the concentration of aggressive substances, their interaction by complex types of the attack, the composition of the samples, the effects of the mineral admixtures, and the duration of the attack. In this way, the pattern of the damage of the particular attack was reconstructed and the resistance of different cementitious systems could be assessed.

The implemented research program allowed significant optimization and testing of the applied analytical approaches. The processes of the phase formation and depletion during the lifetime of the cementitious system were characterized and the results were published. The publications introduce the advances of these analytical concepts for similar systems and issues from the material science.

Kurzfassung

Baustoffe auf der Basis von Portlandzement sind Multiphasensysteme, die ein permanentes chemisches Wandelpotenzial besitzen. Der Phasenbestand dieser Systeme bestimmt die Eigenschaften der Bausubstanz und beeinflusst die Nutzungsqualität der Bauwerke, deren Dauerhaftigkeit und Stabilität. Die Bildung des zementären Phasensystems beginnt bei dem ersten Kontakt des Bindemittels mit dem Anmachwasser. Abhängig von den Umgebungsbedingungen kann sich der Phasenbestand während der Nutzungsdauer ändern und die Beständigkeit und die Qualität der Bauwerke beeinträchtigen.

Röntgendiffraktometrie wird in der Analyse dieses komplexen Materials breit eingesetzt. Die analytischen Möglichkeiten dieser Methode können mit einer intensiven Strahlungsquelle und fortgeschrittener Probenpräparation signifikant erweitert werden. So werden umfangreiche Untersuchungen zementärer Systeme mit der Kombination der Röntgendiffraktometrie mit der Synchrotronstrahlung ermöglicht. Zudem werden hochaufgelöste Messdaten erhalten, die detaillierte Einblicke in die ablaufenden Vorgänge erlauben.

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche und jedoch eng zusammenhängende Prozesse im zementären System mit Synchrotron-Röntgendiffraktometrie untersucht. Die frühe Zementhydratation konnte *in situ* und zeitaufgelöst verfolgt werden. Außerdem erlaubte der ausgearbeitete experimentelle Aufbau auf der Basis einer Ultraschallfalle die *ab initio* Detektion der Hydratphasenbildung. Mit diesem Ansatz wurden die Einflüsse der organischen Zusatzmittel auf die Hydratationsprozesse untersucht. Anhand der erhaltenen Messdaten wurden mögliche Mechanismen aufgestellt, welche die Wirkung von Fließmitteln und Stabilisierern auf die Hydratphasenbildung zeigen.

Darüber hinaus wurden die Schädigungsprozesse in zementären Systemen unter verschiedenen chemischen Angriffen untersucht. Die resultierenden Phasenänderungen wurden im Mikrostrukturprofil mit der orts aufgelösten Synchrotron-Röntgendiffraktometrie detektiert. Die Einflüsse verschiedener Parameter auf das Schädigungsbild wurden in Betracht gezogen: die Art und die Konzentration aggressiver Substanzen, deren Interaktion bei komplexen Angriffen, die Probenzusammensetzung einschließlich der Wirkung mineralischer Zusatzstoffe und die Dauer des Angriffes. Die Abläufe unter dem jeweiligen Angriff konnten auf diese Weise rekonstruiert und der Widerstand verschiedener zementärer Systeme bewertet werden.

Mit dem durchgeführten Forschungsprogramm wurden die analytischen Konzepte optimiert und umfangreich getestet. Die Phasenbildung und -abbauprozesse während der Lebensdauer des zementären Systems wurden charakterisiert und erhaltene Ergebnisse wurden veröffentlicht. Die Publikationen präsentieren das Potenzial der verwendeten analytischen Methoden für ähnliche Systeme und materialwissenschaftliche Fragestellungen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Portlandzement-basierten Systeme	5
2.1	Zementäres System	5
2.2	Zementhydratation	12
2.3	Zementschädigung	19
3	Entwicklung der Messstrategie und Instrumentierung	29
3.1	Zeitaufgelöste <i>in situ</i> Röntgendiffraktometrie	29
3.2	Ortsaufgelöste Untersuchungen im mikrostrukturellen Phasenprofil	32
4	Ergebnisse	35
4.1	Zeitaufgelöste Untersuchungen der Zementhydratation unter dem Einfluss organischer Zusatzmittel	36
4.2	Ortsaufgelöste Untersuchungen verschiedener Arten der Zementschädigung	38
5	Zusammenfassung und Ausblick	47
6	Publikationen	51
1.	J. Stroh et al. <i>Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydra- tion influenced by chemical admixtures.</i> , Constr. Build. Mat. 2016	53
2.	J. Stroh et al. <i>Monitoring of sulphate attack on hardened cement paste studied by synchrotron XRD.</i> , Solid State Sci. 2015	65
3.	M.-C. Schlegel, J. Stroh et al. <i>Pathway of a damaging mechanism – Analyzing chloride attack by synchrotron based X-ray diffraction.</i> , Solid State Sci. 2015	75
4.	J. Stroh et al. <i>Deterioration of hardened cement paste under combined sulphate- chloride attack investigated by Synchrotron XRD.</i> , Solid State Sci. 2015 . .	87
5.	J. Stroh et al. <i>Applying high resolution SyXRD analysis on sulfate attacked concrete field samples.</i> , Cem. Concr. Res. 2014	105
7	Danksagung	115
	Literaturverzeichnis	123

1 Einleitung

Portlandzement (PZ) ist das älteste und am häufigsten verwendete hydraulische Bindemittel für die Errichtung langlebiger und nachhaltiger Bauwerke und Infrastrukturanlagen. Im Jahr 2012 betrug die weltweite Zementproduktion nach Angaben des Vereines Deutscher Zementwerke (VDZ) 3,7 Mrd. Tonnen. Die Herstellung von diesem Massenbaustoff zählt zu den energieintensiven und aufgrund der CO₂-, Staub- und Vibrationsemissionen zu den umweltrelevanten Verfahren [1, 2]. Im gleichen Jahr betrug der CO₂-Ausstoß 0,398 t/t PZ (VDZ). Die Dauerhaftigkeit von Bauwerken ist essentiell angesichts des Zeit- und Kostenaufwandes für die Errichtung neuer oder Instandsetzung geschädigter existierender Konstruktionen [3]. Die Energie- und Umweltaspekte der PZ-Herstellung sind ebenfalls von hoher Bedeutung.

Eine Voraussetzung für die dauerhaften Bauwerke wird bereits während der Hydratation von PZ und Entwicklung des Hydratphasenbestandes gebildet. Der Hydratationsverlauf bedingt die Zusammensetzung der Hydratphasen und ist ausschlaggebend für die Mikrostruktur und die Festigkeit des erhärteten Baustoffes. Daraus resultieren die Stabilität und die Bindefähigkeit der Zementmatrix und schlussendlich ihre Dauerhaftigkeit und die Sicherheit des Bauwerks. Ein detailliertes Verständnis über den Hydratationsverlauf und die Phasenbildung erlaubt es, die Eigenschaften des Zementleims und die daraus resultierenden Eigenschaften der erhärteten Zementmatrix gezielt zu beeinflussen. Darüber hinaus werden in der Praxis chemische Zusatzmittel eingesetzt, die gezielt bestimmte Eigenschaften des Zementleims¹ modifizieren. Deren Anwendung kann mit unerwünschten Effekten auf den Hydratationsverlauf einhergehen [4–10]. Durch die Aufklärung der Zusatzmittelwirkung können diese Nebeneffekte vermieden werden. Letztendlich kann das Verhalten des Baustoffes in der jeweiligen Umgebung vorhergesagt werden. Weiterhin kann aus der Wechselwirkung der Zementhydratphasen mit den Umgebungsbestandteilen eine Schädigung resultieren. Somit erlauben die Bestimmungen des Phasenbestandes, die Phasenänderungen früh zu erkennen und Gegenmaßnahmen zu ergreifen.

Frühe Hydratationsprozesse beginnen nach dem ersten Kontakt von Bindemittel und Wasser und führen zu der Bildung eines komplexen Systems aus kristallinen und amorphen Phasen. Das Frühstadium der Hydratation wird durch die Zugabe von Additiven² beeinflusst. Diese optimieren die physikalischen Eigenschaften des Zementleims und regeln dessen Erstarrung. Unterschiedliche Additivstrukturen können durch ihr bevorzugtes Adsorptionsverhalten die Lösungs- und Kristallisationsvorgänge der einzelnen Hydrate steuern. Hoch effektive Fließmittel der letzten Generation beinhalten Polycarboxylatether (PCE).

¹Zement-Wasser-Suspension

²Fließmittel, Stabilisierer, Beschleuniger, Verzögerer

Diese bewirken eine Verzögerung des Erstarrens des Zementleims. Die Eigenschaften der erhärteten Zementmatrix werden von PCE ebenfalls beeinflusst. Die Mechanismen der Wechselwirkung dieser Fließmittel mit den Zementklinkerphasen und mit den sich im Laufe der Hydratation bildenden Hydratphasen sind noch unklar.

Der Widerstand der PZ-basierten Systeme gegen chemische Angriffe ist ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf die Dauerhaftigkeit dieser Baustoffe. Während der Nutzungsdauer ist der zementgebundene Baustoff verschiedenen äußeren Einflüssen ausgesetzt. Neben der direkt wahrnehmbaren Einwirkung der Wetterbedingungen, wie Temperatur- und Luftfeuchteschwankungen, wird der Baustoff von den chemischen Substanzen aus der Kontaktumgebung beeinflusst. Letztere können in das Gefüge eindringen und von den Hydratphasen gebunden werden. Die gebildeten sekundären Hydratphasen verändern die chemische Zusammensetzung des Baustoffes und führen zu einer sichtbaren Schadensentwicklung. Auch auf mikroskopischem Niveau sind die Phasenveränderungen sichtbar, und zwar noch vor dem Auftreten der makroskopischen Schadenserscheinungen.

Zahlreiche Methoden wurden für die Untersuchungen der Hydratations- und -schädigungsprozesse in zementären Systemen entwickelt [11]. Eine weit verbreitete analytische Methode ist die Röntgendiffraktometrie (XRD), mit welcher der kristalline Phasenbestand erfasst wird. Eine Nutzung der Synchrotronstrahlung für XRD erlaubt, die Phasenänderungen in dem zementären System zeit- und orts aufgelöst zu untersuchen. Aus dem Muster dieser Phasenänderungen können die ablaufenden Prozesse und die dahinter stehenden Mechanismen verstanden werden. Somit können die Hydratationsprozesse mit der Synchrotron-XRD zeitaufgelöst verfolgt werden. Die Untersuchungen der frühen Hydratphasenbildung können Aufschlüsse über die ablaufenden Reaktionen in Anwesenheit des Zusatzmittels in dem noch nicht erhärteten, plastischen zementären System geben. Mit Synchrotron-XRD werden ebenfalls ursprüngliche und sekundäre Phasen innerhalb des Mikrostrukturprofils des erhärteten Baustoffes detektiert. Dabei liefert die Ortsauflösung des Phasenbestandes entlang der Profiltiefe Informationen über die Kinetik und die Reihenfolge der sekundären Phasenbildungs- und -abbauprozesse.

Im Fokus der Arbeit stand die Wirkung der PCE-Fließmittel und eines Stabilisierers auf der Basis von Polysacchariden während der frühen Hydratation von PZ. Die Einflüsse dieser organischen Zusatzmittel auf die Hydratphasenbildung wurden einzeln und in Kombination miteinander berücksichtigt. Ein detailliertes Verständnis über die Mechanismen ermöglicht eine Modifizierung existierender und eine Entwicklung neuer Additive, die frei von unerwünschten Nebeneffekten auf das Erstarrungsverhalten des Zementleims sind.

Ein weiteres Ziel war die Untersuchung des Verhaltens zementärer Systeme in aggressiven Umgebungen. Dabei wurde der Widerstand der PZ-basierten Systeme mit und ohne mineralische Zusatzstoffe untersucht (Hüttensand, siliziumreiche Flugasche). Die aggressiven Umgebungen beinhalteten entweder Sulfat- oder Chloridionen. Des Weiteren wurden

diese zementären Systeme der Einwirkung komplexer sulfat- und chloridhaltiger Umgebungen exponiert. Für die Schädigungsuntersuchungen wurden sowohl beschleunigte Testmethoden unter Laborbedingungen vergewendet, als auch die Prüfkörper aus den realen Umgebungen untersucht.

Die im Rahmen der Promotionsarbeit erarbeiteten Ergebnisse wurden als folgende Publikationen veröffentlicht:

1. **J. Stroh**, M.-C. Schlegel, W. Schmidt, Y. Nguyen Thi, B. Meng, F. Emmerling, *Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydration influenced by chemical admixtures*, Construction and Building Materials, 106, 18-26, **2016**.
2. **J. Stroh**, B. Meng, F. Emmerling, *Monitoring of sulphate attack on hardened cement paste studied by synchrotron XRD*, Solid State Sciences, 48, 278-285, **2015**.
3. M.-C. Schlegel, **J. Stroh**, K. Malaga, B. Meng, U. Panne, F. Emmerling, *Pathway of a damaging mechanism – Analyzing chloride attack by synchrotron based X-ray diffraction*, 44, 45-54, **2015**.
4. **J. Stroh**, B. Meng, F. Emmerling, *Deterioration of hardened cement paste under combined sulphate-chloride attack investigated by synchrotron XRD*, Solid State Sciences, 56, 29-44, **2016**.
5. **J. Stroh**, M.-C. Schlegel, E. F. Irassar, B. Meng, F. Emmerling, *Applying high resolution SyXRD analysis on sulfate attacked concrete field samples*, Cement and Concrete Research, 66, 19-26, **2014**.

Eine weitere Publikation ist während der Promotionszeit entstanden. Diese Publikation bleibt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit:

6. M.-C. Schlegel, **J. Stroh**, K. Malaga, B. Meng, U. Panne, F. Emmerling, *Pathway of a damaging mechanism - Analyzing sulfate attack by synchrotron based X-ray diffraction*, Cement and Concrete Composites, eingereicht.

2 Grundlagen der Portlandzement-basierten Systeme

2.1 Zementäres System

Die Dauerhaftigkeit und die Beständigkeit zementgebundener Baustoffe hängen von einer Reihe intrinsischer und extrinsischer Faktoren ab. Zu den intrinsischen Faktoren zählen die Zusammensetzung und der Phasenbestand des Baustoffes sowie die Beschaffenheit der Oberfläche des Bauteils und die Mikrostruktur des Gefüges. Der Phasenbestand wird von der Zusammensetzung des Bindemittels vorgegeben und vom Verlauf dessen Hydratation wesentlich beeinflusst. Zu den Einflussparametern zählen die äußeren Bedingungen wie die Temperatur und Feuchtigkeit und die inneren Bedingungen wie die Zementart, die Zusammensetzung der Zementmatrix oder der Wasser-Zement-Wert (w/z) [12–14]. Der Hydrationsprozess bedingt die Stabilität und die Bindefähigkeit der erhärteten Zementmatrix und ist maßgeblich für die Festigkeitsentwicklung, die Dichte und die Porenstruktur. Die chemischen Verbindungen eines zementären Systems bleiben potentiell immer reaktionsfähig. Somit ist der Verlauf der Zementhydratation entscheidend für die Entstehung der Bausubstanz, die dauerhaft und widerstandsfähig gegenüber äußeren Einwirkungen ist und eine hohe Qualität der Konstruktionen gewährleistet. Zu den direkt einwirkenden extrinsischen Faktoren zählen die Einhaltung der bautechnologischen Normen während der Errichtung eines Bauwerks und seine Nutzungsintensität. Die Kontaktumgebungen (Boden, Gewässer) und Witterungseinflüsse (Temperatur-, Feuchteschwankungen) wirken sich ebenfalls auf die Konstruktion ein und verursachen zunächst unsichtbare Veränderungen in die Phasenzusammensetzung. Dies kann bei andauernder Einwirkung zu einer progressiven makroskopischen Schädigung der Bausubstanz führen.

Extrinsische Einflussfaktoren, die während der Lebensdauer einer Konstruktion eine Bedeutung haben können, lassen sich nicht immer vorhersehen und dadurch nicht künstlich beeinflussen. Ein detailliertes Verständnis des komplexen zementären Systems ist der Schlüssel für dessen anwendungsbezogene Modifizierung und gezielte Steuerung [15].

Portlandzement

Das Erhitzen eines Gemisches aus Ca-, Al- und Si-haltigen Rohstoffen bei einer Temperatur von über 1400 °C führt zu der Entstehung des PZ-Klinkers, der nach dem Abkühlen fein vermahlen wird. Als Rohstoffe dienen Ton¹, Kalkstein (oder Kreide)² und Kalksteinmergel (Gemisch von Ton und Kalkstein). Klinker besteht hauptsächlich aus Calciumsilicaten und -aluminaten (Tab. 2.1-2.2) [16, 17]. Dabei weisen einzelne Klinkerpartikel eine

¹Si-, Al-, Fe- und Alkaliverbindungen

²CaCO₃

heterogene Phasenstruktur auf. Nach der Norm DIN EN 197-1 [18] müssen zwei Drittel der Masse von Klinker Calciumsilicate beinhalten. Zur Regelung des Erstarrungsverhaltens wird dem Klinker Calciumsulfat als Sulfatträger zugegeben. PZ CEM I besteht nach DIN EN 197-1 [18] zu > 95 % aus PZ-Klinker und enthält keine weiteren Nebenbestandteile.

PZ besitzt hydraulische Eigenschaften. Beim Anmischen mit Wasser (Anmachen) reagiert er mit Wasser in gleichzeitig und sequentiell ablaufenden Hydratationsreaktionen. Dabei entsteht eine Reihe wasserunlöslicher kristalliner und amorpher Hydrate. Nach dem Erhärten der Wasser-Zement-Mischung entsteht eine auch unter Wasser feste, formbeständige Baustoffmatrix, die über eine dichte und stabile Struktur verfügt. Die PZ-Hydratation wird im nachfolgenden Abschnitt 2.2 ausführlich beschrieben.

Tabelle 2.1 – Phasenzusammensetzung des Portlandzementklinkers

Phase	Chemische Formel	Oxidenformel	Kurzformel
Tricalciumsilicat	Ca_3SiO_5	$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Dicalciumsilicat	Ca_2SiO_4	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Tricalciumaluminat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Calciumaluminatferrit	$\text{Ca}_2(\text{Al}_x, \text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$	$2 \text{CaO} \cdot (x\text{Al}_2\text{O}_3, (x-1)\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$
Calciumoxid	CaO	CaO	-
Magnesiumoxid	MgO	MgO	-

Tabelle 2.2 – Oxidenzusammensetzung des Portlandzementes CEM I 42.5 R

Komponenten	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Glühverlust
Anteil, %-wt.	62,80	20,56	4,36	2,27	3,45	2,14	0,95	0,28	2,40

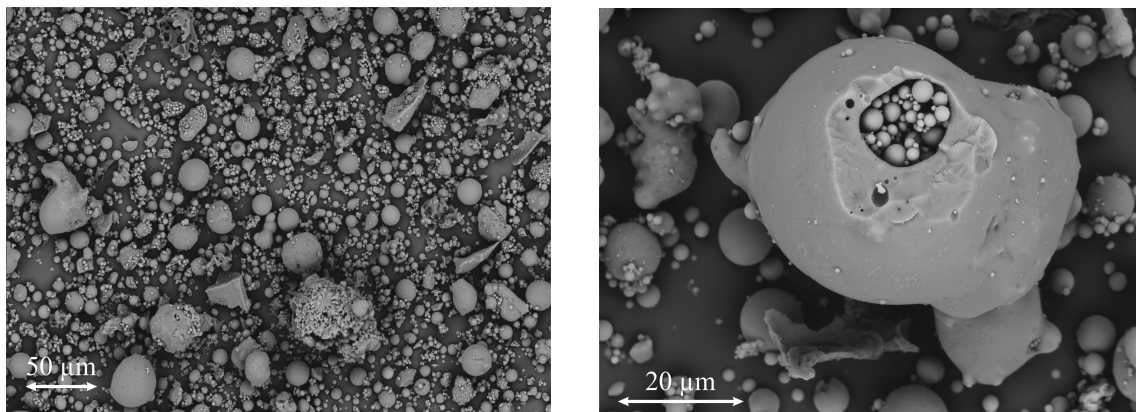
Reaktive Zusatzstoffe

In zementären Systemen werden neben PZ auch weitere mineralische Stoffe verwendet. Diese Nebenbestandteile werden in inerte und reaktive Bestandteile unterteilt. Inerte Zusatzstoffe dienen als Füller (Quarzmehl) oder Farbstoffe (Pigmente). Dagegen besitzen reaktive Zusatzstoffe (latent-)hydraulische und/oder puzzolanische Eigenschaften. Die latent-hydraulischen Zusatzstoffe reagieren mit Wasser nach einer Aktivierung, z. B. durch eine alkalische Umgebung des zementären Systems (z. B. Hüttensand, kalkreiche Flugasche). Die puzzolanischen Zusatzstoffe reagieren mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in wässriger Umgebung (z. B. kieselsäurereiche Flugasche, Reishülsenasche, vulkanische Gesteine oder Sedimentgesteine). Werden mineralische Bestandteile mit dem PZ und dem Sulfatträger vermahlen, so gehören sie dann zu den Hauptbestandteilen des Bindemittels. Solche verblendeten Zemente sind in DIN EN 197-1 [18] nach der Art und Menge des Hauptbestandteils definiert und die Anteile des Klinkers und der Zusatzstoffe sind genau aufeinander abgestimmt. Reaktive Zusatzstoffe können aber auch beim Zusammenstellen des zementären Systems

einen Teil des PZs ersetzen [16,19,20]. Nachfolgend wird auf die für diese Arbeit relevanten Zusatzstoffe näher eingegangen.

1. Flugasche

Flugasche entsteht beim Verbrennen von Kohle und wird aus den Rauchgasen mechanisch oder elektrostatisch abgeschieden. Durch schnelle Abkühlung aus dem geschmolzenen Zustand erstarrt Flugasche überwiegend in Form von glasigen sphärischen Partikeln mit einer Korngröße von 0,5 - 200 μm (Abb. 2.1) [21]. Die Zusammensetzung der Flugasche hängt stark von der Art der verbrennenden Kohle ab. Es wird nach der Zusammensetzung zwischen der kieselensäurereichen und kalkreichen Flugasche unterschieden. In deutschen Kraftwerken entsteht beim Verbrennen von Steinkohle die kieselensäurereiche Flugasche. Verbrennen von Braunkohle führt zu einer kalkreichen Flugasche. Hauptbestandteile der kieselensäurereichen Flugasche (V) sind reaktionsfähiges SiO_2 und Al_2O_3 , in geringeren Mengen sind CaO und Fe_2O_3 enthalten (Tab. 2.3). Nach DIN EN 197-1 [18] müssen kieselensäurereiche Flugaschen für die Verwendung in Baustoffmischungen mind. 25 % an reaktionsfähigem SiO_2 enthalten. Der Anteil von reaktionsfähigem CaO darf 10 % nicht überschreiten.

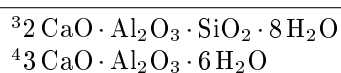


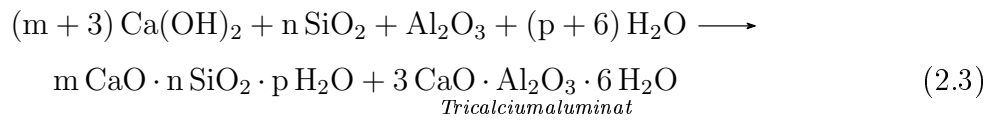
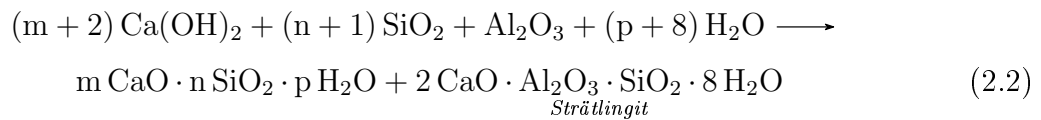
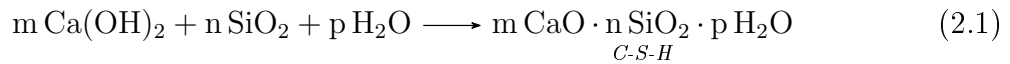
(a) Gesamtansicht

(b) Einzelpartikel

Abbildung 2.1 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Flugasche-Probe

Durch ihre Zusammensetzung weist kieselensäurereiche Flugasche puzzolanische Eigenschaften auf: Sie reagiert mit CaO in Anwesenheit von Wasser und erhärtet infolge dieser Reaktion. Die puzzolanische Reaktion der Flugasche verläuft langsamer als die Hydratation von Zement [22,23] und resultiert in der Bildung der amorphen Calciumsilicathydrate (C-S-H) sowie der kristallinen Aluminatphasen Strätlingit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ³ und Tricalciumaluminathydrat $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁴. Die Reaktionen von SiO_2 und Al_2O_3 verlaufen nach folgenden prinzipiellen Gleichungen [nach 19, 22, 24]:





Somit trägt die Flugasche zu der späteren Festigkeitsentwicklung des zementären Systems bei und wirkt verdichtend auf die Mikrostruktur [25].

Tabelle 2.3 – Zusammensetzung der reaktiven Zusatzstoffe, %-wt. [24, 26]

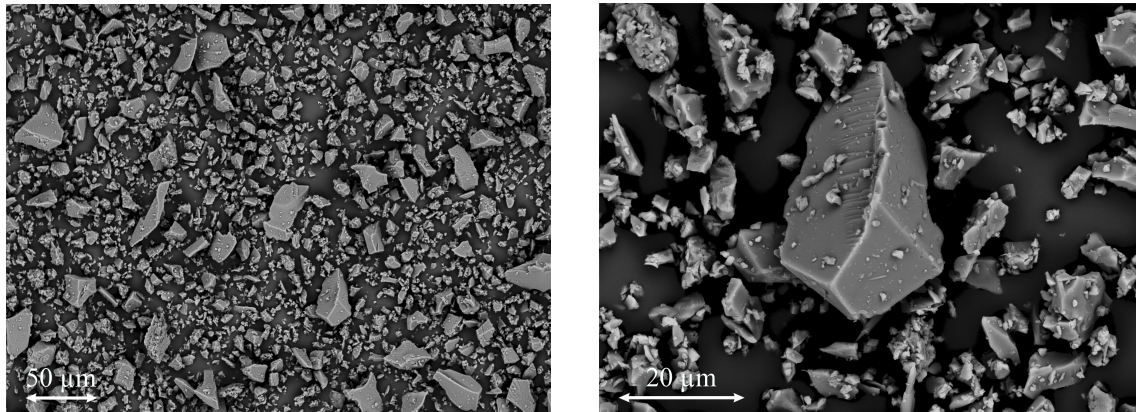
Zusatzstoff	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	S
Flugasche	3,4	51,2	29,6	1,2	6,8	-	0,2
Hüttensand	42,0	35,0	12,0	7,0	0,3	0,8	1,6

2. Hüttensand

Hüttensand ist ein Nebenprodukt der Herstellung von Roheisen und fällt als Hochofenschlacke an. Durch schnelles Abkühlen der Schmelze erstarrt Hüttensand aus Hochofenschlacke als glasiges Granulat. Für die Verwendung in den Baustoffmischungen wird es nachfolgend fein vermahlen. Die Mahlfeinheit entspricht etwa der von PZ [27] (Abb. 2.2). Hüttensand stellt silicatisches Glas dar und besteht hauptsächlich aus CaO und SiO₂ sowie geringeren Anteilen an MgO und Al₂O₃ (Tab. 2.3). Die chemische Zusammensetzung des Hüttensandes ist im Vergleich zu anderen Zusatzstoffen ähnlich wie die Zusammensetzung von PZ. Allerdings ist der Anteil an CaO geringer und der Anteil an SiO₂ höher als im PZ [27]. Die Zusammensetzung variiert je nach Art und Verbrauch der Ausgangsstoffe für die Roheisenherstellung und hängt von der Art des herzustellenden Eisens ab [26]. DIN EN 197-1 regelt die Zusammensetzung der Hüttensande für die Baustoffmischungen [18]. Demzufolge müssen CaO, MgO und SiO₂ den Massenanteil von zwei Drittel ausmachen; ein Drittel sind Al₂O₃ und andere Verbindungen. Des Weiteren ist der Anteil von CaO und MgO gleich oder größer als der Anteil von SiO₂.

Hüttensand besitzt latent-hydraulische Eigenschaften: er reagiert in Anwesenheit von einem alkalischen Aktivator langsam mit Wasser und erhärtet. In Abwesenheit von einem alkalischen Aktivator bildet sich eine siliziumreiche Schicht auf der Oberfläche der Hüttensandpartikel, die den weiteren Fortschritt der Hydratation hemmt. Alkalien lösen diese Silicatschicht und fördern das Voranschreiten der Hydratation. Somit gilt: je

basischer Hüttensand zusammengesetzt ist, desto ausgeprägter sind seine hydraulischen Eigenschaften [23,24,28]. Während der Hydratation des Hüttensandes werden die gleichen Reaktionsprodukte gebildet, wie bei der PZ-Hydratation. Dieses wird im nachfolgenden Abschnitt 2.2 ausführlicher behandelt.



(a) Gesamtansicht

(b) Einzelpartikel

Abbildung 2.2 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Hüttensand-Probe

Zusatzmittel

Physikalisch betrachtet ist Frischbeton eine Suspension aus Festkörperpartikeln (Zement und Gesteinskörnung) in einer Flüssigkeit (Anmachwasser). Diese Suspension neigt zur Entmischung (Segregation) und der Wasserabsonderung (Bluten). Dem Frischbeton werden Zusatzmittel beigemischt, die durch ihre physikalische oder chemische Wirkung bestimmte Betoneigenschaften modifizieren. So ist es möglich, die Verarbeitbarkeit (Bettonverflüssiger), das Fließverhalten (Fließmittel, Einpressmittel) und die Stabilität gegen Wasserabsonderung (Stabilisierer), aber auch das Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten des Frischbetons (Beschleuniger, Verzögerer) gezielt zu verändern. Auf diese Weise können auch die Eigenschaften des erhärteten Betons, wie das Porensystem (Luftporenbildner) und die Hydrophobizität (Dichtungsmittel), beeinflusst werden [16]. Die für diese Arbeit relevanten Zusatzmittel sind Fließmittel und Stabilisierer.

1. Fließmittel

Fließmittel verändern die Fließeigenschaften des Zementleims. Sie sind von Betonverflüssigern (*water reducer*) zu unterscheiden, welche primär zur Wassereinsparung beim Ansetzen des Frischbetons eingesetzt werden. Die Fließmittel (*superplasticizer* oder *high range water reducer*) sind eine Weiterentwicklung der die Fließfähigkeit optimierenden Zusatzmittel. Sie werden zur gezielten Verbesserung der Fließfähigkeit bei niedrigem w/z verwendet und sind deutlich effektiver als Verflüssiger. Dadurch erlauben Fließmittel die Herstellung von Beton, der durch einen niedrigen w/z eine hohe Festigkeit erreicht, und ermöglichen somit anspruchsvolle Bauvorhaben [16, 29, 30].

Als Fließmittel werden überwiegend organische Polymere eingesetzt, z. B. Melamin-, Naphthalin- oder modifizierte Ligninsulfonate [30]. Eine neue Entwicklung sind die Fließmittel auf der Basis von PCE, deren Wirkung im Verlauf der PZ-Hydratation in dieser Arbeit untersucht wurde. Strukturell sind es kammartige wasserlösliche Polymere, die aus einer großen organischen Einheit mit hydrophilen funktionellen Gruppen bestehen (Carboxy-, Hydroxy-, Sulfonat-, Amino-, Phosphatgruppen) [30,31]. In Abb. 2.3 sind Beispiele der PCE-Modifikationen auf der Basis von Methoxypolyethylenglycol-Polycarboxylat (MPEG-PCE) dargestellt. PCE werden größtenteils synthetisch in einer Vielzahl an Modifikationen hergestellt und als Natriumsalz des Polycarboxylatesters eingesetzt. Alle Modifikationen besitzen lange Polyethylenglykol (PEG)-Seitenketten, die eine kammartige Struktur dieser Polymere bedingen. Das Rückgrat weist eine Vielzahl von Carboxygruppen auf, die dem Rückgrat eine negative Ladung verleihen. Die Ladungsdichte des Rückgrats hängt von der Anzahl der Seitenketten und der funktionellen (Carboxy-) Gruppen ab und bedingt die fließfördernde Wirkung des Zusatzmittels [32].

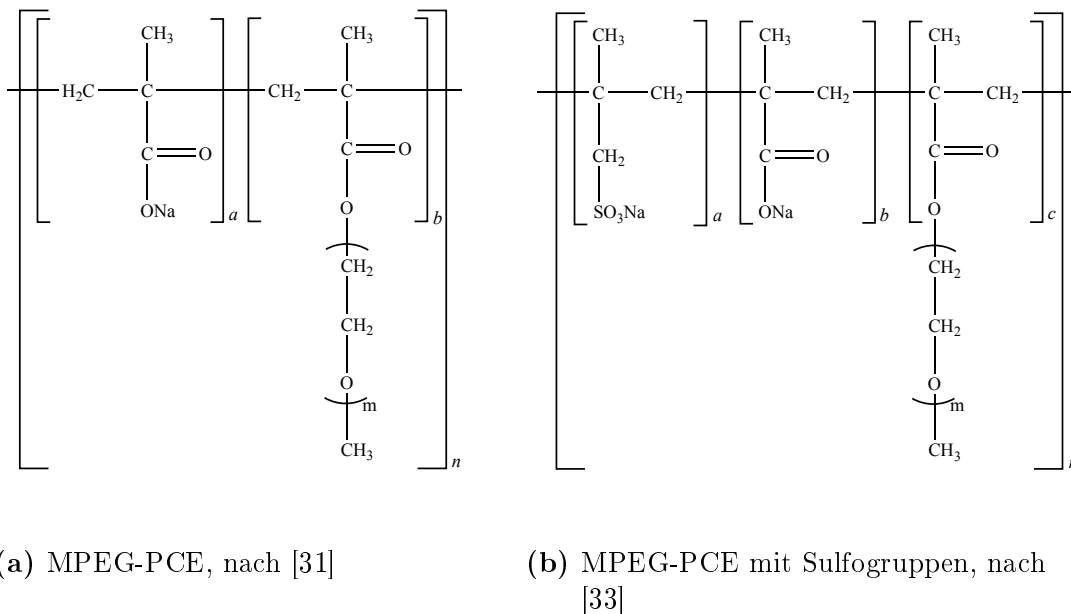


Abbildung 2.3 – Beispiele der Molekülstrukturen von Polycarboxylatether (PCE)

Aufgrund der negativen Ladung des Rückgrats werden PCE-Moleküle auf der Oberfläche von Zementpartikeln adsorbiert, so dass der organische Rest in die umgebende Lösung ausgerichtet ist. Das führt zu einer sterischen Abstoßung (Repulsion) zwischen den Zementpartikeln, die demzufolge leichter aneinander gleiten [33–35]. Es wurde festgestellt, dass PCE mit längeren Seitenketten effektiver sind, als Modifikationen mit kürzeren Seitenketten [32,36]. Auch die Einflüsse der elektrostatischen und der Van-der-Waals Kräfte in der auftretenden Repulsion werden diskutiert [35,37–39]. Es zeigt sich, dass die Adsorption von PCE mit kurzen Seitenketten aufgrund der elektrostatischen Anziehungskraft erfolgt, während PCE mit langen Seitenketten eine sterische Abstoßung bewirken [40].

Der Adsorptionsprozess hängt von dem Zeta-Potenzial des Adsorbens und der Ladungsdichte des PCEs ab, wobei eine höhere Ladungsdichte des Rückgrats eine stärkere Adsorption bewirkt [41]. Die Adsorption von PCE erfolgt bevorzugt an den positiv geladenen Oberflächen der Aluminatphasen [42–44]. Neuartige, modifizierte PCEs mit funktionellen Silanolgruppen ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) adsorbieren auf den Oberflächen von Silicatphasen [45, 46].

Die Zugabe von Fließmitteln kann auch Nebeneffekte hervorrufen. Diese können eine Verzögerung des Erstarrungsverhaltens, das Herabsetzen der Druckfestigkeit und die Verstärkung des Schwindens sein, aber auch die Luftporenbildung und die Wasserabsonderung [4–10, 47]. Speziell PCE zeigen einen ausgeprägten Verzögerungseffekt auf das Erstarrungsverhalten des zementären Systems, welcher von ihren Molekülstrukturen stark beeinflusst wird [48]. Das Auftreten dieses Effektes lässt vermuten, dass PCE aktiv die Hydratphasenbildung steuern können [49, 50]. Die Ursachen des Verzögerungseffektes werden im nachfolgenden Abschnitt 2.2 diskutiert, da sie eng mit den Hydratationsprozessen verbunden sind. Untersuchungen der Wirkungsmechanismen verschiedener PCE-Fließmittel erlauben deren physikalische und chemische Effekte detailliert zu verstehen und die Hydratationsprozesse gezielt zu steuern.

2. Stabilisierer

Ungehinderte Entmischung des Frischbetons kann zu Ungleichmäßigkeiten bezüglich des w/z innerhalb des Bauteils führen. Sie kann die Qualität des erhärteten Betons erheblich beeinträchtigen, da es zu Unterschieden im Hydratationsverlauf und in der Bildung der Mikrostruktur kommt. Zur Verhinderung der Wasserabsonderung werden quellende Substanzen dem Frischbeton zugegeben. Als solche werden vor allem Polysaccharide - wasserlösliche Makromoleküle - eingesetzt, z. B. Exopolysaccharide (Guar-, Diutan-, Xanthan-, Welangummi) oder Alginat [51–55]. Aktuell werden verstärkt Cellulose- und Stärkederivate [51, 54, 56–58] sowie Polyethylenoxid (PEO) verwendet [30]. Die Makromoleküle der Polysaccharide sind in der Lage das Wasser in ihrer Struktur zu halten, was zum Quellen führt. Somit erhöhen sie die Viskosität der Flüssigphase in der zementären Suspension und wirken physikalisch gegen deren Entmischung.

Als Stabilisierer wurde modifizierte Kartoffelstärke (Stärkeether des Herstellers Foxcrete) in dieser Arbeit verwendet. Stärke ist ein Polysaccharid mit der allgemeinen chemischen Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)_n$, die aus α -D-Glucose-Einheiten besteht. Zwei Arten solcher Polysaccharide werden hinsichtlich der Struktur unterschieden. Zum einen ist es ein lineares Polymer - Amylose, zum anderen - Amylopektin mit einer verzweigten, dendritischen Struktur (Abb. 2.4). Stärke ist eine Mischung aus Amylose und Amylopektin, deren Verhältnis sich je nach Ursprung der Stärke unterscheidet.

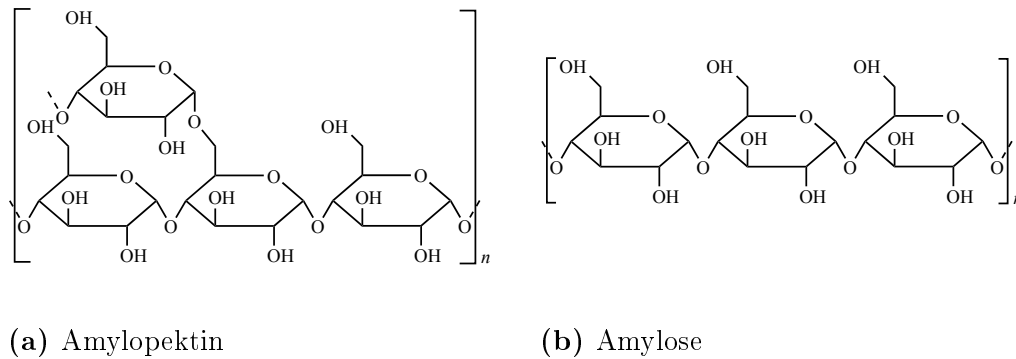


Abbildung 2.4 – Molekülstrukturen von Stärkeverbindungen

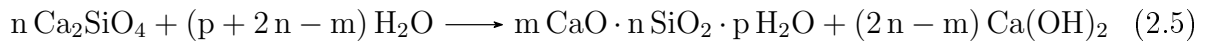
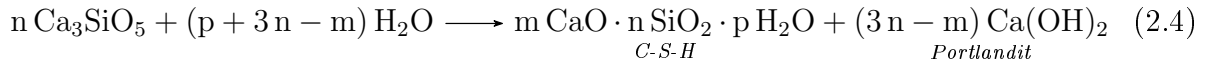
2.2 Zementhydratation

Die Hydratation von PZ ist ein mehrstufiger Prozess von gleichzeitig und nacheinander ablaufenden Reaktionen der Klinkerphasen mit Wasser, die zusammenhängend und voneinander abhängig sind. Jede Änderung der Zusammensetzung des zementären Systems kann auch eine Änderung des Hydratationsverlaufs bewirken. Heutige zementäre Systeme haben eine komplexe Zusammensetzung und beinhalten außer PZ, Wasser und Gesteinskörnung auch eine Reihe zusätzlicher Bestandteile. Diese werden eingesetzt, um bestimmte physikalische oder chemische Änderungen in dem zementären System hervorzurufen. Diese Änderungen betreffen nicht nur den plastischen Zustand des Zementleims, sondern auch dessen Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten. Eine zuverlässige Vorhersage der Wirkung bestimmter, auch im geringen Maße zugegebener, Komponenten in dem zementären System ist nur unter der Bedingung möglich, dass die ablaufenden Prozesse und die Rolle jeder einzelnen Komponente grundlegend verstanden ist [59].

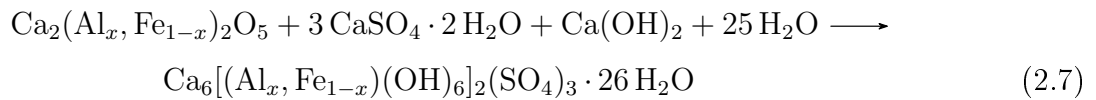
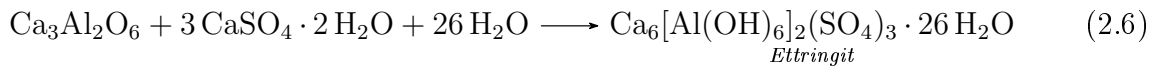
Hydratationsverlauf

Die Hydratation beginnt nach dem ersten Kontakt von Zement mit Wasser. Eine Reihe von Hydratphasen sind die Produkte der überwiegend exothermen Reaktionen der Klinkerphasen und des Sulfatträgers mit Wasser. Die Zementhydratation ist ein gestaffelter Prozess, dessen Stadien sich von der Art der ablaufenden Reaktionen und deren Kinetik voneinander unterscheiden.

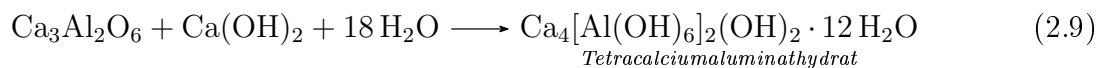
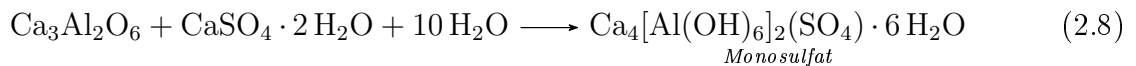
Die Hydratation beginnt mit den Auflösungsprozessen - dem Präinduktionsstadium (*pre-induction*), das von wenigen Minuten bis zu einer Stunde nach dem Anmachen dauern kann. In der Lösung befinden sich Ionen der Alkalimetalle (Na^+ , K^+) und des Sulfatträgers (Ca^{2+} , SO_4^{2-}). Die Silicatphasen des Klinkers hydratisieren langsam mit der Bildung von C-S-H (Gl. 2.4 - 2.5) und bringen zusätzlich Ca^{2+} und OH^- in die Lösung. Überwiegend reagiert dabei Tricalciumsilicat (C_3S); die Hydratation von Dicalciumsilicat (C_2S) schreitet in diesem Stadium sehr langsam voran. Die flüssige Phase wird mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ übersättigt [60].



Tricalciumaluminat (C_3A) und Calciumaluminatferrit ($\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$) mit SO_4^{2-} unter Bildung von Ettringit⁵ (Gl. 2.6 -2.7).



Die Zugabe von einem Sulfatträger und die daraus resultierende Bildung von Ettringit erlauben einen verlängerten plastischen Zustand des Zementleims, indem sie den Erstarrungsverlauf regeln. In Anwesenheit von CaSO_4 bildet sich zuerst Ettringit auf der Oberfläche der Klinkerpartikel. Ettringitkristalle sind anfangs noch kurz und säulenförmig, so dass die Mischung beweglich bleibt [61]. In Abwesenheit eines Sulfatträgers bildet sich Tetracalciumaluminathydrat⁶. Seine plättchenförmige Kristalle überbrücken die Zwischenräume zwischen den Klinkerpartikeln und führen zu der sofortigen Erstarrung des Zementleims (*quick* oder *flash set*). Die Bildung von Ettringit hängt vom Gleichgewicht zwischen der Auflösung von CaSO_4 und der Reaktionsfähigkeit der Aluminate ab. Fehlen in der Nähe von reaktionsfähigem Tricalciumaluminat die Sulfationen, so kommt es zur Bildung von Monosulfat⁷ und Tetracalciumaluminathydrat (Gl. 2.8 - 2.9).



Nach dem Präinduktionsstadium beginnt das Induktions- oder Ruhestadium (*induction* oder *dormant*), das bis zu 6 Std. andauern kann und in dem keine weiteren chemischen Phasenveränderungen auftreten. Die Konzentration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erreicht das Maximum. Für die Bildung von Ettringit werden Sulfationen verbraucht. CaSO_4 löst sich weiter auf und bringt fortan die Sulfationen in die Lösung. Die Gründe für das Auftreten der Induk-

⁵auch Trisulfat, $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$

⁶ $\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

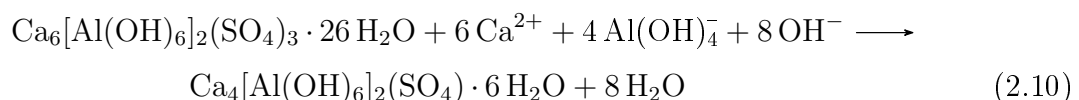
⁷ $\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

tionsperiode sind noch nicht vollständig geklärt. Zu den möglichen Ursachen zählen die Bildung einer undurchlässigen Hydratschicht auf der Oberfläche der Klinkerpartikel, die weitere Auflösungs- und Hydratbildungsprozesse hemmt, und der Einfluss der Nukleation und der Präzipitation von Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [62–65]. Dieses Hydratationsstadium kann durch die Zugabe von C-S-H-Kristallisationskeimen beschleunigt werden, die als Keimbildungsstellen fungieren [65, 66]. Auch andere Hydratphasen, vor allem Ettringit, können ebenfalls als Kristallisationsplätze für C-S-H in diesem Hydratationsstadium dienen [64].

Das Präinduktions- und Induktionsstadium der Hydratation werden zur frühen Hydratation zusammengefasst. Diese Hydratationsstadien entsprechen zeitlich ungefähr dem Ansetzen des Zementleims, deren Modifizierung durch die Zugabe von Zusatzmitteln und der Zwischenzeit bis zum Einbau des Zementleims in die Schalung. Die frühe Zementhydratation ist auch der physikalische Wirkungsort der Fließmittel und Stabilisierer und ist daher im Fokus der Experimente dieser Arbeit. Um den Überblick über den Hydratationsverlauf zu vervollständigen, werden die darauf folgenden Hydratationsstadien ebenfalls vorgestellt.

Nach dem Induktionsstadium beginnt das Beschleunigungsstadium (*acceleration*), in dem C-S-H Phasen intensiv gebildet werden und Portlandit ausfällt. Die Sulfationen werden für die Bildung von Ettringit verbraucht. Die wachsenden Kristalle überbrücken die Zwischenräume zwischen den Zementpartikeln und die Mischung erstarrt. Dieses Stadium dauert bis zu 24 Stunden an. Die Verfestigung des Gefüges erlaubt die Ausschalung der geformten Bauteile, die bereits ausreichend stabil sind, und deren nachfolgende Lagerung bis zu 28 Tagen, auch unter Wasser.

Im späten Hydratationsstadium (*deceleration*) verlangsamen sich die Prozesse des vorherigen Stadiums. C_3S und C_2S hydratisieren weiterhin mit der Bildung von C-S-H. Infolge der Senkung der SO_4^{2-} -Konzentration wandelt sich das vorher gebildete Ettringit in Monosulfat um (Gl. 2.10) [67]. Das Gefüge erhärtet und die Matrix des nach Standards hergestellten zementären Systems erreicht spätestens nach 28 Tagen die Normfestigkeit [62]. Eine zusammenfassende Beschreibung des Hydratationsprozesses wurde 1976 von F. W. Locher anhand des Phasen- und Gefügeentwicklungsdiagramms vorgenommen (Abb. 2.5) [68].



Das zementäre System bleibt auch nach 28 Tagen reaktionsfähig: die Hydratationsreaktionen laufen sehr langsam weiter, wenn Feuchtigkeit im System noch verfügbar ist. Die Zementpartikel sind mit einer Hydratschicht umgeben, die Hydrate haben auch die

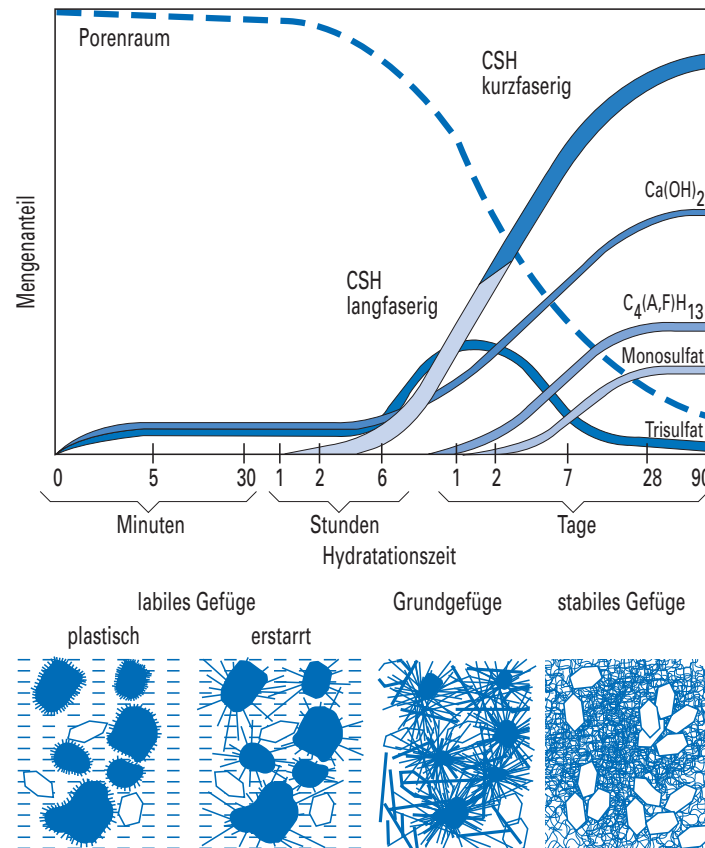


Abbildung 2.5 – Entwicklung des Phasenbestandes (oben) und des Gefüges (unten) während der Hydratation von PZ [16]

Partikelzwischenräume gefüllt. Die Klinkerpartikel haben jedoch meistens einen nicht-hydratisierten Kern unter der Hydratschicht, der reaktionsfähig bleibt [63, 68–71]. Des Weiteren können Hydrate auch mit den durch das Porensystem eindringenden Ionen reagieren. Unter bestimmten Voraussetzungen kann es zu Schädigungen des Gefüges führen. Diese Thematik wird im Kapitel 2.3 diskutiert.

Hydratphasen

Die chemische Zusammensetzung der C-S-H-Phasen hat eine variable Stöchiometrie und kann mit der allgemeinen Formel $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden. Die Form variiert von sehr feinen nadelartigen Kristallen bis röntgenamorphen Gelen, welche strukturell dem natürlichen Mineral Tobermorit ähnlich und mit XRD meist nur schlecht identifizierbar sind.

Ein weiteres Produkt der anfänglichen Hydratation von C_3S und C_2S ist Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das in trigonaler Kristallstruktur vorliegt [72].

Die Hydratationsprodukte von C_3A und $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ sind strukturell ähnlich, nur das Aluminiumoxid in $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ teilweise durch das Eisen(III)-oxid ersetzt wird. Untereinander unterscheiden sich diese Hydratphasen je nach dem Vorhandensein und dem Anteil des

Sulfatträgers während der Hydratation. Zwei Gruppen von Hydratphasen können entstehen:

- Aluminat-Ferrit-Mono(X)hydrat (AFm) - $[\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
z. B. $[\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - Aluminat-Ferrit-Monosulfathydrat
- Aluminat-Ferrit-Tri(X)hydrat (AFt) - $[\text{Ca}_3(\text{Al, Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
z. B. $[\text{Ca}_3(\text{Al, Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - Aluminat-Ferrit-Trisulfathydrat

wobei X für ein zweiwertiges Anion bzw. zwei einwertige Anionen (Sulfat-, Carbonationen bzw. Hydroxyl-, Chloridionen) steht.

Die Struktur der AFm-Phasen ist dem natürlichen Mineral Hydrocalumit⁸ ähnlich. Es ist aus CaO-Polyedern und Al₂O₃-Oktaedern aufgebaut [73]. AFm-Phasen besitzen eine trigonale Kristallstruktur, bestehend aus M(OH)₆-Oktaeder-Schichten, wobei die M²⁺-Kationen durch dreiwertige Kationen von Aluminium oder teilweise Eisen ersetzt sind. Dadurch entsteht eine positive Restladung zwischen den Schichten, die eine Vergrößerung des Schichtzwischenraums bewirkt. Die Restladung wird durch Anionen kompensiert und zusätzliche Wassermoleküle werden in die Struktur eingebaut (Abb. 2.6) [74–76]. Die AFm-Phase Monosulfat (Aluminat-Ferrit-Monosulfathydrat)⁹ bildet sich während der Zementhydratation. Weitere AFm-Phasen sind Monochlorid¹⁰, Kuzelsches Salz¹¹, Monocarbonat¹² und Tetracalciumaluminathydrat [77].

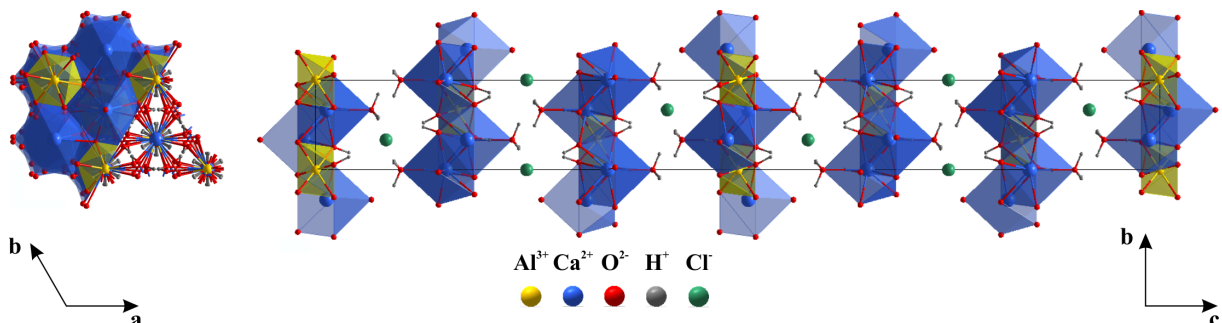


Abbildung 2.6 – Trigonale Struktur von Friedelschem Salz. Links: Blickrichtung entlang der c-Achse; rechts: Blickrichtung entlang der a-Achse. Farblich hervorgehoben: CaO-Polyeder - blau; Al₂O₃-Oktaeder - gelb, nach [74, 75]

Die AFt-Phasen besitzen eine hexagonale prismatische oder nadelige Kristallmorphologie. Die CaO₈-Polyeder und Al₂O₃-Oktaeder bilden Kanalstrukturen entlang der c-Achse, die mit Anionen und Wassermolekülen besetzt sind [73]. Zu den AFt-Phasen gehören Ettrin-

⁸ $\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

⁹ hier und weiter werden die im Gebrauch üblichen Trivialnamen verwendet, ggf. werden chemische Formelbezeichnungen in Klammern angegeben

¹⁰ auch Friedelsches Salz, $\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

¹¹ $\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{Cl}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

¹² $3\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

git (Aluminat-Ferrit-Trisulfathydrat), Trichloridhydrat¹³ sowie Thaumasit¹⁴, in dem Ca^{2+} teilweise durch Si^{4+} ersetzt sind und Sulfat- und Carbonationen den Schichtzwischenraum füllen. Die sulfathaltige AFt-Phase Ettringit, die bei einem großen Sulfatangebot entsteht, weist eine trigonale Kristallstruktur auf (Abb. 2.7) [73, 78]. In der Zementmikrostruktur bildet es typischerweise lange nadelartige Prismen, aber auch kurze säulenförmige Kristalle werden beobachtet. Im reifen Beton wurden nadelige Ettringitkristalle in Form von Büschen in den Porenräumen gefunden [67]. Ettringit ist schwer wasserlöslich und instabil in Anwesenheit von CO_2 .

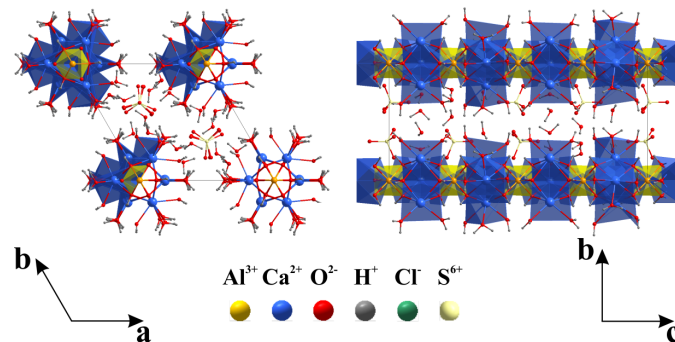


Abbildung 2.7 – Trigonale Struktur von Ettringit. Links: Blickrichtung entlang der c-Achse; rechts: Blickrichtung entlang der a-Achse. Farblich hervorgehoben: CaO-Polyeder - blau; Al_2O_3 -Oktaeder - gelb, nach [79]

Die AFt-Phasen können unter bestimmten Bedingungen in die AFm-Phasen übergehen. Wie bereits erwähnt, wandelt sich Ettringit während der späteren Hydratation in Monosulfat um, wenn die vorhandenen Sulfationen vollständig für die Bildung von Ettringit verbraucht werden und gleichzeitig noch ein Teil der reaktionsfähigen Aluminate vorliegt (Gl. 2.10) [67].

Eine Reihe der Mischkristallphasen mit der Zusammensetzung zwischen Tricalciumaluminathydrat $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Grossular¹⁵ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ werden als Hydrogranate bezeichnet. In diesen Phasen kann Al^{3+} teils oder komplett durch Fe^{3+} und Si^{4+} durch H^+ ersetzt werden. Resultierende Phasen sind $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶ und $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ¹⁷. Hydrogranate mit einem Molverhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ unter 3:2 werden Katoit bezeichnet; in Hibscht ist dieses Verhältnis größer als 3:2. Hydrogranate haben eine kubische Struktur ähnlich der von Grossular. Sie entstehen meistens bei der Hydratation von Komposit-¹⁸ oder Calciumaluminatzementen [73].

¹³ $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{Cl}_6 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ oder $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

¹⁴ $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

¹⁵auch Granat

¹⁶ $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

¹⁷ $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$

¹⁸hier vor allem Hochofenzemente mit 36 - 95% von Hüttensand

Rolle der Fließmittel

PCE verschiedener Modifikationen bilden die Grundlage der Fließmittel der letzten Generation. Diese Fließmittel unterscheiden sich durch ihre hoch effektive verflüssigende Wirkung von den Fließmitteln auf der Basis anderer Verbindungen. PCE üben allerdings eine ausgeprägte verzögernde Wirkung auf die Erstarrung des zementären Systems aus. Erstarrung und nachfolgende Erhärtung sind durch den Wachstum von C-S-H - Phasen und Ettringit bedingt, deren Kristalle die Zwischenräume zwischen den Zementpartikeln überbrücken und zur Ausbildung von einem festen Gefüge führen. Somit liegt es nahe, dass PCE die Reaktionen der C-S-H- und Ettringitbildung beeinflussen. Die Ausprägung des Verzögerungseffektes hängt von verschiedenen Parametern ab. Eine wichtige Rolle spielt die Modifikation des Polymers, wie die Länge und die durch die Anzahl der Carboxygruppen bedingte Ladungsdichte des Polymerrückgrats, die Länge der Seitenketten, die Art sowie die Anzahl weiterer funktioneller Gruppen [33, 80–82].

PCE können in dem zementären System in drei Zuständen vorliegen [83]. Erstens adsorbieren sie auf der Oberfläche von Klinkerpartikeln, wobei das negativ geladene Rückgrat sich auf den positiv geladenen Oberflächen der Aluminate anlagert und die Seitenketten sich in die umgebende Lösung ausstrecken. Dadurch bewirken PCE die sterische Repulsion zwischen den Zementpartikeln [84]. Dieser Effekt ist primär für die verflüssigende Wirkung von PCE verantwortlich. Allerdings scheint hier die Modifikation des bürstenartigen Polymers eine wesentliche Rolle zu spielen. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass PCE mit längeren Ketten aufgrund der sterischen Repulsion verflüssigend wirken; bei den Polymeren mit kürzeren Seitenketten spielt zusätzlich die elektrostatische Kraft eine wesentliche Rolle [85]. Zweitens kann ein weiterer Teil der PCE intramolekular in den Hydratphasen absorbiert werden (*intercalation*). Dabei wurde die Bildung von organo-mineralischen Phasen beobachtet, die aus Aluminatphasen mit eingelagerten PCE bestehen [82, 86–88]. Die Interkalation von PCE in Aluminaten wird von der Menge der anwesenden Sulfat- und Alkalimetallionen beeinflusst. Sie sind ebenfalls in der Lage die Zwischenräume in den schichtweise aufgebauten Hydraten zu füllen und können zur Bildung verschiedener Aluminathydrate führen, je nach den anwesenden Ionen in dem zementären System. Somit spielt der Zeitpunkt der Zugabe des Fließmittels zu dem zementären System eine wesentliche Rolle. Bei verspäteter Zugabe sind die intramolekularen Räume der Hydratphasen bereits gefüllt und die Interkalation von PCE ist gehindert. Drittens kann ein Teil von PCE frei in der Porenlösung vorliegen [89]. Dieser überschüssige PCE dient als Schmiermittel zwischen den Zementpartikeln [38, 90, 91].

Als Ursache für die Verzögerung wird die kompetitive Adsorption von Sulfationen und PCE diskutiert, da beide eine negative Ladung tragen und auf den positiv geladenen Oberflächen der Klinkeraluminate adsorbieren [92]. So zeigten die Untersuchungen an amphoteren PCE, die gleichzeitig anionische und kationische funktionelle Gruppe besit-

zen, dass eine Erhöhung des Anteils an kationischen funktionellen Gruppen eine geringere Verzögerung der Hydratation bewirkt [93]. PCE besetzen die Adsorptionsplätze auf den Klinkeraluminaten und beeinträchtigen somit die Reaktion der Ettringitbildung (Gl. 2.6-2.7). Die Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von PCE auf die frühen Hydratphasen zeigten deren hohe Affinität für die Adsorption an den Oberflächen von Ettringit [94]. Des Weiteren kann die Bildung von Ettringit durch Anwesenheit von PCE in die umgebende Lösung verschoben [95–98] und seine Stabilität nachteilig beeinflusst werden [99]. Auch die Kristallisation der für die Erstarrung hauptsächlich verantwortlichen C-S-H Phasen kann dadurch beeinflusst werden [100]. Denn die anfängliche C-S-H-Bildung kann von der Anwesenheit weiterer Hydrate in dem zementären System, wie Portlandit oder Kristallisationskeime von C-S-H, abhängig sein. Das sich am Anfang der Hydratation bildende Ettringit kann ebenfalls Kristallisationsplätze für C-S-H anbieten [64, 65]. Die Komplexbildung von Ca^{2+} mit den Carboxy- und Hydroxygruppen des PCEs unter Bildung von Chelatkomplexen wurde als weiterer Effekt der PCE im zementären System beschrieben [4, 101].

2.3 Zementschädigung

Die Dauerhaftigkeit zementärer Systeme ist deren Fähigkeit, unter verschiedenen Nutzungsbedingungen die Bindefähigkeit, die Beschaffenheit und die Stabilität aufrechtzuerhalten. Eine Schädigung zementärer Systeme resultiert aus den Nutzungsbedingungen, wenn die Bindemittelmatrix ungenügend Widerstand gegenüber den äußeren Einflüssen zeigt und demzufolge ihre Bindefähigkeit nachlässt. Physikalisch zeigt sich die Schädigung in Form von Abplatzungen der Oberfläche und Rissbildungen, in der Bewehrungskorrosion oder in einer Entfestigung und Desintegration. Die physikalischen Änderungen gehen mit den chemischen Änderungen der Phasenzusammensetzung einher. Ein widerstandsfähiger Baustoff zeichnet sich nicht nur durch seine Festigkeit aus. Auch die Dichte, die chemische Zusammensetzung und die Wasserundurchlässigkeit spielen eine bedeutende Rolle.

Die Einflussfaktoren auf die Dauerhaftigkeit eines zementären Systems können in zwei Gruppen unterteilt werden. Zum einen sind es die Eigenschaften des zementären Systems: die chemische Zusammensetzung, der Phasenbestand, die Dichte, die Festigkeit. Zum anderen sind es die Nutzungsbedingungen, z. B. die chemische Zusammensetzung der Kontaktumgebungen, die Temperatur und die Feuchte. Es kann eine Schädigung physikalischer oder chemischer Natur auftreten. Physikalisch bedingte Schädigung tritt aufgrund der Temperatur- und Feuchteschwankungen auf, z. B. Frost-Tau-Beanspruchung. Chemische Substanzen können von außen in die Zementmatrix eindringen (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^-) als auch bereits ihr Bestandteil sein (SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ und K^+). Unter geeigneten Bedingungen können diese Änderungen der chemischen Phasenzusammensetzung hervorrufen und eine

Schädigung verursachen.

Die Dauerhaftigkeit zementgebundener Baustoffe ist Gegenstand von vielen wissenschaftlichen Untersuchungen [102–105]. Bisher wurden schädigende Substanzen und begünstigende Faktoren erfasst sowie Schädigungsmechanismen vorgeschlagen. Die Betonkorrosion kann infolge von mechanischen, physikalischen, chemischen und bakteriellen Einflüssen auftreten und wird durch die Anwesenheit von Wasser ausgelöst bzw. verstärkt. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass diese Faktoren meistens simultan wirken. Die umfangreichste Gruppe der Schädigungsmechanismen bilden die chemischen Einflüsse. Zu denen gehören unter anderem der Sulfatangriff, der Chloridangriff, die Carbonatisierung, die sekundäre Ettringitbildung (Ettringittreiben) und die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) [13].

Eine Schädigung zementärer Systeme kann in zwei Richtungen verlaufen. Zum einen steht primär das Zementgefüge unter einer schädigenden Einwirkung. Das wird beim Sulfatangriff, AKR und Ettringittreiben beobachtet. Zum anderen wird zunächst die Stahlbewehrung infolge der pH-Senkung in den Zementporen und der daraus resultierenden chemischen Potenzialdifferenz angegriffen. Letzteres betrifft den Chloridangriff und die Carbonatisierung der Zementbauteile, wobei die Carbonatisierung bei Zementen im Kontakt mit einer Chloridlösung als auslösender Faktor für den Anfang der Bewehrungskorrosion betrachtet wird [106]. Im Fokus dieser Arbeit stehen der Sulfatangriff, der Chloridangriff sowie eine kombinierte Einwirkung von Sulfat- und Chloridionen.

Sulfatangriff

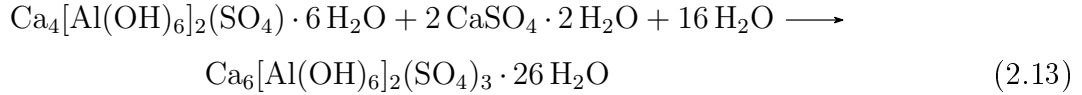
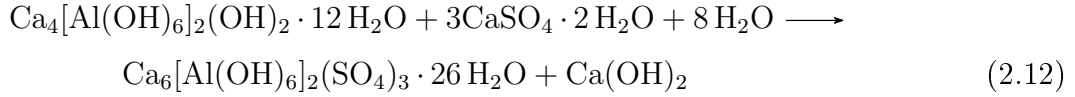
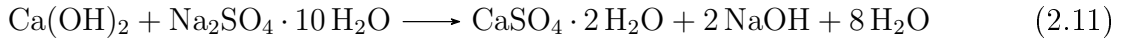
Im weitesten Sinne wird unter dem Sulfatangriff eine Schädigung des zementgebundenen Baustoffes verstanden, dem verschiedene Prozesse unter Beteiligung der Sulfationen zugrunde liegen. Dabei können Sulfationen bereits ein Bestandteil des zementären Systems sein (innerer Sulfatangriff) oder aus der Umgebung in die Zementmatrix eindringen (äußerer Sulfatangriff) [13]. Nachfolgend wird ein Überblick über die verschiedenen Formen des äußeren Sulfatgriffes gegeben.

Sulfationen können in natürlichen und industriell belasteten Gewässern, Grundgewässern und Böden enthalten sein sowie aus der Wechselwirkung von SO_3 aus der Luft mit der Feuchtigkeit resultieren. Eine Oxidation von pyrithaltigen¹⁹ Böden aufgrund der Freilegung von Pyritminen und weiterer sulfidhaltiger Mineralien kann Sulfationen liefern. Außerdem kann der Sulfatangriff durch die Aktivität einiger aerober schwefeloxidierender Bakterien (*Thiobacilli*) hervorgerufen werden, deren Stoffwechselprodukte Sulfationen enthalten [107, 108].

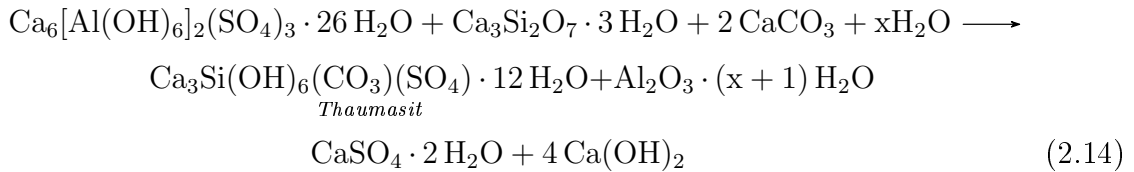
Eine Schädigung des Baustoffes aufgrund des Eindringens von Sulfationen resultiert aus verschiedenen Prozessen. Sulfationen reagieren mit den Aluminathydraten C_3A und $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$ unter Bildung der sulfathaltigen sekundären Phasen Gips (Gl. 2.11) und Ettringit (Gl. 2.12-

¹⁹Pyrit - Eisen(II)-disulfid, FeS_2

2.13):



Die Bildung dieser Phasen geht mit einer Volumenvergrößerung einher, die in der erhärteten Zementmatrix zu einer Rissbildung führen kann. Außerdem kann Thaumasit bei niedrigen Temperaturen (0 - 5 °C) und in Anwesenheit von Carbonationen aus bereits vorhandenem Ettringit unter Teilnahme von C-S-H-Phasen als SiO₂-Quelle entstehen (Gl. 2.14) [109, 110]. Aufgrund der besonderen Bedingungen der Thaumasit-Bildung wird diese Form des Sulfatangriffes separat untersucht.



Im weiteren Sinne werden auch (Re-)Kristallisationsprozesse der Sulfatsalze aufgrund der Nass-Trocken-Zyklen unter dem Sulfatangriff verstanden. So kann die Salzkristallisation aufgrund des Eindringens von Sulfationen und der Übersättigung nach Sulfatsalzen (z. B. nach Natriumsulfat) sowie die Rekristallisation von Sulfatsalz-Anhydraten in verschiedene Hydrate (z. B. Thénardit²⁰-Mirabilit²¹-Umwandlung) stattfinden, die ein größeres Volumen benötigen und eine Spannung in der erhärteten Zementmatrix verursachen können [111–114]. Die Schädigung aufgrund der Salzkristallisationsprozesse stellt ebenfalls eine Sonderform des Sulfatangriffes dar.

Sulfationen können an verschiedene Kationen gebunden sein, wie Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺. Abhängig davon unterscheidet sich die Aggressivität des Sulfatangriffes [13, 115–117]. Die Reaktionsprodukte der Einwirkung von Na₂SO₄ und CaSO₄ sind die bereits erwähnten Ettringit und Gips, die aus den Reaktionen zwischen den Sulfationen mit den Zementhydratphasen resultieren. Der Sulfatangriff mit Na₂SO₄ erfordert zusätzlich eine Calciumquelle für die Bildung von Ettringit; als solche dienen Portlandit sowie später C-S-H-

²⁰Natriumsulfat-Anhydrat, Na₂SO₄

²¹Natriumsulfat-Decahydrat, Na₂SO₄ · 10 H₂O

Phasen mit deren nachfolgender Decalcifizierung. Bei der Einwirkung von MgSO_4 werden neben Sulfationen auch die Magnesiumionen gebunden. Dabei bildet sich zum einen Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, das sich überwiegend als eine Schicht auf der Oberfläche der Zementbauteile einlagert. Zum anderen erfolgt eine fortschreitende Decalcifizierung der C-S-H-Phasen, anstelle von denen Magnesiumsilicathydrate $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ (M-S-H)²² in einem fortgeschrittenen Angriffsstadium entstehen. Die Decalcifizierung von C-S-H-Phasen resultiert in der Bildung von Silicagel und führt zum Verlust der Bindefähigkeit [118, 119]. Freigesetzte Calciumionen können mit Sulfationen reagieren oder in die Umgebung ausgewaschen werden.

Den äußeren Sulfatangriff kann man sich im Allgemeinen als einen Prozess vorstellen, in dem das basische zementäre System versucht, in einer Sulfationen-reichen Umgebung ein chemisches Gleichgewicht zu erreichen. Der Sulfatangriff beginnt an der Oberfläche des Baustoffes, die eine Grenze zwischen der Zementmatrix und der sulfathaltigen Umgebung darstellt. Ein fortlaufendes Eindringen der Sulfationen von der Kontaktoberfläche in das Innere des Baustoffes bewirkt die oben beschriebenen Phasenumwandlungen. Dieser Prozess ist durch die Entstehung einer zonierten Phasenheterogenität im Gefüge gekennzeichnet, d. h. die jeweiligen Phasenänderungen führen zur Ausbildung der Phasen-zonen [120, 121]. Dabei enthält die am tiefsten liegende Zone die Reaktionsprodukte der zuerst abgelaufenen Reaktionen [122]. Eine rückwärtige Bewegung der Reaktionsprodukte, wie z. B. der freiwerdenden Calciumionen, ist besonders in der Nähe zur Kontaktoberfläche ausgeprägt und zeigt sich in Form des Ionenaustausches zwischen der Zementmatrix und der Umgebung.

Der Kristallisationsdruck und die Volumenexpansion sind die Folgen der sekundären Phasenbildung und der Salz(um)kristallisation, die in der erhärteten Zementmatrix zunächst zur Verdichtung der Mikrostruktur, später aber zur Rissbildung führen können. Risse öffnen einen weiteren Weg für Sulfationen in das Gefüge und ein progressiver Schädigungsprozess resultiert [107]. Auch ein Verlust der Bindefähigkeit und der Festigkeit sind die Folgen der Sulfatbindung durch die Zementhydrate [118].

Folgende Bedingungen sind wesentlich für das Auftreten einer Sulfatschädigung. Sie findet nur im wässrigen Milieu statt, so dass Sulfationen über Poren- und Kapillarsystem in die Zementmatrix eindringen. So kommen die Aluminathydrate und Portlandit in Kontakt mit den Sulfationen und reagieren unter Bildung expansiver sekundärer Phasen. Die Konzentration von Sulfationen in der Umgebung des zementären Systems entscheidet über die Reaktionsprodukte. Bei niedrigen Sulfatkonzentrationen wird Ettringit gebildet, bei hohen - Gips. Bei mittleren Sulfatkonzentrationen werden beide Phasen gebildet. Allerdings wird über die Grenzwerte der Sulfatkonzentrationen diskutiert [123, 124]. Im Allgemeinen spricht man von einer Grenzkonzentration von ca. 1 mg/L SO_4^{2-} . Unter diesem Wert wird

²²z. B. anfänglich Serpentin, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [118]

Ettringit gebildet. Beim Überschreiten dieser Konzentration wird Gips als Reaktionsprodukt beobachtet [122, 125].

Eine Verbesserung des Sulfatwiderstandes kann durch Maßnahmen erreicht werden, die die begünstigenden Faktoren und Bedingungen für die Reaktionen der Sulfationen mit den Hydratphasen eliminieren. Dazu zählen die Maßnahmen zur Verringerung oder im Idealfall zur Verhinderung des Eindringens von Sulfationen in das Gefüge. Außerdem können die Anteile der reaktionsfähigen Verbindungen für die Bildung sekundärer Phasen begrenzt werden. Die ausgearbeiteten Kompositionen der Bindemittel mit erhöhtem Sulfatwiderstand beruhen primär auf den jahrzehntelangen Erkenntnissen aus der Baupraxis. Einen erhöhten Sulfatwiderstand weisen Kompositzemente vor, in denen mineralische Zusatzstoffe (z. B. Hüttensand, Flugasche, Silikastaub) enthalten sind. Eine Erhöhung des Sulfatwiderstandes wird hier auf ein Zusammenspiel physikalischer und chemischer Faktoren zurückgeführt [126–129].

Während der Hydratation der genannten mineralischen Zusatzstoffe werden Reaktionsprodukte gebildet, die Poren füllen und Mikrokanäle im Gefüge unterbrechen. Das führt zur physikalischen Verdichtung des Gefüges, so dass das Eindringen der Sulfationen vermindert wird. Außerdem ist die Bildung solcher Hydratphasen wesentlich, die eine geringere Reaktionsfähigkeit zu Sulfationen haben, wie z. B. calciumarme C-S-H und eisenreiche Aluminathydrate. Eine Verringerung des Aluminatgehaltes in dem zementären System und der Verbrauch von Ca(OH)_2 während der puzzolanischen Reaktion der Flugasche dienen als zusätzliche Faktoren, da diese als Ausgangsstoffe für die Bildung expansiver sekundärer Phasen dienen können. Allerdings verlaufen die Reaktionen der mineralischen Zusatzstoffe langsamer als die Hydratation von PZ, so dass der verdichtende Effekt sich erst später im vollen Umfang entwickelt [16, 13, 118].

Die Untersuchungen zum Sulfatangriff setzen eine vorherige Sulfatexposition der zementären Prüfkörper voraus. Die Methoden der Exposition werden in zwei Typen unterteilt: die Testmethoden unter Laborbedingungen und die Feldexpositionen unter realen Bedingungen. Der RILEM State-of-the-Art Report von 2013 gibt einen Überblick über mehr als 20 Labortestmethoden zum äußeren Sulfatangriff [122]. Keine der existierenden Methoden wird einheitlich zum Testen des Sulfatwiderstandes zementärer Systeme verwendet [130–133]. Diese unterscheiden sich nach der Art und Konzentration der Sulfatquelle, der Form, Größe und Komposition der Prüfkörper, der Dauer und der Umgebungsbedingungen der Expositionen. Allen gemeinsam ist ein Konzept zum beschleunigten Testen des Sulfatwiderstandes zementärer Systeme. Das kann beispielsweise mit erhöhten Sulfatkonzentrationen, höheren w/z-Werten von bis zu 0,65 oder zyklischer Sulfatbelastung realisiert werden. Die Laborexpositionen werden unter vereinfachten und definierten Bedingungen durchgeführt: meistens mit einer einzelnen angreifenden Substanz (CaSO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4) in einer definierten Konzentration, die auf die Prüfkörper definierter

Zusammensetzung (Bindemittel, mineralische Zusatzstoffe, w/z) und Beschaffung (Form, Größe) innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls einwirkt. Es ist offensichtlich, dass die Ergebnisse verschiedener Methoden nur annähernd untereinander verglichen und auf reale Bedingungen extrapoliert werden können. Sie vereinfachen allerdings den komplexen Sulfatangriff und erlauben eine relativ schnelle Charakterisierung des Sulfatwiderstandes zementärer Systeme.

Auch unter realen Bedingungen werden Expositionen der zementären Prüfkörper durchgeführt. Feldexpositionen sind von den äußeren Bedingungen (Witterungsverhältnisse, Grundwasserspiegel) abhängig. Somit können deren Konditionen und Eigenschaften, vor allem die Sulfatkonzentration, kompliziert und ungenau definiert werden. Die realen Sulfatkonzentrationen sind grundsätzlich niedriger als die unter Laborbedingungen angewendeten, so dass in der Regel längere Expositionen erforderlich sind, um die Auswirkungen des Sulfatangriffes mit üblichen analytischen Methoden erfassen zu können.

Trotz intensiver Studien auf dem Gebiet des Sulfatangriffes auf PZ existiert bisher kein einheitliches Bild bezüglich dessen Mechanismus. Unter Diskussion steht vor allem, welche der am Anfang dieses Kapitels beschriebenen Prozesse mit Beteiligung der Sulfationen unter den Sulfatangriff fallen [111]. Darüber hinaus werden die Korrelationen zwischen den einwirkenden Sulfatkonzentrationen und den resultierenden sekundären Phasen sowie die Aggressivität der ersten und das expansive Potenzial der zweiten diskutiert [134–136]. Es wurden bereits Kompositzemente mit einem verbesserten Sulfatwiderstand ausgearbeitet, jedoch fehlt eine einheitliche Komposition des Bindemittels mit einem definierten Sulfatwiderstand bislang [122].

Chloridangriff

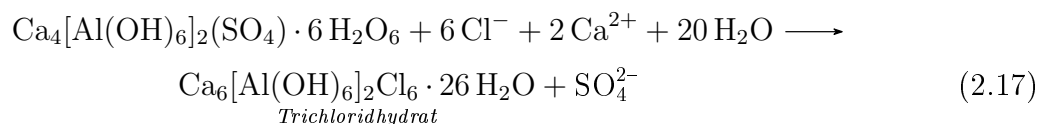
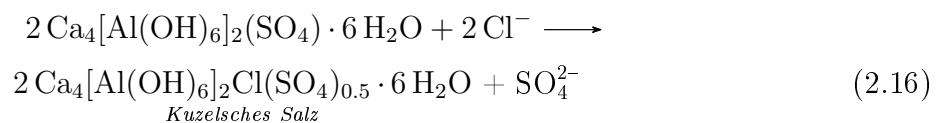
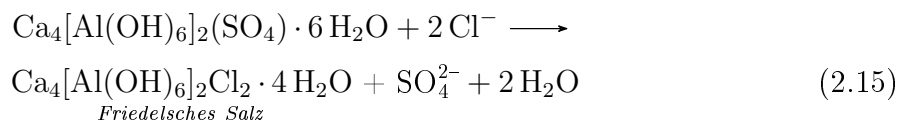
Der Chloridangriff wird in der Praxis aufgrund der Einwirkung von Meerwasser, Tausalz oder des bei einem Brand aus Kunststoffen freiwerdenden Chlors verursacht. Darüber hinaus können chlorhaltige Verbindungen mit den Rohstoffen und dem Anmachwasser in den Zement gelangen. Letzteres wird heutzutage jedoch durch die Festlegung von zulässigen Höchstwerten des Chlorgehaltes in den Ausgangsstoffen stark eingeschränkt. Das Fortschreiten der Chloriddiffusion in die Zementmatrix hängt wesentlich von der Art der Einwirkung ab. Eine verstärkte Einwirkung ist auf die Bauteile zu erwarten, die unter Dauerbeanspruchung chloridhaltiger Lösungen stehen. Dazu gehören beispielsweise die unter dem Wasserspiegel stehenden Brückenpfeiler und Tauwasserabflüsse. Die zyklische Beanspruchung mit wechselnden Trockenphasen ist aufgrund der günstigen Salzkristallisationsbedingungen ebenfalls aggressiv.

Grundlegend für einen möglichen Chloridangriff auf Stahlbeton sind die freien Chloridionen, die die Bewehrungskorrosion verursachen können. Wesentliche Bedingungen dafür sind die Carbonatisierung und die damit verbundene Senkung des pH-Wertes in der Po-

renlösung sowie die Anwesenheit von Wasser. Aktuell wird davon ausgegangen, dass das Einwirken von Chloridionen für das Zementsteingefüge selbst weniger schädlich ist. Die Chloridionen werden in den Hydratphasen gebunden und verursachen keine Treiberscheinungen. Vielmehr tritt eine Schädigung des Gefüges erst ein, nachdem die Korrosionsprozesse der Bewehrung initialisiert wurden [13].

Verschiedene Hydratphasen sind an der Bindung von Chloridionen beteiligt, jedoch unterscheidet sich die Art dieser Bindung. C-S-H binden Chloridionen adsorptiv, ohne dass neue Phasen entstehen [137]. Bei den Mischkristallen der AFm- und AFt-Reihe wird das Chloridion chemisch in der Struktur gebunden. Als Reaktionsprodukte können sich Friedelsches Salz (Gl. 2.15), Kuzelsches Salz (Gl. 2.16) oder Trichloridhydrat (Gl. 2.17) bilden [13, 138–140].

Die Anfälligkeit gegenüber dem Chloridangriff wird zum Teil durch ähnliche Faktoren wie der Sulfatwiderstand beeinflusst. Ebenfalls steht in erster Linie die Verhinderung des Eindringens der Chloridionen in das Gefüge. Zemente mit einem Anteil an puzzolanischen Zusatzstoffen oder Hüttensand verfügen somit über einen erhöhten Widerstand gegenüber dem Chloridangriff, da sie das Gefüge verdichten [141–150]. Das Kapillarsystem der Zemente mit Flugasche wird durch die sphärischen Flugaschepartikel mit den darauf eingelagerten C-S-H-Phasen unterbrochen, was ein zusätzliches Hindernis der Diffusion von Chloriden darstellt [141, 151, 152]. Allerdings wird unter dem Chloridangriff primär die Stahlbewehrung in Anwesenheit der freien Chloridionen gefährdet. In diesem Zusammenhang spielt die Bindung der Chloridionen durch die Hydratphasen eine wesentliche Rolle, denn gebundene Chloridionen können keine Bewehrungskorrosion verursachen. Da Chloridionen überwiegend von den Aluminathydraten gebunden werden, wird die Chloridaufnahmefähigkeit des zementären Systems durch einen höheren Aluminatgehalt der mineralischen Zusatzstoffe verbessert [153, 154]. Diesem wird der Verbrauch von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ infolge der Reaktion puzzolanischer Zusatzstoffe entgegengesetzt, denn der etwas niedrigere pH-Wert dieser zementären Systeme kann sich nachteilig auf den Schutz der Stahlbewehrung auswirken [155].



Komplexe Angriffe

In der Realität werden Schädigungen zementärer Systeme durch komplexe Umgebungen, wie Böden, Grundgewässer, Meerwasser und/oder Luft, verursacht. Mehrere physikalische und chemische Faktoren wirken dabei simultan, wie die chemische Zusammensetzung der Umgebung, die Wetterbedingungen und die Dauer des Kontaktes (z. B. wechselnder Kontakt in der Gezeitenzone). Sie beeinflussen sich gegenseitig, so dass die Bildung einer Vielzahl sekundärer Phasen und verschiedene Schadensbilder resultieren [156–164].

So wird beispielsweise die Stabilität des Friedelschen Salzes durch die Anwesenheit der Carbonationen und die damit verbundene Senkung des pH-Wertes verringert [165–168]. Sind die Zementhydrate in der Lage den basischen pH-Wert der Porenlösung aufrechtzuerhalten, so bleibt Friedelsches Salz auch in Anwesenheit von Carbonationen stabil [169]. Allerdings erfolgt keine Bindung der Chloridionen in die bereits carbonatisierte Zementmatrix [106]. Eine Zersetzung des Friedelschen Salzes führt zur Freisetzung der Chloridionen, die jedoch von anderen Hydratphasen gebunden werden können [166]. Carbonationen in hohen Konzentrationen können ebenfalls zur Zersetzung der sulfathaltigen sekundären Phasen Gips und Ettringit führen [170]. Somit verursacht die simultane Wirkung von Carbonat- und Chlorid- bzw. Sulfationen einen aggressiveren Angriff als die der einzelnen Spezies [171].

Wesentliche Einflüsse resultieren aus den anwesenden Gegenionen. Unterschiede im Verlauf des Angriffes aufgrund des anwesenden Gegenions wurden bereits bei Laborexpositionen für den Sulfatangriff (s. o.) und für den Chloridangriff festgestellt [172]. Ein signifikanter Faktor bei der Einwirkung des Meerwassers ist der oben beschriebene Einfluss von Mg^{2+} , resultierend in der anfänglichen Bildung der verdichtenden und somit schützenden Brucit-Schicht auf der Zementoberfläche [173]. Allerdings erfolgt währenddessen eine fortschreitende Decalcifizierung der C-S-H-Phasen, die mit dem Verlust der Bindefähigkeit einhergeht [119, 174, 175].

Bei Meerwasserexpositionen wirken unter anderem Chlorid- und Sulfationen simultan. Die gegenseitige Beeinflussung derer Bindungsmechanismen wird kontrovers diskutiert. Eine Rolle spielt nicht nur die Konzentration des jeweiligen Anions, sondern auch die Reihenfolge derer Einwirkung. So können die Sulfationen die Bindung von Chloridionen durch die AFm-Phasen verringern und Chloridionen im Friedelschen Salz ersetzen, so dass letzteres sich zu Ettringit umwandelt [168, 176–178]. Die Bindung der Chloridionen durch die C-S-H-Phasen bleibt in Anwesenheit von Sulfationen stabil. Allerdings ist dieser Anteil der Chloridionen geringer als der durch die AFm-Phasen gebundene Anteil [168]. Chloridionen verringern die Aggressivität des Sulfatangriffes [145, 173, 179–184]. Andere Autoren kommen zu dem Schluss, dass die Chloridionen die Sulfationen im Monosulfat ersetzen. Dabei bildet sich Kuzelsches Salz bei niedriger²³ Chloridkonzentration und Friedelsches

²³Molverhältnis $2 Cl/Al_2O_3 \leq 0,7$

Salz bei hoher²⁴. Die freigesetzten Sulfationen können mit den Aluminathydraten und dem Portlandit reagieren und zur Bildung sekundärer Phasen mit expansivem Potenzial führen [185].

Die Zugabe mineralischer Zusatzstoffe verbessert ebenfalls den Widerstand zementärer Systeme in komplexen Umgebungen, wie z. B. im Meerwasser [148, 177, 186–188]. Dieser Effekt ist primär auf die Verdichtung des Porenraumes und die Verhinderung des Eindringens der Ionen sowie auf die Bindung der Ionen zurückzuführen [160, 175, 189, 190]. Weitere Effekte der mineralischen Zusatzstoffe auf den Widerstand zementärer Systeme und auf die Schädigungsmechanismen sowie deren effektive, notwendige und ausreichende Anteile in den Zementkompositionen werden kontrovers diskutiert [191].

²⁴Molverhältnis $2 \text{ Cl} / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,7$

3 Entwicklung der Messstrategie und Instrumentierung

3.1 Zeitaufgelöste *in situ* Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie ist eine konventionelle analytische Methode der Strukturuntersuchungen an kristallinen Substanzen. Die Einblicke in den Verlauf der Reaktionen während des Beginns der Hydratation sind mittels röntgendiffraktometrischer Erfassung möglich. Die ersten Minuten und Stunden der Hydratation gehören auch zum Zeitintervall der Wirkung von Fließmitteln, welche die Hydratationsreaktionen und deren Reaktionsprodukte beeinflussen können. Eine Nutzung der Synchrotronstrahlung als Strahlungsquelle erlaubt zusätzlich eine zeitaufgelöste *in situ* Erfassung der entstehenden Hydratationsprodukte [192–196]. Denn mit der hoch intensiven, brillanten und gebündelten Synchrotronstrahlung sind schnelle XRD-Messungen in Transmissionsgeometrie an Zementproben möglich [193]. Außerdem sind die Mengen der gebildeten Hydratphasen im frühen Hydratationsstadium geringer im Vergleich zu den Mengen der Klinkerphasen, so dass auch deren Beugungsreflexe weniger intensiv erscheinen. Sie können aber dank der hohen Intensität der Synchrotronstrahlung zuverlässig detektiert werden. Die zeitaufgelösten Synchrotron-XRD-Untersuchungen wurden an der Beamline ID11 des Elektronenspeicherringes ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) durchgeführt.

Die Instrumentierung für die *in situ* Untersuchungen der Zementhydratation beinhaltet eine Ultraschallfalle als Basiseinheit. Prinzipiell stellt die Ultraschallfalle eine besondere Art der Probenhalterung dar, in der kleine Probemengen mithilfe einer reflektierten akustischen Welle frei in Schwebelage gehalten werden können [197]. Die Ultraschallfalle besteht aus einem piezoelektrischen Wandler (Sonotrode) und dem gegenüber zentriert positionierten Reflektor mit konkaver Oberfläche (Abb. 3.1). Die von der Sonotrode generierte Schallwelle wird vom Reflektor zurückgestrahlt. Beträgt der Abstand zwischen dem Reflektor und der Sonotrode ein Mehrfaches der halben Wellenlänge, so kommt es durch die Überlagerung der primären und der reflektierten Wellen zur Resonanz und eine stehende Welle resultiert. In den Überlagerungspunkten der primären und der reflektierten Welle entstehen Druckknoten, in denen feste, flüssige oder gasförmige Substanzen schweben können.

Die stehende Welle kann Proben mit der Größe kleiner als ihre halbe Wellenlänge stabil in Schwebelage halten. Die in dieser Arbeit verwendete Ultraschallfalle hat eine Arbeitsfrequenz von 58 kHz, wodurch eine akustische Welle mit der Wellenlänge von 5,9 mm generiert wird [198]. Sie erlaubt den Einsatz von Proben mit dem Durchmesser von 15 μm - 2,5 mm. Typischerweise werden Proben mit einem Probenvolumen von 5 μL und/oder einem Durchmesser von ca. 2 mm verwendet. Das Schweben verschiedener Proben wird

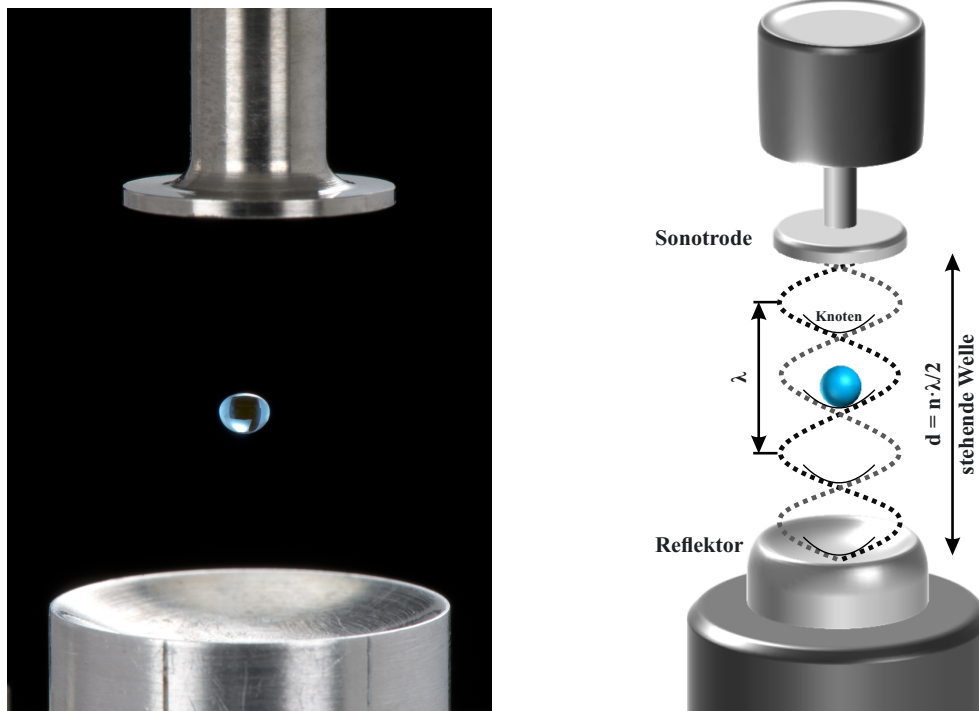


Abbildung 3.1 – Aufbau und Prinzip einer Ultraschallfalle

durch eine Anpassung des Sonotrode-Reflektor-Arbeitsabstandes stabilisiert. Ebenfalls kann die Umgebung einer schwebenden Probe bzgl. der Temperatur und der Feuchtigkeit konditioniert werden [199]. Somit erlaubt die Ultraschallfalle eine vielseitige Anwendung bei analytischen Verfahren. Der Einfluss des Probengefäßes auf die laufenden Prozesse in einer Probe und auf die Messdaten wird eliminiert [200–203].

Im Allgemeinen hängt die Stabilität des Schwebeverhaltens von der Oberflächenspannung des flüssigen Mediums und von der Form der festen Probe ab. Flüssigkeitstropfen formen sich zu einer energetisch günstigsten Sphäre; durch die Schalleinwirkung kann sich die Sphäre zu einer Ellipse verformen (Abb. 3.2a, 3.2c). Unregelmäßig geformte Feststoffproben (Abb. 3.2b) können beim Schweben schwanken, rotieren und dadurch instabil schweben. Eine Stabilisierung des Schwebeverhaltens kann beim Positionieren solcher Proben im Kreuz zweier stehenden Wellen erreicht werden. Dafür wird eine zweite Ultraschallfalle senkrecht zu der ersten zentriert (Abb. 3.3). Die vertikale Hauptfalle hält die Probe in Schwebelage, die zusätzliche waagerechte Falle unterbindet Probenschwankungen und -rotationen.

Für die *in situ* Hydratationsuntersuchungen wurden Pellets aus Portlandzement CEM I präpariert. Dafür wurde Bindemittel in die Form eines Plättchens ($\varnothing 12 \times 1,5$ mm) gepresst. Die minimal notwendigen Pressbedingungen (Druck 87 MPa, Druckzeit 15 s) gewährleisteten eine ausreichende Kohäsion des Bindemittels für die Handhabung des Pellets. Anschließend wurden die Plättchen manuell zerkleinert und ausgewogen. Die Pellets mit einem Gewicht von $3,0 \pm 0,3$ mg wurden für die Messungen verwendet.

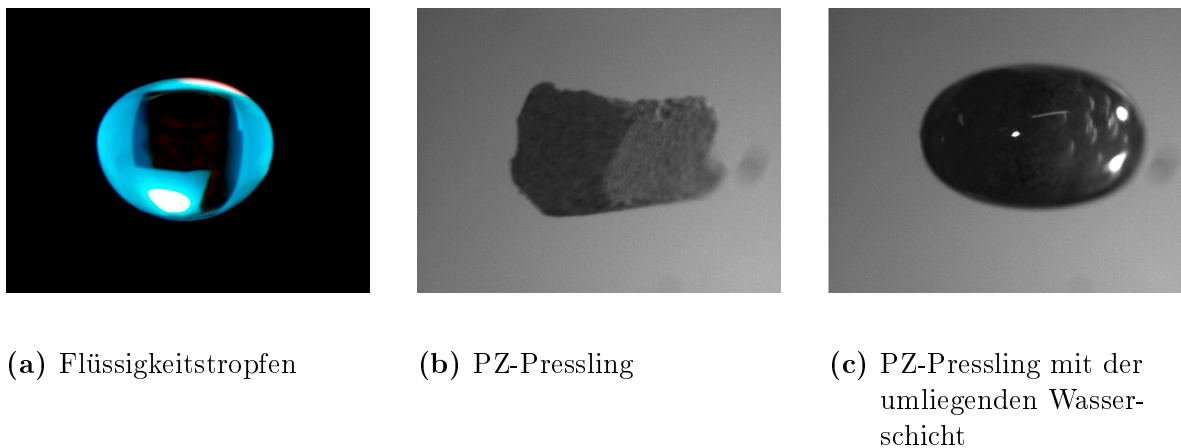
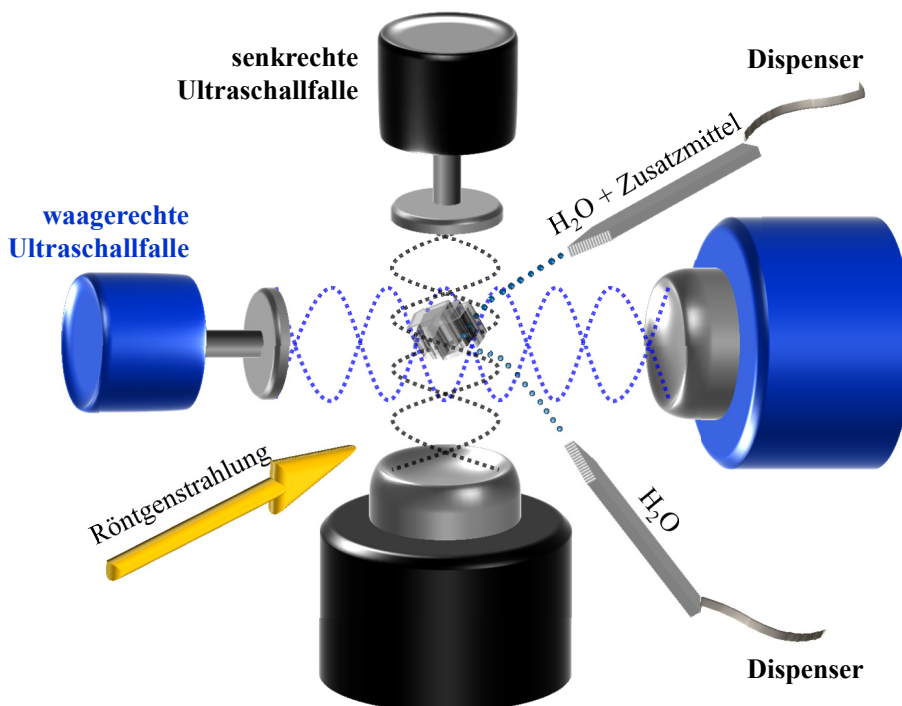
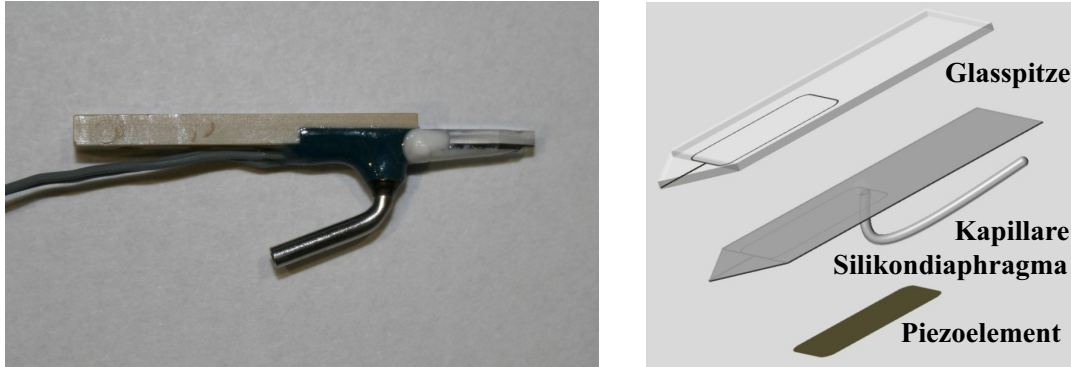


Abbildung 3.2 – Verschiedene schwebende Proben

Eine Initiierung der Hydratation erfolgte durch die Zugabe der wässrigen Phase während der röntgendiffraktometrischen Datenaufnahme. Dafür wurde der experimentelle Aufbau mit einem Injektionssystem aus zwei piezoelektrischen Nanopipetten - Dispenser - ergänzt (GeSiM mbH, Radeberg, Deutschland). Ein Dispenser besteht aus einer Glasspitze mit einer eingelassenen Pumpkamera, die über eine Stahlkapillare mit der Flüssigkeit gefüllt wird (Abb. 3.4). Die Pumpkamera ist über ein Silikondiaphragma mit dem keramischen Piezoelement verbunden. Wird das Piezoelement durch die angelegte elektrische Spannung angeregt, so biegt sich das Silikondiaphragma und ein Flüssigkeitstropfen (0,6 - 1,1 nL) wird herausgedrückt. Beim Lösen der Spannung richtet sich das Diaphragma aus und

Abbildung 3.3 – Der experimentelle Aufbau für die *in situ* Untersuchungen der Zementhydratation

die Pumpkamera wird wieder gefüllt. Durch sehr schnelle Anregung des Piezoelementes treten mehrere Tropfen pulsartig nacheinander aus, so dass ein feiner Flüssigkeitsstrahl entsteht [204]. Das Injektionssystem mit zwei Dispensern wurde sowohl für das Auslösen der Zementhydratation mit der wässrigen ggf. fließmittelhaltigen Phase, als auch für die Kompensation der Wasserverdunstung während der Synchrotron-XRD-Messung verwendet.



(a) Aussehen

(b) Schema, nach [204]

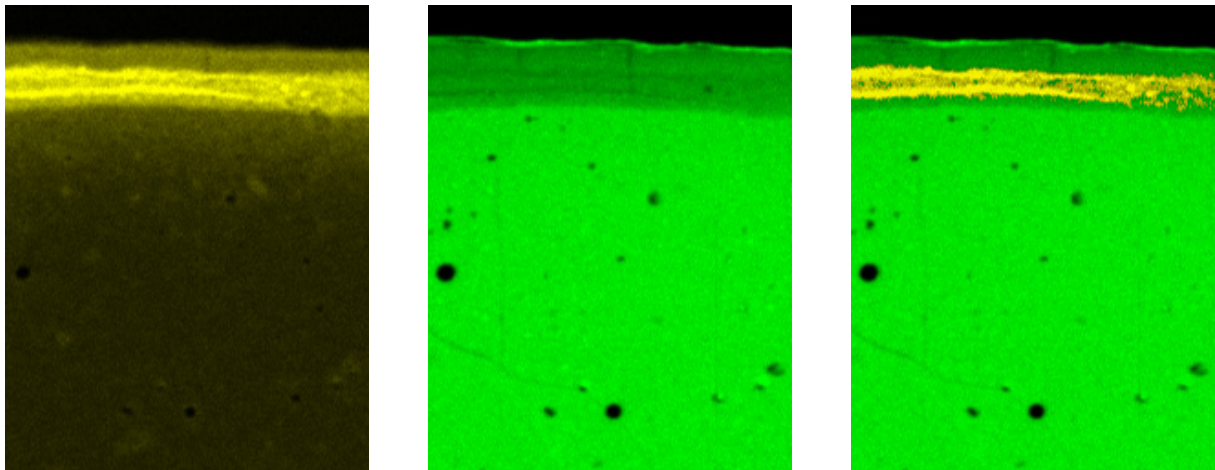
Abbildung 3.4 – Aufbau eines Dispensers

3.2 Ortsaufgelöste Untersuchungen im mikrostrukturellen Phasenprofil

Infolge der Einwirkung schädigender Substanzen ändert sich der Phasenbestand entlang deren Eindringrichtung. Ein aus einem zementären Probekörper senkrecht zur Oberfläche präparierter Querschnitt stellt ein mikrostrukturelles Phasenprofil dar. Das ist ein zweidimensionaler Abdruck, der die bis zum gegebenen Zeitpunkt aufgetretenen Änderungen des Phasenbestandes entlang der Profiltiefe aufzeigt (Phase vs. Profiltiefe). Ein Set der mikrostrukturellen Phasenprofile entlang der Zeitachse des Angriffes erlaubt dessen dreidimensionalen Verlauf wiederherzustellen (Phase vs. Profiltiefe vs. Zeit). In der Praxis kann diese Methode an Dünnschliffen umgesetzt werden. Sie werden aus den Probekörpern präpariert, die vorher einem chemischen Angriff ausgesetzt wurden, und zwar senkrecht zu deren Oberfläche.

Erste Lokalisierung der Tiefe des Angriffes erfolgt an den Dünnschliffen mithilfe der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ RFA). Diese analytische Methode liefert Informationen über die elementare Zusammensetzung einer Probe. Dafür wird die Probe mit Röntgenstrahlung angeregt und die emittierte charakteristische Strahlung der Elemente detektiert. Werden die Informationen über die Elementenverteilung einer Probe flächenmäßig aufgenommen, so erhält man als Messdaten Rasterbilder, in denen Helligkeiten einzelner Bildpunkte

die Menge eines Elements an entsprechender Stelle der Probenoberfläche wiedergeben. Somit reproduzieren die Elementenkarten eines Dünnschliffes die Verteilung des jeweiligen Elements, dessen Anreicherungs- und Verarmungszonen entlang der Profiltiefe (Abb. 3.5). Die Informationen über die allgemeine Eindringtiefe der angreifenden Substanzen (z. B. Eindringtiefe der Sulfationen nach einem Sulfatangriff, Abb. 3.5a), über Auslaugungsprozesse (z. B. Auswaschen von Calcium anhand der Calciumverteilung, Abb. 3.5b), aber auch über die Zusammenhänge zwischen diesen Prozessen (überlagerte Darstellung der Elementenverteilung, Abb. 3.5c) sind mithilfe der μ RFA-Elementenkarten zugänglich. In dieser Arbeit wurden die Veränderungen der Elementenverteilungen in den Dünnschliffen ermittelt und daraus die Eindringtiefen schädigender Substanzen abgeschätzt. Die Ortsauflösung dieser Messungen betrug $61\ \mu\text{m}$. Eine nachfolgende röntgendiffraktometrische Untersuchung des kristallinen Phasenbestandes ging allerdings etwas über die geschätzte Eindringtiefe hinaus, um den tiefer liegenden und noch nicht angegriffenen Phasenbestand ebenfalls zu erfassen.



(a) Schwefelverteilung

(b) Calciumverteilung

(c) Eine überlagerte Schwefel-Calcium-Verteilung

Abbildung 3.5 – Verteilung einiger relevanter Elemente in der Probe (CEM I) nach 18 Monaten Sulfatangriff

Die XRD-Untersuchungen wurden an der mySpot Beamline des Speicherringes BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin) durchgeführt [205, 206]. Die Beugungsbilder wurden mit einem Flächendetektor MarCCD (Rayonix, USA) aufgenommen [207]. Die Erfassung des Phasenbestandes in einem Dünnschliff erfolgte schrittweise beginnend von der Oberfläche des Probekörpers. Mit der ortsaufgelösten Synchrotron-XRD wird das Phasenprofil auf der μm -Skala erfasst. Eine Ortsauflösung von $30\ \mu\text{m}$ wurde als ausreichend angenommen. Die Ortsauflösung wurde zum einen durch die Größe des Strahlquerschnittes, zum anderen durch die Scanschrittweite bedingt. Polykristalline Dünnschliffe wurden in Transmissionsgeometrie vermessen und während der Messung waagrecht entlang der Oberfläche

gescannt (Abb. 3.6). Auf diese Weise konnten mögliche Ungenauigkeiten der Phasendetektion aufgrund der Kristallitgröße vermieden, sowie Partikel- und Zählstatistik der XRD-Messdaten optimiert werden [208, 209].

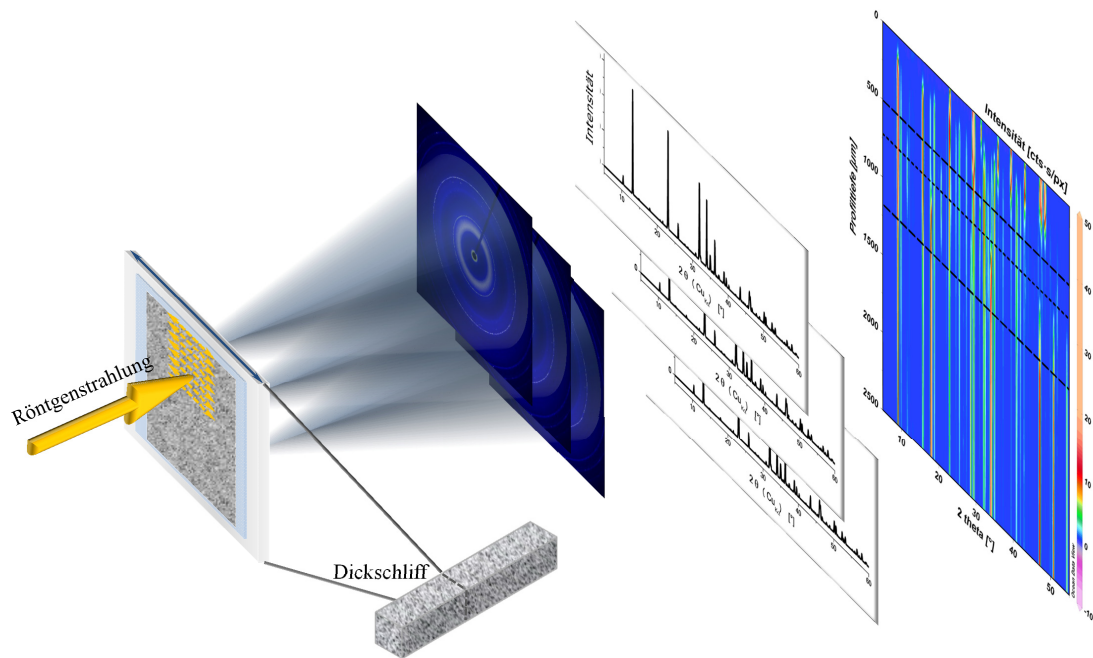


Abbildung 3.6 – Der experimentelle Aufbau der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen von Dünnschliffen aus den Zementproben

Für Transmissionsuntersuchungen betrug die Dicke der Dünnschliffe 500 μm für die Energie der Synchrotronstrahlung von 12,4 keV (Wellenlänge $\lambda = 1 \text{ \AA}$). Um die maximale Dicke des Materials zu berechnen, wurde mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gl. 3.1) eine Abschwächung der Röntgenstrahlung von ca. 15 % beim Durchlaufen des Materials mit dem Absorptionskoeffizient μ und der Schichtdicke h angenommen (Gl. 3.2):

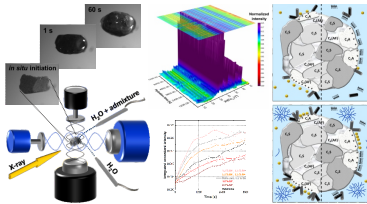
$$E = E_0 \cdot e^{-\mu \cdot h} \quad (3.1)$$

$$E/E_0 \approx 0,85 \quad (3.2)$$

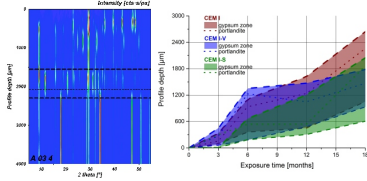
4 Ergebnisse

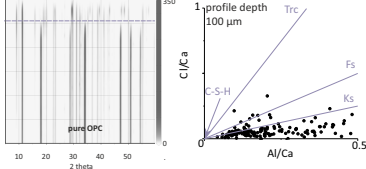
Im Rahmen der Promotionsarbeit wurden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Hydratation und zu den verschiedenen Schädigungsarten an zementären Systemen veröffentlicht. Nachfolgend werden die experimentellen Vorgehensweisen, die Ergebnisse der durchgeführten Studien und die daraus entstandenen Veröffentlichungen vorgestellt.

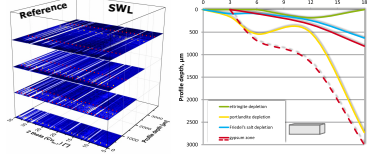
Zementhydratation

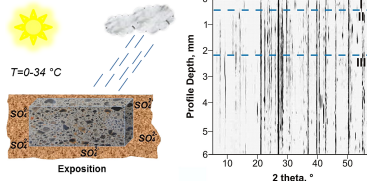
1.  **J. Stroh**, M.-C. Schlegel, W. Schmidt, Y. Nguyen Thi, B. Meng, F. Emmerling
Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydration influenced by chemical admixtures
Construction and Building Materials, 106, 18-26, **2016**

Zementschädigung

2.  **J. Stroh**, B. Meng, F. Emmerling
Monitoring of sulphate attack on hardened cement paste studied by synchrotron XRD
Solid State Sciences, 48, 278-285, **2015**

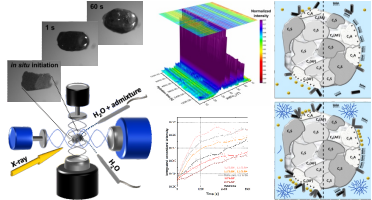
3.  M.-C. Schlegel, **J. Stroh**, K. Malaga, B. Meng, U. Panne, F. Emmerling
Pathway of a damaging mechanism – Analyzing chloride attack by synchrotron based X-ray diffraction
Solid State Sciences, 44, 45-54, **2015**

4.  **J. Stroh**, B. Meng, F. Emmerling
Deterioration of hardened cement paste under combined sulphate-chloride attack investigated by synchrotron XRD
Solid State Sciences, 56, 29-44, **2016**

5.  **J. Stroh**, M.-C. Schlegel, E. F. Irassar, B. Meng, F. Emmerling
Applying high resolution SyXRD analysis on sulfate attacked concrete field samples
Cement and Concrete Research, 66, 19-26, **2014**
-

4.1 Zeitaufgelöste Untersuchungen der Zementhydratation unter dem Einfluss organischer Zusatzmittel

Die Einflüsse von Fließmitteln und von einem Stabilisierer auf die frühe Hydratation von PZ wurden untersucht und die erhaltenen Ergebnisse im Rahmen der folgenden Publikation veröffentlicht:

-
1.  **J. Stroh**, M.-C. Schlegel, W. Schmidt, Y. Nguyen Thi, B. Meng, F. Emmerling
Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydration influenced by chemical admixtures
 Construction and Building Materials, 106, 18-26, 2016
-

Wesentliche Aspekte:

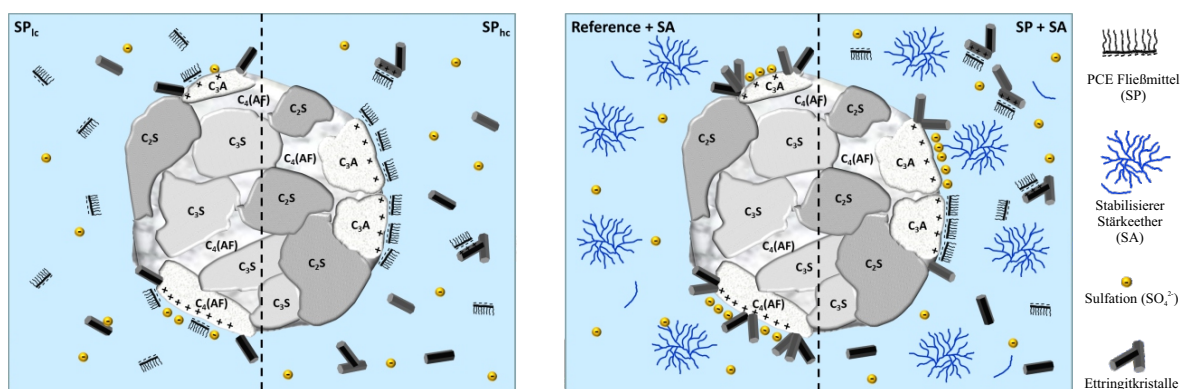
- Die Bildung der Hydratphasen während der frühen Hydratation von Portlandzement wurde *ab initio* verfolgt.
 - Die Messdaten wurden *in situ* mit der zeitaufgelösten Synchrotron-XRD erfasst.
 - Anhand der Ettringitbildung wurde der verzögernde Effekt der PCE-Fließmittel mit niedriger (SP_{lc}) und mit hoher (SP_{hc}) Ladungsdichte des Polymerrückgrats auf das Erstarrungsverhalten des Zementleims analysiert.
 - Hohe Ladungsdichte des Rückgrats (SP_{hc}) führte zur schnellen Adsorption des Fließmittels und zur Verschiebung der Ettringitbildung in die umgebende Lösung, wo im Vergleich zu SP_{lc} größere Menge von Ettringit pro Zeiteinheit gebildet wurde.
 - SP_{lc} adsorbierte aufgrund der niedrigen Ladungsdichte des Rückgrats langsamer, so dass Ettringit in geringerer Menge und überwiegend auf der Oberfläche von Klinkerpartikeln gebildet wurde.
 - Eine Verstärkung der Ettringitbildung wurde in Anwesenheit von dem Stabilisierer (Stärkeether) beobachtet.
 - Der Effekt des Stabilisierers beruht offensichtlich auf der limitierten Beweglichkeit der Polymermoleküle in seiner Anwesenheit.
-

Die frühe Hydratation von PZ wurde *ab initio* mit der zuvor beschriebenen Instrumentierung (Kapitel 3) verfolgt. Die Synchrotron-XRD-Messdaten wurden *in situ* mit einer Zeitauflösung von 1 s in einem Zeitintervall von 1 - 2 Stunden erfasst. Dabei wurden zum einen die Einflüsse von zwei kommerziellen Fließmitteln auf der Basis von PCE (Glenium Sky 591, Glenium Sky 595, BASF, Ludwigshafen am Rhein) untersucht. Zum anderen wurde die Interaktion des jeweiligen Fließmittels mit dem Stabilisierer (Foxcrete

Stärkeether) während der frühen Zementhydratation beobachtet. Die Fließmittel unterschieden sich in der Ladungsdichte des Rückgrats. Diese war bei einem Fließmittel niedrig (SP_{lc}) und bei dem anderen hoch (SP_{hc}). Die Fließmittel wurden in den Konzentrationen entsprechend dem Maximum ihrer verflüssigenden Wirkung und in den gleichen Konzentrationen eingesetzt. Die Wirkung der Zusatzmittel wurde mit der Referenzhydratation (Wasser) verglichen.

Die Einflüsse der Fließmittel und des Stabilisierers wurden bezogen auf die Bildung von Ettringit beurteilt. Die Menge von Ettringit pro Zeit wurde als ein Indiz für den Fortschritt der Hydratation gewertet. Dafür wurde die Fläche unter dem Hauptreflex von Ettringit (100) nach der Normierung der Diffraktogramme berechnet und gegen die Hydratationszeit aufgetragen. SP_{hc} führte im Vergleich zu SP_{lc} zu einer verstärkten Bildung von Ettringit pro Zeiteinheit. Eine höhere Konzentration des jeweiligen Fließmittels (SP_{hc} oder SP_{lc}) führte zur Senkung der Menge des gebildeten Ettringits.

Die Bildung von Ettringit in dem frühen Hydratationsstadium wird von der kompetitiven Adsorption der Sulfationen und der polymeren Fließmittelmoleküle beeinflusst. Die Kristallisationsstellen von Ettringit auf der Oberfläche der Klinkerpartikel werden von den Polymermolekülen besetzt. Offensichtlich führt die Anwesenheit des Fließmittels zu einer Verschiebung der Ettringitkristallisation in die umgebende Lösung. Das Ausmaß dieser Verschiebung hängt von der Ladungsdichte des Rückgrats des Fließmittels ab. Eine höhere Ladungsdichte bewirkt eine schnelle Adsorption der Fließmittelmoleküle, so dass Ettringit überwiegend in der umgebenden Lösung gebildet wird (Abb. 4.1a, rechts). Die Ettringitkristallisation wird somit räumlich begünstigt, so dass eine größere Ettringitmenge gebildet wird (Abb. 4.1a, links). SP_{lc} adsorbiert langsamer und Ettringit bildet sich auf der Oberfläche der Klinkerpartikel. Somit ist die Ladungsdichte des Polymerrückgrats



(a) Zementäres System mit SP_{lc} vs. mit SP_{hc}

(b) Zementäres System mit einem Stabilisierer (SA) ohne Fließmittel vs. mit einem Fließmittel

Abbildung 4.1 – Schema der Wechselwirkungen in den zementären Systemen mit verschiedenen Zusatzmitteln

ausschlaggebend für das Adsorptionsverhalten des jeweiligen PCE-Fließmittels und folglich für dessen Einfluss auf die Zementhydratation. Dabei war der Konzentrationseinfluss von SP_{hc} stärker ausgeprägt als dieser von SP_{lc} .

Die Anwesenheit des Stabilisierers führt zu einer deutlichen Zunahme der Ettringitmenge. Das Quellen von Stärke führt zu einer räumlichen Beweglichkeitseinschränkung der großen polymeren Fließmittelmoleküle, so dass die Sulfationen bevorzugt auf der Oberfläche der Klinkerpartikel adsorbieren und dadurch die Ettringitbildung begünstigt wird (Abb. 4.1b).

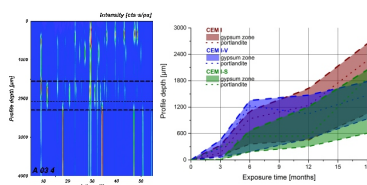
Die Ausarbeitung und die Umsetzung des experimentellen Konzeptes, die Durchführung der Messungen an der ESRF, die Auswertung der Messergebnisse und die anschließende Anfertigung des Manuskriptes wurden von mir eigenhändig durchgeführt. M.-C. Schlegel hat sich an der Optimierung des experimentellen Aufbaus beteiligt. W. Schmidt lieferte die Informationen über die vorangegangenen rheologischen Untersuchungen mit den verwendeten organischen Zusatzmitteln und stellte die Zusatzmittel für die Synchrotron-XRD-Untersuchungen bereit. Unterstützung bei den umfassenden/Rund-um-die-Uhr-Synchrotronmessungen an der ESRF wurde von M.-C. Schlegel und Y. Nguyen Thi geleistet. Die Autoren haben sich an den Diskussionen von Ergebnissen beteiligt und zum Korrekturlesen der Publikation beigetragen.

4.2 Ortsaufgelöste Untersuchungen verschiedener Arten der Zementschädigung

Verschiedene Schädigungsarten an zementären Systemen wurden mit der ortsaufgelösten Synchrotron-XRD in dem Mikrostrukturprofil (Kapitel 2.3) untersucht. Es wurden Studien zum Sulfatangriff, Chloridangriff sowie zu den komplexeren Angriffen an Zementstein- und Betonprobekörpern durchgeführt. Nach der jeweiligen Auslagerungsdauer wurden die Dünnschliffe aus den Probekörpern präpariert. Die Änderungen des Phasenbestandes wurden röntgendiffraktometrisch erfasst. Die μ RFA diente als Voruntersuchungsmethode für die Abschätzung der Tiefe der Phasenänderungen anhand der Elementenverteilung. Nachfolgend sind die Studien und die daraus entstandenen Publikationen aufgelistet.

Sulfatangriff

2.



J. Stroh, B. Meng, F. Emmerling

Monitoring of sulphate attack on hardened cement paste studied by synchrotron XRD

Solid State Sciences, 48, 278-285, **2015**

Wesentliche Aspekte:

- Der Sulfattransport und die Sulfatbindung in den Zementsteinmatrizen mit und ohne mineralische Zusatzstoffe wurden mit der ortsaufgelösten Synchrotron-XRD untersucht.
 - Die zeitlichen Verläufe der Sulfatangriffe mit den gestaffelten Sulfatkonzentrationen (3, 10, 20 g/L) wurden über einen Zeitraum von 18 Monaten verfolgt.
 - Die charakteristische Zonierung nach der Profiltiefe wurde entlang der Richtung des Eindringens der Sulfationen beobachtet.
 - Die Ausbildung einer lokalen Gipszone und ihre Erweiterung in die Tiefe der Probekörper bei einem zeitlich fortschreitenden Sulfatangriff sind charakteristisch für die untersuchten Zementmatrizen.
 - Innerhalb der Gipszone reagieren die eindringenden Sulfationen mit Portlandit unter Bildung von Gips.
 - Ettringit bildet sich ausgehend von der Oberfläche des Probekörpers ohne eine lokale Anreicherung.
 - Die mineralischen Zusatzstoffe Flugasche und Hüttensand wirken verdichtend auf die Mikrostruktur und verbessern somit den Sulfatwiderstand der Zementmatrix.
 - Die Reaktionsfähigkeit des jeweiligen mineralischen Zusatzstoffes bedingt die zeitliche Entwicklung seines verdichtenden Effektes und daraus resultierend den Sulfatwiderstand der Zementmatrix.
-

Diese Publikation beinhaltet die Ergebnisse der umfangreichen Studie über den zeitlichen und konzentrationsabhängigen Verlauf des Sulfatangriffes. Probekörper aus Zementstein wurden auf der Basis von PZ mit und ohne mineralische Zusatzstoffe (Flugasche, Hüttensand) angefertigt. 30 % von dem Bindemittel in der jeweiligen Zementmatrix wurde durch den Zusatzstoff ersetzt. Der Sulfatangriff wurde unter Laborbedingungen simuliert. Wässrige Na_2SO_4 mit den gestaffelten Konzentrationen von 3, 10 und 20 g/L wurden eingesetzt. Die Sulfatlagerung der Zementsteinprismen in den Sulfatlösungen wurde unter Immersionsbedingungen, bei konstanter Temperatur und in geschlossenen Auslagerungsbehältern durchgeführt. Die Sulfatlösungen wurden monatlich gewechselt. Die Auslagerungsdauer der Probekörper betrug 3, 6, 12 und 18 Monate.

Aus den erhaltenen Ergebnissen konnten die Reihenfolge der sekundären Phasenbildung und die Änderungen des Phasenbestandes nach der Profiltiefe festgestellt werden. Die betroffenen Bereiche der Zementmatrizen lagen bei Profiltiefen von bis zu ca. 2,5 mm abhängig von der Auslagerungszeit. Allen untersuchten Proben gemeinsam war die Zonierung der Mikrostruktur im genannten Tiefenbereich mit der Ausbildung der Oberflächenzone und der Gipszone (Abb. 4.2). Die Grenzen der verschiedenen Zonen wurden mit

einer Ortsauflösung von 30 μm bestimmt. Die Oberflächenzone des Probekörpers stand im direkten Kontakt mit der Sulfatlösung, so dass hier das Auswaschen von Calcium ausgeprägt ist. Die Sulfationen dringen durch die Oberflächenzone tiefer in das Gefüge und reichern sich in der angrenzenden Gipszone an. Die Gipszone stellt eine lokale Anreicherung von Gips im Matrixinneren dar. Die längeren Einwirkungszeiten der Sulfationen und die höheren Konzentrationen von Na_2SO_4 in der Lösung führen zur Erweiterung der Gipszone und ihrer Versetzung tiefer in das Gefüge. Innerhalb der Gipszone befindet sich die Grenze des Portlanditabbaus. Portlandit dient somit als Edukt für die Gipsbildung. Ettringit bildet sich zu Beginn des Sulfatangriffes in der Oberflächenzone und wurde bei zeitlich fortschreitendem Sulfatangriff immer tiefer im Gefüge detektiert. Die Zugabe der mineralischen Zusatzstoffe verlangsamte das Fortschreiten des Sulfatangriffes tiefer in das Gefüge. Am stärksten ausgeprägt war die Verlangsamung an den Proben mit Hüttensand.

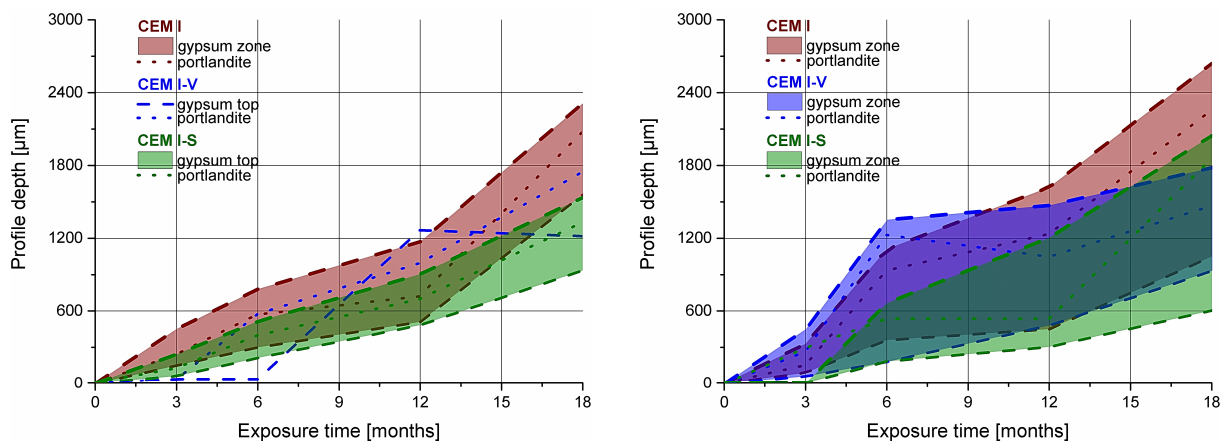
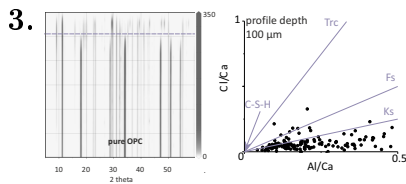
(a) Lösung mit 3 g/L Na_2SO_4 (b) Lösung mit 20 g/L Na_2SO_4

Abbildung 4.2 – Zeitliche Entwicklung des Phasenbestandes in zementären Systemen mit und ohne mineralische Zusatzstoffe nach einer Auslagerung in sulfathaltigen Lösungen mit verschiedenen Sulfatkonzentrationen

Die experimentelle Umsetzung dieser Studie, die Durchführung der Synchrotron-XRD-Messungen, die Auswertung und die Interpretation der Messdaten sowie die Anfertigung des Manuskriptes wurden von mir eigenständig vorgenommen. Meine Kollegen aus der Abteilung „Baustoffe“ haben mich bei der Präparation der Probekörper und der Dünn-
schliffe unterstützt und die μRFA -Untersuchungen durchgeführt, die anschließend von mir ausgewertet wurden. Die Unterstützung bei den Rund-um-die-Uhr-Synchrotronmessungen wurde von meinen Kollegen aus der Abteilung „Strukturanalytik“ geleistet. Die Autoren haben sich an den Diskussionen von Ergebnissen und dem Korrekturlesen beteiligt.

Chloridangriff



M.-C. Schlegel, **J. Stroh**, K. Malaga, B. Meng, U. Panne, F. Emmerling

Pathway of a damaging mechanism – Analyzing chloride attack by synchrotron based X-ray diffraction

Solid State Sciences, 44, 45-54, **2015**

Wesentliche Aspekte:

- Die ortsaufgelöste Synchrotron-XRD wurde für die Untersuchungen des Chloridangriffes auf den Phasenbestand der Zementsteinmatrizen angewendet.
- Die XRD-Ergebnisse wurden auf die EDX-Daten gestützt.
- Der zeitlich fortschreitende Chloridangriff zeigt sich in einer Zonierung der Zementmatrizen entlang der Profiltiefe.
- Chloridionen werden in Form der chloridhaltigen Aluminathydrate (Friedelsches Salz, Kuzelsches Salz, Trichloridhydrat) gebunden.
- Mineralische Zusatzstoffe Flugasche und Hüttensand verbessern den Widerstand der Zementmatrix gegen das Eindringen der Chloridionen.

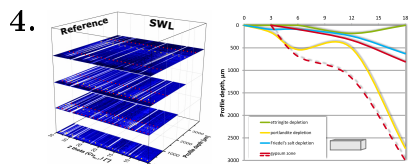
Der Chloridangriff wurde an den Zementstein-Probekörpern auf der Basis von PZ mit und ohne mineralische Zusatzstoffe (Flugasche, Hüttensand, Kalkstein) unter Laborbedingungen simuliert. Die Auslagerungslösungen beinhalteten NaCl in einer Konzentration von 30 g/L. Der Wechsel der Lösungen wurde im monatlichen Rhythmus durchgeführt. Die Auslagerungsdauer betrug 6 und 15 Monate.

Die ortsaufgelöste röntgendiffraktometrische Bestimmung des Phasenbestandes im Mikrostrukturprofil wurde auf die Ergebnisse der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) gestützt. Kristalline sekundäre Phasen wie Friedelsches Salz, Kuzelsches Salz und Trichloridhydrat entstanden infolge der Chloridbindung in der Zementmatrix. Kuzelsches Salz und Trichloridhydrat wurden in geringen Mengen gebildet und konnten nur mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) identifiziert werden. Die Ergebnisse der Synchrotron-XRD-Untersuchungen zeigten, dass im Verlauf des Chloridangriffes Zonen mit unterschiedlichem Phasenbestand innerhalb der Profiltiefe von 3 mm ausgebildet wurden. Sie wurden mit einer Ortsauflösung von 30 µm untersucht. Die durchgehende Bildung von Friedelschem Salz im Mikrostrukturprofil war ein Indiz für die hohe Eindringfähigkeit der Chloridionen. Die Grenze des Portlanditabbaus wurde bei geringeren Profiltiefen gefunden, als die Bildung von Chloridionen. Der Verlauf des Chloridangriffes war für zementäre Systeme mit verschiedenen mineralischen Zusatzstoffen ähnlich. Zunächst bildete sich eine Reaktionsfront, die die angegriffene oberflächennahe Zone von

der intakten Zone der Probe trennte. Im weiteren Verlauf bildete sich eine weitere Zone aus, in der Portlandit bereits abgebaut und Friedelsches Salz identifiziert wurde. Die Probekörper mit Kalkstein zeigten den geringsten Widerstand gegen den Chloridangriff, gefolgt von den Proben ohne mineralische Zusatzstoffe. Die Zugabe von Flugasche oder Hüttensand verbesserte den Widerstand der Zementmatrix gegen den Chloridangriff, da diese hemmend auf die Chloriddiffusion wirkten.

In dieser Veröffentlichung sind die Ergebnisse zusammengefasst, die während meiner Masterarbeit (März-September 2011) entstanden sind. M.-C. Schlegel fertigte die Probekörper an und lagerte sie in die Lösungen aus. Nach Beendigung der Auslagerung wurden Dünnschliffe von mir präpariert. Meine Kollegen aus der Abteilung „Baustoffe“ haben die μ RFA-Untersuchungen durchgeführt, die von mir ausgewertet wurden. Die Messungen mit EDX wurden von M.-C. Schlegel mit der Unterstützung von K. Malaga durchgeführt und ausgewertet. Die Synchrotron-XRD-Untersuchungen wurden von mir mit eingehender Unterstützung von M.-C. Schlegel durchgeführt, anschließend von mir ausgewertet und interpretiert. Das Manuskript wurde von M.-C. Schlegel angefertigt, wobei andere Autoren sich an der Diskussion von Ergebnissen und dem Korrekturlesen beteiligt haben. Der Revisionsprozess wurde von mir übernommen.

Komplexe Angriffe



J. Stroh, B. Meng, F. Emmerling

Deterioration of hardened cement paste under combined sulphate-chloride attack investigated by synchrotron XRD
Solid State Sciences, 56, 29-44, **2016**

Wesentliche Aspekte:

- Das Fortschreiten des kombinierten Sulfat-Chlorid-Angriffes im Zementstein wurde mit der orts aufgelösten Synchrotron-XRD in einem Zeitintervall von 3 - 18 Monaten erfasst.
- Zwei Zementmatrizen beinhalteten Flugasche oder Hüttensand und wurden mit der Zementmatrix ohne mineralische Zusatzstoffe verglichen.
- Die Änderungen der Phasenbestände in den untersuchten Zementmatrizen wurden nach der Auslagerungszeit und nach der Profiltiefe in Form einer Phasenkarte rekonstruiert.
- Eine Zonierung der Zementmatrix ähnlich der nach einem Sulfatangriff wurde unter dem kombinierten Sulfat-Chlorid-Angriff beobachtet.
- Chloridionen dringen schneller als Sulfationen ein und werden von den Aluminathydraten unter Bildung vom Friedelschen Salz gebunden.

- Ein Teil der eindringenden Sulfationen reagiert mit Portlandit und wird als Gips gebunden.
- Aus den überschüssigen Sulfationen wird Ettringit gebildet.

Der kombinierte Sulfat-Chlorid-Angriff wurde unter Laborbedingungen simuliert, um gegenseitige Einflüsse der Sulfat- und Chloridionen auf die zementären Systeme zu untersuchen. Zementstein-Probekörper auf der Basis von PZ wurden mit und ohne mineralische Zusatzstoffe (Flugasche, Hüttensand) vorbereitet. Die Auslagerungslösungen beinhalteten Na_2SO_4 und NaCl in verschiedenen Konzentrationen und wurden monatlich gewechselt. In der Lösung I waren beide Salze in den Konzentrationen ähnlich denen im Meerwasser (3 g/L Na_2SO_4 , 20 g/L NaCl) enthalten. In der Lösung II waren die Konzentrationen von Na_2SO_4 und NaCl jeweils 15 g/L. Die Probekörper wurden unter Immersionsbedingungen bei konstanter Temperatur und in geschlossenen Behältern für die Dauer von 3, 6, 12 und 18 Monaten ausgelagert.

Der Phasenbestand der untersuchten Dünnschliffe beinhaltete sulfat- und chloridhaltige sekundäre Phasen, die infolge der Einwirkung der Auslagerungslösungen entstanden sind (Abb. 4.3). Die sulfathaltigen Hydratphasen waren Ettringit und Gips, die chloridhaltige Hydratphase war Friedelsches Salz. Die Veränderungen des Phasenbestandes zeigten eine Zonierung innerhalb der Profiltiefe von bis zu 3 mm. Diese Zonierung war in Bezug auf die Bildung von Gips und auf den Abbau von Portlandit ähnlich der Zonierung infolge des reinen Sulfatangriffes. Gips lagerte sich in einer Zone unterhalb der Oberflächenzone an. Die Gipszone breitete sich mit der Auslagerungsdauer aus und versetzte sich immer tiefer in das Gefüge. Innerhalb der Gipszone befand sich die Grenze des Portlanditabbaus, weil Portlandit sich unter Einwirkung der Sulfationen in Gips umwandelte. Die Bindung von Sulfat- und Chloridionen durch die Aluminatphasen unterlag einer dynamischen Umwandlung zwischen dem Friedelschen Salz und dem Ettringit. Friedelsches Salz bildete sich

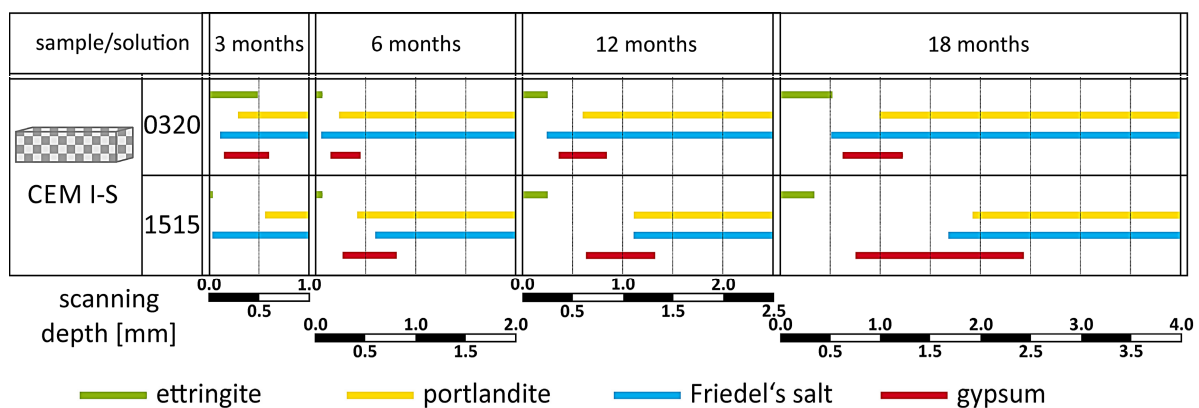
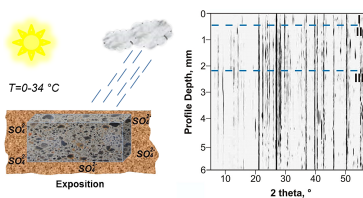


Abbildung 4.3 – Vergleich der zeitlichen Entwicklung des Phasenbestandes im zementären System mit 30 % Hüttensand nach einer Auslagerung in verschiedenen sulfat- und chloridhaltigen Lösungen

vor Ettringit und wurde bei einem fortschreitenden Angriff beginnend von der Oberfläche allmählich abgebaut. Ettringit bildete sich in der Oberflächenzone und reicherte sich in den Profiltiefen oberhalb der Abbaugrenze des Friedelschen Salzes an. Diese Prozesse zeigen, dass Chloridionen auch in Anwesenheit von Sulfationen tief in das Gefüge eindringen und zuerst durch die Hydratphasen gebunden werden. Die nachkommenden Sulfationen ersetzen die Chloridionen im Friedelschen Salz unter Bildung von Ettringit. Mineralische Zusatzstoffe verlangsamten das Eindringen der Sulfat- und Chloridionen. Flugasche bewirkt eine effektive physikalische Verdichtung des Gefüges. Jedoch verdichtet die puzzolische Reaktion der Flugasche erst später das Gefüge mit den Reaktionsprodukten. Hüttensand verleiht der Zementmatrix einen höheren Widerstand gegen das Eindringen der Ionen aufgrund seiner vergleichsweise schnelleren Hydratation als Flugasche.

In dieser Studie wurden das experimentelle Programm, die Durchführung der Synchrotron-XRD-Messungen, die Auswertung der μ RFA- und Synchrotron-XRD-Messdaten sowie die Anfertigung des Manuskriptes von mir eigenhändig gemacht. Meine Kollegen aus der Abteilung „Baustoffe“ haben die μ RFA-Messungen durchgeführt. Bei den Rund-um-die-Uhr-Synchrotron-untersuchungen wurde ich von meinen Kollegen aus der Abteilung „Strukturanalytik“ unterstützt. Die Autoren haben sich an der Diskussion von Ergebnissen und an der Korrekturarbeit beteiligt.

5.



J. Stroh, M.-C. Schlegel, E. F. Irassar, B. Meng, F. Emmerling

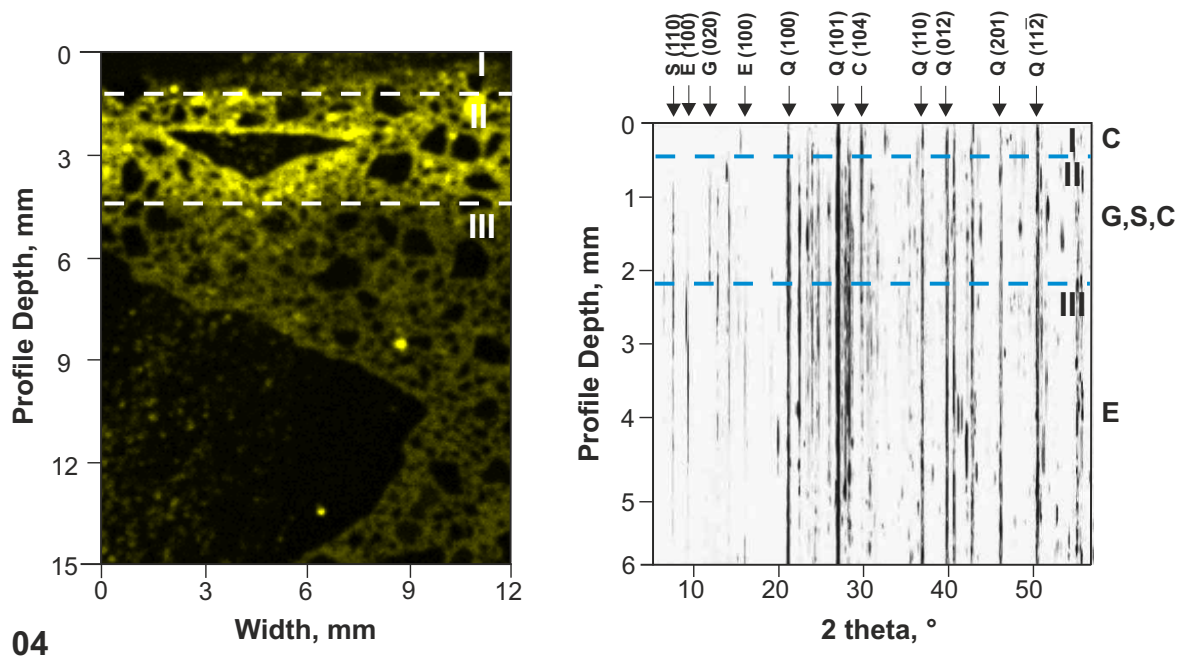
Applying high resolution SyXRD analysis on sulfate attacked concrete field samples

Cement and Concrete Research, 66, 19-26, 2014

Wesentliche Aspekte:

- Der Phasenbestand der Betonproben wurde nach einem Sulfatangriff in einem sulfathaltigen Boden mit einer natürlichen (geringen) Sulfatkonzentration untersucht.
- In den Zementmatrizen wurden mineralische Zusatzstoffe Hüttensand, Flugasche und natürliches Puzzolan verwendet.
- Synchrotron-XRD im Mikrostrukturprofil zeigte sich an den Proben mit Gesteinskörnung als eine zuverlässige Untersuchungsmethode.
- Eine Zonierung der Mikrostruktur wurde an den untersuchten Proben beobachtet.
- Gips reicherte sich lokal in einer Gipszone an.
- Ettringit bildete sich entlang der untersuchten Profiltiefe und baute sich in der Oberflächenzone aufgrund der Carbonatisierung ab.
- Den höchsten Sulfatwiderstand zeigte die Zementmatrix mit 80 % Hüttensand.

Für diese Untersuchungen wurde auf Beton-Probekörper zurückgegriffen, die unter natürlichen Bedingungen ausgelagert wurden. Der reale Sulfatangriff wurde auf einem Versuchsfeld simuliert, dessen Boden 1 %-wt. der Sulfationen beinhaltet. Die Zementmatrix wurde auf der Basis von PZ mit einer Gesteinskörnung von < 25 mm (Sand, Granit) vorbereitet. In den drei von vier Zementmatrizen wurden mineralische Zusatzstoffe (Flugasche, Hüttensand, natürliches Puzzolan) in verschiedenen Anteilen verwendet. Die Probekörper wurden in den Boden des Versuchsfeldes vollständig eingegraben. Die Auslagerung fand unter natürlichen Wetterbedingungen statt (Temperaturschwankungen von 0 - 34 °C, jährliche Niederschlagsmenge 900 mm, 15 - 20 Nass-Trocken-Zyklen pro Jahr). Sie dauerte 19 Jahre.



(a) Schwefelverteilung

(b) Verteilung der kristallinen Zementphasen

Abbildung 4.4 – Ergebnisse der μ RFA und Synchrotron-XRD Analysen der Zementmatrix mit 30 % Hüttensand nach einem natürlichen Sulfatangriff. G - Gips, E - Ettringit, S - Sepiolit, Mc - Monocarbonat, C - Calcit

In dieser Studie wurde zum einen die Anwendbarkeit der Messmethodik im Mikrostrukturprofil an den Betonproben getestet (Abb. 4.4). Die Reflexintensitäten der Zementhydratphasen sind deutlich geringer als diese von den Bestandteilen der Gesteinskörnung (hauptsächlich Quarz), konnten jedoch zuverlässig detektiert werden. Zum anderen wurde getestet, ob die Auswirkungen natürlicher Ionenkonzentrationen auf den Phasenbestand methodologisch erkennbar sind. Die Phasenänderungen wurden in einem Intervall der Profiltiefen von ca. 0,5 - 3,5 mm identifiziert. In diesem Bereich der Profiltiefen wurden Zonen mit unterschiedlichem Phasenbestand festgestellt. Die Bildung der carbonat- und sulfathaltigen sekundären Phasen führte zur Entstehung der oberflächennahen Zone mit

der Hauptphase Calcit und der nachfolgenden gipsreichen Zone. Ettringit wurde in der tief liegenden, inneren Zone der Probekörper identifiziert. In der oberflächennahen Zone wurde es aufgrund der Carbonatisierung und der Senkung des pH-Wertes abgebaut, so dass die freigesetzten und die weiteren eindringenden Sulfationen in Form von Gips gebunden wurden. Die Zementmatrix mit Hüttensand zeigte Phasenänderungen in der geringsten Profiltiefe und somit den höchsten Widerstand, gefolgt von der Probe mit Flugasche und mit natürlichem Puzzolan.

Die Anwendung der orts aufgelösten Synchrotron-XRD an den Dünnschliffen erlaubt die frühen Auswirkungen verschiedener Schädigungsarten zu detektieren und daraus den Ablauf des Angriffes zu rekonstruieren. Die Messmethodik erlaubt zuverlässige Untersuchungen der Proben, die der Einwirkung von natürlichen, niedrigen Konzentrationen der schädigenden Substanzen ausgesetzt wurden. Frühe Änderungen des Phasenbestandes können nachgewiesen werden, wenn noch kein makroskopischer Schaden vorliegt. Dünnschliffe mit der Dicke von 500 μm aus den Zementmatrizen mit und ohne Gesteinskörnung und mit verschiedenen mineralischen Zusatzstoffen wurden zerstörungsfrei untersucht. Somit wurde die Messmethodik für die Untersuchungen zementärer Systeme vielseitig erprobt. Sie bietet ebenfalls umfangreiche Möglichkeiten für ähnliche materialwissenschaftliche Fragestellungen.

Die Probekörper wurden unter Betreuung von E. F. Irassar hergestellt, der sie auf dem Versuchsfeld ausgelagert und während der Auslagerung betreut hatte. Aus den Probekörpern wurden von mir anschließend Dünnschliffe präpariert. Die μRFA -Untersuchungen wurden von meinen Kollegen aus der Abteilung „Baustoffe“ durchgeführt und von mir ausgewertet und interpretiert. Die Synchrotron-XRD-Untersuchungen wurden von mir durchgeführt, ausgewertet und interpretiert. Meinen Kollegen aus der Abteilung „Strukturanalytik“ unterstützten mich bei den Rund-um-die-Uhr-Synchrotron-untersuchungen. Andere Autoren haben sich an den Diskussionen von Ergebnissen und an den Korrekturen beteiligt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Dank seiner Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit besitzt Portlandzement ein breites Anwendungsspektrum und gehört zu den gebräuchlichsten Werkstoffen. Entwicklungen aus der Zementforschung erlauben die Umsetzung von anspruchsvollen Bauvorhaben mit einem hohen Maß an Qualität, Beständigkeit und Sicherheit. Zu den chemischen Grundeigenschaften zementgebundener Baustoffe gehören neben ihrer Komplexität die Beständigkeit und die Wandelbarkeit, die miteinander in einem Gleichgewicht stehen, welches von den Nutzungs- und Umgebungsbedingungen abhängig ist. Ein umfassendes Verständnis der chemischen Vorgänge in allen Entwicklungsetappen, vom Ansetzen der Zement-Wasser-Mischung (Anmachen des Zementleims), über die Beförderung und den Einbau bis zu den Interaktionen unter den gegebenen Servicebedingungen, erlaubt die kontrollierte Modifizierung und Steuerung. Die moderne Zementforschung zeichnet sich ebenfalls durch einen analytischen Methodenwandel aus. Die Anwendung neuer Analysemethoden erlaubt es, die grundlegenden Prozesse in zementgebundenen Baustoffen umfassend zu charakterisieren.

Mit der Verwendung der Synchrotronstrahlung als Strahlungsquelle für die Röntgendiffraktometrie wird eine hoch auflösende Beugungsanalyse der zementgebundenen Baustoffe ermöglicht. In dieser Arbeit wurde die Synchrotron-Röntgendiffraktometrie mit einer auf die zu analysierenden Prozesse optimierten Probenumgebung kombiniert. Das erlaubte eine zeitaufgelöste *in situ* Untersuchung der frühen Hydratationsprozesse im Portlandzement. Dabei wurde die Hydratphasenbildung in Anwesenheit organischer Zusatzstoffe während des Präinduktions- und des Induktionsstadiums der Hydratation *ab initio* beobachtet. Anhand der Messdaten wurden die Ursachen für die verzögernde Nebenwirkung der Fließmittel auf der Basis von Polycarboxylatether analysiert.

In der Wirkungsweise dieser Fließmittel spielt die Molekülstruktur der Polymere eine entscheidende Rolle. Sie entscheidet über das Adsorptionsverhalten des jeweiligen PCEs und somit darüber, auf welche Weise die Hydratphasenbildung beeinflusst wird. Es wurden die Einflüsse auf die frühe Zementhydratation von zwei PCE-Fließmitteln verglichen, die sich in ihrer Struktur im Wesentlichen in der Ladungsdichte des polymeren Rückgrats unterscheiden. Die kompetitive Adsorption der Polymere und der Sulfationen bewirkt Verschiebungen der Ettringitbildung zwischen der Kristallisation auf der Oberfläche der Klinkerpartikel und in der umgebenden Lösung. In Anwesenheit des PCEs mit der hohen Ladungsdichte des Rückgrats wurde eine größere Menge des Ettringits gebildet. Die höhere Ladungsdichte des polymeren Rückgrats bewirkt eine schnelle Adsorption der Fließmittelmoleküle auf den Klinkerpartikeln. Das Gleichgewicht der Ettringitbildung wird in die umgebende Lösung verschoben, wo es schneller kristallisiert. Die niedrige Ladungsdichte

des polymeren Rückgrats in dem anderen Fließmittel führt zu einer langsameren Adsorption der Polymermoleküle. Die Adsorptionsplätze auf den Klinkeraluminaten werden langsamer besetzt und bleiben für die Sulfationen länger verfügbar.

Polysaccharide werden als Stabilisierer in zementären Systemen eingesetzt und verhindern aufgrund des Quellverhaltens die Wasserabsonderung. Deren Wirkung geht jedoch über den physikalischen Quelleffekt hinaus, denn es wurde eine deutliche Zunahme der gebildeten Ettringitmenge in den zementären Systemen mit dem untersuchten Stärkeether beobachtet. Offensichtlich bewirkt Stärke eine räumliche Hinderung der Molekül- und Ionenbeweglichkeit in dem zementären System. Dabei werden große polymere Fließmittelmoleküle limitiert, die ungehinderte Adsorption der Sulfationen auf den Klinkerpartikeln resultiert jedoch in einer Verstärkung der Ettringitbildung.

Darüber hinaus wurde die Synchrotron-Röntgendiffraktometrie für die Analyse der Phasenübergänge eingesetzt, um die Wechselwirkung mit den verschiedenen chemischen Agenzien aus der Umgebung zu betrachten. Diese Wechselwirkungen resultieren in Schädigungsbildern, die, je nach der einwirkenden Substanz, anhand der Bildung der sekundären Phasen klar voneinander unterschieden werden können. Die Analyse des Mikrostrukturprofils eines zementären Probekörpers erlaubt es, den Verlauf des jeweiligen Angriffes zu rekonstruieren. Dies ist anhand der röntgendiffraktometrischen Wiedergabe der Phasenänderungen entlang der Eindringrichtung der Ionen in das Gefüge möglich. Durch die zerstörungsfreie Analyse der Dünnschliffe können weitere mikro- und spektroskopische Untersuchungsmethoden angewandt werden, um die Synchrotron-XRDMessdaten zu stützen.

Ein zweiter Aspekt der Arbeit ist die schädigende Wirkung von Sulfat- und Chloridionen. Unter dem Sulfatangriff versteht man primär die Bildung sekundärer sulfathaltiger Phasen, die eine Volumenexpansion im erhärteten Baustoff verursachen. Das führt zu makroskopischen Schäden, die zunächst in Form der lokalen Rissbildung auftreten und später eine Desintegration des Baustoffes verursachen. Die Chloridionen greifen primär die Stahlbewehrung an, werden aber ebenfalls von den Zementhydraten gebunden. Deren Bindungsart und die Stabilität sekundärer chloridhaltiger Phasen sind wesentlich für das Auftreten der Bewehrungskorrosion, die von freien Chloridionen im Gefüge verursacht wird.

Die einzelnen und komplexen Angriffe der Sulfat- und Chloridionen wurden in Form von verschiedenen Auslagerungen der Probekörper simuliert. Dabei wurden die Salzkonzentration und die Zusammensetzung der Zementmatrizen variiert. Die Salzkonzentrationen wurden absteigend von den hohen, für die beschleunigten Testmethoden typischen, Konzentrationen bis zu den niedrigen, realen Konzentrationen gewählt. Die Zementmatrizen beinhalteten Portlandzement als Bindemittel sowie verschiedene mineralische Zusatzstoffe, die den Widerstand des zementären Systems gegen einen chemischen Angriff

verstärken. Über definierte Zeitabschnitte wurden die resultierenden Phasenänderungen im Mikrostrukturprofil analysiert. Die Ortsauflösung der Phasendetektion nach der Profiltiefe erlaubte eine Unterteilung der Zonen mit unterschiedlichem Phasenbestand auf der μm -Skala. Anhand dessen konnte die Reihenfolge des Angriffes wiederhergestellt und die Kinetik beurteilt werden. Resultierend konnte ein umfassendes Abbild einer Schädigung aus den Dünnschliffen abgelesen werden, dessen Analyse eine Rekonstruktion des Schädigungsverlaufes und eine Reflexion der Mechanismen ermöglichte.

Die vorgestellten analytischen Methoden auf der Basis der Röntgendiffraktometrie besitzen ein großes Potenzial für die Zementforschung. Angesichts der Vielzahl der eingesetzten und sich noch in der Entwicklung befindenden Zusatzmittel können deren mögliche Interaktionen und Einflüsse während der Zementhydratation beurteilt werden. Detaillierte Einblicke in die Hydratphasenbildung erlauben ihre gezielte Steuerung durch die Anpassung der Bindemittelkomposition oder den Einsatz definierter chemischer Additive. Eine individuelle, praxisbezogene Regulation des Erstarrungs- und Erhärtungsverhaltens eines zementären Systems ist dadurch möglich. Mit den orts aufgelösten Untersuchungen der Zementschädigung ist eine Schadensentwicklung früh erkennbar, wenn die Phasenänderungen erst innerhalb einer geringen Profiltiefe aufgetreten sind und noch kein tiefgehender makroskopischer Schaden vorliegt. So werden in der Praxis Präventionsmaßnahmen ermöglicht. Für die Schädigungsuntersuchungen können längere Auslagerungen in den konzentrierten Lösungen vermieden werden, die im Bezug auf die Schädigungsmechanismen von der Realität abweichen. Darüber hinaus können die materialwissenschaftlichen Fragestellungen mit den Ergebnissen der hochauflösenden röntgendiffraktometrischen Analyse beantwortet werden. Tiefe Einblicke in die Phasenkristallisation, das Wachstum, die Phasenübergangsprozesse können exakt verfolgt und aufgeklärt werden.

6 Publikationen

1. **J. Stroh**, M.-C. Schlegel, W. Schmidt, Y. Nguyen Thi, B. Meng, F. Emmerling, *Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydration influenced by chemical admixtures*, Construction and Building Materials, 106, 18-26, **2016**
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.097>.
2. **J. Stroh**, B. Meng, F. Emmerling, *Monitoring of sulphate attack on hardened cement paste studied by synchrotron XRD*, Solid State Sciences, 48, 278-285, **2015**
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.08.006>.
3. M.-C. Schlegel, **J. Stroh**, K. Malaga, B. Meng, U. Panne, F. Emmerling, *Pathway of a damaging mechanism – Analyzing chloride attack by synchrotron based X-ray diffraction*, Solid State Sciences, 44, 45-54, **2015**
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.03.021>.
4. **J. Stroh**, B. Meng, F. Emmerling, *Deterioration of hardened cement paste under combined sulphate-chloride attack investigated by synchrotron XRD*, Solid State Sciences, 56, 29-44, **2016**
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.04.002>.
5. **J. Stroh**, M.-C. Schlegel, E. F. Irassar, B. Meng, F. Emmerling, *Applying high resolution SyXRD analysis on sulfate attacked concrete field samples*, Cement and Concrete Research, 66, 19-26, **2014**
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.015>.

1. *Time-resolved in situ investigation of Portland cement hydration
influenced by chemical admixtures.*

J. Stroh, M.-C. Schlegel, W. Schmidt, Y. Nguyen Thi, B. Meng
und F. Emmerling

Construction and Building Materials, 106, 18-26, **2016**

1. Introduction

The durability of cement-based construction materials depends on the environmental conditions during their service life. A further factor is the microstructure of the cement bulk, established by formation of cement hydrates. The development of the microstructure under given conditions causes strength and density of the cementitious material, a prerequisite for durable constructions [1–4].

The setting of cement paste proceeds over an expanded period and is characterized by the stages of the formation and the growth of several hydrate phases. During the initial setting phase, the formation and the growth of needle-like ettringite crystals predominate resulting from the reaction of the sulphate anions with the calcium aluminate phase of the cement clinker [5]. The retardation of the cement setting is noticed as a side effect depending on the type and the modification of the SP. Furthermore, the presence of the SA and its interaction with the SP influence the adsorption behaviour of the SP. Consequently, the formation of ettringite alters in the initial hydration stage, causing the retarded setting [4,6,7].

Organic admixtures including SP and SA are typically added to the cement paste to improve its workability related to their rheological behaviour, e. g. plastic and flow properties, and to prevent segregation (bleeding). Hence, the water-to-cement ratio can be reduced by using SP in order to obtain a hydrated cement matrix with higher strength and density. Nowadays, SPs based on PCE

are widely used. PCEs are comb-like polymers with a negatively charged backbone and variable side chains [8–12]. The variability of their molecular structure relates basically to the length of the backbone and the length of the side chain (see Fig. 1). The improved flow characteristics are based on steric and electrostatic hindrance between the particles, and supposed to be additionally caused by the reduced surface tension and increased wetting of the clinker particles with less amount of water [10]. The negative

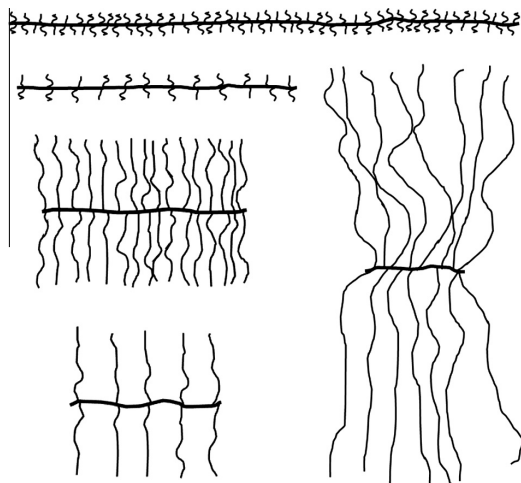


Fig. 1. Polymeric architecture of different PCEs acc. to [10,11].

Table 1
Chemical composition of Portland cement.

Constituent	Amount, %
CaO	62.80
SiO ₂	20.56
Al ₂ O ₃	4.36
SO ₃	3.45
Fe ₂ O ₃	2.27
MgO	2.14
K ₂ O	0.95
Na ₂ O	0.28
Other	0.87
Loss of ignition	2.40

Table 2

Composition of the samples used in the experiments. SP_{hc} – superplasticizer with high charge density of the backbone; SP_{lc} – superplasticizer with low charge density of the backbone. Concentrations related to the amount of aqueous phase are in %-aq. Additionally, the concentrations are related to the amount of the binder, in %-b.

Nr.	Binder	SP _{hc} , %-aq.	SP _{hc} , %-b.	SP _{lc} , %-aq.	SP _{lc} , %-b.	SA, %-b.
1	CEM I	–	–	–	–	–
2	CEM I	1.2	0.6	–	–	–
3	CEM I	1.0	0.5	–	–	–
4	CEM I	–	–	1.2	0.6	–
5	CEM I	–	–	2.6	1.3	–
6	CEM I	–	–	–	–	0.5
7	CEM I	1.2	0.6	–	–	0.5
8	CEM I	1.0	0.5	–	–	0.5
9	CEM I	–	–	1.2	0.6	0.5
10	CEM I	–	–	2.6	1.3	0.5

Table 3

Chemical composition and properties of SPs used. SP_{hc} – superplasticizer with high charge density of the backbone; SP_{lc} – superplasticizer with low charge density of the backbone. The dosage is related to the solid content of the superplasticizer (%-s).

Property	SP _{lc}	SP _{hc}
Backbone	Polycarboxylate ether	
Graft chains	Polyethylene oxide (PEO)	
Graft chain length	Medium + low	Medium
Grafting degree	High	Low
Backbone charge density	Low	High
Density at 20 °C (±0.02), g/cm ³	1.07	1.05
Solid content, %-s.	30	20
Max. alkali content (Na ₂ O-eq.), %-mol.	1.5	1.3
Recommended dosage, %-s.	0.2–3.0	
pH at 20 °C (±1.0)	6.5	
Max. chloride content, %	0.10	

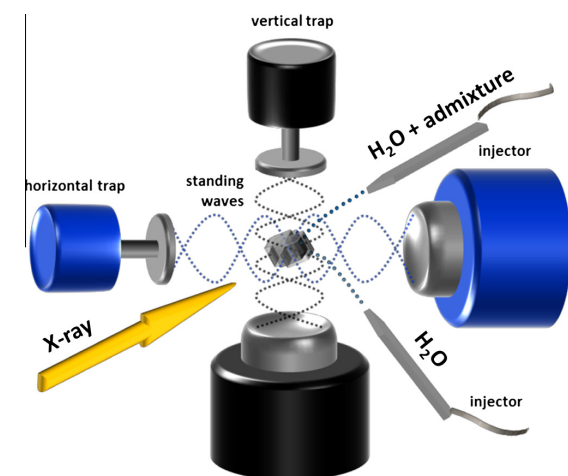


Fig. 2. Ultrasonic double trap system for containerless measurements.

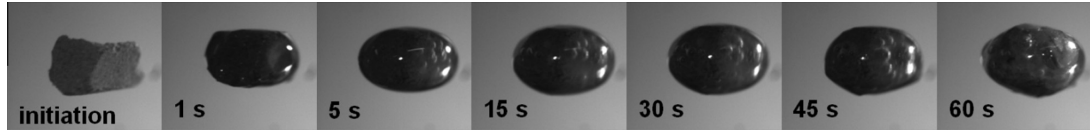


Fig. 3. Levitated cement pellet during the measurement. The aqueous phase is covering and wetting the pellet.

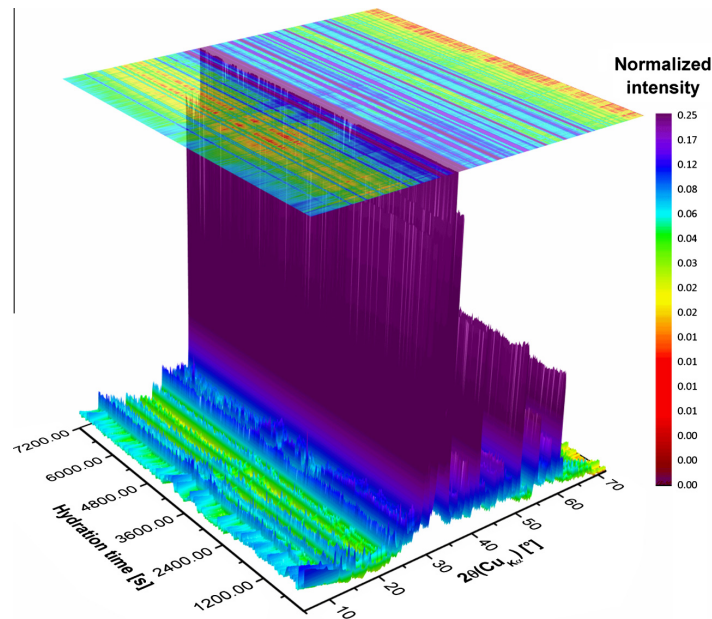


Fig. 4. Overview of the initial cement hydration for the reference matrix as followed for 2 h. The two dimensional projection of diffracted reflections is shown on the top. The (100) reflection of ettringite is at $9.09^\circ 2\theta$ ($\text{CuK}\alpha_1$) (corresponded to $d = 9.72 \text{ \AA}$).

charge of the backbone enables the adsorption of PCE on the positively charged aluminate phases [13]. Sulphate anions also adsorb on aluminates, resulting in a competition of the PCE molecules and the sulphate ions for the adsorption sites. Since, the polymer architecture of PCEs is crucial for their adsorption behaviour, it affects the formation of ettringite and results in differences in the retardation of setting [14].

Segregation of plasticized cement paste is prevented by the use of the SA on the basis of polysaccharide, such as glucans (starch, cellulose), several microbial exopolysaccharides (*Sphingomonas sp.*). The modified potato starch used in this study is a natural polysaccharide consisting of amylose and amylopectin. The molecule of amylose consists of glucose units organized into a single chain. In amylopectin, the chains of glucose units are branched forming a dendritic structure. Starch granules swell in aqueous solution raising the viscosity of the solution due to gelatinization [15–17]. In the cement paste, swelling of starch granules leads to water retention within the mixture and in this way prevents bleeding.

The elucidation of the mechanisms of the initial cement hydration influenced by admixtures is a topic of recent contributions [9,18–26]. Time-resolved studies of the cement hydration influenced by organic admixtures were carried out by Snellings, Mertens [23], Weyer, Müller [24], Parisatto, Dalconi [25]. The investigation of the initial hydration was still missing due to the

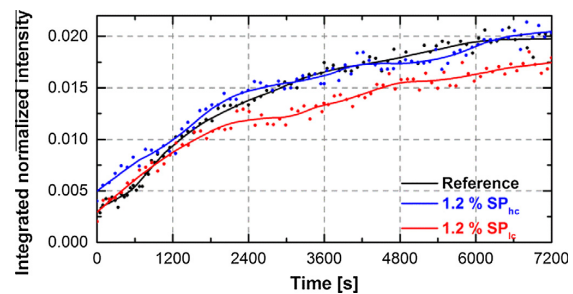


Fig. 5. Ettringite formation in the matrices without SA followed for two hours derived from the integrated normalized intensity of the main ettringite reflection at $9.09^\circ 2\theta$ ($\text{CuK}\alpha_1$) (corresponded to $d = 9.72 \text{ \AA}$).

time needed for the sample preparation or the limitations of the techniques used. Furthermore, the cement hydration was studied phenomenologically using rheological measurements [9,18], ultrasonic wave velocity [19], calorimetry [20], spectroscopic techniques [21,27], and thermodynamic calculations [22,26].

In this study, a continuous data acquisition was performed for gathering the initiation of the cement hydration. X-ray diffraction pattern were collected during the injection of the SP bearing aqueous phase on the cement pellet. The formation of the cement

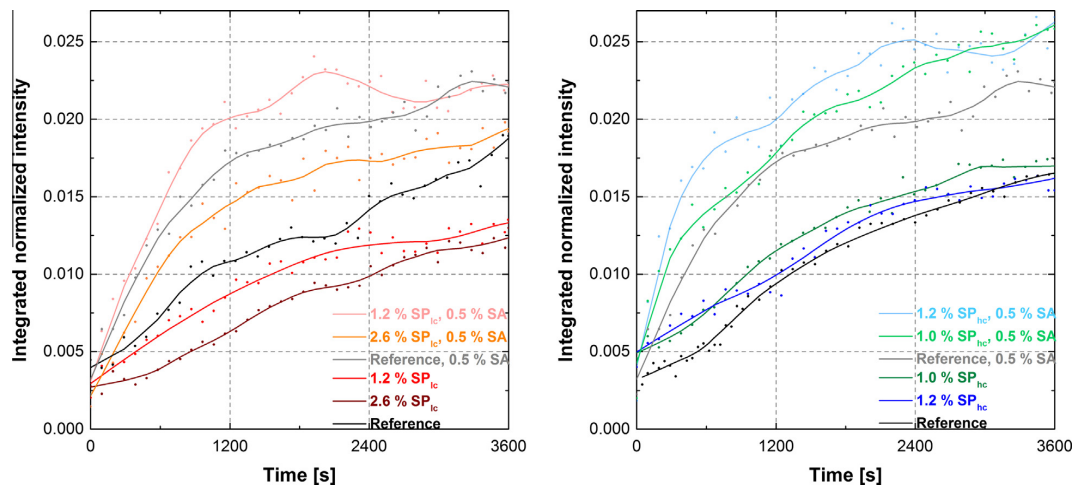


Fig. 6. Formation of ettringite in matrices with different concentrations of SP_{lc} (left) and SP_{hc} (right) and under the influence of the SA (starch) in comparison with reference sample derived from the integrated normalized intensity of the main ettringite reflection at 9.09° 2θ (CuK_{α1}) (corresponded to $d = 9.72 \text{ \AA}$).

hydrates was followed *in-situ*. The general strategy of the measurements was established in previous experiments [28]. Synchrotron X-ray diffraction allows obtaining diffraction patterns with a time resolution of 1 s. To exclude the influences of any solid surfaces, a containerless measurement setup based on use of acoustic levitators was applied [28,29].

Differences in the behaviour of different cement matrices are discussed. The influence on the formation of ettringite is stronger the higher the negative charge of the backbone in the SP. SP with low-charged backbone showed a course of hydration very similar to that of the reference. In contrast, the cement hydration influenced by PCE with high negatively charged backbone resulted in a faster initial formation of ettringite and the observed saturation plateau at the end of the period. Starch as SA accelerated the formation of ettringite in all mixtures independent of the presence of the SP. The processes of the ettringite formation are discussed and mechanisms are proposed.

2. Experimental procedures

2.1. Materials

The influence of SP and SA on the hydration behaviour of ordinary Portland cement CEM I 42.5 R was investigated. The chemical composition of the cement used was determined by the wet chemical analysis according to DIN EN 196 and is given in Table 1. Small pellets of dry cement intermixed with SA were prepared with a tablet press by applying the lowest pressure needed to achieve a cohesion of the clinker powder. Those pellets with a weight of 3 (± 0.3) mg were used in the experiment. Cold water soluble modified potato starch was used as SA (0.5%-wt.). The concentration of the SA was related to the binder content (%-b.). The pellets were hydrated by an aqueous admixture solution holding a constant water-to-cement ratio of 0.50 (Table 2). Commercial SPs on the basis of PCE with medium side chain length and high (SP_{hc}) and low (SP_{lc}) charge densities of the backbone were used. The properties of SPs are given in Table 3.

Aqueous solutions of the admixtures were prepared with the concentration of 1.2%-aq. of the particular SP, which induces the flow effectively, but is beyond the polymer adsorption maximum. The concentrations of 1.0%-aq. for SP_{hc} and 2.6%-aq. for SP_{lc} were determined in previous experiments representing the adsorption maximum of particular SP correlated to the similar flowability of the cement paste [30]. The concentrations of SPs were calculated based on the solid content of a particular SP and related to the amount of aqueous phase (%-aq.). Additionally, the concentrations of SP in %-b. are related to the amount of binder.

2.2. Methods

A contact-free analysis of the cement hydration was established by using the combination of two crossed acoustic levitators of the same type ("double trap") as sample holder (Fig. 2). Measurements using levitated specimen prevent the

influence of any solid surface on the reaction processes [31–33]. The acoustic levitators were operated with a frequency of 58 kHz and a sound pressure of 160 dB. The vertically positioned acoustic levitator was used to hold the specimen pellet (solid system consisting of Portland cement and SA) in the levitated state, whereas the horizontally positioned levitator was used to stabilize the sample along the horizontal plane. The injecting system consisting of two independently controlled dispensers was used for adding of the aqueous phase containing a particular SP. One dispenser was used to inject the aqueous solution of admixture during the measurement. The second one was used for upholding a constant water-to-cement ratio by compensating the water evaporation. Under measurement conditions, the aqueous phase covered the surface of the levitated pellet completely forming an aqueous layer around them and ensuring full wetting of the cement pellet (Fig. 3). Repeated experiments were carried out to provide a representative data.

The composition of the crystalline phases formed during the cement hydration was determined by SyXRD. The measurements were carried out at the Materials Science Beamline ID11 at European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). A wavelength of X-ray 0.30996 Å and a beam size of 100 μm was used. The measurements were carried out in transmission geometry by positioning of the Frelon2K CCD detector 385 mm behind the sample levitated in the double trap. The beamline hutch was air-conditioned ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 40\%$). Diffraction patterns were acquired with a time resolution of 1 s. The PyFAI [34,35] software was used for integrating the data. The phase identification was realized using the *DiffraEVA* Software (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) and the ICDD database [36].

3. Results and discussion

The influence of SP and SA on the course of the cement hydration is discussed based on the development of the amount of ettringite, starting at the moment of the water/SP solution injection on the levitated cement pellet. The hydration was followed for one hour. For the reference matrix and matrices influenced by each SP, measurements were performed over a time span of two hours (Figs. 4 and 5). The discussion of the results obtained is based on the graphs showing the development of the ettringite amount in the course of the hydration derived from the diffraction patterns (see Appendix A, Figs. A.1–A.5). The amount of ettringite was assessed related to the integrated intensity of the main ettringite reflection (100) at 9.09° 2θ (CuK_{α1}) (corresponded to $d = 9.72 \text{ \AA}$) by subtracted background.

3.1. Influence of superplasticizer

A general overview of the phase formation during the cement hydration over two hours is shown in Fig. 5. The development of the ettringite amount in the reference matrix and in the matrices containing SPs with a concentration of 1.2%-aq. is shown in

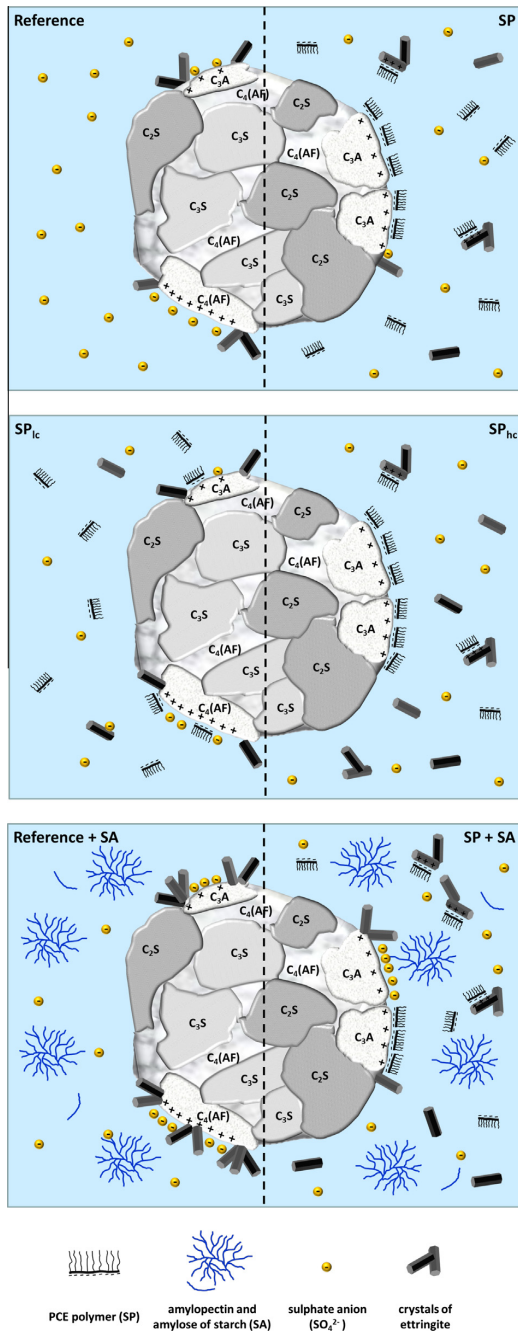


Fig. 7. Schematic representation of the interactions in the cement matrix containing SP (top) and SP and SA (bottom).

Fig. 5. Generally, the formation of ettringite shows a strong increase during the first 40 min after the initiation. Afterwards, the formation of ettringite increases moderately. The progress of the hydration is comparable to the one influenced by different

SPs, however, with a stronger increase at the beginning and a moderate increase in the further course of the hydration.

For the SP_{lc} , the growth of the ettringite amount during the first 20 min is similar to that of the reference composition (see Appendix B, Fig. B.1). Then, the formation of ettringite decelerates resulting in a significant lower amount of ettringite at the end of the observed period, as compared to the reference. This implies that a small amount of ettringite is already formed at the very beginning of the hydration.

The influence of SP_{hc} added in the same concentration results in the formation of a higher amount of ettringite during the first 30 min after the initiation. After 20 min, the ettringite formation decelerates. The amount of ettringite formed is similar to that in the reference matrix and much higher as compared to the matrix containing SP_{lc} . A detailed comparison of the ettringite formation during the first hour after the addition of aqueous phase shows, that the presence of SP_{hc} (both 1.0%-aq. and 1.2%-aq.) promotes the formation of larger amounts of ettringite compared to the reference composition and the compositions containing SP_{lc} (Fig. 6). The amount of ettringite is higher compared to the other compositions. The admixtures with SP_{hc} show a lower amount of ettringite during the first hour of hydration. The total amount decreases as a function of the concentration. A doubling of the concentration (2.6%-aq.) results in a significant decrease of the ettringite amount. This indicates that the higher concentration of SP_{lc} does not lead to a higher adsorption tendency. However, SP_{hc} shows stronger concentration dependence with respect to ettringite formation. The comparison of the ettringite formation for both SPs used in different concentrations displays a stronger influence of the amount of SP in the cement paste for SP_{hc} . Independently of the charge density, a clear suppression of the ettringite formation is observed with increasing amount of SP in the hydrated cement paste.

3.2. Interaction of superplasticizer and stabilizer

The presence of the SA strongly increases the amount of ettringite formed (Fig. 6; Appendix B, Fig. B.1). This increase appears independently of the SP presence and its charge density of the SP. The ettringite formation is intensified during the first 20 min after the injection. Afterwards, the formation decelerates similar to the course of the ettringite formation in the matrices without SA.

The influence of the SA in the matrices with certain SPs differs (Fig. 6; Appendix B, Fig. B.1, right). For the same concentration of SP, SP_{hc} leads to an increase of the ettringite amount compared to SP_{lc} . In the reference matrix, the increase of the ettringite formation is lower compared to the one for the matrices with SP. The amount of ettringite in the matrix with SP_{lc} is higher than in the reference matrix, whereas in the matrices without SA SP_{lc} triggers the formation of the less amount of ettringite than in the reference matrix. Consequently, the presence of modified potato starch as SA seems to accelerate the effect of the SP on the hydration process.

Depending on the concentration of the SP, stronger variations in the effective acceleration of the ettringite formation are observed for the matrices containing SP_{lc} (Fig. 6, left). Obviously, SP_{lc} is much stronger affected by the presence of starch as SA compared to SP_{hc} (Fig. 6, right).

3.3. Mechanism representation

Based on the results, the following interaction mechanisms in the cement matrices containing organic admixtures is proposed for the initial cement hydration. The presence of PCE-based SP leads to the occupation of the ettringite nucleation sites on the clinker particles and shifts the nucleation of ettringite into the pore

solution [37,38] (Fig. 7, top). Based on the results of this study, the balance between the nucleation of ettringite on the surface of clinker particles and in the pore solution depends on the charge density of the polymer backbone. SP_{hc} tends to adsorb fast on the surface of clinker particles and hinders the nucleation of ettringite at the surface stronger than SP_{lc} , thus shifting the nucleation into the pore space. SP_{lc} adsorbs slower and allows nucleation of ettringite on the clinker surface and in the pore solution (Fig. 7, middle). This explains the fact, that in presence of SP_{lc} less ettringite is formed compared to the reference composition. It is obvious that the formation of ettringite in the pore solution proceeds faster than on the surface of the clinker particles. The improved spatial availability of ettringite nucleation centres allows faster growth of the crystals in the pore solution in contrast to the nucleation and growth on the clinker surface.

A clear influence of the charge density of PCE-based SP on the effectivity of SP in the ettringite formation is observed. The higher the charge density of the polymer backbone, the stronger is the influence of changes in the concentration of SP on the amount of ettringite formed. It confirms the faster nucleation and growth of ettringite crystals in the pore solution.

Following interaction mechanisms between modified potato starch (SA) and PCE (SP) influencing the cement hydration, and in particular the formation of ettringite, can be concluded (Fig. 7, bottom). Water is embedded inside the structure of dissolving starch granules due to swelling. Since the effective amount of the aqueous phase in the matrix is lowered, the local concentration of sulphates rises. Consequently, more sulphate anions are effectively available for the formation of ettringite. Swollen starch granules limit the molecular movement of the PCE polymer particles stronger as sulphate anions due to steric shielding. Therefore, the tendency of the SP to adsorb on the clinker aluminate phase is reduced. These effects are responsible for the clearly observed rise of the ettringite formation in all compositions containing starch as SA.

4. Conclusion

In this study, the initial cement hydration was followed *in situ* by time-resolved SyXRD. Following the ettringite formation during the initial cement hydration allows understanding the influence of

two prominent admixtures, superplasticizers and stabilizing agents, on the cement hydration and their interactions under different conditions.

The presence of PCE-based superplasticizer and the adsorption on the ettringite nucleation sites leads to the preferential formation of ettringite in the pore solution. A strong influence of the charge density of the backbone in the superplasticizer on its effect in the course of the cement hydration was detected. The balance between the formation of ettringite on the surface of clinker particles or in the pore solution is shifted depending on the charge density of the polymer backbone. PCE with higher charge density of the backbone showed a stronger influence on the formation of ettringite by the changing of the concentration compared to the lower charged polymer. The higher the concentration of the superplasticizer, the lower is the amount of ettringite formed.

The presence of swollen starch granules in the paste seems to limit the mobility of the superplasticizer, increasing of the ettringite formation. Furthermore, stabilizing agent lowers the amount of available water in the paste, raising the effective concentration of sulphate and promoting the formation of ettringite.

Further investigations are needed to assess the formation of X-ray amorphous CSH phases, which form in further course of the hydration behind the time frame of this study and play a central role in the hardening of the cement paste.

Acknowledgements

We acknowledge gratefully the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) for the granting of the beam time and especially Dr. Jonathan Wright for the support during the measurements at the beamline ID11. Thanks are also for Monika Klinger and Christoph Naese for the technical support by the development of the measurement setup. We especially thank Dominik Lubjuhn for preparing of the sample specimens. We thank Carsten Prinz for the IT support.

Appendix A.

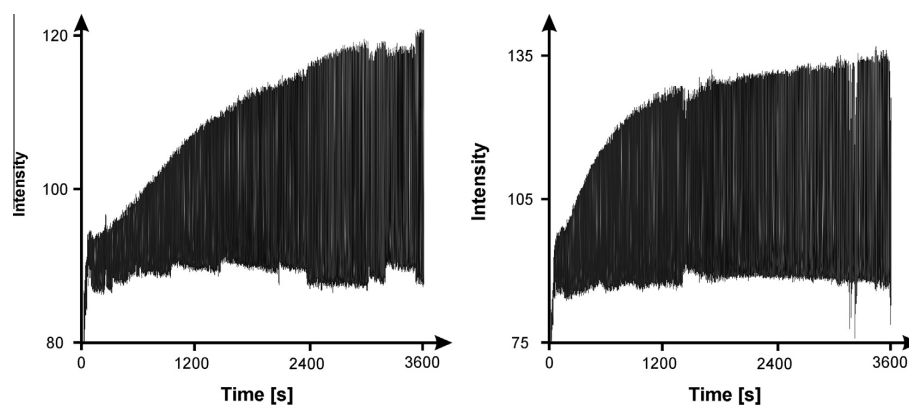


Fig. A.1. Formation of ettringite in reference matrices without SA (left) and with 0.5%-b. SA (right).

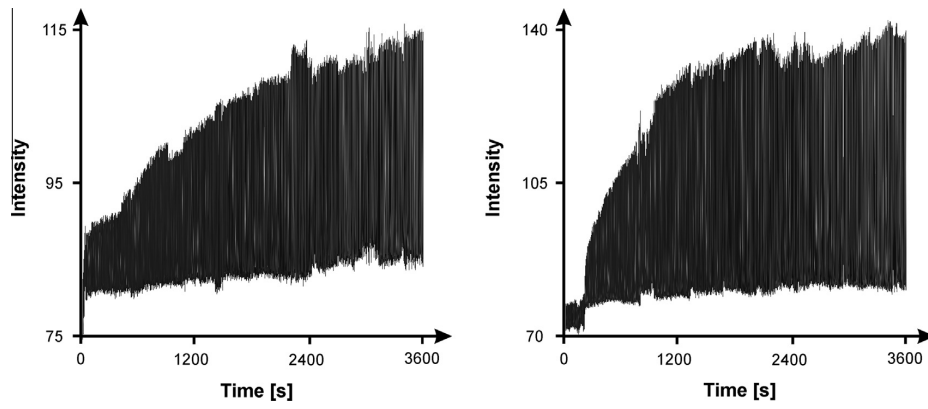


Fig. A.2. Formation of ettringite in 1.2%-aq. SP_{1c} matrices without SA (left) and with 0.5%-b. SA (right).

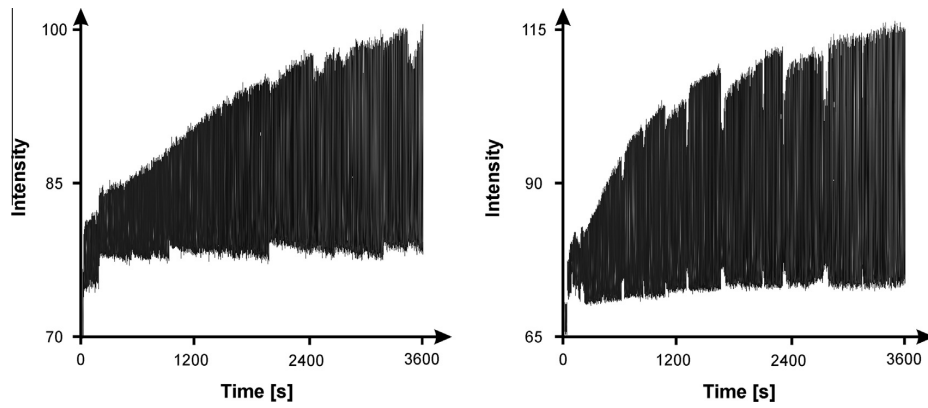


Fig. A.3. Formation of ettringite in 2.6%-aq. SP_{1c} matrices without SA (left) and with 0.5%-b. SA (right).

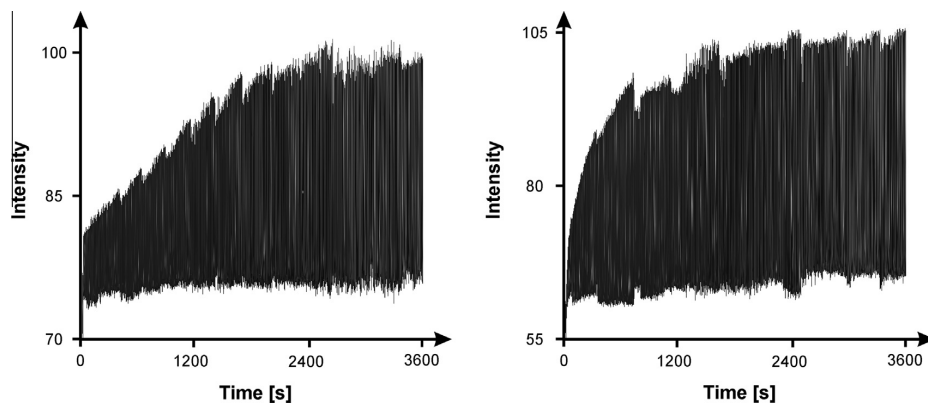


Fig. A.4. Formation of ettringite in 1.2%-aq. SP_{1c} matrices without SA (left) and with 0.5%-b. SA (right).

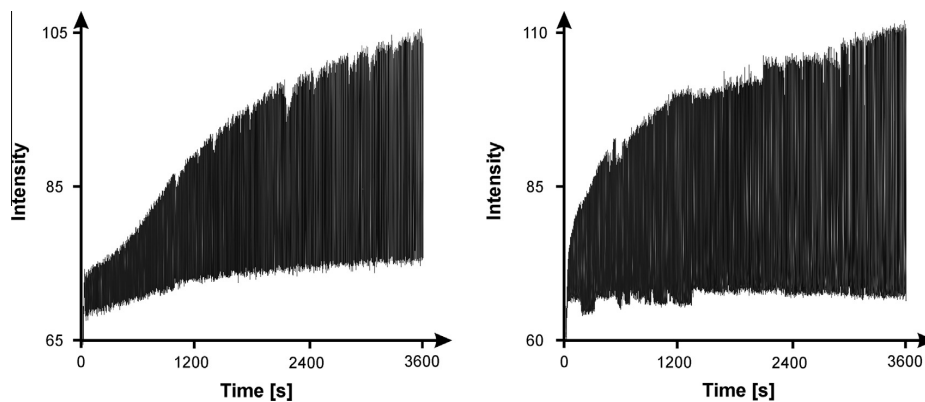


Fig. A.5. Formation of ettringite in 1.0%-aq. SP_{hc} matrices without SA (left) and with 0.5%-b. SA (right).

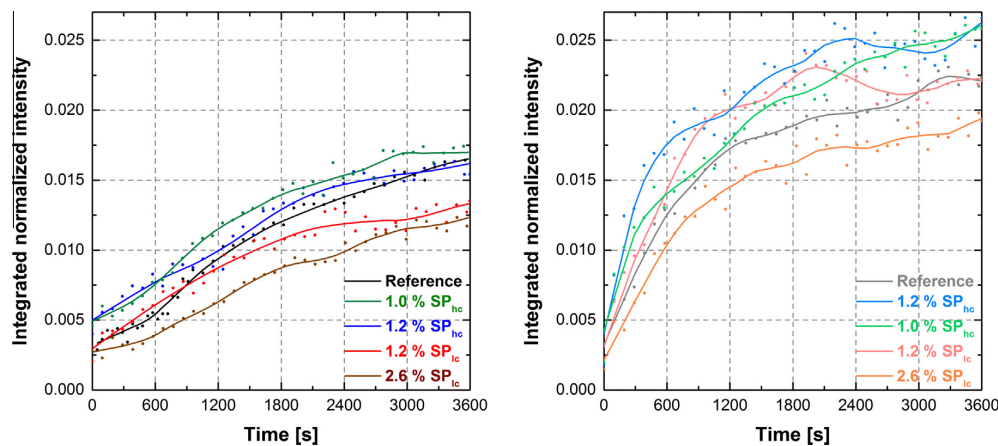


Fig. B.1. Formation of ettringite in matrices with different concentrations of SP_{hc} and SP_{ic} without SA (starch) (left) and with 0.5%-b. starch (right).

Appendix B.

References

- [1] K. Kovler, N. Roussel, Properties of fresh and hardened concrete, *Cem. Concr. Res.* 41 (7) (2011) 775–792.
- [2] J. Stark, Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis, *Cem. Concr. Res.* 41 (7) (2011) 666–678.
- [3] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, et al., Mechanisms of cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 41 (12) (2011) 1208–1223.
- [4] J. Cheung, A. Jeknavorjian, L. Roberts, D. Silva, Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (12) (2011) 1289–1309.
- [5] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*: Thomas Telford, 1997.
- [6] J. Plank, C. Schroefl, M. Gruber, M. Lesti, R. Sieber, Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: the importance of PCE compatibility with silica fume, *J. Adv. Concr. Technol.* 7 (1) (2009) 5–12.
- [7] W. Schmidt, H.J.H. Brouwers, H.-C. Kuehne, B. Meng, Influence of temperature on stabilizing agents in presence of superplasticizers, in: V.M. Malhotra (Ed.), Tenth International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI Prague, Czech Republic, Prague, Czech Republic, 2012, pp. 365–377.
- [8] L. Jiang, X. Kong, Z. Lu, S. Hou, Preparation of amphoteric polycarboxylate superplasticizers and their performances in cementitious system, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (4) (2015).
- [9] E. Janowska-Renkas, The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 38 (2013) 1204–1210.
- [10] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions, *Cem. Concr. Res.* 41 (10) (2011) 1058–1066.
- [11] J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F.v. Hössle, W. Seidl, Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement, *Cem. Concr. Res.* 40 (1) (2010) 45–57.
- [12] J. Plank, B. Yu, Preparation of hydrocalumite-based nanocomposites using polycarboxylate comb polymers possessing high grafting density as interlayer spacers, *Appl. Clay Sci.* 47 (3–4) (2010) 378–383.
- [13] K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cem. Concr. Res.* 32 (10) (2002) 1507–1513.
- [14] J. Plank, C. Hirsch, Superplasticizer adsorption on synthetic ettringite, in: Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Germany American Concrete Institute, Berlin, 2003, pp. 283–297.
- [15] S. Mishra, T. Rai, Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches, *Food Hydrocolloids* 20 (5) (2006) 557–566.
- [16] T. Vasanthan, J. Li, D. Bressler, R. Hoover, Starch as gelling agent, in: *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites*, CRC Press, 2012, pp. 33–68.
- [17] S.H. Imam, D.F. Wood, M.A. Abdelwahab, B.-S. Chiou, T.G. Williams, G.M. Glenn, et al., Starch: chemistry, microstructure, processing, and enzymatic

- degradation, in: *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites*, CRC Press, 2012, pp. 5–32.
- [18] W. Schmidt, H.J.H. Brouwers, H.C. Kuhne, B. Meng, The working mechanism of starch and diutan gum in cementitious and limestone dispersions in presence of polycarboxylate ether superplasticizers, *Appl. Rheol.* 23 (5) (2013) 268–279.
- [19] G. Trtnik, G. Turk, Influence of superplasticizers on the evolution of ultrasonic P-wave velocity through cement pastes at early age, *Cem. Concr. Res.* 51 (2013) 22–31.
- [20] Y.-R. Zhang, X.-M. Kong, Z.-B. Lu, Z.-C. Lu, S.-S. Hou, Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 67 (2015) 184–196.
- [21] S. Martinez-Ramirez, J.V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, C. Domingo, M.T. Blanco-Varela, T. Blasco, Evolution of ordinary Portland cement hydration with admixtures by spectroscopic techniques, *Adv. Cem. Res.* 18 (3) (2006) 111–117.
- [22] J. Plank, B. Sachsenhauser, J. de Reese, Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 40 (5) (2010) 699–709.
- [23] R. Snellings, G. Mertens, R. Adriaens, J. Elsen, In situ synchrotron X-ray powder diffraction study of the early age hydration of cements blended with zeolitite and quartzite fines and water-reducing agent, *Appl. Clay Sci.* 72 (2013) 124–131.
- [24] H.J. Weyer, I. Müller, B. Schmitt, D. Bosbach, A. Putnis, Time-resolved monitoring of cement hydration: Influence of cellulose ethers on hydration kinetics, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 238 (1–4) (2005) 102–106.
- [25] M. Parisatto, M.C. Dalconi, L. Valentini, G. Artioli, A. Rack, R. Tucoulou, et al., Examining microstructural evolution of Portland cements by in-situ synchrotron micro-tomography, *J. Mater. Sci.* 50 (4) (2015) 1805–1817.
- [26] J.W. Bullard, B. Lothenbach, P.E. Stutzman, K.A. Snyder, Coupling thermodynamics and digital image models to simulate hydration and microstructure development of Portland cement pastes, *J. Mater. Res.* 26 (4) (2011) 609–622.
- [27] S. Martinez-Ramirez, M. Frias, C. Domingo, Micro-Raman spectroscopy in white Portland cement hydration: long-term study at room temperature, *J. Raman Spectrosc.* 37 (5) (2006) 555–561.
- [28] M.C. Schlegel, A. Sarfraz, U. Müller, U. Panne, F. Emmerling, First seconds in a building's life—in situ synchrotron X-ray diffraction study of cement hydration on the millisecond timescale, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (20) (2012) 4993–4996.
- [29] A. Sarfraz, M.C. Schlegel, J. Wright, F. Emmerling, Advanced gas hydrate studies at ambient conditions using suspended droplets, *Chem. Commun. (Cambridge, UK)* 47 (33) (2011) 9369–9371.
- [30] W. Schmidt, H.J.H. Brouwers, H.C. Kuhne, B. Meng, Influences of superplasticizer modification and mixture composition on the performance of self-compacting concrete at varied ambient temperatures, *Cem. Concr. Compos.* 49 (2014) 111–126.
- [31] J. Polte, T.T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A.F. Thünemann, et al., Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (4) (2010) 1296–1301.
- [32] S.E. Wolf, J. Leiterer, M. Kappl, F. Emmerling, W. Tremel, Early homogenous amorphous precursor stages of calcium carbonate and subsequent crystal growth in levitated droplets, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (37) (2008) 12342–12347.
- [33] J. Leiterer, W. Leitenberger, F. Emmerling, A.F. Thünemann, U. Panne, The use of an acoustic levitator to follow crystallization in small droplets by energy-dispersive X-ray diffraction, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 771–773.
- [34] J. Kieffer, J.P. Wright, PyFAI: a Python library for high performance azimuthal integration on GPU, *Powder Diffr.* 28 (2013) S339–S350.
- [35] J. Kieffer, D. Karkoulis, PyFAI, a versatile library for azimuthal regrouping, in: 11th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (Sri 2012), 2013, p. 425.
- [36] ICDD, PDF-2, in: ICDD, (Ed.), *The International Centre for Diffraction Data*, 2008.
- [37] F. Winnefeld, A. Zingg, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, The ettringite-superplasticizer interaction and its impact on the ettringite distribution in cement suspensions, in: V.M. Malhotra (Ed.), 9th ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Sevilla, Spain, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, USA, 2009, pp. 4201–42017.
- [38] A. Zingg, L. Holzer, F. Winnefeld, B. Münch, J. Pakusch, P. Uribe-Arocha, et al., Einfluss von Fließmitteln auf die Nukleation von Hydratphasen und auf die Partikelstruktur frischer Zementpasten, in: R. Trettin, (Ed.), *Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie*, Siegen, Germany, 2007, pp. 55–62.

2. *Monitoring of sulphate attack on hardened cement paste
studied by synchrotron XRD.*

J. Stroh, B. Meng und F. Emmerling

Solid State Sciences, 48, 278-285, **2015**



Monitoring of sulphate attack on hardened cement paste studied by synchrotron XRD



J. Stroh, B. Meng, F. Emmerling*

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 June 2015
Received in revised form
4 August 2015
Accepted 6 August 2015
Available online 11 August 2015

Keywords:

Cement paste
Sulphate attack
Mineral additions
Concentration
Monitoring

ABSTRACT

The complex matter of external sulphate attack on cement-based construction materials is still not completely understood. The concentration of sulphate is a crucial factor for the formation of secondary phases and phase transitions of cement hydrates due to sulphate ingress into the microstructure. The sulphate attack on building materials for high and low sulphate concentrations was monitored by laboratory experiments. Hardened cement paste consisting of ordinary Portland cement (CEM I) were exposed to aqueous solutions of sodium sulphate for 18 months. Three sample compositions were used for this research, including different supplementary cementitious materials (SCM). The phase composition was determined for different time spans by high resolution synchrotron X-ray diffraction. Cross sections of exposed cement prisms were investigated as a representation of the microstructural profile. Based on the data, a temporal and spatial determination of the stages of the sulphate attack and the deterioration course was possible. Cement matrices blended with slag showed the highest resistance against sulphate attack.

© 2015 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Building materials based on the use of ordinary Portland cement as binder are, and remain, a major part of our built environment [1]. The interactions of built constructions with their local soil or aqueous environments play an important role for their durability [2]. Understanding their interaction mechanisms is a challenging task, since corrosion of the building material represents an interaction between a multi-phase system of hardened cement hydrates with a changeable and complex environment [3].

The ingress of sulphate ions causes an external sulphate attack on cement-based materials, leading to an uptake of sulphates into the cement microstructure. Sulphate ions are chemically and physically bound, resulting in a volume expansion. The formation of sulphate-bearing secondary phases such as gypsum and ettringite under sulphate attack is observed in numerous field and laboratory studies [4–7]. Gypsum is formed as a product of the reaction between Ca^{2+} ions sourced by portlandite or CSH and sulphate ions. Aluminates from AFt or AFm phases react with sulphates forming ettringite [8–13]. This process degrades the binding capacity and causes further disintegration of the cement matrix [10,14–16].

Phase formation under sulphate attack depends on the sulphate concentration. According to Alexander, Bertron and De Belie [17], the limiting concentration of sodium sulphate is 1–2 g/L (0.676–1.352 mg/L SO_4^{2-}) leading either to the formation of gypsum above this concentration, or ettringite below it. According to Cohen and Mather [18], critical concentrations are 1 mg/L and 8 mg/L SO_4^{2-} , leading to the formation of ettringite below 1 mg/L SO_4^{2-} , gypsum above 8 mg/L SO_4^{2-} , and both ettringite and gypsum between 1 mg/L and 8 mg/L SO_4^{2-} .

Several laboratory methods for the simulation of the sulphate attack on building materials in the field are established. They differ in the sample preparation, exposure conditions, and especially in the type of counter ions. For all methods, the tendency is to simplify the sulphate attack compared to the conditions in real environments. This simplification is achieved, for example, by excluding the influence of aggregates or an acceleration of the sulphate attack by raising the concentration of the damaging agent or porosity of the bulk. Damage due to external sulphate attack is typically assessed by the analysis of physical changes in length and mass of the samples, compressive strength, and the velocity of ultrasonic wave propagation [19–21]. Chemical alterations triggering these physical changes can be captured by optical and electron microscopy, X-ray fluorescence, or powder diffraction, and less often by nuclear magnetic resonance or Raman spectroscopy [6,21–26].

* Corresponding author.

E-mail address: franziska.emmerling@bam.de (F. Emmerling).

The methods chosen for laboratory simulation and analysis are not standardized and bear different advantages and drawbacks [17]. Typically, the analysis is carried out using powder samples, whereupon the microstructure is destroyed by grinding. Since it is essential to understand how the deterioration propagates in the microstructure, it is crucial to preserve the microstructure during the investigation. High resolution synchrotron X-ray diffraction (SyXRD) with a spatial resolution in the μm range offers a unique possibility to investigate the phase formation in the microstructural profile [27–29].

The experiments performed in this study aim at an understanding of the temporal phase formation influenced by a particular sulphate concentration based on SyXRD. A series of solutions with descending sulphate concentrations were selected to obtain a basic comprehension of sulphate concentration on the damage mechanisms. Additionally, the influence of supplementary cementitious materials (SCM), such as fly ash and slag, is assessed.

Based on these data, the temporal course of the sulphate attack is reconstructed, depending on the sulphate concentration and exposure time.

2. Experimental section

Samples of Portland cement paste were prepared with a water-to-binder ratio (w/b) of 0.50. Ordinary Portland cement CEM I 42.5 R was used as a binder. Chemical composition of cement used is given in Table 1. SCM fly ash (V) or blast furnace slag (S) were used to replace 30% of the binder in two of three matrices. One matrix consisting of ordinary Portland cement without SCM was used for the comparison of phase formation and diffusion behaviour. Cement prisms with a size of $40 \times 40 \times 160$ mm were prepared from each matrix, following the preparation steps in DIN EN 196-1. The samples were cured above water for 28 days. To simulate the sulphate attack, exposure solutions were prepared from Na_2SO_4 dissolved in non-degassed water with concentrations of 3 g/L ($2.03 \text{ g/L SO}_4^{2-}$), 10 g/L ($6.76 \text{ g/L SO}_4^{2-}$), and 20 g/L ($13.52 \text{ g/L SO}_4^{2-}$). For each sulphate concentration, 25 L of the solution were prepared for storing 15 cement prisms. The exposure solutions were changed monthly. Cement prisms were exposed for the time spans of 3, 6, 12 and 18 months. The exposition was carried out in a climatic chamber at the temperature of 25°C and in an airtight container. The sample identification consists of three-part-code "X YY Z" and includes:

X-type of the cement matrix: A – CEM I; C – CEM I–V; D – CEM I–S;

YY-concentration of Na_2SO_4 in g/L;

Z-number of exposure period: 1–3 months; 2–6 months; 3–12 months; 4–18 months.

At the end of a particular period of exposure, the cement prisms were dried in a vacuum oven at 40°C and for 24 h. Cross sections were prepared from each cement prism along the direction of

sulphate ingress. Due to the size of sample prisms chosen ($40 \times 40 \times 160$ mm) the microstructural profile developed during the sulphate attack is represented in the corresponding cross section. Particular attention was paid to retain the multi-phase system formed in the cement microstructure during the exposure. Cement prisms were sawn in the middle, embedded in epoxy resin and fixed on an organic glass carrier to stabilize them for grinding to a thickness of $450 \mu\text{m}$. Paraffine oil was used for cooling during sample preparation to avoid the dissolution or decomposition of the multi-phase system. The procedure of the cross section preparation is described in more detail in a previous publication [28]. In the interim period, prepared cross sections were stored under nitrogen atmosphere to avoid any alteration of the phase composition due to external influences, mostly carbonation caused by the interaction of the cement paste with CO_2 from the air.

Data related to the changes in the multi-phase system of cement paste after sulphate attack were gathered on prepared cross sections, which reflect the distribution of phases in a microstructural profile starting from the surface of the cement prism, as a contact zone to sulphate solution (profile depth zero).

The micro X-ray fluorescence analysis (μXRF) was carried out for qualitative assessment of the sulphur distribution in the phase profile from the surface of cement prism to the profile depth of 15 mm. The spatial resolution of this analysis was $61 \mu\text{m}/\text{pixel}$. The elemental mapping figures have a size of 200×256 pixels (12.164×15.570 mm). The general depth of sulphate ingress in the cement paste was estimated based on the results and used for the reduction of the scanning depth of following SyXRD analysis to the minimum needed.

The composition of the phases formed under sulphate attack on cement paste was determined by SyXRD. Measurements were carried out at the microfocus beamline μSPOT at Bessy II (Helmholtz-Zentrum Berlin, Germany) [30]. The measurement conditions were as follows: photon flux 10^9 photons/s, ring current 300 mA; wavelength of X-ray 1.00000 \AA ; beam size $30 \mu\text{m}$. The spatial resolution is determined by the size of the beam cross section. Prepared sample cross sections were scanned successively, starting from the former prism surface. The measurements were carried out in transmission geometry. The disadvantage of poor particle statistics by measuring of non-pulverized samples was compensated by using a cross section as thick as possible for penetration by synchrotron radiation. The particle statistics was further improved by movement of cross sections during measurement along the former prism surface; the layers parallel to the surface were scanned. The scanned length was 10 mm. The effective sample volume for single shot was $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$. The single scanned sample volume was 0.135 mm^3 and the scanning frequency was 52 min^{-1} . The Fit2D software [31] was used for integrating the measurement data, which was then plotted corresponding to the profile depth vs. diffraction angle 2θ ($\text{CuK}\alpha_1$). Diffraction patterns of each specimen were stacked according to corresponding profile depth using the Ocean Data View software [32] and shown in the top view. The phase identification was carried out using the ICDD database [33]. The schematic of the experimental procedure and data processing is shown in Fig. 1.

3. Results and discussion

3.1. μXRF

In the following section, the results obtained on reference (A – CEM I) and blended matrices (C – CEM I–V; D – CEM I–S) are discussed in detail on the basis of the samples exposed to the solution of 3 g/L Na_2SO_4 for 3, 6, 12, and 18 months. The results of the other samples are given in the Supporting Information and are

Table 1
Chemical composition of Portland cement.

Constituent	Amount, %
CaO	62.80
SiO_2	20.56
Al_2O_3	4.36
SO_3	3.45
Fe_2O_3	2.27
MgO	2.14
K_2O	0.95
Na_2O	0.28
other	0.87
Loss of ignition	2.40

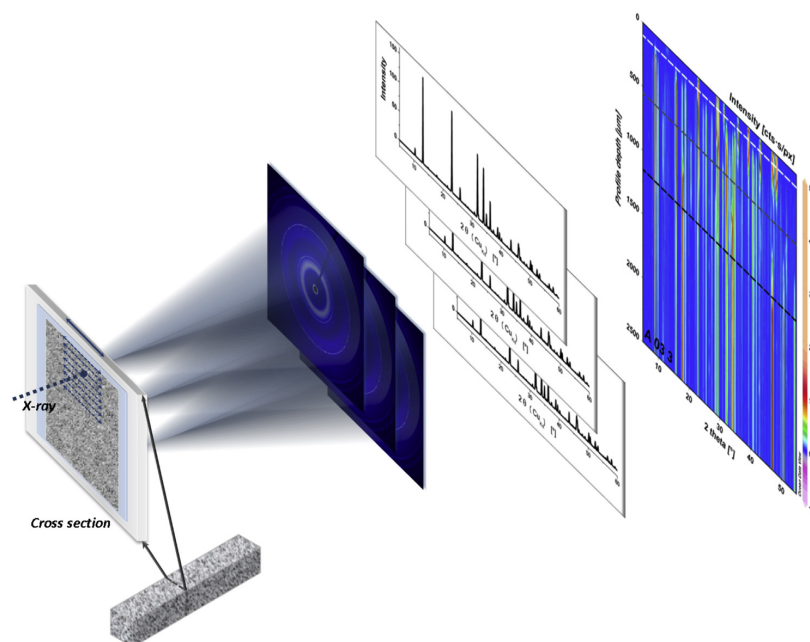


Fig. 1. SyXRD measurement procedure in transmission geometry.

discussed below.

The results of the μ XRF analysis are discussed on the basis of reference matrix (A - CEM I) exposed to 3 g/L Na_2SO_4 (Fig. 2). The distribution of sulphur in the microstructural profile illustrated in the graph is derived from μ XRF sulphur mapping, according to the average brightness of each pixel normalized to its maximum vs. profile depth (s. a. Supporting Information, Figure S 1 top). According to Fig. 2, the sulphur enrichment in the microstructure of the reference matrix shows a gradual increase within the profile depth up to 7 mm. The highest amount of sulphur is detected within the profile depth from 0 to 1 mm, which sinks exponentially

until it reaches the constant low amount of sulphur deeper in the intact bulk of the sample. The form of the sulphur profile after 18 months of exposure differs from those after 3, 6, and 12 months by the stepwise increase of sulphur content from a very low content at the beginning to approx. two third of the maximum at a profile depth of 1–1.5 mm. The maximum is positioned significantly deeper as for previous exposure periods. The maximum is observed positioned significantly deeper as for previous exposure periods.

The progress of sulphur enrichment for further test specimens is similar to that described above. The corresponding results of their μ XRF analysis are given as sulphur mapping figures in the Supporting Information (Figure S 1 – Figure S 3).

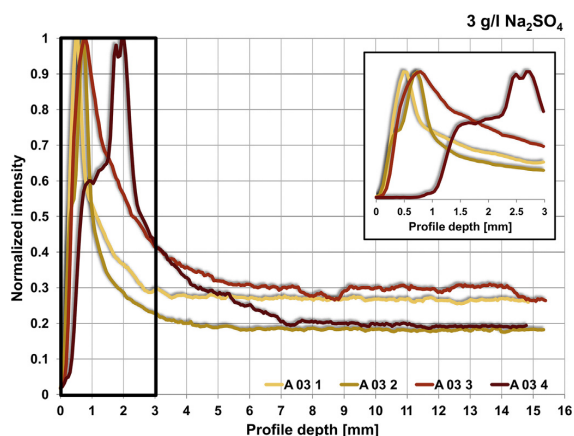


Fig. 2. μ XRF sulphur profile of the reference matrix A (CEM I). A 03 1 – after 3 months; A 03 2 – after 6 months; A 03 3 – after 12 months; A 03 4 – after 18 months of exposure.

3.2. Description of the phase distribution

The results of the SyXRD analysis are discussed for the exposure of all sample matrices to the solution of 3 g/L Na_2SO_4 (Fig. 3, Fig. 4). The results of the samples exposed to other solutions are placed in the Supporting Information (Figure S 4 – Figure S 9).

The graphs illustrate the development of the phase distribution from the surface of the sample prism up to a particular profile depth. Since each cross section represents a full phase profile along the direction of the sulphate ingress in the sample prism, the former prism surface on the edge of the cross section is correlated to the profile depth 0 (at the top of the graph). For direct comparison of the samples with different cement matrices/exposure conditions, all graphs are shown in the same scale of profile depth. Reaction fronts related to the formation of gypsum are indicated by dashed lines. The depletion front of portlandite is shown by a dotted line.

Generally, the phase distribution is similar for all samples, independent of the use of mineral additions and concentration of Na_2SO_4 . It consists of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Aft phase ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), AFm phase

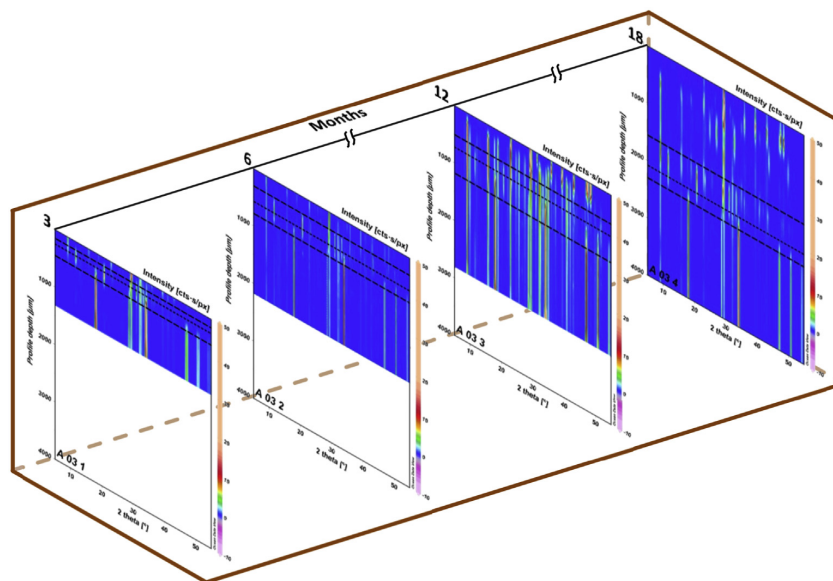


Fig. 3. Progress of the sulphate attack on the reference matrix (CEM I) exposed to the solution of 3 g/L Na_2SO_4 . The gypsum zone is delimited by dashed lines; the depth of portlandite depletion is marked by dotted line. A 03 1 – after 3 months; A 03 2 – after 6 months; A 03 3 – after 12 months; A 03 4 – after 18 months of exposure.

monocarbonate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) and calcite (CaCO_3). The formation of sulphate-bearing phases is directly connected to the ingress of sulphate anions from the external solution and their reaction with cement hydrates. Carbonate-bearing phases are formed already at the beginning of exposure by participation of dissolved CO_2 in the solutions originating from the non-degassed water used for preparation of the exposure solutions. Since the field sulphate attack takes place in the presence of CO_2 from the ambient air, the imitation of a field level of minor carbonation was achieved under the laboratory conditions used.

The graphs show the propagation of the reaction fronts continuously into the depth of the sample, starting from the sample surface. Two reaction fronts were determined, delimiting the gypsum zone. The reaction front closest to the surface indicates the depth of the gypsum depletion. Another, deeper lying, reaction front is related to the maximal profile depth of the gypsum formation. Portlandite belongs to the main crystalline phases of the intact cement matrix and is the main educt for the formation of gypsum. Therefore, a third reaction front was positioned according to the depth of the portlandite depletion.

The reference matrix A (CEM I) (Fig. 3, Table 2) shows the formation of the gypsum-rich zone after 3 months of exposure in the profile depths of 150–450 μm (A 03 1). This zone propagates into the bulk to the profile depths of 300–780 μm after 6 months (A 03 2), 510–1170 μm after 12 months (A 03 3), and 1560–2310 μm after 18 months (A 03 4) of exposure. The depletion of portlandite is positioned in a profile depth of 240 μm after 3 months of exposure and propagating deeper to 570 μm after 6 months, to 720 μm after 12 months, and to 2070 μm after 18 months of exposure.

The sample consisting of CEM I blended with fly ash (Fig. 4 top; Table 3) shows the formation of gypsum after 3 (C 03 1) and 6 months (C 03 2) of exposure directly starting from the prisms surface in the whole profile depth. After 12 months of exposure (C 03 3) gypsum is present, starting from the profile depth of 1260 μm into the deeper layer of the sample. The gypsum zone is localized between 1230 and 2010 μm after 18 months of exposure (C 03 4).

Depletion of portlandite is identified after 12 months of exposure and positioned in the profile depth of 990 μm . It propagates deeper to a profile depth of 1740 μm after 18 months of exposure.

The sample composition blended with slag (Fig. 4 bottom, Table 4) shows the development of the gypsum zone already after 3 months of exposure localized between 60 and 240 μm (D 03 1). This zone propagates deeper into the profile depths 210–510 μm after 6 months (D 03 2), 480–900 μm after 12 months (D 03 3), and 930–1530 μm after 18 months (D 03 4) of exposure. The portlandite depletion proceeds starting from the profile depth of 120 μm after 3 months of exposure. It deepens to 390 μm after 6 months, to 690 μm after 12 months, and to 1320 μm after 18 months of exposure.

The results of the samples exposed to the solution with the concentration of 10 and 20 g/L Na_2SO_4 are shown in the Supporting Information (Figure S 4 – Figure S 9). All sample matrices show the development of the gypsum zone and the front of portlandite depletion propagating more deeply the longer the exposure time and the higher the concentration of the exposure solution.

The profile depth of ettringite formation is for all samples generally attributed to the profile depth of the formation of calcite. The reaction front indicates the presence of calcite above (close to surface) and presence of ettringite below it.

3.3. Comparison of the SyXRD results

General features of the behaviour of cement matrices under sulphate attack are proposed based on the SyXRD data. The development of the gypsum zone and its correlation to the front of the portlandite depletion are illustrated for specific Na_2SO_4 concentrations in the exposure solutions in Figs. 5–7. The zonation of the microstructural profile is due to different reaction processes taking place at a particular profile depth.

The strongest interaction with the surrounding sulphate solution takes place on the surface of the sample prism. The surface of the cementitious material is the barrier, on which the ionic

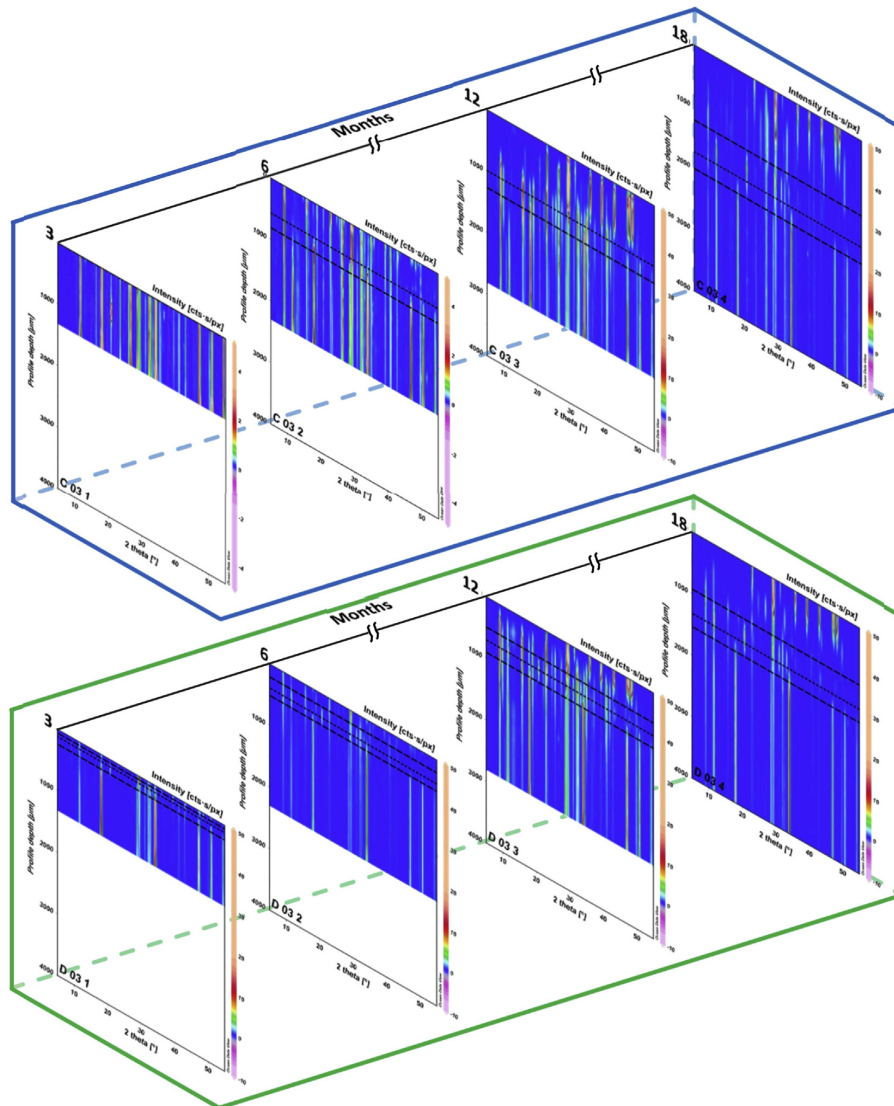


Fig. 4. Progress of the sulphate attack on the blended matrices exposed to the solution of 3 g/L Na₂SO₄; C – CEM I–V (top); D – CEM I–S (bottom). The gypsum zone is delimited by dashed lines; the depth of portlandite depletion is marked by dotted line. C(D) 03 1 – after 3 months; C(D) 03 2 – after 6 months; C(D) 03 3 – after 12 months; C(D) 03 4 – after 18 months of exposure.

Table 2

Zonation of the phase distribution in the reference sample (CEM I).

CEM I	3 months (A 03 1)	6 months (A 03 2)	12 months (A 03 3)	18 months (A 03 4)
Positioning of the gypsum zone	150–450 μm	300–780 μm	510–1170 μm	1560–2310 μm
Front of the portlandite depletion	240 μm	570 μm	720 μm	2070 μm

Table 3

Zonation of the phase distribution in the sample blended with fly ash (CEM I–V).

CEM I–V	3 months (C 03 1)	6 months (C 03 2)	12 months (C 03 3)	18 months (C 03 4)
Positioning of the gypsum zone	–	–	–	1230–2010 μm
Front of the portlandite depletion	0 μm	0 μm	990 μm	1740 μm

Table 4
Zonation of the phase distribution in the sample blended with slag (CEM I–S).

CEM I–S	3 months (D 03 1)	6 months (D 03 2)	12 months (D 03 3)	18 months (D 03 4)
Positioning of the gypsum zone	60–240 μm	210–510 μm	480–900 μm	930–1530 μm
Front of the portlandite depletion	120 μm	390 μm	690 μm	1320 μm

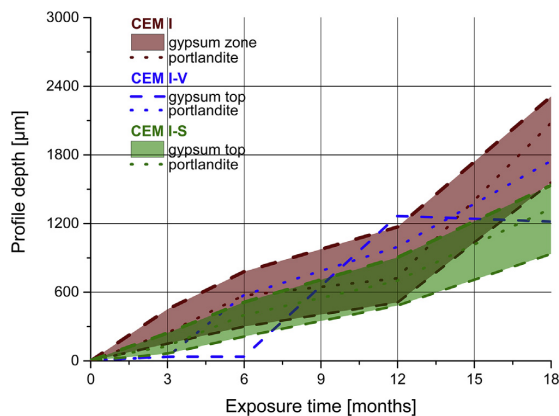


Fig. 5. Temporal alteration of the phase composition after the exposure to the solution with 3 g/L Na_2SO_4 .

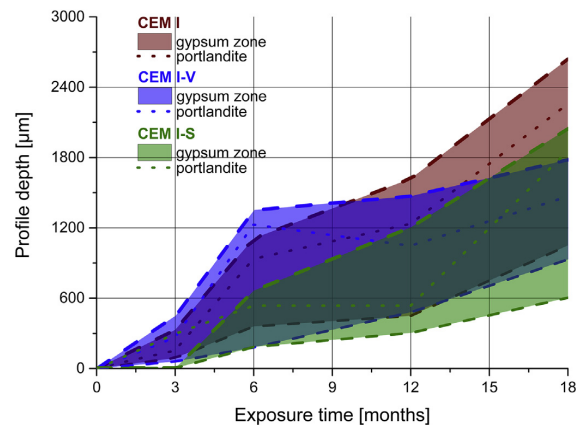


Fig. 7. Temporal alteration of the phase composition after the exposure to the solution with 20 g/L Na_2SO_4 .

interaction between solution and the cement matrix takes place most intensively for attainment of the phase equilibrium.

The composition of the crystalline phases of the samples shows the formation of ettringite and gypsum due to the ingress of sulphates. The distribution of these phases is an indication of the reaction order and kinetics under the given conditions. The gypsum zone is limited by the surface-near reaction front of the gypsum depletion caused by the leaching of Ca^{2+} ions and the deeper lying front of gypsum formation from the penetrating sulphate anions and Ca^{2+} ions donated by the cement hydrates. The gypsum zone forms starting from the surface and propagates deeper with the higher the concentration of Na_2SO_4 and the longer the duration of exposure. It widens into the bulk by prolonged sulphate attack. This

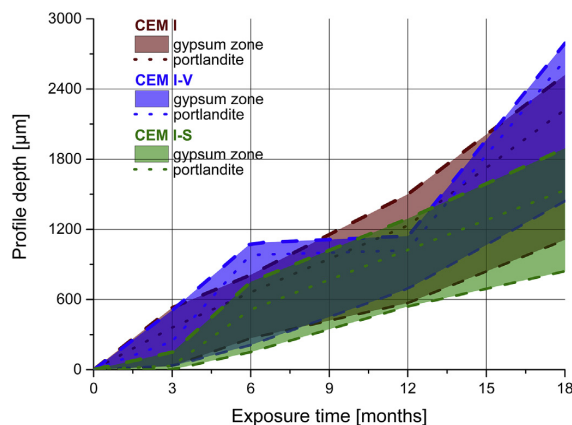


Fig. 6. Temporal alteration of the phase composition after the exposure to the solution with 10 g/L Na_2SO_4 .

indicates the slower propagation of the gypsum depletion front compared to its formation front. So far, the formation of gypsum in the bulk depends on the diffusion of sulphates into the cement matrix and the depletion of gypsum – from the diffusion of Ca^{2+} ions into exterior, the first one is of clear dominance.

Depletion of portlandite is mainly caused by the consumption of Ca^{2+} ions in the gypsum formation reaction. Characteristically, the portlandite front is positioned within the gypsum zone, near and in similar profile to the front of gypsum formation. It indicates that the dynamical process of the portlandite-gypsum transformation in the bulk depth takes place without consumption of Ca^{2+} ions from other cement hydrates.

These results would suggest that the characteristic course of both gypsum formation/depletion fronts and the portlandite consumption front includes acceleration in the first third of the whole exposure period, a slight deceleration in the second third and a strong acceleration in the last third of the exposition. The deceleration could be caused by the development of a sulphate barrier due to the different kinetics of sulphate diffusion from the surrounding Na_2SO_4 solution within the sulphate-rich and gypsum-free zone beneath the surface and the sulphate- and gypsum-free intact area beneath the gypsum zone. In the advanced stages of sulphate attack, the diffusion of sulphates within the sulphate-rich gypsum zone is also significant. The diffusion of sulphates within the cement matrix is, in turn, influenced by the kinetics of the bounding reaction of sulphates in cement hydrates. These processes result in the formation of the gypsum zone at the beginning of exposure and its increase in advanced stages of sulphate attack. Resulting crystallization pressure due to the formation of secondary sulphate-bearing phases, first of all ettringite, leads to the formation of cracks enhancing the ingress of sulphates into the bulk and accelerating damage of microstructure. Ettringite forms close to the surface of the cement prism at the beginning of exposure. The longer the exposure period, the deeper in the cement matrix it is found to be formed. After 12 months of the exposition, ettringite

starts to deplete from the surface due to the decrease of pH, mostly caused by carbonation (s. chapter 3.2). This is indicated by the correlation of profile depth of calcite formation and ettringite depletion. Observations on the ettringite formation and decomposition in presence of carbonate source were investigated thoroughly [8,34–37]. Sulphates are bound by AFm resulting in the formation of the AFt phase ettringite, which becomes unstable in the surface near layers by pro-longed sulphate attack and decomposes slowly. Correlations between the processes of gypsum and ettringite formation are not evident for solutions with Na₂SO₄ concentrations in the ranges used.

The reference cement matrix without SCM shows the strongest increase of the gypsum zone compared to blended matrices. Slag seems to decelerate sulphate attack the most. In general, the course of sulphate attack based on the profile of the gypsum zone and portlandite depletion front seems to be similar. The strongest difference between ac-/deceleration is noticed for the sample matrix blended with fly ash and exposed to 3 g/L Na₂SO₄ solution. This cement matrix shows gypsum formation throughout the whole profile depth investigated after 3, 6, and 9 months. The zonation of gypsum caused by its decomposition in deeper bulk is first identified after 18 month of exposure. Using of SCM seems to influence the kinetics of diffusion process of sulphates within the hydrated matrix. No significant influence on the mechanism of chemical sulphate binding and enrichment is observed.

The temporal and concentration-dependent course of sulphate attack on the cement matrices investigated seems to start by the formation of ettringite and gypsum on the sample surface, propagating deeper with longer exposure periods and higher the Na₂SO₄ concentrations. Further, the gypsum zone starts to form. It proceeds and widens deeper into the bulk. The depletion of ettringite depends on the depth of CO₃²⁻ ingress indicated by the formation of calcite and followed by the significant reduction of pH. Ingress of sulphates caused reduction of pH, as well, which seems to be in minor range and hence to prevent strong depletion of ettringite in deeper hydrated matrix. The mechanism described above is observed for each sulphate concentration in the exposure solutions. Hence, the course of sulphate attack seems to be the same in the range of sodium sulphate concentrations and for the Portland cement based cementitious matrices with higher w/b used in this study.

4. Conclusions

In this study, the deterioration of cement paste exposed to sodium sulphate solutions with staggered concentrations was followed. The phase composition was determined at regular intervals in the time span from 3 up to 18 months. The investigations were carried out on cross sections prepared along the direction of sulphate penetration. These cross sections preserve any secondary phases where and in which amounts they were formed under sulphate attack. Synchrotron-based X-ray diffraction analysis was used for the measurements with high spatial resolution. The sequence of reactions leading to depletion of original hydrates and formation of secondary phases can in this way be followed. On the basis of the data obtained, the temporal course of sulphate attack could be analysed.

The propagation of sulphate attack and processes behind it could be described exactly by following the temporal phase formation stages. Different reaction fronts allow the zonation of attacked cement bulk. The front of portlandite depletion is correlated to the gypsum zone and seems to remain in dynamical equilibrium with it. Caused by sulphate ingress, formation of ettringite is followed by its depletion during prolonged exposure and is related to minor carbonation on the sample surface. Use of fly

ash and slag slows the diffusion of sulphates physically due to higher density of hydrated matrix. The particular mechanisms of resistance seem to be very similar.

The sodium sulphate concentrations in the range of 2.03–13.52 g/L SO₄²⁻ used in this study form the basis concentration range for accelerated simulations of sulphate attack on the Portland cement based cementitious materials under particular exposure conditions. Furthermore, fast testing methods of sulphate resistance can be performed by considering the results obtained. One of the topics for future research is to examine the mechanisms of the sulphate attack induced by sulphate concentrations below 2 g/L SO₄²⁻ similar to the sulphate concentrations causing sulphate attack in the field. The prediction of the future behaviour of the cement matrices investigated is possible based on the high spatial resolution data obtained. Furthermore, the method applied allows detailed identification of the phase distribution with high spatial resolution for novel cements and other complex multi-phase materials. This application is very interesting for the identification and assessment of endangered constructions exposed to the influence of damaging substances.

Author contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Acknowledgements

We thank C. Lehmann for the support by the preparation of sample prisms. Thanks are also for A. Gardei and D. Werner for the accomplishment of μXRF analysis and for R. Kocadag for the preparation of cross sections.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.08.006>.

Abbreviations

SyXRD	synchrotron X-ray diffraction
SCM	supplementary cementitious materials
μXRF	micro X-ray fluorescence analysis
AFt	cement hydrate phases with a general formula [Ca ₃ (Al,Fe)(OH) ₆ · 12H ₂ O · X ₃ · nH ₂ O [38], where X is an exchangeable single or a half of double charged anion, e. g. OH ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻
AFm	cement hydrate phases with a general formula [Ca ₂ (Al,Fe)(OH) ₆ · X · nH ₂ O [39], where X is an exchangeable single or a half of double charged anion, e. g. OH ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻

References

- [1] G.M. Idorn, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 3–10.
- [2] K. van Breugel, Incentives and preconditions for realizing durable concrete structures-key issues a implementation, in: K. Kovler (Ed.), 2nd International RILEM Workshop on Concrete Durability and Service Life Planning ConcreteLife'09, RILEM Publications SARL, Haifa, Israel, 2009, pp. 595–604.
- [3] K. Kovler, N. Roussel, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 775–792.
- [4] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 915–921.
- [5] E.F. Irassar, B.O. R. D.M. A., P.J. M., in: Proc. 7th CANMET/ACI Int. Conf. On Durability of Concrete, 2006, pp. 589–606. ACI Special Publication 234, Farmington Hills, MI, pp. USA.
- [6] C. Yu, W. Sun, K. Scrivener, *Cem. Concr. Res.* 43 (2013) 105–111.
- [7] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenchwander, K. Scrivener, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1111–1121.

- [8] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 1027–1038.
- [9] W.G. Hime, B. Mather, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 789–791.
- [10] A. Neville, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1275–1296.
- [11] F. Bellmann, B. Moser, J. Stark, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 358–363.
- [12] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 341–346.
- [13] B. Tian, M.D. Cohen, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 117–123.
- [14] Z.Q. Liu, D.H. Deng, G. De Schutter, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 692–701.
- [15] E.F. Irassar, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 241–254.
- [16] F.P. Glasser, *Mater. Sci. Concr.: Sulfate Attack Mech.* (1999) 98–122. Am. Ceram. Soc., Special volume.
- [17] M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie, *Performance of Cement-based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, Springer, 2012. State-of-the-Art Report, RILEM TC 211-PAE.
- [18] M.D. Cohen, B. Mather, *ACI Mater. J.* 88 (1991) 62–69.
- [19] W. Kunther, B. Lothenbach, K.L. Scrivener, *Cem. Concr. Res.* 46 (2013) 23–29.
- [20] D.-Y. Yang, J.-J. Luo, *Constr. Build. Mater.* 36 (2012) 129–134.
- [21] R. El-Hachem, E. Roziere, F. Grondin, A. Loukili, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1327–1335.
- [22] S. Martínez-Ramírez, M. Frias, C. Domingo, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 555–561.
- [23] S. Martínez-Ramírez, J.V. García-Ramos, S. Sánchez-Cortés, C. Domingo, M.T. Blanco-Varela, T. Blasco, *Adv. Cem. Res.* 18 (2006) 111–117.
- [24] S. Sahu, D.L. Exline, M.P. Nelson, *Cem. Concr. Compos.* 24 (2002) 347–350.
- [25] A. Leemann, R. Loser, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 74–83.
- [26] Q. Zeng, K. Li, *Mater. Struct.* (2014) 1–14.
- [27] M.C. Schlegel, U. Mueller, U. Panne, F. Emmerling, *Anal. Chem.* 83 (2011) 3744–3749.
- [28] J. Stroh, M.C. Schlegel, E.F. Irassar, B. Meng, F. Emmerling, *Cem. Concr. Res.* 66 (2014) 19–26.
- [29] J. Skibsted, C. Hall, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 205–225.
- [30] O. Paris, C.H. Li, S. Siegel, G. Weseloh, F. Emmerling, H. Rieseemeier, A. Erko, P. Fratzl, *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) s466–s470.
- [31] A.P. Hammersley, K. Brown, W. Burmeister, L. Clautre, A. Gonzalez, S. McSweeney, E. Mitchell, J.P. Moy, S.O. Svensson, A.W. Thompson, *J. Synchrotron Radiat.* 4 (1997) 67–77.
- [32] R. Schlitzer, *Ocean Data View*, 2014. <http://odv.awi.de>.
- [33] ICDD, PDF-2, 2008.
- [34] C.D. Lawrence, *Mag. Concr. Res.* 42 (1990) 249–264.
- [35] W. Müllauer, R.E. Beddoe, D. Heinz, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 618–626.
- [36] M. Castellote, C. Andrade, X. Turrillas, J. Campo, G.J. Cuello, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1365–1373.
- [37] W. Kunther, B. Lothenbach, K. Scrivener, *Cem. Concr. Res.* 44 (2013) 77–86.
- [38] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Telford, 1997.
- [39] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 118–130.

*3. Pathway of a damaging mechanism –
Analyzing chloride attack by synchrotron based X-ray diffraction.*

M.-C. Schlegel, **J. Stroh**, K. Malaga, B. Meng, U. Panne
und F. Emmerling

Solid State Sciences, 44, 45-54, **2015**



Pathway of a damaging mechanism – Analyzing chloride attack by synchrotron based X-ray diffraction



M.C. Schlegel^a, J. Stroh^b, K. Malaga^d, B. Meng^b, U. Panne^{b, c}, F. Emmerling^{a, *}

^a Helmholtz-Center Berlin for Materials and Energy (HZB), Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Germany

^b BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Richard-Willstaetter-Strasse 11, 12489 Berlin, Germany

^c Department of Chemistry, Humboldt-Universitaet zu Berlin, Brook-Taylor-Strasse 2, 12489 Berlin, Germany

^d CBI Swedish Cement and Concrete Research Institute, Brinellgatan 4, 504 62 Borås, Sweden

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 January 2015

Received in revised form

24 March 2015

Accepted 26 March 2015

Available online 12 April 2015

Keywords:

Portland cement

In-situ

X-Ray diffraction

EDX

Durability

Chloride attack

ABSTRACT

Typically, the changes of the phase compositions due to the chemical attack are studied in-situ only by chemical analysis or microscopy. In this study, the chloride transport and binding in the cement matrix in different cementitious materials was analyzed by synchrotron based X-ray diffraction (SyXRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Sample materials consisting of cement paste were embedded in high concentrated sodium chloride solution over different time spans. Afterwards, the phase and chemical compositions were determined. The high spatial resolution and the information about the chloride distribution offer a detailed view of chloride binding in the cement matrix and allow the conclusions about the degradation mechanisms. The results are discussed related to the influence of different supplementary cementitious materials on the damaging mechanism.

© 2015 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Cementitious materials are a substantial part in our daily life. However, aspects of their durability are mostly derived by mechanical strength analysis after a damaging process occurred. Among others, the durability of reinforced concrete depends on the interaction of the cement matrix with its environment. Carbonation or chloride ingress, e.g. by contact with seawater or deicing salt, could reduce the pH-value of the pore solution, which leads to a collapse of the natural passivation layer on the reinforcement's surface. Corrosion sets in and as a result the mechanical strength of a whole construction decreases. In the beginning, both the carbonation and the chloride ingress retard the spontaneous decrease of the pH-value and the corrosion of reinforcement. The carbonation of the cement matrix reduces the pore space and lowers the diffusion rates. In case of chloride ingress the formation of secondary phases can decelerate the corrosion of the steel reinforcement by binding chloride ions in secondary phases.

During continuous chloride ingress, the capacity to bind chloride ions is exceeded depending on the solution's concentration [1–6].

In this study, the binding mechanisms of chloride ions were analyzed over different time spans. The phases and the chemical compositions are determined with synchrotron based X-ray diffraction (SyXRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Former analyses shows, that the combination of these both experimental methods allow characterizing the phase composition as a function of the profile depth in a detailed manner [7]. The reconstruction and comparison of the ingress of chloride in cement paste samples of different compositions offer a detailed insight into the binding mechanisms of blended cements.

2. Theoretical background

Hardened cement paste consists of cement hydrates which are formed during the cement hydration. Calcium silicate hydrates (C–S–H) build a group of phases which can be described by the sum formula $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The hydrates of this group differ from other cement hydrates by their poorly ordered crystalline structure and are therefore X-ray amorphous [2,8]. Portlandite consists of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The alumina (ferric) oxide monosubstituted (AFm) phases

* Corresponding author.

E-mail address: franziska.emmerling@bam.de (F. Emmerling).

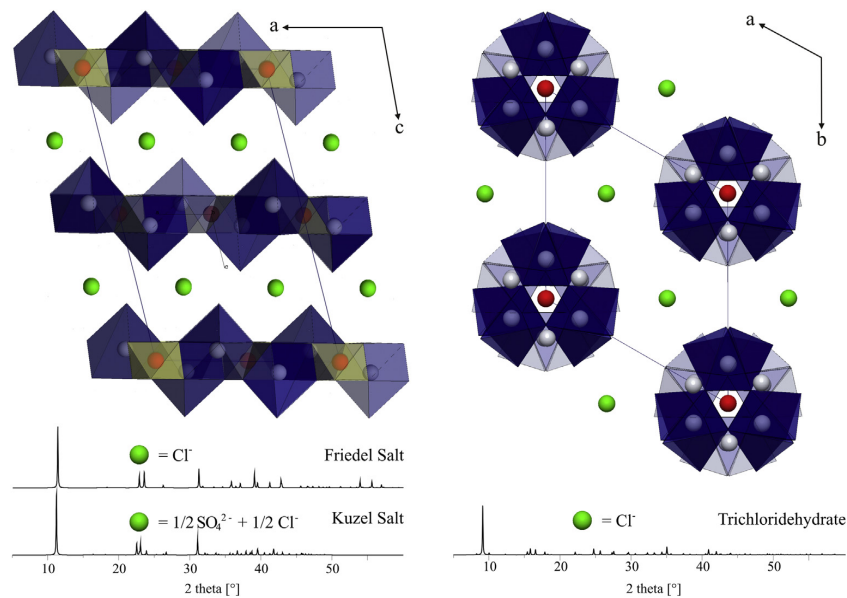


Fig. 1. The unit cells of Friedel salt parallel b (left) and trichloridehydrate parallel c (right) representing the crystal structure of the AFm and AFt phases. The aluminum polyhedra are depicted in yellow, the calcium polyhedra in blue. Red - alumina atoms, green - atomic positions, which can be occupied by different anions. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

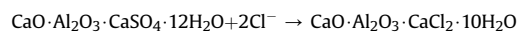
Chemical composition of the matrix components.

Constituent	Amount, %		
	OPC	Fly ash	Slag
CaO	62.80	3.83	54.93
SiO ₂	20.56	60.03	16.03
Al ₂ O ₃	4.36	17.79	9.62
SO ₃	3.45	0.55	3.27
Fe ₂ O ₃	2.27	7.48	0.31
MgO	2.14	1.66	9.91
K ₂ O	0.95	3.48	1.38
Na ₂ O	0.28	0.64	0.54
other	0.79	1.41	1.04
Loss of ignition	2.40	3.13	2.97

are represented by the general formula $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where Al can be partly replaced by Fe. The X position is occupied by a singly charged anion (e.g. Cl^- , OH^-) or half-occupied by a doubly charged anion (e.g. SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Typical AFm phases are the monosulfate ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), the monocarbonate ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), the Friedel salt ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), and AFm solid solutions of containing more than one anion in the X position [9,10]. In a non-influenced cement matrix, the AFm phase is typically presented by monosulfate. The alumina (ferric) oxide trisubstituted (AFt) phases are represented by the general formula $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A typical AFt phase is ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) [11]. Ettringite is formed during the initial cement hydration and transforms to monosulfate during later hydration stages.

Uptake of chlorides in cement hydrates by the diffusion of chlorides into the microstructure is taking place basically by following chemical and physical interactions:

- Binding of chlorides by AFm resulting in the formation of Friedel salt



- Binding of chlorides by AFt resulting in the formation of trichloridehydrate:



- Binding in C–S–H by the adsorption of chlorides chemically and physically on the surface and in the interlayer spaces of C–S–H [12].
- Presence of higher chloride concentrations in the pore structure of the cement matrix [3,13].

The secondary chloride phases are part of AFm or AFt. The number of measurement points between the connecting lines represents the amounts of different secondary phases within the cement matrix in the specific profile depth.

The secondary chloride phases can be distinguished by the different reflection positions in a diffraction pattern. The XRD patterns of pure secondary phases are shown in Fig. 1. Additional examples for AFm and AFt formation, structures and database entries are described in the literature [9,10,14–20].

Chemical binding of chlorides by cement hydrates, in particular the formation of Friedel salt, is generally assessed as positive. Free chlorides are bound chemically and possible damage to cement structure is prevented. However, the binding capacity could be exhausted for chloride-saturated cement matrix resulting in the higher concentration of free chlorides in the pore structure.

The chloride-induced damage of the cement matrix is mostly related to the so-called chloride-induced corrosion of the reinforcement. Due to high alkaline pH in the original hydrated cement, the steel reinforcement is protected by the passivate layer

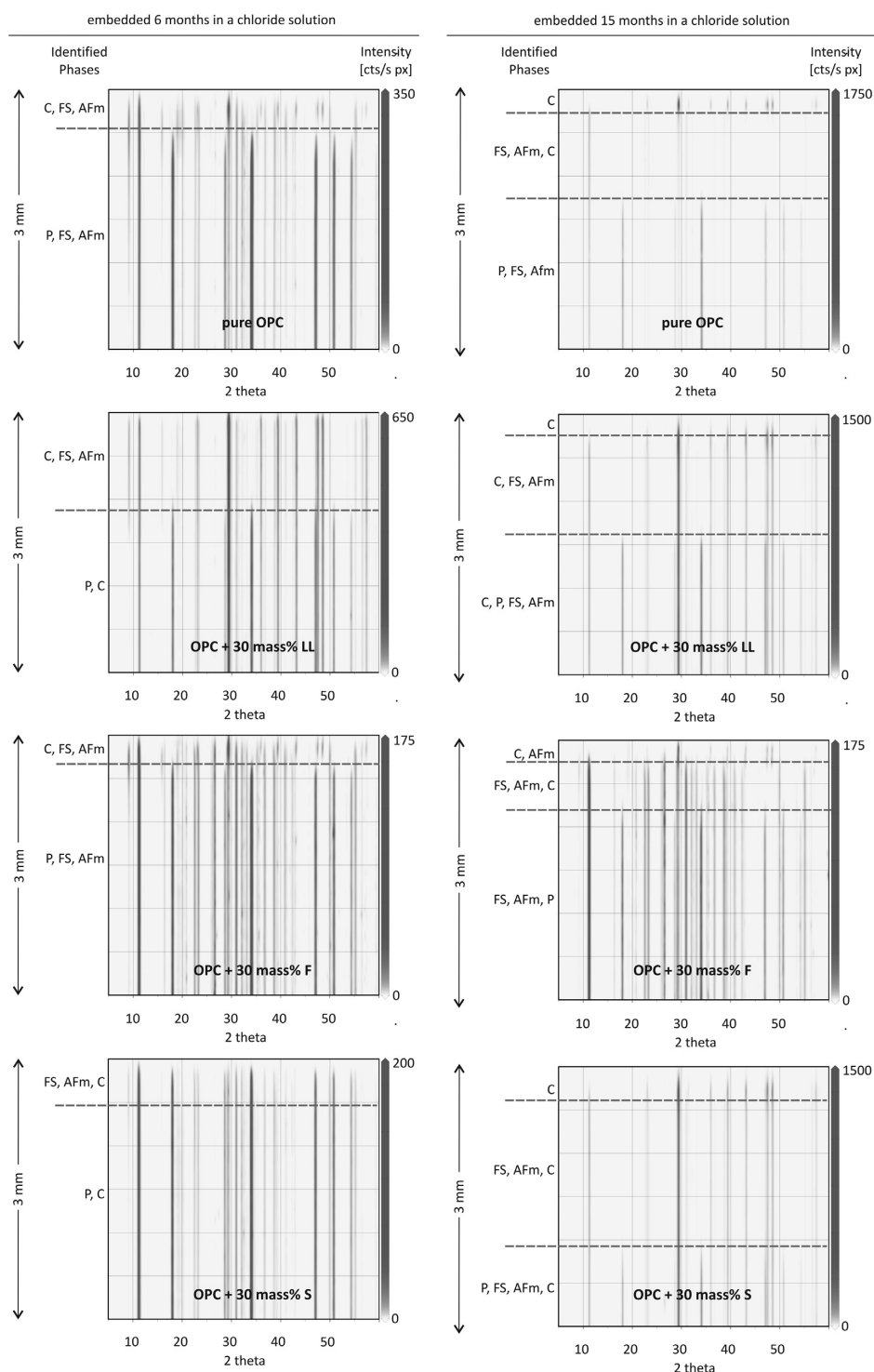


Fig. 2. Diffraction patterns (top view) collected after six (left column) and 15 months (right column) in chloride solution. The identified phases are portlandite (P), calcite (C), AFm solid solution (AFm) and Friedel salt (FS).

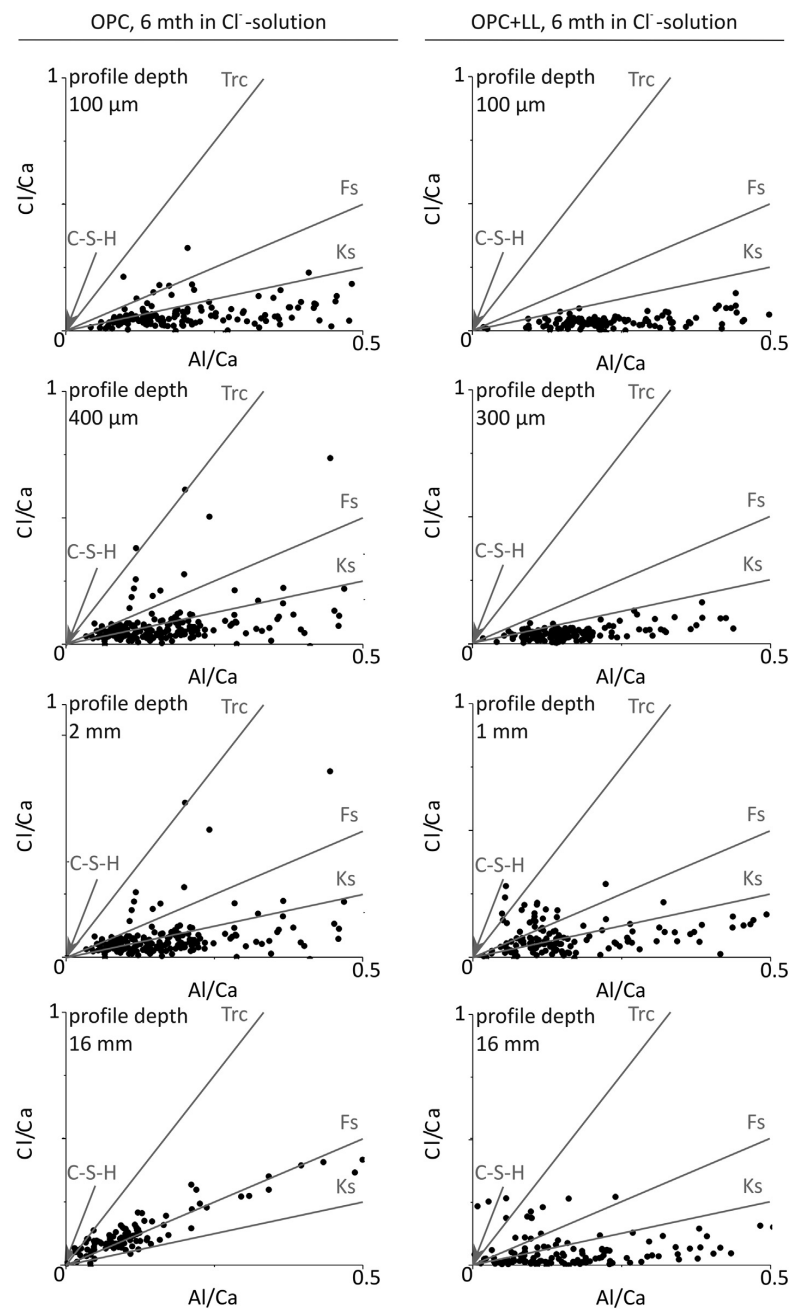


Fig. 3. Results of EDX analysis of OPC and OPC + LL after six months of the chloride ingress. The spectra were collected at four different profile depths of each sample specimen (the atom ratio of pure end members are plotted for trichloridehydrate = Trc, Friedel salt = Fs, Kuzel salt = Ks).

consisting of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [21]. Decrease of pH caused e.g. by the influence of CO_3^{2-} from the surrounding environment destroys the passivate layer of the reinforcement. The local enrichment of free chlorides above the so-called chloride threshold causes the pitting corrosion. The occurrence of the steel corrosion is only possible in presence of water as electrolyte and encouraged in presence of

CO_3^{2-} [13,22].

Regarding the influence of chloride embedding on the binding capacity of the hardened cement the corrosion products act as expansive, because they claim more volume in hardened cement matrix. The formation of cracks results in providing additional ways for ingress of further chemicals from the outside [21].

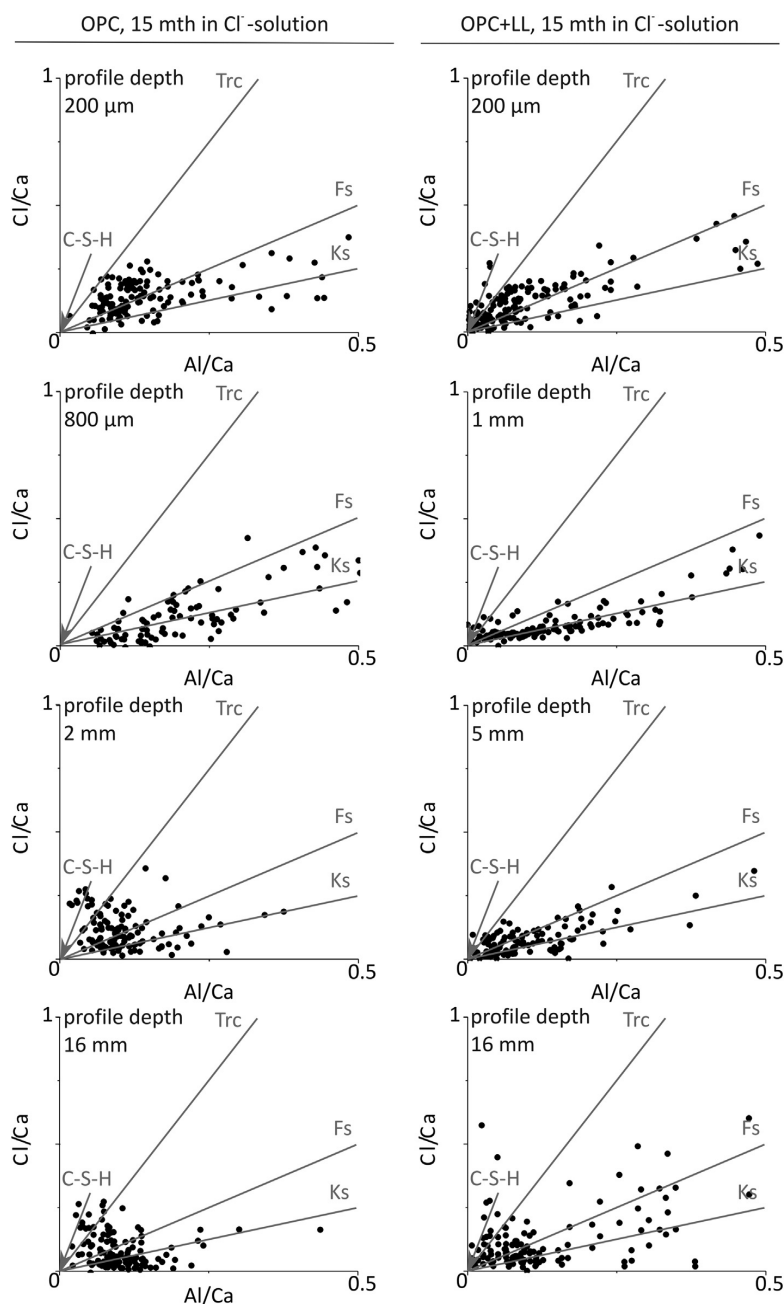


Fig. 4. Results of EDX analysis of OPC and OPC + LL after 15 months of the chloride ingress. The spectra were collected at four different profile depths of each sample specimen (the atom ratio of pure end members are plotted for trichloridehydrate = Trc, Friedel Salt = Fs, Kuzel Salt = Ks).

3. Material and methods

3.1. Sample preparation

The sample materials consisted of Ordinary Portland cement (OPC) and blended cements where 30% of the clinker was replaced

by limestone (OPC + LL), class F fly ash (OPC + F) or ground granulated blast furnace slag (OPC + S). The chemical composition of the binder and blending materials used is given in Table 1. After preparation the samples hardened above water at room temperature for four weeks. The embedding time was six and 15 months. The dimension of the specimens was $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ and the

cement paste was prepared with a water/cement ratio of 0.6. Chloride ingress was simulated under laboratory conditions by embedding sample specimens in NaCl solution (33 g/l). After embedding, the samples were prepared into thick sections with a dimension of $40 \times 40 \times 0.2 \text{ mm}^3$. During the preparation process, the sample specimens were cooled with petroleum to circumvent the dissolution of water soluble phases. Between each preparation step the samples were stored in a N_2 -glove box to avoid carbonation.

3.2. Experimental setup

The SyXRD experiments were performed at the synchrotron BESSY II at the micro focus beamline μSpot (Helmholtz-Centre Berlin for Materials and Energy, HZB) with a wavelength of $\lambda = 0.999872 \text{ \AA}$ [23]. Profile scans were measured from the sample surface down to a profile depth of 3 mm with a spatial resolution of $10 \text{ }\mu\text{m}$. During the measurement, the thin section was moved 10 mm parallel to the surface for 60 s to improve the count statistic. The Ocean Data Viewer software was used to project the resulting diffraction patterns in a top view [24]. An overview of the change of reflection intensities and -positions as a function of the profile depth is given [25]. The q -values were converted to 2θ ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$) values to provide a direct comparison to results obtained by XRD in the laboratory (X-ray tube with Cu anode). The phase identification procedure was carried out with the search/match algorithm of the EVA software (Bruker, Germany).

For the EDX backscatter analysis, the SEM (Joel, JSM-5310LV, Sollentuna, Sweden)-EDX (Oxford, Stockholm, Sweden) was used operating with 15 kV and 33 μA . 100–150 spectra were collected at profile depths, where the chloride concentration changes significantly with a spot size and acquisition time of 2 μm and 30 s. The matrix consists mainly of C–S–H phases, portlandite, and mono-sulfate. The chemical composition of these primary phases did not influence the results and corresponding counting statistics. Analyzing the hydrated matrix avoids interferences with partly hydrated cement clinker phases and inner product C–S–H forms on the collected data. All elemental concentrations were normalized by the Ca-value.

A suitable method for the phase identification by EDX-analysis is to calculate and plot the atom ratios Al/Ca against S/Ca analyzing the sulfate attack [26–28]. Following this procedure, the change of the phase composition due to a chloride attack was identified by plotting the Al/Ca- against Cl/Ca-ratio. The atomic ratios of the pure C–S–H (Al/Ca = 0, Cl/Ca = 0) and the secondary chloride phase Friedel salt (Al/Ca = 0.5, Cl/Ca = 0.5), Kuzel salt (Al/Ca = 0.5, Cl/Ca = 0.1/3) and a calculated trichlorohydrate structure (Al/Ca = 1/3, Cl/Ca = 0.5) are depicted and connected with lines.

4. Results and discussion

The results of the phase determination by both SyXRD and SEM-EDX are reported and discussed. De- and accelerating effects due to the supplementary cementitious materials are described compared to the changes of the phase compositions of pure OPC during chloride ingress. The resistance against chloride ingress is assessed based on the positions of the reaction fronts dividing the zones of different phase composition identified. The presence of portlandite indicates the border between damaged and unaffected cement matrix.

4.1. OPC

After six month in the chloride solution, the secondary phases calcite, AFm solid solution, and the Friedel salt were identified from

the sample surface down to a profile depth of 460 μm . Below this profile depth, portlandite was identified instead of calcite (Fig. 2). The presence of calcite indicates the profile depths where the sample material is already carbonated due to its interaction with the environmental CO_2 .

Friedel salt and AFm solid solution were identified over the whole analyzed profile depth with higher reflection intensities within the sample surface area. The formation of AFm solid solution could be explained by small amounts of sulfate, which were mobilized during the adsorption of Cl^- by C–S–H phases during the chloride ingress. Portlandite is present below the profile of 460 μm .

This indicates that the damaging process is finished at the sample surface and continues over the whole analyzed profile depth. The calculated atom ratios of EDX spectra collected at 100 μm and 400 μm show a distribution of the main part of the data points around the line between the C–S–H phases and Kuzel salt (Fig. 3). With increasing profile depth, the calculated data points are closer to the line between the C–S–H phases and Friedel salt and are closer to the C–S–H phase composition. The EDX results indicate that the type of the secondary phases changes by increasing profile depth.

The data suggest that the chloride ions are adsorbed at the surface of the C–S–H phases at the beginning of the chloride ingress and the concentration necessary for the crystallization of the secondary chloride phases is not reached at this stage of the chloride attack. The results of the EDX analysis represent the average amount of Cl^- of the sample material. An impression of the amount of the secondary phases itself is given by the distribution of the data points. At profile depths of 100 μm and 400 μm the calculated data points are more distributed as at 2 mm and 16 mm profile depth. The amounts of secondary phases decrease with increasing profile depth, which confirms the SyXRD analysis.

After 15 months in the chloride solution, the crystallization of secondary chloride phases was identified in a deeper profile due to the propagating chloride ingress (Fig. 2). The results of the EDX analysis show an increase of the chloride concentration at each profile depth (Fig. 4). Portlandite was identified below a profile depth of 1260 μm . The carbonation of the sample material continues. The results of the EDX analyses are similar to the results of the analysis after six months. The spectra show enhanced Cl^- amounts over the whole profile depth; however the calculated data points are distributed closer to the C–S–H phases by increasing profile depths.

In the following, the results of the phase composition of pure cement paste embedded in a high concentrated chloride solution are compared with sample materials containing different supplementary cementitious materials.

4.2. OPC with 30 mass% LL

The sample material embedded over six months shows calcite, the secondary phases Friedel salt and AFm solid solution from the sample surface down to a profile depth of 1210 μm (Fig. 2). Below this profile depth, only portlandite was identified as a hydrate phase, and calcite was found down to the maximum analyzed profile depth of 3 mm. The initial formation of Friedel salt and AFm solid solution at the sample surface seems to be increased by the presence of this type of supplementary cementitious material. Limestone is more readily soluble compared to the cement hydrate phases. The pore space increases during the ingress of the embedding solution, which results in higher diffusion rates for the chloride ions. In contrast, below a profile depth of 1210 μm only portlandite and calcite were identified. The initial formation of secondary chloride phases over the whole analyzed profile depth

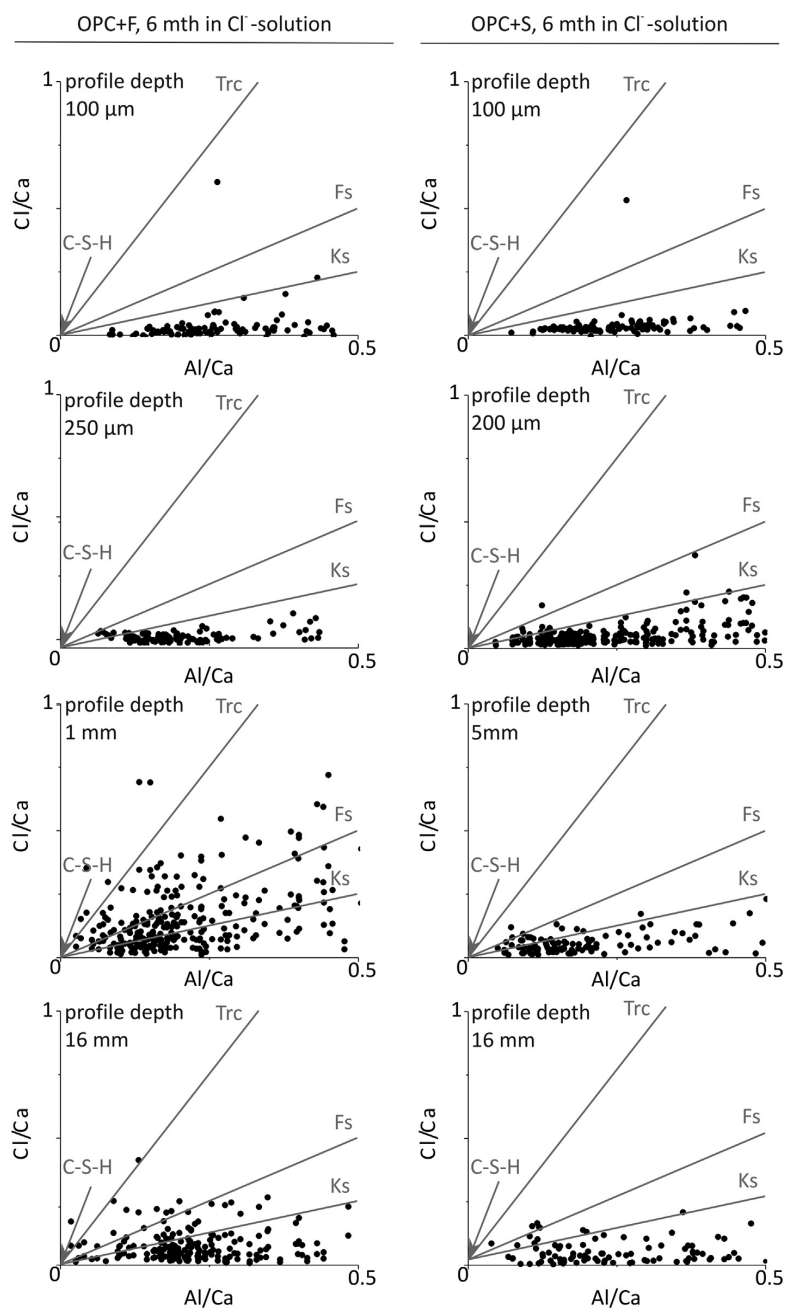


Fig. 5. Results of EDX analysis of OPC + F and OPC + S after six months of the chloride ingress. The spectra were collected at four different profile depths of each sample specimen (the atom ratio of pure end members are plotted for trichlorohydrate = Trc, Friedel Salt = Fs, Kuzel Salt = Ks).

seems to be inhibited by using limestone as supplementary cementitious material. The collected EDX spectra show enhanced chloride concentration and some data points enhanced chloride and aluminum concentrations (Fig. 3). Obviously, the chloride ions are bound on the surface of the C–S–H phases by adsorption and the amount of already crystallized secondary chloride is too low to

be detectable by SyXRD.

After 15 months in the chloride solution, the secondary phases Friedel salt, AFm solid solution and calcite were identified over the whole analyzed profile depth. Portlandite was identified below the profile depth of 1860 μm (Fig. 2). The chloride concentration increases and the formation of secondary chloride phases starts. The

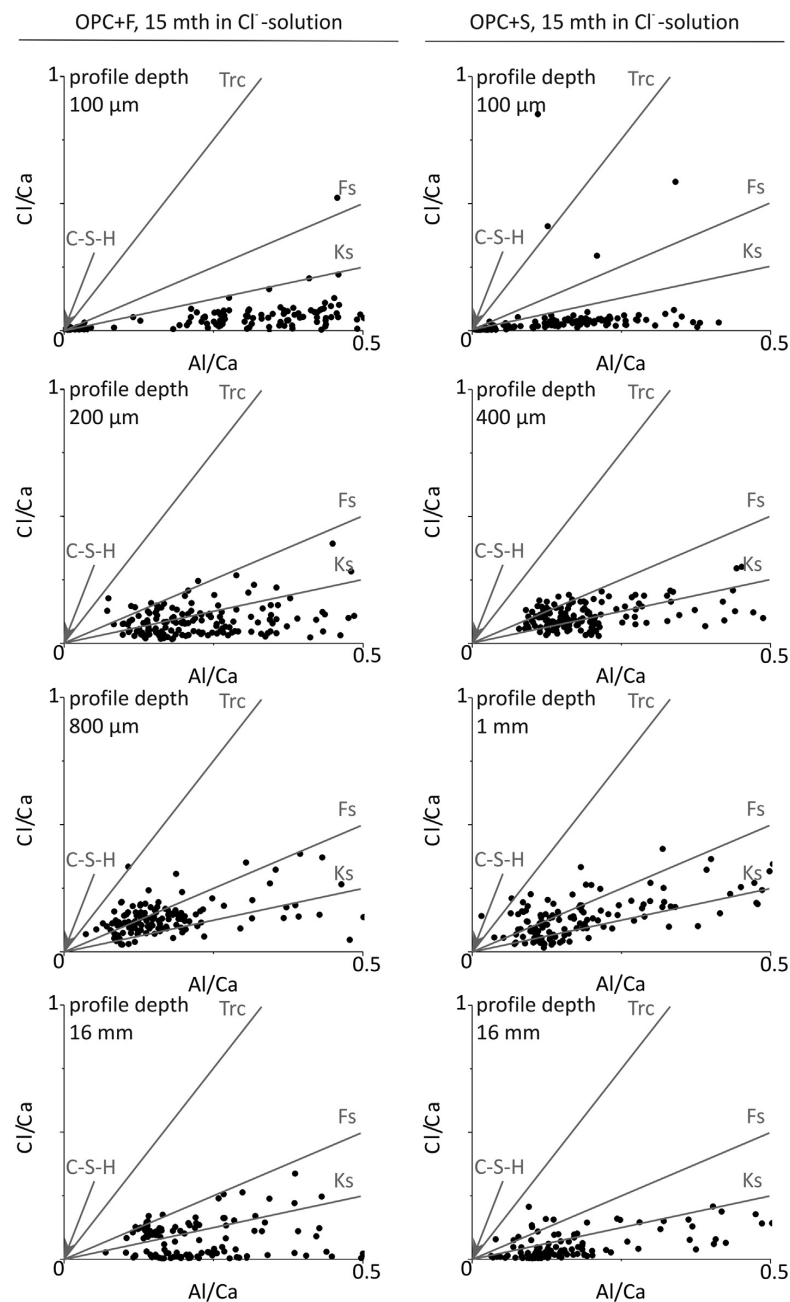


Fig. 6. Results EDX analysis of OPC + F and OPC + S after 15 months of the chloride ingress. The spectra were collected at four different profile depths of each sample specimen (the atom ratio of pure end members are plotted for trichloridehydrate = Trc, Friedel Salt = Fs, Kuzel Salt = Ks).

results of the EDX analysis show enhanced Cl^- concentration, which decreases by increasing profile depth (Fig. 4). Chloride could still be determined at the profile depth of 16 mm.

In the phase composition of the samples containing limestone as supplementary cementitious material, it is not possible to distinguish between the calcium carbonate from limestone and

formed during the reaction of the sample material with CO_2 of the surrounded atmosphere. The EDX analysis shows higher calcium concentration in deeper profile depths compared to the concentrations observed within the sample material consisting of pure cement paste. This rise of CaCO_3 concentrations due to carbonation is negligible.

4.3. OPC with 30 mass% F

After six months of exposition to the chloride solution, the phase identification shows the same phase composition compared to the sample material consisting of pure cement paste (Fig. 2). Above a profile depth of 360 μm , calcite was identified. Below this profile depth, portlandite was identified in accordance to the presence of Friedel salt and AFm solid solution. The chloride attack is decelerated due to the F as supplementary cementitious material. The EDX spectra show enhanced Cl^- concentrations and confirm the SyXRD results (Fig. 5).

After 15 months, the phase composition of the sample material changes at the profile depths of 390 μm and 690 μm (Fig. 2). At the surface area calcite was identified representing the carbonation of the sample material and the formation of AFm solid solution due to chloride ingress. Below 390 μm , Friedel salt and AFm solid solution were identified. Their amounts remain constant by increasing profile depth. Below 690 μm , portlandite was identified. The results of the EDX analysis show enhanced Cl^- concentration at a profile depth of 16 mm (Fig. 6). At the profile depth of 200 μm , the main part of the data points is distributed in the area between trichloridehydrate and Friedel salt. At a profile depth of 800 μm , the main part of the calculated data points is closer to the line between the C–S–H phases and Friedel salt. This material seems to be most resistant against the chloride attack as compared to all other analyzed sample materials. The fly ash is well grained and the particles have a spherical shape, therefore the pore space is filled effectively and prevents the diffusion of the chloride solution. In contrast, AFm phases were identified from a profile depth of 390 μm to the maximum analyzed profile depth. The high aluminum concentration of the fly ash promotes the initial formation of AFm phases.

4.4. OPC with 30 mass% S

The chloride attack seems to be decelerated if S is used as supplementary cementitious material. After embedding the sample specimen during six months in the chloride solution, the phase composition changed at a profile depth of 530 μm and the identified phases are the same as identified by chloride attacked pure OPC (Fig. 2). The amount of Friedel salt is significantly lower. Below a profile depth of 530 μm , only portlandite and calcite were identified as crystalline phases. The results of the EDX analysis show a similar behavior (Fig. 5). The main part of the calculated data points are below the line between the C–S–H phases and Kuzel salt. In deeper profile the Cl/Ca ratio is higher compared to the spectra collected within the sample surface area. A possible explanation of the decreased chloride attack is given by the latent hydraulic reaction between slag and amorphous C–S–H phases. The pore space and the diffusion rate of the chloride ions are decreased.

After 15 months in chloride solution, this material shows the highest degree of degradation due to the chloride ingress. The secondary phases calcite, Friedel salt, and AFm solid solution were identified down to the maximum analyzed profile depth, which is confirmed by the results of the EDX analysis (Figs. 2 and 6). Portlandite can only be identified below 2060 μm . The initial high resistance against the chloride ingress due to the latent hydraulic reaction no longer exists. It is possible that the C–S–H phases, which were formed during the latent hydraulic reaction of the slag, were carbonated. The carbonation is more pronounced as compared to all other sample materials (excluded the OPC + LL, where the grade of carbonation cannot be determined). Secondary calcite is identified over the whole analyzed profile depth. Calcite is readily soluble as the cement hydrate. The amount of secondary

phases and the pore space increase during the solution ingress. Both lead to the initiation of the chloride attack in deeper profiles.

5. Conclusion

The combination of both structural and spectroscopic X-ray analysis is a promising analytical tool and offers a comprehensive insight into the profile depth where different damaging mechanisms proceed [20]. Both crystalline and amorphous phases can be analyzed in a detailed manner.

After the initial interaction of the samples with the surrounding chloride solution, the sample materials show a single reaction front, which is independent of the type of material (not taking into account the carbonation of the sample surface). The resistance of the sample material containing limestone is decreased by the high solubility of this material. Subsequently, the limestone is leached and the chloride is able to penetrate deeper in the bulk material, which increases the formation of additional secondary phases. The sample material with the highest resistance against the chloride attack is OPC with 30 mass% F, despite of the high aluminum concentration of this supplementary cementitious material. It induced the crystallization of AFm phases. However, due to the particle size and shape of fly ash the pore space is filled effectively, which reduces the diffusion rate of the chloride ions. The material containing slag seems to decrease the chloride ingress by the latent hydraulic reaction of the supplementary cementitious material more effectively at the beginning of the chloride attack. However, the C–S–H phases, as a product of the latent hydraulic reaction, were carbonated and the calcium carbonate dissolved during longer ingress of solution. The pore space increases and the resistance collapses similar to the materials with limestone. OPC with S shows finally the highest degree of degradation.

All investigated samples show clearly the change of the phase composition at analyzed profile depths. The phase identification based on SyXRD data was not limited by the reflection overlap effects described in the literature. All identified phase compositions are confirmed by the results of the EDX analysis. Only at deep profiles, some sample materials show enhanced Cl^- concentrations; however, secondary chloride phases are not identified by SyXRD. The calculated data points are distributed close to the composition of pure C–S–H phases which indicates a low amount of chloride phases not detectable by SyXRD.

The recent study indicates that the presented combination of two analytical methods is capable of studying different sorts of degradation due to chemical attacks. Based on the data strategies to protect similar materials more efficiently can be derived.

Acknowledgments

The authors thank Andre Gardei and Simone Rolf from the BAM Federal Institute for Materials Research and Testing in Berlin (Germany) for technical support and Jan Erik Linqvist from the CBI Swedish Cement and Concrete Research Institute in Borås (Sweden) for supporting the SEM-EDX analysis.

References

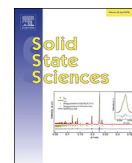
- [1] A. Poonguzhali, H. Shaikh, R.K. Dayal, H.S. Khatak, *Corros. Rev.* 26 (2008) 215–294.
- [2] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Telford, 1997.
- [3] Q. Yuan, C.J. Shi, G. De Schutter, K. Audenaert, D.H. Deng, *Constr. Build. Mat.* 23 (2009) 1–13.
- [4] P. Castro, *Corros. Rev.* 17 (1999) 333–382.
- [5] P.A. Claisse, H. El-Sayad, I.G. Shaaban, *ACI Mater. J.* 96 (1999) 378–381.
- [6] G. De Schutter, R.T. Committee, *Mat. Struct.* 41 (2008) 225–233.
- [7] M.C. Schlegel, U. Mueller, K. Malaga, U. Panne, F. Emmerling, *Cem. Concr. Comp.* 37 (2013) 241–245.

- [8] I.G. Richardson, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158.
- [9] F.P. Glasser, A. Kindness, S.A. Stronach, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 861–866.
- [10] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 118–130.
- [11] C. Famy, H.F.W. Taylor, *ACI Mater. J.* 98 (2001) 350–356.
- [12] J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, R.F. Feldman, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 875–883.
- [13] J. Stark, B. Wicht, *Dauerhaftigkeit von Beton: der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, 2001.
- [14] M.R. Hartman, R. Berliner, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3256–3264.
- [15] G. Renaudin, F. Kubel, J.P. Rivera, M. Francois, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1937–1942.
- [16] A. Mesbah, J.P. Rapin, M. François, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, F. Leroux, G. Renaudin, *J. Am. Cer. Soc.* 94 (2011) 262–269.
- [17] A. Terzis, S. Fillipakis, H.-J. Kuzel, H.Z. Burzlaff, *Kristallogr.* 181 (1987) 29–34.
- [18] R. Allmann, H.H. Lohse, E. Hellner, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 126 (1968) 417–426.
- [19] A.N. Christensen, T.R. Jensen, J.C. Hanson, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1944–1951.
- [20] J. Stroh, M.C. Schlegel, E.F. Irassar, B. Meng, F. Emmerling, *Cem. Concr. Res.* 66 (2014) 19–26.
- [21] A. Neville, *Mat. Struct.* 28 (1995) 63–70.
- [22] F.P. Glasser, J. Marchand, E. Samson, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 226–246.
- [23] O. Paris, C.H. Li, S. Siegel, G. Weseloh, F. Emmerling, H. Riesemeier, A. Erko, P. Fratzi, *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) s466–s470.
- [24] R. Schlitzer, *Ocean Data Viewer*, 2009.
- [25] M.C. Schlegel, U. Mueller, U. Panne, F. Emmerling, *Anal. Chem.* 83 (2011) 3744–3749.
- [26] K.L. Scrivener, A. Fullmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1541–1547.
- [27] C. Famy, A.R. Brough, H.F.W. Taylor, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1389–1398.
- [28] R.S. Gollup, H.F.W. Taylor, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 1027–1038.

4. *Deterioration of hardened cement paste under combined sulphate-chloride attack investigated by Synchrotron XRD.*

J. Stroh, B. Meng und F. Emmerling

Solid State Sciences, 56, 29-44, **2015**



Deterioration of hardened cement paste under combined sulphate-chloride attack investigated by synchrotron XRD



J. Stroh, B. Meng, F. Emmerling*

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Richard-Willstätter-Str. 11, 12489 Berlin, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 December 2015
Received in revised form
20 March 2016
Accepted 6 April 2016
Available online 8 April 2016

Keywords:

Cement paste
Combined attack
Sulphate-chloride attack
Portland cement
Mineral additions

ABSTRACT

The exact mechanisms of the phase transitions caused by a combined sulphate-chloride attack are discussed controversially. The main points concern the mutual influences of sulphate and chloride ions during the secondary binding processes of these anions within cement hydrate phases. We simulated combined sulphate-chloride attack under laboratory conditions using solutions containing NaCl and Na₂SO₄ in different concentrations. Three sample compositions were used for the preparation of the specimens. In two of them, 30% of Portland cement was replaced by supplementary cementitious materials (fly ash, slag).

The phase distribution in the samples was determined using synchrotron X-ray diffraction. The analysis with high spatial resolution allows the localisation of the secondary phase formation in the microstructural profile of the sample. A mechanism of the phase developments under combined sulphate-chloride attack is derived.

© 2016 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

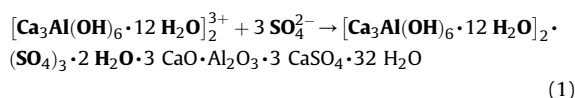
1. Introduction

Cement paste degradation under real conditions is a complex process, since interplay of several chemical agents, e. g. sulphates and chlorides, in the multiphase cementitious material has to be considered. Especially under the complex environmental conditions of marine sites, the durability of cement-based constructions is a challenging issue [1–5].

The reaction of the sulphate ions with cement hydrate phases results in the formation of the secondary sulphate bearing hydrate phases. These processes can cause volume expansion in hardened cementitious material leading to crack formation and loss of binding capacity. Serious damage to the built constructions can be induced by the ingress of chloride ions, which provoke the electrochemical corrosion process of the reinforcement (pitting corrosion). Both sulphate and chloride ions are secondarily bound by alumina. The mutual influence of these agents during the ingress into the microstructure and their reaction with the cement hydrates is evident. In particular, the binding of chloride ions within a

cement matrix results in the formation of Friedel's salt at higher chloride concentrations [6,7]. The stability of Friedel's salt in the cement matrix depends on the alkalinity of the cement matrix, which is influenced by the service conditions. Ingress of carbonate or sulphate ions from the surroundings is described to be a factor raising the solubility of Friedel's salt and leading to its decomposition [8,9].

Several studies focus on the clarification of the binding mechanisms and the phase transitions under sulphate-chloride attack. The binding of the incoming sulphate ions results in the formation of the AFt^a phase ettringite and gypsum [3]. Ettringite is formed first until the binding ability of alumina is exhausted according to following principal equation:



* Corresponding author.

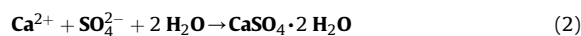
E-mail address: franziska.emmerling@bam.de (F. Emmerling).

^a AFt – hydrated calcium aluminate-ferrite-tri
[Ca₃(Al, Fe)(OH)₆ · 12 H₂O]₂ · X₃ · n H₂O [10].

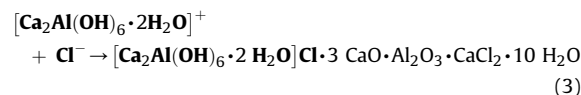
Table 1
Chemical composition of used materials.

Constituent	Amount, %		
	Portland cement	Fly ash	Slag
CaO	62.80	3.83	54.93
SiO ₂	20.56	60.03	16.03
Al ₂ O ₃	4.36	17.79	9.62
SO ₃	3.45	0.55	3.27
Fe ₂ O ₃	2.27	7.48	0.31
MgO	2.14	1.66	9.91
K ₂ O	0.95	3.48	1.38
Na ₂ O	0.28	0.64	0.54
other	0.79	1.41	1.04
Loss of ignition	2.40	3.13	2.97

Further free sulphate ions react with Ca²⁺ ions forming gypsum [11]:



Chloride ions are bound to Friedel's salt, which belongs to the AFm^b group of aluminate hydrate phases:



Besides alumina, calcium silicate hydrate phases (CSH) play a major role in the binding of chloride ions [3,13]. Decalcification of CSH is observed under combined sulphate-chloride attack together with a decrease of the pH value [3].

The mutual influence of sulphate and chloride ions on the binding mechanisms is discussed controversially [1,2,11,14–19]. Maes and De Belie [11] observed a correspondence between increase of the chloride penetration and the raising of the sulphate concentration [11]. In contrast, another study reveals the decrease of the chloride binding or the inhibition of the Friedel's salt formation by the increase of the sulphate content [15].

Variable analytical tools are applied to elucidate the phase transitions in the cement paste caused by combinative impact of sulphate and chloride ions. Physical parameters of the mass loss and the expansion are estimated by the changes of the specimen mass and length [11,20]. Microstructural changes are assessed by the ultrasonic velocity [1] and pore structure parameters [20]. The phase formation and transitions are described by the diffraction analysis [2,3,11,16,17], spectroscopy [3,16,17,20,21] and thermogravimetry [3,17]. Some experimental results are further backed by modelling studies [5,11,22].

Previously, the authors applied synchrotron X-ray diffraction for the determination of the phase transitions caused by sulphate attack [23–25] and chloride attack [26] separately. In the present study we used synchrotron X-ray diffraction for the determination of the phase distribution and development in different cement compositions under combined sulphate-chloride exposure. A spatial resolution in the μm range was chosen for a detailed determination of the phase distribution along the microstructural profile of the sample. Based on these data, the phase formation and transitions during the combined sulphate-

^b AFm – hydrated calcium aluminate-ferrite-mono [Ca₂(Al,Fe)(OH)₆ · X · n H₂O] [12].

Table 2
Sample composition and exposure conditions.

Nr.	Solution (code)	Composition	Sample description acc. to exposure duration			
			3 months	6 months	12 months	18 months
1	3 g/L Na ₂ SO ₄	CEM I	A 1 1	A 1 2	A 1 3	A 1 4
2	and 20 g/L	CEM I + 30% FA ^c	C 1 1	C 1 2	C 1 3	C 1 4
3	NaCl (SWS)	CEM I + 30% S ^d	D 1 1	D 1 2	D 1 3	D 1 4
4	15 g/L Na ₂ SO ₄	CEM I	A 2 1	A 2 2	A 2 3	A 2 4
5	and 15 g/L	CEM I + 30% FA	C 2 1	C 2 2	C 2 3	C 2 4
6	NaCl (SAS)	CEM I + 30% S	D 2 1	D 2 2	D 2 3	D 2 4

chloride attack are reconstructed gradually and a mechanism is derived.

2. Experimental

2.1. Materials

The cement paste was prepared using ordinary Portland cement CEM I 42.5R with a water-to-cement ratio of 0.50. Two sample compositions were blended with supplementary cementitious materials (SCM) by replacement of 30% of a binder. Fly ash (FA) and granulated blast furnace slag (S) were used as SCM. The non-blended sample composition was used for comparison. The chemical composition of the binder materials is given in Table 1. The average particle size of binder and SCMs is in the similar size range of 14–29 μm. Cement prisms of each composition were prepared with dimensions of 40 × 40 × 160 mm, demoulded after 24 h and cured above water for 28 days. Sample prisms were exposed to the combined solutions containing different amounts of Na₂SO₄ and NaCl. One solution was prepared with the composition similar to those of seawater with 3 g/L Na₂SO₄ and 20 g/L NaCl (sea water solution; SWS). A second solution contained both salts in the same amount of 15 g/L (same amounts of salts, SAS). The airtight exposure containers with cement prisms immersed in stationary solutions were placed in the climatic chamber at 25 °C. The solutions were renewed monthly. The overview of the sample compositions and the exposure conditions are given in Table 2.

The sample prisms were exposed for 3, 6, 12, and 18 months. After the end of a particular exposure period, cement prisms were dried in a vacuum oven at 40 °C for 24 h to remove water and to stop the hydration. Afterwards, cross sections were sliced from the middle of each cement prism across the long axis. Sliced parts of cement prisms were embedded into an epoxy resin and fixed on an organic glass carrier to stabilize the cement matrix during the preparation of the cross sections. The cross sections were ground down to the thickness of 500 μm. Paraffine oil was used as cooling agent during grinding to avoid the dissolution of water-sensitive components from the matrix. The procedure of the cross section preparation was described in detail in previous publication [27].

2.2. Methods

Spatially resolved spectroscopy (61 μm) and diffraction (30 μm) analyses were carried out on the prepared cross sections as described below. The scanned field was positioned on the cross

^c FA – fly ash.

^d S – granulated blast furnace slag.

Table 3
Zonation of the phase distribution in the samples after exposure to the sulphate attack with 3 g/L Na₂SO₄ [25].

Sample composition	Zonation	Profile depth acc. to exposure duration, μm			
		3 months	6 months	12 months	18 months
CEM I	Front of the portlandite depletion	240	570	720	2070
	Positioning of the gypsum zone	150–450	300–780	510–1170	1560–2310
	Front of intense ettringite formation	480	240	1350	300–2010
	Front of ettringite depletion	–	–	–	300
CEM I-FA	Front of the portlandite depletion	–	–	990	1740
	Positioning of the gypsum zone	–	–	–	1230–2010
	Front of intense ettringite formation	–	300	450–2010	330–1290
	Front of ettringite depletion	–	–	450	330
CEM I-S	Front of the portlandite depletion	120	390	690	1320
	Positioning of the gypsum zone	60–240	210–510	480–900	930–1530
	Front of intense ettringite formation	270	1140	120–1410	450–1950
	Front of ettringite depletion	–	–	120	450

section beginning from the former surface of the sample prism. This positioning of the scanned field enables the collection of information relating to the changes in the element distribution by micro X-ray fluorescence analysis (μXRF) and structural changes in the diffraction analysis starting from the prism surface into the bulk depth.

The qualitative elemental mapping was carried out by μXRF to assess the depth of ingress of sulphate anions and calcium leaching. The scanned field has the dimensions of 12.164×15.570 mm and 200×256 pixels corresponding to the spatial resolution of $61 \mu\text{m}/\text{pixel}$. It was positioned with the long side perpendicular to the former surface of the cement prism. The assessed depth of sulphate ingress into the bulk was used as a guide value for the depth necessary and sufficient enough for scanning by the SyXRD.

The SyXRD experiments were conducted at the micro focus beamline μSPOT (Bessy II, HZB). A wavelength of 1.000 \AA at a photon flux of 10^9 photons/s by a ring current of 300 mA was used. The measurements were performed in transmission geometry and consisted of the beam conditioning system, sample holder mounted on the wobbler and high resolution CCD detector. The cross section was moved horizontally, along a distance of 10 mm, parallel to the former prism surface, which corresponds to the profile depth 0. The cross section was scanned stepwise, perpendicular to the former prism surface. Each scanning step consists of repeated scanning distances of $30 \mu\text{m}$ thin sample layers for a duration of 60 s and corresponds to a sample volume of $0.135 \text{ mm}^3/\text{scan}$. The frequency of the repeated scanning was 52 rpm. The spatial resolution of SyXRD was $30 \mu\text{m}$ (see scheme of the SyXRD measurement procedure and detailed description in our previous work [25,27]).

3. Results and discussion

To determine the appropriate scanning depths for the XRD analysis, the samples were investigated by μXRF . The sulphur (Figure A1, Figure A4), calcium (Figure A2, Figure A5) and the overlaid sulphur-calcium (Figure A3, Figure A6) distribution mappings of the samples according to the μXRF analysis are given in the Appendix A.

The relative amount of the elements in the particular area of the cross section is assessed by the brightness of the colour distribution of the corresponding image pixels. Higher quantities of sulphur are detected in the area close to surface. The mappings

show additionally decalcification in the area close to surface for the later stages of exposure (see Appendix A, Figure A2, Figure A5).

The SyXRD results are discussed in the following. The presence or absence of the respective crystalline phase is determined based on the analysis of their Bragg reflections associated to the specific profile depth (see Appendix B, Figure B1). The reaction fronts of the samples were assigned according to the profile depths of the formation and depletion of cement hydrate phases. The zonation of the samples is based on the localised reaction fronts (see Tables 3–5). The order of the chemical processes during the exposure was determined using the following principles: i) Changes of the phase composition at a deeper level correspond to earlier reactions compared to those closer to the surface. ii) A front of the phase formation means the particular phase is present from the former surface of the cement prism and until the profile depth indicated by this reaction front (Fig. 1a). iii) The front of depletion of a particular phase means the absence of this phase until the indicated profile depth and its presence below it (Fig. 1b). iv) The zone of the particular phase is limited at the top by the depletion front with the absence of the phase above and at the bottom by the formation front with absence of the phase below it (Fig. 1c).

In the following, general observations for all samples and exposure solutions are summarized (Figs. 2 and 3, Tables 3–5). The presence of portlandite is related to the profile depth of the intact cement matrix. Sulphate and chloride bearing phases indicate the damaged profile depths. Deeper ingress of chemicals from the exposure solutions is observed for the non-blended matrix compared to the blended matrices for both exposure solutions. Matrices blended with fly ash show a stronger depletion of portlandite in contrast to the matrices blended with slag. Obviously, the depletion of portlandite and the formation of secondary phases are dynamic processes taking place within a certain zone. In general, the phase transitions in the cement microstructure are characterised by the zonation.

The formation of the gypsum zone is associated with the positioning of the portlandite depletion front within it. Longer exposure leads to a spreading of this zone. This process is caused by an increase of the depth, in which gypsum is present in the microstructure (bottom border of the gypsum zone). In contrast, the depletion of gypsum is decreased (top border of the gypsum zone) (Figs. 2 and 3).

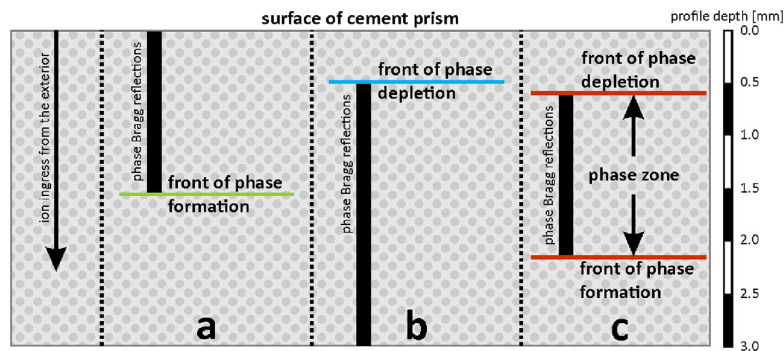
The formation and the width of the gypsum zone are observed

Table 4Zonation of the phase distribution in the samples after exposure to the combined solution with 3 g/L Na₂SO₄ and 20 g/L NaCl derived from Fig. 2.

Sample composition	Zonation	Profile depth acc. to exposure duration, μm			
		3 months	6 months	12 months	18 months
CEM I	Front of the portlandite depletion	160	540	510	2730
	Positioning of the gypsum zone	–	90–690	330–1170	810–3000
	Front of intense ettringite formation	330	750	180–1140	660
	Front of ettringite depletion	–	–	180	–
CEM I-FA	Front of Friedel's salt depletion	90	90	240	630
	Front of the portlandite depletion	90	750	750	1650
	Positioning of the gypsum zone	–	–	–	1110–1800
	Front of intense ettringite formation	180	330	270–1710	300–660
CEM I-S	Front of ettringite depletion	30	30	270	300
	Front of Friedel's salt depletion	30	210	390	660
	Front of the portlandite depletion	300	240	600	990
	Positioning of the gypsum zone	150–600	150–450	360–840	570–1170
	Front of intense ettringite formation	420	540	150–1110	1560
	Front of ettringite depletion	–	–	150	–
	Front of Friedel's salt depletion	120	60	240	510

Table 5Zonation of the phase distribution in the samples after exposure to the combined solution with 15 g/L Na₂SO₄ and 15 g/L NaCl derived from Fig. 3.

Sample composition	Zonation	Profile depth acc. to exposure duration, μm			
		3 months	6 months	12 months	18 months
CEM I	Front of the portlandite depletion	180	540	810	2190
	Positioning of the gypsum zone	10–420	210–900	390–1200	930–2700
	Front of intense ettringite formation	150	630	210–1140	60–750
	Front of ettringite depletion	30	30	210	60
CEM I-FA	Front of Friedel's salt depletion	30	150	900	870
	Front of the portlandite depletion	840	720	1230	2550
	Positioning of the gypsum zone	630	330–990	510–1560	510–2760
	Front of intense ettringite formation	210	330	240–1770	300–1590
CEM I-S	Front of ettringite depletion	30	30	240	300
	Front of Friedel's salt depletion	30	120	300	1980
	Front of the portlandite depletion	570	420	1140	1920
	Positioning of the gypsum zone	–	270–660	570–1260	750–2520
	Front of intense ettringite formation	180	870	240–1650	240–2280
	Front of ettringite depletion	30	60	240	240
	Front of Friedel's salt depletion	30	600	1110	1680

**Fig. 1.** Schematic assignment of the phase formation/depletion fronts and phase zone based on SyXRD results. Bragg reflections of the respective phase can be presented from the prism surface until particular profile depth marked by the front of the phase formation. The profile depth, until the phase is absence, is marked by the phase depletion front. Phase zone shows the phase area within the bulk limited by the phase depletion front on the top and by the phase formation front on the bottom.

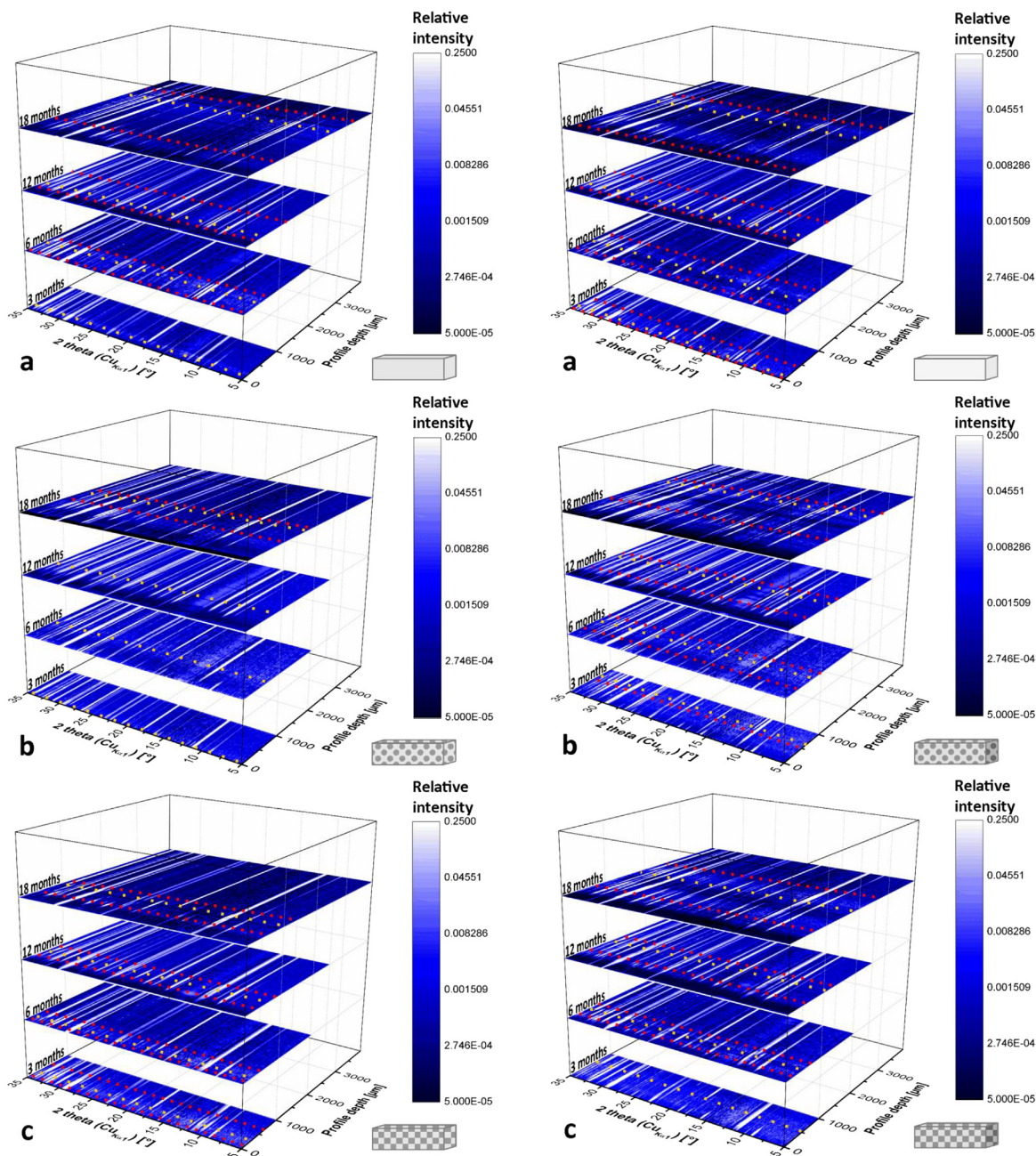


Fig. 2. Progress of combined sulphate-chloride attack in the samples after the exposition to the combined solution with 3 g/L Na_2SO_4 and 20 g/L NaCl. a – reference (CEM I); b – sample with 30% of fly ash (CEM I – FA); c – sample with 30% of slag (CEM I – S). 2D diffractograms of each 3D graph are stacked acc. to the exposure time (3, 6, 12, and 18 months) beginning from the bottom of the 3D graph. Red lines limit gypsum zone. Yellow line – front of portlandite depletion. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 3. Progress of combined sulphate-chloride attack in the samples after the exposition to the combined solution with 15 g/L Na_2SO_4 and 15 g/L NaCl. a – reference (CEM I); b – sample with 30% fly ash (CEM I – FA); c – sample with 30% slag (CEM I – S). 2D diffractograms of each 3D graph are stacked acc. to the exposure time (3, 6, 12, and 18 months) beginning from the bottom of the 3D graph. Red lines limit gypsum zone. Yellow line – front of portlandite depletion. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

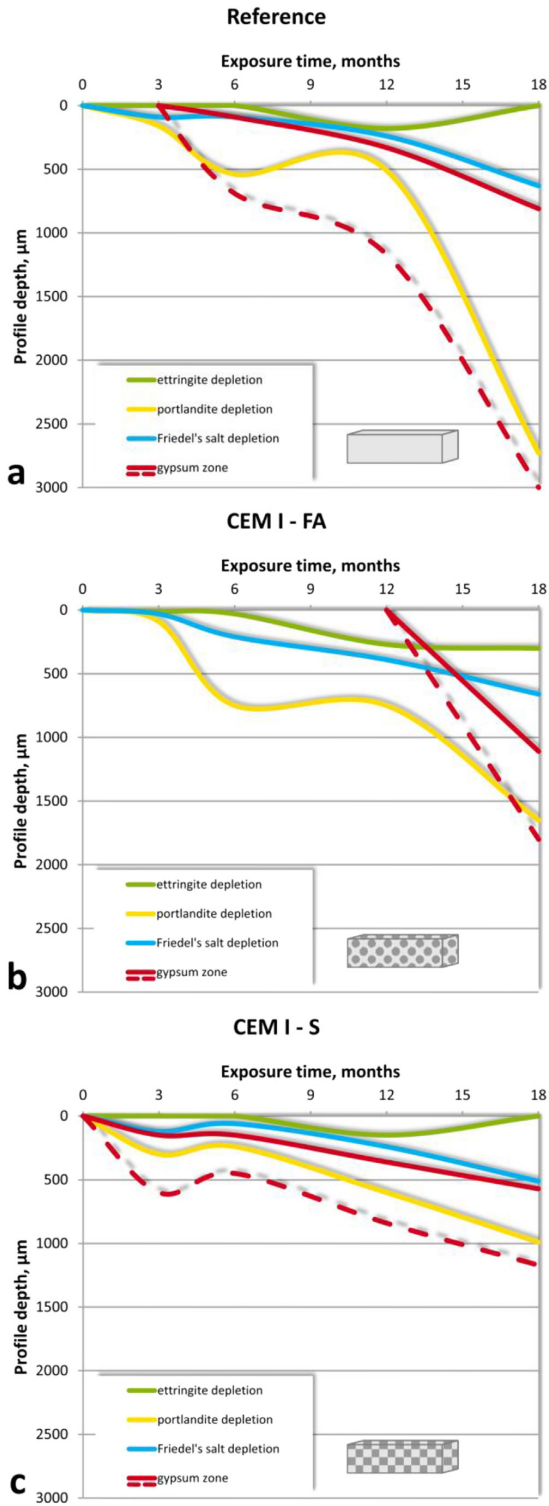


Fig. 4. Phase formation profiles of the samples exposed to the solution with 3 g/L Na_2SO_4 and 20 g/L NaCl. a – reference sample (CEM I); b – sample with 30% fly ash (CEM I – FA); c – sample with 30% slag (CEM I – S).

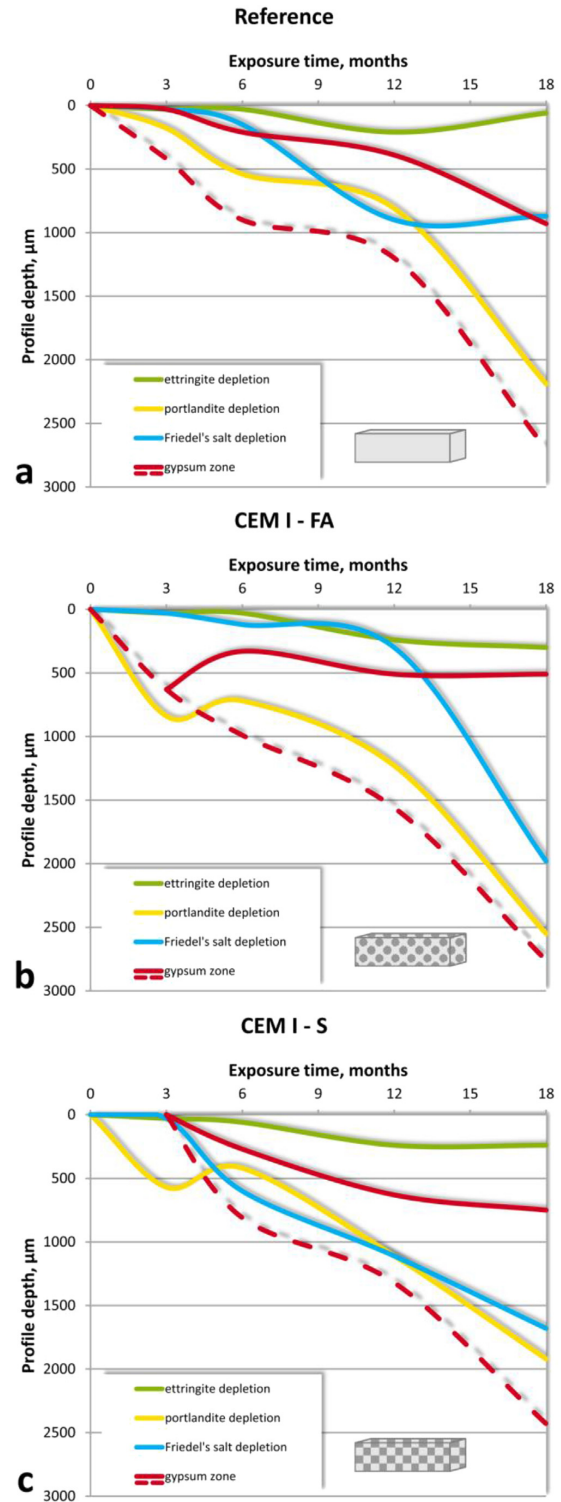


Fig. 5. Phase formation profiles of the samples exposed to the solution with 15 g/L Na_2SO_4 and 15 g/L NaCl. a – reference sample (CEM I); b – sample with 30% fly ash (CEM I – FA); c – sample with 30% slag (CEM I – S).

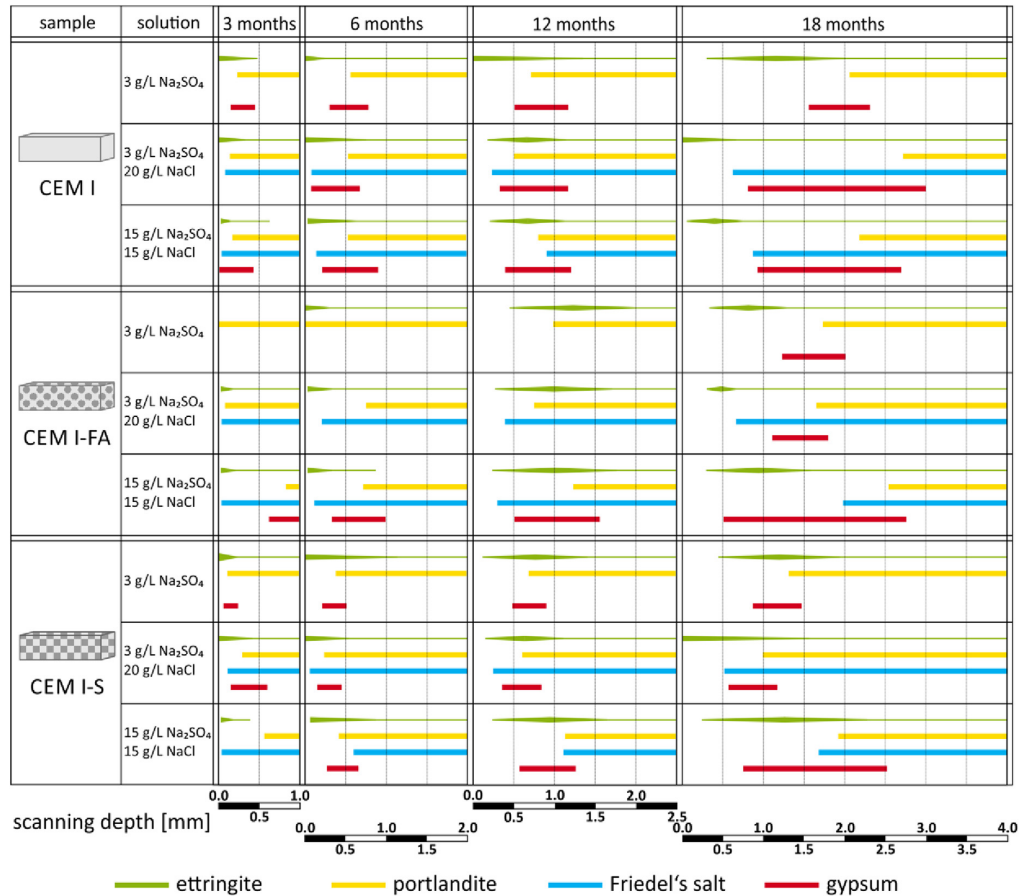


Fig. 6. Overview of the phase formation in the samples exposed to the solutions SWS (3 g/L Na₂SO₄ and 20 g/L NaCl) and SAS (15 g/L Na₂SO₄ and 15 g/L NaCl). CEM I – reference sample; CEM I – FA – sample with 30% fly ash; CEM I – S – sample with 30% slag.

for the reference matrix and for the matrix blended with slag. For the latter, the width is smaller and at a lower depth. This indicates a stronger withstand of the slag-blended matrix against the diffusion of the chemicals from the exposure solution. The observed long-term damaging processes in slag-blended samples take place in the zone close to the former prism surface and involve deeper bulk in less extent as in other sample matrices. The matrix blended with fly ash shows the formation of a gypsum zone after 18 months of exposure to the SWS solution and after 12 months of exposure to the SAS solution. This is an indicator for the slower penetration of sulphate ions. The reasons are discussed below. Compared to the reference matrix, the aluminat content in the fly ash blended matrix is approximately doubled^e and about 1.5 times higher^f as those in the slag blended matrix. Although, the reactivity of aluminates in fly ash is moderated, the

^e % [Al₂O₃]_{CEM I-FA} = (% [CEM I]-% [Al₂O₃]_{CEM I} + % [fly ash]-% [Al₂O₃]_{fly ash})/100 = (70.436 + 30.1779)/100 = 8.39%.

^f % [Al₂O₃]_{CEM I-S} = (% [CEM I]-% [Al₂O₃]_{CEM I} + % [slag]-% [Al₂O₃]_{slag})/100 = (70.436 + 30.9.62)/100 = 5.94%.

binding of sulphate ions is promoted due to higher aluminat content.

Both Friedel's salt and ettringite form first in the layers close to the former prism surface and deplete after prolonged exposure. These processes are characterised by the progressive shifting of the depletion fronts of Friedel's salt and the formation front of ettringite to higher profile depths. However, formation and depletion processes of both secondary phases are not simultaneous. The depletion front of Friedel's salt is localised significantly deeper than the formation front of ettringite. This indicates the time-shifted relationship of these secondary phases where Friedel's salt forms and depletes earlier than ettringite. The courses of the formation of ettringite and of the depletion of Friedel's salt are similar for all matrices exposed to the SWS solution. The ettringite formation fronts in both exposure solutions are similar. A crucial depletion of the Friedel's salt is observed in the SAS solution after prolonged exposure time.

A detailed overview of the localised reaction fronts is presented in Fig. 4 for the SWS solution and in Fig. 5 for the SAS solution. The phase distribution of all exposed samples is summarized with respect to their particular profile depths in Fig. 6.

The depletion of portlandite is associated to the formation of the gypsum zone. Portlandite reacts with sulphate ions resulting in the formation of gypsum. This dynamic process takes place within the gypsum zone. The depletion of portlandite is indicated by a yellow line (see Figs. 4–6). For the non-blended matrix, only minor differences in the profile depths of the gypsum formation and of the portlandite depletion are identified for both exposure solutions SWS and SAS. For the higher sulphate concentration (SAS), blended matrices show a formation of the gypsum zone at a deeper depth and an increased depletion of portlandite. In the cement matrices blended with fly ash, the depletion of portlandite is accelerated due to the consumption of portlandite during the pozzolanic reaction of fly ash [28]. Furthermore, the pH value of the pore solution in the layers near the surface decreased based on the depletion of portlandite, the decalcification, and the ingress of sulphate ions. The lowering of the pH leads to the instability of the aluminate phases.

The positions of the fronts of Friedel's salt and ettringite indicate that the formation and depletion processes of both secondary phases are correlated. Since these reactions take place at first, the products of the reactions can be observed at higher profile depth: Friedel's salt is formed prior to ettringite. Chloride ions penetrate the cement matrix faster than sulphate ions and to a higher extent. Incoming sulphate ions cause the depletion of Friedel's salt replacing Cl^- ions resulting in the formation of ettringite. The released chloride ions are available freely in the pore solution and can be bound by other non-crystalline phases [29].

The transition of Friedel's salt to ettringite takes place within the gap between the reaction front of the ettringite formation (green line) and the front of the Friedel's salt depletion (blue line). This gap increases clearly in the SAS solution. This phenomenon can be attributed to the interaction of several factors: i) There is a higher amount of the incoming sulphate ions and the related lowering of the pH. The decreased formation and the resulting faster depletion of Friedel's salt are caused by the slightly lower concentration of chloride ions in this solution. ii) The sulphate binding ability of alumina is restricted by the amount of alumina in the matrix and its availability [30]. Therefore only a part of the incoming sulphate ions are bound and form ettringite. Further incoming sulphate ions react with Ca^{2+} to gypsum. This results in the formation of the gypsum zone. The spatial limitation is possibly based on the densifying effect of the previously formed ettringite. It fills the pore space and prevents further sulphate ingress. Once expansive pressure of the secondary formed ettringite and gypsum exceeds a certain value, the binding ability of the microstructure ceases. Crack formation allows further sulphate ions to penetrate leading to the progressive damage of the microstructure. The phase transitions of the samples exposed to the SAS solution are localised deeper than those exposed to SWS solution. Stronger damage to the cement matrix caused by the higher sulphate amount is therefore evident.

Blended matrices are characterised by the higher resistance against sulphate-chloride attack indicated by the lower depth of the phase changes in comparison to the reference matrix. However, both SCMs need the buffer time for their reaction products to fill the pore space due to their lower reactivity [28,31]. These phases densify the cement matrix improving the resistance against chemical attack on it. This buffer time is longer for the fly ash blended matrix in contrast to slag blended matrix.

The presence of fly ash in the cement composition densifies the microstructure directly resulting in the sufficient initial resistance against chemical attack. This effect could be attributed to the physical compaction effect of the spherical fly ash particles (see Appendix B, Figure B2). In particular, this can be observed in the samples exposed to the SWS solution. Here, gypsum is not formed before 18 months of exposure. For the samples exposed to the SAS solution, the gypsum zone is formed earlier, after 12 months of exposure. However, the overall depth of the phase changes at the beginning of the exposure remains comparable to that of the samples blended with slag. It increases at the end of the observed exposure time showing the phase transformations in deeper bulk than those of the samples blended with slag.

Fly ash is characterised by the nearly doubled alumina content, participating in the formation of secondary ettringite and Friedel's salt. Although the binding capacity of fly ash for chloride ions is high [32], it is even higher for sulphate ions. The expansive potential with respect to ettringite is increased. Further, fly ash hydrates slower and fills the pores with the products of its pozzolanic reaction later in contrast to slag. These reasons explain the lower overall resistance of fly ash blended samples compared to slag blended. The irregular form of slag particles lead to decreased physical densifying of the microstructure at early age (see Appendix B, Figure B3). Slag hydrates faster densifying the pore space with its hydration products. The slag has lower alumina content and therefore decreased reaction ability to form sulphate and chloride bearing secondary phases.

4. Conclusion

The combined influence of sulphate and chloride ions on the cement paste was investigated by synchrotron X-ray diffraction. The phase distribution along the microstructural profile was determined for different cement samples. Based on the results, the order of the phase changes and the mechanism behind them were derived. The following mechanism of the combined sulphate-chloride attack can be summarized: i) Fast ingress and binding of chloride ions by alumina, resulting in Friedel's salt formation ii) Sulphate ions from the solution react partly with portlandite forming gypsum and lowering the pH; iii) a lower pH value leads to the depletion of Friedel's salt, and iv) Excess sulphate ions form ettringite. Solutions with higher sulphate concentrations cause phase composition changes in deeper microstructural profile resulting in an increase in damage. Our results show that synchrotron XRD is capable of providing detailed information on the degradation process and can be employed for similar investigations. For the first time the complex system of combined sulphate and chloride attack was investigated based on a broad range of samples using high resolution XRD.

Acknowledgements

We thank C. Lehmann for his support in the preparation of sample prisms. We appreciate A. Gardei and D. Werner for the carrying out of μXRF analysis and R. Kocagad for the preparation of the cross sections. We also extend our thanks to I. Feldmann for the recording of the electron microscopy images.

Appendix A

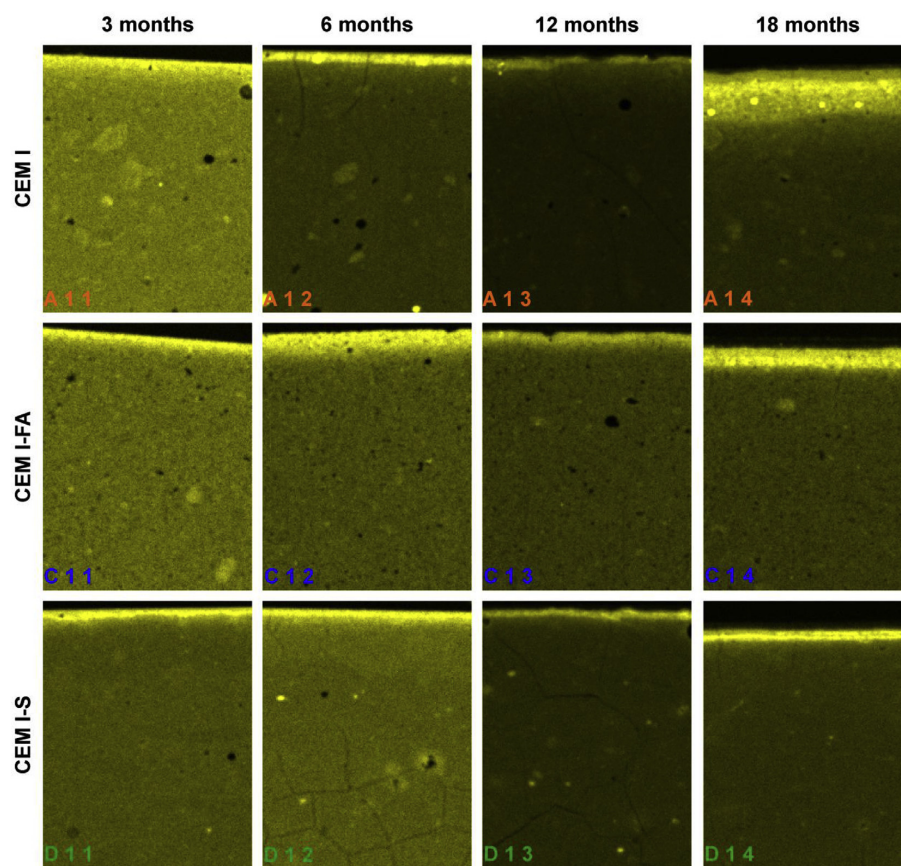


Figure A1. μ XRF sulphur mapping of the samples exposed to the solution of 3 g/L Na_2SO_4 and 20 g/L NaCl. Code of figure captions: A – CEM I; C – CEM I-FA; D – CEM I-S; A(C,D) 1 1 – after 3 months; A(C,D) 1 2 – after 6 months; A(C,D) 1 3 – after 12 months; A(C,D) 1 4 – after 18 months of exposure. Round spots are the large air voids, which were filled with the sulphate-bearing surrounding solution (bright spots) or isolated (dark spots).

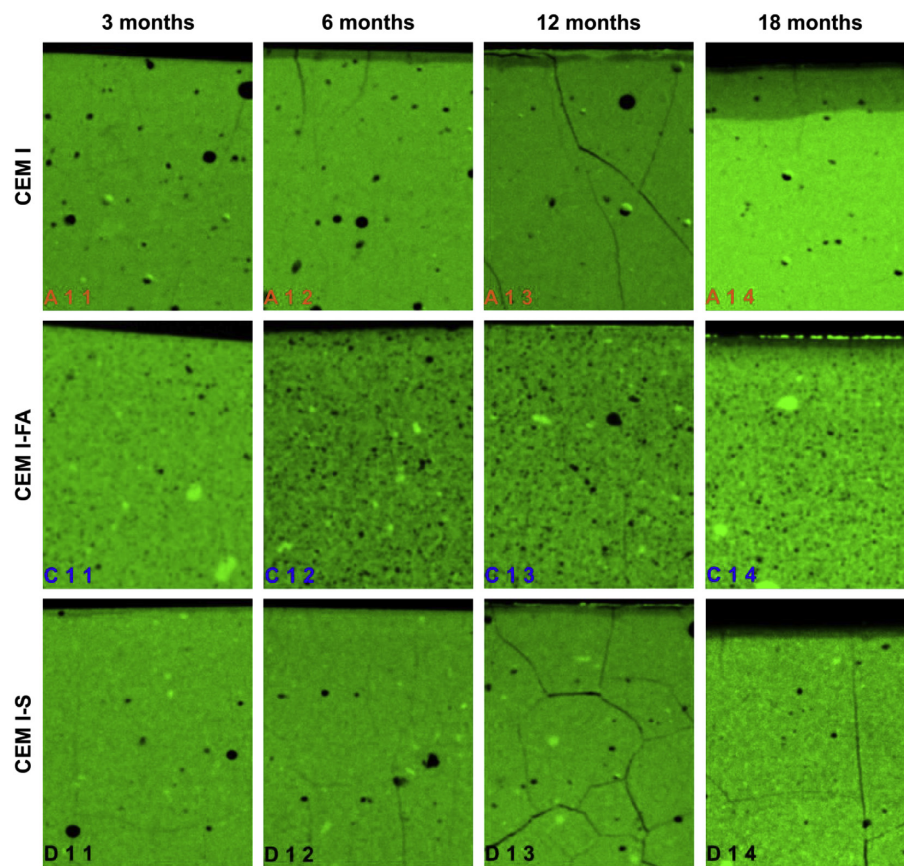


Figure A2. μ XRF calcium mapping of the samples exposed to the solution of 3 g/L Na_2SO_4 and 20 g/L NaCl. Code of figure captions: A – CEM I; C – CEM I-FA; D – CEM I-S; A(C,D) 1 1 – after 3 months; A(C,D) 1 2 – after 6 months; A(C,D) 1 3 – after 12 months; A(C,D) 1 4 – after 18 months of exposure. Round spots are the large air voids, which were filled with the sulphate-bearing surrounding solution (bright spots) or isolated (dark spots).

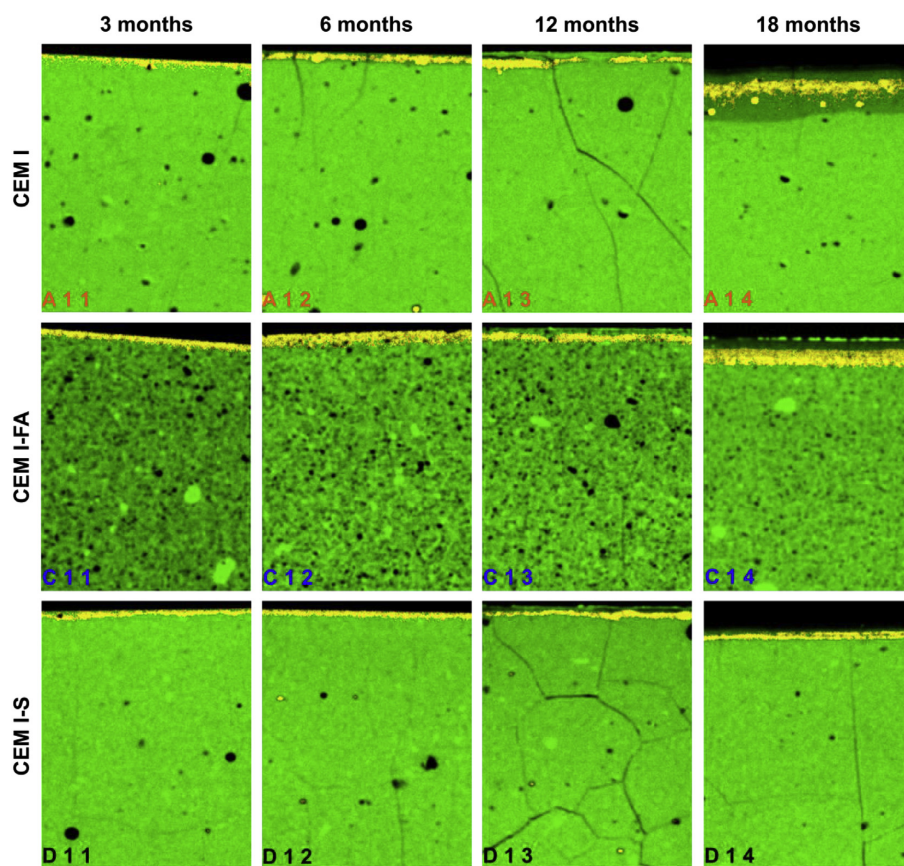


Figure A3. μ XRF overlaid sulphur (yellow)-calcium (green) mappings of the samples exposed to the solution of 3 g/L Na_2SO_4 and 20 g/L NaCl. Code of figure captions: A – CEM I; C – CEM I-FA; D – CEM I-S; A(C,D) 1 1 – after 3 months; A(C,D) 1 2 – after 6 months; A(C,D) 1 3 – after 12 months; A(C,D) 1 4 – after 18 months of exposure. Round spots are the large air voids, which were filled with the sulphate-bearing surrounding solution (bright spots) or isolated (dark spots).

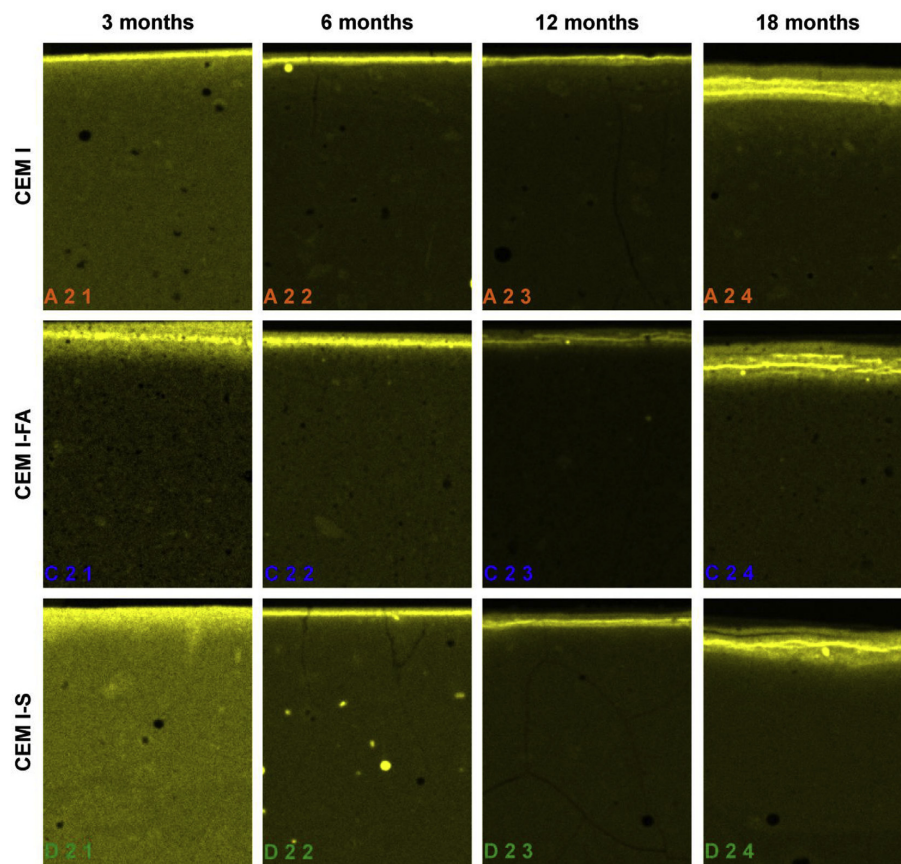


Figure A4. μ XRF sulphur mappings of the samples exposed to the solution of 15 g/L Na_2SO_4 and 15 g/L NaCl. Code of figure captions: A – CEM I; C – CEM I-FA; D – CEM I-S; A(C,D) 2 1 – after 3 months; A(C,D) 2 2 – after 6 months; A(C,D) 2 3 – after 12 months; A(C,D) 2 4 – after 18 months of exposure. Round spots are the large air voids, which were filled with the sulphate-bearing surrounding solution (bright spots) or isolated (dark spots).

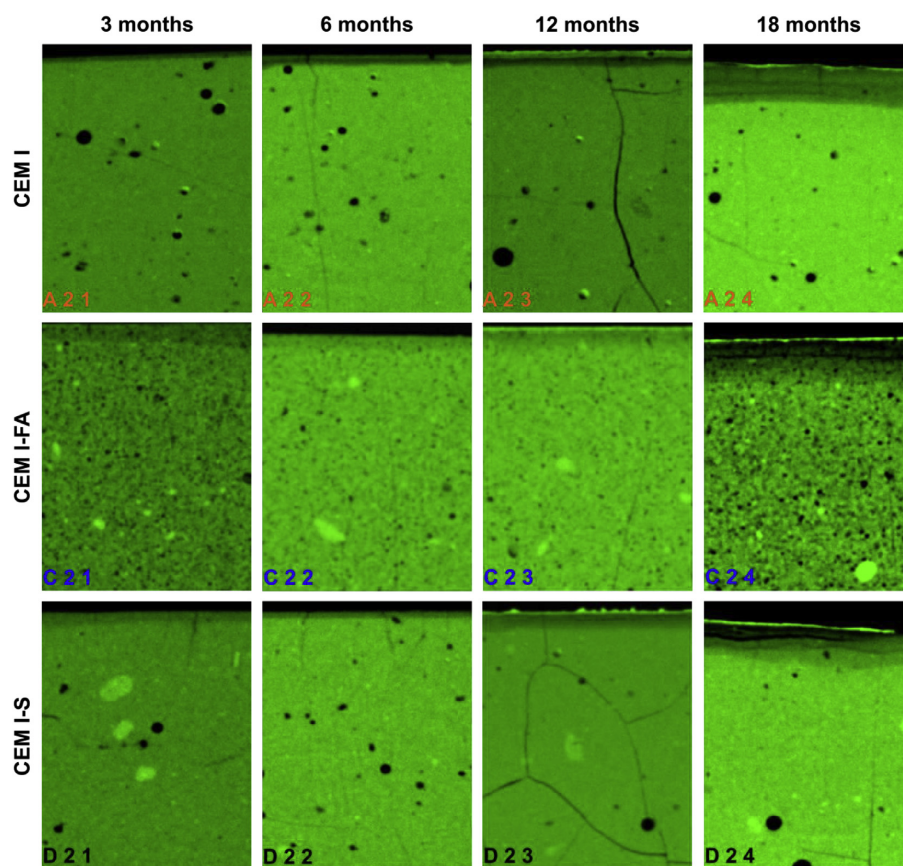


Figure A5. μ XRF calcium mappings of the samples exposed to the solution of 15 g/L Na_2SO_4 and 15 g/L NaCl. Code of figure captions: A – CEM I; C – CEM I-FA; D – CEM I-S; A(C,D) 2 1 – after 3 months; A(C,D) 2 2 – after 6 months; A(C,D) 2 3 – after 12 months; A(C,D) 2 4 – after 18 months of exposure. Round spots are the large air voids, which were filled with the sulphate-bearing surrounding solution (bright spots) or isolated (dark spots).

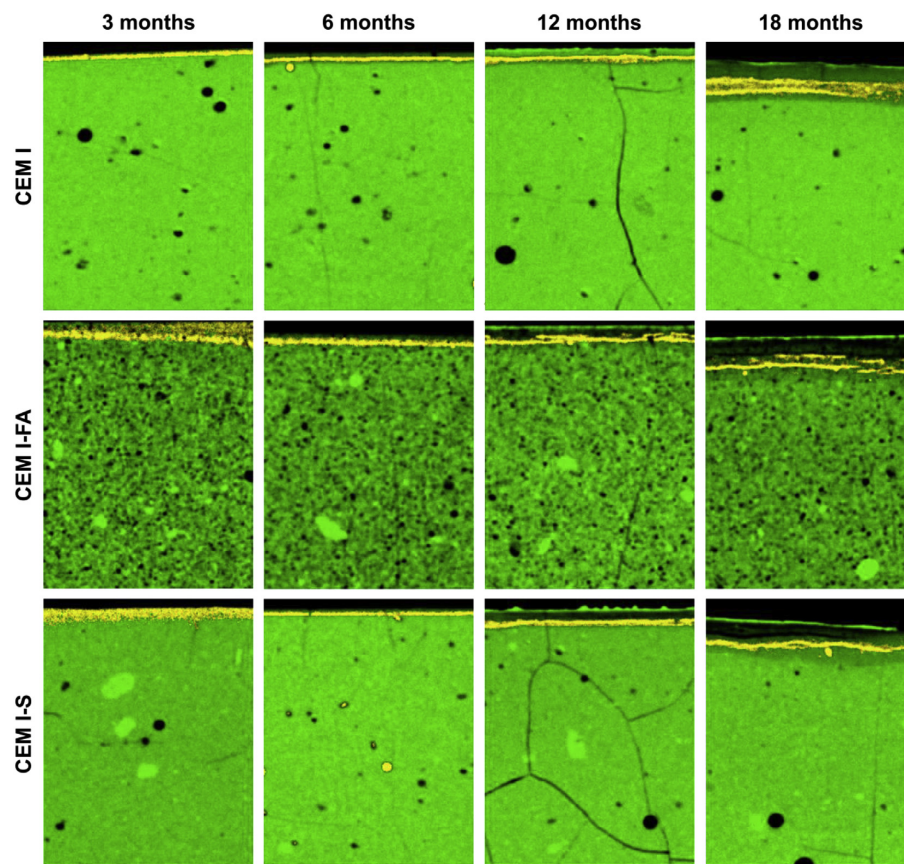


Figure A6. μ XRF overlaid sulphur (yellow)-calcium (green) mappings of the samples exposed to the solution of 15 g/L Na_2SO_4 and 15 g/L NaCl. Code of figure captions: A – CEM I; C – CEM I-FA; D – CEM I-S; A(C,D) 2 1 – after 3 months; A(C,D) 2 2 – after 6 months; A(C,D) 2 3 – after 12 months; A(C,D) 2 4 – after 18 months of exposure. Round spots are the large air voids, which were filled with the sulphate-bearing surrounding solution (bright spots) or isolated (dark spots).

Appendix B

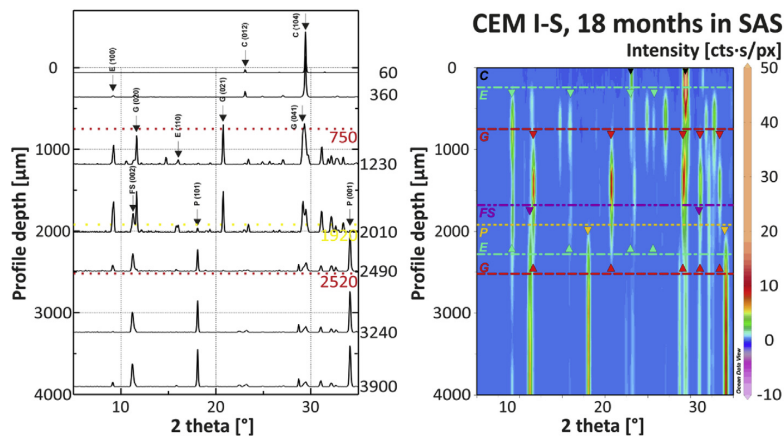


Figure B1. Assignment of the reaction fronts according to the Bragg reflections of the particular phases.

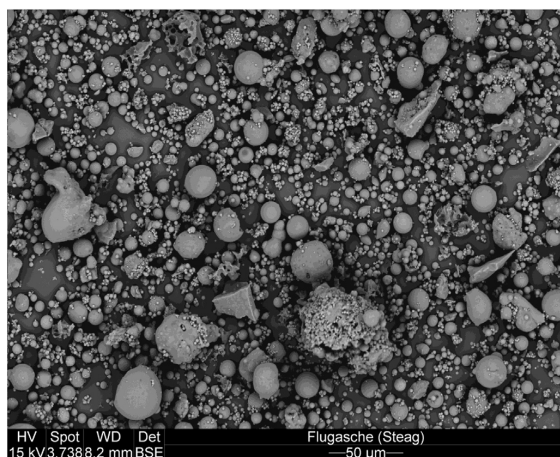


Figure B2. Scanning electron microscopy image of fly ash.

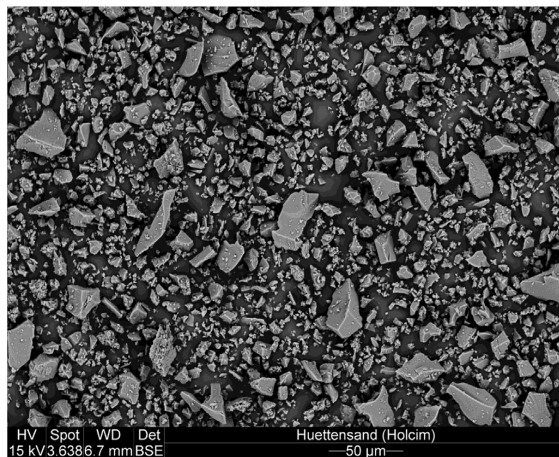


Figure B3. Scanning electron microscopy image of slag.

References

- [1] D.Y. Yang, J.J. Luo, *Constr. Build. Mater.* 36 (2012) 129–134.
- [2] J. Xu, C. Zhang, L. Jiang, L. Tang, G. Gao, Y. Xu, *Constr. Build. Mater.* 45 (2013) 53–59.
- [3] K. De Weerd, H. Justnes, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 215–222.
- [4] T. Cheewaket, C. Jaturapitakkul, W. Chalee, *Mater. Struct.* 47 (2014) 1501–1511.
- [5] H.-W. Song, C.-H. Lee, K.Y. Ann, *Cem. Concr. Compos.* 30 (2008) 113–121.
- [6] F.P. Glasser, A. Kindness, S.A. Stronach, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 861–866.
- [7] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F.P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1009–1022.
- [8] A.K. Suryavanshi, R.N. Swamy, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 729–741.
- [9] J. Geng, D. Easterbrook, L.-y. Li, L.-w. Mo, *Cem. Concr. Res.* 68 (2015) 211–222.
- [10] H.F.W. Taylor, Thomas Telford, *Cem. Chem.* (1997).
- [11] M. Maes, N. De Belie, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 59–72.
- [12] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 118–130.
- [13] K. De Weerd, A. Colombo, L. Coppola, H. Justnes, M.R. Geiker, *Cem. Concr. Res.* 68 (2015) 196–202.
- [14] Q. Yuan, C.J. Shi, G. De Schutter, K. Audenaert, D.H. Deng, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 1–13.
- [15] M. Frias, S. Goñi, R. García, R. Vigil de La Villa, *Compos. Part B Eng.* 46 (2013) 173–178.
- [16] J. Geng, D. Easterbrook, L.-y. Li, L.-w. Mo, *Cem. Concr. Res.* 68 (2015) 211–222.
- [17] R. Kaminskis, I. Barauskas, *Mater. Struct.* 47 (2014) 1901–1910.
- [18] R.J. Flatt, *J. Cryst. Growth* 242 (2002) 435–454.
- [19] O.S.B. Al-Amoudi, M. Maslehuddin, Y.A.B. Abdul-Al, *Constr. Build. Mater.* 9 (1995) 25–33.
- [20] W.M. Zhang, W. Sun, Y.S. Zhang, H.S. Chen, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 24 (2009) 940–944.
- [21] P.W. Brown, S. Badger, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1535–1542.
- [22] M. Zhang, J. Chen, Y. Lv, D. Wang, J. Ye, *Constr. Build. Mater.* 39 (2013) 26–32.
- [23] M.C. Schlegel, U. Mueller, K. Malaga, U. Panne, F. Emmerling, *Cem. Concr. Compos.* 37 (2013) 241–245.
- [24] M.C. Schlegel, U. Mueller, U. Panne, F. Emmerling, *Anal. Chem.* 83 (2011) 3744–3749.
- [25] J. Stroh, B. Meng, F. Emmerling, *Solid State Sci.* 48 (2015) 278–285.
- [26] M.C. Schlegel, J. Stroh, K. Malaga, B. Meng, U. Panne, F. Emmerling, *Solid State Sci.* 44 (2015) 45–54.
- [27] J. Stroh, M.C. Schlegel, E.F. Irassar, B. Meng, F. Emmerling, *Cem. Concr. Res.* 66 (2014) 19–26.
- [28] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1244–1256.
- [29] S. Goñi, A. Guerrero, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 21–26.
- [30] A.K. Suryavanshi, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 717–727.
- [31] M. Thomas, Chemical reactions of SCMs in concrete, in: *Supplementary Cementing Materials in Concrete*, Taylor & Francis, 2013, pp. 31–43.
- [32] M.D.A. Thomas, R.D. Hooton, A. Scott, H. Zibara, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1–7.

5. *Applying high resolution SyXRD analysis on sulfate attacked concrete field samples.*

J. Stroh, M.-C. Schlegel, E. F. Irassar, B. Meng und F. Emmerling
Cement and Concrete Research, 66, 19-26, **2014**



Applying high resolution SyXRD analysis on sulfate attacked concrete field samples



J. Stroh^a, M.-C. Schlegel^{a,b}, E.F. Irassar^c, B. Meng^a, F. Emmerling^{a,*}

^a BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin, Germany

^b Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB), Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Germany

^c Department of Civil Engineering, National University of Buenos Aires Center State, Avenida Del Valle 5737, B7400JWI Olavarría, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2013

Accepted 24 July 2014

Available online xxxx

Keywords:

X-ray diffraction (B)

High resolution

Degradation (C)

Sulfate attack (C)

Concrete (E)

ABSTRACT

High resolution synchrotron X-ray diffraction (SyXRD) was applied for a microstructural profile analysis of concrete deterioration after sulfate attack. The cement matrices consist of ordinary Portland cement and different amounts of supplementary cementitious materials, such as fly ash, natural pozzolana and granulated blast furnace slag. The changes of the phase composition were determined along the direction of sulfate ingress. This approach allows the identification of reaction fronts and zones of different phase compositions and conclusions about the mechanisms of sulfate attack. Two reaction fronts were localized in the initial 4 mm from the sample surface. The mechanism of deterioration caused by the exposition in the sulfate-bearing soil is discussed. SyXRD is shown to be a reliable method for investigation of cementitious materials with aggregates embedded in natural environments.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Since the first constructions using cementitious materials were built, both the major advantage of resistance against fire and the major disadvantage of degradation by the interaction with aggressive environments were observed. Today, numerous studies of cement deterioration focus on fundamental research of the microstructure and phase composition of hydrated cement pastes and their changes during the service life of constructions in order to decipher mechanisms of cement corrosion and of sulfate attack [1].

Among others, the durability of cementitious materials depends on the environmental conditions. In contact with complex systems such as sea water or sulfate-bearing ground water, damaging mechanisms can be initialized [2–8].

Hypotheses of the mechanism of the sulfate attack are discussed in detail in recent publications [9–13]. At higher sulfate concentrations, the phase composition of the cement matrix changes due to the crystallization of secondary phases and concomitant decalcification of calcium silicate hydrates (CSH). Ettringite and gypsum are preferentially formed as a result of sulfate ingress [14–17]. After the critical concentration of secondary phases is achieved, the increase of crystallization pressure causes volume expansions in the solid material and leads to softening and spalling of the surface region and microcracking of the unaffected core [18–20]. The formation of cracks enhances the deterioration process, and leads to a decrease of the mechanical strength [5,21].

* Corresponding author.

E-mail address: franziska.emmerling@bam.de (F. Emmerling).

The results of fundamental studies indicate that an improvement of cement matrix resistance against external factors is possible with targeted modification of cement properties. The improvement of cement durability was believed to be based primarily on the reduction of water transport, e.g. by decreasing the water/cement ratio and improving the curing practice. The increasing of the mechanical strength is shown to be insufficient [22]. Furthermore, the intrinsic limiting factors render the cement durability research more difficult. One of them is the complex phase composition of the hydrated cement matrix [23]. Another one is the progressive alteration of the cement phases, in order to achieve an equilibrium in the phase system.

Typically, the extent of concrete deterioration is determined by chemical analysis, mechanical strength analysis and phenomenological studies [3,24,25]. The change of the phase composition, e.g. the formation of the secondary phases, is commonly analyzed by X-ray powder diffraction (XRD) or derived from the results of energy-dispersive X-ray spectroscopy [4,26–28]. Recently, an experimental procedure using SyXRD was developed [29]. This procedure allows the determination of the crystalline phase composition in the microstructural profile with a high spatial resolution. Grinding or further preparation steps are circumvented and the microstructure of the sample stays intact. The method was successfully tested on highly damaged sample materials consisting of cement paste.

In this study, concrete samples were analyzed after having been embedded in a natural, sulfate-bearing soil over a time span of 19 years. The sample preparation, the following exposition on the experimental field, and the investigations in the different time spans were carried out within the framework of a former project described in previous

Table 1
Sample composition designs (acc. to [30]).

Sample	Cement	w/b ^a	SCM
OPC	OPC	0.53	–
OPC + V	OPC	0.52	40 wt.% fly ash
OPC + P	OPC	0.52	40 wt.% natural pozzolana
OPC + S	OPC	0.53	80 wt.% blast furnace slag

^a b = cement + SCM.

publications [6,30]. Both the high spatial resolution and the data acquisition strategies offer the possibility to characterize the alteration of the phase composition in a more detailed and less time consuming manner, compared to other experimental methods.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

The sample materials consist of concrete with ordinary Portland cement (OPC) used as a binder, as well as coarse and fine aggregate. Crushed granite with grain size <25 mm and river sand with grain size <2 mm were used as aggregates. The blended concretes contain different amounts of supplementary cementitious materials (SCMs), such as fly ash, natural pozzolana and granulated blast furnace slag, respectively (for details, see Table 1). Chemical and mineralogical compositions and physical characteristics of the binder and SCM used are given in Tables 2–4.

The sample specimens have a dimension of 70 × 100 × 400 mm. They were embedded in sulfate-bearing soil (approx. 1 wt.% SO₄²⁻) for a time span of 19 years. The weather conditions on the exposition field are given in Table 5 [30].

The samples were embedded in epoxy resin to stabilize them for the following preparation of cross sections. Cross sections were prepared parallel to the direction of the sulfate ingress. They are slices across the original concrete sample with a width of 35 mm from the prism surface, a length of 100 mm and with a thickness of 500 μm. During all preparation steps the samples were cooled with petroleum to avoid a dissolution of water-soluble phases. The preparation of cross sections is carried out using a similar method as for the preparation of thin sections and is schematically shown in Fig. 1.

2.2. Micro-X-ray fluorescence analysis

A micro X-ray fluorescence (μXRF) spectrometer EAGLE III μProbe (EDAX Inc., New Jersey, USA) was used to determine the sulfur distribution, starting from the sample surface, down to a profile depth of 15 mm, with a spatial resolution of 80 μm. The X-ray source of the spectrometer was a molybdenum anode, with a potential of 40 kV, and an anode current of 260 μA. The characteristic radiation of sulfur was detected with an Si(Li)-solid-state-detector cooled with liquid nitrogen.

Table 2
Chemical composition of the cement binder and SCM, in % (acc. to [30]).

	OPC	Fly ash	Natural pozzolana	Slag
SiO ₂	21.35	59.60	76.90	33.20
Al ₂ O ₃	4.94	24.00	9.80	13.30
Fe ₂ O ₃	2.71	6.90	3.60	4.10
CaO	60.16	4.90	1.80	39.30
SO ₃	1.96	0.59	–	–
MgO	0.46	2.06	0.50	6.20
Na ₂ O	1.00	0.84	3.70	0.28
K ₂ O	0.48	0.31	1.40	0.80

Table 3
Mineralogical composition of the cement binder (acc. to [30]).

Phase	Amount, %
C ₃ S	40.0
C ₂ S	31.0
C ₃ A	8.5
C ₄ (A _F)	8.2

2.3. Synchrotron X-ray diffraction analysis

SyXRD analysis was carried out at the microfocus-beamline μSPOT [31] at the electron storage ring BESSY II (HZB, Helmholtz-Zentrum Berlin). The cross sections were measured in transmission geometry, with a spatial resolution of 30 μm, which is determined by the beam size. Due to the measurement geometry the interaction volume of the beam with the sample was 0.15 mm³/scan. During the measurements the photon flux was 10⁹ photons/s, the ring current was 200 mA and the wavelength of X-ray was 1.00000 Å. The obtained 2D data were integrated using the Fit2D software [32]. The data was plotted in the top view profile depth vs. diffraction angle 2θ (CuKα). The correction of the background and phase identification were carried out using the DiffracEVA software (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) [33]. The schematic view of the measurement setup is shown in Fig. 2. Not all reflections of an identified crystalline phase could be detected in the diffraction pattern. This is a result of the particular positions of the crystals in the prepared cross sections compared to powder samples, where in general the positions of the crystals are randomly distributed. The particle statistic is improved by scanning a wide section along the sample surface and with respect to the positions of larger aggregate grains. Nevertheless, the detectable reflections are sufficient to monitor the phase alteration of the cement matrix after chemical attack.

3. Results

The results of the μXRF investigations are shown in Fig. 3. μXRF experiments were carried out to identify the required scanning depth for the SyXRD experiments. In the previous analysis, the sulfur distribution of the whole cross section was carried out for estimating the depth of sulfate ingress in the sample. The results show the sulfur gradient enrichment in the near-surface layer within the profile depth of 10 mm with the enrichment until the profile depth of ca. 4 mm (see Fig. 5 in Appendix A). The sulfur distribution indicates the existence of secondary sulfate phases from the sample surface down to a profile

Table 4
Physical characteristics of the cement binder and SCM, in % (acc. to [30]).

	OPC	Fly ash	Natural pozzolana	Slag
Specific gravity	3.13	1.92	2.41	2.91
Fineness (Blaine), m ² /kg	326	286	630	268
Retained on 75 μm sieve, %	9.0	26.4	3.0	12.6
Retained on 40 μm sieve, %	–	41.0	7.6	32.4
Pozzolanic index with cement, %	–	76	92	–

Table 5
Weather conditions on the exposition field (acc. to [30]).

Weather condition	Extent
Annual rainfall, mm	900
Max. summer temperature, °C	34
Min. winter temperature, °C	0
Wetting/drying cycles, p. a.	15–20
Freezing/thawing cycles, p. a.	–

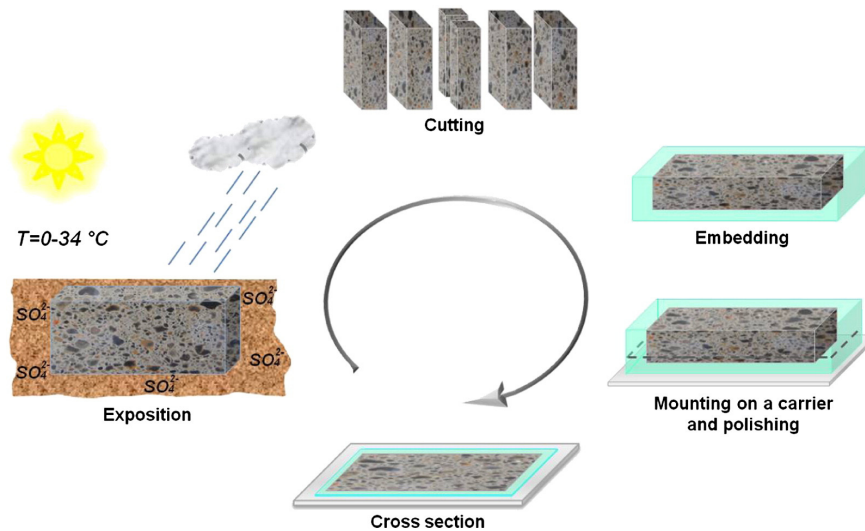


Fig. 1. Sample preparation: from exposition to a cross section.

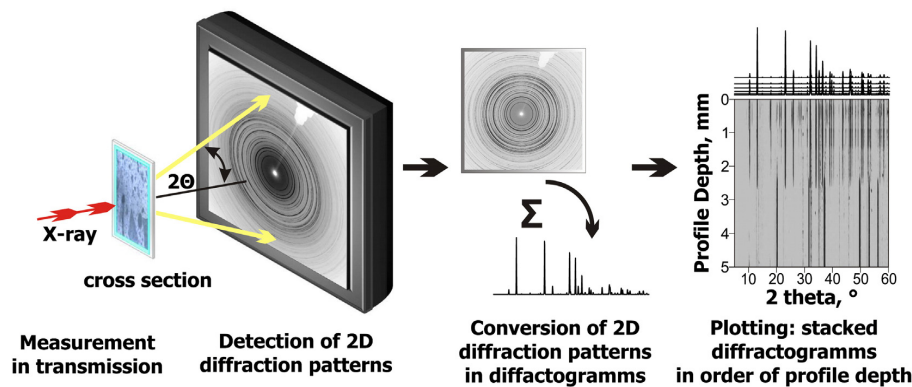


Fig. 2. Schematic view of the SyXRD measurement setup.

depth of 15 mm. Three zones of different sulfur concentrations were determined for each sample. The deepest penetration of sulfate ions is observed for OPC, with the lowest observed for OPC with 80% slag (OPC-S). Furthermore, the OPC samples with 40% fly ash (OPC-V), with 40% natural pozzolana (OPC-P) and with 80% slag (OPC-S) show a sulfur-poor surface zone, a sharp sulfur-enriched zone localized between 4 mm and 7 mm for particular samples, and the unaffected bulk material beneath it. For OPC, the unaffected bulk material is not indicated within the scanned profile depth of 15 mm.

One has to keep in mind that the reaction fronts indicated by μ XRF do not necessarily coincide with the reaction fronts established by SyXRD results. In the case of μ XRF the sulfur content is monitored, whereas in the case of SyXRD the reaction fronts are indicated by different crystalline phases.

The results of SyXRD measurements are shown in Fig. 4 (for additional Information, see Fig. 6 in Appendix A). The reaction fronts between zones of different phase composition were indicated on the basis of the changes of phase reflections along the profile depth. Due to quartz present in aggregates, the intensive quartz reflections were

observed at 20.868° and 26.638° 2θ ($\text{CuK}\alpha$) in all analyzed samples. CSH phases are known to be X-ray amorphous. Nevertheless, there are individual CSH phases identified in particular samples.

The sample of OPC consists of a low amount of crystalline hydrate phases in the outer zone (I) from the sample surface, down to 1.2 mm profile depth. In this region, only calcite reflections with relatively high intensities were observed. The transition zone (II) is localized between 1.2 mm and 3.1 mm, where ettringite and low amounts of gypsum, monocarbonate and portlandite were identified. Intensive ettringite reflections were found in the inner zone (III) 3.1 mm below the surface.

The diffraction pattern of OPC with 40 wt.% natural pozzolana (OPC-P) shows only contributions of calcite in the outer zone (I) from the surface down to 1.2 mm. The transition zone (II) was localized to profile depth between 1.2 mm and 3.5 mm and gypsum was identified. In the inner zone (III), in the region 3.5 mm below the surface, crystalline CSH phase metajennite¹ could be identified.

¹ Metajennite $\text{Ca}_9(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [34,35].

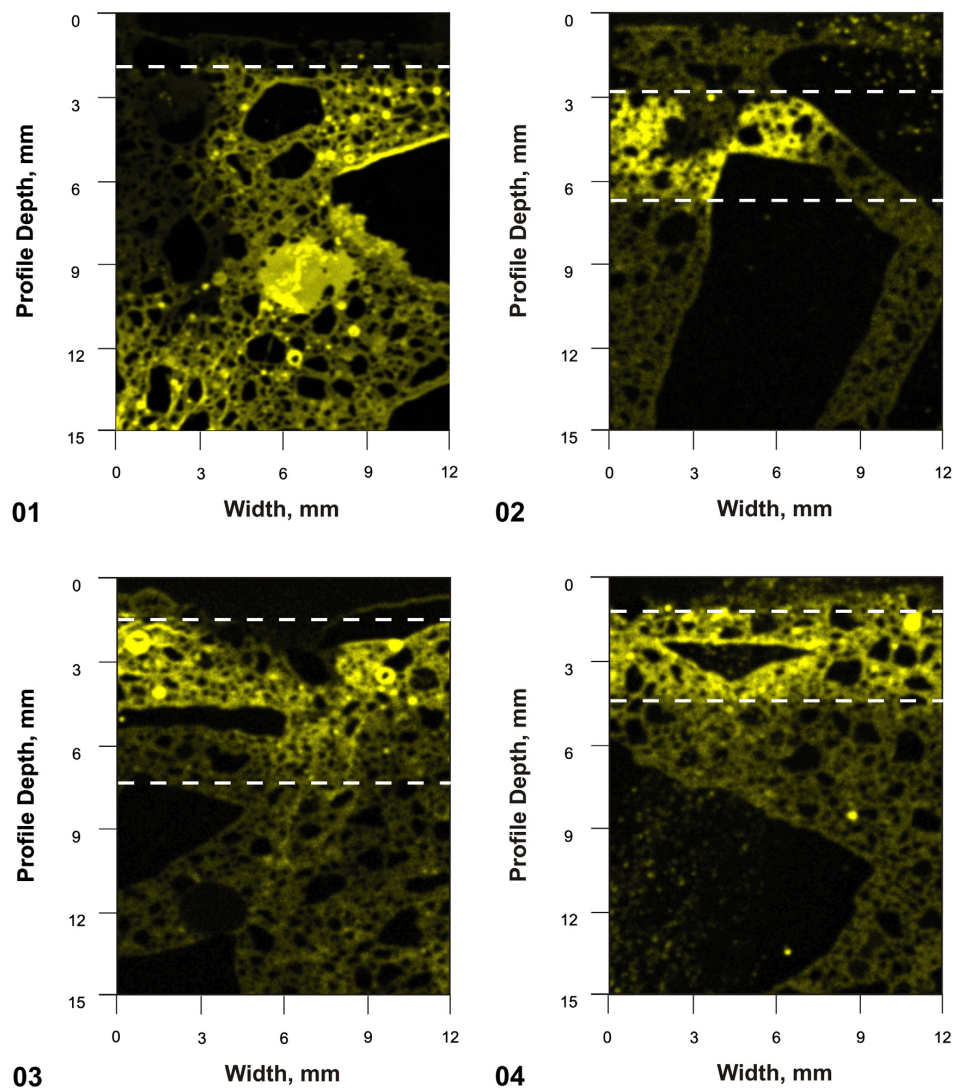


Fig. 3. Sulfur distribution (yellow) derived from μ XRF mapping of concrete cross sections: 01 – OPC; 02 – OPC with 40% fly ash (OPC-V); 03 – OPC with 40% natural pozzolana (OPC-P); 04 – OPC with 80% slag (OPC-S). Sulfur-enriched zones are localized between white dashed lines. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Within the outer zone (I) of the OPC sample with 40 wt.% fly ash (OPC-V), down to a profile depth of 1.3 mm, magnesian calcite² was identified as a secondary phase. In the transition zone (II) between 1.3 mm and 3.2 mm, crystalline CSH phase sepiolite³ could be identified. Ettringite was identified in the inner zone (III) 3.2 mm below the surface.

² Magnesian calcite $Mg_{0.06}Ca_{0.94}(CO_3)$ [36].

³ Sepiolite $Mg_6Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ [37].

The OPC sample with 80 wt.% slag (OPC-S) shows an outer zone (I), localized down to a profile depth of 450 μ m. Based on the XRD pattern, calcite could be identified. In the transition zone (II) between 450 μ m and 2.2 mm, the calcite reflection's intensities increase, and gypsum and monocarbonate were identified as additional phases. In the inner zone (III) below 2.2 mm, ettringite was identified.

4. Discussion

The results of the SyXRD analysis allow identification of the phase distribution of the crystalline phases and the degree of degradation depending on the particular SCM.

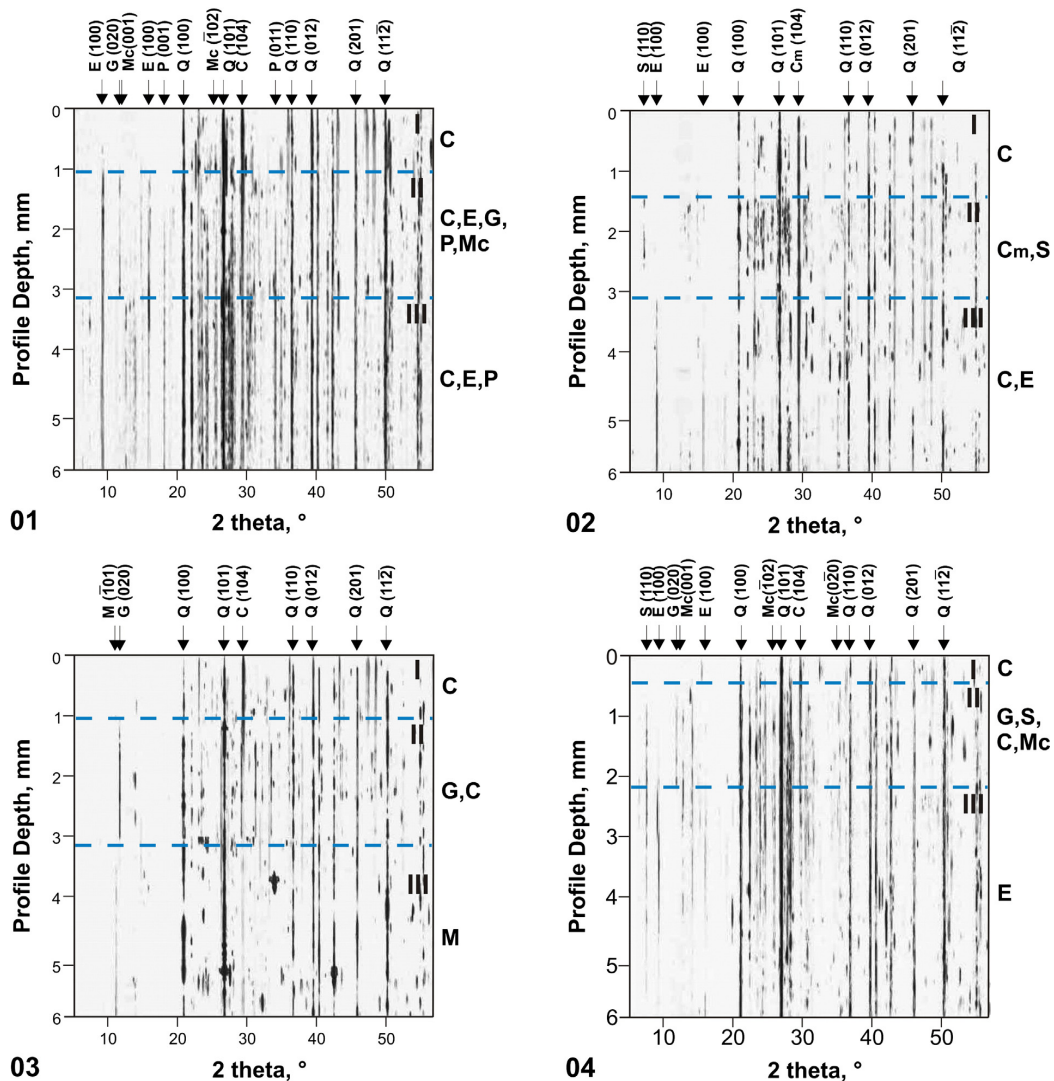


Fig. 4. 2D-graphs of phase distribution of field concrete: 01 – OPC; 02 – OPC with 40% fly ash (OPC-V); 03 – OPC with 40% natural pozzolana (OPC-P); 04 – OPC with 80% slag (OPC-S). Reaction fronts are indicated by blue dashed lines. E – ettringite; G – gypsum; Q – quartz; P – portlandite; Mc – monocarbonate; C – calcite; Cm – magnesian calcite; M – metajennite; S – sepiolite. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The OPC-S sample shows the lowest degree of degradation, compared to the other analyzed sample materials. Based on the kind of secondary phases formed and profile depths of the transition zones, the samples can be arranged in ascending order according to their resistance against sulfate attack:

OPC <<< OPC-P < OPC-V < OPC-S.

Considering the phase identification by SyXRD analysis the sample materials show the general characteristics of concrete's alteration under sulfate attack. All samples develop three zones of different phase composition: outer zone (I), transition zone (II) and inner zone (III). This is in good agreement with the μ XRF results.

The outer zone (I) is poor on crystalline phases. Only calcite could be identified. The sample surface interacts intensively with sulfate solution. Additionally, the crystallization of sulfate-bearing secondary phases near the surface is limited due to the leaching process. Therefore the highest degree of degradation is observed in the layer close to the surface. This could be recognized due to spalling on the surface of the less resistant samples, such as OPC. It is probable that the origin surface layer of this sample was spalled during exposition and sample transport. This would explain the positions of the reaction front for OPC being closer to the sample surface.

The outer zone (I) is followed by the transition zone (II) with increasing profile depth. This is also visible by the increasing sulfur concentration gradient observed by μ XRF. The formation of gypsum in the transition zone (II) is confirmed by the results of SyXRD. The

crystallization process seems to be enhanced in the deeper lying transition zone (II). The sulfur enrichment is observed for more resistant OPC-V, OPC-P and OPC-S samples (see Fig. 3). The SyXRD permits to detect the gypsum and ettringite formations at micrometric scale revealing that the course of sulfate attack is the same for all concretes. The difference in the macroscopic behavior is the cumulative damage that causes the formation of expansive ettringite. The crystallization process seems to be enhanced in the deeper lying transition zone (II). This process is weaker in the inner zone (III) due to the limited sulfate ingress. Both processes are regulated by diffusion, and crystallization of ettringite causing the expansion and the microcracking of concrete. The sample OPC shows an enlarged sulfur-enriched area due to the enhanced ingress of sulfate ions in the less resistant sample material.

The phase compositions of the OPC-V and OPC-S samples show intensive ettringite reflections in the inner zone (III). Granulated blast furnace slag used as SCM facilitates a high resistance against sulfate attack, compared to concrete with any other SCM investigated in this study. Use of fly ash or siliceous natural pozzolana as a SCM also leads to an improvement of the sulfate resistance of the cement matrix. This observation can be attributed to the development of a very dense pore structure of the cement bulk at later ages due to the prolonged hardening of both slag and fly ash [21,38]. However, the resistance of fly ash-blended concrete is not as high as that generated by use of granulated blast furnace slag. The reason for this is possibly the higher content of Al_2O_3 as an educt in the formation of secondary sulfate phases (for details, see Table 2). These concretes achieve their regular value of compressive strength later, compared to non-blended concrete [39].

The OPC-P sample is poor on crystalline phases and does not show any aluminate phase in the inner zone (III), such as AFm⁴ or AFt⁵ phases. This can be attributed to the high reactive siliceous pozzolana with low Al_2O_3 content < 10% used, that causes a strong and quick consumption of calcium hydroxide due to the progress of pozzolanic reaction. Following destabilization of ettringite promotes the incorporation of alumina in the amorphous phases.

The following evidences of the mechanism of sulfate attack could be concluded from the behavior of field samples:

1. The leaching of hydrate phases and carbonation takes place in the surface zone. This is due to the direct contact with the sulfate-bearing ground water, which is obviously carbonate-bearing, too. As a result, only calcite could be identified in the surface zone.
2. The progressive penetration of anions, e.g. sulfate and carbonate, leads to the decrease in the pH value in the pore solution. By decreasing the pH below 11.5 [8] ettringite becomes unstable and decomposes, and gypsum is formed [42]. This process could be identified on the reaction front between the transition zone and inner zone.

Formation of secondary ettringite in the inner zone (III) caused by sulfate ingress can occur in two ways. Either its initial formation can begin on the sample surface and then progress deeper into the bulk sample along the diffusion gradient of sulfate ions, or the uptake of sulfate ions will occur until a certain depth, without formation of ettringite due to the low pH. Ettringite will be formed initially in the bulk, where the pH value is high enough. The ettringite formation should be strongly dependent on the pH gradient from the surface into the inner zone (III). It remains stable in the zone of higher pH and builds the main crystalline hydrate phase of concrete, regardless of poorly crystalline phases (CSH). The decomposition of ettringite due

to the pH decrease takes place in the opposite direction. When calcite is formed in the outer zone (I), the pH drops and ettringite decomposes releasing sulfate ions into the pore solution. The increase of sulfate concentration determines the crystallization of gypsum in the transition zone (II). The results of SyXRD corroborate the formation of gypsum at micrometric scale showing that the mechanisms of sulfate attack are similar for concretes containing different SCMs.

For the samples exposed to the sulfate-bearing soil, sulfate attack takes place only if there is sulfate-bearing ground water in contact with the samples. Dry sulfate salts in a soil do not cause any deterioration [42,43]. Due to the weather conditions, there are changes in the sulfate concentration and in the amount of ground water. This affects the duration of sulfate attack and its extent, which is strongly dependent on the sulfate concentration [7,44,45].

5. Conclusions

Field concrete samples with aggregate size < 25 mm were investigated after exposure to sulfate-bearing soil. Different blended cements were used as binding materials. Concretes blended with granulated blast furnace slag, natural pozzolana and fly ash show the highest resistance against the sulfate attack and therefore the lowest degree of degradation. Supplementary cementing materials both increase the density of the concrete matrix and in this way decrease the penetration depth of the sulfate ions in mature concrete. After embedding in a sulfate-bearing soil over a time span of 19 years, ettringite was identified as the main crystalline phase in the inner zone. Additionally, gypsum was identified close to the sample surface. Whereas, formation of gypsum is rarely observed for samples embedded in natural environments containing commonly only a low concentration of the sulfate ions. The phase distribution could be identified and the alteration of the cement matrix reconstructed after sulfate attack in the outer layer of the sample material. Two reaction fronts between the zones of different phase compositions were localized in the initial 4 mm profile depth from the sample surface. Sulfate attack takes place for the field samples in three different processes: the carbonation from the surface as a contact zone to the soil, the decomposition of ettringite due to the decrease in pH value of the pore solution, and formation of gypsum in the transition zone.

SyXRD is the structurally reliable method to analyze cementitious materials exposed to sulfate attack. This approach offers analysis of different sample materials with and without aggregate (coarse or fine) and therefore can be used for cement paste, mortar and concrete, respectively. It was possible to identify the phase distribution and the deteriorated areas of the field concrete samples in microstructure. Neither separation of the aggregate grains nor grinding of the concrete is necessary for the sample preparation, compared to standard XRD measurements. The high spatial resolution of SyXRD offers the possibility to analyze the cement matrix in a detailed manner. The phase composition of the deteriorated cement-based materials and the fronts of the reaction of aggressive ions with a bulk material can be identified in the micrometric scale, already within a thin surface layer. SyXRD offers new possibilities to investigate the early consequences of a chemical attack and thereafter to conclude about the initial mechanisms of the deterioration. These cases are observed, for instance, after exposure over a relatively short period of time or in the weak exposure conditions, like those in natural environments with low sulfate concentrations. The method is non-destructive to the samples, and the prepared cross sections of the sample material can be used for following investigations with the techniques based on an irradiation of the sample material, e.g. XRF, SEM or Raman.

Acknowledgments

We thank A. Gardei and C. Lehmann for technical support.

⁴ AFm [$Ca_2(Al,Fe)(OH)_6$]-X·nH₂O [40].

⁵ AFt [$Ca_3(Al,Fe)(OH)_6$ ·12H₂O·X₃·nH₂O [41].

Appendix A

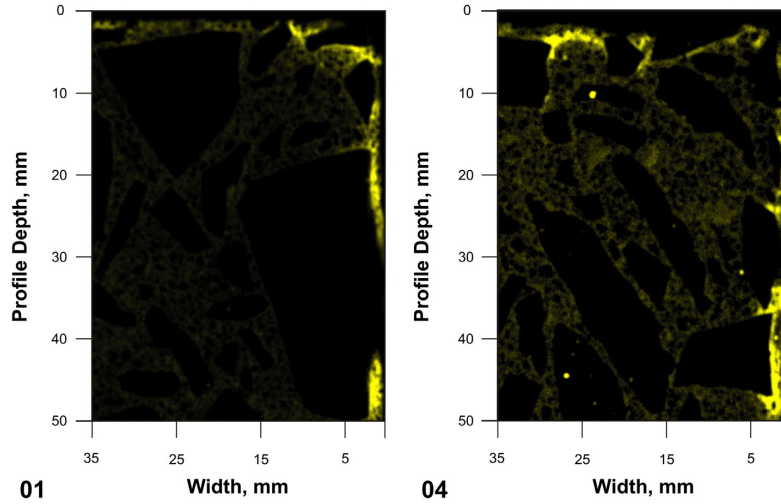


Fig. 5. Full sulfur distribution (yellow) derived from μ XRF mapping of concrete cross sections: 01 – OPC; 04 – OPC with 80% slag (OPC-S) [46]. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

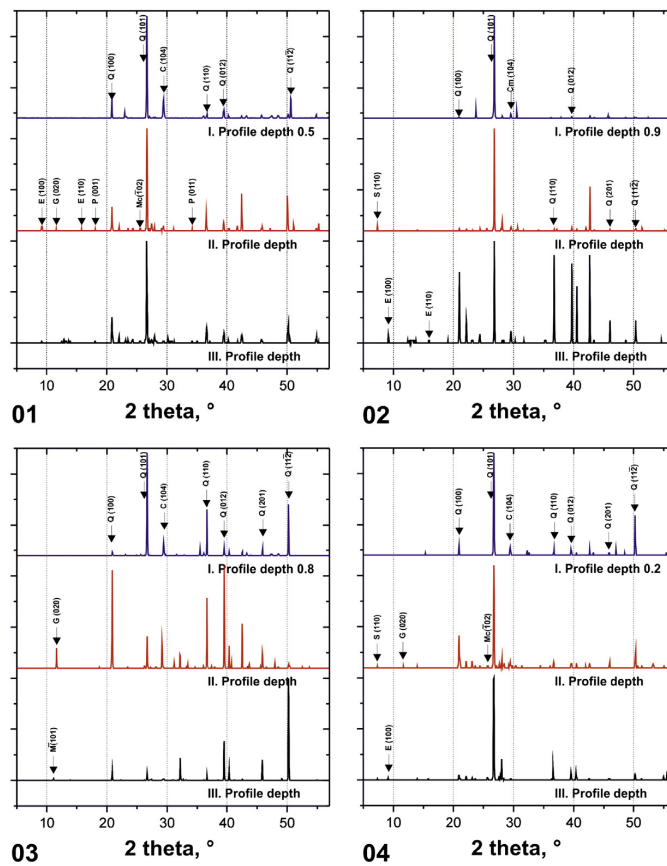


Fig. 6. Diffraction pattern acc. to determined zones of phase composition: 01 – OPC; 02 – OPC with 40% fly ash (OPC-V); 03 – OPC with 40% natural pozzolana (OPC-P); 04 – OPC with 80% slag (OPC-S) [46].

References

- [1] G.M. Idorn, Innovation in concrete research – review and perspective, *Cem. Concr. Res.* 35 (1) (2005) 3–10.
- [2] K.R. Lauer, Classification of concrete damage caused by chemical attack, *Mater. Struct.* 23 (3) (1990) 223–229.
- [3] P.W. Brown, A. Doerr, Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species, *Cem. Concr. Res.* 30 (3) (2000) 411–418.
- [4] W.M. Zhang, W. Sun, Y.S. Zhang, H.S. Chen, Degradation of pore structure and microstructures in hardened cement paste subjected to flexural loading and wet–dry cycles in sea water, *J. Wuhan Univ. Technol.* 24 (6) (2009) 940–944.
- [5] F.P. Glasser, J.S.E. Marchand, Durability of concrete – degradation phenomena involving detrimental chemical reactions, *Cem. Concr. Res.* 38 (2) (2008) 226–246.
- [6] E.F. Irassar, A. Di Maio, O.R. Batic, Sulfate attack on concrete with mineral admixtures, *Cem. Concr. Res.* 26 (1) (1996) 113–123.
- [7] C.D. Lawrence, Sulfate attack on concrete, *Mag. Concr. Res.* 42 (153) (1990) 249–264.
- [8] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Sulfate attack research – whither now? *Cem. Concr. Res.* 31 (6) (2001) 845–851.
- [9] C. Yu, W. Sun, K. Scrivener, Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions, *Cem. Concr. Res.* 43 (2013) 105–111.
- [10] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenchwander, K. Scrivener, Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1111–1121.
- [11] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 33 (6) (2003) 341–346.
- [12] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary Portland cement paste, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 1027–1038.
- [13] M.D. Cohen, Theories of expansion in sulfoaluminate-type expansive cements – schools of thought, *Cem. Concr. Res.* 13 (1983) 809–818.
- [14] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. II. Sulfate-resisting Portland cement: ferrite composition and hydration chemistry, *Cem. Concr. Res.* 24 (7) (1994) 1347–1358.
- [15] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. III. Sulfate-resisting Portland cement: reactions with sodium and magnesium sulfate solutions, *Cem. Concr. Res.* 25 (7) (1995) 1581–1590.
- [16] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions, *Cem. Concr. Res.* 26 (7) (1996) 1013–1028.
- [17] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V. Comparison of different slag blends, *Cem. Concr. Res.* 26 (7) (1996) 1029–1044.
- [18] W. Kunther, B. Lothenbach, K.L. Scrivener, On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions, *Cem. Concr. Res.* 46 (2013) 23–29.
- [19] R.J. Flatt, G.W. Scherer, Thermodynamics of crystallization stresses in DEF, *Cem. Concr. Res.* 38 (3) (2008) 325–336.
- [20] G.W. Scherer, Stress from crystallization of salt, *Cem. Concr. Res.* 34 (9) (2004) 1613–1624.
- [21] J.J. Valenza II, G.W. Scherer, A review of salt scaling: II. Mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 37 (7) (2007) 1022–1034.
- [22] A. Neville, Consideration of durability of concrete structures: past, present, and future, *Mater. Struct.* 34 (2000) 114–118.
- [23] P.J.M. Monteiro, K.E. Kurtis, Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 987–993.
- [24] W. Breit, Säurewiderstand von Beton (Acid resistance of concrete), *Betontechnische Berichte – Concrete Technology Reports*, Verlag Bau + Technik, 2001–2003, pp. 181–189.
- [25] J. Stark, Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis, *Cem. Concr. Res.* 41 (7) (2011) 666–678.
- [26] J. Skibsted, C. Hall, Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale, *Cem. Concr. Res.* 38 (2) (2008) 205–225.
- [27] A.G. de la Torre, A. Cabeza, A. Calvente, S. Bruege, M.A.G. Aranda, Full phase analysis of portland clinker by penetrating synchrotron powder diffraction, *Anal. Chem.* 73 (2) (2001) 151–156.
- [28] M.L. Gualtieri, M. Romagnoli, P. Miselli, M. Cannio, A.F. Gualtieri, Full quantitative phase analysis of hydrated lime using the Rietveld method, *Cem. Concr. Res.* 42 (9) (2012) 1273–1279.
- [29] M.C. Schlegel, U. Müller, U. Panne, F. Emmerling, Deciphering the sulfate attack of cementitious materials by high-resolution micro-X-ray diffraction, *Anal. Chem.* 83 (10) (2011) 3744–3749.
- [30] E.F. Irassar, O.R. Batic, A. Di Maio, J.M. Ponce, Sulfate resistance of concrete containing high volume of mineral admixtures, *Proc. 7th CANMET/ACI Int. Conf. on Durability of Concrete*, ACI Special Publication 234, Farmington Hills, MI, USA, 2006, pp. 589–606.
- [31] O. Paris, C.H. Li, S. Siegel, G. Weseloh, F. Emmerling, H. Riesemeier, A. Erko, P. Fratzl, A new experimental station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II, *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) s466–s470.
- [32] A.P. Hammersley, K. Brown, W. Burmeister, L. Claustre, A. Gonzalez, S. McSweeney, E. Mitchell, J.P. Moy, S.O. Svensson, A.W. Thompson, Calibration and application of an X-ray image intensifier/charge-coupled device detector for monochromatic macromolecular crystallography, *J. Synchrotron Radiat.* 4 (1997) 67–77.
- [33] The International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2008.
- [34] J.A. Gard, H.F.W. Taylor, G. Cliff, G.W. Lorimer, Re-examination of jennite, *Am. Mineral.* 62 (3–4) (1977) 365–368.
- [35] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2) (2008) 137–158.
- [36] G. Falini, S. Fermani, M. Gazzano, A. Ripamonti, Structure and morphology of synthetic magnesium calcite, *J. Mater. Chem.* 8 (4) (1998) 1061–1065.
- [37] K. Brauner, A. Preisinger, Struktur und Entstehung des Sepioliths, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 3 (6) (1958) 120–140.
- [38] Omar S. Baghabra Al-Amoudi, Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments, *Cem. Concr. Compos.* 24 (3–4) (2002) 305–316.
- [39] S. Igarashi, A. Watanabe, Effects of pozzolanic reaction on the evolution of coarse capillary pore structure and phase constitution in cement pastes with mineral admixtures, in: K. Kovler (Ed.), *RILEM Publications SARL, The Dead Sea, Israel*, 2006, pp. 83–93.
- [40] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 37 (2) (2005) 118–130.
- [41] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, second ed. CPI Bath, 1997.
- [42] A. Neville, The confused world of sulfate attack on concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1275–1296.
- [43] M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie, Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments, *State-of-the-Art Report RILEM TC 211-PAE 10*, Springer, 2013.
- [44] H.A.F. Dehwah, Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates, *Constr. Build. Mater.* 21 (1) (2007) 29–39.
- [45] F. Aköz, F. Türker, S. Koral, N. Yüzer, Effects of sodium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume, *Cem. Concr. Res.* 25 (6) (1995) 1360–1368.
- [46] A. Chabrelie, Mechanisms of degradation of concrete by external sulfate ions under laboratory and field conditions, (PhD thesis) *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, 2010.

7 Danksagung

Diese Arbeit ist an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Rahmen des interdisziplinären Projektes in den Fachbereichen „Strukturanalytik“ und „Baustoffe“ entstanden.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. S. Schorr für ihr Interesse an diesem Thema, die hilfreichen Anregungen und die Bereitschaft das Gutachten zu übernehmen.

Bei Frau Prof. Dr. C. Stephan bedanke ich mich für ihre hilfreichen Kommentare zur Dissertationsschrift und für die Bereitschaft meine Arbeit zu begutachten.

Ich bedanke mich bei Frau Dr. F. Emmerling für die Überlassung des vielseitigen Themas, für ihr Vertrauen und offenes Ohr bei allen Fragen, für viele Denkanstöße innerhalb und außerhalb des Promotionsthemas, für lehrreiche Erfahrungen und stetige Unterstützung in fachlicher und persönlicher Entwicklung, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Frau Dr. B. Meng danke ich herzlich für ihr Vertrauen, einer ursprünglichen Organikerin und Analytikerin ein „baustoffliches“ Thema zu überlassen, für ihr stetiges Interesse unter einem anderen fachlichen Blickwinkel auf das Thema zu schauen und für eingehende und produktive Diskussionen.

Meinem Vorgänger Herrn Dr. M.-C. Schlegel gilt mein Dank für sein stetiges Interesse an der Weiterentwicklung der Analytik, für die Ermutigung den gewohnten Überblick noch etwas zu erweitern, für viele konstruktiven Ratschläge, Diskussionen und Unterstützung während der Arbeit.

Bei meinen Kollegen aus dem Fachbereich „Strukturanalytik“ und insbesondere bei der gesamten Synchrotrongruppe bedanke ich mich für eine sehr schöne gemeinsame Zeit, für viele Austauschstunden und Bürodiskussionen, für entgegenkommende und engagierte Zusammenarbeit an den verschiedenen Synchrotronen, für gemeinsame sportliche und kulturelle Unternehmungen, die für immer in meiner Erinnerung bleiben.

Dem Fachbereich „Baustoffe“ sei für die Unterstützung bei der Präparation und Auslagerung der zementären Probensysteme, für eingehende Hilfestellung bei der Dünnschliffpräparation, für umfangreiche μ RFA-Messungen und für wertvolle fachliche Diskussionen gedankt.

Bei K.-J. Wenzel, M. Klinger und dem Team der Werkstatt Adlershof möchte ich mich für die zahlreichen Konstruktionsideen, das Engagement bei deren Verwirklichung und für die zeitnahen handwerklichen Lösungen bedanken.

Y. Nguyen Thi, A. Kabelitz und A. Kostomlatzki gilt mein besonderer Dank für die

Übernahme des Korrekturlesens, für die wertvollen Verbesserungsvorschläge, aber auch für die interessierten Fragen und das Feedback zur Dissertationsschrift.

Bei meiner Familie, Eltern und Freunden bedanke ich mich für das Vertrauen und die Geduld, die mir immer ein Ansporn waren, weiter zu gehen.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Å	Ångström
AFm	Aluminat-Ferrit-Mono(X)hydrat
AFt	Aluminat-Ferrit-Tri(X)hydrat
AKR	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
CCD	charge-coupled device
C-S-H	Calciumsilicathydrate
<i>E</i>	Energie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
eV	Elektronenvolt
<i>h</i>	Schichtdicke
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
MPEG-PCE	Methoxypolyethylenglycol-Polycarboxylat
Pa	Pascal
M-S-H	Magnesiumsilicathydrate
PCE	Polycarboxylatether
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PZ	Portlandzement
μ RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SP _{hc}	Fließmittel mit höher Ladungsdichte des Polymerrückgrats
SP _{lc}	Fließmittel mit niedriger Ladungsdichte des Polymerrückgrats
XRD	Röntgendiffraktometrie
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke
vs.	versus
w/z	Wasser-Zement-Wert

Formelverzeichnis

Chemische Formel	Bezeichnung (ggf. Trivialname)
Al_2O_3	Aluminiumoxid
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)_n$	Stärke
$[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Aluminat-Ferrit-Mono(X)hydrat
$[\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Aluminat-Ferrit-Tri(X)hydrat
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid (Portlandit)
Ca_2SiO_4	Dicalciumsilicat
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Strätlingit
$\text{Ca}_2(\text{Al}_x, \text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$	Calciumaluminatferrit
CaCO_3	Calciumcarbonat
CaO	Calciumoxid
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfat-Dihydrat (Gips)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$	Katoit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3:2$)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$	Hibschit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3:2$)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Tricalciumaluminat
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Tricalciumaluminathydrat
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Grossular (Granat)
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Eisenhydrogranat
$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Thaumasit
Ca_3SiO_5	Tricalciumsilicat
$\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Tetracalciumaluminathydrat
$\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hydrocalumit
$\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Monosulfat
$\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{Cl}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Kuzelsches Salz
$\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Friedelsches Salz (Monochlorid)
$\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Monocarbonat
$\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$	Ettringit (Trisulfat)
$\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{Cl}_6 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$	Trichloridhydrat
Fe_2O_3	Eisen(III)-oxid

Chemische Formel	Bezeichnung (ggf. Trivialname)
FeS ₂	Eisen(II)-disulfid (Pyrit)
K ₂ O	Kaliumoxid
m CaO · n SiO ₂ · p H ₂ O	Calciumsilicathydrate
m MgO · n SiO ₂ · p H ₂ O	Magnesiumsilicathydrate
Mg(OH) ₂	Magnesiumhydroxid (Brucit)
Mg ₃ Si ₂ O ₇ · 2 H ₂ O	Serpentin
MgO	Magnesiumoxid
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MnO	Mangan(II)-oxid
Na ₂ O	Natriumoxid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat-Anhydrat (Thénardit)
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	Natriumsulfat-Decahydrat (Mirabilit)
NaOH	Natriumhydroxid
S	Schwefel
SiO ₂	Siliciumdioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid

Abbildungsverzeichnis

2.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Flugasche-Probe	7
2.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Hüttensand-Probe	9
2.3	Beispiele der Molekülstrukturen von Polycarboxylatether (PCE)	10
2.4	Molekülstrukturen von Stärkeverbindungen	12
2.5	Entwicklung des Phasenbestandes (oben) und des Gefüges (unten) während der Hydratation von PZ [16]	15
2.6	Trigonale Struktur von Friedelschem Salz. Links: Blickrichtung entlang der c-Achse; rechts: Blickrichtung entlang der a-Achse. Farblich hervorgehoben: CaO-Polyeder - blau; Al ₂ O ₃ -Oktaeder - gelb, nach [74, 75]	16
2.7	Trigonale Struktur von Ettringit. Links: Blickrichtung entlang der c-Achse; rechts: Blickrichtung entlang der a-Achse. Farblich hervorgehoben: CaO-Polyeder - blau; Al ₂ O ₃ -Oktaeder - gelb, nach [79]	17
3.1	Aufbau und Prinzip einer Ultraschallfalle	30
3.2	Verschiedene schwebende Proben	31
3.3	Der experimentelle Aufbau für die <i>in situ</i> Untersuchungen der Zementhydratation	31
3.4	Aufbau eines Dispensers	32
3.5	Verteilung einiger relevanter Elemente in der Probe (CEM I) nach 18 Monaten Sulfatangriff	33
3.6	Der experimentelle Aufbau der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen von Dünnschliffen aus den Zementproben	34
4.1	Schema der Wechselwirkungen in den zementären Systemen mit verschiedenen Zusatzmitteln	37
4.2	Zeitliche Entwicklung des Phasenbestandes in zementären Systemen mit und ohne mineralische Zusatzstoffe nach einer Auslagerung in sulfathaltigen Lösungen mit verschiedenen Sulfatkonzentrationen	40
4.3	Vergleich der zeitlichen Entwicklung des Phasenbestandes im zementären System mit 30 % Hüttensand nach einer Auslagerung in verschiedenen sulfat- und chloridhaltigen Lösungen	43
4.4	Ergebnisse der μ RFA und Synchrotron-XRD Analysen der Zementmatrix mit 30 % Hüttensand nach einem natürlichen Sulfatangriff. G - Gips, E - Ettringit, S - Sepiolit, Mc - Monocarbonat, C - Calcit	45

Literaturverzeichnis

- [1] D. A. Salas, A. D. Ramirez, C. R. Rodriguez, D. M. Petroche, A. J. Boero, J. Duque-Rivera. Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: A literature review. *Journal of Cleaner Production*, 113: pp. 114–122, 2016.
- [2] S. Supino, O. Malandrino, M. Testa, D. Sica. Sustainability in the EU cement industry: The Italian and German experiences. *Journal of Cleaner Production*, 112: pp. 430–442, 2016.
- [3] K. Scrivener H. Van Damme. Construction materials: From innovation to conservation. *Mrs Bulletin*, 29(5): pp. 308–310, 2004.
- [4] H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara. Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, 25(2): pp. 353–364, 1995.
- [5] M. M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 35(1): pp. 151–162, 2013.
- [6] F. Cartuxo, J. de Brito, L. Evangelista, J. R. Jimenez, E. F. Ledesma. Rheological behaviour of concrete made with fine recycled concrete aggregates - Influence of the superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 89: pp. 36–47, 2015.
- [7] E. Tkaczewska. Effect of the superplasticizer type on the properties of the fly ash blended cement. *Construction and Building Materials*, 70: pp. 388–393, 2014.
- [8] C. Rössler, B. Möser, J. Stark. Influence of superplasticizers on C₃A hydration and ettringite growth in cement paste. In: *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, 2007. Cement Association of Canada: Institute for Research in Construction.
- [9] A. Mardani-Aghabaglou, M. Tuyan, G. Yilmaz, G. Ariöz, K. Ramyar. Effect of different types of superplasticizers on fresh properties and strength of self-consolidating concrete. In: N. Roussel H. Bessaies-Bey, *Rheology and Processing of Construction Materials - Proceedings of 7th RILEM International Conference on Self-Compacting Concrete and 1st RILEM International Conference on Rheology and Processing of Construction Materials*, RILEM Publications SARL, pp. 17–24. RILEM, 2013.
- [10] A. Nowak-Michta. Influence of superplasticizer on porosity structures in hardened concretes. *Procedia Engineering*, 108: pp. 262–269, 2015. 7th Scientific-Technical Conference on Material Problems in Civil Engineering MATBUD'2015.

- [11] J. Skibsted C. Hall. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cement and Concrete Research*, 38(2): pp. 205–225, 2008.
- [12] M. Eglinton. Resistance of concrete to destructive agencies. In: P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, pp. 299–342. Elsevier Science & Technology Books, 2003.
- [13] J. Stark B. Wicht. *Dauerhaftigkeit von Beton: der Baustoff als Werkstoff*. Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, 2001.
- [14] M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie. *Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments*, vol. 10. Springer, 2013.
- [15] B. G. Han, Y. Y. Wang, S. F. Dong, L. Q. Zhang, S. Q. Ding, X. Yu, J. P. Ou. Smart concretes and structures: A review. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 26(11): pp. 1303–1345, 2015.
- [16] Verein Deutscher Zementwerke e. V. *Zement Taschenbuch*. Verlag Bau + Technik GmbH, Düsseldorf, 2002.
- [17] H. F. W. Taylor. Portland cement and its major constituent phases. In: *Cement Chemistry*, pp. 1–28. Thomas Telford, 1997.
- [18] DIN EN 197-1:2011, Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement (ICS 91.100.10), November 2011.
- [19] H. F. W. Taylor. Composite cements. In: *Cement Chemistry*, pp. 261–294. Thomas Telford, 1997.
- [20] H. M. Ludwig W. S. Zhang. Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*, 78: pp. 24–37, 2015.
- [21] K. Wesche. *Fly ash in concrete: Properties and performance*. RILEM Report 7. Taylor & Francis, 1991.
- [22] M. Thomas. Chemical reactions of SCMs in concrete. In: *Supplementary Cementing Materials in Concrete*, pp. 31–43. Taylor & Francis, 2013.
- [23] B. Lothenbach, K. Scrivener, R. D. Hooton. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 41(12): pp. 1244–1256, 2011.
- [24] F. Massazza. Pozzolana and pozzolanic cements. In: P. C. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, pp. 471–636. Elsevier Science & Technology Books, 2003.
- [25] U. Wiens C. Müller. Die puzzolanische Reaktion von Steinkohleflugasche: Kinetik und Auswirkungen auf das Betongefüge. Report 2/3, Beton-Informationen, 2000. Aachen.
- [26] M. Moranville-Regourd. Cements made from blastfurnace slag. In: P. C. Hewlett,

- Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, pp. 637–678. Elsevier Science & Technology Books, 2003.
- [27] M. Thomas. Origin and nature of SCMs. In: *Supplementary Cementing Materials in Concrete*, pp. 5–30. Taylor & Francis, 2013.
- [28] E. Ozbay, M. Erdemir, H. I. Durmus. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties: A review. *Construction and Building Materials*, 105: pp. 423–434, 2016.
- [29] H. F. W. Taylor. Admixtures and special uses of cements. In: *Cement Chemistry*, pp. 323–349. Thomas Telford, 1997.
- [30] R. M. Edmeades P. C. Hewlett. Cement admixtures. In: P. C. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, pp. 841–906. Elsevier Science & Technology Books, 2003.
- [31] J. Plank, E. Sakai, C.W. Miao, C. Yu, J.X. Hong. Chemical admixtures - Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*, 78, Part A: pp. 81–99, 2015. Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement.
- [32] E. Janowska-Renkas. The influence of the chemical structure of polycarboxylic superplasticizers on their effectiveness in cement pastes. *Procedia Engineering*, 108: pp. 575–583, 2015. 7th Scientific-Technical Conference on Material Problems in Civil Engineering MATBUD'2015.
- [33] K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 30(2): pp. 197–207, 2000.
- [34] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*, 27(1): pp. 37–50, 1997.
- [35] S. Hanehara K. Yamada. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. *Cement and Concrete Research*, 29(8): pp. 1159–1165, 1999.
- [36] E. Janowska-Renkas. The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*, 38(0): pp. 1204–1210, 2013.
- [37] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347(1): pp. 15–24, 2010.

- [38] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank. Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions. *Cement and Concrete Research*, 41(10): pp. 1058–1066, 2011.
- [39] C. Jolicoeur M.-A. Simard. Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Composites*, 20(2-3): pp. 87–101, 1998.
- [40] J. Plank, B. Sachsenhauser, J. de Reese. Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 40(5): pp. 699–709, 2010.
- [41] J. Plank Ch. Winter. Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface. *Cement and Concrete Research*, 38(5): pp. 599–605, 2008.
- [42] J. Plank C. Hirsch. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and Concrete Research*, 37(4): pp. 537–542, 2007.
- [43] S. Ng, E. Metwalli, P. Müller-Buschbaum, J. Plank. Occurrence of intercalation of PCE superplasticizers in calcium aluminate cement under actual application conditions, as evidenced by SAXS analysis. *Cement and Concrete Research*, 54(0): pp. 191–198, 2013.
- [44] S. Ng J. Plank. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 42(6): pp. 847–854, 2012.
- [45] W. Fan, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, A. Vichot, B. Bresson, N. Lequeux. A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity. *Cement and Concrete Research*, 42(1): pp. 166–172, 2012.
- [46] J. Witt J. Plank. A novel type of PCE possessing silyl functionalities. In: V. M. Malhotra, *Proceedings of 10th International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures*, SP 288, pp. 57–70, Prague, 2012. American Concrete Institute.
- [47] H. Huang, C. Qian, F. Zhao, J. Qu, J. Guo, M. Danzinger. Improvement on microstructure of concrete by polycarboxylate superplasticizer (PCE) and its influence on durability of concrete. *Construction and Building Materials*, 110: pp. 293–299, 2016.
- [48] H. von Daake D. Stephan. Setting of cement with controlled superplasticizer addition monitored by ultrasonic measurements and calorimetry. *Cement and Concrete Composites*, 66: pp. 24–37, 2016.

- [49] A. Pundir, M. Garg, R. Singh. Evaluation of properties of gypsum plaster-superplasticizer blends of improved performance. *Journal of Building Engineering*, 4: pp. 223–230, 2015.
- [50] C. Shi, T.-s. He, G. Zhang, X. Wang, Y. Hu. Effects of superplasticizers on carbonation resistance of concrete. *Construction and Building Materials*, 108: pp. 48–55, 2016.
- [51] T. Poinot, A. Govin, P. Grosseau. Influence of hydroxypropylguars on rheological behavior of cement-based mortars. *Cement and Concrete Research*, 58: pp. 161–168, 2014.
- [52] E. Üzer J. Plank. Impact of welan gum stabilizer on the dispersing performance of polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 82: pp. 100–106, 2016.
- [53] V. Kaur, M. B. Bera, P. S. Panesar, H. Kumar, J. F. Kennedy. Welan gum: Microbial production, characterization, and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 65: pp. 454–461, 2014.
- [54] I. E. Isik M. H. Ozkul. Utilization of polysaccharides as viscosity modifying agent in self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 72: pp. 239–247, 2014.
- [55] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, H. C. Kuhne, B. Meng. The working mechanism of starch and diutan gum in cementitious and limestone dispersions in presence of polycarboxylate ether superplasticizers. *Applied Rheology*, 23(5): pp. 268–279, 2013.
- [56] T. H. Phan, M. Chaouche, M. Moranville. Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 36(10): pp. 1807–1813, 2006.
- [57] R. Bouras, M. Chaouche, S. Kaci. Influence of viscosity-modifying admixtures on the thixotropic behaviour of cement pastes. *Applied Rheology*, 18(4): pp. 45604:1–8, 2008.
- [58] J. Pourchez, P. Grosseau, B. Ruot. Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of C_3A and C_3A -sulphate systems. *Cement and Concrete Research*, 39(8): pp. 664–669, 2009.
- [59] K. Kovler N. Roussel. Properties of fresh and hardened concrete. *Cement and Concrete Research*, 41(7): pp. 775–792, 2011.
- [60] I. Odler H. Dörr. Early hydration of tricalcium silicate. I. Kinetics of the hydration process and the stoichiometry of the hydration products. *Cement and Concrete Research*, 9(2): pp. 239–248, 1979.
- [61] F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung. Setting of cement. 2. Effect of adding calcium

- sulfate. *Zement-Kalk-Gips*, 33(6): pp. 271–277, 1980.
- [62] I. Odler. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, pp. 241–298. Elsevier Science & Technology Books, 2003.
- [63] J. Stark. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*, 41(7): pp. 666–678, 2011.
- [64] J. W. Bullard R. J. Flatt. New insights into the effect of calcium hydroxide precipitation on the kinetics of tricalcium silicate hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(7): pp. 1894–1903, 2010.
- [65] J. J. Thomas, H. M. Jennings, J. J. Chen. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11): pp. 4327–4334, 2009.
- [66] I. Odler H. Dörr. Early hydration of tricalcium silicate. II. The induction period. *Cement and Concrete Research*, 9(3): pp. 277–284, 1979.
- [67] C. Famy H. F. W. Taylor. Ettringite in hydration of Portland cement concrete and its occurrence in mature concretes. *ACI Materials Journal*, 98(4): pp. 350–356, 2001.
- [68] F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung. Setting of cement. 1. Reaction and development of structure. *Zement-Kalk-Gips*, 29(10): pp. 435–442, 1976.
- [69] K. L. Scrivener, P. Juilland, P. J. M. Monteiro. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 78, Part A: pp. 38–56, 2015.
- [70] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. J. Thomas. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12): pp. 1208–1223, 2011.
- [71] H. F. W. Taylor. Hydration of Portland cement. In: *Cement Chemistry*, pp. 187–226. Thomas Telford, 1997.
- [72] W. R. Busing H. A. Levy. Neutron diffraction study of calcium hydroxide. *Journal of Chemical Physics*, 26(3): pp. 563–568, 1957.
- [73] H. F. W. Taylor. Hydrated aluminate, ferrite and sulfate phases. In: *Cement Chemistry*, pp. 157–186. Thomas Telford, 1997.
- [74] A. Terzis, S. Filippakis, H. J. Kuzel, H. Burzlaff. The crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 181(1-4): pp. 29–34, 1987.
- [75] G. Renaudin, F. Kubel, J. P. Rivera, M. Francois. Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedels salt, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 29(12): pp. 1937–1942, 1999.

- [76] T. Matschei, B. Lothenbach, F. P. Glasser. The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 37(2): pp. 118–130, 2007.
- [77] F. P. Glasser, A. Kindness, S. A. Stronach. Stability and solubility relationships in AFm phases. Part 1: Chloride, sulfate and hydroxide. *Cement and Concrete Research*, 29(6): pp. 861–866, 1999.
- [78] A. N. Christensen, T. R. Jensen, J. C. Hanson. Formation of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, AFt, and monosulfate, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide - calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(6): pp. 1944–1951, 2004.
- [79] F. Goetz-Neunhoeffler J. Neubauer. Refined ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis. *Powder Diffraction*, 21: pp. 4–11, 3 2006.
- [80] F.-r. Kong, L.-s. Pan, C.-m. Wang, D.-l. Zhang, N. Xu. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. *Construction and Building Materials*, 105: pp. 545–553, 2016.
- [81] J. Plank B. Yu. Preparation of hydrocalumite-based nanocomposites using polycarboxylate comb polymers possessing high grafting density as interlayer spacers. *Applied Clay Science*, 47(3-4): pp. 378–383, 2010.
- [82] J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F. v. Hössle, W. Seidl. Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C_3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement. *Cement and Concrete Research*, 40(1): pp. 45–57, 2010.
- [83] R. J. Flatt Y. F. Houst. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 31(8): pp. 1169–1176, 2001.
- [84] G. Gelardi R.J. Flatt. Working mechanisms of water reducers and superplasticizers. In: P.-C. Aïtcin R. J. Flatt, *Science and Technology of Concrete Admixtures*, pp. 257 – 278. Woodhead Publishing, 2016.
- [85] Q. P. Ran, P. Somasundaran, C. W. Miao, J. P. Liu, S. S. Wu, J. Shen. Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2): pp. 624–633, 2009.
- [86] A. Habbaba, Z. Dai, J. Plank. Formation of organo-mineral phases at early addition of superplasticizers: The role of alkali sulfates and C_3A content. *Cement and Concrete Research*, 59(0): pp. 112–117, 2014.
- [87] J. Plank, H. Keller, P. R. Andres, Z. Dai. Novel organo-mineral phases obtained by intercalation of maleic anhydride-allyl ether copolymers into layered calcium

- aluminum hydrates. *Inorganica Chimica Acta*, 359(15): pp. 4901–4908, 2006.
- [88] J. Plank, Z. Dai, P. R. Andres. Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides. *Materials Letters*, 60(29-30): pp. 3614–3617, 2006.
- [89] Y. Zhang X. Kong. Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 69: pp. 1–9, 2015.
- [90] L. Lei J. Plank. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance. *Cement and Concrete Research*, 42(10): pp. 1299–1306, 2012.
- [91] A. Lange J. Plank. Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion. *Cement and Concrete Research*, 79: pp. 131–136, 2016.
- [92] C. Haehnel, H. Lambois-Burger, L. Guillot, E. Borgarello. Interaction between cements and superplasticizers. In: *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, 2007. Cement Association of Canada: Institute for Research in Construction.
- [93] L. Jiang, X. Kong, Z. Lu, S. Hou. Preparation of amphoteric polycarboxylate superplasticizers and their performances in cementitious system. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(4): pp. 41348:1–8, 2015.
- [94] J. Plank C. Hirsch. Superplasticizer adsorption on synthetic ettringite. In: *Proceedings of 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, vol. 217, pp. 283–297, Berlin, 2003. American Concrete Institute.
- [95] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Gotz. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement & Concrete Composites*, 29(4): pp. 251–262, 2007.
- [96] F. Winnefeld, A. Zingg, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker. The ettringite-superplasticizer interaction and its impact on the ettringite distribution in cement suspensions. In: *9th ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, 2009.
- [97] A. Zingg, L. Holzer, F. Winnefeld, B. Münch, J. Pakusch, P. Uribe-Arocha, S. Becker, A. Käch, L. Gauckler. Einfluss von Fließmitteln auf die Nukleation von Hydratphasen und auf die Partikelstruktur frischer Zementpasten. In: R. Trettin, *Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie*, vol. 37, pp. 55–62, 2007.
- [98] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, L. Gauckler. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C₃A amounts. *Cement and Concrete Composites*, 31(3): pp. 153–162, 2009.

- [99] C. Shi, G. Zhang, T. He, Y. Li. Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite. *Construction and Building Materials*, 112: pp. 261–266, 2016.
- [100] D. Jansen, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, R. Haerzschel, W. D. Hergeth. Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer - Calculation of heat flow curves from XRD data. *Cement and Concrete Research*, 42(2): pp. 327–332, 2012.
- [101] J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 41(12): pp. 1289–1309, 2011.
- [102] K. van Breugel. Incentives and preconditions for realizing durable concrete structures - Key issues and implementation. In: K. Kovler, *Proceedings of 2nd International RILEM Workshop on Concrete Durability and Service Life Planning ConcreteLife'09*, RILEM Publications SARL, pp. 595–604. RILEM, 2009.
- [103] A. Neville. Consideration of durability of concrete structures: Past, present, and future. *Materials and Structures*, 34(236): pp. 114–118, 2001.
- [104] F. P. Glasser, J. Marchand, E. Samson. Durability of concrete - Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. *Cement and Concrete Research*, 38(2): pp. 226–246, 2008.
- [105] S. W. Tang, Y. Yao, Y. C. Andrade, Z. J. Li. Recent durability studies on concrete structure. *Cement and Concrete Research*, 78, Part A: pp. 143–154, 2015. Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015).
- [106] H. U. Dahme M. J. Setzer. Untersuchung der Chloridsorption unter Berücksichtigung der Karbonatisierung. In: J. Plank D. Stephan, *Tagungsbericht der 5. Tagung Bauchemie*, vol. 27 of *Bauchemie - Von der Forschung zur Praxis*. GDCh-Fachgruppe Bauchemie, 2003.
- [107] J. Bensted. Chemical degradation of concrete. In: C. L. Page M. M. Page, *Durability of concrete and cement composites*, pp. 86–135. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England, 2007.
- [108] S. P. Wei, Z. L. Jiang, H. Liu, D. S. Zhou, M. Sanchez-Silva. Microbiologically induced deterioration of concrete - A review. *Brazilian Journal of Microbiology*, 44(4): pp. 1001–1007, 2013.
- [109] J. Bensted. Thaumasite - background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes. *Cement & Concrete Composites*, 21(2): pp. 117–121, 1999.
- [110] J. Bensted. Thaumasite - direct, woodfordite and other possible formation routes. *Cement and Concrete Composites*, 25(8): pp. 873–877, 2003.

- [111] W. G. Hime B. Mather. Sulfate attack, or is it? *Cement and Concrete Research*, 29(5): pp. 789–791, 1999.
- [112] R. J. Flatt G. W. Scherer. Hydration and crystallization pressure of sodium sulfate: A critical review. *Materials Issues in Art and Archaeology VI*, 712: pp. 29–34, 2002.
- [113] Z. Q. Liu, D. H. Deng, G. De Schutter. Does concrete suffer sulfate salt weathering? *Construction and Building Materials*, 66: pp. 692–701, 2014.
- [114] R. J. Flatt, F. Caruso, A. M. A. Sanchez, G. W. Scherer. Chemomechanics of salt damage in stone. *Nature Communications*, 5: pp. 4823, 2014.
- [115] H. A. F. Dehwah. Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates. *Construction and Building Materials*, 21(1): pp. 29–39, 2007.
- [116] C. D. Lawrence. Sulfate attack on concrete. *Magazine of Concrete Research*, 42(153): pp. 249–264, 1990.
- [117] W. Kunther, B. Lothenbach, K. L. Scrivener. Deterioration of mortar bars immersed in magnesium containing sulfate solutions. *Materials and Structures*, 46(12): pp. 2003–2011, 2013.
- [118] H. F. W. Taylor. Concrete chemistry. In: *Cement Chemistry*, pp. 351–384. Thomas Telford, 1997.
- [119] D. Bonen. Composition and appearance of magnesium-silicate hydrate and its relation to deterioration of cement-based materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(10): pp. 2904–2906, 1992.
- [120] R. El-Hachem, E. Rozière, F. Grondin, A. Loukili. Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack. *Cement and Concrete Research*, 42(10): pp. 1327–1335, 2012.
- [121] F. P. Glasser. *Materials science of concrete: sulfate attack mechanisms*. American Ceramic Society, 1999.
- [122] E. Menéndez, T. Matschei, F. P. Glasser. Sulfate attack on concrete. In: M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, State-of-the Art Report, RILEM TC 211 - PAE, pp. 7–74. Springer, Dordrecht, 2013.
- [123] F. Aköz, F. Türker, S. Koral, N. Yüzer. Effects of sodium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume. *Cement and Concrete Research*, 25(6): pp. 1360–1368, 1995.
- [124] F. Bellmann, B. Möser, J. Stark. Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen. *Cement and Concrete Research*, 36(2): pp. 358–363, 2006.

- [125] M. D. Cohen B. Mather. Sulfate attack on concrete - Research needs. *ACI Materials Journal*, 88(1): pp. 62–69, 1991.
- [126] H. T. Cao, L. Bucea, A. Ray, S. Yozghatlian. The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements. *Cement & Concrete Composites*, 19(2): pp. 161–171, 1997.
- [127] E. F. Irassar, A. Di Maio, O. R. Batic. Sulfate attack on concrete with mineral admixtures. *Cement and Concrete Research*, 26(1): pp. 113–123, 1996.
- [128] E. F. Irassar, O. R. Batic, A. Di Maio, J. M. Ponce. Sulfate resistance of concrete containing high volume of mineral admixtures. In: *ACI Special Publication*, vol. 234, pp. 589–606, Farmington Hills, MI, pp. USA, 2006. American Concrete Institute.
- [129] S. Mirvalad M. Nokken. Minimum SCM requirements in mixtures containing limestone cement to control thaumasite sulfate attack. *Construction and Building Materials*, 84(0): pp. 19–29, 2015.
- [130] D. R. Hooton. Current developments and future needs in standards for cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 78, Part A: pp. 165–177, 2015.
- [131] C. F. Ferraris, P. E. Stutzman, K. A. Snyder. Sulfate resistance of concrete: A new approach and test. Report, Portland Cement Association (PCA), 2006.
- [132] R. Loser A. Leemann. An accelerated sulfate resistance test for concrete. *Materials and Structures*, pp. 1–13, 2015.
- [133] K. Van Titelboom, N. De Belie, R. D. Hooton. Test methods for resistance of concrete to sulfate attack: A critical review. In: M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, State-of-the Art Report, RILEM TC 211 - PAE, pp. 251–288. Springer, Dordrecht, 2013.
- [134] B. Tian M. D. Cohen. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? *Cement and Concrete Research*, 30(1): pp. 117–123, 2000.
- [135] M. Santhanam, M. D. Cohen, J. Olek. Sulfate attack research - whither now? *Cement and Concrete Research*, 31(6): pp. 845–851, 2001.
- [136] A. Neville. The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(8): pp. 1275–1296, 2004.
- [137] J. J. Beaudoin, V. S. Ramachandran, R. F. Feldman. Interaction of chloride and C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 20(6): pp. 875–883, 1990.
- [138] P. Brown J. Bothe. The system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at $23 \pm 2^\circ \text{C}$ and the mechanisms of chloride binding in concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(9): pp. 1549–1553, 2004.

- [139] A. Mesbah, J. P. Rapin, M. Francois, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, F. Leroux, G. Renaudin. Crystal structures and phase transition of cementitious bi-anionic AFm-(Cl-, CO₃²⁻) compounds. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(1): pp. 262–269, 2011.
- [140] M. D. A. Thomas, R. D. Hooton, A. Scott, H. Zibara. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 42(1): pp. 1–7, 2012.
- [141] P. A. M. Basheer, P. R. V. Gilleece, A. E. Long, W. J. McCarter. Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration. *Cement & Concrete Composites*, 24(5): pp. 437–449, 2002.
- [142] E. Gruyaert, Ph. Van den Heede, N. De Belie. Chloride ingress for concrete containing blast-furnace slag, related to microstructural parameters. In: K. Kovler, *Proceedings of 2nd International RILEM Workshop on Concrete Durability and Service Life Planning Concrete Life'09*, RILEM Publications SARL, pp. 440–448. RILEM, 2009.
- [143] O. Sengul, O. E. Gjrv, M. A. Tasdemir. Supplementary cementing materials for increased durability of concrete structures in severe environments. In: K. Kovler, *Proceedings of 2nd International RILEM Workshop on Concrete Durability and Service Life Planning ConcreteLife'09*, RILEM Publications SARL, pp. 547–555. RILEM, 2009.
- [144] P. Chindaprasirt, C. Chotetanorm, S. Rukzon. Use of palm oil fuel ash to improve chloride and corrosion resistance of high-strength and high-workability concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(4): pp. 499–503, 2011.
- [145] M. Maes, E. Gruyaert, N. De Belie. Resistance of concrete with blast-furnace slag against chlorides, investigated by comparing chloride profiles after migration and diffusion. *Materials and Structures*, 46(1-2): pp. 89–103, 2014.
- [146] P. Chindaprasirt S. Rukzon. Strength and chloride resistance of the blended Portland cement mortar containing rice husk ash and ground river sand. *Materials and Structures*, pp. 1–7, 2014.
- [147] J. Bernal Camacho, S. M. Abdelkader, E. R. Pozo, A. M. Terrades. The influence of ion chloride on concretes made with sulfate-resistant cements and mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, 70(0): pp. 483–493, 2014.
- [148] T. Cheewaket, C. Jaturapitakkul, W. Chalee. Concrete durability presented by acceptable chloride level and chloride diffusion coefficient in concrete: 10-year results in marine site. *Materials and Structures*, 47(9): pp. 1501–1511, 2014.

- [149] P. Van den Heede, M. Maes, N. De Belie. Influence of active crack width control on the chloride penetration resistance and global warming potential of slabs made with fly ash plus silica fume concrete. *Construction and Building Materials*, 67: pp. 74–80, 2014.
- [150] F. Lollini, E. Redaelli, L. Bertolini. Investigation on the effect of supplementary cementitious materials on the critical chloride threshold of steel in concrete. *Materials and Structures*, pp. 1–19, 2015.
- [151] U. Wiens. *Zur Wirkung von Steinkohleflugasche auf die chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton*. Volume 551 von DAFStb-Heft. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Beuth Verlag GmbH, 2005.
- [152] P. Chindaprasirt, S. Rukzon, V. Sirivivatnanon. Resistance to chloride penetration of blended Portland cement mortar containing palm oil fuel ash, rice husk ash and fly ash. *Construction and Building Materials*, 22(5): pp. 932–938, 2008.
- [153] A. K. Suryavanshi, J. D. Scantlebury, S. B. Lyon. Corrosion of reinforcement steel embedded in high water-cement ratio concrete contaminated with chloride. *Cement & Concrete Composites*, 20(4): pp. 263–281, 1998.
- [154] F. Barberon, W. Baroghel-Bouny, H. N. Zanni, B. Bresson, J. B. D. de la Caillerie, L. Malosse, Z. H. Gan. Interactions between chloride and cement-paste materials. *Magnetic Resonance Imaging*, 23(2): pp. 267–272, 2005.
- [155] A. Neville. Chloride attack of reinforced concrete: An overview. *Materials and Structures*, 28(2): pp. 63–70, 1995.
- [156] A. Costa J. Appleton. Chloride penetration into concrete in marine environment. Part I: Main parameters affecting chloride penetration. *Materials and Structures*, 32(218): pp. 252–259, 1999.
- [157] P. W. Brown S. Badger. The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ attack. *Cement and Concrete Research*, 30(10): pp. 1535–1542, 2000.
- [158] P. W. Brown A. Doerr. Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species. *Cement and Concrete Research*, 30(3): pp. 411–418, 2000.
- [159] P. Brown, R. D. Hooton, B. Clark. Microstructural changes in concretes with sulfate exposure. *Cement & Concrete Composites*, 26(8): pp. 993–999, 2004.
- [160] H. W. Song, C. H. Lee, K. Y. Ann. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments. *Cement & Concrete Composites*, 30(2): pp. 113–121, 2008.
- [161] A. Chabreliè, E. Gallucci, U. Mueller, K. Scrivener. Durability of field concrete made of Portland cement and supplementary cementitious materials under sever-

- al european exposure conditions. In: W. Sun, K. van Breugel, C. Miao, G. Ye, H. Chen, *Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*, pp. 421–427, Bagnaux, 2008. RILEM.
- [162] G. R. Meira, C. Andrade, E. O. Vilar, K. D. Nery. Analysis of chloride threshold from laboratory and field experiments in marine atmosphere zone. *Construction and Building Materials*, 55: pp. 289–298, 2014.
- [163] A. M. Hossack M. D. A. Thomas. The effect of temperature on the rate of sulfate attack of Portland cement blended mortars in Na_2SO_4 solution. *Cement and Concrete Research*, 73(0): pp. 136–142, 2015.
- [164] K. De Weerd H. Justnes. The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste. *Cement & Concrete Composites*, 55: pp. 215–222, 2015.
- [165] A. K. Suryavanshi R. Narayan Swamy. Stability of Friedel’s salt in carbonated concrete structural elements. *Cement and Concrete Research*, 26(5): pp. 729–741, 1996.
- [166] S. Goñi A. Guerrero. Accelerated carbonation of Friedel’s salt in calcium aluminate cement paste. *Cement and Concrete Research*, 33(1): pp. 21–26, 2003.
- [167] P. Chindaprasirt, S. Rukzon, V. Sirivivatnanon. Effect of carbon dioxide on chloride penetration and chloride ion diffusion coefficient of blended Portland cement mortar. *Construction and Building Materials*, 22(8): pp. 1701–1707, 2008.
- [168] J. Geng, D. Easterbrook, L.-y. Li, L.-w. Mo. The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, 68: pp. 211–222, 2015.
- [169] U. A. Birnin-Yauri F. P. Glasser. Friedel’s salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its solid solutions and their role in chloride binding. *Cement and Concrete Research*, 28(12): pp. 1713–1723, 1998.
- [170] W. Kunther, B. Lothenbach, K. Scrivener. Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*, 44: pp. 77–86, 2013.
- [171] A. Poonguzhali, H. Shaikh, R. K. Dayal, H. S. Khatak. A review on degradation mechanism and life estimation of civil structures. *Corrosion Reviews*, 26(4): pp. 215–294, 2008.
- [172] K. De Weerd, A. Colombo, L. Coppola, H. Justnes, M. R. Geiker. Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 68: pp. 196–202, 2015.
- [173] M. Santhanam, M. Cohen, J. Olek. Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 36(12): pp.

- 2132–2137, 2006.
- [174] W. Kurdowski. The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 34(9): pp. 1555–1559, 2004.
- [175] M. Santhanam. Magnesium attack of cementitious materials in marine environments. In: M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, State-of-the Art Report, RILEM TC 211 - PAE, pp. 75–90. Springer, Dordrecht, 2013.
- [176] J. X. Xu, C. K. Zhang, L. H. Jiang, L. Tang, G. F. Gao, Y. P. Xu. Releases of bound chlorides from chloride-admixed plain and blended cement pastes subjected to sulfate attacks. *Construction and Building Materials*, 45: pp. 53–59, 2013.
- [177] M. Frias, S. Goñi, R. García, R. Vigil de La Villa. Seawater effect on durability of ternary cements. Synergy of chloride and sulphate ions. *Composites Part B: Engineering*, 46: pp. 173–178, 2013.
- [178] K. De Weerd, D. Orsáková, M. R. Geiker. The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 65: pp. 30–40, 2014.
- [179] O. S. B. Al-Amoudi, M. Maslehuddin, Y. A. B. Abdul-Al. Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments. *Construction and Building Materials*, 9(1): pp. 25–33, 1995.
- [180] D. Y. Yang J. J. Luo. The damage of concrete under flexural loading and salt solution. *Construction and Building Materials*, 36: pp. 129–134, 2012.
- [181] K. Sotiriadis, E. Nikolopoulou, S. Tsivilis. Sulfate resistance of limestone cement concrete exposed to combined chloride and sulfate environment at low temperature. *Cement and Concrete Composites*, 34(8): pp. 903–910, 2012.
- [182] M. Zhang, J. Chen, Y. Lv, D. Wang, J. Ye. Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate-chloride ions. *Construction and Building Materials*, 39: pp. 26–32, 2013.
- [183] O. S. B. Al-Amoudi. Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. *Cement & Concrete Composites*, 24(3-4): pp. 305–316, 2002.
- [184] Q. L. Niu N. Q. Feng. Effect of mineral admixtures on durability of concrete structure subjected to alkaline saline corrosions. *Environmental Ecology and Technology of Concrete*, 302-303: pp. 68–72, 2006.
- [185] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. P. Glasser. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*, 40(7): pp. 1009–1022, 2010.

- [186] S. Rukzon P. Chindaprasirt. Strength, porosity, and chloride resistance of mortar using the combination of two kinds of pozzolanic materials. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 20(8): pp. 808–814, 2013.
- [187] B. Pradhan. Corrosion behavior of steel reinforcement in concrete exposed to composite chloride-sulfate environment. *Construction and Building Materials*, 72: pp. 398–410, 2014.
- [188] A. Farahani, H. Taghaddos, M. Shekarchi. Prediction of long-term chloride diffusion in silica fume concrete in a marine environment. *Cement and Concrete Composites*, 59(0): pp. 10–17, 2015.
- [189] S. M. Abdelkader, E. R. Pozo, A. M. Terrades. Evolution of microstructure and mechanical behavior of concretes utilized in marine environments. *Materials & Design*, 31(7): pp. 3412–3418, 2010.
- [190] A. Merida, F. Kharchi, R. Chaid. Measure of the chloride permeability of the pozzolana concrete in sulphate middle. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195: pp. 2668–2674, 2015.
- [191] M. M. Hossain, M. R. Karim, M. Hasan, M. K. Hossain, M. F. M. Zain. Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement: A review. *Construction and Building Materials*, 116: pp. 128–140, 2016.
- [192] S. M. Clark P. Barnes. A comparison of laboratory, synchrotron and neutron diffraction for the real time study of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 25(3): pp. 639–646, 1995.
- [193] A. G. de la Torre, A. Cabeza, A. Calvente, S. Bruque, M. A. G. Aranda. Full phase analysis of portland clinker by penetrating synchrotron powder diffraction. *Analytical Chemistry*, 73(2): pp. 151–156, 2001.
- [194] A. M. Kalinkin, M. G. Krzhizhanovskaya, B. I. Gurevich, E. V. Kalinkina, V. V. Tyukavkina. Hydration of mechanically activated blended cements studied by in situ X-ray diffraction. *Inorganic Materials*, 51(8): pp. 828–833, 2015.
- [195] E. O. Garcez, L. P. Aldridge, M. Raven, W.P. Gates, F. Collins, M. Franco, F. Yokouchiya. Synchrotron powder diffraction study of cements pastes. *Journal of The Australian Ceramic Society*, 51(2): pp. 47–53, 2015.
- [196] M. A. G. Aranda. Recent studies of cements and concretes by synchrotron radiation crystallographic and cognate methods. *Crystallography Reviews*, pp. 1–47, 2015.
- [197] E. H. Brandt. Acoustic physics - suspended by sound. *Nature*, 413(6855): pp. 474–475, 2001.
- [198] tec5. Ultrasonic levitator - Manual. In der Au 27, 61440 Oberursel/Taunus, 1995.
- [199] M.-C. Schlegel, K. J. Wenzel, A. Sarfraz, U. Panne, F. Emmerling. A wall-free

- climate unit for acoustic levitators. *Review of Scientific Instruments*, 83(5): pp. 055101:1–3, 2012.
- [200] J. Leiterer, W. Leitenberger, F. Emmerling, A. F. Thunemann, U. Panne. The use of an acoustic levitator to follow crystallization in small droplets by energy-dispersive X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 39: pp. 771–773, 2006.
- [201] S. E. Wolf, J. Leiterer, M. Kappl, F. Emmerling, W. Tremel. Early homogenous amorphous precursor stages of calcium carbonate and subsequent crystal growth in levitated droplets. *Journal of the American Chemical Society*, 130(37): pp. 12342–12347, 2008.
- [202] A. Sarfraz, M. C. Schlegel, J. Wright, F. Emmerling. Advanced gas hydrate studies at ambient conditions using suspended droplets. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, 47(33): pp. 9369–9371, 2011.
- [203] M.-C. Schlegel, A. Sarfraz, U. Müller, U. Panne, F. Emmerling. First seconds in a building's life - In situ synchrotron X-ray diffraction study of cement hydration on the millisecond timescale. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(20): pp. 4993–4996, 2012.
- [204] GeSiM. Nanolitre dosage - Piezoelectric microdispensers. Bautzner Landstraße 45, 01454 Radeberg, 2016.
- [205] A. Erko, F. Schafers, A. Firsov, W. B. Peatman, W. Eberhardt, R. Signorato. The BESSY X-ray microfocus beamline project. *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, 59(10-11): pp. 1543–1548, 2004.
- [206] O. Paris, C. H. Li, S. Siegel, G. Weseloh, F. Emmerling, H. Riesemeier, A. Erko, P. Fratzl. A new experimental station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II. *Journal of Applied Crystallography*, 40: pp. S466–S470, 2007.
- [207] A. P. Hammersley, K. Brown, W. Burmeister, L. Claustre, A. Gonzalez, S. McSweeney, E. Mitchell, J. P. Moy, S. O. Svensson, A. W. Thompson. Calibration and application of an X-ray image intensifier/charge-coupled device detector for monochromatic macromolecular crystallography. *Journal of Synchrotron Radiation*, 4: pp. 67–77, 1997.
- [208] M.-C. Schlegel, U. Müller, U. Panne, F. Emmerling. Deciphering the sulfate attack of cementitious materials by high-resolution micro-X-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, 83(10): pp. 3744–3749, 2011.
- [209] M.-C. Schlegel, U. Müller, K. Malaga, U. Panne, F. Emmerling. Spatially resolved investigation of complex multi-phase systems using microXRF, SEM-EDX and high resolution SyXRD. *Cement & Concrete Composites*, 37: pp. 241–245, 2013.