

Einfluß mineralischer und organischer Zusatzstoffe auf die Dichtigkeit gegenüber organischen Flüssigkeiten und auf weitere Eigenschaften des Betons

The effect of mineral and organic additions on the impermeability to organic liquids and on other properties of concrete

Influence des additifs minéraux et organiques sur l'imperméabilité aux liquides organiques et sur d'autres propriétés du béton

Hans Paschmann und Horst Grube, Düsseldorf

Übersicht

Beim Umgang mit umweltgefährdenden Flüssigkeiten dienen Auffangbauwerke in Form von Wannen und dichten Produktions- und Lagerflächen dem temporären Schutz von Grundwasser und Boden vor Verunreinigung. Hierbei liefert der Baustoff Beton aufgrund seiner Befahrbarkeit, Unbrennbarkeit und Dauerhaftigkeit große Vorteile. Beim Ziel, solche Auffangbauwerke aus unbeschichtetem Beton herzustellen, kommt der Dichtigkeit des Baustoffs besondere Bedeutung zu. Im Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, wurden in einem umfangreichen Versuchsprogramm betontechnologische Maßnahmen zur Steigerung der Dichtigkeit des Betons gegen eindringende Flüssigkeiten untersucht. Neben den Einflüssen von Zementart, Zementgehalt und Wasserzementwert waren die Untersuchungen insbesondere auf die dichtigkeitssteigernde Wirkung mineralischer und organischer Betonzusatzstoffe gerichtet. Als mineralische Zusatzstoffe wurden dem Beton zur Gefügeverbesserung inerte und puzzolische Feinststoffe in abgestuften Mengen zugegeben. Bei den organischen Zusatzstoffen wurde der abdichtenden Wirkung von löslichen und quellfähigen Kunststoffzusätzen unterschiedlicher Dosierung nachgegangen. Um die allgemeine Gebrauchsfähigkeit derartig modifizierter Betone zu überprüfen, wurden weitere Betoneigenschaften wie Druckfestigkeit, Gasdurchlässigkeit, Carbonatisierungsverhalten sowie Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand untersucht.

Abstract

When dealing with liquids which pose a threat to the environment, the ground water and soil can be protected temporarily against contamination by catchment structures in the form of sumps and impermeable production and storage surfaces. The construction material

concrete offers great advantages in this situation because of its ability to carry traffic, its incombustibility and its durability. The impermeability of the construction material is particularly important where the object is to make such catchment structures of uncoated concrete. An extensive trial programme was carried out at the Research Institute of the Cement Industry in Düsseldorf to investigate means of using concrete technology to increase the impermeability of concrete to penetrating liquids. The investigations were specifically aimed at the action of mineral and organic additions in increasing impermeability as well as at the effects of cement type, cement content and water/cement ratio. Fine inert and pozzolanic materials were added to the concrete in graduated quantities as mineral additions to improve the internal structure. For the organic additions, the sealing action of soluble synthetic additives and those with swelling properties were investigated at different levels of addition. Other concrete properties, such as compressive strength, gas permeability and carbonation behaviour, as well as freeze-thaw resistance and freeze-thaw resistance with de-icing salt were also investigated to check the general serviceability of concretes modified in this way.

Abrégé

Lors du traitement de liquides représentant une menace pour l'environnement, la nappe phréatique et les sols peuvent être protégés temporairement contre la contamination par des structures de réception sous la forme de bassins ou de surfaces de production ou de stockage imperméables. Compte tenu de sa praticabilité, de son incombustibilité et de sa durabilité, le béton offre des avantages importants dans ce contexte. L'imperméabilité du matériau de construction est particulièrement importante lorsqu'il s'agit de réaliser de telles structures de réception en béton non-revêtu. Un programme d'essais intensif a été réalisé à l'Institut de Recherche de l'Industrie du Ciment à Düsseldorf en vue de se pencher sur les moyens techniques existants en vue d'augmenter l'imperméabilité du béton aux liquides de pénétration. L'objectif de ces essais consistait spécifiquement tant à se pencher sur l'action des additifs minéraux et organiques pour ce qui est de l'augmentation de l'imperméabilité que sur les effets du type de ciment, de la teneur en ciment et du rapport eau/ciment. Pour améliorer la structure interne, des produits fins et pozzolaniques ont été ajoutés au béton en quantités progressives. Pour les additifs organiques, l'effet d'étanchéité des additifs synthétiques solubles et gonflants a été examiné à différents dosages d'addition. D'autres propriétés du béton, comme la résistance à la compression, la perméabilité au gaz, le comportement à la carbonatation et la résistance au gel et aux sels de dégel ont également été examinées pour contrôler la capacité de service de bétons ainsi modifiés.

1 Einleitung

Der Umgang mit wassergefährdenden Flüssigkeiten auf den verschiedenen Ebenen industrieller Produktions- und Entsorgungsprozesse wird auch in Zukunft unverzichtbar sein. Zum Schutz von Grundwasser und Boden müssen deshalb ausreichende Sicher-

heitsmaßnahmen ergriffen werden. Diese sind in Deutschland durch das Wasserhaushaltsgesetz [1] vorgeschrieben. Daraus ergeben sich Forderungen nach umfangreichen Schutzmaßnahmen von der Herstellung über die Lagerung und Verwendung bis zur Entsorgung der wassergefährdenden Flüssigkeit [2]. Zu diesen Schutzmaßnahmen gehören insbesondere Schutzbauwerke in Form von Auffangwannen und dichten Ableitflächen in Produktions- und Lagerbereichen [15]. Sie haben die Aufgabe, z.B. aus Behältern auslaufende wassergefährdende Flüssigkeiten als Sekundärbarrieren für den begrenzten Zeitraum bis zur erfolgten Entsorgung sicher zurückzuhalten.

Bei Auffangbauwerken aus unbeschichtetem Beton werden sowohl an die Konstruktion als auch an den Baustoff Beton besondere Anforderungen gestellt [8, 9, 10]. Bei der konstruktiven Gestaltung sind Maßnahmen zur Vermeidung durchgehender Risse sowie zur Herstellung dichter Fugen von besonderer Bedeutung. Die mit wasserundurchlässigen Betonbauwerken seit Jahrzehnten vorliegenden Erfahrungen können hier zu einem großen Teil genutzt werden. Bezüglich der Dichtigkeit des Baustoffs Beton gegenüber organischen Flüssigkeiten können die beim Bau „weißer Wannen“ zu beachtenden Entwurfskriterien jedoch nicht ohne weiteres herangezogen werden. Im Fall von anstehendem Wasser wird die Abdichtung z.B. durch Fortschreiten der Hydratation von der Flüssigkeit selbst unterstützt. Diese günstige Wechselwirkung zwischen der eindringenden Flüssigkeit und der Zementsteinmatrix ist bei anderen Flüssigkeiten nicht gegeben. Im Gegenteil können einige organische Substanzen z.B. austrocknend wirken, Kapillarporen öffnen und damit erheblich besser in die Matrix des Betons eindringen als Wasser. Die Frage nach der Undurchlässigkeit des Betons gegenüber umweltgefährdenden Flüssigkeiten mußte daher neu gestellt werden.

In den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurde unterschiedlichen Möglichkeiten nachgegangen, den Eindringwiderstand des ungerissenen Betons gegenüber organischen Flüssigkeiten zu erhöhen. Einerseits wurde durch starke Absenkung des Wasserzementwerts der Kapillarporenraum verringert. Andererseits erfolgte eine zusätzliche Hohlraumfüllung sowohl mit inerten und puzolanisch wirkenden Feinststoffen [16, 17] als auch mit organischen Zusatzstoffen. Letztere wurden eingesetzt, um planmäßig eine abdichtende Wirkung durch Lösungs- bzw. Quellvorgänge mit der eindringenden Flüssigkeit hervorzurufen. Um die allgemeine Gebrauchsfähigkeit derartig modifizierter Betone zu überprüfen, wurden weitere Betoneigenschaften wie Druckfestigkeit, Gasdurchlässigkeit, Carbonatisierungsverhalten sowie Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand untersucht.

Die durchgeführten Untersuchungen wurden von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) finanziell gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank sagen.

2 Eindringverhalten von Flüssigkeiten

Das Eindringen von Flüssigkeiten in Beton hängt einerseits von der Beschaffenheit des Betons (Widerstandsseite) und andererseits von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der eindringen-

den Flüssigkeit (Einwirkungsseite) ab, siehe Bild 1. Mit der Beschaffenheit des Betons ist sowohl die Gefügestruktur als auch der von den Umgebungsbedingungen abhängige Feuchtezustand gemeint. Hinsichtlich der Gefügestruktur wird das Eindringverhalten, sofern dichte Zuschläge verwendet werden, von der Dichtigkeit der Zementsteinmatrix, ihrem Volumenanteil im Beton sowie vom Verbund zwischen Zementstein und Zuschlag in der Kontaktzone bestimmt.

Die Eigenschaften von Matrix und Kontaktzone werden beeinflusst von der Betonzusammensetzung und vom erreichten Hydratationsgrad. Die vorliegenden Untersuchungen sind auf die bei der Betonzusammensetzung maßgebenden Einflußparameter gerichtet. Neben den Einflüssen von Zementart, Zementgehalt und Wasserzementwert wurde insbesondere die Wirkung mineralischer und organischer Zusatzstoffe auf den Eindringwiderstand von Beton untersucht.

Die Matrix weist ein Porengefüge auf, das grob in die zwei Größenbereiche Gelporen (bis ca. 50 nm) und Kapillarporen (ca. 50 nm bis ca. 50 μm) eingeteilt wird. Bei normalen Umgebungstemperaturen

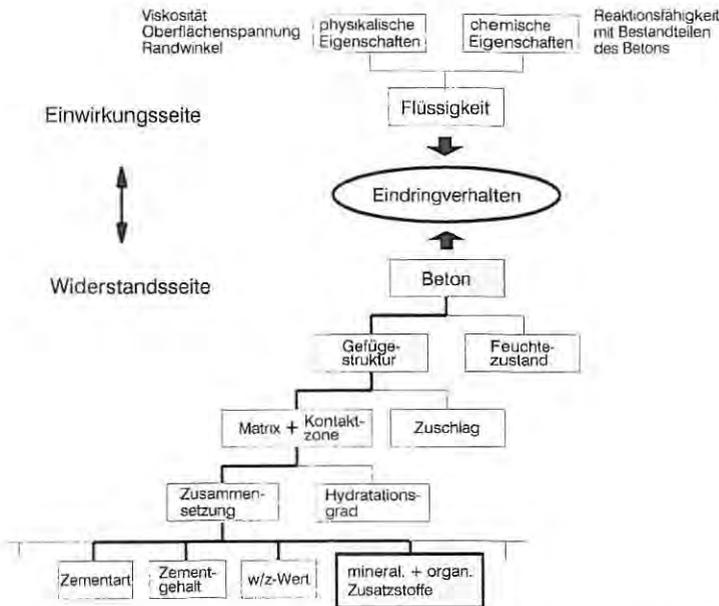


Bild 1 Einflüsse auf das Eindringverhalten (Untersuchungsbereich gekennzeichnet)

Fig. 1 Influences on penetration behaviour (test parameters are marked)
 liquid: physical and chemical properties
 concrete: internal structure and moisture state
 structure: paste + interfacial zone and aggregate
 paste: mixture and degree of hydration
 mixture: cement type, cement content, w/c, mineral and organic additions

| | Medium medium | Antrieb force | Porenraum pores |
|--------------------------------------|-------------------------------------|---|--|
| Diffusion diffusion | Gas gas Flüssigkeit liquid |  Konzentrationsdifferenz concentration difference ΔC | luftgefüllt air filled wassergefüllt water filled |
| Kapillarleitung capillary suction | Flüssigkeit liquid |  Oberflächenspannung surface tension σ Randwinkel contact angle ϑ | luftgefüllt air filled |
| Laminare Strömung permeation | Gas gas Flüssigkeit liquid |  Druckdifferenz pressure difference Δp | luftgefüllt air filled wassergefüllt water filled |

Bild 2 Transport von Flüssigkeiten und Gasen in Beton

Fig. 2 Transport of liquids and gases in concrete

bleibt der Gelporenraum weitgehend mit Porenwasser gefüllt. Die vielfach miteinander verbundenen Kapillarporen stellen dagegen, je nach Austrocknungszustand, offene Transportwege für Flüssigkeiten und Gase dar.

Die für das Eindringen von Flüssigkeiten und Gasen in Frage kommenden Transportarten sind Diffusion, Kapillarleitung und laminare Strömung [14], siehe Bild 2. Diffusion von Flüssigkeiten und Gasen kann in luft- und wassergefüllten Poren jeder Größe erfolgen. Antrieb für den Transport ist eine Konzentrationsdifferenz ΔC des anstehenden flüssigen oder gasförmigen Stoffes. Antriebe für den kapillaren Transport sind die Oberflächenspannung σ und der Randwinkel ϑ der Flüssigkeit. Bei der laminaren Strömung von Flüssigkeiten und Gasen in luft- oder wassergefüllten Poren ist als Antrieb für den Transport eine äußere Druckdifferenz Δp erforderlich. Auffangwannen haben üblicherweise eine Füllstandshöhe von maximal 1,40 m. Der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule ist im Vergleich zu den im Porensystem üblicher Betone wirkenden Kapillarkräften verschwindend klein. Die Kapillarleitung stellt daher die wesentliche Transportart von Flüssigkeiten in Beton dar.

3 Verwendete Stoffe

3.1 Betonausgangsstoffe

Als Zemente wurden ein Portlandzement und ein Hochofenzement jeweils der Festigkeitsklasse Z 45 nach DIN 1164 [6] verwendet. Da sich die Versuche über einen längeren Zeitraum erstreckten, wurde der überwiegend eingesetzte PZ 45 F aus vier verschiedenen Lieferungen desselben Herstellwerks entnommen, wobei die physikalischen Kennwerte Rohdichte, Mahlfeinheit, Wasseranspruch, Erstarrungsbeginn und -ende sowie Druckfestigkeit jedoch nur geringfü-

gig differierten. Die hier besonders interessierende spezifische Oberfläche (Blaine-Wert) lag zwischen 3900 und 4100 cm²/g. Der verwendete HOZ 45 L stammte aus einer einzigen Lieferung und wies einen Blaine-Wert von 4000 cm²/g auf.

Für alle Betone wurde Rheinkiessand aus überwiegend quarzitischem Material als Zuschlag verwendet. Der Zuschlag wurde bei 105°C getrocknet. Die Sieblinie AB 16 nach DIN 1045 [3] wurde aus den Korngruppen 0/2, 1/2, 2/8 und 8/16 zusammengesetzt; der Mehlkornanteil < 0,125 mm des Zuschlags lag deutlich unter 0,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzuschlagmenge.

Das Zugabewasser wurde dem Düsseldorfer Leitungsnetz entnommen und so temperiert, daß sich eine Frischbetontemperatur von 20 ± 2°C ergab.

Als weitgehend inerte mineralische Betonzusatzstoffe wurden zwei Kalksteinmehle unterschiedlicher Mahlfeinheit mit Blaine-Werten von 3400 und 4600 cm²/g sowie ein Quarzmehl mit einem Blaine-Wert von 14500 cm²/g eingesetzt. Als mineralischer Betonzusatzstoff mit puzzolanischen Eigenschaften wurde Silicastaub in Form einer wäßrigen Suspension mit 50 Gew.-% Feststoffanteil verwendet; der Wasseranteil der Suspension wurde dem Zugabewasser hinzugerechnet. Nach Angabe des Lieferanten bestand der Silicastaub — ein Nebenprodukt der Ferrosiliciumherstellung — zu 88 bis 98% aus amorphem SiO₂. Die mittlere Partikelgröße lag bei einem Durchmesser von 0,1 µm; die spezifische Oberfläche betrug rund 200000 cm²/g.

Als organische Zusatzstoffe wurden zum einen ein löslicher Kunststoff und zum anderen ein quellfähiger Kunststoff verwendet. Polystyrol als löslicher Kunststoff wurde als Granulat mit einem Partikeldurchmesser von rund 200 µm eingesetzt. Styrol-Butadien als quellfähiger Kunststoff wurde als wäßrige Dispersion mit einem Feststoffanteil von 47 Gew.-% zugegeben; der Wasseranteil der Dispersion wurde dem Zugabewasser hinzugerechnet.

Als Betonzusatzmittel kam ausschließlich ein Fließmittel auf Melaminsulfonatbasis zur Anwendung. Die Zugabemenge wurde auf 3 Gew.-% bezogen auf den Zement begrenzt. Das Fließmittel wurde voll dem Zugabewasser hinzugerechnet.

3.2 Zusammensetzung, Herstellung und Lagerung der Betone

Die durchgeführten Untersuchungen erfolgten an insgesamt elf Ausgangsmischungen, die nachfolgend als Referenzbetone bezeichnet werden (Nr. 1 bis 11 in Tafel 1). Bei konstant gehaltener Zuschlagart (Rheinkiessand) und Zuschlagsieblinie (AB 16) wurden die Zementart, der Zementgehalt und der w/z-Wert variiert. Die Auswirkungen der Zusatzstoffe wurden überwiegend bei Zementgehalten zwischen 300 und 420 kg/m³ sowie w/z-Werten zwischen 0,50 und 0,40 untersucht. Die mineralischen Zusatzstoffe wurden dabei in Mengen zwischen 5 und 30% des Zementgewichts zugegeben. Bei den organischen Zusatzstoffen betrug die Zugabemengen 2 und 5 Gew.-% bei Polystyrol bzw. 5 und 10 Gew.-% bei Styrol-Butadien (Feststoffanteil der Dispersion).

Sämtliche Betone wurden mit einem Volumen von rund 150 l in einem Zwangsmischer mit 250 l Nenninhalt hergestellt. Nach kurzem

Vormischen der Trockenmischung wurde das Wasser hinzugegeben und eine Minute lang gemischt; ggf. wurde dann das Fließmittel hinzugefügt und eine weitere Minute lang gemischt.

Die Probekörper wurden nach DIN 1048 [5] in Stahlformen hergestellt und auf einem Rütteltisch verdichtet. Für die verschiedenen Prüfungen wurden einheitlich die folgenden Lagerungsbedingungen vorgesehen: Die Proben verblieben einen Tag in der Form, 6 Tage in der Nebelkammer bei 20°C und 100% relativer Feuchte und anschließend bis zum Prüftermin im Klimaraum bei 20°C und 65% relativer Feuchte. Lediglich bei den Frostprüfungen wurde gemäß [7] die Nebelkammerlagerung durch die Lagerung der Proben im Wasserbad bei 20°C ersetzt.

3.3 Prüfflüssigkeiten

Das Eindringen von Flüssigkeiten in den Beton wird im wesentlichen von der Molekülgröße, der Viskosität, der Oberflächenspannung sowie der Wasserlöslichkeit bestimmt. Als erfahrungsgemäß leicht in den Beton eindringende Substanzen wurden bei den Untersuchungen die organischen Lösungsmittel Methylenchlorid (CH_2Cl_2) aus der Gruppe der halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, n-Heptan (C_7H_{16}) aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und zum Teil Toluol (C_7H_8) aus der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe als Prüfflüssigkeiten gewählt. Methylenchlorid ist nach bisherigen Erkenntnissen diejenige Flüssigkeit, die am besten in den Beton eindringt [11].

4 Durchgeführte Untersuchungen

4.1 Dichtigkeit

4.1.1 Umfang und Randbedingungen

Die durchgeführten Untersuchungen erstreckten sich auf beton-technologische Maßnahmen zur Steigerung des Eindringwiderstands von Beton. Hinsichtlich der wichtigen Einflußgrößen Feuchtezustand und Hydratationsgrad wurden für alle Versuche einheitliche Bedingungen vorgegeben. Alle Eindringversuche erfolgten nach einer Lagerung bei 20°C und 65% relativer Feuchte im Betonalter von rund drei Monaten, wodurch im Vergleich zum Bauwerksbeton ungünstige Verhältnisse in Form eines gut ausgetrockneten Zustands simuliert wurden. Bei den Eindringversuchen wurden parallel die Prüfflüssigkeiten Methylenchlorid und n-Heptan verwendet; zum Teil wurde Toluol eingesetzt. Die Eindringmenge und die Eindringtiefe wurden an jeweils zwei Prüfkörpern ermittelt.

4.1.2 Prüfverfahren

Das für die Eindringversuche von Flüssigkeiten verwendete Prüfverfahren ist mit seinem Versuchsaufbau im Bild 3 dargestellt. Als Probekörper dienten Bohrkörper mit einer Höhe von 150 mm und einem Durchmesser von 80 mm, die im Anschluß an die 7-tägige Feuchtlagerung gewonnen wurden. Die Bohrkörper lagerten bis zur Prüfung drei Monate im Klimaraum bei 20°C und 65% relativer Feuchte. Um eindimensionale Transportvorgänge zu erreichen, wur-

Tafel 1 Betonzusammensetzung, Frischbetoneigenschaften und ausgewählte Festbetoneigenschaften

Table 1 Mixture, properties of fresh concrete (density, slump, air content) and hardened concrete (compressive strength, penetration volume, specific permeability coefficient, weight loss after 100 freeze-thaw-cycles)

| Nr. | Betonzusammensetzung mixture | | | | | Frischbetoneigenschaften fresh concrete | | | Festbetoneigenschaften (91 d) hardened concrete | | | |
|---------|---------------------------------|------------------------|------|------------------------------|----------------------------|--|---|---------------------------|--|--|--|--------------------------------------|
| | Zement | z kg/m ³ | w/z | mineral. Zusatz- stoff | organ. Zusatz- stoff | Roh- dichte kg/dm ³ | Ausbr.- maß a ₁₀ cm | Luft- gehalt Vol.-% | Druck- festigk. N/mm ² | Eindr.- menge CH ₂ Cl ₂ l/m ² ·72h | spez.- Perm.- koeff. 10 ⁻¹⁷ m ² | Abwitt. nach 100 FTW Gew.-% |
| 1 | PZ 45 F | 300 | 0,70 | - | - | 2,32 | 55 | 1,3 | 41 | 5,83 | 4,63 | 13,30 |
| | | | | 10 % SF | - | 2,31 | 43 | 1,7 | 52 | 5,26 | 5,03 | zerst. |
| 2 | PZ 45 F | 300 | 0,60 | - | - | 2,35 | 44 | 2,2 | 54 | 4,42 | 1,71 | 2,80 |
| | | | | 10 % SF | - | 2,36 | 36 | 1,3 | 69 | 2,67 | 1,00 | 63,00 |
| 3 | PZ 45 F | 300 | 0,50 | - | - | 2,39 | 44 | 2,0 | 71 | 2,01 | 0,31 | 1,30 |
| | | | | 10 % SF | - | 2,39 | 39 | 2,0 | 86 | 1,50 | 0,39 | 1,40 |
| | | | | - | 2 % PS | 2,38 | 44 | 2,1 | 67 | 1,14 | 0,79 | 2,00 |
| | | | | - | 5 % PS | 2,37 | 43 | 1,9 | 65 | 0,75 | 0,96 | 2,30 |
| | | | | - | 5 % SB | 2,35 | 43 | 2,6 | 58 | 0,74 | 0,63 | 1,40 |
| | | | | - | 10 % SB | 2,35 | 50 | 2,3 | 52 | 0,45 | 0,62 | 1,50 |
| | | | | 10 % SF | 2 % PS | 2,36 | 38 | 2,2 | 88 | 0,69 | 0,53 | 0,93 |
| | | | | 10 % SF | 5 % SB | 2,34 | < 35 | 2,6 | 74 | 0,60 | 0,68 | 2,60 |
| 4 | PZ 45 F | 360 | 0,50 | - | - | 2,38 | 47 | 1,8 | 61 | 3,29 | 0,87 | 1,50 |
| | | | | 15 % SF | - | 2,36 | 40 | 1,4 | 89 | 1,57 | 0,26 | 2,00 |
| 5 | PZ 45 F | 360 | 0,45 | - | - | 2,40 | 43 | 1,5 | 75 | 1,61 | 0,54 | 0,11 |
| | | | | 5 % K1 | - | 2,38 | 46 | 1,7 | 76 | 1,63 | 0,47 | 0,54 |
| | | | | 15 % K1 | - | 2,39 | 43 | 1,8 | 77 | 1,58 | 0,36 | 0,86 |
| | | | | 30 % K1 | - | 2,39 | 39 | 1,9 | 81 | 1,61 | 0,49 | 0,41 |
| | | | | 5 % K2 | - | 2,40 | 48 | 1,5 | 76 | 1,62 | 0,24 | 1,10 |
| | | | | 15 % K2 | - | 2,41 | 44 | 2,0 | 80 | 1,71 | 0,45 | 0,31 |
| | | | | 30 % K2 | - | 2,38 | 42 | 1,7 | 81 | 1,68 | 0,34 | 0,73 |
| | | | | 5 % QM | - | 2,38 | 53 | 1,5 | 77 | 1,75 | 0,34 | 1,80 |
| | | | | 15 % QM | - | 2,39 | 44 | 1,9 | 82 | 1,40 | 0,26 | 0,66 |
| | | | | 30 % QM | - | 2,36 | < 35 | 2,7 | 86 | 1,53 | 0,36 | 0,30 |
| | | | | 5 % SF | - | 2,39 | 45 | 1,5 | 90 | 1,26 | 0,57 | 0,54 |
| 10 % SF | - | 2,38 | 39 | 1,8 | 96 | 1,24 | 0,44 | 0,37 | | | | |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|----------|-----|------|---------|---------|------|------|-----|-----|------|------|------|
| | | | | 15 % SF | - | 2,38 | 36 | 2,0 | 100 | 0,94 | 0,45 | 0,30 |
| | | | | 20 % SF | - | 2,39 | < 35 | 1,7 | 97 | 1,02 | 0,37 | 0,49 |
| | | | | 30 % SF | - | 2,37 | < 35 | 2,1 | 102 | 1,03 | 0,33 | 0,96 |
| | | | | - | 2 % PS | 2,38 | 45 | 1,7 | 72 | 0,84 | 0,90 | 0,85 |
| | | | | - | 5 % PS | 2,37 | 50 | 1,6 | 71 | 0,65 | 0,82 | 2,50 |
| | | | | - | 5 % SB | 2,35 | 45 | 2,3 | 59 | 0,61 | 0,58 | 1,40 |
| | | | | - | 10 % SB | 2,36 | 53 | 1,9 | 53 | 0,48 | 0,81 | 1,30 |
| | | | | 10 % SF | 2 % PS | 2,36 | 36 | 2,3 | 93 | 0,58 | 0,83 | 0,51 |
| | | | | 10 % SF | 5 % SB | 2,33 | < 35 | 2,5 | 76 | 0,40 | 0,36 | 1,20 |
| 6 | PZ 45 F | 360 | 0,40 | - | - | 2,42 | < 35 | 2,5 | 87 | 1,14 | 0,34 | 0,32 |
| | | | | 15 % SF | - | 2,40 | < 35 | 2,4 | 103 | 0,44 | 0,30 | 0,20 |
| 7 | PZ 45 F | 420 | 0,40 | - | - | 2,39 | 44 | 1,7 | 84 | 1,53 | 0,33 | 0,44 |
| | | | | 5 % SF | - | 2,36 | 39 | 2,1 | 93 | 0,80 | 0,36 | 0,20 |
| | | | | 10 % SF | - | 2,39 | 36 | 1,7 | 106 | 1,09 | 0,68 | 0,15 |
| | | | | 15 % SF | - | 2,36 | < 35 | 1,9 | 94 | 0,79 | 0,50 | 0,82 |
| | | | | 20 % SF | - | 2,37 | < 35 | 1,9 | 97 | 0,69 | 0,24 | 0,23 |
| | | | | 30 % SF | - | 2,35 | < 35 | 1,8 | 91 | 0,78 | 0,11 | 0,27 |
| | | | | - | 2 % PS | 2,38 | 44 | 2,3 | 80 | 0,71 | 0,91 | 0,36 |
| | | | | - | 5 % PS | 2,37 | 53 | 1,5 | 74 | 0,56 | 0,87 | 2,70 |
| | | | | - | 5 % SB | 2,35 | 46 | 2,6 | 64 | 0,51 | 0,32 | 0,67 |
| | | | | - | 10 % SB | 2,31 | 55 | 1,9 | 58 | 0,39 | 0,55 | 0,49 |
| | | | | 10 % SF | 2 % PS | 2,37 | < 35 | 2,2 | 92 | 0,48 | 0,78 | 0,25 |
| | | | | 10 % SF | 5 % SB | 2,33 | < 35 | 2,3 | 77 | 0,31 | 0,94 | 0,36 |
| 8 | PZ 45 F | 480 | 0,35 | - | - | 2,40 | 36 | 2,1 | 86 | 0,81 | 0,08 | 0,22 |
| | | | | 10 % SF | - | 2,39 | < 35 | 2,2 | 103 | 0,56 | 0,13 | 0,15 |
| 9 | HOZ 45 L | 300 | 0,50 | - | - | 2,39 | 43 | 1,2 | 68 | 1,93 | 0,44 | 1,80 |
| | | | | 10 % SF | - | 2,39 | 38 | 1,8 | 81 | 1,48 | 0,47 | 2,20 |
| | | | | - | 2 % PS | 2,39 | 42 | 1,2 | 64 | 0,85 | 0,78 | 2,50 |
| | | | | - | 5 % PS | 2,37 | 43 | 1,1 | 60 | 1,31 | 0,62 | 1,60 |
| | | | | - | 5 % SB | 2,37 | 43 | 1,9 | 58 | 0,73 | 0,64 | 2,00 |
| | | | | - | 10 % SB | 2,34 | 52 | 1,5 | 43 | 0,95 | 0,83 | 2,30 |
| | | | | 10 % SF | 2 % PS | 2,37 | 37 | 1,8 | 83 | 0,37 | 0,44 | 1,10 |
| | | | | 10 % SF | 5 % SB | 2,35 | < 35 | 2,0 | 72 | 0,62 | 0,22 | 1,90 |
| 10 | HOZ 45 L | 360 | 0,45 | - | - | 2,37 | 44 | 2,3 | 72 | 1,69 | 0,31 | 1,10 |
| | | | | 10 % SF | - | 2,38 | 40 | 1,7 | 86 | 1,12 | 0,42 | 1,60 |
| 11 | HOZ 45 L | 420 | 0,40 | - | - | 2,38 | 43 | 2,2 | 78 | 1,40 | 0,31 | 0,89 |
| | | | | 10 % SF | - | 2,38 | 36 | 1,8 | 91 | 1,00 | 0,35 | 1,00 |

SF = Silicastaub (silica fume), K = Kalksteinmehl (limestone filler), QM = Quarzmehl (quartz filler), PS = Polystyrol (polystyrene), SB = Styrol-Butadien (styrene-butadiene)

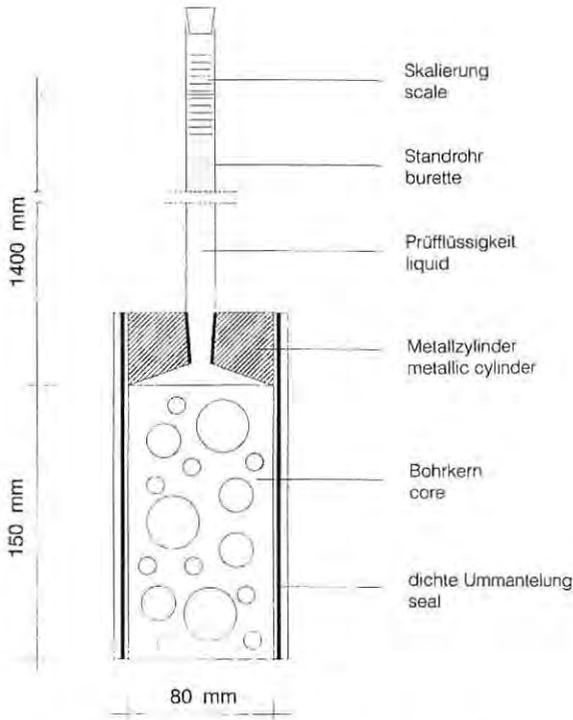


Bild 3 Prüfvorrichtung für Eindringversuche (Prinzipskizze)

Fig. 3 Apparatus used for penetration tests (principle drawn)

den die Bohrkern an der Mantelfläche abgedichtet. Dazu wurden sie mit Reaktionsharzkleber beschichtet und gleichzeitig mit einer Edelstahlfolie umwickelt. An der später beaufschlagten Herstellungs- oberseite wurde ein gegenüber der Prüflüssigkeit beständiger Metallzylinder mit eingewickelt. Dieser diente zur Aufnahme eines gläsernen Standrohrs mit Skalierung und ermöglichte außerdem eine gleichmäßige Verteilung der Prüflüssigkeit auf der Probenoberfläche. Bohrkern und Metallzylinder wurden nach der Abdichtung zusätzlich mit einem Gummiband unter Zug umwickelt, um sicherzustellen, daß das frische und das erhärtete Epoxidharz ständig auf der Mantelfläche des Probekörpers angepreßt wurden. So wurde die Dichtigkeit der Mantelfläche auch für den Fall erreicht, daß das Harz von der Prüflüssigkeit angelöst wurde.

Bei der Beaufschlagung wurde das Standrohr bis zu der Höhe von 1400 mm über der Probe zügig mit der Prüflüssigkeit befüllt, und die genaue Ausgangshöhe an der Skalierung erfaßt. Während der anschließenden 72-stündigen Beaufschlagung konnte die eingedrungene Flüssigkeitsmenge jederzeit an der Skalierung abgelesen und somit der zeitliche Verlauf des Eindringens verfolgt werden. Nach Ablauf der Versuchsdauer von 72 Stunden wurden die Bohr-

kerne ausgewickelt, parallel zur Längsachse gespalten und die sichtbare Eindringfront der Flüssigkeit erfaßt. Oft war aufgrund der dichten Betonstruktur in Verbindung mit den leicht flüchtigen Substanzen die Eindringtiefe der Flüssigkeit augenscheinlich nicht erkennbar. Zum Teil konnte durch Verwendung von Fluoreszenzindikatoren in der Prüfliquidität die Eindringfront im UV-Licht sichtbar gemacht werden. Im Falle von Methylenchlorid konnte die Eindringtiefe an einer Verfärbung der Harzbeschichtung erkannt werden.

4.2 Weitere Betoneigenschaften

Zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit der Betone wurden die Frischbetoneigenschaften Rohdichte, Konsistenz und Luftgehalt gemäß DIN 1048 [4] bestimmt. Jeweils 10 Minuten nach der Herstellung wurden das Konsistenzmaß mit dem Ausbreitversuch und der Luftgehalt mit dem Druckausgleichverfahren (LP-Topf) ermittelt.

Die Druckfestigkeit der Betone wurde nach DIN 1048 [5] an Würfeln mit 150 mm Kantenlänge im Betonalter von 2, 7, 28, 91 und 365 Tagen bestimmt.

Die Gasdurchlässigkeit der Betone wurde nach dem in [12] beschriebenen Verfahren im Alter von 28, 91 und 365 Tagen an gesondert hergestellten Scheiben mit 50 mm Höhe und 150 mm Durchmesser ermittelt. Bei diesem Verfahren werden bei verschiedenen Druckstufen die Durchflußmengen des Prüfgases Sauerstoff mit einem Blasenähler erfaßt und daraus der spezifische Permeabilitätskoeffizient als Maß für die Dichtigkeit berechnet.

Das Carbonatisierungsverhalten der Betone wurde sowohl bei Lagerung unter Normalbedingungen im Klimaraum bei 20°C und 65% relativer Feuchte als auch bei Lagerung in einer Klimabox bei einem CO₂-Gehalt der Luft von 3 Vol.-% untersucht. Die Carbonisierungstiefen wurden nach [13] an Balken 100 x 100 x 500 mm durch Besprühen einer abgespaltenen, rund 50 mm dicken Scheibe mit der Indikatorflüssigkeit Phenolphthalein gemessen. Die mittlere Carbonisierungstiefe wurde als Mittelwert der Carbonisierungstiefen der vier Seiten bestimmt.

Der Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel wurde nach dem in [7] beschriebenen VDZ-Verfahren an Würfeln mit 100 mm Kantenlänge im Betonalter von 28 und 91 Tagen geprüft. Bei diesem Verfahren werden die im Klimaraum gelagerten Probekörper 24 Stunden vor Beginn der Prüfung in Wasser gelagert und anschließend 100 Frost-Tau-Wechseln unter Wasser ausgesetzt. Die Masse der getrockneten abgewitterten Bestandteile bezogen auf die Ausgangsmasse dient als Maß für den Frostwiderstand. Für ausgewählte Betone, die sowohl Silicastaub als auch Kunststoffzusätze enthielten, wurde außerdem der Widerstand gegen Frost-Tausalz-Beanspruchung nach dem in [7] beschriebenen VDZ-Verfahren an Würfeln mit 100 mm Kantenlänge im Betonalter von 91 Tagen geprüft. Bei diesem Verfahren werden die im Klimaraum gelagerten Probekörper 24 Stunden vor Beginn der Prüfung in 3%-iger NaCl-Lösung gelagert und anschließend 100 Frost-Tau-Wechseln ausgesetzt. Die Masse der getrockneten abgewitterten Bestandteile bezogen auf die Ausgangsmasse dient auch hier als Maß für den Frost-Tausalz-Widerstand.

5 Ergebnisse zur Dichtigkeit

5.1 Zeitlicher Verlauf des Eindringens

Sämtliche Eindringversuche haben übereinstimmend gezeigt, daß das Eindringen der untersuchten organischen Flüssigkeiten in den Beton einem ähnlichen zeitlichen Verlauf folgt. Das grundsätzlich zu beobachtende Eindringverhalten wird im Bild 4 erläutert, in dem die Eindringmenge über der im Wurzelmaßstab dargestellten Beaufschlagungsdauer aufgetragen ist. Die Regression der zu verschiedenen Zeitpunkten der Beaufschlagungsdauer gemessenen Eindringmengen ergibt im Wurzelmaßstab eine Gerade. Zwischen der Eindringmenge E_i in l/m^2 und der Beaufschlagungsdauer t in h besteht dementsprechend der funktionale Zusammenhang $E_i = A + B \cdot \sqrt{t}$, wobei die Koeffizienten A und B die Dimensionen l/m^2 bzw. $l/(m^2 \cdot h^{0.5})$ besitzen. Die Regressionsgerade geht also im

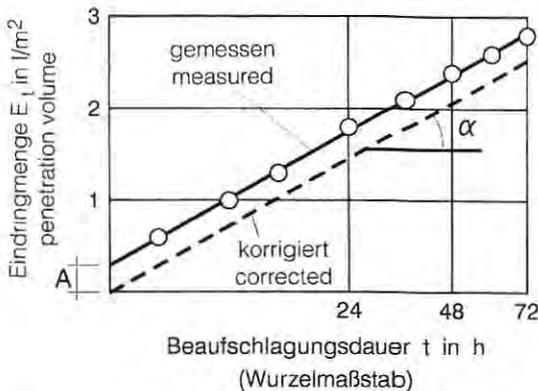


Bild 4 Mathematische Beschreibung des Eindringverhaltens ($E_i = A + B \cdot \sqrt{t}$, $B = \tan \alpha$)

Fig. 4 Mathematical description of penetration behaviour ($E_i = A + B \cdot \sqrt{t}$, $B = \tan \alpha$)

allgemeinen nicht durch den Ursprung. Das additive Glied A resultiert insbesondere aus dem zunächst schnelleren Eindringen an der offenen Probenoberfläche und im oberflächennahen Bereich. Die repräsentative Größe für das Eindringen im „ungestörten“ Bereich stellt der sog. Eindringkoeffizient B dar, der der Steigung der Regressionsgeraden entspricht. Die nachfolgend angegebenen Eindringmengen E_{72} nach 72-stündiger Beaufschlagungsdauer wurden jeweils mit den ermittelten Eindringkoeffizienten B aus $B \cdot \sqrt{72}$ berechnet.

5.2 Betone ohne Zusatzstoffe

5.2.1 Einfluß des Zementgehalts

Die Veränderung des Zementgehalts führt bei konstant gehaltenem w/z-Wert gleichzeitig zur Veränderung des Matrixvolumens. Da die Matrix bei üblichen Zuschlägen die durchlässige Phase im Beton

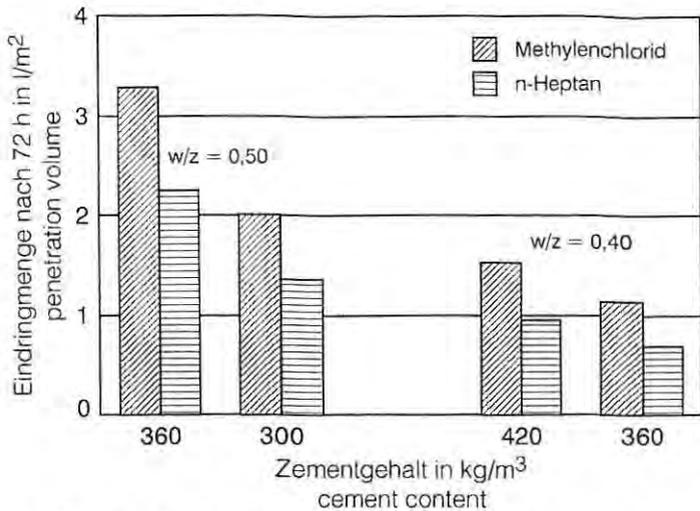


Bild 5 Einfluß des Zementgehalts (PZ 45 F) auf das Eindringen bei konstantem w/z-Wert

Fig. 5 Influence of cement content (portland cement PZ 45 F) on penetration in case of constant w/c ratio

darstellt, hat der Zementgehalt einen nennenswerten Einfluß auf das Eindringverhalten. Bild 5 zeigt die jeweils mit der Reduzierung des Zementgehalts (Matrixvolumens) verbundene Verminderung der Eindringmengen bei zwei unterschiedlichen w/z-Werten von 0,50 und 0,40. Beim w/z-Wert von 0,50 betragen bei Reduzierung des Zementgehalts von 360 auf 300 kg/m³ und damit des Matrixvolumens von rund 310 auf 260 l/m³ die Eindringmengen an Methylenchlorid und n-Heptan nur noch rund 60%. Beim w/z-Wert von 0,40 gingen die ohnehin geringen Eindringmengen bei Abminderung des Zementgehalts von 420 auf 360 kg/m³ und damit des Matrixvolumens von rund 320 auf 280 l/m³ auf rund 75 % zurück.

5.2.2 Einfluß des w/z-Werts

Die wirkungsvollste Maßnahme zur Erzielung eines möglichst dichten Betons ist, wie Bild 6 zeigt, die Verminderung des w/z-Werts. So führte die Reduzierung des w/z-Werts von 0,60 auf 0,50 bei konstantem Zementgehalt von 300 kg/m³ etwa zur Halbierung der Eindringmengen an Methylenchlorid und n-Heptan. Bei weiterer Absenkung des w/z-Werts läßt sich die Dichtigkeit des Betons noch weiter verbessern. Dem sind allerdings Grenzen gesetzt durch das mindestens erforderliche Matrixvolumen und die zur Verarbeitbarkeit notwendige Konsistenz.

5.2.3 Einfluß der Zementart

Bild 7 zeigt den Einfluß der Zementart — PZ und HOZ — auf das Eindringen bei gleicher Zementfestigkeitsklasse Z 45. Für je drei Referenzbetone und Mischungen mit Silicastaub als Zusatzstoff sind die

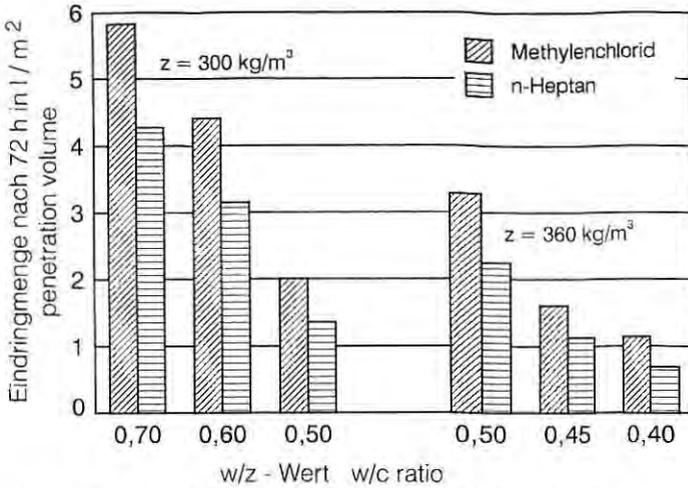


Bild 6 Einfluß des w/z-Werts auf das Eindringen bei konstantem Zementgehalt (PZ 45 F)

Fig. 6 Influence of w/c ratio on penetration in case of constant cement content (portland cement PZ 45 F)

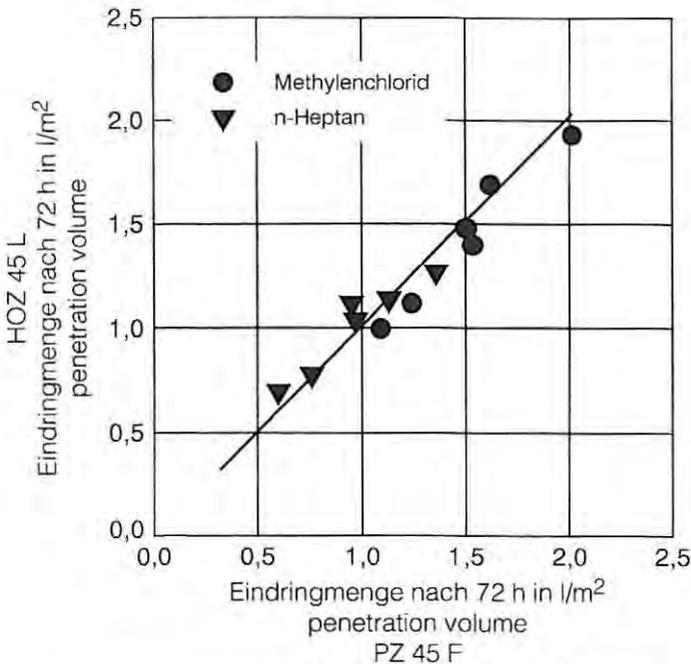


Bild 7 Einfluß der Zementart auf das Eindringen bei gleicher Zementfestigkeitsklasse

Fig. 7 Influence of cement type on penetration in case of constant cement strength class (portland cement PZ 45 F, slag cement HOZ 45 L)

Eindringmengen an Methylenchlorid und n-Heptan bei Verwendung von PZ 45 F und HOZ 45 L einander gegenübergestellt. Für diese Zemente konnte bei gleicher Festigkeitsklasse praktisch kein Einfluß der Zementart auf das Eindringverhalten festgestellt werden.

5.3 Einfluß mineralischer Zusatzstoffe

5.3.1 Inerte Feinststoffe

Anhand der Zusatzstoffe Kalksteinmehl und Quarzmehl wurde untersucht, ob diese weitgehend inerten Feinststoffe zur Verbesserung des Eindringwiderstands des Betons beitragen. Es wurden zwei Kalksteinmehle verwendet, deren Mahlfeinheiten beide in der Größenordnung des Zements lagen. Bei Zugabemengen der Kalksteinmehle bis zu 30 Gew.-% des Zements konnte bei einem Zementgehalt von 360 kg/m^3 und einem w/z-Wert von 0,45 kein Einfluß auf die Dichtigkeit des Betons gegenüber den Prüfflüssigkeiten Methylenchlorid und n-Heptan festgestellt werden. Auch das verwendete Quarzmehl, dessen Mahlfeinheit etwa dem dreifachen Wert des Zements entsprach, wirkte sich bei Zugabemengen bis zu 30 Gew.-% bei diesem vergleichsweise hohen Zementgehalt nicht dichtigkeitssteigernd aus.

5.3.2 Silicastaub

Der Einfluß des puzzolanisch wirkenden Silicastaubs auf das Eindringen von Methylenchlorid und n-Heptan wurde bei unterschiedlichen Zementgehalten und w/z-Werten bei Zugabemengen bis zu 30 Gew.-% des Zements untersucht (Bild 8). Bereits bei der Zugabe

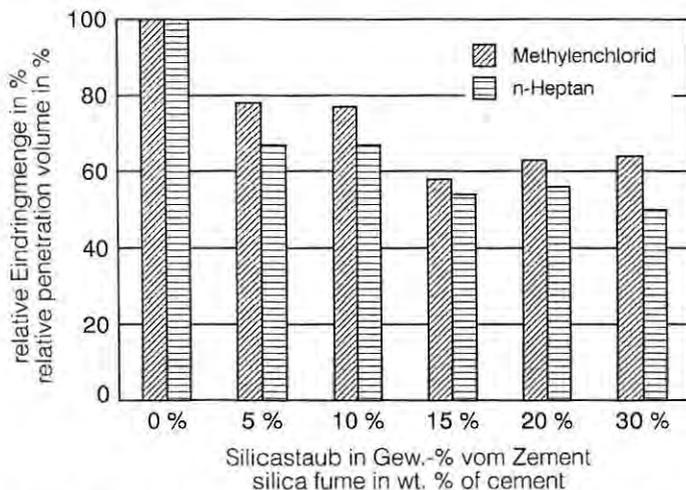


Bild 8 Einfluß von Silicastaub auf das Eindringen bei verschiedenen Zugabemengen (PZ 45 F, z = 360 kg/m^3 , w/z = 0,45)

Fig. 8 Influence of different quantities of silica fume on penetration of methylene dichloride and heptane (portland cement PZ 45 F, c = 360 kg/m^3 , w/c = 0,45)

von nur 5 Gew.-% Silicastaub verringerten sich die Eindringmengen im Vergleich zu den jeweiligen Referenzbetonen auf rund 80 %. Bei Erhöhung der Zugabemenge bis etwa 15 Gew.-% konnte der Eindringwiderstand weiter gesteigert werden, wobei die Eindringmengen bei einem Gehalt von 15 Gew.-% auf rund 60 % zurückgingen. Über 15 Gew.-% hinausgehende Zugabemengen ergaben keine Verbesserung der Dichtigkeit mehr. Die einheitliche Zugabe von 10 Gew.-% Silicastaub führte bei Zementgehalten zwischen 300 und 480 kg/m³ und w/z-Werten von 0,50 bis 0,35 im Mittel zur Reduzierung der Eindringmengen auf 70 % (Bild 9). Unabhängig von der Zementart wirkte der Zusatzstoff Silicastaub bei den Prüflösungen Methylenchlorid und n-Heptan gleichermaßen dichtigkeitssteigernd.

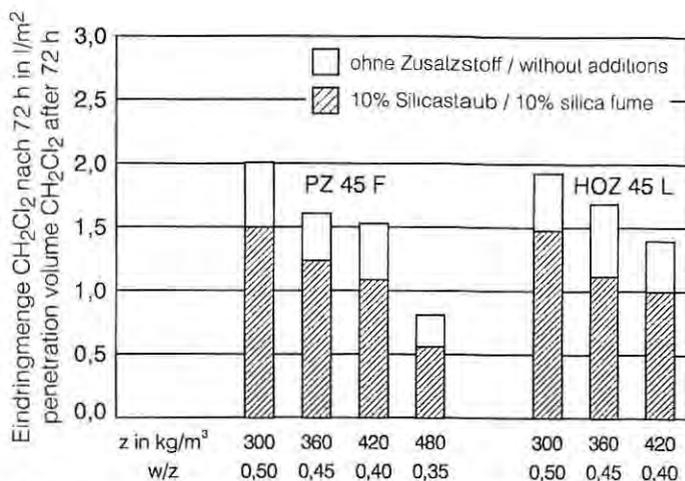


Bild 9 Einfluß von Silicastaub auf das Eindringen von Methylenchlorid bei einer Zugabemenge von 10 Gew.-% des Zements

Fig. 9 Influence of 10 wt. % silica fume on penetration of methylene dichloride (variations in mix design: portland cement PZ 45 F / slag cement HOZ 45 L, cement content, w/c ratio)

5.4 Einfluß organischer Zusatzstoffe

5.4.1 Löslicher Kunststoff

Die dichtigkeitssteigernde Wirkung des beigefügten Polystyrols beruht darauf, daß der Kunststoff in der eindringenden Flüssigkeit vollständig gelöst wird, wodurch sich an der Eindringfront eine Flüssigkeit mit steigender Viskosität bildet, die das weitere Eindringen der aufstehenden Flüssigkeit stark behindert. Bild 10 zeigt bei drei verschiedenen Mischungszusammensetzungen die erzielte Verbesserung der Dichtigkeit gegenüber Methylenchlorid durch Zugabe von Polystyrol in Mengen von 2 bzw. 5 Gew.-% des Zements. Bei Zugabemengen von nur 2 Gew.-% wurden die Eindringmengen gegenüber den jeweiligen Referenzbetonen im Mittel auf rund die Hälfte reduziert. Höhere Zugabemengen ergaben nur noch vergleichswei-

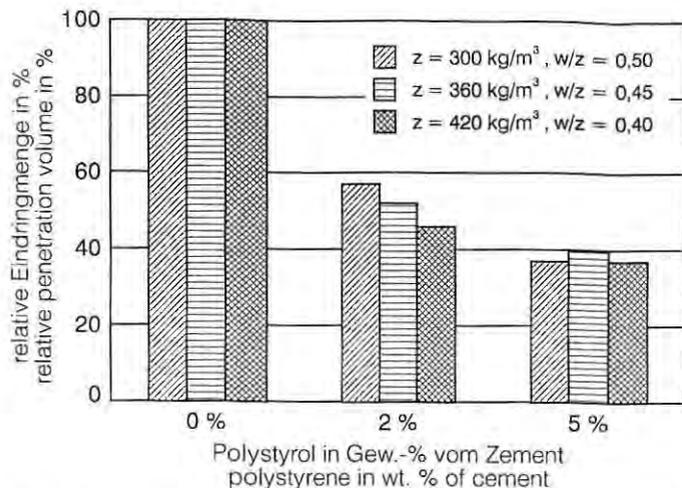


Bild 10 Einfluß von Polystyrol auf das Eindringen von Methylenchlorid bei verschiedenen Zugabemengen (Zement: PZ 45 F)

Fig. 10 Influence of different quantities of polystyrene on penetration of methylene dichloride (cement: portland cement PZ 45 F)

se geringe Verbesserungen. Bei der Prüfflüssigkeit Toluol lag die Steigerung des Eindringwiderstands in derselben Größe wie bei Methylenchlorid. Dagegen konnten im Falle von n-Heptan die Eindringmengen nicht reduziert werden, da Polystyrol in dieser Substanz nicht löslich ist, und daher der Wirkungsmechanismus nicht zum Tragen kommt.

5.4.2 Quellfähiger Kunststoff

Die dichtigkeitssteigernde Wirkung von Styrol-Butadien beruht darauf, daß sich dieser Kunststoff teilweise in der eindringenden Flüssigkeit löst, wodurch er quillt und die Kapillarporen im Beton verstopft. Bild 11 zeigt bei drei verschiedenen Mischungszusammensetzungen die erzielte Verbesserung der Dichtigkeit gegenüber Methylenchlorid durch Zugabe von Styrol-Butadien in Mengen von 5 bzw. 10 Gew.-% des Zements. Bei Zugabemengen von 5 Gew.-% wurden die Eindringmengen gegenüber den jeweiligen Referenzbetonen auf unter 40 % reduziert. Höhere Zugabemengen ergaben nur noch vergleichsweise geringe Verbesserungen. Bei der Prüfflüssigkeit Toluol war die Dichtigkeitssteigerung ähnlich wie bei Methylenchlorid. Im Falle von n-Heptan war die abdichtende Wirkung des Kunststoffs weniger stark ausgeprägt; hier lagen bei Einsatz von 5 Gew.-% Styrol-Butadien die Eindringmengen bei rund 70 % gegenüber den Referenzbetonen.

5.5 Kombination von Zusatzstoffen

Zur Erzielung eines besonders hohen Eindringwiderstands wurden Optimierungsversuche mit Kombinationen von mineralischen und organischen Zusatzstoffen durchgeführt. Den Betonen wurden so-

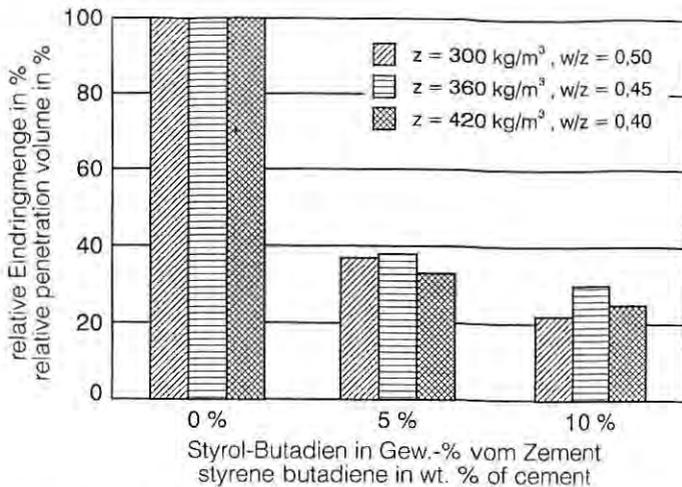


Bild 11 Einfluß von Styrol-Butadien auf das Eindringen von Methylchlorid bei verschiedenen Zugabemengen (Zement: PZ 45 F)

Fig. 11 Influence of different quantities of styrene butadiene on penetration of methylene dichloride (cement: portland cement PZ 45 F)

wohl 10 Gew.-% Silicastaub als auch 2 Gew.-% Polystyrol bzw. 5 Gew.-% Styrol-Butadien zugegeben. Wie die Eindringversuche ergeben haben, lassen sich dadurch einerseits extrem dichte Betone herstellen. Andererseits lassen sich die beiden Betoneigenschaften Festigkeit und Dichtigkeit je nach Bedarf in gewissen Grenzen steuern (siehe Abschnitt 7).

5.6 Einfluß der Flüssigkeit

Im Bild 12 sind für die Referenzbetone und Mischungen mit mineralischen Zusatzstoffen die ermittelten Eindringmengen an Methylchlorid und n-Heptan einander gegenübergestellt. Danach dringt Methylchlorid im Mittel um den Faktor 1,4 besser in den Beton ein als n-Heptan. Die unabhängig von der Betonzusammensetzung gute Korrelation macht deutlich, daß Maßnahmen der Gefügeverbesserung durch Verwendung mineralischer Zusatzstoffe bei verschiedenen Flüssigkeiten gleichermaßen wirksam sind. Dagegen hängt bei Einsatz organischer Zusatzstoffe die Wirksamkeit von der jeweiligen Wechselwirkung zwischen dem als Zusatzstoff zugegebenen Kunststoff und der eindringenden Flüssigkeit ab. Gesetzmäßigkeiten zum Eindringen verschiedener Flüssigkeiten in Abhängigkeit von z. B. Viskosität, Oberflächenspannung und Randwinkel werden in weiteren Forschungsarbeiten untersucht.

5.7 Zusammenhang zwischen Eindringmenge und Eindringtiefe

Bei den Eindringversuchen mit Methylchlorid konnte die Eindringtiefe dadurch bestimmt werden, daß diese Substanz das den Bohrkern umgebende Harz deutlich sichtbar auflöste und verfärbte.

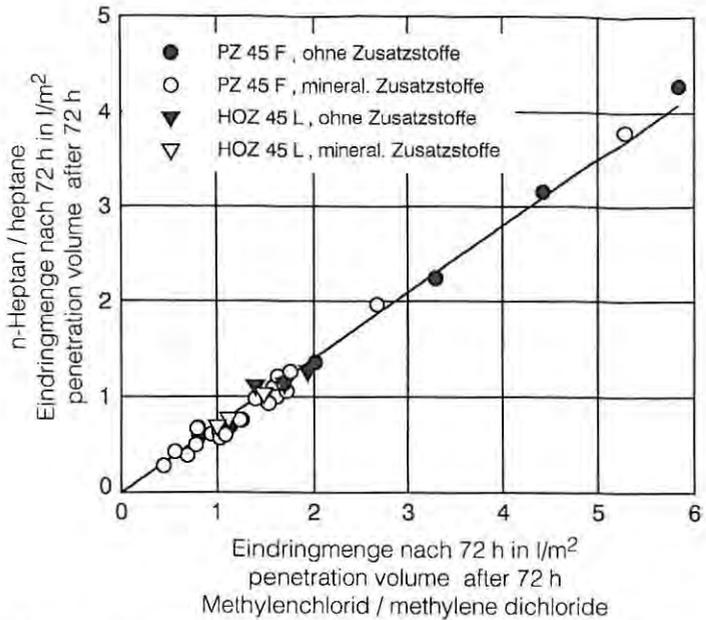


Bild 12 Vergleich der Eindringmengen an Methylenechlorid und n-Heptan für Referenzbetone und Mischungen mit mineralischen Zusatzstoffen

Fig. 12 Comparison of penetration volumes of methylene dichloride and heptane concerning reference concretes and concretes containing mineral additions

- portland cement PZ 45 F, without additions
- portland cement PZ 45 F, mineral additions
- ▼ slag cement HOZ 45 L, without additions
- ▽ slag cement HOZ 45 L, mineral additions

Im Bild 13 sind für alle Referenzbetone und Mischungen mit mineralischen Zusatzstoffen die so gemessenen Eindringtiefen den zugehörigen Eindringmengen gegenübergestellt. Erfahrungsgemäß handelt es sich dabei um die maximalen Eindringtiefen, da die Probekörper am Rand die größte Austrocknung aufweisen. Man erkennt die Tendenz, daß mit zunehmenden Eindringmengen die Eindringtiefen unterproportional ansteigen. Die Erklärung liegt darin, daß die größeren Eindringmengen zu den Betonen mit den höheren w/z-Werten, d.h. dem größeren Kapillarporenvolumen, gehören. Mit ansteigendem Porenvolumen nimmt das Verhältnis von Eindringtiefe zu Eindringmenge ab, da bei gleicher Eindringtiefe mehr Flüssigkeit in den Beton „hineinpaßt“.

6 Ergebnisse zu weiteren Betoneigenschaften

6.1 Frischbetoneigenschaften

Die Ergebnisse der Frischbetonprüfungen sind in Tafel 1 zusammengestellt. Bei der Verwendung der Kalksteinmehle wurde mit zu-

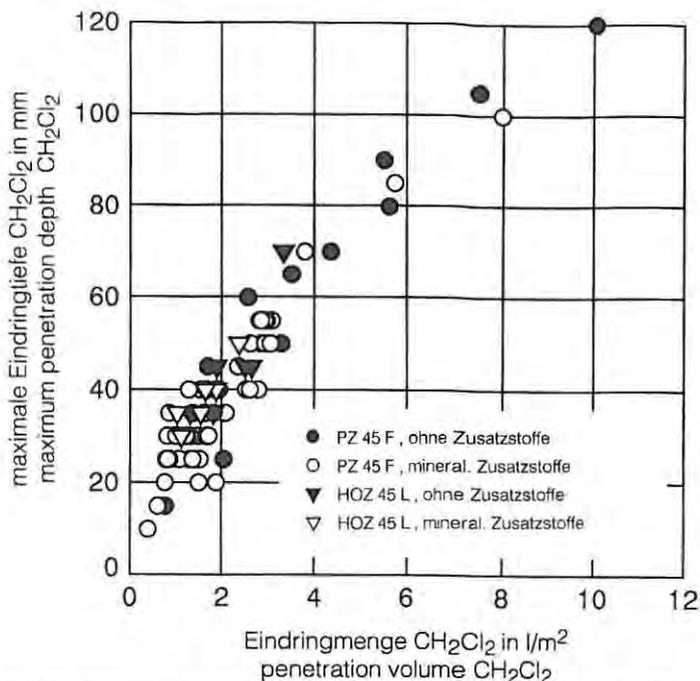


Bild 13 Zusammenhang zwischen Eindringmenge und maximaler Eindringtiefe bei Methylendichlorid für Referenzbetone und Mischungen mit mineralischen Zusatzstoffen

Fig. 13 Relation between penetration volume and maximum penetration depth of methylene dichloride concerning reference concretes and concretes containing mineral additions (key see fig. 12)

nehmender Dosierung bis zu 30 Gew.-% des Zements und gleichem w/z-Wert eine allmählich versteifende Wirkung auf die Konsistenz festgestellt. Bei einheitlicher Fließmittelzugabe von 3 Gew.-% des Zements erfolgte, ausgehend vom Referenzbeton, ein Übergang von Regelkonsistenz KR zu plastischer Konsistenz KP. Bei Zugabe des wesentlich feineren Quarzmehls war die versteifende Wirkung erwartungsgemäß im Vergleich zum Kalksteinmehl deutlich stärker ausgeprägt und führte bis in den Konsistenzbereich KS. Bei Zugabe des extrem feinen Silicastaubs gingen die Ausbreitmaße bereits bei vergleichsweise geringer Dosierung gegenüber der Ausgangsmischung deutlich zurück und lagen bei Zugabe von 15 Gew.-% schon im Konsistenzbereich KS. Die Betone mit organischen Zusatzstoffen konnten ausnahmslos in den Konsistenzbereichen KF und KR hergestellt werden. Bei den Mischungen mit Polystyrol wurden dabei jeweils 3 Gew.-% Fließmittel hinzugegeben. Beim Einsatz von Styrol-Butadien konnte dagegen auf die Fließmittelzugabe verzichtet werden, da die Kunststoffdispersion bereits verflüssigend wirkte.

Die gemessenen Luftgehalte lagen überwiegend zwischen 1,0 und 2,0%, in Ausnahmefällen bis maximal 2,7 %. Insgesamt konnte damit auch für die Betone steifer Konsistenz eine ausreichende Verdichtung nachgewiesen werden.

6.2 Druckfestigkeit

Hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung traten bei den vorliegenden Lagerungsbedingungen (keine Wasserzufuhr von außen) über das Betonalter von 28 Tagen hinaus nur noch geringe Festigkeitssteigerungen ein (Bild 14). Dies betraf sowohl die Referenzbetone als auch die Mischungen mit mineralischen und organischen Zusatzstoffen. Bei den mit Portlandzement PZ 45 F hergestellten Betonen betrug der Festigkeitszuwachs zwischen dem Betonalter von 28 und 91 Tagen im Mittel noch 7%, wohingegen die Druckfestigkeiten im Alter von 91 und 365 Tagen praktisch übereinstimmten. Bei den mit Hochofenzement HOZ 45 L hergestellten Betonen stieg die Festigkeit zwischen dem Betonalter von 28 und 91 Tagen im Mittel um 13% an. Zwischen dem Alter von 91 und 365 Tagen betrug der Zuwachs noch rund 5%.

Auf die Höhe der Druckfestigkeit übten die verschiedenen Zusatzstoffe sehr unterschiedliche Wirkung aus (Bild 14). Die Zugabe von zementfeinem Kalksteinmehl führte bei Mengen von 5 Gew.-% des Zements zu praktisch keiner und bei Mengen von 30 Gew.-% des Zements zu einem Festigkeitszuwachs von höchstens 10 % gegenüber dem Referenzbeton. Mit dem wesentlich feineren Quarzmehl als Zusatzstoff ließ sich die Druckfestigkeit bei Zugabemengen von 5 Gew.-% des Zements nur marginal und bei Zugabemengen von 30 Gew.-% des Zements bis zu rund 15 % steigern. Bei der Verwendung des extrem feinen und zudem puzzolanisch wirkenden Silica-staubes führten bereits vergleichsweise geringe Zugabemengen von

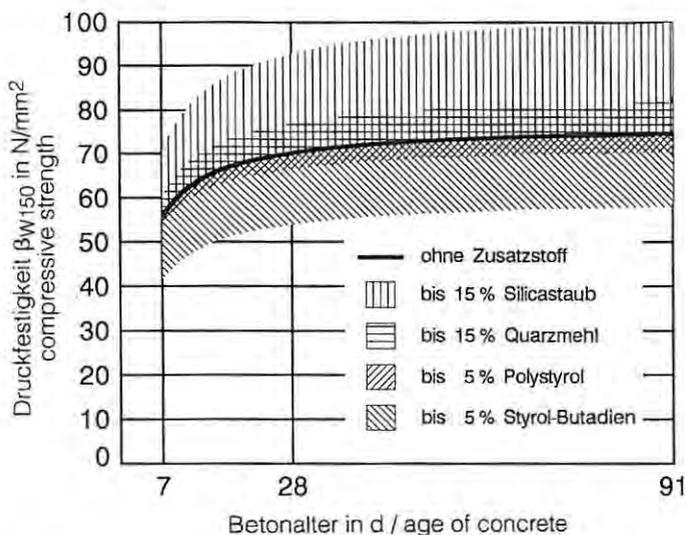


Bild 14 Einfluß mineralischer und organischer Zusatzstoffe auf die Druckfestigkeit (PZ 45 F, $z = 360 \text{ kg/m}^3$, $w/z = 0,45$)

Fig. 14 Influence of mineral (silica fume, quartz filler) and organic (polystyrene, styrene butadiene) additions on compressive strength (portland cement PZ 45 F, $c = 360 \text{ kg/m}^3$, $w/c = 0,45$)

5 bis 10 Gew.-% des Zements zur Erhöhung der Druckfestigkeit um 20 bis 30 %, wobei der Festigkeitszuwachs erst ab dem Betonalter von etwa 28 Tagen voll wirksam wurde. Bei Zugabemengen über 15 Gew.-% Silicastaub war keine weitere Steigerung der Druckfestigkeit mehr erkennbar. Im Bild 15 ist der durch die Zugabe von 10 Gew.-% Silicastaub bedingte Festigkeitszuwachs für das Betonalter von 28 Tagen bei verschiedenen Mischungszusammensetzungen mit Zementgehalten zwischen 300 und 480 kg/m³ sowie w/z-Werten von 0,50 bis 0,35 dargestellt. Danach betrug bei den mit PZ 45 F hergestellten Betonen die Festigkeitssteigerung im Mittel 25%, bei den Betonen mit HOZ 45 L im Mittel 21%.

Die Verwendung organischer Zusatzstoffe führte stets zu einer Verringerung der Druckfestigkeit (Bild 14). Beim Polystyrol sanken die Festigkeiten bei Zugabemengen zwischen 2 und 5 Gew.-% des Zements um rund 5 bis 10 %. Bei Zugabe von Styrol-Butadien in Mengen zwischen 5 und 10 Gew.-% des Zements betrug die Festigkeitsabnahme zwischen 15 und 40%.

Bei Kombination von 10 Gew.-% Silicastaub mit 2 Gew.-% Polystyrol wurde die festigkeitssteigernde Wirkung des Silicastaubs vom Kunststoff praktisch nicht gemindert. Bei gemeinsamer Verwendung von 10 Gew.-% Silicastaub mit 5 Gew.-% Styrol-Butadien wurde der stark festigkeitsmindernde Einfluß des Kunststoffes durch den puzzolanischen Feinstoff voll kompensiert, so daß etwa die Festigkeiten der entsprechenden Ausgangsbetone erreicht wurden. Hier ergeben sich Möglichkeiten, Festigkeit und Dichtigkeit unabhängig voneinander zu steuern.

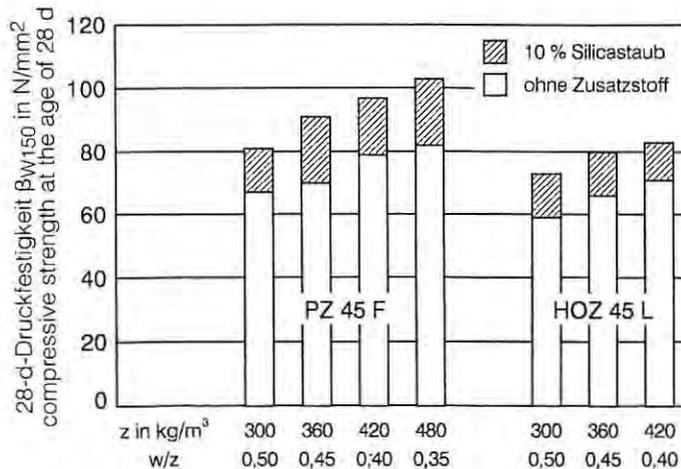


Bild 15 Einfluß von Silicastaub auf die 28-Tage-Druckfestigkeit verschiedener Betone bei einer Zugabemenge von 10 Gew.-% des Zements

Fig. 15 Influence of 10 wt. % silica fume on compressive strength of different concretes at the age of 28 days (variations in mix design: portland cement PZ 45 F / slag cement HOZ 45 L, cement content, w/c ratio)

6.3 Gasdurchlässigkeit

Die ermittelten spezifischen Permeabilitätskoeffizienten stiegen wegen des bei den hier gewählten Lagerungsbedingungen zunehmenden Austrocknungsgrads mit fortschreitendem Betonalter deutlich an. Die 91-Tage-Werte lagen im Mittel um den Faktor 2,1 höher als die entsprechenden 28-Tage-Werte. Die 365-Tage-Werte übertrafen wiederum die 91-Tage-Werte im Mittel um den Faktor 1,7. Daraus ergab sich für das Verhältnis der Permeabilitätskoeffizienten im Betonalter von 365 und 28 Tagen im Mittel ein Wert von 3,6.

Im Betonalter von drei Monaten ergaben sich bei sämtlichen untersuchten Betonen mit und ohne Zusatzstoffe und mit w/z -Werten zwischen 0,35 und 0,50 sehr niedrige Permeabilitätskoeffizienten zwischen 10^{-18} und 10^{-17} m^2 , wobei sowohl die mineralischen als auch die organischen Zusatzstoffe keinen systematischen Einfluß auf die Gasdurchlässigkeit erkennen ließen (Bild 16). Die für einen weit abgestuften Bereich von w/z -Werten bestehende Korrelation zwischen w/z -Wert und Permeabilität wurde für den eng gefaßten Bereich dichter Betone nicht festgestellt.

6.4 Carbonatisierung

Beim überwiegenden Teil der Betone mit w/z -Werten $\leq 0,50$ lagen die Carbonatisierungstiefen nach einjähriger Normallagerung unter 2 mm, in Ausnahmefällen geringfügig höher. Ein Einfluß der mineralischen und organischen Zusatzstoffe auf das Carbonatisierungsverhalten wurde bei diesen geringen Werten nicht erkennbar. Für höheres Betonalter liegen noch keine vollständigen Ergebnisse vor, so daß auch die beabsichtigte Korrelierung mit den Ergebnissen der

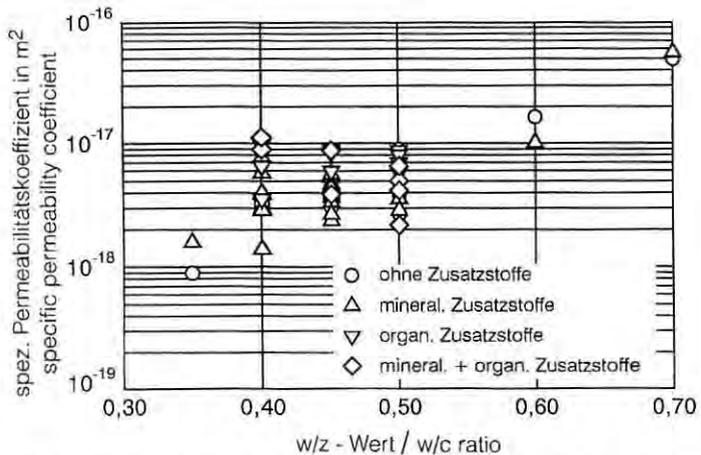


Bild 16 Zusammenhang zwischen w/z -Wert und spezifischem Permeabilitätskoeffizienten im Betonalter von 91 Tagen

Fig. 16 Relation between w/c ratio and specific permeability coefficient at the age of 91 days concerning reference concretes (\circ) and concretes containing mineral (Δ), organic (∇) and mineral + organic (\diamond) additions

Schnellcarbonatisierung erst zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen kann.

6.5 Frostverhalten

6.5.1 Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel

Betone mit Abwitterungen ≤ 10 Gew.-% nach 100 Frost-Tau-Wechseln werden im allgemeinen als Betone mit ausreichend hohem Frostwiderstand angesehen [7]. Im Bild 17 sind für das Betonalter von 91 Tagen die Abwitterungen nach 100 Frost-Tau-Wechseln über dem w/z -Wert aufgetragen. Bei $w/z \leq 0,50$ lag die Abwitterung immer unter 3 Gew.-%. Die insgesamt stark streuenden Werte bei diesem geringen Höchstwert erlauben dabei keine Differenzierung aufgrund der Betonzusammensetzung. Betone ohne und mit mineralischen und organischen Zusatzstoffen zeigten kein signifikant unterschiedliches Verhalten. Die Ergebnisse der Frostprüfungen im Betonalter von 28 und 91 Tagen unterschieden sich insgesamt nur geringfügig. Bei den Betonen mit hohen w/z -Werten von 0,60 und 0,70 und bei Zugabe von Silicastaub wurde in diesen Versuchen eine auffallende Abnahme des Frostwiderstands bis hin zur völligen Zerstörung der Proben festgestellt.

6.5.2 Widerstand gegen Frost-Tausalz-Beanspruchung

Bei Frost-Tausalz-Prüfungen wird im allgemeinen davon ausgegangen, daß Betone mit Abwitterungen ≤ 5 Gew.-% nach 100 Frost-

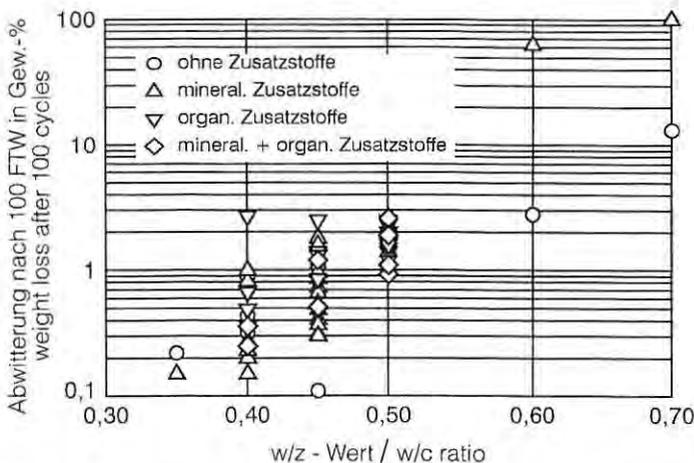


Bild 17 Zusammenhang zwischen w/z -Wert und Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel (Abwitterung nach 100 FTW) im Betonalter von 91 Tagen

Fig. 17 Relation between w/c ratio and resistance to freeze-thaw-cycles (weight loss after 100 cycles) at the age of 91 days concerning reference concretes (\circ) and concretes containing mineral (Δ), organic (∇) and mineral + organic (\diamond) additions

Tau-Wechseln einen ausreichend hohen Frost-Tausalz-Widerstand besitzen [7]. Diese Bedingung konnte bei den hier untersuchten Betonen ohne Zugabe von LP-Mitteln lediglich von einem Beton erfüllt werden, der bei einem w/z-Wert von 0,40 sowohl 10 Gew.-% Silicastaub als auch 5 Gew.-% Styrol-Butadien enthielt und dadurch besonders dicht war, was sich auch in der geringen Aufnahme von NaCl-Lösung über 24 Stunden zeigte. Ob sich Betone mit hohem Frost-Tausalz-Widerstand allein unter Verwendung von Kunststoffdispersionen herstellen lassen, wird noch untersucht.

7 Diskussion der Ergebnisse

7.1 Wirksamkeit der Zusatzstoffe

Der Eindringwiderstand des Betons gegenüber organischen Flüssigkeiten läßt sich sowohl durch Zugabe von sehr feinen, reaktiven mineralischen als auch von organischen Zusatzstoffen erhöhen. Die dichtigkeitssteigernde Wirkung sehr feiner, reaktiver mineralischer Zusatzstoffe liegt in der Verbesserung des Betongefüges begründet und ist daher bei allen Flüssigkeiten gleichermaßen vorhanden. Bei organischen Zusatzstoffen hängt die abdichtende Wirkung dagegen von der Wechselwirkung zwischen Kunststoff und jeweiliger Flüssigkeit ab und ist daher bei verschiedenen Substanzen unterschiedlich ausgeprägt.

Die Zugabe der hier verwendeten inerten Feinststoffe Kalksteinmehl und Quarzmehl führte hingegen zu keiner Steigerung des Eindringwiderstands. Sowohl bei den zementfeinen Kalksteinmehlen als auch bei dem etwa dreifach feineren Quarzmehl ergab sich keine nennenswerte Veränderung der Kapillarporenstruktur, die das Eindringen der organischen Lösungsmittel vermindern konnte.

Mit der Zugabe von Silicastaub ließ sich das Eindringen organischer Flüssigkeiten in den Beton deutlich reduzieren. Silicastaub wirkt dabei wahrscheinlich in zweifacher Hinsicht dichtigkeitssteigernd. Zum einen wirkt der extrem feine Silicastaub in den Zwickeln als Füller und verdichtet daher das Gefüge. Zum anderen werden aufgrund der puzzolanischen Eigenschaften Hydratationsprodukte gebildet, die den Porenraum sowie die i.d.R. weniger dichte Kontaktzone zwischen Matrix und Zuschlag zunehmend ausfüllen und dadurch das Gefüge weiter verdichten. Zugabemengen über 15 Gew.-% des Zements führten jedoch zu keiner weiteren Verbesserung.

Mit vergleichsweise geringen Mengen organischer Zusatzstoffe ließ sich, in Abhängigkeit von der eindringenden Flüssigkeit, die Dichtigkeit des Betons erheblich steigern. In den häufigen Fällen, in denen die mit der Verwendung von Silicastaub verbundenen hohen Festigkeiten nicht erwünscht sind, steht hier eine äußerst wirkungsvolle Maßnahme zur Verbesserung der Dichtigkeit des Betons zur Verfügung. Im Bild 18 ist die Wirksamkeit der verschiedenen Maßnahmen zur Dichtigkeitssteigerung bei drei verschiedenen Mischungszusammensetzungen vergleichend gegenübergestellt.

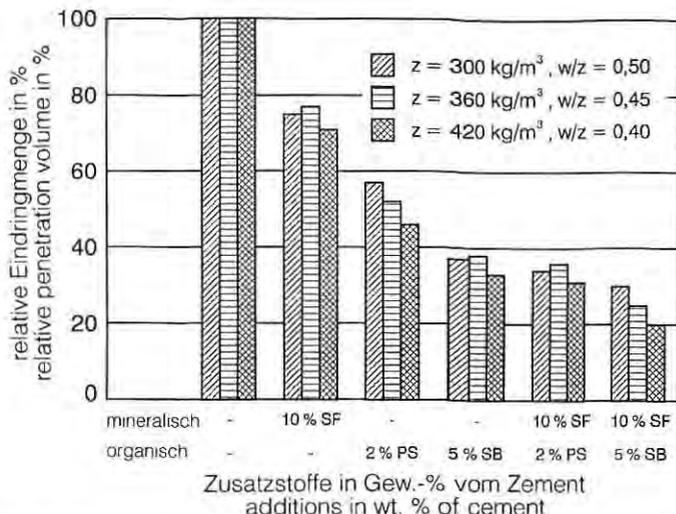


Bild 18 Wirksamkeit der verschiedenen Zusatzstoffe bezüglich des Eindringens von Methylenchlorid

Fig. 18 Effect of different additions concerning penetration of methylene dichloride

7.2 Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Eindringverhalten

Im Bild 19 ist für die Referenzbetone und Mischungen mit mineralischen Zusatzstoffen der Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Dichtigkeit gegenüber Methylenchlorid dargestellt. Die relativ gute Korrelation läßt sich dadurch erklären, daß einerseits der w/z-Wert den dominierenden Einfluß sowohl auf die Festigkeit als auch auf die Dichtigkeit ausübt. Andererseits haben die Versuche gezeigt, daß Kalksteinmehl und Quarzmehl weder die Dichtigkeit noch die Festigkeit wesentlich verbessern, wohingegen Silicastaub beide Betoneigenschaften gleichermaßen verbessert. Bei der Verwendung von organischen Zusatzstoffen ist keine derartige Korrelation zwischen Druckfestigkeit und Dichtigkeit zu erwarten, da Kunststoffzusätze diese beiden Betoneigenschaften in entgegengesetzter Weise beeinflussen. Im Bild 19 ist für Styrol-Butadien dargestellt, welchen Platz dieser Kunststoff im Festigkeit-Dichtigkeit-Diagramm einnimmt.

7.3 Zusammenhang zwischen Permeabilität und Eindringverhalten

Bild 20 zeigt den Zusammenhang zwischen Permeabilität, ausgedrückt durch den spezifischen Permeabilitätskoeffizienten, und Eindringverhalten am Beispiel von Methylenchlorid. Im überwiegend untersuchten Bereich der Mischungszusammensetzungen mit $w/z \leq 0,50$ ist keine signifikante Korrelation herzustellen, da die Parameterstreuungen in der Größenordnung der Prüfstreuungen liegen. Erst bei Ausdehnung auf den Bereich weniger dichter Betone mit w/z bis 0,70 wird ein Zusammenhang erkennbar.

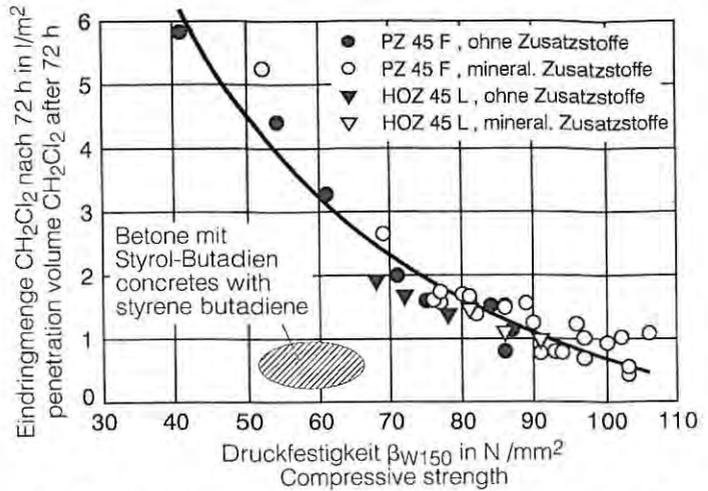


Bild 19 Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Eindringen von Methylenchlorid im Betonalter von 91 Tagen

Fig. 19 Relation between strength and penetration of methylene dichloride at the age of 91 days concerning reference concretes and concretes containing mineral additions (key see fig. 12)

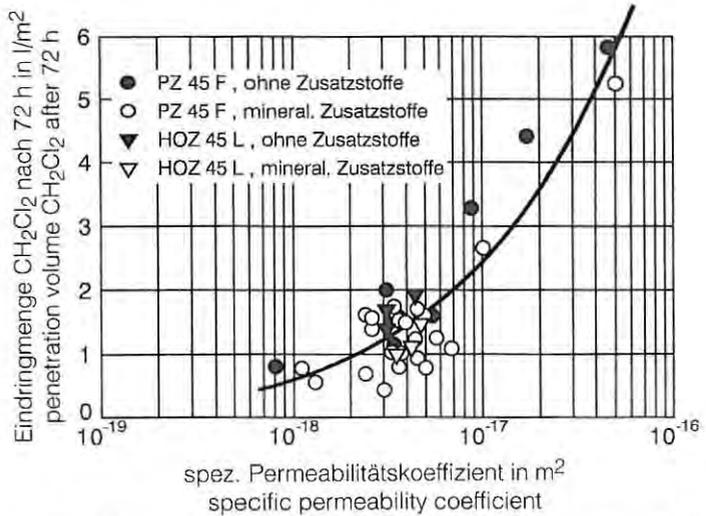


Bild 20 Zusammenhang zwischen Permeabilität und Eindringen von Methylenchlorid im Betonalter von 91 Tagen

Fig. 20 Relation between permeability and penetration of methylene dichloride at the age of 91 days concerning reference concretes and concretes containing mineral additions (key see fig. 12)

8 Zusammenfassung

8.1 Das Eindringen von Flüssigkeiten in Beton wird in erster Linie von der Dichtigkeit der Zementsteinmatrix bestimmt. Die wirkungsvollste Maßnahme zur Steigerung der Dichtigkeit des Betons war daher die Abminderung des w/z-Werts zur Reduzierung der Kapillarporosität. Z.B. führte die Abminderung des w/z-Werts von 0,60 auf 0,50 mindestens zur Halbierung der Eindringmengen.

8.2 Mit der Zugabe der weitgehend inerten Feinstoffe Kalksteinmehl und Quarzmehl ließ sich der Eindringwiderstand des Betons praktisch nicht verbessern.

8.3 Mit der Zugabe von Silicastaub ließ sich bei gleichbleibendem w/z-Wert sowohl aufgrund der Füllerwirkung als auch der puzzolanischen Eigenschaften das Eindringen von Flüssigkeiten in den Beton deutlich reduzieren. Bei der zweckmäßigen Zugabemenge von rund 10 Gew.-% des Zements gingen die Eindringmengen auf etwa 70 % zurück; größere Zugabemengen brachten keine weiteren Vorteile. Die dichtigkeitssteigernde Wirkung von Silicastaub war unabhängig von der eindringenden Flüssigkeit.

8.4 Mit geringen Mengen organischer Zusatzstoffe ließ sich aufgrund lösender oder quellender Reaktionen des Kunststoffes mit der eindringenden Flüssigkeit der Eindringwiderstand des Betons erheblich steigern. Abhängig von der Wechselwirkung zwischen Kunststoff und Flüssigkeit konnten die Eindringmengen im Vergleich zum Ausgangsbeton mit gleichem w/z-Wert auf unter 40 % reduziert werden.

8.5 Die Zugabe mineralischer Zusatzstoffe wirkte sich auf die Festigkeit je nach Feinheit und Reaktivität unterschiedlich aus. Während ein Zusatz von 15 %, bezogen auf das Zementgewicht, von zementfeinem Kalksteinmehl keine bedeutende Festigkeitssteigerung ergab, bewirkte die gleiche Zugabemenge von dreifach feinerem Quarzmehl eine mäßige und die von extrem feinem, reaktivem Silicastaub eine sehr deutliche Druckfestigkeitssteigerung.

8.6 Die Zugabe der verwendeten mineralischen und organischen Zusatzstoffe hatte bei den hier untersuchten dichten Betonen keinen erkennbaren Einfluß auf die Gasdurchlässigkeit und den Carbonatisierungsfortschritt.

8.7 Bei w/z-Werten $\leq 0,50$ wurde kein signifikanter Einfluß der Zusatzstoffe auf den Frostwiderstand festgestellt. Bei höheren w/z-Werten führte die Zugabe von Silicastaub zu einer drastischen Abnahme des Frostwiderstands. Der Frost-Tausalz-Widerstand konnte durch Zusatzstoffe nur dann verbessert werden, wenn die Betone extrem dicht waren, z.B. mit Silicastaub und Styrol-Butadien bei einem w/z-Wert von 0,40.

8 Summary

8.1 The penetration of liquids into concrete is determined primarily by the impermeability of the hardened cement paste matrix. The most effective measure for increasing the impermeability of the concrete was therefore to lower the w/c ratio and reduce the capillary porosity. Lowering the w/c ratio from 0.60 to 0.50, for example, at least halved the quantities which penetrated.

8.2 For practical purposes the resistance of the concrete to penetration could not be improved by the addition of the largely inert fine materials limestone filler and quartz filler.

8.3 For the same w/c ratio, the penetration of liquids into concrete could be reduced significantly by the addition of silica fume due both to the filling action and to the pozzolanic properties. With the appropriate added quantity of about 10 wt. % of the cement the quantities which penetrate were reduced to approximately 70%; larger added quantities did not bring any further advantages. The impermeability-increasing effect of silica fume was independent of the penetrating liquid.

8.4 The resistance of concrete to penetration could be greatly increased with small quantities of organic additions due to the dissolving or swelling reactions of the synthetic material with the penetrating liquid. Depending on the interaction between the synthetic material and the liquid the quantities which penetrate could be reduced for the same w/c ratio to less than 40% of those for the reference concrete.

8.5 The use of mineral additions produced different effects on the compressive strength depending on their fineness and reactivity. Although an addition of 15%, relative to the cement weight, of limestone filler of cement fineness produced no significant increase in strength, the same added quantity of quartz filler, which was three times finer, produced a moderate strength increase, and that of extremely fine, reactive silica fume produced a very significant increase in compressive strength.

8.6 With the dense concretes investigated here the use of the mineral and organic additions had no recognizable influence on the gas permeability and the progress of carbonation.

8.7 No significant influence of the additions on the freeze-thaw resistance was found at w/c ratios ≤ 0.50 . At higher w/c ratios the addition of silica fume led to a drastic decrease in the freeze-thaw resistance. The freeze-thaw resistance with de-icing salt could only be improved by additions when the concretes were extremely dense, e.g. with silica fume and styrene butadiene at a w/c ratio of 0.40.

SCHRIFTTUM / LITERATURE

- [1] Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz) in der Fassung vom 23. September 1986
- [2] Muster-Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe (Muster-VAwS) in der Fassung vom 8. November 1990
- [3] DIN 1045 (07/88): Beton und Stahlbeton; Bemessung und Ausführung
- [4] DIN 1048, Teil 1 (06/91): Prüfverfahren für Beton; Frischbeton
- [5] DIN 1048, Teil 5 (06/91): Prüfverfahren für Beton; Festbeton, gesondert hergestellte Probekörper
- [6] DIN 1164, Teil 1 (12/86): Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement; Begriffe, Bestandteile, Anforderungen, Lieferung

- [7] Deutscher Ausschuß für Stahlbeton: Prüfung von Beton; Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048; Heft 422, 1991
- [8] Deutscher Ausschuß für Stahlbeton: Betonbau beim Umgang mit wassergefährdenden Stoffen; Sachstandsbericht; Heft 416, 1991
- [9] Deutscher Ausschuß für Stahlbeton: Richtlinie für Betonbau beim Umgang mit wassergefährdenden Stoffen; Teile 1 und 2 (09/92)
- [10] Deutscher Ausschuß für Stahlbeton: Sicherheit von Betonkonstruktionen technischer Anlagen für umweltgefährdende Stoffe; Berichtsband zum Statusseminar am 26. November in Düsseldorf
- [11] Grube, H. und Spanka, G.: Dichtigkeit von Beton gegenüber organischen Flüssigkeiten. Betontechnische Berichte 1989/91, Beton-Verlag, Düsseldorf 1992, S. 107/126
- [12] Gräf, H. und Grube, H.: Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und Beton gegenüber Gasen und Wasser. Betontechnische Berichte 1986/88, Beton-Verlag, Düsseldorf 1989, S. 35/56
- [13] Grube, H. und Krell, J.: Zur Bestimmung der Carbonatisierungstiefe von Mörtel und Beton. Betontechnische Berichte 1986/88, Beton-Verlag, Düsseldorf 1989, S. 21/33
- [14] Reinhardt, H.W.: Transport of Chemicals through Concrete. Materials Science of Concrete III; American Ceramic Society; Westerville, Ohio, 1992
- [15] Paschmann, H. und Grube, H.: Betonbauten für den Grundwasser- und Bodenschutz. Festschrift Heinrich Trost, Aachen 1991
- [16] Wischers, G. und Richartz, W.: Einfluß der Bestandteile und der Granulometrie des Zements auf das Gefüge des Zementsteins. Betontechnische Berichte 1982/83, Beton-Verlag, Düsseldorf 1984, S. 61/83
- [17] Krell, J. und Wischers, G.: Einfluß der Feinststoffe im Beton auf Konsistenz, Festigkeit und Dauerhaftigkeit. Betontechnische Berichte 1986/88, Beton-Verlag, Düsseldorf 1989, S. 175/197