

---

**Schriftenreihe der Zementindustrie**  
**Heft 64/2003**

**P. Boos**

**Herstellung dauerhafter  
zementgebundener  
Oberflächen im  
Trinkwasserbereich –  
Korrosionsanalyse  
und technische  
Grundanforderungen**



Verein  
Deutscher Zementwerke e.V.



---

## **Herstellung dauerhafter zementgebundener Oberflächen im Trinkwasserbereich – Korrosionsanalyse und technische Grundanforderungen**

Dipl.-Min. Peter Boos  
Verein Deutscher Zementwerke e.V.  
Gerd-Wischers-Stiftung

VLB-Meldung

Boos, Peter:

Herstellung dauerhafter zementgebundener Oberflächen im  
Trinkwasserbereich – Korrosionsanalyse und technische  
Grundanforderungen. Düsseldorf Verl. Bau+Technik, 2003

(Schriftenreihe der Zementindustrie ; H. 64)

Zugl.: Münster, WWU, Diss., 2002

ISBN 3-7640-0449-5

© by Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf 2003

Gesamtproduktion: Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1998 bis 2001 im Rahmen der Wissenschaftsstiftung der deutschen Zementindustrie im Verein Deutscher Zementwerke e. V. „Gerd-Wischers-Stiftung“ am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf durchgeführt. Dem Verein Deutscher Zementwerke e. V. und insbesondere der Geschäftsführung danke ich für die Förderung der Arbeit und für die Möglichkeit, die Ergebnisse der Untersuchungen für eine Dissertation zu nutzen.

Die Dissertation wurde betreut von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Thielen. Ihm und Herrn Dr.-Ing. habil. H. Grube gilt mein besonderer Dank für wertvolle Diskussionen sowie die Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen.

Daneben gilt mein Dank Frau Priv.-Doz. Dr. rer. nat. C. Schmitt-Riegraf für das Interesse an dieser Arbeit und für die wertvollen Gespräche und Anregungen bei der Abfassung der Dissertationsschrift. Allen Mitarbeitern des betontechnischen Labors und der Zementchemie danke ich für die Diskussionsbereitschaft und ihre Hilfe bei der Durchführung der umfangreichen Untersuchungen.

Mein besonderer Dank gilt der Deutschen Zementindustrie, die mit Gründung der Gerd-Wischers-Stiftung diese Arbeit erst ermöglicht hat.

Düsseldorf, November 2001

*Peter Boos*

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung.....	1
1.1	Grundlagen.....	1
1.2	Problemstellung.....	2
1.2.1	Ausgangssituation.....	2
1.2.2	Dokumentation makroskopischer und mikroskopischer Korrosionsbilder.....	5
1.2.2.1	In-situ Beobachtungen.....	5
1.2.2.2	Chemische und mineralogische Untersuchungen an Beschichtungsmörteln.....	7
1.3	Zielsetzung.....	11
2	Auswertung des Schrifttums.....	12
2.1	Hydrolyse von zementgebundenen „Baustoffen“ in Kontakt mit Wasser.....	12
2.1.1	Grundlagen über Wasser.....	12
2.1.2	Grundlagen zum Verhalten zementgebundener Baustoffe mit Wasser.....	13
2.1.3	Hydrolyseverhalten einzelner Zementsteinphasen.....	20
2.1.3.1	Einflussgrößen auf die Korrosion.....	20
2.1.3.2	Löslichkeitsprodukte der wichtigsten Zement- steinphasen.....	21
2.1.3.2.1	Allgemeines.....	21
2.1.3.2.2	Portlandit.....	21
2.1.3.2.3	Calciumaluminathydrate.....	22
2.1.3.2.4	Calciumferrithydrate.....	23
2.1.3.2.5	Tricalciumaluminiumferritmonosulfat und Tricalciumaluminiumferrittrisulfat.....	23
2.1.3.2.6	Calciumsilikathydrat.....	29
2.1.3.2.7	Calciumcarbonat und Calciumhydrogencarbonat.....	32
2.1.3.3	Auslaugversuche.....	33
2.1.3.4	Folgerung.....	35
2.1.4	Geschwindigkeit des Hydrolyseprozesses.....	37
2.2	Zementsteinporosität von Mörtel und Beton.....	43
2.2.1	Entstehung und Klassifizierung von Poren im Zementstein von Mörtel und Beton.....	43
2.2.2	Einfluss der Carbonatisierung auf die Zementsteinstruktur.....	44
3	Versuchsprogramm.....	46
3.1	Laboruntersuchungsprogramm der Forschungsarbeit.....	46

3.2	Beton, Prüfverfahren und Prüfprogramm.....	48
3.3	Mörtel, Prüfverfahren und Prüfprogramm.....	50
3.3.1	Standardverfahren.....	50
3.3.2	Messung der Festigkeit dünner Beschichtungen: Rückprallfestigkeit.....	53
3.3.3	Porositätsbestimmung.....	54
3.3.4	Quecksilberdruckporosimetrie.....	57
3.3.5	Mikroskopische Luftporenbestimmung.....	58
3.4	Chemische und mineralogische Untersuchungen.....	59
3.4.1	Zweck und Umfang der Untersuchungen.....	59
3.4.2	Probenvorbereitung.....	59
3.4.3	Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff.....	59
3.4.4	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung.....	60
3.4.5	Ionenchromatographie.....	60
3.4.6	Simultane Thermoanalyse.....	60
3.4.7	Mikroskopische Untersuchungen.....	61
3.4.8	Qualitative Röntgenuntersuchungen.....	61
3.4.9	Quantitative Röntgenuntersuchungen.....	61
3.5	Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit.....	66
3.5.1	Hydrolyseprüfung an Mörtelplättchen.....	66
3.5.2	Simulation der Verhältnisse in Trinkwasserbehältern.....	67
3.5.2.1	Hydrolyseprüfung an Beton.....	67
3.5.2.2	Hydrolyseprüfung an Beschichtungen auf Betonproben.....	69
3.5.2.3	Elektrochemische Migrationsprüfung in den Hydrolysezellen.....	69
4	Ausgangsstoffe.....	70
4.1	Zement.....	70
4.2	Zuschlag.....	72
4.3	Zusatzstoffe.....	72
4.3.1	Steinkohlenflugasche.....	72
4.3.2	Weißpigmente.....	72
4.4	Zusatzmittel.....	72
4.4.1	Fließmittel.....	72
4.4.2	Dichtungsmittel.....	73
4.4.3	Stabilisierer.....	73
4.4.4	Wasserglas.....	73
5	Beton – Zusammensetzung, Herstellung und Lagerung.....	74
6	Mörtel – Zusammensetzung, Herstellung und Lagerung.....	75
7	Versuchsergebnisse der baustofftechnischen Untersuchungen.....	80
7.1	Frischbetoneigenschaften.....	80
7.2	Festbetoneigenschaften.....	80
7.2.1	Festbetonrohddichte.....	80

7.2.2	Druckfestigkeit.....	80
7.2.3	Wassereindringtiefe.....	80
7.2.4	Gaspermeabilität.....	81
7.2.5	Wasserhochdruckpermeabilität.....	82
7.3	Frischmörteleigenschaften.....	83
7.4	Festmörteleigenschaften.....	85
7.4.1	Druckfestigkeit.....	85
7.4.1.1	Allgemeine Hinweise.....	85
7.4.1.2	Druckfestigkeitsentwicklung bei Wasserlagerung.....	85
7.4.1.3	Druckfestigkeitsentwicklung nach 7-tägiger Konservierung und anschließender Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte) .....	87
7.4.1.4	Vergleich der Lagerungen.....	88
7.4.2	Biegezugfestigkeit.....	88
7.4.2.1	Allgemeine Hinweise.....	88
7.4.2.2	Biegezugfestigkeitsentwicklung bei Wasserlagerung.....	88
7.4.2.3	Biegezugfestigkeitsentwicklung nach 7-tägiger Konservierung und anschließender Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte) .....	89
7.4.3	Rückprallfestigkeit (Sklerograph) .....	89
7.4.3.1	Allgemeine Hinweise.....	89
7.4.3.2	Rückprallfestigkeitsentwicklung bei Wasserlagerung.....	90
7.4.3.3	Rückprallfestigkeitsentwicklung nach 7-tägiger Konservierung und anschließender Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte) .....	90
7.4.3.4	Vergleich der Lagerungen.....	91
7.4.4	Kapillare Wasseraufnahme.....	92
7.4.5	Gaspermeabilität.....	94
7.4.6	Carbonatisierung.....	95
7.5	Quecksilberdruckporosimetrie, Porengrößenverteilung, Porenvolumen.....	96
7.5.1	Einleitung.....	96
7.5.2	Porositätsentwicklung bei Wasserlagerung.....	97
7.5.3	Porositätsentwicklung nach 7-tägiger Konservierung und anschließender Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte) .....	102
7.5.4	Einfluss der oberflächlichen Wasserglasbehandlung.....	105
7.6	Diskussion der baustofftechnologischen Untersuchungen.....	106
7.6.1	Allgemeines.....	106
7.6.2	Zusammenhang zwischen dem Porenvolumen und der Festigkeit.....	106

7.6.3	Korrelation zwischen Druckfestigkeit und Gaspermeabilität.....	108
7.6.4	Affinität zwischen kapillarem Saugvermögen und Porenvolumen.....	109
7.6.5	Bewertung der sklerographischen Rückprallfestigkeit.....	111
8	Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit.....	112
8.1	Hydrolyseprüfung an Mörtelplättchen.....	112
8.1.1	Prüfparameter.....	112
8.1.2	Bestimmung der zeitlichen Massenänderung.....	113
8.1.2.1	Gewichtsentwicklung in Trinkwasser.....	113
8.1.2.2	Gewichtsentwicklung in entmineralisiertem Wasser.....	114
8.1.2.3	Gewichtsentwicklung in kohlen-saurem Wasser.....	115
8.1.2.4	Einfluss der oberflächlichen Wasserglasbehandlung.....	117
8.1.3	Bestimmung der visuellen Veränderung.....	118
8.1.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung.....	119
8.1.4.1	365-tägige Lagerung im Normklima (20°C, 65% rel. Feuchte) .....	120
8.1.4.2	365-tägige Lagerung in Trinkwasser.....	121
8.1.4.3	365-tägige Lagerung in entmineralisiertem Wasser.....	122
8.1.4.4	365-tägige Lagerung in kohlen-saurem Wasser.....	123
8.1.4.5	Einfluss der mechanischen Beanspruchung.....	124
8.1.4.6	Einfluss der oberflächlichen Wasserglasbehandlung.....	124
8.1.5	Qualitative und quantitative Analyse der mineralischen Zusammensetzung nach der Auslagerung mittels Röntgenbeugung und Simultaner Thermogravimetrie.....	125
8.1.5.1	Qualitative röntgenographische Phasenanalyse.....	125
8.1.5.1.1	365-tägige Lagerung in Trinkwasser.....	125
8.1.5.1.2	365-tägige Lagerung in entmineralisiertem Wasser.....	126
8.1.5.1.3	365-tägige Lagerung in kohlen-saurem Wasser.....	126
8.1.5.1.4	365-tägige Lagerung im Normklima (20°C, 65% rel. Feuchte) .....	126
8.1.5.2	Quantitative röntgenographische Phasenanalyse.....	126
8.1.5.3	Simultane Thermogravimetrie.....	128
8.1.5.4	Analyse der chemischen Zusammensetzung nach der Auslagerung.....	129
8.2	Folgerung.....	131
8.3	Ergebnisse der Labor-Simulation der Verhältnisse in Trinkwasserbehältern.....	133
8.3.1	Prüfparameter.....	133
8.3.1.1	Bestimmung der visuellen Veränderung (mittels REM- und Polarisationsmikroskopie) .....	134
8.3.1.2	Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung.....	135

---

8.3.1.3	Elektrochemische Migrationsprüfungen.....	139
8.3.1.4	Calciumauslaugung.....	140
8.3.1.5	Bemessung der Standzeit.....	141
8.3.1.6	Folgerungen.....	142
8.3.2	Zusammenfassung der Dauerhaftigkeitsversuche.....	143
8.3.3	Fleckige Korrosion an Beschichtungsmaterialien.....	145
9	Technische Grundanforderungen für zementgebundene Beschichtungen im Trinkwasserbereich.....	149
10	Zusammenfassung.....	151
11	Literaturverzeichnis.....	155
A	Tafel-Anhang	
B	Bild-Anhang	

# 1 Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung

## 1.1 Grundlagen

Weil sich hydraulisch gebundene Baustoffe im Trinkwasserbereich bereits seit Römerzeiten bewährt haben [15, 51, 79], besteht im Bereich der Trinkwasserversorgung ein großer Teil der wasserberührten Flächen aus zementgebundenen Baustoffen. So erfolgt der Wassertransport von der Wasserförderung zur Speicherung und von der Speicherung zum Verbraucher durch mit Zementmörtel ausgekleidete Guss- und Stahlrohre sowie durch Betonrohre. Darüber hinaus werden Trinkwasserspeicher in der Bundesrepublik Deutschland fast ausschließlich aus schlaff bewehrtem bzw. vorgespanntem Beton gebaut. Gemäß Arbeitsblatt W 311 des Deutschen Verbands des Gas- und Wasserfaches (DVGW) „Planung und Bau von Wasserbehältern - Grundlagen und Ausführungsbeispiele“ [96] ist es sowohl für die Hygiene als auch für die Reinigung der Innenflächen von Trinkwasserbehältern besonders wichtig, dass diese glatt und porenfrei sind:

Raue Oberflächen, Kiesnester und Poren ermöglichen das An- und Ablagern von Stoffen, die die Aufkeimung fördern. Ein wasserundurchlässiger Betonbehälter mit einer glatten Oberfläche bedarf gemäß dieses DVGW-Arbeitsblattes W 311 daher auch keiner Innenbeschichtung.

Für den Bau von Trinkwasserbehältern aus Beton [96] und die Auskleidung von Trinkwasser-Druckrohrleitungen [27] gibt es bereits bewährte Regeln. So muss der für den Trinkwasserbehälterbau verwendete Beton den Anforderungen für wasserundurchlässigen Beton nach DIN 1045 [22] entsprechen. Über die Forderungen der DIN 1045 [22] hinaus, darf gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 311 [96] der Wasserzementwert höchstens 0,55 betragen, empfohlen wird sogar ein Wasserzementwert von  $w/z \leq 0,50$  [96]. Betone, die den geforderten Grundanforderungen entsprechen, besitzen erfahrungsgemäß einen hohen Hydrolysewiderstand, sind also auch bei ständigem Kontakt mit Wasser beständig.

Von einem Bauprodukt wird erwartet, dass es dauerhaft ist, d. h. seine Gebrauchsfähigkeit unter den planmäßigen Beanspruchungen mit einem geringen Instandsetzungsaufwand über die erwartete Nutzungsdauer erhalten bleibt.

Nach heutigem Stand der Technik werden richtig zusammengesetzte Mörtel und Betone, die für den ständigen Kontakt mit Trinkwasser – das der Qualitätsvorschrift der Trinkwasserverordnung [125] entspricht – konzipiert wurden, der oben genannten Anforderung gerecht: Erst im Laufe von mehreren Jahrzehnten wird ihre Oberfläche durch hydrolytische Prozesse rau und weniger

reinigungsfreundlich. Dann allerdings lässt sich der „Soll“-Zustand einer glatten, porenarmen und reinigungsfreundlichen Oberfläche mit einem Zementmörtel wieder herstellen. Unabhängig davon, ob dieser zementgebundene Mörtel gespachtelt, geputzt oder (im Trocken- oder Nassspritzverfahren) gespritzt wird, ist diese Art der Oberflächeninstandsetzung mit zementgebundenen Mörteln im DVGW-Arbeitsblatt W 312 [126] vorgesehen. Von dieser neuen Zementmörtelauskleidung wird wiederum eine jahrzehntelange Gebrauchsfähigkeit erwartet.

Seit über 30 Jahren kommen immer wieder auch sogenannte mineralische, kunststoffmodifizierte Beschichtungen in Trinkwasserbehältern zum Einsatz. Diese Mörtel wurden ursprünglich für den Bereich der Bauwerksabdichtung bei nicht drückendem Wasser konzipiert [63]. Seit über 20 Jahren [41, 56, 57, 75, 91] treten bei einigen dieser Beschichtungsmaterialien mit nicht akzeptierbarer Häufigkeit Mängel in Form von Entfestigungen auf, die sich entweder durch "braune Flecken" [41, 56, 57, 75, 91] oder aber durch flächenhafte Erweichungen äußern. Der ordnungsgemäße Betrieb der Behälter und die Reinigungsmöglichkeit der wasserberührten Flächen werden durch diese Mängel neben dem ästhetischen Eindruck beeinträchtigt.

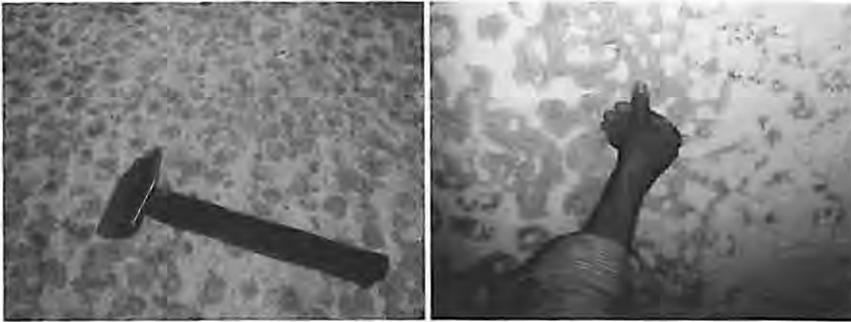
Der wirtschaftliche Schaden ist erheblich, wenn man bedenkt, dass die Mängel teilweise schon nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Jahr auftraten, wo mit einer jahrzehntelangen Gebrauchsfähigkeit gerechnet wurde.

Die technischen Ursachen und Mechanismen für die Entstehung dieser Mängel sind bislang nicht geklärt. Auch die Reproduktion der braunen Flecken im Labor steht noch aus. Darüber hinaus fehlen klare technische Grundanforderungen für Auskleidungsmörtel, wie sie für Beton im Bereich der Trinkwasserspeicherung schon lange definiert sind.

## **1.2 Problemstellung**

### **1.2.1 Ausgangssituation**

Bis vor rd. 30 Jahren wurden Zementputze in Trinkwasserbehältern i. A. mit händischer Putztechnik hergestellt: Anwerfen, Abziehen, Glattreiben. Die Dicke der Zementputze betrug in der Regel 10 bis 15 mm.



**Bild 1-1:** Braune kreisförmige Verfärbungen (links), die leicht mit der Hand abgekratzt werden können. Das rechte Bild zeigt eine braun verfärbte Beschichtung nach der Behälterreinigung. Das aufgeweichte, verfärbte Material wurde bei der Reinigung abgetragen.

Seit rd. 30 Jahren werden wasserberührte Oberflächen von Trinkwasserbehältern auch mit (speziellen) kunststoffmodifizierten Zementmörteln beschichtet. Diese Beschichtungen, die im DVGW Arbeitsblatt W 311 [96] als „kunststoffhaltige Spezialputze auf Zementbasis“ aufgeführt sind, werden meist mit geringer Dicke ( $\leq 3$  mm) im Nassspritzverfahren mit Förderung im Dichtstrom aufgetragen. An diesen (speziellen) Beschichtungen wurden seit 1975 immer wieder auffällige Korrosionsformen beobachtet: Ausgehend von kleinen, ca. 1 - 2 mm großen Vertiefungen in der Beschichtung bilden sich an Durchmesser ständig zunehmende zentimetergroße, kreisförmige Flecken. Die Beschichtung ist in diesen verfärbten Bereichen derart aufgeweicht, dass sie leicht mit der Hand abgekratzt werden kann, siehe Bild 1-1.

Eine der ersten Beschreibungen dieser Korrosionsform erfolgte durch Labitzky et al. [78] auf dem 17-ten Wassertechnischen Seminar. Aufgrund umfangreicher Untersuchungen durch Forscher der Technischen Universität München, des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft sowie durch statistische Erhebungen des DVGW können die folgenden Feststellungen zusammengefasst werden:

- Die spezielle Korrosionsform wird seit Ende der 1970-er Jahre beobachtet [78].
- Die Mängel treten fast ausnahmslos bei „kunststoffhaltigen Spezialputzen auf Zementbasis“ (sogenannte mineralische Beschichtungen) auf, und zwar sowohl bei Verwendung grauer als auch weißer Portlandzemente [57]. Da diese Baustoffe aus ästhetischen Gründen ganz überwiegend in weißer Farbe angewendet wurden, werden auch die Mängel bei dieser Beschichtungsart besonders deutlich wahrgenommen.

- ❑ Die Mängel treten größtenteils im ständig mit Wasser benetzten Bereich und nur selten in der Wasserwechselzone auf [57, 55].
- ❑ Die Mängel entstehen sowohl in Form von mehr oder weniger braunen, aufgeweichten Flecken, die sich in Abhängigkeit von der Zeit vergrößern, als auch in Form von mehr oder weniger braunen, aufgeweichten Flächen.
- ❑ Eine eindeutige Ursache für das Auftreten der einen oder anderen Korrosionsart (fleckig oder flächig) konnte nicht ermittelt werden. Beschichtete Probeplatten, die in Trinkwasserbehälter eingelagert wurden, erweichten jedoch allesamt flächig [57, 58].
- ❑ Eine Beteiligung der Porosität des Untergrunds erscheint bei der fleckigen Korrosionsform als wahrscheinlich [57, 58].
- ❑ Die Verfärbung wurde zum Teil auf gelbpigmentierte Mikroorganismen zurückgeführt [57, 58, 55].
- ❑ Eine Abhängigkeit der Mängel von der Behältergröße oder -form ist nicht zu erkennen [57].
- ❑ Die Trinkwasserzusammensetzung ist offensichtlich nicht für die fleckige Korrosionsform ursächlich [57, 55].
- ❑ Die Korrosionsursache wird von Herb et al. [57, 58, 55] im Wesentlichen in einem unzureichenden Hydrolysewiderstand des Zementsteins vermutet. Dieser unzureichende Hydrolysewiderstand ergibt sich vermutlich aus einer zu hohen Porosität der Mörtel.
- ❑ Als Nährstoffbasis für die Mikroorganismen konnten in schadhafte Beschichtungen Zusätze wie Methylcellulose und Stearat nachgewiesen werden [57, 58]. Diese Zusätze sind wahrscheinlich eine Ursache für den verringerten Hydrolysewiderstand der Mörtel.
- ❑ Von Herb et al. [57, 58] wird vermutet, dass ein geringer Hydrolysewiderstand von dünnen Beschichtungen schnell zu einer Verminderung des oberflächennahen pH-Werts führt. Abbaubare organische Zusätze im Zementmörtel können dann als Nährstoff für Mikroorganismen dienen, deren Wirken unter Umständen die Alkalität des Baustoffs vermindert und den Hydrolysevorgang unterstützt. Eine schädliche mikrobiologische oder chemische Belastung des Trinkwassers ist durch die Korrosionsform jedoch nicht feststellbar.

- Der Einsatz von sauren Reinigern wird von Schoenen [109] als mögliche Ursache der braunen Flecken genannt. Da die Flecken jedoch auch in nachweislich nicht mit sauren Reinigern desinfizierten Behältern auftreten, können saure Reiniger nicht allein ursächlich sein [57, 58].
- Auch äußere elektrische Felder, die durch eine punktuell stärkere Hydrolyse die Flecken verursachen, werden in Zusammenhang mit dem Schadensbild diskutiert [43, 92, 134].
- Die fleckenförmigen Entfestigungen traten oft bereits kurze Zeit (ca. ½ bis 1 Jahr) nach Applikation der mineralischen Beschichtung auf. Da im Laufe der Zeit keine weiteren Ursachen erkennbar wurden und in keinem Fall der Betonuntergrund von der Erweichung oder Fleckenbildung betroffen war, kann davon ausgegangen werden, dass das Beschichtungsmaterial und/oder die Beschichtungsarbeiten im direkten Zusammenhang mit dem Versagen der Beschichtungen stehen [57, 55].
- Durch alle Forschungsarbeiten ist deutlich geworden, dass für die Anwendung zementgebundener Beschichtungen in Trinkwasserbehältern hinsichtlich der wechselnden Beanspruchung durch Trinkwasser keine ausreichenden anwendungsbezogenen Anforderungen bestehen oder gestellt werden.

## 1.2.2 Dokumentation makroskopischer und mikroskopischer Korrosionsbilder

### 1.2.2.1 In-situ Beobachtungen

Die bisher veröffentlichten Arbeiten zu Schäden an Trinkwasserbehälterbeschichtungen liefern bereits wichtige Hinweise zu den möglichen Schadensursachen. Allerdings beschäftigte sich keine dieser Arbeiten schwerpunktmäßig mit mineralogischen Fragestellungen, die geeignet sind, diese Mängel auszuschließen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere geschädigte Trinkwasserbehälter untersucht und dabei entnommene Proben aus mineralogischer Sicht beurteilt. Im Folgenden werden die bei diesen Ortsterminen gewonnenen Erkenntnisse und Beobachtungen zusammengefasst.

Üblicherweise werden Behälterbeschichtungen zur Zeit im Spritzverfahren aufgebracht. Dabei wird in einem der beiden Nassspritzverfahren (Dünnstromförderung oder Dichtstromförderung) oder im Trockenspritzverfahren gearbeitet. Bei Instandsetzungsarbeiten konnten alle drei Verfahren beobachtet werden. Die im Nassspritzverfahren mit

Dichtstromförderung (Bild 1-2) hergestellten Beschichtungen zeigten dabei die folgenden Auffälligkeiten:

1. Sie wiesen eine leicht unebene Oberfläche auf, die in der Praxis als Hammerschlagstruktur bezeichnet wird.
2. Sie zeigten vereinzelt millimetergroße Verdichtungs- oder Luftporen in der Oberfläche, die optisch den Poren ähneln, die Herb in [58] im Zusammenhang mit den Korrosionsbildern als Korrosionsursprung beschreibt.



**Bild 1-2:** Dokumentation des Nassspritzverfahrens im Dichtstrom: Bei diesem Verfahren wird der fertiggemischte Mörtel über eine Schneckenpumpe in den Schlauch gepresst. Durch die Treibluft wird der Mörtel an der Düse aufgerissen (links) und an die Wand gespritzt (rechts). Die Oberfläche zeigt bei diesem Verfahren eine Hammerschlagstruktur mit kleinen eingeschlossenen Luftporen, deren Durchmesser rd. 1 bis 2 mm beträgt.

Das von Herb [58] beschriebene Korrosionsbild (fleckenförmige bzw. großflächige Aufweichungen) wurde überall dort häufig beobachtet, wo weiße kunststoffhaltige Dünnschichtmörtel im Nassstromverfahren (Dichtstrom in Kombination mit Treibluft) aufgetragen wurden.

Die Schäden treten nur im wasserbenetzten Bereich auf. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die Schadensdichte vom unteren Bereich (Estrich und bodennaher Wandbereich) nach oben hin abnimmt (Bild 1-3).

Herb und Grube haben 1998 einen Versuch gestartet, um zu überprüfen, inwieweit sich ein fleckenförmiger Schadensverlauf durch

- alleiniges Entfernen der schadhafte Beschichtung bzw.
- Entfernen der schadhafte Beschichtung und zusätzliches Verschließen der Fehlstelle mit einem Zementmörtel (Zement, Sand (Größtkorn  $\leq 0,25$  mm), Wasserzementwert von  $w/z < 0,50$ , keine Zusatzmittel)

beeinflussen lässt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte bei einem gemeinsamen Ortstermin 1999 festgestellt werden, dass

- das alleinige Entfernen der schadhaften Beschichtung die Korrosion nicht stoppte, aber
- das Entfernen der schadhaften Beschichtung und anschließende Versiegeln die Korrosion bis zu diesem Zeitpunkt gestoppt hatte (siehe Bild 1-4).



**Bild 1-3:** Unterschiedliche Ausprägung der Schadensform an Behälterbeschichtungen: flächiger Schaden (links) und fleckigenförmige Schäden (mitte und rechts). Alle Bilder zeigten eine von oben nach unten zunehmende Schadensdichte.



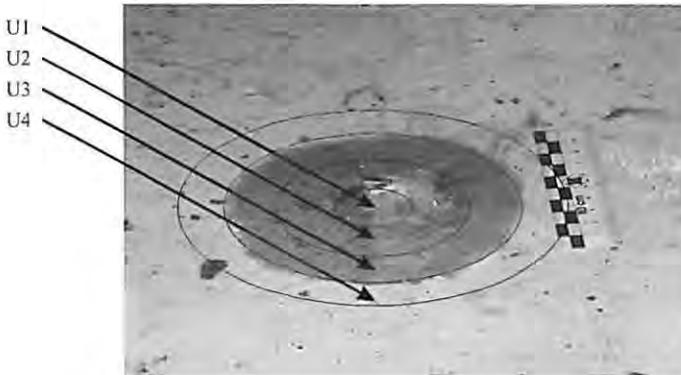
**Bild 1-4:** Foto eines Fehlstellenzentrums mit einem Durchmesser von 2,7 mm (links) sowie typisches radiales Fleckenwachstum an einer Wandbeschichtung (mitte). Durch das Entfernen des geschädigten Materials (rechts) und Verschließen des entstandenen Lochs mit einem reinen Zementmörtel (1) konnte die Korrosion gestoppt werden. Mit dem alleinigen Entfernen des geschädigten Materials (2) konnte die Korrosion nicht aufgehalten werden. An der Stelle 3 wurde nach dem Verschließen der anderen Stellen der verwendete Spachtel abgestrichen. Auch in diesem Bereich wurde die Korrosion gestoppt.

### 1.2.2.2 Chemische und mineralogische Untersuchungen an Beschichtungsmörteln

Zur genaueren Analyse und Eingrenzung der Schadensursache wurden in verschiedenen geschädigten Behältern Materialproben entnommen und im

Labor untersucht. Die hier angewendeten Präparations- und Untersuchungsverfahren sind in den Kapiteln 3.3.4 und 3.4 ff. beschrieben. Bei den untersuchten Beschichtungen handelte es sich um rd. 3 mm dicke, kunststoffmodifizierte Zementmörtel. Die gewählte Herangehensweise und die im Rahmen der Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse werden nachstehend exemplarisch an einer entsprechenden Probe dargestellt.

Ausgehend vom Zentrum einer Fehlstelle (Durchmesser rd. 10 cm) wurden mit Hilfe eines Spachtels in unterschiedlichen Abständen vom Fehlstellenzentrum Beschichtungsproben (U1, U2, U3, U4; siehe Bild 1-5) entnommen.



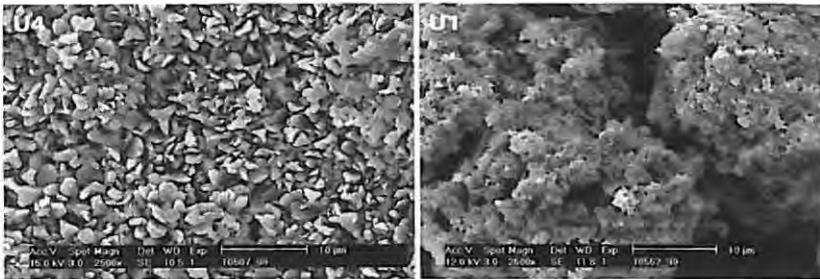
**Bild 1-5:** Foto der Fehlstelle sowie Kennzeichnung der radialen Probenmaterialentnahme.

In Bild 1-6 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der ungeschädigten Oberfläche U4 (links) einer entsprechenden Aufnahme des Fehlstellenzentrums U1 (rechts) gegenübergestellt. Im ungeschädigten Bereich U4 wird der Mörtel durch eine dichte, ebene Carbonatschicht überdeckt. Der geschädigte Bereich ist demgegenüber durch starke Auflösungserscheinungen gekennzeichnet. Im ungeschädigten Bereich werden oberflächlich mit der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse (EDX) lediglich die Elemente Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff detektiert. Im Bereich der Schädigung werden außer diesen Elementen zusätzlich Eisen, Barium, Aluminium, Silizium und Zink nachgewiesen.

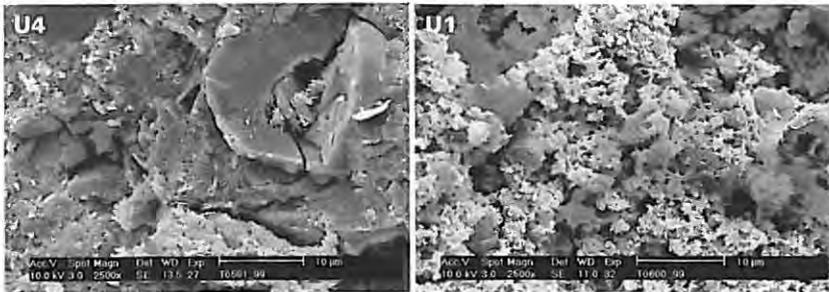
Die vergleichende Betrachtung der Proben im Querschnitt zeigt, dass der ungeschädigte Mörtel U4 unterhalb der Carbonatschicht ein sehr dichtes Gefüge besitzt (Bild 1-7 - links), der geschädigte Bereich U1 sich dagegen durch ein stark zerrüttetes Gefüge auszeichnet (Bild 1-7 - rechts). Unterhalb der dichten Oberfläche ist auch das Gefüge des Mörtels aus dem ungeschädigten Bereich U4 stark porös (Bild 1-8 - links). Auffällig ist in diesen Bereichen eine starke

Ettringitbildung. Mit der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse (EDX) kann zwischen den großen Ettringitnadeln partiell nur noch vereinzelt Calciumsilikathydrat nachgewiesen werden. Während also der oberflächennahe Bereich der Probe U4 ein anderes Gefügebild aufweist als die entsprechend tieferen Bereiche, zeigt die korrodierte Probe U1 keine tiefenabhängige Gefügeänderung (Bild 1-8 - rechts).

In der Tiefe des geschädigten Bereichs U1 sind mit der röntgenographischen Phasenanalyse nur noch Calcit, Quarz und Baryt nachweisbar. Die mit dieser Methode analysierbaren Zementsteinphasen sind hier nicht mehr vorhanden.

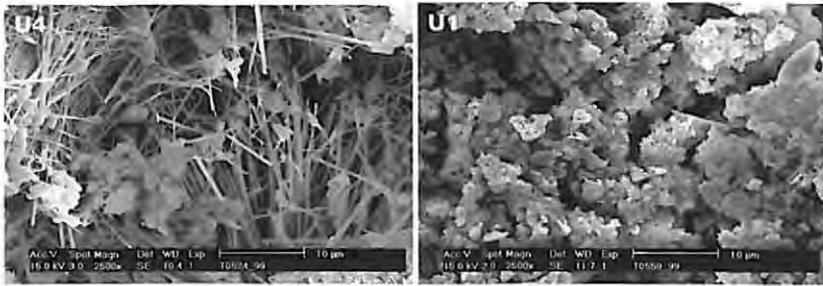


**Bild 1-6:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme des ungeschädigten Bereichs U4 (links) im Vergleich zum geschädigten Bereich U1 (rechts).



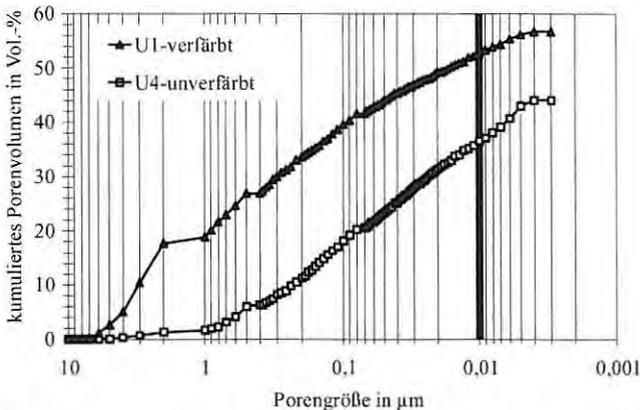
**Bild 1-7:** Rasterelektronenmikroskopische Querschnittaufnahme des ungeschädigten oberflächennahen Bereichs U4 (links) im Vergleich zum geschädigten oberflächennahen Bereich U1 (rechts).

In der Tiefe des nicht geschädigten Bereichs U4 finden sich demgegenüber Portlandit, Calcit, Quarz, Gips, Ettringit und stellenweise Baryt. Calciumsilikathydrat-Phasen sind röntgenamorph und mit dieser Methode nicht nachweisbar.



**Bild 1-8:** Rasterelektronenmikroskopische Querschnittaufnahme der ungeschädigten Beschichtung U4 unterhalb der dichten Schicht (links) im Vergleich zur geschädigten Beschichtung U1 (rechts).

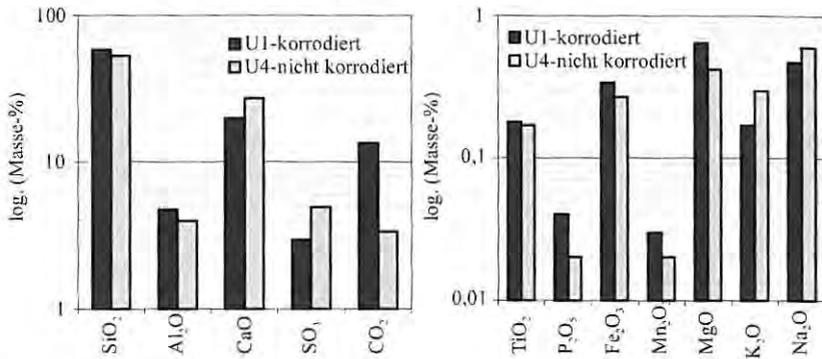
Bild 1-9 zeigt vergleichend die mit der Quecksilberdruckporosimetrie ermittelte Porenradienverteilung (absolutes Porenvolumen in  $\text{mm}^3/\text{g}$ ) des unkorrodierten Materials (U4) und des korrodierten Materials (U1). Im Bereich zwischen 0,5 und 10  $\mu\text{m}$  werden beim korrodierten Material wesentlich höhere Porositäten bestimmt. Demgegenüber ist die Porosität im Bereich  $< 0,01 \mu\text{m}$  im nicht korrodierten Bereich höher.



**Bild 1-9:** Kumuliertes Porenvolumen (in Volumen-%) des korrodierten und nicht korrodierten Beschichtungsmaterials in Abhängigkeit von der Porenradienverteilung (in  $\mu\text{m}$ ).

Bild 1-10 stellt die mit Röntgenfluoreszenz-Analyse und Infrarot-Spektroskopie bestimmte chemische Zusammensetzung des korrodierten Beschichtungsmörtelbereichs (U1) der des intakten Bereichs gegenüber. Im korrodierten Bereich ist der Massenanteil an Calcium, Natrium und Kalium auffällig reduziert. Eisen, Mangan, Aluminium und Silizium reichern sich demgegenüber an. Der Gehalt an anorganischem Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) ist im

geschädigten Bereich höher als im ungeschädigten Bereich. Der Kohlendioxidgehalt ist auf das enthaltene Carbonat zurückzuführen.



**Bild 1-10:** Gegenüberstellung der chemischen Analyse von korrodiertem und unkorrodiertem Bereich desselben Behälters.

### 1.3 Zielsetzung

Aus der oben beschriebenen Situation („Ist“-Zustand) ergeben sich die Ziele der vorliegenden Arbeit:

Durch die Untersuchungen soll ermittelt werden, worauf die Schadensauffälligkeit bestimmter Beschichtungsmörtel zurückzuführen ist und wie zementgebundene Baustoffe in Trinkwasserbehältern grundsätzlich beschaffen sein müssen, damit sie eine jahrzehntelange, instandsetzungs-freie Nutzungsdauer aufweisen. Hierzu sollen die folgenden Punkte näher betrachtet werden:

1. Gegenstand der Untersuchungen sind Betone und zementgebundene Mörtel, wie sie in Trinkwasserbehältern zum Einsatz kommen. In diesem Zusammenhang wird der Einfluss der jeweiligen Zusammensetzung auf das grundsätzliche Hydrolyseverhalten der beiden Baustoffe untersucht. In Bezug auf das Beschichtungsmaterial „Mörtel“ wird zusätzlich der Einfluss der Beschaffenheit des Trägerbetons ermittelt.
2. Die Porosität zementgebundener Baustoffe hat einen entscheidenden Einfluss auf deren Dauerhaftigkeit. Aus diesem Grund wird die Entwicklung der Porosität (Porenvolumen und Porenradienverteilung) verfolgt und die Korrelation dieses Parameters mit typischen Eigenschaften zementgebundener Baustoffe überprüft.

3. Es wird unter besonderer Berücksichtigung mineralogischer und chemischer Untersuchungsverfahren bestimmt, wie sich die Mineralphasenzusammensetzung während der Korrosion verändert und welche Faktoren das Erscheinungsbild der Korrosion der mineralischen Beschichtungen (fleckige bzw. großflächige Aufweichungen) beeinflussen.
4. Insgesamt werden die Untersuchungen in Umfang und Form so angelegt, dass mit Hilfe dieser Arbeit technische Grundanforderungen für zementgebundene Mörtel im Trinkwasserbereich definiert werden können. Dazu muss auch die „Praxistauglichkeit“ der im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse überprüft werden.

## **2 Auswertung des Schrifttums**

### **2.1 Hydrolyse von zementgebundenen „Baustoffen“ in Kontakt mit Wasser**

#### **2.1.1 Grundlagen über Wasser**

Trinkwasser ist unser wichtigstes Lebensmittel und kann durch nichts ersetzt werden. Die Trinkwasserqualität ist daher in Deutschland durch verschiedene technische Regeln und Gesetze (z. B. das Bundesseuchengesetz und die Trinkwasserverordnung; TVO [125]) sichergestellt. Für Normungsarbeiten und technische Regelwerke im Trinkwasserbereich ist der Deutsche Verband des Gas- und Wasserfaches (DVGW) zuständig.

In chemisch reinem Zustand ist Wasser eine klare, geruch-, geschmack- und farblose Flüssigkeit. Aus der Natur gewonnenes Trinkwasser ist allerdings keinesfalls chemisch rein, sondern enthält gelöste und suspendierte organische und anorganische Inhaltsstoffe. Zu den wichtigsten anorganischen Inhaltsstoffen zählen die Kationen des Natriums, Kaliums, Calciums, Magnesiums sowie die Anionen des Hydrogencarbonats, Chlorids, Nitrats und Sulfats. Aus gesundheitlichen und geschmacklichen Gründen ist ein gewisser Mineralstoffgehalt im Trinkwasser erwünscht und notwendig. Die elektrische Leitfähigkeit stellt ein Merkmal für den Mineralstoffgehalt dar: Reines Wasser weist aufgrund der fehlenden Ionen eine sehr geringe Leitfähigkeit auf, die im Bereich von  $0,0635 \mu\text{S}/\text{cm}$  liegt [103]. Trinkwasser kann dagegen eine Leitfähigkeit bis  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$  (Grenzwert der TVO [125]) besitzen. Chemisch reines Wasser ist das universelle Lösungsmittel für anorganische Salze, wobei das Lösungsvermögen mit steigendem Gehalt an gelösten Stoffen abnimmt.

Neben den organischen und anorganischen Stoffen sind stets auch Gase wie z. B. Stickstoff ( $\text{N}_2$ ), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) aus der Luft in

natürlichem Wasser enthalten. Die Löslichkeit eines Gases  $c$  (g) in einer Flüssigkeit ist bei konstanter Temperatur zum Partialdruck  $p$  (g) des anstehenden Gases proportional (Henry-Dalton-Gesetz):

$$c(g) = K_H \times p(g) \quad \text{Gl. 1}$$

Zwischen der Konzentration des gelösten Gases und dem Partialdruck des Gases vermittelt die Henry-Konstante  $K_H$ .

Das Lösungsvermögen des Wassers ist sowohl von seinem Mineralstoffgehalt als auch vom Gehalt an gelöstem Gas abhängig. Dem Kohlendioxidgehalt, dessen Anteil in der Luft bei rd. 0,030 Volumen-% liegt, kommt bei der Wechselwirkung zwischen Wasser und zementgebundenen Baustoffen bekannterweise eine besondere Rolle zu. Bei den folgenden Betrachtungen der Stabilitätsbeziehungen zwischen zementgebundenen Baustoffen und Wasser wird daher zwischen

- kohlendioxidfreiem, mineralstofffreiem Wasser,
- kohlendioxidhaltigem, mineralstofffreiem Wasser,
- kohlendioxidhaltigem, mineralstoffhaltigem Wasser (Trinkwasserqualität) und
- stark kohlen-saurem, mineralstoffhaltigem Wasser

unterschieden.

## 2.1.2 Grundlagen zum Verhalten zementgebundener Baustoffe mit Wasser

Alle Feststoffe sind Umwandlungs- und Lösungsprozessen durch Reaktionen mit ihrer Umwelt unterworfen. Handelt es sich bei diesen Prozessen um zerstörende Reaktionen, spricht man allgemein von Korrosion. Die Anwesenheit von Wasser ist für chemische Korrosionsprozesse häufig eine Voraussetzung. Nachstehend sollen die Grundlagen zum Verhalten zementgebundener Baustoffe mit Wasser diskutiert werden.

Unter Zementstein versteht man das erhärtete Reaktionsprodukt des Zements mit Wasser. Die aus der Reaktion resultierenden wasserhaltigen Feststoffprodukte, die sich während des Verfestigungsprozesses gegenseitig durchdringen und so das feste Gerüst des Baustoffs bilden, werden als Hydratphasen bezeichnet. Zementmörtel und Beton sind Gemenge aus

Gesteinskörnungen (Splitt, Kies, Sand, usw.), die durch Zementstein miteinander verbunden („verklebt“) sind.

Wenn die im Mörtel oder Beton verwendeten Gesteinskörnungen fest, dicht und vor allem unlöslich und inert sind, hängt die Dauerhaftigkeit zementgebundener Baustoffe überwiegend von den Eigenschaften des Zementsteins ab. Bei diesem handelt es sich um einen porösen anorganischen Feststoff, der unter Normalbedingungen eine hochkonzentrierte Porenlösung enthält, die mit den einzelnen Mineralphasen des Zementsteins im Gleichgewicht steht [98]. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten ist Zementstein in reinem Wasser nicht beständig [73, 108]. So löst sich feingemahlener Zementstein in reinem Wasser unter sukzessiver Zersetzung seiner Mineralphasen auf, da zwischen der hochkonzentrierten Porenlösung des Zementsteins und dem Wasser ein Konzentrationsgradient besteht, der eine Ionendiffusion (Auslaugung) aus dem Zementstein heraus zur Folge hat. Der in der Porenlösung im Wesentlichen auf die Hydroxide des Calciums, Natriums und Kaliums zurückzuführende hohe pH-Wert ( $\text{pH} = 12 - 14$ ) ist eine thermodynamische Voraussetzung für die Stabilität der Zementsteinphasen. Als unmittelbare Folge der durch Auslaugung bedingten pH-Wertabsenkung werden die Voraussetzungen zur Lösung der Zementsteinphasen geschaffen. Der dadurch mögliche Zersetzungsprozess, bei dem calciumhaltige, silikatische, aluminatische und/oder ferritische Feststoffphasen durch Wasserstoffionen des dissoziierten Wassers in ihre basischen und sauren Bestandteile zerlegt werden, wird als hydrolytische Korrosion bezeichnet.

Die Tatsache, dass massive Bauteile aus zementgebundenen Baustoffen – im Gegensatz zu aufgemahlenem Zementstein – sich dennoch in Kontakt mit natürlichem Wasser als dauerhaft erwiesen haben, ist auf verschiedene Mechanismen zurückzuführen, die die Hydrolyse stark verlangsamen:

Im Allgemeinen beginnt die hydrolytische Zersetzung zementgebundener Baustoffe an der Bauteiloberfläche. Als Reaktionsprodukt der Hydrolyse der Zementsteinphasen verbleiben auf der Oberfläche des Zementsteins amorphe, schwerlöslich Hydroxide des Siliziums, Aluminiums und Eisens. Diese sich bildende Schicht verhindert einen weiteren direkten Lösungsprozess der Zementsteinphasen. Bis zur Bildung dieser Schicht ist der geschwindigkeitsbestimmende Parameter der Korrosion des Zementsteins die Lösungsgeschwindigkeit der einzelnen Zementsteinphasen. Mit der Bildung der Schutzschicht wird der Prozess durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. In Laborversuchen konnte die diffusionsbedingte Schutzwirkung nachgewiesen werden [117].

Der oben beschriebene Auslaugungsprozess erfolgt sowohl in kohlendioxidfreiem als auch in kohlendioxidhaltigem Wasser. „Natürliches“ Wasser, das mit der Umgebungsluft im Gleichgewicht steht, enthält (s. o.) immer Kohlendioxid. Befindet sich kohlendioxidhaltiges Wasser in Kontakt mit einem zementgebundenen Baustoff, so kommt es zu weiteren Reaktionen, die im Folgenden kurz erläutert werden.

Tafel 2-1: Gleichgewichtsreaktionen der möglichen Kohlensäureformen

Reaktion	Gleichgewichtsreaktion	log K (25°C)
1	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	-1,46
2	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6,36
3	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-10,33
4	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-7,82
5	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-18,15

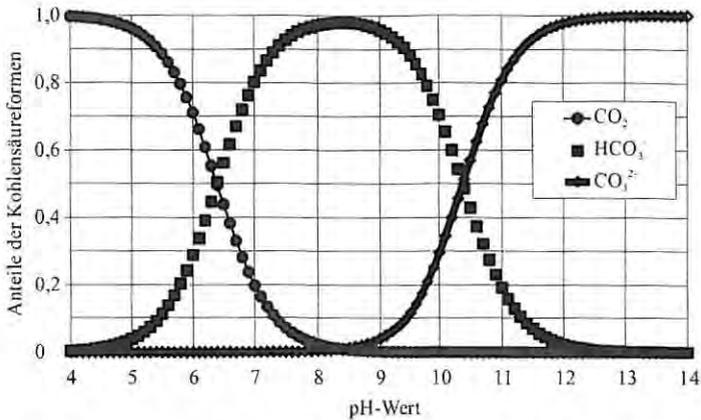
Das in Wasser gelöste Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) kann als nicht-dissoziiertes, molekulares Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und/oder zum Teil oder vollständig dissoziierte Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) vorliegen. Der Umsatz des Kohlendioxids zur Kohlensäure ist in reinem Wasser mit  $\approx 0,2\%$  jedoch sehr gering [62]. Der überwiegende Teil des Kohlendioxids liegt daher molekular gelöst vor. Mit den in Tafel 2-1 angeführten Gleichgewichtsreaktionen und Gleichgewichtskonstanten der möglichen Kohlensäureformen ( $\text{CO}_2$ : molekulares Kohlendioxid,  $\text{HCO}_3^-$ : Hydrogencarbonat,  $\text{CO}_3^{2-}$ : Carbonat) können deren Anteile in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet werden [81, 73, 127] (siehe auch Bild 2-1).

Durch die Kombination der in Tafel 2-1 beschriebenen Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure mit dem Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats ( $\text{CaCO}_3$ ) erhält man eine Beziehung, die als „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht“ bekannt ist.

Die Gleichung 2

$$\text{pH} + 0,5 \log \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 4,87 - 0,5 \log \left( \frac{1}{101,325} \text{CO}_2(\text{g}) \right) \quad \text{Gl. 2}$$

beschreibt beispielsweise die Löslichkeit des Calciumcarbonats in Abhängigkeit vom pH-Wert und dem Kohlendioxid-Partialdruck [81]. In Bild 2-2 ist diese Abhängigkeit der Löslichkeit des Calciumcarbonats in reinem Wasser bei 20°C dargestellt. Es wird deutlich, dass sowohl mit steigendem Kohlendioxidgehalt in der Luft als auch mit steigendem pH-Wert die Konzentration an gelösten Calciumionen abnimmt.



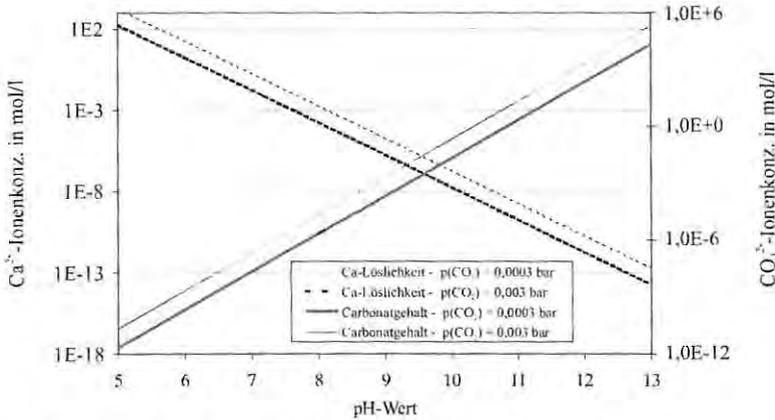
**Bild 2-1:** Anteile der Kohlensäureformen in Abhängigkeit vom pH-Wert [81, 73, 127].

Tilmans hat als erster das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in Form eines Diagramms dargestellt (Bild 2-3). Diese Darstellung ist allgemein als „Tilmans-Kurve“ bekannt und beschreibt die Abhängigkeit des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts eines speziellen Wassers (einer reinen Calciumhydrogencarbonat-Lösung) von der Hydrogencarbonatkonzentration (Abszisse), von dem Kohlendioxidgehalt (Ordinate) sowie von dem pH-Wert [122]. Bei den in dem Diagramm dargestellten m- und p-Werten handelt es sich um Titrations-Größen aus der Wasserchemie. Die Rechengröße des m-Wertes bezieht sich auf die Titration des Wassers auf pH 4,3, bei der als Indikator Methylorange verwendet wurde. Aus dem m-Wert geht unter bestimmten Voraussetzungen (wie in dem in Bild 2-3 dargestellten Fall) die Hydrogencarbonatkonzentration hervor [127]. Der p-Wert ist ebenfalls eine Rechengröße, die mit der Titration des Wassers auf pH 8,2 und dem hierzu verwendeten Indikator Phenolphthalein zusammenhängt. Der Betrag des p-Wertes entspricht unter bestimmten Bedingungen dem Gesamtkohlendioxid-Gehalt des Wassers [127].

Die Tilmans-Kurve eignet sich sehr gut zur Darstellung der Reaktion, die zwingend zwischen einem natürlichen Wasser und einem zementgebundenen Material eintritt:

Da im Kontaktbereich zwischen zementgebundenen Baustoffen und Wasser immer eine Alkalihydroxid-Auslaugung (pH-Wert-Erhöhung) erfolgt, wird ein Wasser der Zusammensetzung Y (Bild 2-3), das sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet (gestrichelte Linie), stets in den calcitabscheidenden Bereich verschoben (siehe Pfeil, Bild 2-3). Im oberflächennahen Bauteilbereich fällt daher immer  $\text{CaCO}_3$  aus, das sich auf der Baustoffoberfläche abscheidet

(Bild 2-5). Die für die Fällung benötigten Calciumionen können dabei sowohl aus dem Zementstein als auch aus dem Wasser stammen, wie von Dietzel [21] durch Kohlenstoff-Isotopenmessungen an Betonversinterungen im Bodenbereich gezeigt wurde. Die sich spontan bildende Calciumcarbonatschicht (Bild 2-5) vermindert nachweislich die Diffusion von Ionen [105].

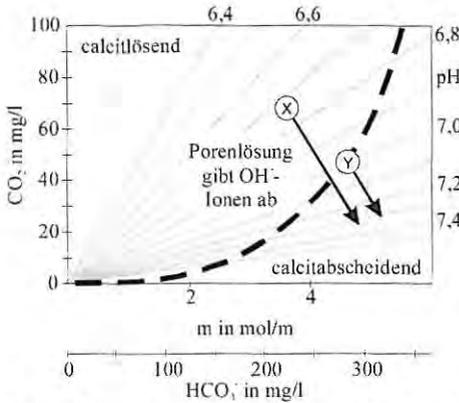


**Bild 2-2:** Darstellung der Abhängigkeit der  $\text{CaCO}_3$ -Löslichkeit in reinem Wasser vom pH-Wert bei unterschiedlichen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken (siehe auch [81]).

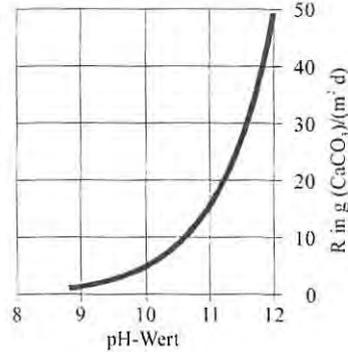
Die Trinkwasserverordnung [125] schreibt unter anderem vor, dass der pH-Wert des Trinkwassers nicht unter dem pH-Wert der Calcitsättigung ( $\text{pH}_c$ ) liegen darf. „Schwankungen“ bis  $\pm 0,2$  pH-Einheiten bleiben dabei unberücksichtigt. Der  $\text{pH}_c$ -Wert muss durch Berechnungen ermittelt werden. In DIN 38404-10 [30] sind die hierzu zulässigen Berechnungsverfahren beschrieben. Die wissenschaftlichen Grundlagen für die Berechnung der wichtigsten wasserchemischen Kenngrößen wurden von Eberle et al. [37] zusammengestellt.

Da das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht neben dem Calcium und dem Kohlendioxid von noch weiteren Komponenten (Chlor, Natrium, Sulfat, usw.) und deren Komplexreaktionen beeinflusst wird [128], haben Eberle et al. [37] ein rechnergestütztes Programm entwickelt, mit dem – unter Berücksichtigung der möglichen Komplexreaktionen – berechnet werden kann, ob ein Rohwasser calcitabscheidend oder -lösend ist.

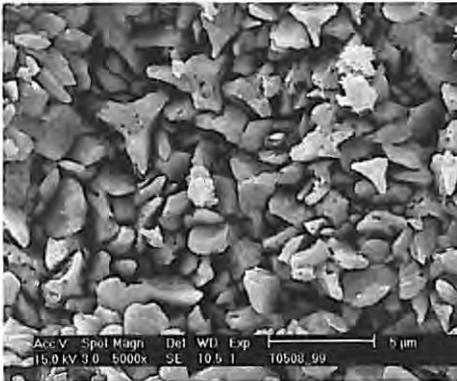
Bild 2-5 dokumentiert eine typische, im Kontakt mit Trinkwasser gebildete Carbonatschicht auf einem Zementmörtel.



**Bild 2-3:** Tilmans-Kurve für Wasser mit den Kennwerten:  $m-2[Ca^{2+}]$ -Wert = 0 mol/l;  $IS = 0$  mol/l;  $25^{\circ}C$  [128, 122]. Die gestrichelte Linie entspricht dem rechnerischen Gleichgewichtszustand. Beim Kontakt mit zementgebundenen Baustoffen findet die eingezeichnete Gleichgewichtsverschiebung durch die  $OH^{-}$ -Ionen aus der Porenlösung statt. Da das Wasser in Pfeilrichtung ( $\Delta m = \Delta p$ ) in den calcitabscheidenden Bereich verschoben wird [127], scheidet sich Calcit auf der Baustoffoberfläche ab.



**Bild 2-4:** Abscheidungsgeschwindigkeit ( $R$ ) von Calciumcarbonat als Funktion des pH-Wertes der Lösung und des natürlichen  $CO_2$ -Partialdrucks bei  $10^{\circ}C$  [21].



**Bild 2-5:** Rasterelektronen-mikroskopische Aufnahme von groß ausgebildeten Calciumcarbonatkristallen (Calcit) auf der Oberfläche eines Zementmörtels aus einem Trinkwasserbehälter

Selbst in Kontakt mit einem calcitlösenden Wasser der Zusammensetzung X (Bild 2-3) folgt, bedingt durch das hohe alkalische Potential des Zementsteins, die Verschiebung in den calcitabscheidenden Bereich. Solange der Zementstein

den pH-Wert auf dem höheren Niveau puffern kann, wird sich das oberflächlich gebildete Calciumcarbonat nicht lösen. Langfristig ist jedoch das gefällte, in normalem Wasser schwer lösliche Calciumcarbonat (bei 20°C lösen sich 1,4 mg/l) in dem kalkangreifenden Wasser nicht mehr stabil und reagiert mit der Kohlensäure zum leichtlöslichen Calciumhydrogencarbonat (bei 20°C lösen sich 1560 mg/l). Die diffusionshemmende Calciumcarbonatschicht wird also in stark kohlensäurehaltigem Wasser ständig wieder weggelöst, so dass in diesem Fall lediglich die amorphen Hydrolyserückstände (Silizium-, Aluminium-, Eisenhydroxid-Gel) die Lösungsgeschwindigkeit vermindern.

Die Tatsache, dass sich die schützend wirkende Carbonatschicht auch in sehr weichem, kalkangreifenden Wasser bildet, wurde bereits 1939 an einem im Jahre 1900 in Amerika gebauten Betondamm festgestellt. Die Oberfläche dieses Damms war von weichem Wasser stark angegriffen, jedoch in Teilbereichen des Damms infolge einer oberflächlichen Carbonatschicht weitgehend unversehrt geblieben [9].

Allerdings hängt die Dauerhaftigkeit von Beton und Mörtel nicht nur vom Lösungspotential des Wassers, sondern auch vom Beton- oder Mörtelgefüge ab. Oberstes Ziel in Bezug auf die Dauerhaftigkeit ist die Herstellung eines dichten Baustoffs mit niedrigem Diffusionskoeffizienten.

Hydraulisch gebundene Baustoffe haben Ihre Leistungsfähigkeit im Bereich der Trinkwasserversorgung seit Jahrhunderten bewiesen. Ausdruck findet diese hohe Leistungsfähigkeit in den verschiedenen, bis heute noch in gutem Zustand erhaltenen, römischen Aquädukten aus Kalk mit hydraulischen Bestandteilen (Bild 2-6).



**Bild 2-6:** Pont du Gard bei Nîmes/Frankreich: Römisches Aquädukt aus „Opus Caementitium“, Bindemittel aus gelöschtem Kalk mit natürlichen und künstlichen Puzzolanen. Baubeginn 19 v. Chr. [79].

Die Einzelheiten des Hydrolyseprozesses von zementgebundenen Baustoffen wurde in den vergangenen Jahren vielfach im Zusammenhang mit der Verfestigung und Lagerung von radioaktiven Abfällen untersucht (siehe z. B. [1, 38, 39]). Zudem wurde das Auslaugverhalten von umweltgefährdenden Spurenelementen aus zementgebundenen Materialien unter umweltrelevanten Gesichtspunkten betrachtet [20, 61, 93, 97, 106, 107].

## **2.1.3 Hydrolyseverhalten einzelner Zementsteinphasen**

### **2.1.3.1 Einflussgrößen auf die Korrosion**

Die hydrolytische Zersetzung von zementgebundenen Baustoffen durch Wasser wird durch zwei wesentliche Prozesse bestimmt [16]:

1. Durch den porositätsabhängigen Ionentransport (Diffusion), der aus dem Konzentrationsgradienten zwischen dem anstehenden Wasser und dem Porenwasser resultiert und durch Strömungsprozesse senkrecht oder parallel zur Transportrichtung beeinflusst wird.
2. Durch Auflösungs- und/oder Kristallisationsprozesse (chemische Reaktionen) aufgrund von Konzentrations- und Zusammensetzungsänderungen der Porenlösung des Zementsteins bzw. aufgrund von Wechselwirkungen mit dem anstehenden Medium.

Wie oben bereits beschrieben, verändert die Auslaugung die Porenlösungszusammensetzung, so dass das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Zementsteinphasen und der Porenlösung gestört wird. Die aus der sukzessiven Auslaugung bedingten typischen zeitlichen Gefügeveränderungen (Auflösungs- und Kristallisationsprozesse) durch die hydrolytische Korrosion lassen sich tendenziell mit Hilfe der Lösungsgleichgewichte der reinen Zementsteinphasen abschätzen. Seit den Anfängen der Zementchemie beschäftigten sich Wissenschaftler mit den Löslichkeitsprodukten der Hauptzementsteinphasen, so dass bereits umfangreiche Ergebnisse vorliegen. In den folgenden Abschnitten werden zunächst die von dem pH-Wert und/oder der Lösungszusammensetzung abhängigen Stabilitäten reiner Zementsteinphasen herausgearbeitet. Anschließend werden die Ergebnisse literaturbekannter Auslaugversuche zusammengestellt. Auf der Basis der zusammengetragenen Daten wird ein Modell erarbeitet, um auslaugungsbedingte zeitliche Gefügeveränderungen vorhersagen zu können.

## 2.1.3.2 Löslichkeitsprodukte der wichtigsten Zementsteinphasen

### 2.1.3.2.1 Allgemeines

Im Folgenden werden die Löslichkeitsgleichgewichtssysteme von Portlandit, Calciumcarbonat, Calciumaluminathydrat, Calciumferrithydrat, Calciumaluminiumferritmonosulfat, Calciumaluminiumferrittrisulfat und Calciumsilikathydrat dargestellt. Zur Vereinfachung der chemischen Formeln haben sich in der Zementchemie die folgenden Kurzbezeichnungen durchgesetzt:

C für  $\text{CaO}$ ,

M für  $\text{MgO}$ ,

S für  $\text{SiO}_2$ ,

A für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

F für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

N für  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

K für  $\text{K}_2\text{O}$ ,

H für  $\text{H}_2\text{O}$  und

s für  $\text{SO}_3$ .

In dieser Arbeit wird in einigen Grafiken auf diese zementchemischen Kurzbezeichnungen zurückgegriffen.

### 2.1.3.2.2 Portlandit

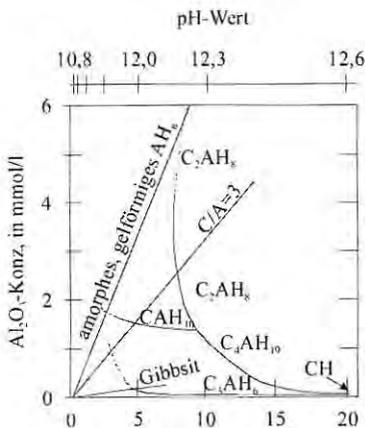
Bei der Hydratation von Calciumsilikat, der häufigsten Klinkerphase im Portlandzement, entstehen große Mengen an pseudohexagonal-tafeligen Calciumhydroxidkristallen ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Das auch in der Natur vorkommende Calciumhydroxid wird als „Portlandit“ bezeichnet. Die Löslichkeitsgrenze liegt in reinem Wasser ( $20^\circ\text{C}$ ) bei rd.  $1,26 \text{ g/l}$  ( $17 \text{ mmol/l}$ ). Wird eine reine wässrige Lösung an Calciumhydroxid übersättigt, fällt bei einem pH-Wert von rd. 12,5 (bei  $20^\circ\text{C}$ ) festes Calciumhydroxid aus. Wird einer gesättigten Calciumhydroxidlösung Alkalihydroxid (Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid) zugesetzt, fällt ebenfalls festes Calciumhydroxid aus, da die Alkalihydroxide stärker dissoziieren als das Calciumhydroxid und dieses zu

einem großen Teil aus der Lösung verdrängen. Wird die Lösung anschließend wieder verdünnt, so dass der pH-Wert unter 12,5 fällt, löst sich das feste Calciumhydroxid und puffert (solange festes Material vorhanden ist) bei weiterer Verdünnung die Lösung auf den pH-Wert von 12,5 (siehe z. B. [114]).

### 2.1.3.2.3 Calciumaluminathydrate

Eine Hauptklinkerphase des unhydratisierten Zements stellt das Tricalciumaluminat dar.

Mit Wasser reagiert dieses zu unterschiedlichen Calciumaluminathydraten. Bild 2-7 zeigt die Stabilitätsverhältnisse des  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Systems [67]. Innerhalb dieses Systems stellen der Gibbsite ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ), das Tricalciumaluminathydrat ( $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) sowie das Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) die stabilen Phasen dar. Dagegen liegen nach Jones et al. [67] das Tetracalciumaluminathydrat ( $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 19\text{H}_2\text{O}$ ), das Dicalciumaluminathydrat ( $2\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$ ) sowie amorphes, gelförmiges Aluminathydrat ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) metastabil vor. Bei der Hydratation des Portlandzements liegt meist eine gesättigte Calciumhydroxidlösung vor, daher bildet sich dann praktisch ausschließlich das calciumreiche Tetracalciumaluminathydrat ( $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ ). Der Wassergehalt in der Struktur steht dabei im Gleichgewicht mit der Umgebungsluftfeuchte und kann Werte zwischen  $n = 7 - 19$  annehmen [83].



**Bild 2-7:** Das  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ -System bei 25 °C. Das von Jones et al. [67] publizierte Diagramm wurde erweitert durch die Angabe des zur  $\text{CaO}$ -Konzentration korrespondierenden pH-Wertes. In der Grafik werden die in Kapitel 2.1.3.2 erläuterten zementchemischen Kurzbezeichnungen verwendet.

Eine sukzessive Erniedrigung der Calciumionenkonzentration in der flüssigen Phase (z. B. durch Auslaugprozesse) führt dementsprechend zu einer

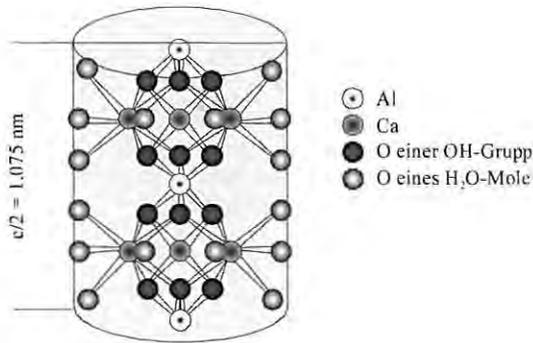
fortschreitenden Zersetzung calciumreicher Calciumaluminathydrate, bis schließlich nur noch amorphes, gelförmiges Aluminiumhydroxid vorliegt. Titrationsversuche zeigten, dass reines Tricalciumaluminathydrat ( $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) bei einem pH-Wert von 11 die Lösung durch Calciumhydroxidabgabe puffert [46]. Diese puffernde Wirkung tritt am Zersetzungspunkt des Materials auf und entspricht dem durch das dargestellte Phasendiagramm zu erwartenden Verhalten (Bild 2-7).

#### **2.1.3.2.4 Calciumferrithydrate**

Die Calciumferrithydrate treten nicht in reiner Form im Portlandzement auf. Das Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ist ausschließlich gemeinsam mit dem Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) im Tetracalciumaluminatferrit ( $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – das auch als Brownmillerit bekannt ist – gebunden. Bei der Reaktion des Tetracalciumaluminatferrits mit Wasser entstehen daher Mischkristallphasen der Form ( $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ ), die in Struktur und chemischem Verhalten dem oben genannten Tetracalciumaluminathydrat ( $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) entsprechen [83]. Daher werden die Calciumferrithydrate hier nicht eingehender betrachtet. Als Rückstandsprodukt der hydrolytischen Zersetzung derartiger Mineralphasen verbleibt neben dem amorphen, kolloidalen Aluminiumhydroxid zusätzlich ein schwer lösliches, amorphes, braunrotes, dreiwertiges Eisenhydroxid.

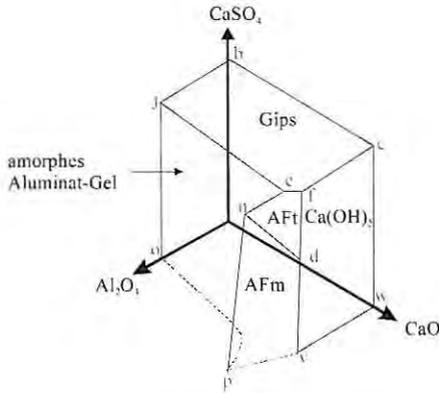
#### **2.1.3.2.5 Tricalciumaluminiumferritmonosulfat und Tricalciumaluminiumferrittrisulfat**

Bei der Hydratation des Tricalciumaluminats ( $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ ) in Gegenwart von Calciumhydroxid und Sulfat entstehen Calciumaluminatsulfathydrate. Die sulfatreichere Form ( $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{CaSO}_4 \times 32\text{H}_2\text{O}$ ) wird als „Trisulfat“ oder (nach dem strukturgleichen natürlichen Mineral) „Ettringit“ bezeichnet. Die sulfatärmere Form ( $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaSO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) wird als „Monosulfat“ bezeichnet. In diesen Strukturen kann das Aluminium durch Eisen in Anteilen oder vollständig diadoch ersetzt werden. Daraus resultieren die eisenhaltigen Mischkristallreihen des Tricalciumaluminatferrittrisulfathydrats (AFt) bzw. die Mischkristalle des Tricalciumaluminatferritmonosulfathydrats (AFm) [83].



**Bild 2-8:** Kristallstruktur von Ettringit nach Taylor [118]. Ettringit hat einen hexagonal prismatischen oder nadeligen Habitus, der auf die säulenartige Anordnung der  $((Al,Fe)(OH)_6)$ -Tetraeder und  $CaO_8$ -Polyeder zurückzuführen ist.

Die Mischkristallreihen der Calciumaluminatferritsulfathydrate bilden isomorphe Verbindungen mit fast gleichen Abmessungen in der Elementarzelle und mit ähnlichen kristallographischen Merkmalen. Daher wird im Folgenden nur das eisenfreie  $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ -System betrachtet. Da der nadel- oder leistenförmige Ettringit die niedrigste freie Bildungsenthalpie aufweist, ist er aus thermodynamischer Sicht die stabilere Calciumaluminatsulfathydratphase. Monosulfat ist demgegenüber metastabil, jedoch trotzdem thermodynamisch möglich [54]. Aus dem von Ans et al. [2] für 20°C aufgestellten Phasendiagramm des  $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ -Systems (Bild 2-9) sowie aus den zugehörigen Grenzkonzentrationen (Tafel 2-2) wird deutlich, dass der Sulfatgehalt einer Lösung unter 0,0294 mmol/l abnehmen muss, damit eine Umwandlung des Ettringits zum Monosulfat möglich ist.



**Bild 2-9:** Phasendiagramm des Systems: CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O nach [2].

**Tafel 2-2:** Grenzkonzentrationen der stabilen und metastabilen Calciumsulfhydratphasen in dem CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-System nach [2].

Punkt	Konzentration in mmol/l			feste Phase
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	
w	20,7	-	-	Calciumhydroxid
o	-	≈ 0,01	-	amorphes Aluminathydrat
b	-	-	15,2	Gips
v	21,5	0,0329	-	Calciumhydroxid, C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>
y	10,9	0,94	-	C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub> , C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>
p	5,79	6,74	-	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> , amorphes Aluminathydrat
c	19,7	-	12,4	Calciumhydroxid, Gips
j	-	≈ 0,01	15,2	Gips, amorphes Aluminathydrat
f	20,6	0,0272	12,2	Ettringit, Gips, Calciumhydroxid
e	0,151	0,013	15,1	Ettringit, Gips, amorphes Aluminathydrat
d	21,1	0,022	0,0294	Ettringit, Monosulfat, Calciumhydroxid
n	5,98	1,55	5,88	Ettringit, Monosulfat, amorphes Aluminathydrat

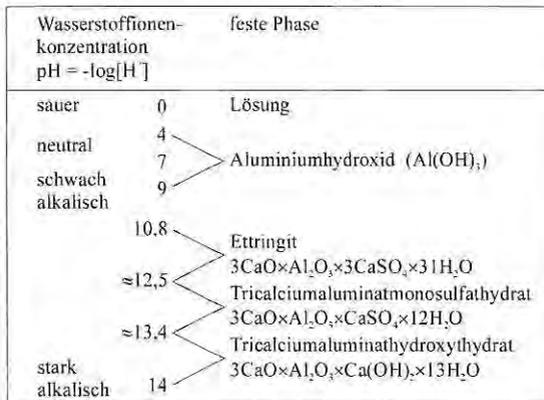
Bis zum heutigen Tage ist noch nicht zweifelsfrei geklärt, welche der beiden Phasen unter welchen Bedingungen die stabilere Phase darstellt. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle die wichtigsten bislang veröffentlichten Einzelergebnisse wiedergegeben und zusammenfassend diskutiert.

Zur Klärung der aufgeworfenen Fragen wurde zum einen das  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -System in reiner Form untersucht. Darüber hinaus wurden die Stabilitätsverhältnisse in dem um Alkalihydroxide (Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid) erweiterten System betrachtet.

Lerch et al. [80] stellten bereits 1929 in Laborversuchen fest, dass Monosulfat die metastabile Calciumsulfathydratphase ist, die sich in Wasser schnell und in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung langsam in Ettringit umwandelt. In einer 0,77 molaren Natriumhydroxidlösung (theoretisch berechneter pH-Wert = 13,9; Voraussetzung vollständiger Dissoziation der Alkalihydroxide) ist Tricalciumaluminatmonosulfathydrat stabil. Dagegen dissoziiert der sulfatreiche Ettringit in reinem Wasser nur geringfügig. Diese geringe Dissoziation kann durch Zugabe von Calciumhydroxid weiter gehemmt werden.

Entsprechend den Ergebnissen von Jones [68, 69, 70] ist Ettringit die einzige stabile Phase im reinen  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -System sowie in den Systemen, denen 1% Kaliumhydroxid (= 0,18 mol) und 1% Natriumhydroxid (= 0,25 mol) zugegeben wurde.

Auch Flint et al. [42] beschreiben, dass sich die Monosulfatphase in Kontakt mit einer Calciumhydroxidlösung zu langprismatisch, nadeligen Ettringitkristallen umsetzt.



**Bild 2-10:** Darstellung der von Ottemann [94] erstellten pH-Wert abhängigen Phasenstabilität.

Ottmann [94] sichtet bereits 1951 die Literatur, die sich mit der Stabilität von Calciumaluminatsulfathydraten in Abhängigkeit vom pH-Wert befasst, und erstellte die in Bild 2-10 wiedergegebene Übersicht. Unterhalb von pH 9,0 ist demnach nur Aluminiumhydroxid stabil. Im Bereich der pH-Werte von 10,8 bis 12,5 ist Ettringit stabil. Oberhalb von pH 12,5 bis zu einem pH-Wert von 13,4 tritt Monosulfat auf. Bei pH-Werten  $> 13,4$  existiert ein Calciumaluminathydroxyhydrat als eine dem Monosulfat gleichartige, jedoch sulfatfreie feste Phase.

Ghorab et al. [44] bestimmten die Löslichkeit der Calciumsulfathydratphasen sowohl in reinem Wasser als auch in 0,08, 0,20 und 1,00 molaren Natriumhydroxidlösungen bei 30°C (theoretisch berechnete pH-Werte: 12,9, 13,3 und 14,0). Sie stellten dabei fest, dass in reinem Wasser nur Ettringit stabil ist. Monosulfat zersetzt sich demgegenüber unter diesen Bedingungen. Gleichzeitig bildete sich hierbei Ettringit in gleichem Maße neu. In der 0,08 molaren Natriumhydroxidlösung (pH-Wert = 12,9) ist Ettringit ebenfalls die stabile Phase. In der 0,20 molaren Lösung (pH = 13,3) existieren Ettringit und Monosulfat stabil nebeneinander. In der 1 molaren NaOH-Lösung findet sich nur noch Tetracalciumaluminathydrat [44].

Atkins et al. [4] bestimmten durch Löslichkeitsversuche bei 25°C das Löslichkeitsgleichgewicht von Ettringit bzw. von Monosulfat bei einem pH-Wert von 11,55 bzw. 12,31.

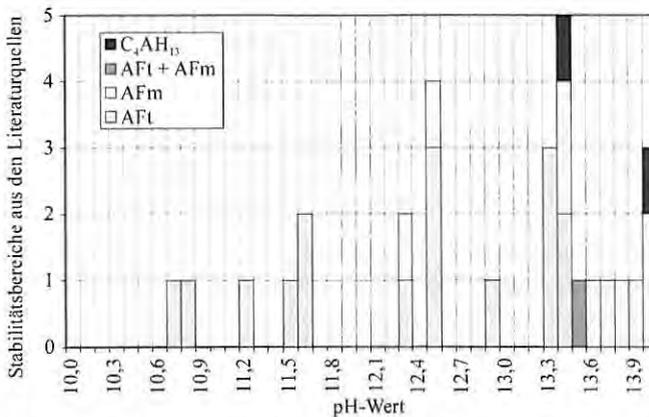
In einer anderen Arbeit bestimmten Atkins et al. [3, 4] die Löslichkeitsgleichgewichte der wichtigsten Zementsteinphasen. Sie fanden dabei heraus, dass sich Ettringit kongruent, d. h. ohne die Bildung eines Zwischenproduktes, bei einer OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration von 3,3 mmol/l (pH = 11,5) löst. Monosulfat löst sich kongruent bei einer OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration von rd. 18,6 mmol/l (pH = 12,2). Wie bei [44] führte die Lösung des Monosulfats zur Überschreitung des Löslichkeitproduktes des Ettringits, so dass dieser als unmittelbare Folge aus der Lösung ausfiel.

Glasser et al. [45] berechneten, dass das Monosulfat in dem reinen CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-System in Hinsicht auf Trisulfat und Tricalciumaluminathydrat thermodynamisch instabil ist. Mit abnehmendem Sulfatgehalt wird das Monosulfat jedoch zunehmend stabiler.

Bollmann et al. [10] bestimmten als Löslichkeitsgrenze von Ettringit einen pH-Wert von 10,7. Sie erhöhten durch Zugabe von Kaliumhydroxyd (unter nicht CO<sub>2</sub>-freien Bedingungen) den pH-Wert auf 13,51. Bei diesem pH-Wert war neben Ettringit auch festes Monocarbonat nachweisbar. Bei einem pH-Wert von  $\geq 13,6$  war dann ausschließlich Monocarbonat, Calciumhydroxid (Portlandit)

und Calciumcarbonat (Calcit) röntgenographisch nachweisbar. Erneutes Verdünnen dieser Lösung führte anschließend zu der fast vollständigen Rekrystallisation des Ettringits.

In Bild 2-11 sind alle aus der Literatur herausgearbeiteten Stabilitäts-pH-Werte der Calciumaluminatsulfathydratphasen aufgetragen. Zum Teil war in den Literaturstellen nur die Konzentration der Alkaliionen angegeben. In diesen Fällen wurde der pH-Wert unter Annahme vollständiger Alkalihydroxiddissoziation berechnet. Aus den betrachteten Literaturwerten folgt, dass oberhalb eines pH-Wertes von 13,6 Monosulfat die stabilere Calciumaluminatsulfathydratphase ist. Im Bereich von pH 12,2 bis 13,6 wird die Existenz von Ettringit und Monosulfat beschrieben. Unterhalb von pH 12 findet sich nur noch das Trisulfat als stabile Phase. Unterhalb eines pH-Wertes von rd. 10,5 stehen dann nur noch Gips und kolloidales Aluminathydrat im Gleichgewicht mit der Lösung.



**Bild 2-11:** Die Übersicht dokumentiert, welche Phasen in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Literatur als stabil bezeichnet werden.

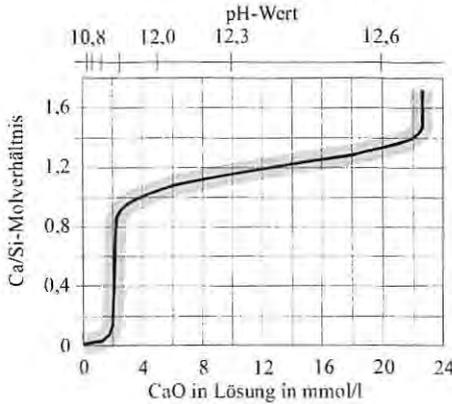
### 2.1.3.2.6 Calciumsilikathydrat

Bei der Hydratation der Tricalciumsilikat- ( $3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$ ) und Dicalciumsilikat- ( $\beta\text{-}2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$ ) Klinkerphasen entsteht Calciumsilikathydrat ( $m\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times y\text{H}_2\text{O}$ ) und Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Das entstehende Calciumsilikathydrat gilt als röntgenamorph. Diffuse Röntgenreflexe weisen jedoch auf eine Nanostruktur hin. Das Calciumsilikathydrat wird aufgrund seines Wassergehalts und seiner Feinkörnigkeit als Calciumsilikathydrat-Gel bzw. als CSH-Gel (zementchemische Kurzform, siehe Kapitel 2.1.3.2.1) bezeichnet. Es besitzt eine variable chemische Zusammensetzung [82].

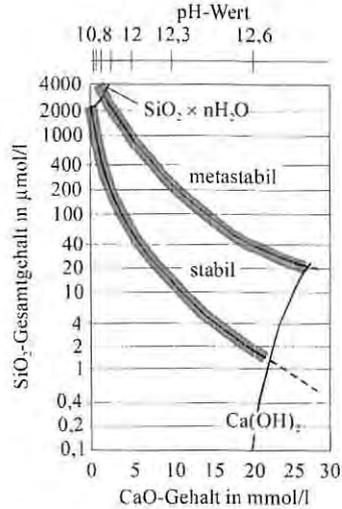
Nach Sichtung und kritischer Auswertung der bis 1947 veröffentlichten Forschungsergebnisse durch Steinour [116] veröffentlichte auch Taylor [119] 1950 eine umfangreiche Studie, mit der das Lösungsgleichgewicht hydratisierten Calciumsilikats geklärt werden sollte. Das für die Untersuchung benötigte Calciumsilikathydrat wurde entweder

- aus der Reaktion von Tri- oder Dicalciumsilikat mit Wasser,
- durch Schütteln von amorpher Kieselsäure in Calciumhydroxidlösung oder
- durch die gemeinsame Lösung von Calciumnitrat und Natriumsilikat hergestellt.

Das Löslichkeitsgleichgewicht wurde anschließend in wasserreichen Suspensionen durch Schütteln einer definierten Menge an präpariertem Calciumsilikathydrat in Wasser oder in unterschiedlich konzentrierter Calciumhydroxidlösung bestimmt. Aus der Anfangs- und Endzusammensetzung der Lösung und dem CaO- und  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wurde das Ca/Si-Molverhältnis der festen Phase im Gleichgewichtszustand mit der jeweils vorliegenden Lösung berechnet. Das Ergebnis dieser Experimente wurde von Taylor als Ca/Si-Molverhältnis gegen den CaO-Gehalt der Lösung aufgetragen (Bild 2-12). Taylor bezog über 100 durchgeführte Versuche in die Studie ein. Unabhängig von der Probenpräparation stimmten die an den Proben ermittelten Ergebnisse gut überein [119].



**Bild 2-12:** Darstellung des Gleichgewichts zwischen dem Ca/Si-Molverhältnis des Calciumsilikathydrats und dem CaO-Gehalt der Lösung nach Taylor [119]. Anders als bei Taylor ist zusätzlich der aus dem CaO-Gehalt berechnete pH-Wert (logarithmisch dargestellt) aufgeführt. Die graue Fläche beschreibt die Streubreite der Einzelergebnisse.



**Bild 2-13:** Darstellung der Calciumsilikathydrat-Gleichgewichtskonzentration in der Lösung. Anders als bei Jennings [66] ist zusätzlich der aus dem CaO-Gehalt berechnete pH-Wert (logarithmisch dargestellt) aufgeführt. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt ist logarithmisch aufgetragen. Die grauen Flächen beschreiben die Streubreite der Einzelergebnisse.

1986 wurden von Jennings [66] noch einmal alle bis dahin veröffentlichten Werte gesichtet, analysiert und in einer Grafik zusammengefasst. Anders als Taylor stellte er den sich mit dem Calciumsilikathydrat-Feststoff im Gleichgewicht befindlichen CaO-Gehalt in der Lösung dem entsprechenden SiO<sub>2</sub>-Gehalt in der Lösung gegenüber (Bild 2-13). Aus dieser Darstellungsart ergaben sich zwei Gleichgewichtskurven. Die im Bereich hoher Lösungskonzentrationen verlaufende Kurve wird als metastabiles Gleichgewicht angenommen, bei dem entweder sich das stabile Gleichgewicht noch nicht eingestellt hat oder aber nur eine oberflächliche Calciumsilikathydratschicht auf ansonsten unhydratisierten Tricalciumsilikat-Körnern mit der Lösung im Gleichgewicht steht. Die stabile Gleichgewichtskurve zeigt, dass unterhalb von 1 mmol CaO/l schwer lösliche kolloidale, amorphe Kieselsäure (SiO<sub>2</sub> × nH<sub>2</sub>O) im Gleichgewicht mit der Lösung existiert. Bei einer Lösungskonzentration von rd. 1 mmol CaO/l liegt ein Invarianzpunkt vor, da sich neben der amorphen Kieselsäure ein Calciumsilikathydrat mit einem Ca/Si-Molverhältnis von rd. 0,8 bildet. Beträgt der CaO-Gehalt der Lösung mehr als 1 mmol/l, so existiert nur noch Calciumsilikathydrat. Mit steigendem CaO-Gehalt der Lösung steigt

ebenfalls das Ca/Si-Molverhältnis im Feststoff. Bei einem CaO-Gehalt von rd. 22 mmol/l befindet sich ein weiterer Invarianzpunkt des Systems: Neben dem Calciumsilikathydrat mit einem Ca/Si- Molverhältnis von rd. 1,4 existiert Calciumhydroxid als weitere feste Phase im Gleichgewicht mit der Lösung. Normalerweise sollte Calciumhydroxid ab einem CaO-Gehalt von 17 mmol/l fest ausfallen. Die Tatsache, dass festes Calciumhydroxid erst bei CaO-Lösungskonzentrationen von 22,3 mmol/l gefunden wird, wird mit zwei Modellen erklärt:

1. Das feste Calciumhydroxid könnte in dem Bereich zwischen 17 und 22,3 mmol/l derart feinkristallin in der Lösung vorliegen, dass es nicht herausgefiltert und als gelöst bestimmt wurde.
2. Wechselwirkungen des SiO<sub>2</sub> mit CaO könnten zu einer veränderten Lösungskonzentration führen.

Grutzeck et al. [52] stellten empirisch fest, dass die genaue Lage des unteren Invarianzpunkts, an dem Calciumsilikathydrat neben der amorphen Kieselsäure stabil vorliegt, bei einem pH-Wert von pH = 9,9 liegt.

Calciumsilikathydrat mit einem Ca/Si-Molverhältnis zwischen 0,8 und rd. 1,1 wird als Calciumsilikathydrat (I) bezeichnet. Es ist folienförmig und strukturell vergleichbar mit dem Mineral Tobermorit ( $5\text{CaO} \times 6\text{SiO}_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ). Das als Calciumsilikathydrat (II) bezeichnete Calciumsilikathydrat hat ein Ca/Si von  $\geq 1,5$ , ist faserig und strukturell vergleichbar mit dem Mineral Jennit ( $9\text{CaO} \times 6\text{SiO}_2 \times 11\text{H}_2\text{O}$ ) [119].

Die Strukturen beider Minerale basieren auf Doppelschichten, die von der Schichtung des Portlandits abgeleitet werden können. Allerdings kommt es durch den diadochen Ersatz der Hydroxidionen durch die Silikate zu Verzerrungen der Struktur. Zwischen den Schichten befinden sich jeweils die als „Zwischenschichtwasser“ bekannten Wassermoleküle [119].

Das durch die Hydratation des Tricalciumsilikats und des Dicalciumsilikats im Zementstein entstehende Calciumsilikathydrat unterscheidet sich geringfügig von dem in den wasserreichen Suspensionen entstandenen Calciumsilikathydrat: Das Ca/Si-Molverhältnis des Calciumsilikathydrats liegt zwischen 1,2 und 2,3, wobei das Verhältnis zwischen äußerem CaO-reicheren und innerem CaO-ärmeren Calciumsilikathydrat als unterschiedlich angenommen wird [83].

Durch die im Hüttensand oder im Puzzolan enthaltene amorphe und reaktionsfähige Kieselsäure entsteht ein Calciumsilikathydrat, dessen Ca/Si-Molverhältnis bei Werten um etwa 1,4 liegt [53]. Zudem wird der Calciumhydroxidgehalt durch die Reaktion mit der amorphen Kieselsäure zu

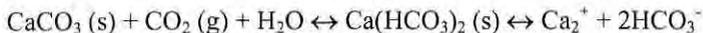
weiterem Calciumsilikathydrat verringert. Besonders effektiv und schnell reagiert der Zusatz von Silicastaub mit dem Calciumhydroxid. Das Ca/Si-Molverhältnis des bei dieser Reaktion gebildeten Calciumsilikathydrats wird auf rd. 1,0 geschätzt [123]. Das durch den Zusatz von Hüttensand, Puzzolan und Silicastaub gebildete Calciumsilikathydrat unterscheidet sich nach Traetteberg [123] strukturell (durch einen höheren Kondensationsgrad) von dem aus den Klinkerphasen gebildeten, so dass der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in diesen Calciumsilikathydraten geringer ausfällt.

Der Wassergehalt im Calciumsilikathydrat-Gel ist generell von der Umgebungsfeuchte abhängig [86].

Für die Auslaugung von Zementstein bedeutet dies, dass sich das Calciumsilikathydrat beim Abbau des Calciumhydroxidgehalts der Porenlösung inkongruent löst [3, 65]: Bei der Erniedrigung des Calciumgehalts der Lösung nimmt der Calciumgehalt und damit das Ca/Si-Molverhältnis im festen Calciumsilikathydrat kontinuierlich ab. Bei einem Ca/Si-Molverhältnis  $< 0,8$  (pH-Wert  $\approx 9 - 10$  nach Bild 2-13) zerfällt das Calciumsilikathydrat schließlich vollständig, so dass nur noch amorphe Kieselsäure als Rückstand übrigbleibt.

### **2.1.3.2.7 Calciumcarbonat und Calciumhydrogencarbonat**

Obwohl weder das Calciumcarbonat noch das Calciumhydrogencarbonat zu den Hydratationsprodukten zählt, ist eine Stabilitätsbetrachtung im Rahmen dieser Arbeit notwendig. In Kapitel 2.1.2 wurde bereits gezeigt, dass aus kohlendioxidhaltigem Wasser, das in Kontakt mit Calciumhydroxid steht, Calciumcarbonat ausfällt. Die Löslichkeit von Calciumcarbonat zeigt dabei eine deutliche pH-Abhängigkeit. Calciumcarbonat reagiert mit Kohlendioxid zu Calciumhydrogencarbonat:



Das Calciumhydrogencarbonat dissoziiert sehr viel leichter als das Carbonat. Nur ein Teil der im Wasser enthaltenen Kohlensäure ist fähig, Calciumcarbonat in Calciumhydrogencarbonat umzuwandeln. Durch die Umsetzung zum Hydrogencarbonat wird der zunächst saure pH-Wert gehoben. Der als zugehörige Kohlensäure bezeichnete Kohlensäureanteil ist nicht kalkangreifend. Er ist notwendig, um den pH-Wert in dem sauren Bereich zu stabilisieren, in dem Calciumhydrogencarbonat stabil ist.

### 2.1.3.3 Auslaugversuche

Faucon et al. [38] laugten Zementsteinzylinder (Durchmesser: 7 cm, Dicke: 4 cm) in entmineralisiertem Wasser ( $\text{pH} = 7$ ) aus. Um den  $\text{pH}$ -Wert bei dem Auslaugungsprozess stabil halten zu können, wurden die Versuche in kohlendioxidfreiem Wasser unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Zur Beschreibung der Korrosionsvorgänge wurden nach sechs Monaten von der Oberfläche zum Kern der Zylinder im Abstand von jeweils 50 - 100  $\mu\text{m}$  Proben entnommen. Diese wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie halbquantitativ auf den kristallinen Phasengehalt hin untersucht. Die Forscher fanden heraus, dass als erste Hydratphase Calciumhydroxid (Portlandit) nicht mehr nachweisbar war. Nur im Kern der Probe fand sich noch der charakteristische Hauptpeak des Portlandits. Weiter konnten sie nachweisen, dass sich das Monosulfat erst nach der vollständigen Zersetzung des Portlandits auflöst. Der Ettringitgehalt steigt mit abnehmendem Monosulfatgehalt. Dementsprechend erfolgt eine Verschiebung der Stabilitätsverhältnisse im System zur sulfatreichen Calciumaluminatsulfatform. Nach Durchlaufen eines Ettringitmaximums nimmt der Ettringitgehalt durch fortschreitende Auslaugung wieder ab. Das Verhalten der Calciumsilikathydrat-Phasen konnte im Rahmen der Untersuchung nicht erfasst werden, da diese Phasen röntgenamorph sind.

Adenot et al. [1] kommen zum Schluss, dass der Korrosionsprozess des Zementsteins mit der Lösung des Calciumhydroxids beginnt. Solange allerdings festes Calciumhydroxid in der Zementsteinmatrix existiert, wird der  $\text{pH}$ -Wert der Porenlösung auf 12,5 stabilisiert. Erst nachdem sich der Portlandit vollständig weggelöst hat, fällt der  $\text{pH}$ -Wert unter 12,5 und die anderen Zementsteinphasen beginnen nacheinander zu zerfallen. Aus dem zeitabhängigen Verlauf der Zementsteinkorrosion resultieren lokale chemische Gleichgewichte mit jeweils zugehörigen Phasengehalten.

Auch Revertegat et al. [99] untersuchten mit Auslaugversuchen den Einfluss des  $\text{pH}$ -Wertes auf das Gefüge des Zementsteins. Sie kamen ebenfalls zum Schluss, dass der ungeschädigte Kern vom korrodierten Zementstein durch eine deutliche Calciumhydroxidlösungsgrenze getrennt ist. Die Autoren bestimmten dazu nach unterschiedlichen Auslaugzeiten den Gesamtgehalt an Calciumoxid (mit der Röntgenfluoreszenzanalyse), den Gehalt an Calciumoxid im Calciumhydroxid (mit Hilfe der Thermogravimetrie) und schätzten aus diesen Daten den Gehalt an Calciumoxid in den Calciumsilikathydrat- und den Aluminat-Phasen ab. Die Forscher kommen unter der Annahme eines festen Calciumoxidgehalts im Calciumsilikathydrat zu dem Schluss, dass die Entcalcifizierung der Calciumsilikathydrat- und Aluminat-Phasen erst nach der vollständigen Lösung des Calciumhydroxids erfolgt.

Durch Anlegen eines äußeren Feldes kann der Auslaugungsprozess beschleunigt werden. Daher wird schon seit langem diskutiert, ob die Beurteilung der Dauerhaftigkeit zementgebundener Baustoffe auf Basis so beschleunigter Auslaugung erfolgen kann.

Faucon et al. [39] verglichen die chemische Veränderung des Zementsteins, die sich durch Auslaugung mit bewegtem, ständig erneuertem und entmineralisiertem Wasser ergibt, mit der chemischen Veränderung, die sich durch Anlegen eines zusätzlichen äußeren elektrischen Feldes ergibt (Migrationsverfahren). Sie stellten in dem Auslaugversuch (ohne elektrisches Feld) fest, dass die Erniedrigung des Ca/Si-Molverhältnis im Calciumsilikathydrat erst nach vollständiger Lösung des Calciumhydroxids erfolgt. Erst wenn die Calciumkonzentration des Zementsteins einen bestimmten Wert unterschreitet, verschwindet die Calciumsilikathydrat-Phase gänzlich. In dem Bereich der Calciumsilikathydrat-Korrosion schlägt sich ein amorphes Kieselgel nieder. Durch das zusätzliche Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wurde die Auslaugung beschleunigt. Letztendlich wird allerdings durch das Anlegen kein signifikant anderes Auslaugungsprofil erzielt.

Saito et al. [104] untersuchten ebenfalls, ob mit der Beschleunigung der Auslaugung durch ein angelegtes äußeres elektrisches Feld quantitative Aussagen über die Dauerhaftigkeit von Beton gemacht werden können. Hierzu verglichen sie die Auslaugung einer Betonprobe in ungewälztem entmineralisiertem Wasser sowohl mit als auch ohne angelegtes elektrisches Feld. Mittels energiedispersiver Röntgen-Mikroanalyse (EDX) bestimmten sie anschließend das Ca/Si-Molverhältnis des Calciumsilikathydrats senkrecht zur Auslaugung. Bei diesem Diffusionstest ergab sich ein kontinuierlicher Abfall des Ca/Si-Molverhältnis von der unkorrodierten Seite zur korrodierten Oberfläche. Über das Ca/Si-Molverhältnis separierten sie drei Korrosionszonen: Die erste Zone wies ein Ca/Si-Molverhältnisses von 0,8 bis 1,2 auf, die zweite ein Verhältnis von 1,2 bis 1,6 und die dritte ein Verhältnis von 1,6 bis 2,0. Der Vergleich der im Diffusionsversuch gewonnenen Daten mit denen aus dem beschleunigten Verfahren ergab die folgenden Ergebnisse:

- Das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes führte zu einer breiteren Zone mit Ca/Si-Molverhältnis 0,8 - 1,2.
- Die zweite Zone (Ca/Si-Molverhältnis =1,2 - 1,6) fiel im Schnelltest deutlich schmaler aus.
- Es wurde kein Einfluss des elektrischen Feldes auf die Zone drei festgestellt.

### 2.1.3.4 Folgerung

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Zementsteinphasenstabilitäten für reine und komplexe Systeme diskutiert. Es wird deutlich, dass die gerüstbildenden Zementsteinphasen durch die Absenkung des pH-Wertes bzw. die Absenkung der Alkali-Ionenkonzentration in der flüssigen Phase instabil werden.

Wird Zementstein ausgelaugt, hydrolysiert als erste Phase das Calciumhydroxid bei einem pH-Wert von ca. 12,5. Solange festes Calciumhydroxid in der Zementsteinmatrix vorhanden ist, wird der pH-Wert auf ca. 12,5 gepuffert. Erst nach dem Verbrauch des festen Calciumhydroxids kommt es durch sukzessive Auslaugung zur weiteren Absenkung des pH-Wertes und der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung.

Der Löslichkeits-pH-Wert des Monosulfats ist in der Literatur nicht eindeutig beschrieben. Unterhalb eines pH-Wertes von 12,2 wird jedoch nur noch vom Trisulfat als stabile Calciumaluminatsulfat-Phase berichtet. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Monosulfat nur bei pH-Werten  $\geq 12,2$  als stabil gelten kann. Durch die Hydrolyse des Monosulfats kommt es zu einer sekundären Ettringitbildung.

Unterhalb eines pH-Wertes von 10,5 steht dann auch der Ettringit nicht mehr mit der Lösung im Gleichgewicht und löst sich. Als Rückstand verbleibt amorphes Aluminiumhydroxid. Zudem bildet sich meist Gips.

Das sulfatfreie Tricalciumaluminathydrat löst sich durch eine kontinuierliche Calciumdesintegration. Bei einem pH-Wert von etwa 11 ist es dann vollständig in gelöstes Calcium und schwerlösliches, amorphes Aluminiumhydroxid zersetzt.

Die chemische Zusammensetzung des Calciumsilikathydrats steht im Gleichgewicht mit der Zusammensetzung des Umgebungsmilieus. Das Calciumsilikathydrat löst sich unterhalb der Calciumhydroxidlösungsgrenze unter Abgabe von Calcium inkongruent. Das Ca/Si-Molverhältnis verschiebt sich durch die Reduzierung des Calciumgehalts der wässrigen Phase zu kleineren Werten, bis – bei pH-Werten  $< 10$  – nur noch die amorphe Kieselsäure in der Lösung vorliegt.

**Tafel 2-3:** Berechnete Grenz-pH-Werte einiger Zementsteinphasen [6, 46].

Edukt	Produkt	Grenz-pH
$5\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times 5,5\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}^+$ Tobermorit	$10,5\text{H}_2\text{O} + 5\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_{2(\text{am})}$ amorphes Kiesegel	9,1
$4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 19\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+$ Tetracalciumaluminathydrat	$4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 20\text{H}_2\text{O}$ amorphes Aluminiumhydroxid	11,1

**Tafel 2-3:** Fortsetzung

$4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 13\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+$ Tetracalciumaluminathydrat	$4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ amorphes Aluminiumhydroxid	11,6
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ Calciumhydroxid	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	12,5

Die empirisch ermittelten Grenz-pH-Werte korrelieren weitestgehend mit den von Babushkin et al. [6] mit Hilfe von thermodynamischen Daten berechneten Grenz-pH-Werten. In Tafel 2-3 sind einige der für diese Berechnungen aufgestellten Gleichungssysteme dargestellt. Der angegebene Grenz-pH-Wert des Tobermorits wurde von Grabau [46] unter Verwendung aktuellerer thermodynamischer Daten erneut berechnet.

Die Literatursichtung ergibt, dass praktisch alle Zementsteinphasen sowohl zeitlich nacheinander als auch zeitgleich durch Wasser hydrolysierbar sind. Nach der Hydrolyse der Hydrate verbleiben im System amorphe Kieselsäure, amorphes Aluminiumhydroxid und, im Falle von eisenhaltigen Zementsteinphasen, auch amorphes, dreiwertiges Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) als diffusionshemmende Schutzschicht. Die genannten Hydroxide sind jedoch keineswegs vollständig unlöslich:

Die Hydroxide des Eisens und des Aluminiums sind im Neutralbereich sehr schwer löslich. Das amphotere Aluminiumhydroxid besitzt die höchsten Löslichkeiten bei pH-Werten von 4 und 9,5. Das grundsätzlich schwer lösliche Eisenhydroxid besitzt sein Löslichkeitsmaximum im sauren Milieu bei pH 3 [46].

Die Löslichkeit amorpher Kieselsäure hängt unter anderem von ihrem Polymerisationsgrad (Kondensationsgrad) und ihrer Korngröße ab. So liegt die Löslichkeit in neutralem Wasser zwischen 100 und 150 mg/l [64]. Unabhängig davon nimmt die Löslichkeit mit abnehmendem pH-Wert von 6 auf 2 tendenziell zu. Da jedoch andererseits die Kondensation und damit die Gelbildung im sauren Bereich schneller erfolgt, ist die Lösungsgeschwindigkeit von amorpher Kieselsäure im neutralen bis leicht sauren Bereich höher als im stark sauren Bereich.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse hängt neben den im Zementstein vorhandenen Phasen und deren Lösungsgeschwindigkeiten und dem Auslaugvermögen des anstehenden Wassers vor allem von der Porosität des Zementsteingefüges ab. Im Folgenden werden daher neben der Hydrolysegeschwindigkeit entsprechende Gefügekriterien diskutiert.

#### 2.1.4 Geschwindigkeit des Hydrolyseprozesses

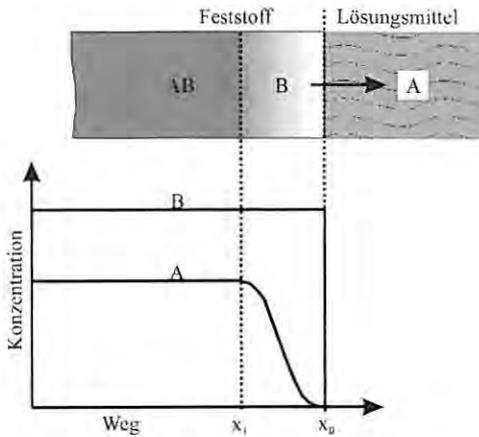
In den vorhergehenden Abschnitten wurden die durch einen Hydrolyseprozess zu erwartenden Korrosionsschritte der Zementsteinphasen qualitativ diskutiert. Um die Dauerhaftigkeit eines Bauteils beurteilen zu können, muss allerdings sowohl der Ablauf der zerstörend wirkenden Reaktionen betrachtet werden als auch deren Kinetik.

Damit ein Lösungsmittel einen Feststoff lösen kann, muss von dem Lösungsmittel eine definierte, feststoffabhängige Arbeit aufgewendet werden. Die Geschwindigkeit des Lösungsprozesses hängt von unterschiedlichen Faktoren ab, wie z. B. der Feststoffbindung, der Feststoffkorngröße, der Temperatur und der Bewegung des Lösungsmittels. So kann bei den meisten Materialien die Lösungsgeschwindigkeit durch Rühren erhöht werden. Die spezifische Lösungsgeschwindigkeit stellt die größtmögliche Reaktionsgeschwindigkeit dar, mit der ein Lösungsmittel einen Feststoff lösen kann.

Calciumhydroxid ist das sich am schnellsten lösende Hydrat des Zementsteins und hydrolysiert kongruent (d. h. alle durch die Hydrolyse freigesetzten Komponenten sind löslich). Die Korrosionskinetik eines kongruenten Lösungsprozesses zeigt bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen eine lineare Abhängigkeit von der Zeit. Becker [8] ermittelte, dass die maximale Lösungsgeschwindigkeit von Calciumhydroxid in reinem Wasser ( $5,5 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \times \text{s})$ ) bereits bei einer sehr geringen Strömungsgeschwindigkeit (und einem Strömungsgradienten von  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) erreicht wird. Bei dieser geringen Strömungsgeschwindigkeit löst sich Calciumhydroxid 200-mal schneller als in unbewegtem Wasser [8].

Anders als das Calciumhydroxid löst sich der überwiegende Teil der wesentlichen Hydratationsprodukte des Zementsteins (Calciumsilikathydrat, Calciumaluminathydrat und Calciumaluminatferrithydrat) inkongruent. Inkongruent bedeutet in diesem Zusammenhang, dass nicht alle durch die Zersetzung freigesetzten Komponenten gleich gut löslich und mobilisierbar sind. So führt die Korrosion der silikatischen, aluminatischen und/oder ferritischen Zementsteinphasen zwar zur Freisetzung und Lösung der alkalischen Anteile (Calcium- und Hydroxidionen), die sauren Anteile des Siliziums, Aluminiums und Eisens bleiben aber als schwerlösliche, amorphe und wasserhaltige Hydroxidgele zurück. Durch chemische Kondensationsvorgänge werden diese Gele im Laufe der Zeit noch weiter stabilisiert [62]. In Bild 2-14 ist das Konzentrationsprofil eines inkongruenten Lösungsprozesses zum Zeitpunkt  $t$  ( $t \neq 0$ ) für eine aus den Komponenten A (mobil) und B (immobil) aufgebaute Matrix AB schematisch dargestellt. Zu Beginn des Lösungsprozesses kann die mobile Komponente A aus der

Kontaktzone zum Lösungsmittel den Feststoff ungehindert verlassen, während eine (Rest-) Matrix aus der Komponente B bestehen bleibt. Dies hat zur Folge, dass im weiteren Verlauf der Hydrolyse die A-Komponente (aus tiefer gelegenen Bereichen) zunächst durch die aus B aufgebaute Matrix diffundieren muss, um in die anstehende Lösung gelangen zu können. Die Kinetik dieses Prozesses ist somit nicht mehr von der Lösungsgeschwindigkeit kontrolliert, sondern diffusionskontrolliert. Bei einem solchen diffusionskontrollierten Prozess steigt der Korrosionsfortschritt ungefähr proportional zu der Quadratwurzel aus der Zeit ( $\sqrt{t}$ ) an.

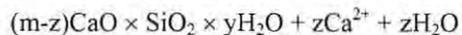
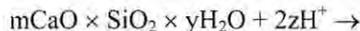


**Bild 2-14:** Inkongruente Zersetzung: Die mobile Komponente A wird herausgelöst. Die Matrix aus der Komponente B bleibt bestehen, so dass A durch B diffundieren muss, um in die anstehende Lösung zu gelangen.

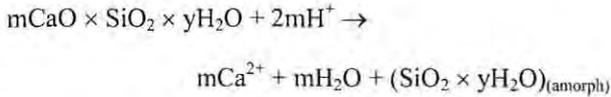
Im Folgenden wird dieser inkongruente Lösungsmechanismus exemplarisch an der hydrolytischen Korrosion des Calciumsilikathydrats diskutiert. Die chemische Zusammensetzung des Calciumsilikathydrats ist variabel und wird üblicherweise in der allgemeinen Form:



angegeben. Durch die Hydrolyse des Calciumsilikathydrats wird das Ca/Si-Molverhältnis durch die Freisetzung von Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) in der folgenden Weise erniedrigt:



Bei diesem Prozess entspricht das Calciumoxid (CaO) der mobilen Komponente A und das Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) der immobilen Komponente B. Nach Abgabe des gesamten Calciums gemäß:



ist das Calciumsilikathydrat vollständig in amorphes, wasserhaltiges Kieselgel (SiO<sub>2</sub> × yH<sub>2</sub>O)<sub>(amorph)</sub> und gelöstes Calcium (Ca<sup>2+</sup>) zersetzt. Die Hydrolyse des Calciumsilikathydrats beginnt an der Feststoffoberfläche im Kontakt zum Wasser. Entsprechend dem oben beschriebenen Reaktionsverlauf verbleibt dort daher schwerlösliches Kieselgel. Im weiteren Verlauf der Hydrolyse müssen die angreifenden Wasserstoff- sowie die gelösten Calciumionen diese Kieselgeschicht durchwandern.

Die beschriebene Korrosion des Calciumsilikathydrats macht deutlich, dass die Korrosion zementgebundener Baustoffe einen äußerst komplexen Prozess darstellt, der zudem von unterschiedlichen Parametern wie:

- der Porosität des Baustoffs,
- der Zusammensetzung des Baustoffs,
- dem verwendeten Zement,
- puzzolanischen oder latent hydraulischen Zusätzen,
- Kristallisations- und Lösungsprozessen usw.

beeinflusst wird. Allen Hydratphasen des Zements gemein ist die Tatsache, dass bei der Hydrolyse Calciumionen (mobile Phase) freigesetzt werden. Aus diesem Grund wird der Prozess der Hydrolysegeschwindigkeit zementgebundener Baustoffe – und damit deren Dauerhaftigkeit – empirisch über die Calciumfreisetzung bestimmt.

Ein entsprechendes Modell wurde von Grube et al. [50] auf Grundlage der Ergebnisse von Koelliker [74] und Locher et al. [84] erstellt. Mit diesem Modell kann der Betonabtrag durch chemisch angreifende, saure Wässer bemessen werden. Die Autoren ermittelten zunächst empirisch die spezifische Lösungsgeschwindigkeit von Calciumhydroxid aus Zementmörtel, indem sie die von Koelliker [74] in einem Zeitraum von rd. 60 Tagen bestimmten Lösungsgeschwindigkeiten der allgemeinen Form:

$$L_Z = B \times t_{(\min)}^M$$

Gl. 3

mit

- $L_Z$ : der spezifischen Lösungsgeschwindigkeit von Calciumhydroxid aus dem Zementstein in  $\text{mg}/(\text{d} \times \text{cm}^2)$ ,
- $t$ : der Zeit in Minuten und
- $B, M$ : den Feststoffparametern,

auf die erste Minute nach Versuchsbeginn extrapolierten. Die auf diese Weise berechnete spezifische Lösungsgeschwindigkeit des Calciumhydroxids aus dem Zementstein (spez.  $L_Z = 4,63 \times 10^{-6} \text{ g}_{\text{CaO}} / (\text{cm}^2 \times \text{s})$ ) entspricht in etwa der von Becker [8] bestimmten spezifischen Lösungsgeschwindigkeit von Calciumhydroxid (spez.  $L_{\text{CaO}} = 5,5 \times 10^{-6} \text{ g}_{\text{CaO}} / (\text{cm}^2 \times \text{s})$ ). Dementsprechend hängt in dem betrachteten Fall die Kinetik des Korrosionsprozesses von Zementstein zunächst von der spezifischen Lösungsgeschwindigkeit des Calciumhydroxids ab. Für den kompakten Baustoff unter äußerem chemischen Angriff ist jedoch nicht die Lösungsgeschwindigkeit sondern der Transport der gelösten Bestandteile entscheidend. Unter Berücksichtigung des Gesamtcalciumgehaltes berechneten Grube et al. [50] die Abtragstiefe ( $d_a$ ), die sich in 20 Jahren in stark angreifender Kohlensäure ergeben würde. Durch den Vergleich des berechneten Ergebnisses mit empirischen Ergebnissen von Locher et al. [84] zeigten sie, dass die in unterschiedlichen Untersuchungen ermittelten Ergebnisse gut übereinstimmen.

Auf Grundlage des 1. Fickschen Gesetzes leiteten Grube et al. [50] die folgende Gleichung für die Dicke der völlig ausgelaugten (entfestigten) Schicht, d. h. der zurückbleibenden Gelschicht ( $d_a$ ) ab:

$$x = d_a = \sqrt{(2 \times D \times V_{z1} \times (c_s - c_l) \times 1 / (m_l \times V_m) \times t)} = a \times \sqrt{t} \quad \text{Gl. 4}$$

Die Dicke der entfestigten Schicht ( $d_a$ ) bei lösendem Angriff kann demnach in Abhängigkeit von

- dem Verhältnis des löslichen Zementsteinvolumens zum gesamten Mörtelvolumen ( $V_{z1}/V_m$ ),
- der Calcium-Konzentrationsdifferenz im Mörtel ( $c_s$ ) und in der Lösung ( $c_l$ )
- dem Diffusionskoeffizienten des Calciums ( $D$ ) in  $\text{cm}^2/\text{s}$  und
- dem auslaugbaren Calciumgehalt ( $m_l$ ) in  $\text{g}/\text{cm}^3$

berechnet werden. Der Faktor  $a$  berücksichtigt die spezielle Zusammensetzung des Mörtels bzw. Betons und die Angriffsparameter des Lösungsmittels. Der von Grube et al. [50] hergeleitete Diffusionskoeffizient des Calciums in der verbleibenden „Schutzschicht“ aus  $\text{SiO}_2$ -Gel beträgt  $1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  und ist damit rd. 6-mal kleiner als in Wasser.

Instationäre Auslaugprozesse, ohne Desintegration der Struktur des Feststoffs lassen sich unter der Voraussetzung, dass

- die Lösungsprozesse im Vergleich zur Diffusion sehr schnell verlaufen,
- die betrachtete Probe ausreichend durchfeuchtet ist und
- die betrachtete Komponente in dem Eluenten vollständig löslich ist,

gemäß Hohberg et al. [20, 61, 60] mit den Fickschen Diffusionsgesetzen beschreiben. Da der Diffusionskoeffizient bei der Zementsteinkorrosion in der Regel konzentrationsabhängig ist, wird auch das 2. Ficksche Gesetz zur Beschreibung der Vorgänge benutzt. Die eindimensionale Diffusion kann für Zementstein nach Hohberg et al. [20, 61, 60] in der folgenden Form dargestellt werden:

$$\delta C/\delta t = D_e \delta^2 C/\delta x^2 = D/(T^2 \times R) \delta^2 C/\delta x^2, \text{ mit } D_e = D/(T^2 \times R) \quad \text{Gl. 5}$$

In dieser Formel beschreibt

- $C$  die Konzentration der diffundierenden Komponente in der Porenlösung (in  $\text{kmol}/\text{m}^3$ ),
- $t$  die Auslaugzeit (in s),
- $D$  ist der spezifische Diffusionskoeffizient,
- $D_e$  ist der effektive Diffusionskoeffizient (in  $\text{m}^2/\text{s}$ ),
- $T^2$  beschreibt als dimensionsloser Faktor die Tortuosität, die die Porosität und Gewundenheit der Poren berücksichtigt,
- $R$  ist ein dimensionsloser Verzögerungsfaktor und
- $x$  entspricht der Distanz von der Oberfläche in den Zementstein (in m).

Im 2. Fickschen Gesetz wird der effektive Diffusionskoeffizient ( $D_e$ ) verwendet, da der Weg, den die Teilchen durch das gewundene Kapillarsystem des Mörtels

zurücklegen müssen, länger ist, als der, den sie in einer Flüssigkeit zurücklegen müssten. Über die Verwendung des effektiven Diffusionskoeffizienten werden damit die Porosität des Baustoffs und zusätzlich chemische Reaktionen der Komponenten mit den Porenwänden berücksichtigt. Die analytische Lösung des Fickschen Gesetzes wird von Crank [18] mit der Fehlerfunktion (erf) wie folgt beschrieben:

$$C = C_0 \times \text{erf} (x/\sqrt{(D \times x \times t/(T \times x^2 \times R))}) = C_0 \times \text{erf} (x/\sqrt{(D \times x \times t)}) \quad \text{Gl. 6}$$

$C_0$  stellt die anfängliche Konzentration der betrachteten Komponente im Feststoff dar. Für den Fall, dass die betrachteten Stoffe nicht vollständig im Eluenten löslich sind (dies trifft für Calcium bei zementgebundenen Stoffen nicht zu) muss für  $C_0$  die empirisch ermittelte, maximal mobilisierbare Konzentration eingesetzt werden.

Der effektive Diffusionskoeffizient eines Materials lässt sich mit dem zeitlichen Fluss der diffundierenden Substanz durch die Probenoberfläche bestimmen:

$$J(t)_{x=0} = C_0 \sqrt{(D_e/t \times \pi)} = \sum_{i=1}^n (C_i - C_0) V/(A \times t_i) \quad \text{Gl. 7}$$

mit:

- n: Anzahl der Zyklen
- $t_i$ : Gesamte Auslaugzeit [s]
- V: Volumen des Eluenten [l]
- A: Oberfläche des Prüfkörpers [ $\text{m}^2$ ]
- $C_0$ : ursprüngliche Konzentration im Eluenten [mmol/l]
- $C_i$ : ausgelaugte Konzentration nach i Zyklen [mmol/l]
- $J_i$ : Stofftransport [ $\text{mmol}/(\text{s m}^2)$ ]

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus der Konzentration der Ionen im Feststoff  $S_0$  (in mmol/l) zum Zeitpunkt  $t = 0$  nach Hohberg et al. [61, 60]:

$$D_e = \pi \times t (J_i/S_0)^2 \quad \text{Gl. 8}$$

Diffusionsprofile werden mit einem als konstant angenommenen effektiven Diffusionskoeffizienten berechnet.

## **2.2 Zementsteinporosität von Mörtel und Beton**

### **2.2.1 Entstehung und Klassifizierung von Poren im Zementstein von Mörtel und Beton**

Wenn die im Mörtel und Beton verwendeten Gesteinskörnungen dicht sind, hängt deren Porosität im Wesentlichen vom Zementstein ab. Der Zementsteinanteil im Beton liegt bei ca. 25 - 30 Volumen-%, im Mörtel kann sein Anteil auch höher liegen. Zementstein ist ein poröses Material. Der Größe nach wird im Zementstein im Allgemeinen zwischen fünf Porenarten unterschieden, allerdings erfolgt die Zuordnung der Porengrößenbereiche zur Porenart nicht einheitlich. In Tafel 2-4 sind sinnvolle Einteilungsbereiche zusammengestellt.

Die Definition der Gelporen bereitet einige Schwierigkeiten. Sie werden zum Teil als „die Hohlräume zwischen den sehr feinen Hydratphasen, die den Raum nicht vollständig ausfüllen“, verstanden [13], zum Teil auch als „struktureller Teil der Reaktionsprodukte“ [40]. Die Gelporen sind nur geringfügig größer als Wassermoleküle, deren Durchmesser etwa 0,3 nm beträgt. Bei vollständiger Hydratation bindet Zement chemisch rd. 25 - 28% seiner Masse an Wasser (Wassorzementwert von  $w/z = 0,25 - 0,28$ ). Da die Hydratation mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist (die Klinkerphasen haben ein geringeres Volumen als die Hydratationsprodukte), ist ein zusätzlicher Raum erforderlich, in den die Hydratphasen wachsen können. Dieser zusätzlich benötigte Raum wird durch das Anmachwasser bereitgestellt. Für die vollständige Hydratation hat sich ein (experimentell bestimmter) Mindestwassorzementwert von  $w/z \approx 0,38$  als notwendig erwiesen [133].

**Tafel 2-4:** Begriffliche Einordnung der in der Literatur anzutreffenden Beschreibung verschiedener Porenarten [59, 85, 90, 111, 113, 130].

Porenart	Porenradienbereiche
Gelporen	< 0,01 bzw. < 0,03 $\mu\text{m}$
Kapillarporen	0,01 bzw. 0,03 - 100 $\mu\text{m}$
Luftporen	1 bzw. 5 - 1000 $\mu\text{m}$
Verdichtungsporen	> 1 mm

Das gebundene Wasser im Zementstein nimmt einen geringeren Raum ein, als das freie Wasser. Deshalb ist das Volumen der Ausgangsprodukte Wasser und Zement zusammen größer als das der Reaktionsprodukte. Aus diesem als „chemisches Schrumpfen“ bezeichneten Vorgang entstehen die sogenannten Schrumpfporen, die in der Regel den Kapillarporen zugeordnet werden.

Um einen gut verarbeitbaren Mörtel oder Beton zu erhalten, muss im Allgemeinen mehr Wasser zugegeben werden, als für die vollständige Hydratation der Zementphasen erforderlich ist. Das Überschusswasser bildet zusätzliche Kapillarporen, d. h. weitere Porenräume, die von den Hydratationsprodukten auch bei abgeschlossener Hydratation nicht mehr vollständig ausgefüllt werden können. Der Anteil der Kapillarporen nimmt oberhalb des Mindestwasserzementwerts von  $w/z = 0,38$  schnell zu. Bei einem Wasserzementwert von  $w/z > 0,60$  sind die Kapillarporen dann größtenteils miteinander verbunden [129, 133]. Der in der Literatur den Kapillarporen zugeordnete obere Porenradius liegt bei etwa 100  $\mu\text{m}$ .

Die meist kugelförmigen Luftporen entstehen durch die gezielte Zugabe von Luftporenbildnern, die Verdichtungsporen resultieren aus einer nicht ausreichenden Verdichtung.

Ein porenfreier Zementstein ist aus den oben genannten Gründen nicht erreichbar. Die Nachbehandlung des zementgebundenen Baustoffs beeinflusst darüber hinaus die Entwicklung des Zementsteingefüges besonders im oberflächennahen Bereich [112]. Die mathematische Berechnung des Zementsteinporenraums in Abhängigkeit vom Wasserzementwert bei 100%-iger Hydratation erfolgte beispielsweise durch Czernin [19].

### 2.2.2 Einfluss der Carbonatisierung auf die Zementsteinstruktur

Als Carbonatisierung wird die Reaktion des in der Luft enthaltenen Kohlendioxids mit den Hydratphasen verstanden. Der Carbonatisierung von

Zementstein an Luft kommt in der vorliegenden Arbeit lediglich eine untergeordnete Rolle zu. Daher sollen die grundlegenden Aspekte nur kurz zusammengefasst werden.

Diffundiert Kohlendioxid in das Kapillarporensystem des Portlandzementsteins, so löst es sich in dem auf der Oberfläche der Hydratphasen befindlichen Porenlösungsfilm. Dort reagiert es mit dem Calciumhydroxid und den Alkalihydroxiden zum Carbonat.

Alle Hydratphasen des Zementsteins können carbonatisiert werden:

- das Calciumsilikathydrat reagiert mit der Luftkohlendioxid zu Calciumcarbonat und amorphem, porösem Kieselsäuregel,
- das Tetracalciumaluminathydrat carbonatisiert zu Monocarbonat und
- die AFm- und AFt-Phasen reagieren mit der Luftkohlendioxid zu Monocarbonat, Calciumcarbonat, Gips und amorphem Aluminiumhydroxid.

Die Carbonatisierung von Portlandzement führt zu einer Gefügeverdichtung, da das Calciumhydroxid ein geringeres Molvolumen ( $M_{\text{Portlandit}} = 33,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) als die entstehenden möglichen Calciumcarbonatmodifikationen ( $M_{\text{Calcit}} = 36,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $M_{\text{Valerit}} = 37,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $M_{\text{Aragonit}} = 33,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) besitzt. Das Carbonatisieren erhöht die Druckfestigkeit des Zementsteins, führt allerdings auch zu einem Schwindvorgang, dessen Ursachen in den strukturellen Veränderungen der Calciumsilikat- und Aluminatphasen liegen könnten [83].

Bei Zementen, deren Calciumhydroxidgehalt durch z. B. Hüttensand stark reduziert ist, wird eine Porositätsvergrößerung im Kapillarporenbereich festgestellt. Diese ist auf die Zersetzung der in diesen Zementen in großem Anteil vorhandenen Calciumsilikathydrate zurückzuführen [87].

Die Porengrößenverteilung im Zementstein hat Einfluss auf seinen Feuchtegehalt. Auf der Oberfläche der Poren bildet sich ein Wasserfilm, dessen Dicke von der relativen Feuchte der Umgebungsluft abhängt. Bei feinen Poren führt das dazu, dass diese durch die sogenannte „Kapillarkondensation“ vollständig mit Wasser gefüllt werden. Die wassergefüllten Kapillarporen stören die Kohlendioxiddiffusion, so dass die Carbonatisierung behindert wird. Wenn die Umgebungsluftfeuchtigkeit demgegenüber zu trocken ist, fehlt der für die Carbonatisierung erforderliche Wasserfilm auf den Oberflächen. Aus den oben genannten Gründen carbonatisiert Zementstein im relativen Feuchtebereich von 50 - 70% am schnellsten [73]. Bei gleichbleibendem Angriff verläuft die Carbonatisierung in etwa proportional zur Quadratwurzel aus der Zeit.

## 3 Versuchsprogramm

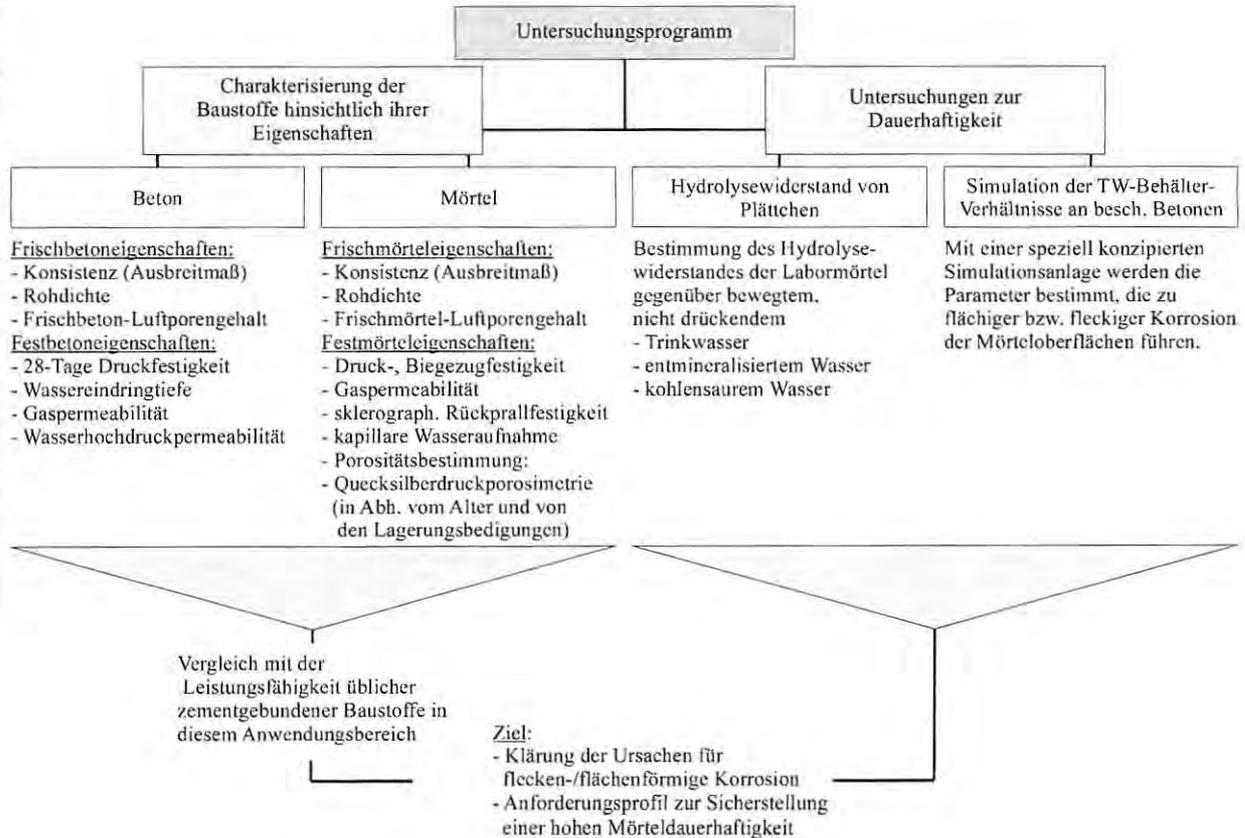
### 3.1 Laboruntersuchungsprogramm der Forschungsarbeit

Das Untersuchungsprogramm, das im Rahmen der Forschungsarbeit im Labor durchgeführt wurde, ist schematisch in Bild 3-1 dargestellt. Das Programm ist in zwei Forschungsschwerpunkte gegliedert:

- Im ersten Forschungsschwerpunkt werden mit umfangreichen Prüfungen die Eigenschaften der im Rahmen des Forschungsprojektes hergestellten Mörtel und Betone in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung charakterisiert. Hierzu werden neben Festigkeitsprüfungen vor allem Prüfungen ausgewählt, mit denen das Baustoffgefüge (die offene Porosität) charakterisiert werden kann – da erfahrungsgemäß das oberste Ziel in Bezug auf einen hohen chemischen Widerstand zementgebundener Materialien die Herstellung eines dichten Baustoffs ist. Ziel dieser Untersuchungen ist zum einen die Überprüfung der Eignung verschiedener Prüfverfahren zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit von zementgebundenen Mörteln und zum anderen die Erarbeitung eines umfangreichen Prüfungsdatensatzes, aus dem die Leistungsfähigkeit von Mörteln hervorgeht. Mit dem Datensatz sollen anschließend technische Anforderungen vorgeschlagen werden, mit denen die Dauerhaftigkeit von Beschichtungsmörteln sichergestellt werden kann.
  
- Im zweiten Forschungsschwerpunkt wird das im theoretischen Teil der Arbeit diskutierte Hydrolyseverhalten und die daraus resultierende Dauerhaftigkeit der unterschiedlich zusammengesetzten Mörtel und Betone untersucht. Hierzu wird in einem Versuch der chemische Widerstand von Mörtelplättchen gegenüber unterschiedlich aggressivem Wasser ermittelt. In einem weiteren Versuch wird anschließend in einer speziell konzipierten Simulations-Anlage – mit der die Verhältnisse in Trinkwasserbehältern nachgestellt werden können – den Ursachen für die unterschiedlichen Korrosionserscheinungen (fleckig und flächig) unter Verwendung mineralogischer und chemischer Untersuchungsmethoden nachgegangen.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Untersuchungen und Ergebnisse beschrieben, die die Baustoffe charakterisieren. Anschließend werden die im Labor durchgeführten Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Mörteln und Betonen erläutert.

Bild 3-1: Übersicht über die Struktur des Laboruntersuchungsprogramms.



### 3.2 Beton, Prüfverfahren und Prüfprogramm

Die konzipierten Betone dienen als Referenzproben zu den hergestellten Mörteln. Typische Leistungsmerkmale der Betone sollen mit denen von Mörteln verglichen werden.

An allen im Labor hergestellten Betonen wurden 10 Minuten nach dem Mischen das Ausbreitmaß ( $a_{10}$ ), der Frischbeton-Luftporengehalt und die Frischbetonrohddichte nach DIN 1048-1 [23] bestimmt.

Von jeder Betonmischung wurden drei Würfel mit 150 mm Kantenlänge in Stahlformen hergestellt und auf dem Rütteltisch verdichtet. Die Würfel wurden entsprechend den Vorgaben der DIN 1048-5 [25] nach 24 Stunden ausgeschalt, 6 Tage im Feuchtraum (20°C und 100% rel. Feuchte) aufbewahrt und anschließend bis zum 28. Tag im Normklima (20°C und 65% rel. Feuchte) gelagert. Am 28. Tag wurde dann die Druckfestigkeit bestimmt. Die 28 Tage Druckfestigkeit ist eine grundlegende Festbetoneigenschaft zur Klassifizierung der mechanischen Festigkeit des Baustoffs.

Da der Beton im Trinkwasserbereich zum Einsatz kommen soll, muss er die Anforderungen für wasserundurchlässigen Beton erfüllen. Um dies nachzuweisen, wurde an Betonplatten (200 × 200 × 120 mm<sup>3</sup>) gemäß DIN 1048-5 [25] die Wassereindringtiefe bestimmt. Die Platten wurden nach 24 Stunden ausgeschalt. Eine Prüffläche von 100 mm Durchmesser wurde mit einer Drahtbürste aufgeraut. Anschließend lagerten die Platten bis zum 27. Tag bei 20°C unter Wasser. Im Alter von 28 Tagen wurde dann für drei Tage ein Wasserdruck von 0,5 N/mm<sup>2</sup> auf die Platte senkrecht zur Einfüllrichtung aufgebracht. Die Körper wurden sofort nach der Druckentlastung gespalten (die Fläche, die dem Wasserdruck ausgesetzt war, soll hierzu unten liegen), um die größte Eindringtiefe des Wassers zu messen. Die Wassereindringtiefe darf je nach Anforderung 50 mm bzw. 30 mm nicht überschreiten.

Zusätzlich wurde an zwei Betonscheiben (Ø 150 mm, h = 50 mm) die Wasserdurchlässigkeit bei einem Druck von 200 bar in einer Wasserhochdruckanlage geprüft. Die Betonscheiben wurden nach einem Tag ausgeschalt, 27 Tage unter Wasser gelagert, weitere 28 Tage im Normklima (20°C und 65 % rel. Feuchte) aufbewahrt und am 56. Tag geprüft. Dieser Versuch liefert einen zusätzlichen physikalischen Kennwert für die offene Porosität der Prüfbetone.

An zwei weiteren Scheiben wurde die Gaspermeabilität gemäß DAfStb Heft 422 [14] bestimmt. Für den Transport von Flüssigkeiten und Gasen stellt die offene Porosität eine wichtige Einflussgröße dar. Als Maß für die offene Porosität wird hierzu die Gasdurchlässigkeit im einachsigen

Durchströmungsversuch bei einseitigem Überdruck an Betonscheiben ( $\varnothing = 150$  mm,  $h = 50$  mm) ermittelt [49]. Die Scheiben wurden hierzu 24 Stunden nach der Herstellung ausgeschalt, 6 Tage in Folie gelagert und 28 Tage im Normklima ( $20^{\circ}\text{C}$  und 65 % rel. Feuchte) aufbewahrt. Mit Hilfe der

- Probekörperhöhe ( $h$  in m),
- der Probekörperquerschnittsfläche ( $A$  in  $\text{m}^2$ ),
- der Gasdurchflussrate ( $Q$  in  $\text{m}^3/\text{s}$ ),
- der Gasviskosität ( $\eta$  in  $\text{N s}/\text{m}^2$ ),
- des Eingang- und Ausgangsdrucks ( $p_e$  und  $p_a$  (Atmosphärendruck)) und
- des Messdrucks ( $p$ , der in der verwendeten Apparatur  $p_a$  entspricht in  $\text{N}/\text{m}^2$ )

wird mit dem Hagen-Poiseuillschen Gesetz bei diesem Versuch als Kenngröße für die Strömung gasförmiger, komprimierbarer Medien der spezifische Permeabilitätskoeffizient  $K$  (in  $\text{m}^3$ ) wie folgt berechnet:

$$K = \eta \times \frac{2 \times Q \times p_0 \times h}{A \times (p^2 - p_a^2)} \quad \text{Gl. 9}$$

Entsprechend den Voraussetzungen des Hagen-Poiseuillschen-Gesetzes führt die Gleichung nur für laminare Strömungen zu einem konstanten Werkstoffkennwert.

Übliche Betone weisen bei der Verwendung von Sauerstoff als Prüfgas Permeabilitätskoeffizienten von  $10^{-14}$  -  $10^{-19}$   $\text{m}^2$  auf [48].

In Tafel 3-1 ist der Prüfplan dargestellt.

Tafel 3-1: Prüfplan der Betonversuche

Prüfmethode	Druckfestigkeit	Wasserundurchlässigkeit	Wasserpermeabilität	Gaspermeabilität
Probekörper	Würfel 150×150×150 mm <sup>3</sup>	Platten 200×200×120 mm <sup>3</sup>	Scheibe Ø 150 mm, h: 50 mm	Scheibe Ø 150 mm, h: 50 mm
Anzahl	3	3	2	2
Lagerung in Tagen (d)				
Ausschalen	1 d	1 d	1 d	1 d
Wasser	6 d	27 d	27 d	-
Folie	-	-	-	6 d
Normklima (20°C/ 65% r. F.)	-	-	28 d	28 d
Prüftermin	28 d	28 d	56 d	35 d

### 3.3 Mörtel, Prüfverfahren und Prüfprogramm

#### 3.3.1 Standardverfahren

An allen Mörteln wurden 10 Minuten nach dem Mischen das Ausbreitmaß ( $a_{10}$ ), der Frischmörtel-Luftporengehalt und die Frischmörtelrohichte nach DIN 18555-2 [26] bestimmt.

Für Festigkeitsprüfungen des Beschichtungsmörtels wurden je Mischung 60 Prismen ( $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ ) in Stahlformen hergestellt. Die Mörtel wurden in zwei Schichten in die Formen eingefüllt. Die erste Schicht wurde 10 Sekunden auf dem Rütteltisch verdichtet, anschließend wurde die zweite Schicht eingefüllt und der Mörtel rd. 30 Sekunden verdichtet. Die Prismen wurden nach 24 Stunden ausgeschalt. Die eine Hälfte der Probekörper wurde unter Wasser, die andere Hälfte an Luft im Normklima (20°C und 65% rel. Feuchte) gelagert. An diesen Prismen wurde der Einfluss der Zusammensetzung (Zementart, Wasserzementwert, Zusatzmittel und Zusatzstoffe, Lagerungsart) auf folgende Mörtel Eigenschaften untersucht: Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit, Oberflächen-Rückprallfestigkeit, Porosität). An jeweils drei Prismen wurden die 1, 2, 28, 91 und 365-Tage Druck- und Biegezugfestigkeit sowie die Oberflächen-Rückprallfestigkeit mit dem Sklerographen (siehe Kapitel 3.3.2) ermittelt. Diese Prüfungen dienen der Beurteilung der Festigkeitsentwicklung der Mörtel.

18 (bzw. 27) Prismen ( $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ ) wurden zur Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme hergestellt. Die Prismen wurden nach einem Tag ausgeschalt und zum Teil unter Wasser und zum Teil im Normklima (20°C und 65% rel. Feuchte) gelagert. Die kapillare Wasseraufnahme wurde an den

unterschiedlich gelagerten Mörtelprismen nach 28, 91 und zum Teil auch nach 365 Tagen ermittelt.

Die kapillare Wasseraufnahme wird nach DAfStb Heft 422 [14] wie folgt bestimmt:

Mörtelprismen ( $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ ) werden im Normklima ( $20^\circ\text{C}$  und 65% rel. Feuchte) so in Wasser von  $20^\circ\text{C}$  gestellt, dass die Unterseite vollkommen mit Wasser benetzt ist und der Körper rd.  $5 \pm 1 \text{ mm}$  in das Wasser eintaucht. Die Probe wird zudem vor Zugluft geschützt. Nach 3, 6, 24 und 72 Stunden wird die Probe gewogen ( $m_{\text{wak}}$ ). Mit der eingetauchten Grundfläche  $A$  und dem Ausgangsgewicht  $m_0$  wird die flächenbezogene kapillare Wasseraufnahme mit der folgenden Formel berechnet:

$$W_{\text{ak}} = (m_{\text{wak}} - m_0)/A \quad \text{Gl. 10}$$

Angegeben wird der  $W_{\text{ak}24}$  -Wert, d. h. die flächenbezogene kapillare Wasseraufnahme nach 24 Stunden (in  $\text{g}/\text{cm}^2$ ) und das zeitliche kapillare Saugen (in g).

Nach Augenschein kann zudem an den Seitenflächen der Proben die kapillare Saughöhe bestimmt werden. Diese Feststellung ist jedoch meist schwierig, da keine scharfe Trennlinie zwischen dem feuchten und weniger feuchten Bereich der Probe entsteht.

Die von jeder Mörtelmischung hergestellten Prismen wurden wie folgt vor der kapillaren Wasseraufnahme gelagert und präpariert:

Lagerungsart I: 6 (bzw. 9) Proben wurden 7 Tage feucht bei  $20^\circ\text{C}$  konserviert, anschließend an Luft von  $20^\circ\text{C}$  und 65% rel. Feuchte gelagert und im Alter von 28 und 91 (und z. T. 365 Tagen) ohne weitere Präparation geprüft.

Lagerungsart II: 6 (bzw. 9) Proben wurden 7 Tage feucht bei  $20^\circ\text{C}$  und anschließend an Luft von  $20^\circ\text{C}$  und 65% rel. Feuchte gelagert. Im Alter von 28 und 91 (und z. T. 365) Tagen wurden die Proben nach DAfStb Heft 422 [14] bei  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  14 Tage getrocknet, anschließend auf  $20^\circ\text{C}$  abgekühlt und beprobt.

Lagerungsart III:

6 (bzw. 9) Proben wurden nach 1 Tag in der Stahlform unter Wasser gelagert. Im Alter von 28 und 91 (und z. T. 365) Tagen wurden diese Proben ebenfalls bei  $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  14 Tage getrocknet, anschließend auf  $20^\circ\text{C}$  abgekühlt und geprüft.

Mit den Untersuchungen soll die Aussagekraft der kapillaren Wasseraufnahme als Kriterium für die offene Porosität überprüft werden. Außerdem soll geprüft werden, ob mit Hilfe dieser Prüfmethode auf den Zusatz von Hydrophobierungsmitteln im Trockenmörtel geschlossen werden kann.

Zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit wurden je Mischung zwei Mörtelscheiben ( $\varnothing 150 \text{ mm}$ ,  $h = 50 \text{ mm}$ ) hergestellt. Die Scheiben wurden nach 24 Stunden entschalt und 6 Tage in Folie konserviert. Anschließend wurden sie 28 Tage im Normklima ausgelagert. Im Alter von 35 Tagen wurde unter einseitigem Druck die Gasdurchlässigkeitsprüfung nach DAfStb Heft 422 [14] durchgeführt.

Die Gasdurchlässigkeit ist ein Maß für die offene Porosität eines Materials. Die Eignung dieser Standardprüfung als Beurteilungskriterium für die Güte von Mörteln soll hierdurch näher untersucht werden.

In Tafel 3-2 sind die an den Mörteln durchgeführten Standardprüfungen aufgeführt.

Tafel 3-2: Prüfplan der Mörteluntersuchungen

Prüf- methode	Druck und Biegezugfestigkeit		Sklerografische Rückprall- festigkeit		Kapillare Wasseraufnahme		Gasdurch- lässigkeit	
	Probekörper	Prisma $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$		Prisma $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$		Prisma $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$		Scheibe $\varnothing 150 \text{ mm}$ , $h: 50 \text{ mm}$
Anzahl	15	15	15	15	6	6	6	2
<b>Lagerung in Tagen (d)</b>								
Ausschalen	1 d	1 d	1 d	1 d	1 d	1 d	1 d	1 d
Wasser	x	-	x	-	x	-	-	-
Folie	-	6 d	-	6 d	-	6 d	6 d	6 d
Normklima (20/65)	-	x	-	x	-	x	x	28 d
Prüftermin	1, 2, 28, 91, 365d		1, 2, 28, 91, 365d		28, 91, (365)d		35d	

x: Lagerung bis zum Prüftermin

### 3.3.2 Messung der Festigkeit dünner Beschichtungen: Rückprallfestigkeit

Es existiert noch kein Verfahren, mit dem die Festigkeit von dünnen Beschichtungen quantitativ gemessen werden kann. Problematisch ist bei herkömmlichen Rückprallfestigkeitsmessungen, z. B. mit dem Rückprallhammer nach Schmidt, die geringe Schichtdicke der Beschichtung, die oft nur rd. 3 mm beträgt. Durch die geringe Dicke des Materials ist nicht sichergestellt, ob der ermittelte Festigkeitskennwert auf die Beschichtung oder den Untergrund zurückzuführen ist. Rückprallhämmer nach DIN 1048-2 [24] würden bei dünn aufgetragenen Putzen und Mörteln diese durchschlagen und im Wesentlichen nur die Festigkeit des Untergrunds messen.

Die Rückprallfestigkeit der Beschichtungsmörtel wurde daher mit einem aus der Metallkunde stammenden, empfindlicheren Rückprallgerät, dem Sklerographen (Bild 3-2), bestimmt. Mit vergleichenden Druckfestigkeitsuntersuchungen soll eine Beziehung zwischen den Ergebnissen der genormten Druckfestigkeitsprüfung und der sklerographischen Rückprallfestigkeitsprüfung hergestellt werden.

Der Sklerograph wird in der Metallkunde eingesetzt, um z. B. die Qualität von Stahl an Bauteilen zerstörungsfrei zu überprüfen. Mit diesem Messgerät können auch dünne Oberflächenbeschichtungen auf ihre Festigkeit hin untersucht werden.

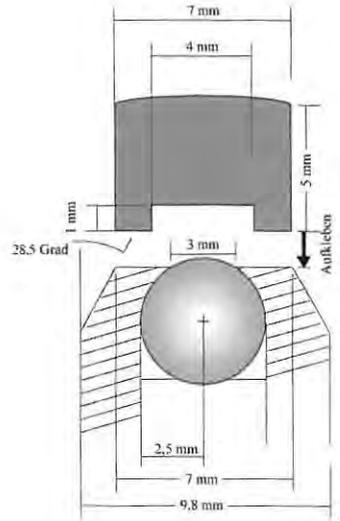
Ein leicht abgerundetes Fallgewicht, nur beschleunigt durch die Erdanziehung, trifft bei dieser Methode auf die Probe auf. Die Schlagenergie bewirkt einen von der Festigkeit des Materials abhängigen Rückprall. Durch die im Kopf des Sklerographen eingebaute Fangvorrichtung wird das Fallgewicht in der größten Rückprallhöhe festgehalten. Die Rückprallstrecke, die in Skalenteilen am oberen Rand des Fallgewichts abgelesen wird, gibt Aufschluss über die Festigkeit der Probe.

Bei den im Vergleich zu Metalloberflächen „weichen“ Beschichtungsflächen verursacht die Kugel des Sklerographen durch den Aufprall erhebliche Eindrücke, die die Rückprallwerte mindern und auch hier eine starke Abhängigkeit der Ergebnisse von der Beschichtungsdicke verursachen. Um die Rückprallhöhen des Fallgerätes auf wenig festen Beschichtungsstoffen zu erhöhen und die Eindrücke zu vermindern, wurde die Aufprallfläche durch Aufkleben eines in einer feinmechanischen Werkstatt hergestellten vergrößerten Kopfes (von 3 mm auf 7 mm) verbreitert. Der Kugelradius am Kopf des Fallgewichts wurde somit auf rd. 25 mm erhöht (Bild 3-3).

Da der Sklerograph nur die Messung an waagerechten Flächen erlaubt, müssen zur Prüfung von beschichteten Behälterwänden Bohrkerne gezogen werden. Diese können dann mit waagrecht liegender Beschichtungsfläche in einen Schraubstock fest eingespannt und beprobt werden.



**Bild 3-2:** Rückprallhärteprüfer - Sklerograph



**Bild 3-3:** Schematische Darstellung des Sklerographenbolzens mit verbreiteter Aufprallfläche.

Zur Prüfung der Rückprallfestigkeit der Labormörtel wurden Prismen ( $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ ) hergestellt. Diese wurden zur Messung mit einer glatten Seite auf einen feststehenden, massiven Untergrund gelegt. Von jeder Mörtelprobe wurden mindestens  $2 \times 10$  Rückprallfestigkeitskennwerte bestimmt.

Der praxisnahe Einsatz des Messgerätes soll in Verbindung mit den Laborprüfungen die Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Messgerätes ermöglichen.

### 3.3.3 Porositätsbestimmung

Die korrekte Bestimmung der Gesamtporosität ist ein nur schwer zu erreichendes Ziel, weil die Probenpräparation und Messmethode das Ergebnis beeinflussen. Die Bestimmung der Porosität zementgebundener Baustoffe setzt zunächst die Entfernung des Wassers aus den Poren bzw. des adsorptiv auf der Oberfläche der Hydratationsprodukte gebundenen Wassers voraus. Das

Schichtwasser in den Hydratphasen soll bei der Trocknung nicht ausgetrieben werden, da die dadurch bedingten Volumenveränderungen das Ergebnis verfälschen würden. Nach der Trocknung werden bei den unterschiedlichen Messverfahren die Poren wieder mit der Messsubstanz gefüllt.

Die Probentrocknung kann mit den folgenden Methoden erfolgen:

- Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C in einer CO<sub>2</sub>-freien Atmosphäre,
- Vakuumtrocknung über Trockeneis und Alkohol (d-Vakuumtrocknung),
- Vakuumtrocknung bei 20°C,
- Trocknung bei 20°C über einem Trocknungsmittel (z. B. Magnesiumperchlorat, CaCl<sub>2</sub>, Silika-Gel), wobei anfänglich ein Vakuum gezogen wird,
- Trocknung über flüssigem Stickstoff,
- Wasserentfernung mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels.

Die Trocknungsart kann nachweislich das fragile Zementsteingefüge verändern. Mit der Trocknung bei 105°C werden grundsätzlich höhere Porenvolumen am Zementstein bestimmt als mit den anderen oben aufgeführten Methoden. Mit dieser Trocknungsart wird nicht nur das Porenwasser und das adsorbierte Wasser ausgetrieben, sondern auch das Zwischenschicht- bzw. Gelporenwasser aus einigen strukturbildenden Phasen entfernt. So wird beispielsweise das Kristallgitter des Ettringits bei Temperaturen zwischen 90 - 100°C durch den Wasserverlust derart zerstört, dass der röntgenographische Nachweis des Ettringits nicht mehr möglich ist. Auch die Calciumsilikathydrat- und AFm-Phasen werden bei diesen Temperaturen bereits teilweise dehydratisiert. Das Porengefüge des Zementsteins wird durch die aus dieser Dehydratation bedingten Volumenänderung zu höheren Porositäten hin verändert. Daher wird diese Trocknungsmethode von Zhang et al. [135] als ungeeignete Präparationsmethode bezeichnet. Nach Untersuchungen von Marsh [89] werden bei der Trocknung bei 105°C besonders die Poren im Bereich von < 0,12 µm zu größeren Werten hin verändert.

Zhang et al. [135] untersuchten den Einfluss der 24-stündigen reinen Vakuumtrocknung bei 20°C im Vakuumofen, der Vakuumtrocknung (bei rd. 0,04 mbar) über Silika-Gel bzw. über CaCl<sub>2</sub> bis zur Gewichtskonstanz sowie der 24-stündigen d-Vakuumtrocknung (bei rd. 0,04 mbar) mit einer aus Trockeneis und Methanol bestehenden Kältefalle (-79°C) auf synthetisch hergestelltem

pulverförmigem AFt und AFm. Dabei wurden an den genannten Materialien vor und nach bestimmten Trocknungszeiten pulverröntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Sie kamen zum Ergebnis, dass die Vakuumtrocknung innerhalb von 24 Stunden die reinen AFt-Phasen derart stark entwässert, dass die Kristallstruktur zusammenbricht und die Proben daher röntgenamorph werden. Demgegenüber führt die Vakuumtrocknung über Silika-Gel und Trockeneis zu keiner signifikanten Entwässerung der AFt Phasen. Der chemische Wassergehalt sank zwar durch die Trocknung von 32 auf rd. 29 H<sub>2</sub>O je Formeleinheit, da jedoch röntgenographisch keine Peakverschiebung nachweisbar ist, gehen Zhang et al. [135] davon aus, dass diese Entwässerung zu keiner Volumenveränderung führt. Bei den über CaCl<sub>2</sub> bis zur Gewichtskonstanz getrockneten AFt-Phasen fiel der Wassergehalt auf 22 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit. Die Trocknungsart führt zu einer Reduzierung der Peakintensität, was auf eine teilweise Zerstörung des AFt-Kristallgitters zurückzuführen ist.

Alle Trocknungsarten verändern nach Zhang et al. [135] den Wassergehalt eines Anteils der AFm-Phase von 12 H<sub>2</sub>O auf 10 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit. Diese Entwässerung führt zu einer röntgenographisch nachweisbaren Volumenverminderung, die mit hoher Wahrscheinlichkeit die Mikrostruktur im Zementstein verändern wird.

Dieselben Untersuchungen sowie zusätzliche quecksilberdruckporosimetrische Bestimmungen wurden von Zhang et al. [135] anschließend an einem 30 Tage hydratisierten Calciumsulfoaluminat-Zement durchgeführt. Sie stellten dabei fest, dass die Entfernung des Zwischenschichtwassers bzw. Kristallwassers in einem Zementstein erwartungsgemäß langsamer erfolgt als in losem Kristallpulver. Sowohl die 24-stündige Vakuumtrocknung als auch die 24-stündige d-Vakuumtrocknung führten nur noch zu leichten Entwässerungen der AFt- und/oder AFm-Phasen, wobei diese bei der d-Vakuumtrocknung am geringsten ausfielen. Die an dem Zementstein bestimmten Porositäten lagen nach der 24-stündigen Vakuumtrocknung leicht höher als diejenigen, die nach der d-Trocknung bestimmt wurden. Die Forscher gehen deshalb davon aus, dass die 24-stündige Vakuumtrocknung über Trockeneis die schonendste Methode ist. Die reine Vakuumtrocknung und die Vakuumtrocknung über Silikagel stellen jedoch ebenfalls geeignete Probenpräparationsmethoden dar.

Für vergleichbare und repräsentative Ergebnisse muss die Probenvorbereitung (Trocknung) genau festgelegt werden. Wie oben beschrieben, gilt die 24-stündige Vakuumtrocknung über Silika-Gel bei 20°C als relativ schonend. Nach Künzel et al. [76] stellt sich nach einer gewissen Zeit der Evakuierung eine relative Feuchte ein, die aus dem Wasserdampfpartialdruck (p) und dem

temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck ( $p_s$ ) im Trockner berechnet werden kann:

$$\text{rel. Feuchte} = p / p_s \quad \text{Gl. 11}$$

Nach der Trocknung kann die Porositätsbestimmung auf verschiedene Weise erfolgen. Mögliche und gängige Verfahren sind z. B.:

- die Quecksilberdruckporosimetrie,
- die Vakuumsättigung mit Wasser und
- die Stickstoffsorption.

### 3.3.4 Quecksilberdruckporosimetrie

Das im vorliegenden Forschungsprojekt hauptsächlich verwendete Verfahren der Quecksilberdruckporosimetrie beruht auf der Messung des in einen porösen Feststoff eingepressten Quecksilbervolumens in Abhängigkeit vom jeweiligen Druck und erfolgt gemäß DIN 66133 [29]. Der aufzuwendende Druck ist bei dem Verfahren umgekehrt proportional zur Porenöffnung. Aus den gemessenen Werten wird mit Hilfe der Washburn-Gleichung (Gl. 12) unter der Annahme eines Zylinderporenmodells eine Porenradienverteilung berechnet.

$$r = (2 \times \sigma \times \cos \theta) / p \quad \text{Gl. 12}$$

- $r$  = Zylinderporenradius
- $p$  = Druck des Quecksilbers
- $\sigma$  = Oberflächenspannung des Quecksilbers
- $\theta$  = Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Feststoff

Die Quecksilberdruckporosimetrie ist eine weit verbreitete, einfach durchführbare Methode, die als vergleichende Messmethode von hohem Nutzen ist. Kritisch anzumerken ist, dass die hohen Drücke das Porengefüge vergrößern. Diese Gefügeveränderung tritt um so stärker auf, je dichter das Gefüge ist [59, 83]. Ein weiteres, bei Zementstein relevantes Problem der Messmethode sind die Inkbottle- oder Flaschenhalsporen. Dies sind runde Poren, die während der Messung über die Kapillarporen mit Quecksilber gefüllt werden und damit einen erhöhten (falschen) Kapillarporenanteil vorgeben.

Bei dem verwendeten Quecksilberdruckporosimeter handelt es sich um das „Porosimeter 2000 WS“ in Kombination mit „Macropore unit 120“ der Fa. Carlo Erba Instruments. Zur Berechnung der Porositäten wurden der Randwinkel, den das Quecksilber mit dem Zementstein bildet, mit  $141,3^\circ$  und die Oberflächenspannung des Quecksilbers mit  $0,48 \text{ N/m}$  angesetzt. Die Prüftemperatur betrug  $20^\circ\text{C}$ . Das eingesetzte Porosimeter arbeitet bis zu einem Enddruck von 2000 bar und kann damit Porenradien bis  $0,0037 \mu\text{m}$  erfassen. Die Auswertung erfolgte automatisch über ein an das Quecksilberdruckporosimeter angeschlossenes Rechnersystem. Aus der Porenradienverteilung lässt sich zudem eine spezifische Oberfläche des Materials berechnen. Als weitere Kenngrößen werden die Rein- sowie Rohdichte und der mittlere Porenradius der Probe ermittelt.

Zur Dokumentation der Gefügeentwicklung in Abhängigkeit von der Lagerungsart, d. h. der Nachbehandlung (unter Wasser oder im Normklima bei  $20^\circ\text{C}$  und 65% rel. Feuchte), dem Alter der Mörtel und der Zusammensetzung wurden von jeder Mörtelmischung bis zu 15 Prismen ( $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ ) hergestellt. Prüfgerechte Teilproben der Prismen wurden im Alter von 1 Tag, 2, 28, 91 und 365 Tagen mit der Quecksilberdruckporosimetrie untersucht. Als Probentrocknung wurde die 24-stündige Vakuumtrocknung ( $p = 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ) über Silika-Gel gewählt. Je Probe wurden mindestens zwei Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden gemittelt und sowohl als kumuliertes als auch absolutes Porenvolumen in Abhängigkeit von dem Porenradius dargestellt. Zudem wurde der Gelporen- und Kapillarporengehalt bestimmt und in Abhängigkeit des Alters der Probe dargestellt.

### 3.3.5 Mikroskopische Luftporenbestimmung

Die mikroskopische Luftporenbestimmung erfolgt nach DAfStb Heft 422 [14]. Über eine geschliffene Prüffläche wird mit einer mikroskopischen Untersuchung über eine Messsehne von rd.  $2,40 \text{ m}$  die Anzahl und Länge der Porensehnen ermittelt und nach Porengrößen klassiert. Der bestimmbare Porenradienbereich beträgt  $5 - 6000 \mu\text{m}$ . Mit den ermittelten Werten werden die Porengrößenverteilung und der Luftporengehalt in Volumen-% berechnet. Mit dieser Methode wurden lediglich zwei Proben vermessen, da die bestimmten Luftporenvolumina den Luftporengehalten der Frischmörtel annähernd entsprachen und damit der enorme Messaufwand dieser Methode nicht zu rechtfertigen war.

### **3.4 Chemische und mineralogische Untersuchungen**

#### **3.4.1 Zweck und Umfang der Untersuchungen**

Zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Angriffsart sollen mit mineralogischen und chemischen Untersuchungen, die durch den ständigen Kontakt mit Trinkwasser, entionisiertem Wasser und kohlenurem Wasser ablaufenden Veränderungen der Zementsteinmatrix erfasst und beschrieben werden. Hierbei soll ein besonderer Schwerpunkt auf die Charakterisierung der Schadensbilder gelegt werden.

#### **3.4.2 Probenvorbereitung**

Für die chemische Untersuchung (Röntgenfluoreszenzanalyse), die Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff und die Simultane Thermoanalyse wurden die Proben 24 Stunden im Vakuum über Silika-Gel getrocknet. Für die röntgenographischen Phasenanalysen wurden die Proben zerkleinert und bei 30°C an Luft im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden sie im Achatmörser gemahlen.

Die Beschichtungsproben aus Trinkwasserbehältern mussten für die Präparationen zunächst mit einer Diamant- oder Siliziumcarbidsäge vom Bohrkern abgetrennt werden.

Das Material, das nicht im Achatmörser gemahlen wurde, wurde für die Untersuchungen in einer Scheibenschwingmühle analysenfein, d. h. auf eine Korngröße < 90 µm, gemahlen.

#### **3.4.3 Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff**

Die Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (TOC) erfolgte gemäß DIN 13639, Methode 2 [28].

Um den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff aus einer analysenfeinen Probe zu bestimmen, muss zunächst mit einem speziellen Aufschluss (gemäß DIN 13639 [28]) der anorganische Kohlenstoff (z. B. das Carbonat) ausgetrieben werden. Anschließend wird der in der Probe verbliebene organische Kohlenstoff im auf 900 °C erhitzten Luftstrom zu Kohlendioxid oxidiert und mit einem Infrarot-Analysator mittels NDIR-Prinzip (siehe DIN 13639 [28]) quantitativ bestimmt.

#### **3.4.4 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung**

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung erfolgt mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und der Infrarot-Spektroskopie.

Die bis zur Massenkonstanz getrockneten analysenfein gemahlene Proben werden standardmäßig homogenisiert und zur CO<sub>2</sub>- und Wasserbestimmung bei 960 °C gegläht. Die bei dieser Temperatur ausgetriebenen Anteile an chemisch gebundenem Wasser und CO<sub>2</sub> werden mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektrometer, Fa. Fisher-Rosemount, CWA 3003) quantitativ ermittelt. Der anorganische CO<sub>2</sub>-Gehalt ergibt sich durch Subtraktion des organischen CO<sub>2</sub>-Gehalts (TOC). Die Bestimmung des Chemismus der Proben erfolgte mit der RFA-Methode (Fa. Bruker, SRS 3400) an Schmelztabletten (Aufschlussmittel: Litiumtetraborat).

#### **3.4.5 Ionenchromatographie**

Zur Ionenbestimmung in den wässrigen Eluaten wurde die Ionenchromatographie (Fa. Dionex, DX 500) eingesetzt. Bei der Ionenchromatographie werden die gelösten Ionen aufgrund ihrer unterschiedlich starken Wechselwirkung mit der stationären Phase einer Trennsäule voneinander getrennt. Die Leitfähigkeit der aus der Trennsäule austretenden Lösung ist proportional der Konzentration darin gelöster Ionen. Mit einem Leitfähigkeitsdetektor werden nach entsprechender Kalibration die Ionenkonzentrationen bestimmt. Als Eluent für die Kationen wird eine Natriumcarbonatlösung (Trennsäule AX 14), für die Anionen Methansulfonsäure (Trennsäule CS 12 A) verwendet.

#### **3.4.6 Simultane Thermoanalyse**

In der Simultanen Thermoanalyse (STA) ist die Differenz-Thermoanalyse mit der Thermogravimetrie gekoppelt. Damit können bestimmte temperaturabhängige Phasenumwandlungen und -zersetzungen qualitativ und zum Teil quantitativ erfasst werden.

Die analysenfein gemahlene Probe wird in der STA parallel zu einer inerten Referenzprobe erhitzt. Aus endothermen oder exothermen Phasenumwandlungen resultieren Temperaturdifferenzen zwischen der Pulver- und Referenzprobe, die elektronisch erfasst und als Signal im Differenzthermodiagramm registriert werden. Parallel werden gravimetrische Änderungen an der Pulverprobe mit der Thermowaage registriert.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Simultane Thermoanalyse (Fa. Bähr, STA 501) zur Bestimmung des Calciumhydroxidgehalts verwendet.

Das Calciumhydroxid entwässert bei etwa 500°C. Dabei gibt ein Mol Calciumhydroxid (74 g) 1 Mol Wasser (18 g) ab.

Da vor allem die Calciumsilikathydratphasen bis 750°C relativ kontinuierlich entwässern, wird bei der Auswertung nach dem von Marsh [88] beschriebenen Verfahren gearbeitet. Hierbei wird über Interpolation vor und nach der Entwässerung des Calciumhydroxids die Entwässerung des Calciumsilikathydrats ermittelt und abgezogen.

Bei der Untersuchung der Mörtelpulver wurde als Referenzprobe Aluminiumoxid verwendet. Die Proben wurden unter Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 10°C /min bis 1000°C erhitzt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Computer-Programms WinTA 6.0.

### **3.4.7 Mikroskopische Untersuchungen**

Zur visuellen Beurteilung der Dauerhaftigkeit der Mörtel wurden die Querschnitte und Oberflächen der Proben sowohl lichtmikroskopisch (im polarisierten Licht mit und ohne gekreuzte Polarisatoren) als auch rasterelektronenmikroskopisch in Verbindung mit der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse (EDX) untersucht.

### **3.4.8 Qualitative Röntgenuntersuchungen**

Alle Röntgenuntersuchungen wurden mit einem Röntgendiffraktometer (Fa. STOE, STADI P) im Bragg-Brentano-Verfahren untersucht. Gemessen wurde über einen Winkelbereich von 5 – 53° (2 Theta) bei einer Schrittweite von 0,04° und einer Messzeit von 10 Sekunden pro Schritt. Verwendet wurde ausnahmslos Cu-K $\alpha$ -Strahlung.

### **3.4.9 Quantitative Röntgenuntersuchungen**

Für die quantitative Bestimmung des Ettringitgehalts wurde eine spezielle Form der Methode des Inneren Standards verwendet [17]. Diese Methode wird nachfolgend genauer erläutert.

➤ Methode des Inneren Standards

Bei aus zwei Phasen bestehenden Kristallpulverproben ist es mit Hilfe der Integralintensität eines ausgewählten Peaks möglich, die in der Probe bestehenden Gewichtsverhältnisse zu bestimmen [71]. Die Intensitätsminderung eines Reflexes einer Phase  $i$  im Gemisch gegenüber der Intensität der reinen Phase unter sonst gleichen Messbedingungen lässt sich zur Bestimmung des Gewichtsanteils  $c_i$  der Phase  $i$  nutzen. Durch die unterschiedliche Eindringtiefe ist bei dicken Proben die Integralintensität umgekehrt proportional zum linearen Absorptionskoeffizienten ( $\mu$ ). Dementsprechend weist eine schwach absorbierende Phase in einem Gemisch mit einer stark absorbierenden Phase eine zu ihrem mengenmäßigen Anteil gesehene zu geringe Intensität auf. Umgekehrt ist die Integralintensität der stark absorbierenden Phase, relativ zu ihrem Mengenanteil gesehen, zu groß [71].

Die Integralintensität  $I_{ij}$  eines Peaks  $j$  der Phase  $i$  ergibt sich aus dem Quotienten des Volumenanteils  $V_i$  der Phase  $i$  und dem mittleren linearen Absorptionskoeffizienten der enthaltenen Phasen  $\mu_m$  multipliziert mit dem korrigierten quadratischen Strukturfaktor  $K_{ij}$ :

$$I_{ij} = \frac{V_i}{\mu_m} K_{ij} \quad \text{Gl. 13}$$

Der Volumenanteil  $V_i$  der Phase  $i$  wird aus dem Quotienten des Gewichtsanteils  $c_i$  der Phase  $i$  und der Dichte  $\rho_i$  der Phase  $i$  errechnet:

$$I_{ij} = \frac{c_i \times K_{ij}}{\rho_i \times \mu_m} \quad \text{Gl. 14}$$

Der mittlere lineare Absorptionskoeffizient  $\mu_m$  kann durch die Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu^*$  der in der Probe enthaltenen Phasen und deren Gewichtsanteil ausgedrückt werden. Für zwei Phasen  $i$  und  $z$  folgt damit:

$$I_{ij} = \frac{c_i \times K_{ij}}{\rho_i \times (c_i \times (\mu_i^* - \mu_z^*) + \mu_z^*)} \quad \text{Gl. 15}$$

Diese Formulierung wird den quantitativen Analysen zugrunde gelegt. Bei der quantitativen Phasenanalyse eines Gemisches, das aus zwei Phasen besteht, wird das Integralintensitätsverhältnis  $I_i/I_j$  gebildet. Bei diesem handelt es sich um das Verhältnis der Intensität einer Pulverlinie der Phase  $i$ , die in einem Gemenge einen definierten Gewichtsanteil  $c_i$  besitzt, und der reinen Phase  $i$  ( $c_i = 1$ ).

Für den Fall, dass der Massenabsorptionskoeffizient der Komponente  $i$  ( $\mu_i^*$ ) und der des Gemenges gleich sind, entspricht das Intensitätsverhältnis dem Gewichtsanteil der Phase  $i$  im Gemenge:

$$\frac{I_i}{I_i^0} = c_i \quad \text{Gl. 16}$$

Wenn die Massenabsorptionskoeffizienten ungleich sind ( $\mu_i^* \neq \mu_z^*$ ), ergibt sich aus der Gleichung 14 für das Integralintensitätsverhältnis:

$$\frac{I_i}{I_i^0} = \frac{c_i \times \mu_i^*}{(c_i \times (\mu_i^* - \mu_z^*) + \mu_z^*)} \quad \text{Gl. 17}$$

Bei Gemischen, die mehr als 2 Phasen enthalten kann die Methode des Inneren Standards angewendet werden. Denn das Intensitätsverhältnis  $I_x/I_z$  zweier Phasen  $x$  und  $z$  in einem aus mehr als zwei Phasen bestehenden Pulvergemisch ist proportional zum Konzentrationsverhältnis  $c_x/c_z$  dieser beiden Phasen:

$$\frac{I_x}{I_z} = k \times \frac{c_x}{c_z} \quad \text{Gl. 18}$$

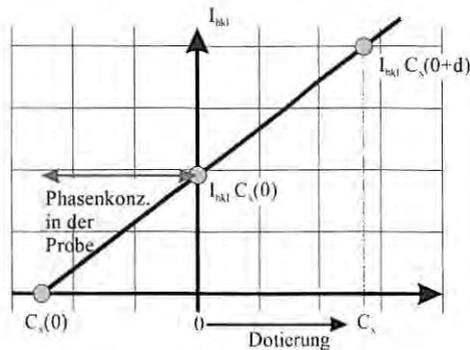
Ist der Gewichtsanteil der einen Phase ( $c_z$ ) bekannt, kann mit dem röntgenographisch gemessenen Intensitätsverhältnis der Gewichtsanteil der anderen Kristallart berechnet werden. Hierzu wird eine definierte Menge der Standardkristallart dem Pulver zugemischt. Von dem Pulvergemisch kann anschließend mit der oben angegebenen Gleichung die Konzentration  $c_x^*$  berechnet werden, also der Gehalt der Phase  $x$  im Gemisch Pulverprobe plus Standard. Daraus ist dann die Konzentration der Phase  $x$  in der ursprünglichen Probe nach der Gleichung:

$$c_x = \frac{c_x^*}{(1 - c_z)} \quad \text{Gl. 19}$$

zu berechnen.

Als Innerer Standard wurde synthetisch hergestellter Ettringit, d. h. die zu bestimmende Phase selbst, verwendet [17]. Unter der Annahme, dass die Zugabe des Standards den Massenabsorptionskoeffizient der zu analysierenden Probe nicht oder nicht wesentlich ändert, zeigt die Intensität des betrachteten Röntgenpeaks eine lineare Abhängigkeit vom Anteil des zugesetzten Standardmaterials (siehe Bild 3-4). Die Ausgangskonzentration  $c_x(0)$  der zu

bestimmenden Phase wird erhalten, indem die Intensität des Röntgenpeaks ( $I_{hkl,c_x(0)}$ ) der nicht mit dem Standard dotierten Probe fiktiv einer Konzentration von 0 Massenanteilen zugeordnet wird. Die Dotierung mit dem Standard führt zu einer Intensitätserhöhung ( $I_{hkl}(c_{0+d})$ ) des betrachteten Peaks (hkl) entsprechend dem zugegebenen Standardanteil. Die wahre Ausgangskonzentration entspricht demnach dem Abszissenschnittpunkt.

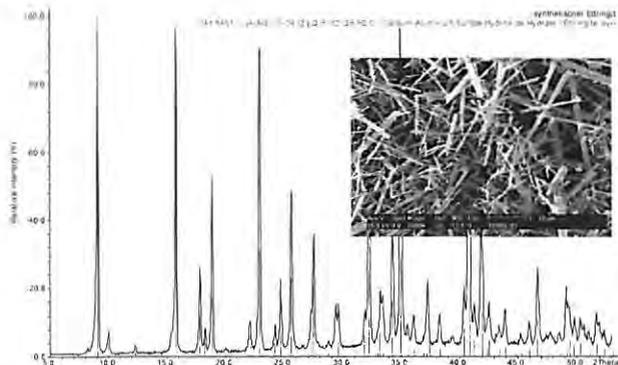


**Bild 3-4:** Quantitative röntgenographische Phasenbestimmung mit der Methode des Inneren Standards, wobei die zu bestimmende Phase selbst als Innerer Standard verwendet wird.

### ➤ Synthese des Standards

Der Ettringitgehalt soll z. T. quantitativ bestimmt werden, da eine überproportionale Bildung bei den schadhafte Behälterbeschichtungen festgestellt wurde.

Der für die oben beschriebene Methode des Inneren Standards benötigte Ettringit wurde nach dem von Taylor [118] beschriebenen Verfahren hergestellt. Es wurden 3,26 g Gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ) in 1590 ml, 3,6 g Calciumoxid (CaO) in 6600 ml und 5,34 g Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ ) in 2310 ml entmineralisiertem Wasser gelöst. Die Calciumoxid- und Gipslösungen wurden in einem 12 Liter Behälter zusammengegeben und durchmischt. Anschließend wurde die Aluminiumsulfat-Lösung dazugegeben. Die Lösung wurde bei  $18^\circ\text{C}$  in regelmäßigen Abständen aufgeschüttelt, bis sich Ettringit am Boden absetzte. Der Bodenkörper wurde mit einer Pipette abgesaugt und über einen Büchnerfilter abgenutscht. Die Trocknung erfolgte 24 Stunden bei  $30^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank an Luft. In Bild 3-5 ist die Röntgenanalyse sowie eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des entstandenen Materials



**Bild 3-5:** Röntgenographische Pulveraufnahme des synthetisch hergestellten Ettringit-Standards und rasterelektronenmikroskopisches Bild.

dargestellt. Die Probe bestand überwiegend aus Ettringit mit einem geringen Anteil an Calciumcarbonat, weil die Synthese nicht unter Luftabschluss erfolgte. Für die genaue quantitative Phasenanalyse wurden die chemische Zusammensetzung und der Calcitgehalt bestimmt:

Calcitgehalt = 4,4 M.-%

Chemisches Molverhältnis des Ettringits:

	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
	5,3	1,0	2,8	28,7
statt	6,0	1,0	3,0	32,0

Aus der chemischen Analyse wird deutlich, dass die synthetische Ettringitprobe einen geringfügig niedrigeren Calciumoxid- und Wassergehalt aufweist.

### 3.5 Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit

#### 3.5.1 Hydrolyseprüfung an Mörtelplättchen

Um den Einfluss der Zusammensetzung auf das Hydrolyseverhalten von Mörteln zu untersuchen, wurden je Mörtelmischung 16 Mörtelplättchen ( $50 \times 50 \times 4 \text{ mm}^3$ ) über ein Jahr lang in Wasser unterschiedlicher Aggressivität gelagert. Das durch die Plättchenform gewählte große Oberflächen/Volumen-Verhältnis von rd. 6:1 stellt eine hohe Angriffsfläche der Proben sicher. Die Mörtelplättchen wurden in einer Kunststoffform hergestellt, nach einem Tag ausgeschalt und bis zum siebten Tag in Folie konserviert. Vier Mörtelplättchen eines Mörteltyps wurden als Referenzproben im Normklima ( $20^\circ\text{C}$  und 65% rel. Feuchte) gelagert. Jeweils vier Plättchen wurden

- in kohlen-saurem Wasser,
- in entmineralisiertem Wasser und
- in Trinkwasser des Leitungsnetzes der Stadt Düsseldorf

gelagert. Die für die Wasserlagerung verwendeten Becken haben ein Fassungsvermögen von jeweils 15 Litern, in denen das Wasser mit speziellen Pumpen (Leistung 3 Liter/min) umgewälzt wird.

Die Anreicherung des Leitungswassers mit Kohlensäure erfolgte mit einem aus der Aquariumtechnik stammenden Reaktor. Auf diese Weise konnte ein gleichbleibender Gehalt an kalklösender Kohlensäure von rd. 200 mg/l erreicht werden.

Das entmineralisierte Wasser wurde aus dem Trinkwasser mit einem Mischbett-Ionenaustauscher hergestellt (gemessene Leitfähigkeit:  $0 \mu\text{S/cm}$ ). Da die Versuche in der normalen Luftatmosphäre stattfanden, war das entmineralisierte Wasser leicht sauer ( $\text{pH} = 6 - 6,1$ ).

Um einen gleichbleibenden Angriff sicherzustellen, wurde das Wasser täglich erneuert. Zwei der je Wassertyp ausgelagerten Plättchen wurden jede Woche mit einer weichen Bürste abgebürstet. An allen Plättchen wurde die zeitliche Gewichtsentwicklung bestimmt.

Mit diesem Versuch sollte geklärt werden, ob mit einfachen gravimetrischen Messungen Aussagen über die zeitliche Entwicklung von Schädigungen und die zu erwartende Dauerhaftigkeit von Mörteln (in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung) gemacht werden können. Mit dem wöchentlichen Bürsten der Mörtelplättchenoberfläche sollte ein mechanischer Angriff (durch z. B. Reinigungsarbeiten der Behälteroberflächen) simuliert werden. Außerdem wird

die durch einen chemischen Angriff gegebenenfalls zurückbleibende weiche  $\text{SiO}_2$ -Gelschicht regelmäßig entfernt, so dass der Angriff linear in Abhängigkeit von der Zeit fortschreiten kann.

Die Probeplättchen wurden nach einer Auslagerungszeit von 365 Tagen einem umfangreichen mineralogischen und chemischen Untersuchungsprogramm unterzogen. Mit diesen Untersuchungen sollen die durch die ständige Auslagerung in Trinkwasser, entmineralisiertem Wasser und kohlenstoffsaurem Wasser ablaufenden Veränderungen der Zementsteinmatrix erfasst und beschrieben werden. Bild 3-6 zeigt die Wasserbehälter im Labor.

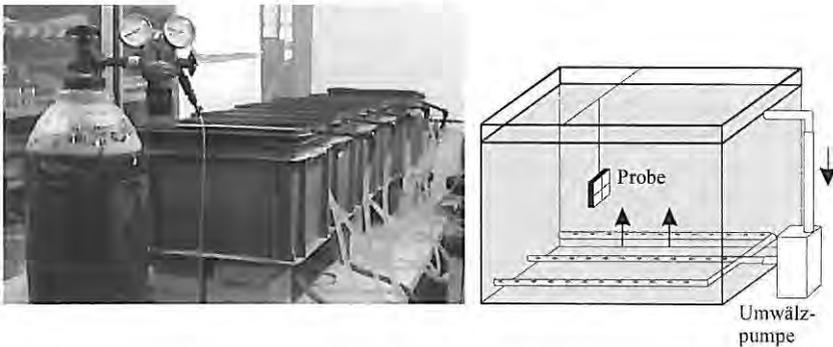


Bild 3-6: Eingesetzte Wasserbehälter (Fassungsvermögen je 15 Liter) mit Schemazeichnung.

## 3.5.2 Simulation der Verhältnisse in Trinkwasserbehältern

### 3.5.2.1 Hydrolyseprüfung an Beton

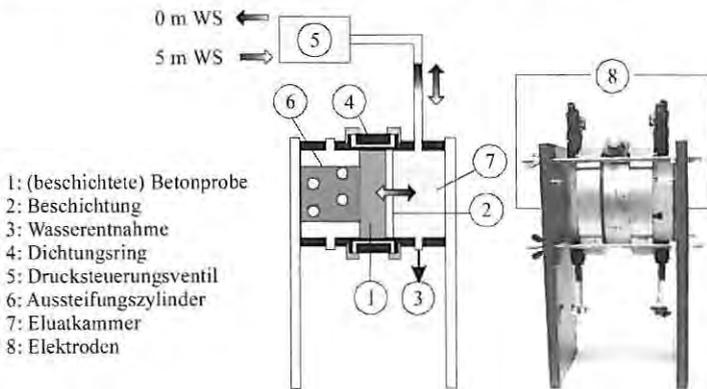
In extra hergestellten Hydrolysezellen (Bild 3-7) wurden die in Trinkwasserbehältern herrschenden Bedingungen simuliert. Die hydrostatischen Druckänderungen, die in den Behältern aufgrund der verbrauchsabhängigen Wasserstandshöhen im Laufe eines Tages herrschen, wurden mit Hilfe von Druckluft simuliert. Auf der Wasseroberfläche in der Kammer, die der zu untersuchenden Beton- bzw. Mörteloberfläche zugewendet ist (Bild 3-7, Nr. 7) wurde mit einem Drucksteuerungsventil (bestehend aus einem zeitgesteuerten Drei-Wege-Magnetventil und einem Druckminderer, Bild 3-7, Nr. 5) einseitig definierte Druckwechselzyklen erzeugt.

Für die Versuche wurden zunächst Trägerplatten ( $500 \times 500 \times 50 \text{ mm}^3$ ) aus wasserundurchlässigem sowie aus Beton mit sehr hohem äquivalenten Wasserzementwert ( $(w/z)_{\text{eq}} = 0,74$ ) hergestellt. Die Betonplatten wurden anschließend bis zum Prüftermin in Folie konserviert.

28 Tage nach Herstellung der Betonplatten wurden Bohrkerne mit einem Durchmesser von 150 mm gezogen. Die Bohrkerne wurden direkt in die Hydrolysezellen eingebaut.

Bei diesen Betonversuchen wurde entmineralisiertes Wasser konstanter Temperatur ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) mit einer Leitfähigkeit von  $\approx 0 \mu\text{S}/\text{cm}$  als Eluat verwendet. In mehreren stichpunktartigen Wasseranalysen wurde sichergestellt, dass kein Calcium, Kalium und Natrium im Eluat nachweisbar war (Nachweisgrenze: mg/l). Der bei diesen Untersuchungen bestimmte pH-Wert des entmineralisierten Wassers lag zwischen  $\text{pH} = 6 - 6,1$ .

Bei der Versuchsdurchführung wurde das Verhältnis der Oberfläche der Probe zum Volumen des Eluat mit  $\approx 1:10,5$  konstant gehalten. Innerhalb von 24 Stunden wurde die Probe zweimal mit einem Druck von  $+0,5 \text{ bar}$  belastet – dies entspricht einer Wassersäule von 5 m – und zweimal entlastet – Atmosphärendruck, 0 m Wassersäule. Ein Druckzyklus dauerte 6 Stunden. Das Wasser wurde alle 48 Stunden gewechselt. Der Eluent wurde stets im druckentlasteten Zustand entnommen und anschließend bei den 10 ersten Zyklen analytisch auf den Anteil an Calcium untersucht. Außerdem wurden über einen Zeitraum von 100 Tagen als wesentliche Kenngröße die (flächen- und zeitabhängige) spezifische Leitfähigkeitszunahme des Eluenten gemessen und der ausgelaugte  $\text{OH}^-$ -Ionen Gehalt über den pH-Wert ermittelt.



**Bild 3-7:** Aufbau zur Simulation der in Trinkwasserbehältern herrschenden Verhältnisse.

Mit dem oben beschriebenen Versuch soll geklärt werden, wie sich die in Trinkwasserbehältern herrschenden zyklischen hydrostatischen Druckwechsel auf das Hydrolyseverhalten von Betonen unterschiedlicher Zusammensetzung und Gefügedichtheit auswirken.

### 3.5.2.2 Hydrolyseprüfung an Beschichtungen auf Betonproben

In der oben beschriebenen und in Bild 3-7 dargestellten Trinkwasserbehälter-Simulationsanlage wurde neben dem Hydrolyseverhalten von Betonproben auch das Verhalten von Beschichtungsmörteln auf Betonproben untersucht.

Die Oberflächen der Schalungsseiten der im Labor hergestellten Betonplatten wurden hierzu mit Granulat abgestrahlt und mit verschiedenen Mörteln unterschiedlicher Zusammensetzung händisch beschichtet. In die Beschichtungsoberfläche wurden gezielt Luftporen eingebracht. Das Abstrahlen sichert einen guten Verbund zwischen dem Mörtel und dem Beton. Die beschichteten Platten wurden anschließend bis zum Prüftermin in Folie konserviert.

28 Tage nach dem Beschichten der Betonplatten wurden senkrecht zur Beschichtung Bohrkerne mit einem Durchmesser von 150 mm gezogen. Die Bohrkerne wurden direkt in die Hydrolysezellen eingebaut und das Wasser regelmäßig beprobt (siehe Bild 3-7). Als Eluat wurde sowohl entmineralisiertes Wasser als auch Trinkwasser eingesetzt.

Mit dem beschriebenen Versuch soll geklärt werden:

- Welche Rolle bei der Auslaugung die Zusammensetzung und Porosität des Untergrunds spielt.
- Ob durch hydrostatische Druckwechsel die Auslaugung von Mörteln beeinflusst wird.
- Auf welche Ursachen das fleckenförmige Schadenswachstum zurückzuführen ist.

Zum Schluss soll ein fleckenförmiger Schaden, durch die Auslaugung mit Trinkwasser, im Labor an einem Beschichtungsmörtel reproduziert werden.

### 3.5.2.3 Elektrochemische Migrationsprüfung in den Hydrolysezellen

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes sollte untersucht werden, ob elektrische Felder für die fleckenförmige Korrosion der Beschichtungsmörtel verantwortlich gemacht werden können und ob die geringen in Trinkwasserbehältern gemessenen Potentiale die Auslaugung gravierend fördern [92]. Hierzu wurden einige beschichtete Betonproben in den Hydrolysezellen einem permanenten elektrischen Potential von 800 mV – dies entspricht der Spannung, die von z. B. Müller [92] in Behältern gemessen wurde – ausgesetzt.

Die permanente Spannung wurde mit den in Bild 3-7 (Nr. 8) dargestellten Elektroden aufgebracht.

## **4 Ausgangsstoffe**

### **4.1 Zement**

Für die Betonkörper wurde ein CEM II/B-S 32,5 R verwendet, da sich dieser Zement aufgrund seiner Eigenschaften (gute Verarbeitbarkeitseigenschaften, ausreichende Frühfestigkeit, mäßige Hydratationswärme, erhöhter SiO<sub>2</sub>-Gehalt, Nacherhärtung in feuchter Umgebung) für den Trinkwasserbehälterbau eignet. Für die Herstellung der Beschichtungsmörtel wurden der in der Praxis häufig eingesetzte CEM I 42,5 R - dw (Weißzement) sowie ein entsprechender grauer Zement CEM I /42,5 R ausgewählt. Die Zemente wurden von den einzelnen Zementwerken als Sackware mit zusätzlicher Folienhüllung geliefert, im Labor homogenisiert und in dichten Behältern im Betonlabor trocken gelagert. An allen Zementen wurden die üblichen Normprüfungen nach EN 197-1 [35] durchgeführt. Die Prüfungen erfolgten nach EN 196 [31 - 34]. Die Ergebnisse der chemisch-mineralogischen Untersuchungen bzw. Analysen sowie die Ergebnisse der Normprüfung sind in Tafel 4-1 zusammengestellt. Das Zugabewasser wurde dem Düsseldorfer Leitungsnetz entnommen und z. T. mit einem Mischbett-Ionenaustauscher entmineralisiert.

Tafel 4-1: Kennwerte der Zemente und Flugasche

Bezeichnung	CEM I 42,5 R (weiß)	CEM I 42,5 R (grau)	CEM II/B-S 32,5 R	Flugasche
<b>Phasen nach Bogue in Gew.-%</b>				
C <sub>3</sub> S*	77,6	69,9	-	-
C <sub>2</sub> S*	4,9	4,0	-	-
C <sub>3</sub> A*	10,7	9,0	-	-
C <sub>4</sub> AF*	0,4	9,3	-	-
<b>Dichte in g/cm<sup>3</sup></b>				
	3,06	3,13	3,04	2,39
<b>Spez. Oberfläche in cm<sup>2</sup>/g nach Blaine</b>				
	4140	3625	3415	3345
<b>Lageparameter x' in µm</b>				
	14,43	13,39	23,61	17,23
<b>Steigungsmaß n</b>				
	0,90	1,01	0,79	0,85
<b>chem. Analyse in Masse-% (glühverlusthaltig)</b>				
Glühverlust	3,48	1,24	3,20	2,68
CO <sub>2</sub>	2,46	0,51	2,29	0,08
H <sub>2</sub> O	1,02	0,73	0,91	0,34
SiO <sub>2</sub>	21,36	19,52	23,86	47,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,99	5,29	7,23	26,93
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,23	0,33	1,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,14	0,08	0,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	3,01	1,70	9,01
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,16	0,12	0,14
CaO	66,56	64,45	55,98	4,78
MgO	0,59	1,60	2,94	2,11
SO <sub>3</sub>	2,98	2,99	3,44	0,46
K <sub>2</sub> O	0,62	1,12	0,82	3,65
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,22	0,17	0,98
S <sup>2-</sup>	0,00	0,00	0,27	0,00
Cl <sup>-</sup>	< 0,10	0,02	0,00	0,00
<b>TOC in Masse-%</b>				
	0,024	0,020	0,050	-
<b>Biegezugfestigkeit in N/mm<sup>2</sup></b>				
2 Tage	5,0	6,4	4,2	-
7 Tage	7,5	8,6	6,9	-
28 Tage	9,9	9,6	9,1	-
<b>Druckfestigkeit in N/mm<sup>2</sup></b>				
2 Tage	27,0	28,9	16,6	-
7 Tage	43,6	46,2	31,6	-
28 Tage	58,8	55,7	47,7	-

\* Kurzbezeichnungen der Zementchemie, siehe Kapitel 2.1.3.2.1

## 4.2 Zuschlag

Als Zuschlag für die Betone wurde Rheinkiessand mit einer Sieblinie A/B 16 und A 16 verwendet. Bei den Mörteln kam Quarzsand mit einem Größtkorn von 1 mm zum Einsatz.

## 4.3 Zusatzstoffe

### 4.3.1 Steinkohlenflugasche

Die Kennwerte der in den Betonen als Zusatzstoff eingesetzten Steinkohlenflugasche sind der Tafel 4-1 zu entnehmen. Zudem wird ein handelsüblicher Mörtel in das Untersuchungsprogramm mit einbezogen, der einen Silikastaubzusatz (Si) enthält.

### 4.3.2 Weißpigmente

Als in der Praxis übliche Weißpigmente wurden einigen Mörteln Lithopone, anderen Mörteln Titandioxid beigegeben.

Lithopone bestehen aus einem Gemisch aus Zinksulfid ( $ZnS$ ) und Bariumsulfat ( $BaSO_4$ ), die im Herstellungsprozess gegeneinander gefällt werden. Der Zinksulfidgehalt, der bei stöchiometrischer Umsetzung etwa 30% beträgt, bestimmt den Weißegrad der Pigmente [103].

Bei dem den Mörteln zugesetzten Lithopon handelt es sich um ein handelsübliches Produkt der Fa. Sachtleben mit einem Zinksulfidgehalt von 30%.

Titandioxid kommt in der Natur in den Modifikationen des Anatas, Brookit und Rutil vor. Sowohl in der Anatas- als auch in der Rutil-Modifikation kommt das Titandioxid als Weißpigment zum Einsatz [103].

Bei dem den Mörteln zugesetzten Weißpigment handelt es sich um Titandioxid in der Rutil-Modifikation.

## 4.4 Zusatzmittel

### 4.4.1 Fließmittel

Bei einigen Prüfbetonen und Mörteln wurde ein handelsübliches Fließmittel auf der Basis von Melaminsulfonatharz eingesetzt. Der Wirkstoffgehalt des Fließmittels, das in wässriger Dispersion vorlag, betrug rd. 40 Masse-%.

#### 4.4.2 Dichtungsmittel

Dichtungsmittel sollen die Wasseraufnahme und -durchlässigkeit von zementgebundenen Baustoffen senken. Die Wirkungsweise kann dabei unterschiedlich sein. So können Dichtungsmittel verflüssigend wirken und damit eine gleich gute Verarbeitbarkeit bei einem niedrigeren Wasserzementwert ermöglichen. Es kann sich bei Dichtungsmitteln auch um quellfähige und damit porenverengende bis -verstopfende Substanzen oder aber um hydrophobierende Stoffe handeln, die aufgrund ihrer gegenüber Wasser deutlich niedrigeren Oberflächenspannung wasserabweisend wirken [131]. Mit diesen hydrophobierend wirkenden Stoffen sollen die Oberflächenspannungen der Porenwandungen des Zementsteins herabgesetzt werden, um das kapillare Wassersaugen zu vermindern. Die Wirkungsmechanismen der Mittel können dabei zum Teil in Kombination auftreten [131].

In die Untersuchung wurde ein handelsübliches Calciumstearat als Dichtungsmittel einbezogen, das in der Praxis häufig verwendet wird. Das Mittel soll dabei vorwiegend hydrophobierend wirken.

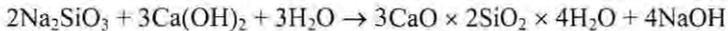
#### 4.4.3 Stabilisierer

Die als Stabilisierer häufig verwendete Methylcellulose stellt ein rein chemisches Produkt dar. Die Cellulose-Derivate sind wasserlöslich. Sie bewirken durch Quellen im Wasser die Erhöhung der Viskosität einer Dispersion. Zudem umlagern die hochpolymeren Cellulose-Derivate mit zunehmender Konzentration die Zementkörner. Bei hohen Konzentrationen wird aufgrund der ansteigenden Viskosität die Sedimentation von Zementsuspensionen oder Mörteln verhindert. Zudem kann die Bingham'sche Fließgrenze durch die Ummantelung der Zement- und Zuschlagkörner herabgesetzt werden [72].

#### 4.4.4 Wasserglas

Die wasserberührten Oberflächen von Beschichtungsmörteln in Trinkwasserbehältern werden häufig einige Tage nach Herstellung mit Wasserglas behandelt. Bei Wasserglas handelt es sich um wasserlösliche Kalium- oder Natriumsalze der Kieselsäure, die durch das Zusammenschmelzen von Quarz mit Natrium- oder Kaliumcarbonat bei 1400 - 1500°C hergestellt werden. Die erstarrte Schmelze wird als gemahlenes Pulver oder in Wasser gelöst in den Handel gebracht [103].

Die Verfestigung des Wasserglases erfolgt über verschiedene Reaktionen. Unter dem die Lösung neutralisierenden Einfluss von Kohlendioxid kommt es zur Bildung von Kieselsäure, die sich mit der Zeit durch fortschreitende Kondensation über gallertartiges Kieselgel zu einer stark vernetzten Polykieselsäure verfestigt. Außerdem reagiert das Wasserglas mit den Oxiden und Hydroxiden (des Calciums, Aluminiums und Magnesiums) des Zementsteins unter Bildung schwer wasserlöslicher Silicate, z. B. [113]:



Diese sich bildenden Silikate entsprechen den Calciumsilikathydraten aus der Zementhydratation. Die Baustoffoberfläche wird beim Auftragen von Wasserglas gehärtet, bleibt jedoch wasserdampfdurchlässig. Die Eindring- und Reaktionstiefe in eine Beton- oder Mörteloberfläche ist sehr gering. An der Oberfläche entsteht meist durch die Reaktion mit der Luftkohlendioxid eine Schicht aus in Wasser schwerlöslichem Kieselgel, da Kieselsäure im sauren Milieu stark kondensiert [103, 110, 113, 124].

## 5 Beton - Zusammensetzung, Herstellung und Lagerung

Innerhalb des Versuchsprogramms wurden fünf Betone als Referenzprüfkörper untersucht. Die Prüfbetone B04, B05, B06 und B07 wurden in der Art zusammengesetzt, dass lediglich der äquivalente Wasserzementwert  $((w/z)_{\text{eq}}$ : Masse-Verhältnis von Wasser zu Zement und zu den an der Hydratation beteiligten Zusatzstoffen [133]) variierte. Aus den Probenbezeichnungen wird der jeweilig verwendete äquivalente Wasserzementwert ersichtlich:

B04: Beton,  $(w/z)_{\text{eq}} = 0,40$ ,

B05: Beton,  $(w/z)_{\text{eq}} = 0,50$ ,

B06: Beton,  $(w/z)_{\text{eq}} = 0,60$  und

B07: Beton,  $(w/z)_{\text{eq}} = 0,70$ .

Die Betone B04, B05 und B06 entsprechen den Anforderungen, die nach DIN 1045 [22] an wasserundurchlässige Betone gestellt werden. Der Beton B06 ( $w/z = 0,60$ ) entspricht jedoch nicht der Grundanforderung des DVGW-Arbeitsblattes W 311 [96], das, über die Anforderungen der DIN 1045 [22] hinaus, für die praktische Bauausführung einen maximal zulässigen Wasserzementwert von  $w/z = 0,55$  (bzw.  $w/z = 0,50$ , siehe Kapitel 1.1) vorschreibt. Der Beton B07 erfüllt nicht die Grundanforderung, die nach DIN 1045 [22] an einen

wasserundurchlässigen Beton (maximal zulässiger Wasserzementwert  $w/z = 0,60$ ) gestellt werden.

Der Beton B074 sowie der Beton B07 wurden so konzipiert, dass sie für den Trinkwasserbereich ungeeignete Betone darstellen. Der äquivalente Wasserzementwert von  $(w/z)_{eq} = 0,74$  des Betons B074 entsprach dem Wassergehalt, der bei der gewählten Betonzusammensetzung noch nicht zu einer Entmischung führte. Die in das Forschungsprogramm einbezogenen Betonzusammensetzungen gehen aus der Tafel 5-1 hervor.

Tafel 5-1: Betonzusammensetzung

Materialien	Beton-Bezeichnung				
	B04	B05	B06	B07	B074
Zement	CEM II B/S 32,5 R				
Zuschlag	Rheinkies/sand A/B 16				A 16
Zusatzstoff	Elektrofilterasche (Efa-Füller)				-
Zusatzmittel	Fließmittel (FM)				-
Zusammensetzung	kg/m <sup>3</sup>				
Zementgehalt	361,5	320,0	287,1	260,3	240,0
Wassergehalt	144,6	160,0	172,3	182,1	177,6
Zuschlaggehalt	1777,2				1885,0
w/z-Wert	0,40	0,50	0,60	0,70	0,74
Zusatzstoff	56,5	50,0	44,9	40,7	-

Die Betone wurden in Chargen von 130 l in einem 250 l-Labor-Zwangsmischer 2 min lang gemischt. Von den unterschiedlichen Betonen wurden Probplatten mit einer Grundfläche von  $(500 \times 500) \text{ mm}^2$  hergestellt. Die hierzu verwendeten Formen wurden, um möglichst praxisnah zu arbeiten, aus üblichen, nicht wassersaugenden Schalungsplatten (Betoplan) erstellt. Nach dem Befüllen der Formen wurden die Betone auf dem Rütteltisch verdichtet. Die Höhen der Platten variierten zwischen 35 und 50 mm. Nach 24 Stunden wurden die Betonplatten ausgeschalt und im Klimaraum bei 20°C in Folie mindestens 28 Tage gelagert.

Zusätzlich wurden 3 Würfel mit einer Kantenlänge von 150 mm, 3 Platten  $(200 \times 200 \times 120 \text{ mm}^3)$  und 4 Scheiben ( $\varnothing = 150 \text{ mm}$ ,  $h = 50 \text{ mm}$ ) hergestellt.

## 6 Mörtel - Zusammensetzung, Herstellung und Lagerung

Als Beschichtungsmörtel wurden insgesamt 8 rein zementgebundene Mörtel und 10 kunststoffmodifizierte zementgebundene Mörtel konzipiert. Als Kunststoffe wurden eine handelsübliche Methylhydroxyethylcellulose (MC) als

Stabilisator sowie ein Calciumstearat als trockenes, pulverförmiges Dichtungsmittel hinzugegeben. Zudem wurden einigen weißen Mörteln als Zusatzstoffe Weißpigmente (Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) oder Lithopone ( $\text{BaSO}_4$  und  $\text{ZnS}$ )) bei der Herstellung beigemischt, da diese häufig in der Praxis verwendet werden.

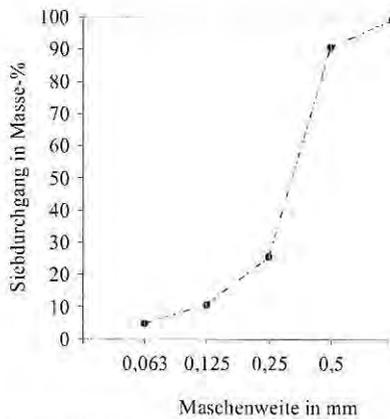
Die hergestellten Mörtel wurden in vier Versuchsreihen untergliedert. Die Zusammensetzung jeder Versuchsreihe basiert auf einem Referenzmörtel mit einem Wasserzementwert von  $w/z = 0,40$ , gekennzeichnet durch den Buchstaben „a“. Der Leimgehalt wird innerhalb der Versuchsreihen orientierend an dem jeweiligen Mörtel a konstant gehalten. Die Mörtel mit der Anfangsbezeichnung „b“ unterscheiden sich von denen mit der Anfangsbezeichnung „a“ durch einen höheren Wasserzementwert von  $w/z = 0,60$ . Den Mörteln mit den Anfangsbezeichnungen „d“ und „f“, die von der anorganischen Zusammensetzung her den Mörteln b entsprechen, wurden unterschiedliche Kunststoffanteile zugesetzt.

Die Versuchsreihen 1 und 1-grau basieren auf Labor-Grundmischungen. Durch Untersuchungen an handelsüblichen Materialien wurde festgestellt, dass der Zementgehalt bei diesen mit z. T. 40% der Trockenmasse höher liegt als der hier in Versuchsreihe 1 verwendete Zementgehalt von rd. 30% der Trockenmasse. Daher wurde der Zementgehalt der Versuchsreihen 2 und 3 auf rd. 40% erhöht.

Die Versuchsreihe 1 (weiß) wurde durch zwei weitere Mörtel ergänzt (d<sup>+</sup> und d<sup>+</sup>), mit denen der Einfluss der Hydrophobierungsmittel auf die Mörtel Eigenschaften gezielt untersucht werden soll. Die Versuchsreihe 1-grau unterscheidet sich von den anderen Versuchsreihen durch die Verwendung von grauem Zement.

Außer den Labormischungen wurde der Versuchsreihe 1 (weiß) ein handelsüblicher Mörtel mit in das Laborprüfprogramm integriert. Bei diesem Mörtel handelt es sich um einen rein anorganischen Zementmörtel mit Silikastaub- (Si) und Flugaschezusatz (FA), der im Nassspritzverfahren mit einem Druck von bis zu 8 bar aufgespritzt wird. Für diesen Spritzmörtel, dessen genaue Zusammensetzung nicht bekannt war, wurde die Bezeichnung „SM“ gewählt. Der äquivalente Wasserzementwert der untersuchten Mischung liegt bei  $(w/z)_{\text{eq}} < 0,50$ .

Die Mischungszusammensetzungen sowie die Bezeichnungen sind den Tafeln 6-1 bis 6-4 zu entnehmen. Die bei allen Labormörteln verwendete Siebline ist im Bild 6-1 dargestellt.



**Bild 6-1:** Bei den Mörteln verwendete Sieblinie des Quarzsandes.

Mit den gewählten Zusammensetzungen sollen die Einflüsse der folgenden Parameter auf die Eigenschaften von Mörteln untersucht werden.

- Wassercementwert
- Grauzement/Weißzement
- Methylcellulose-Zusatz
- Stearat-Zusatz
- Lithopon-Zusatz
- Rutil-Zusatz

Die Beschichtungsmörtel wurden in Chargen von 35 Litern in einem Laborzwangsmischer gemischt. Die Mischdauer nach der Wasserzugabe betrug bei den Mörteln ohne Stabilisator 2 Minuten, bei den Mörteln mit Stabilisator 6 Minuten. Mit dieser Mischdauer konnte sichergestellt werden, dass das Zusatzmittel aufgeschlossen und homogen verteilt war.

Es wurden je Beschichtungsmörtel 78 Prismen ( $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ ), 16 Plättchen ( $50 \times 50 \times 4 \text{ mm}^3$ ) und 2 Scheiben ( $\varnothing = 150 \text{ mm}$ ,  $h = 50 \text{ mm}$ ) hergestellt.

Tafel 6-1: Mörtelzusammensetzung der Versuchsreihe I (weiß)

Materialien	Mörtel-Bezeichnung						SM
	a	b	d'	d	d''	f	
Zement	CEM I 42,5 R – dw (weiß)						CEM III 32,5 L
Zuschlag	Quarzsand H31 / Quarzmehl W3						QS
Zusatzstoff	-	-	-	-	-	-	Si, FA
Zusatzmittel	FM	-	DM	ST	ST, DM	ST, DM	-
<b>Zusammen- setzung</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>						
Zementgehalt	663	520	520	520	520	520	n.b.
Wassergehalt	265	312	312	312	312	312	0,09l/kg
Zuschlaggehalt	1302	1302	1302	1302	1302	1302	n.b
(w/z) <sub>eq</sub> -Wert	0,40	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	< 0,50
<b>Zusatzmittel</b>	<b>in Masse-% vom Zement</b>						
Fließmittel	< 2,0	-	-	-	-	-	-
Stabilisator	-	-	-	0,50	0,50	1,00	-
Dichtungsmittel	-	-	0,50	-	0,50	0,50	-

Tafel 6-2: Mörtelzusammensetzung der Versuchsreihe I-grau

Materialien	Mörtel-Bezeichnung			
	a-grau	b-grau	d-grau	f-grau
Zement	CEM I 42,5 R (grau)			
Zuschlag	Quarzsand H31 / Quarzmehl W3			
Zusatzstoff	-	-	-	-
Zusatzmittel	FM	-	ST, DM	ST, DM
<b>Zusammen- setzung</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>			
Zementgehalt	663	520	520	520
Wassergehalt	265	312	312	312
Zuschlaggehalt	1302	1302	1302	1302
(w/z) <sub>eq</sub> -Wert	0,40	0,60	0,60	0,60
<b>Zusatzmittel</b>	<b>in Masse-% vom Zement</b>			
Fließmittel	< 2,0	-	-	-
Stabilisator	-	-	0,50	1,00
Dichtungsmittel	-	-	0,50	0,50

Tafel 6-3: Mörtelzusammensetzung der Versuchsreihe 2

Materialien	Mörtel-Bezeichnung			
	a2	b2	d2	f2
Zement	CEM I 42,5 R - dw (weiß)			
Zuschlag	Quarzsand H31 / Quarzmehl W3			
Zusatzstoff	Weißpigment: Lithopone			
Zusatzmittel	FM	-	ST, DM	ST, DM
<b>Zusammen-</b> <b>setzung</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>			
Zementgehalt	777	608	608	608
Wassergehalt	311	365	365	365
Zuschlaggehalt	975	975	975	975
Weißpigment	194	194	194	194
(w/z) <sub>cs</sub> -Wert	0,40	0,60	0,60	0,60
<b>Zusatzmittel</b>	<b>in Masse-% vom Zement</b>			
Fließmittel	< 2,0	-	-	-
Stabilisator	-	-	0,50	1,00
Dichtungs-	-	-	0,50	0,50
mittel	-	-	0,50	0,50

Tafel 6-4: Mörtelzusammensetzung der Versuchsreihe 3

Materialien	Mörtel-Bezeichnung			
	a3	b3	d3	f3
Zement	CEM I 42,5 R - dw (weiß)			
Zuschlag	Quarzsand H31 / Quarzmehl W3			
Zusatzstoff	Weißpigment: TiO <sub>2</sub> (Rutil)			
Zusatzmittel	FM	-	ST, DM	ST, DM
<b>Zusammen-</b> <b>setzung</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>			
Zementgehalt	777	608	608	608
Wassergehalt	311	365	365	365
Zuschlaggehalt	975	975	975	975
Weißpigment	194	194	194	194
(w/z) <sub>cs</sub> -Wert	0,40	0,60	0,60	0,60
<b>Zusatzmittel</b>	<b>in Masse-% vom Zement</b>			
Fließmittel	< 2,0	-	-	-
Stabilisator	-	-	0,50	1,00
Dichtungs-	-	-	0,50	0,50
mittel	-	-	0,50	0,50

## **7 Versuchsergebnisse der baustofftechnologischen Untersuchungen**

### **7.1 Frischbetoneigenschaften**

Die Frischbetoneigenschaften der Betone (Zusammensetzung siehe Tafel 5-1) sind der Tafel A 2 im Anhang A zu entnehmen. Die vor der Probekörperherstellung ermittelten Konsistenzbereiche variierten zwischen den Bereichen KP (plastisch) bis KF (sehr weich). Die Luftporengehalte ( $L_p$ ), die zusammen mit den Frischbetonrohddichten beim Druckausgleichsverfahren ermittelt wurden, lagen im Bereich von 0,9 - 2,3 Volumen-%, die Rohddichten zwischen 2,33 - 2,39 kg/dm<sup>3</sup>.

### **7.2 Festbetoneigenschaften**

#### **7.2.1 Festbetonrohddichte**

Die Festbetonrohddichte wird nach DIN 1048-5 [25] im Alter von 28 Tagen an Betonwürfeln mit 150 mm Kantenlänge ermittelt (siehe Tafel A 2 im Anhang).

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Betone wiesen Festbetonrohddichten zwischen 2,29 und 2,36 kg/dm<sup>3</sup> auf.

#### **7.2.2 Druckfestigkeit**

Die 28 Tage Würfeldruckfestigkeit wird nach DIN 1048-5 [25] ermittelt (siehe Tafel A 2 im Anhang A).

Erwartungsgemäß nahmen die gemessenen Werte innerhalb der Betonreihe B04, B05, B06 bis B07 mit zunehmendem Wasserzementwert ab. Der Beton B074 besaß die geringste 28 Tage Druckfestigkeit (siehe auch Bild 7-1).

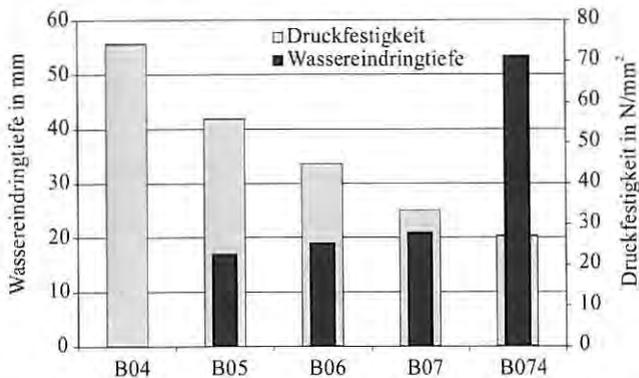
#### **7.2.3 Wassereindringtiefe**

Die Prüfung der Wassereindringtiefe erfolgt im Alter von 28 Tagen nach DIN 1048-5 [25]. Die Betonprobe wird über 72 Stunden mit einem Wasserdruck von

0,5 N/mm<sup>2</sup> beaufschlagt. Die Wassereindringtiefe darf nach Ablauf der Prüfung für einen wasserundurchlässigen Beton höchstens 50 mm, bei höheren Anforderungen höchstens 30 mm betragen.

Bei dem Beton B04 wurde kein ersichtliches Wassereindringen festgestellt. Innerhalb der Betonversuchsreihe B04 bis B07 nahm die Wassereindringtiefe mit zunehmendem Wasserzementwert und der damit verbundenen Kapillarporositäts-erhöhung kontinuierlich zu. Selbst der Beton B07, der deutlich über dem für einen wasserundurchlässigen Beton maximal zulässigen Wasserzementwert von  $w/z = 0,60$  liegt, blieb mit einer Wassereindringtiefe von 21 mm weit unter dem zulässigen Höchstwert von 50 mm. Demgegenüber überschritt der Beton B074 den genannten Höchstwert (Bild 7-1).

Der günstige Kornaufbau der untersuchten Betone bis in den Mehlkornbereich führt hier allgemein zu geringen Wassereindringtiefen. Erfahrungsgemäß fallen bei Baustellenbeton die Eindringtiefen oft erheblich höher aus. Die Werte sind Tafel A 2 im Anhang A zu entnehmen.



**Bild 7-1:** Darstellung der Wassereindringtiefe und der 28 Tage Druckfestigkeit der untersuchten Betone. Mit abnehmender Betonqualität (steigendem Wasserzementwert) sinkt die 28 Tage Druckfestigkeit, und die gemessene Wassereindringtiefe steigt.

#### 7.2.4 Gaspermeabilität

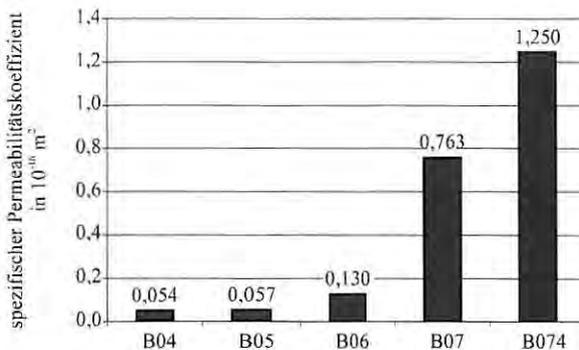
Die Gaspermeabilität wird nach DAfStb Heft 422 [14] bestimmt.

Die untersuchten Betonscheiben wurden 7 Tage in Folie konserviert und anschließend 28 Tage im Normklima bis zum Prüftermin gelagert. In Tafel A 2 im Anhang A sind die an den Prüfbetonen ermittelten spezifischen Permeabilitätskoeffizienten zusammengestellt.

Innerhalb der untersuchten Betonreihe B04, B05, B06 und B07 erreichte der Beton B04 mit dem niedrigsten Wasserzementwert von  $w/z = 0,40$  erwartungsgemäß den kleinsten spezifischen Permeabilitätskoeffizienten (Bild 7-2). Die Gasdurchlässigkeit des Betons B05 fiel gegenüber der des Betons B04 nur geringfügig höher aus. Die des Betons B06 war demgegenüber doppelt so hoch wie die des Betons B05. Die offene Porosität nimmt demnach bei der Betonversuchsreihe zwischen dem Wasserzementwert  $w/z = 0,50$  und  $w/z = 0,60$  sprunghaft zu. Die Erhöhung auf einen Wasserzementwert von  $w/z = 0,70$  führte gegenüber dem Beton B06 zu einer Versechsfachung, gegenüber dem Beton B04 sogar zu einer Verdreizehnfachung der Gasdurchlässigkeit.

Der gezielt sehr porös hergestellte Beton B074 zeigte erwartungsgemäß die höchste Gasdurchlässigkeit.

Die Gasdurchlässigkeit der lufttrockenen Probekörper spiegelt die mit dem steigenden Wasserzementwert steigende Kapillarporosität gut wieder.

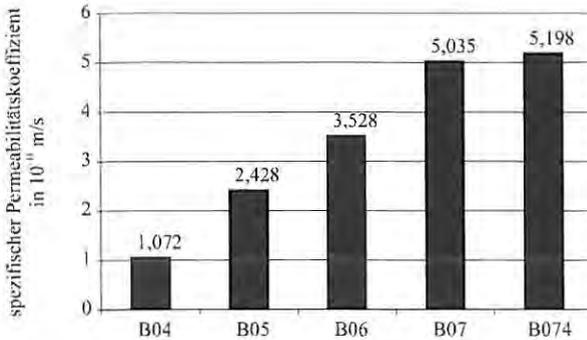


**Bild 7-2:** Spezifischer Sauerstoff-Permeabilitätskoeffizient der Betone.

### 7.2.5 Wasserhochdruckpermeabilität

Die Wasserhochdruckpermeabilität liefert wie die Gasdurchlässigkeit einen Kennwert für die offene Porosität der Betone. Bei dieser Methode wird die Durchlässigkeit wassergesättigter Betonproben gegen drückendes Wasser untersucht. Diese Prüfung ist geeignet, um das Verhalten des Betons bei dauernder Druckwasserbelastung zu beurteilen [48]. Da sich die Durchlässigkeit durch Quelleffekte und durch Verstopfung der Poren mit Hydratationsprodukten mit zunehmender Wassersättigung verringert, müssen die Proben so schnell und vollständig wie möglich mit Wasser gefüllt werden [48]. In Bild 7-3 ist der nach 40 minütiger Druckbelastung ( $p = 200 \text{ bar}$ ) gemessene dritte Messwert, der aus mindestens zwei Prüfungen gemittelt wurde, für jede Betonprobe aufgetragen.

Wiederum stieg erwartungsgemäß der spezifische Permeabilitätskoeffizient mit dem Wasserzementwert und der damit ansteigenden Kapillarporosität des Zementsteins an. Der Beton B074 besaß wiederum die größte Durchlässigkeit. Die Werte sind Tafel A 2 im Anhang A zu entnehmen.



**Bild 7-3:** Spezifischer Permeabilitätskoeffizient bei Wasserhochdruckprüfung der untersuchten Betone im Vergleich.

### 7.3 Frischmörteleigenschaften

Die Ergebnisse der Frischmörteluntersuchungen sind in den Tafeln A 3 bis A 6 im Anhang A zusammengestellt.

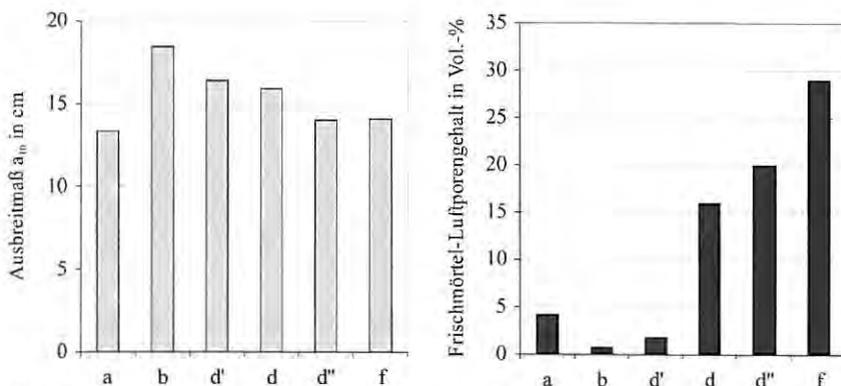
In Bild 7-4 (links) sind exemplarisch die Ausbreitmaße der Mörtel der Versuchsreihe 1 dargestellt. Die Ausbreitmaße der reinen Zementmörtel mit dem Wasserzementwert von  $w/z = 0,40$  lagen bei 11 - 14 cm. Durch die Erhöhung des Wasserzementwerts auf  $w/z = 0,60$  wird die Konsistenz der Mörtel weicher, so dass die Ausbreitmaße im Bereich von rd. 18 cm lagen. Die Zugabe von Stabilisator erhöhte dann wiederum die Viskosität, so dass die Ausbreitmaße bei einer Zugabe von 0,5 bzw. 1,5 Masse-%, bezogen auf den Zement, bei  $15 \pm 1$  cm bzw.  $13 \pm 1$  cm lagen.

Bild 7-4 (rechts) zeigt exemplarisch die Frischmörtel-Luftporengehalte der Versuchsreihe 1 und Bild B 24 im Anhang B zeigt die Frischmörtel-Luftporengehalte der übrigen Versuchsreihen. Luftporen sind kugelförmige Poren, die im Porenradienbereich zwischen 1 und  $1000 \mu\text{m}$  liegen und unvermeidlich durch das Mischen in den Zementleim des Mörtels eingebracht werden. Sie können beim Verdichten nicht vollständig ausgetrieben werden [118], so dass mit Verdichtungsporen von rd. 1 - 2 Volumen-% im Beton und rd. 3 Volumen-% im Mörtel zu rechnen ist. Höhere Luftporengehalte lassen

insbesondere bei Wasserzementwerten von  $w/z \geq 0,40$  auf einen künstlichen Luftporeneintrag z. B. durch Zusatzmittel oder Zusatzstoffe schließen.

An den Mörteln a, a-grau, a2 und a3 wurde ein Luftporengehalt im Frischmörtel von 4,2, 5,2, 2,8 und 2,7 Volumen-% bestimmt. Die Mörtel b, b-grau, b2 und b3 besaßen demgegenüber nur einen Luftporengehalt von 0,7, 1,7, 1,2 und 1,3 Volumen-%, da stets mit weicher werdender Konsistenz der Gehalt an Verdichtungs-poren abnimmt. Durch eine Methylcellulosezugabe von 0,50 Masse-%, bezogen auf den Zement, erhöhte sich der Luftporengehalt des Mörtels d auf 16,0 Volumen-%. Mörtel d' (Versuchsreihe 1, Bild 7-4) unterscheidet sich von Mörtel b derselben Versuchsreihe durch die Zugabe von Hydrophobierungsmittel (0,50 Masse-% vom Zement). Der Luftporengehalt des Frischmörtels wurde durch das Hydrophobierungsmittel um rd. 0,9 Volumen-% auf 1,8 Volumen-% erhöht. Die Mörtel d, d-grau, d2 und d3 mit 0,5 Masse-%, bezogen auf den Zement, an Stabilisator besaßen Luftporengehalte von 16,0, 15,4, 6,8 und 10 Volumen-%. Die Mörtel f, f-grau, f2 und f3 wiesen innerhalb ihrer Versuchsreihe den jeweils höchsten Luftporengehalt mit 25,0, 28,0, 17,0 und 20,0 Volumen-% auf.

Durch die Zugabe von Hydrophobierungsmittel wurde der Gehalt an Luftporen im Frischmörtel leicht, durch die Zugabe von Methylcellulose massiv erhöht. Dabei stieg der Luftporengehalt bei allen Mörtelseries mit der Methylcellulosezugabemenge.



**Bild 7-4:** Ausbreitmaß (links) sowie Frischmörtel-Luftporengehalte (rechts) der Mörtel der Versuchsreihe 1.

Die Rohdichten der reinen Zementmörtel a, a-grau, a2 und a3 lagen im Bereich von rd.  $2,3 \text{ g/cm}^3$ . Mit zunehmendem Wasserzementwert sowie zunehmendem Kunststoffgehalt sank die Rohdichte auf Werte bis zu  $1,6 \text{ g/cm}^3$ .

## 7.4 Festmörtel Eigenschaften

### 7.4.1 Druckfestigkeit

#### 7.4.1.1 Allgemeine Hinweise

Entscheidend für die Festigkeitseigenschaften von zementgebundenen Baustoffen sind die Festigkeitseigenschaften der verwendeten Bestandteile, d. h. des Zementsteins und des Zuschlags, ihres jeweiligen Stoffraumanteils und ihres Verbunds. Dabei werden fast alle Festbeton- und Festmörtel Eigenschaften vom Porenraum des Zementsteins, d. h. insbesondere vom Wasserzementwert und vom Hydratationsgrad, bestimmt [19, 133].

Innerhalb der untersuchten Mörtelreihen wurde der Leimgehalt konstant gehalten. Da bei allen Mörteln auch die gleichen Zuschläge und die gleiche Sieblinie verwendet wurden, werden die ermittelten Druckfestigkeiten direkt durch die Eigenschaften der Zementsteinmatrix bestimmt. Alle an den Mörtelprismen ermittelten Druckfestigkeiten sind den Tafeln A 3 bis A 6 im Anhang A zu entnehmen. In Bild 7-5 sind in Abhängigkeit vom Alter und der Lagerungsart die Ergebnisse der Mörtel a bis f der Versuchsreihe 1 dargestellt. Die Druckfestigkeitsentwicklungen der unterschiedlich zusammengesetzten Mörtel werden in den folgenden Abschnitten in Abhängigkeit von der Lagerungsart beschrieben.

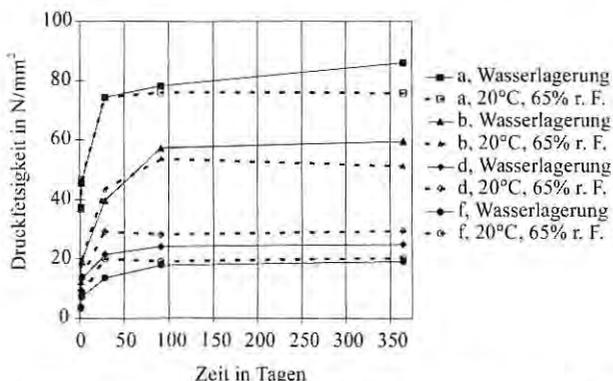


Bild 7-5: Druckfestigkeitsentwicklung der Mörtel der a bis f der Versuchsreihe 1 in Abhängigkeit von der Zeit und der Lagerung.

#### 7.4.1.2 Druckfestigkeitsentwicklung bei Wasserlagerung

Erwartungsgemäß zeigten die Mörtel mit den niedrigsten Wasserzementwerten (a, a-grau, a2, a3) innerhalb der Versuchsreihen die schnellste Festigkeitsentwicklung und erreichten die größten Festigkeiten. Durch die Erhöhung der Wasserzugabemenge bei den Mörtelproben b, b-grau, b2 und b3 wird der Kapillarporenanteil erhöht und damit die Druckfestigkeitsentwicklung

und die Endfestigkeit verringert. Die Lagerungsart (Nachbehandlungsart) beeinflusst die weitere Gefügeentwicklung und damit die Druckfestigkeit der reinen Zementmörtel a, a-grau, a2, a3, b, b-grau, b2, b3 unabhängig vom Wasserzementwert und der Zementart. Bei der Wasserlagerung der Mörtel kann die Hydratation des noch nicht hydratisierten Zements ungestört fortschreiten, so dass diese optimal nachbehandelten Proben schneller höhere Druckfestigkeiten erreichen.

Durch die Zugabe von Methylcellulose und/oder Stearat wurden das Gefüge und damit die Druckfestigkeit der Zementmörtel stark zu geringeren Druckfestigkeiten hin beeinflusst. So führte die 0,5-Massen-%-ige Zugabe an Methylcellulose (je nach sonstiger Zusammensetzung) zu einer 30 - 60%-igen Druckfestigkeitsverminderung (siehe Bild 7-6). Dieser die Druckfestigkeit mindernde Einfluss stieg dabei deutlich mit der Zugabemenge der Methylcellulose und verminderte, je nach Mörtelzusammensetzung, die Druckfestigkeiten um bis zu 70%. Der reine Einfluss des Stearats, der sich aus dem Vergleich der Probe b und d\* ergibt, war, wie deutlich aus Bild 7-6 hervorgeht, demgegenüber gering.

Die Prismen für die Druckfestigkeitsbestimmung des Spritzmörtels SM wurden aus einem auf einer Baustelle hergestellten Spritzkasten gewonnen. Die Druckfestigkeitsentwicklung des Spritzmörtels fiel aufgrund der verwendeten Zemente und Zusatzstoffe erwartungsgemäß langsamer aus. Dennoch erreichte der Mörtel bereits nach 28 Tagen hohe Festigkeiten, die im Laufe der fortschreitenden Hydratation noch stiegen (Tafel A 3).

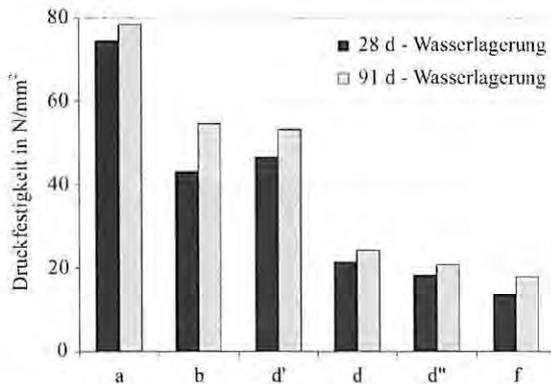


Bild 7-6: Druckfestigkeit der Mörtel der Versuchsreihe 1 nach 28- und 91-tägiger Wasserlagerung.

### 7.4.1.3 Druckfestigkeitsentwicklung nach 7-tägiger Konservierung und anschließender Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte)

Durch die Auslagerung ins Normklima trocknen die Mörtelproben zu einem Teil aus, so dass die Hydratation des noch unhydratisierten Zements verlangsamt bzw. aufgrund des Wassermangels unterbrochen wird. Der überwiegende Teil der untersuchten Mörtelproben zeigte nach der Prüfung im Alter von 28 Tagen innerhalb des betrachteten Zeitraums keine oder keine wesentliche Festigkeitszunahme mehr.

Die höchsten Festigkeiten wurden naturgemäß innerhalb der Versuchsreihen der Mörtel a, a-grau, a2 und a3 erreicht. Die Erhöhung der Wasserzugabemenge führte wiederum zu geringeren Druckfestigkeiten und Druckfestigkeitsentwicklungen.

Die Mörtel mit dem Methylcellulose- und/oder dem Stearatzusatz erreichten wie bei den wassergelagerten Proben die geringsten Festigkeiten. Dabei führte ein höherer Methylcellulosezusatz auch zu geringeren Druckfestigkeiten, wie im Bild 7-7 exemplarisch anhand der Ergebnisse der Versuchsreihe 1 dargestellt ist. Je nach sonstiger Zusammensetzung lagen die gemessenen Druckfestigkeiten um bis zu 60% niedriger. Auch bei dieser Lagerungsart zeigt der Vergleich der Mörtelproben b und d' (Bild 7-7), dass kein wesentlicher Einfluss des Hydrophobierungsmittels feststellbar war.

Die Druckfestigkeit des Spritzmörtels SM lag nach 28 Tagen bei rd. 50 N/mm<sup>2</sup>. Wie bei den anderen Mörteln veränderte sich diese erreichte Festigkeit des Spritzmörtels innerhalb der folgenden 337 Tage nicht wesentlich (Bild 7-5, rechts).

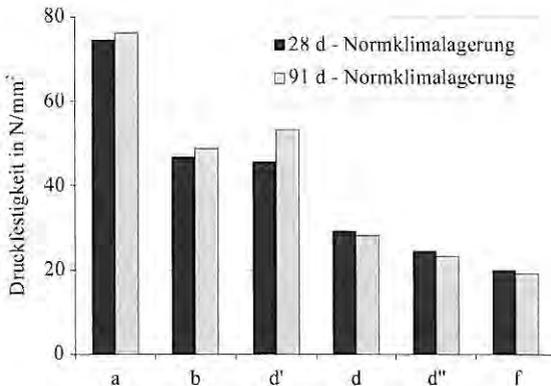


Bild 7-7: Druckfestigkeit der Mörtel der Versuchsreihe 1 nach 28- und 91-tägiger Normklimalagerung.

#### **7.4.1.4 Vergleich der Lagerungen**

Die bessere Nachbehandlung der reinen Zementmörtelproben unter Wasser führte im Vergleich zu den im Normklima gelagerten Proben erwartungsgemäß stets zu einer höheren Druckfestigkeitsentwicklung sowie Endfestigkeit innerhalb des betrachteten Zeitraums.

Durch die Zugabe der Kunststoffe wird das Gefüge der Mörtel stark beeinflusst. Die Nachbehandlungsart wurde durch die eingesetzten Zusatzmittel bei den Proben d, d-grau, d2, d3 sowie f, f-grau, f2 und f3 offensichtlich unbedeutend, da die bessere Nachbehandlung der Wasserlagerung zu keinen besseren Ergebnissen führte.

Der Silikaspritzmörtel SM zeigte bei genügend langer Nachbehandlung keine wesentliche Abhängigkeit von der Lagerungsart. Nach 28 bzw. 91 Tagen lagen die Druckfestigkeiten der im Normklima gelagerten Proben geringfügig höher als die Druckfestigkeiten, die an den unter Wasser gelagerten Proben ermittelt wurden. Nach 365 Tagen war die Druckfestigkeit der unter Wasser gelagerten Proben schließlich höher.

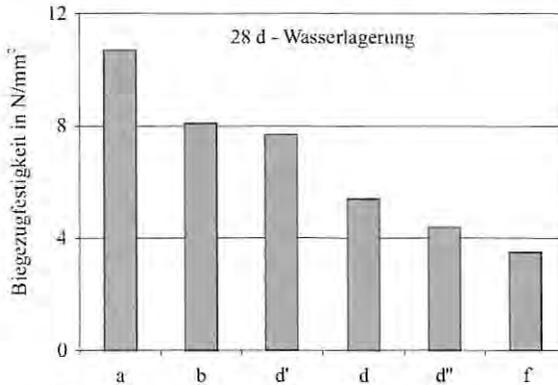
### **7.4.2 Biegezugfestigkeit**

#### **7.4.2.1 Allgemeine Hinweise**

Zahlreiche Parameter, die die Druckfestigkeit eines Mörtels oder Betons beeinflussen, wirken sich auch auf seine Biegezugfestigkeit aus, wenn auch nicht immer auf die gleiche Weise. Die ermittelten Biegezugfestigkeiten sind den Tafeln A 3 bis A 6 im Anhang A zu entnehmen.

#### **7.4.2.2 Biegezugfestigkeitsentwicklung bei Wasserlagerung**

Erwartungsgemäß nahm bei den unter Wasser gelagerten Proben die Biegezugfestigkeit mit zunehmendem Alter und damit fortschreitender Hydratation zu. Die Biegezugfestigkeiten fielen dabei um so höher aus, je kleiner der Wasserzementwert war. Die Zugabe von 0,5 Masse-% vom Zement an Methylcellulose führte nach 365 Tagen zu einer rd. 40%-ig bzw. rd. 25%-ig geringeren Biegezugfestigkeit innerhalb der Versuchsreihe 1 und 1-grau bzw. 2 und 3. Die Erhöhung auf einen Methylcellulosegehalt von 1,5 Masse-% vom Zement führte sogar zu einer Verringerung der 365-Tage Biegezugfestigkeiten um rd. 60 bzw. 40%. Ein messbarer Einfluss des Stearats auf die Biegezugfestigkeit wurde nicht festgestellt (siehe Bild 7-8).



**Bild 7-8:** Einfluss der Methylcellulose- und/oder Stearatzugabe auf die Biegezugfestigkeit der unter Wasser gelagerten Mörtel der Versuchsreihe 1.

#### 7.4.2.3 Biegezugfestigkeitsentwicklung nach 7-tägiger Konservierung und anschließender Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte)

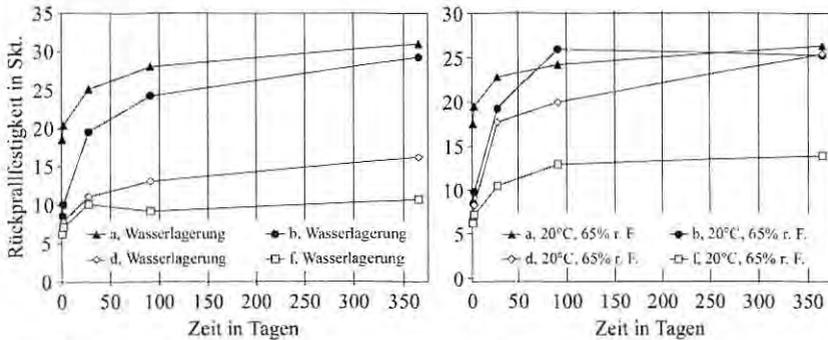
Durch das Lagern der Mörtelproben im Normklima verlieren die Mörtel Wasser, das zur Hydratation der noch nicht hydratisierten Bestandteile im Mörtel benötigt wird. Die Austrocknung, die sich bei der Druckfestigkeit durch eine langsamere oder unterbrochene Festigkeitsentwicklung bemerkbar macht, hat für die Biegezugfestigkeit noch eine weitere Bedeutung, da beim Austrocknen Schwindzugspannungen (aufgrund eines Feuchtigkeitsgefälles zwischen dem Probenkern und dem Oberflächenbereich) entstehen, die die Biegezugfestigkeit beeinflussen können. Durch das Austrocknen und Schwinden des Kerns resultieren nach Bonzel [11] und Wesche [129] „Randdruckspannungen“, die zu einem Ansteigen der Biegezugfestigkeit führen. Die von außen nach innen fortschreitende Carbonatisierung vermindert die Biegezugfestigkeit. Da sich die verschiedenen, die Biegezugfestigkeit beeinflussenden Prozesse überlagern, ist die Entwicklung der Biegezugfestigkeiten bei der vorliegenden Lagerung schwer zu erklären. Daher soll an dieser Stelle lediglich festgestellt werden, dass die Biegezugfestigkeiten mit zunehmendem Wasserzementwert und zunehmendem Kunststoffzusatz abnehmen.

### 7.4.3 Rückprallfestigkeit (Sklerograph)

#### 7.4.3.1 Allgemeine Hinweise

Die Rückprallfestigkeit wurde an Mörtelprismen ( $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ ) nach 1, 2, 28, 91 und 365 Tagen mit dem aus der Metallprüfung stammenden Sklerographen bestimmt. Wie bei den anderen Festigkeitsuntersuchungen wurde die Hälfte der untersuchten Mörtelprismen bis zum Prüftermin unter Wasser

gelagert. Die andere Hälfte wurde nach 7-tägiger Konservierung in Folie im Normklima (20°C, 65 % rel. Feuchte) gelagert. Gemittelt wurde über 20 bis 30 Messwerte, die an 2 bis 3 Prismen gemessen wurden. Die Ergebnisse sind den Tafeln A 3 bis A 6 im Anhang A und exemplarisch anhand der Mörtelversuchsreihe 1 in Bild 7-9 zu entnehmen.



**Bild 7-9:** Sklerographische Rückprallfestigkeitsentwicklung der Mörtel der Versuchsreihe 1 in Abhängigkeit von der Zeit und der Lagerung.

#### 7.4.3.2 Rückprallfestigkeitsentwicklung bei Wasserlagerung

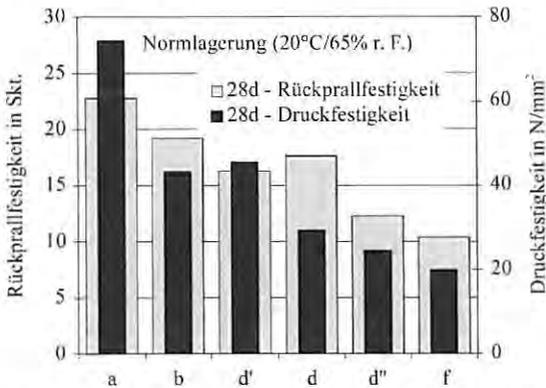
Im Bild 7–9 ist exemplarisch anhand der Versuchsreihe 1 die mit dem Sklerographen ermittelte Rückprallfestigkeitsentwicklung bei Wasserlagerung dargestellt. An dem überwiegenden Teil der unter Wasser gelagerten Proben wurde mit der Rückprallfestigkeit eine stete Festigkeitszunahme bestimmt. Nur vereinzelt wurden Messwerte ermittelt, die mit dem zu erwartenden Verlauf nicht übereinstimmten. Solche Fehler könnten beispielsweise durch Luftporen verursacht werden, die sich unter der Oberfläche befinden. Innerhalb der Versuchsreihen zeigte sich, dass mit zunehmendem Wasserzementwert eine Abnahme der Festigkeit ermittelt wird. Auch die Zugabe von Methylcellulose und/oder Stearat zeigte die bereits bei der Druckfestigkeit ermittelte Festigkeitsabnahme. Die auf die Zusammensetzung zurückzuführenden Differenzen zwischen den Kurvenverläufen sind jedoch weniger deutlich als bei der Druckfestigkeitsbestimmung.

#### 7.4.3.3 Rückprallfestigkeitsentwicklung nach 7-tägiger Konservierung und anschließender Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte)

Die Rückprallfestigkeitsentwicklung nach Normklimalagerung ist im Bild 7-9 (rechts) exemplarisch an der Mörtelversuchsreihe 1 dargestellt. An den Proben

wird überwiegend eine zeitliche Festigkeitszunahme festgestellt. Die Festigkeit nimmt innerhalb der einzelnen Versuchsreihen mit steigendem Wasserzementwert ab. Auch die Zugabe der Zusatzmittel führte wiederum zu geringeren Festigkeiten. Bild 7-10 zeigt an den Versuchsergebnissen der Versuchsreihe 1, dass die mit dem Sklerographen erzielten Messergebnisse tendenziell den Ergebnissen entsprechen, die mit der Druckfestigkeitsprüfung erzielt wurden.

Allgemein muss jedoch festgestellt werden, dass die Festigkeitsdifferenzen zwischen den unterschiedlich zusammengesetzten Proben sehr gering ausfielen.



**Bild 7-10:** Vergleich der Ergebnisse der Rückprallfestigkeit mit den Ergebnissen der Druckfestigkeit, die an den Mörteln der Versuchsreihe 1 (nach 28-tägiger Normklimalagerung) ermittelt wurden.

#### 7.4.3.4 Vergleich der Lagerungen

Tendenziell muss festgestellt werden, dass die reinen Zementmörtel durch die Lagerung unter Wasser eine höhere Endfestigkeit nach 365 Tagen erreichten als die im Normklima gelagerten. Die mit den Zusatzmitteln modifizierten Mörtel erreichten beim Vergleich der Lagerungsarten bei der Normklimalagerung die höheren Endfestigkeiten. Diese höheren Werte hängen wahrscheinlich mit der carbonatisierungsbedingten Verdichtung und Verfestigung der Oberfläche zusammen, deren Einfluss bei den weniger festen Proben stärker ins Gewicht fällt. Bei trockener Lagerung könnte die Methylcellulose auch eine weniger ungünstige Wirkung auf die Festigkeit haben als bei Wasserlagerung.

#### **7.4.4 Kapillare Wasseraufnahme**

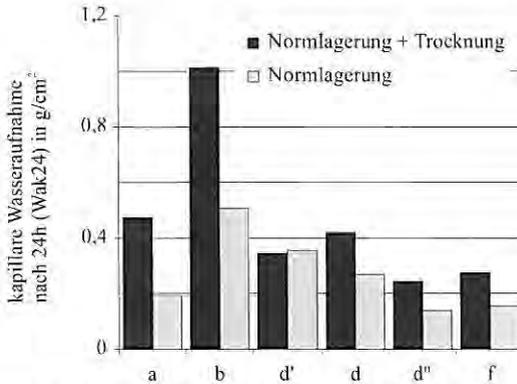
Die kapillare Wasseraufnahme wird oft als Ersatzprüfung für die Ermittlung eines Anhaltswertes für das Kapillarporenvolumen verwendet. Die Versuche sollen zeigen, dass dies für unterschiedlich zusammengesetzte Mörtel keine sinnvolle Prüfung darstellt.

In den Bildern B 7 bis B 9 im Anhang B ist die kapillare Wasseraufnahme in Abhängigkeit von dem Prüfalter sowie der Lagerungs- und der Präparationsart exemplarisch anhand der Mörtelversuchsreihe I dargestellt. Die in Tabellenform zusammengestellten Ergebnisse aller weiteren Prüfungen sowie die zugehörigen Darstellungen können über das Forschungsinstitut der Zementindustrie, Abteilung Betontechnik, Postfach 301063, D-40410 Düsseldorf bezogen werden.

##### Lagerungsart I (s. Abschnitt 3.3.1)

Bei allen nach I im Normklima gelagerten Proben stieg mit zunehmendem Alter das kapillare Saugvermögen an. Aus dem Bild 7-11 sowie dem Vergleich der Darstellungen in Bild B 7 im Anhang B wird deutlich, dass die Erhöhung des Wasserzementwerts von 0,40 auf 0,60 zu einer starken Zunahme der kapillaren Wasseraufnahme führte. Die Zugabe von Methylcellulose bei den Mörtelproben d, d-grau, d2 und d3 führte zu einer starken Reduzierung des kapillaren Saugvermögens der Mörtel. Der Vergleich der Mörtelproben b und d' (Bild 7-11, Bild B 7 im Anhang B) bestätigt, dass durch Zugabe von hydrophobierend wirkendem Stearat (Dichtungsmittel) erwartungsgemäß die kapillare Wasseraufnahme noch stärker vermindert wird. Die Mörtelproben f, f-grau, f2 und f3, deren Methylcellulosegehalt erhöht und denen Hydrophobierungsmittel zugegeben wurden, zeigten innerhalb der untersuchten Mörtelreihen die geringste kapillare Wasseraufnahme.

Die oben bereits erwähnte, mit dem Alter der Proben zunehmende kapillare Saugfähigkeit war besonders stark bei den Mörtelproben b, b-grau, b2 und b3 ausgeprägt. Die geringsten zeitlichen Saugfähigkeitsveränderungen zeigten demgegenüber die Mörtelproben f, f-grau, f2 und f3.



**Bild 7-11:** Darstellung der kapillaren Wasseraufnahme (Wak24) der Mörtel der Versuchsreihe I nach 28 Tagen Lagerung im Normklima (20°C/65% rel. Feuchte). Die Probentrocknung bei 40°C führte bei allen Proben (abgesehen von der hydrophobierten Probe d') zu einer stärkeren kapillaren Wasseraufnahme.

### Lagerungsart II (s. Abschnitt 3.3.1)

In Bild B 8 im Anhang B ist das kapillare Saugverhalten der Labormörtel der Versuchsreihe 1 nach Normklimalagerung und anschließender Trocknung dargestellt. Der Vergleich der vor der Prüfung 14 Tage bei 40°C getrockneten Mörtelproben mit den zugehörigen (gemäß Lagerungsart I) nicht getrockneten Proben (siehe z. B. Bild 7-11) zeigt, dass diese Präparation bei den reinen Zementmörteln zu einer (z. T. rd. 40%-igen) Erhöhung der kapillaren Saugfähigkeit führte. Auch nach der Trocknung saugten die reinen Mörtelproben mit dem hohen Wasserzementwert am stärksten. Mit dem Probenalter war bei allen Proben eine Zunahme der kapillaren Saugfähigkeit feststellbar. Diese zeitliche Zunahme der Saugfähigkeit war ebenfalls bei den Mörtelproben b, b-grau, b2 und b3 am ausgeprägtesten.

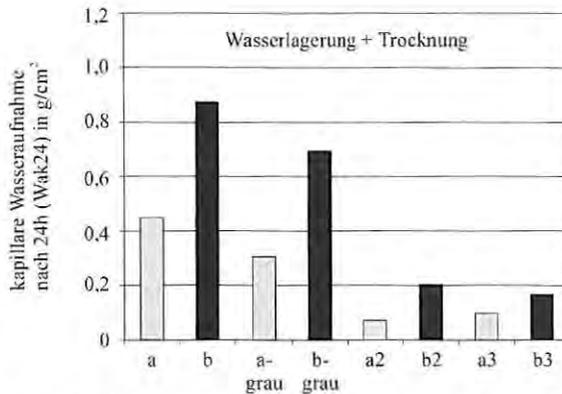
Die Zugabe der Methylcellulose als Stabilisator bzw. des hydrophobierend wirkenden Stearats verringerten, wie bei der Lagerungsart I, das kapillare Saugvermögen massiv. Das kapillare Saugverhalten der hydrophobierten Probe d' wurde als einzige Probe durch die Probenpräparation nicht beeinflusst (Bild 7-11).

### Lagerungsart III (s. Abschnitt 3.3.1)

Auch bei der Vorlagerung unter Wasser (siehe Bild B 9 im Anhang B) stellt der Wasserzementwert den entscheidenden Einflussparameter der kapillaren Wasseraufnahme dar. Der Vergleich der Mörtel a und b, a-grau und b-grau, a2

und b2 sowie a3 und b3 zeigt, dass die Proben mit dem höheren Wasserzementwert auch stets das stärkere kapillare Saugen zeigten (siehe Bild 7-12). Die Zugabe der Methylcellulose und/oder des Stearats verringerte wiederum im z. T. starken Maße diese Saugfähigkeit. Alle Proben zeigten eine mit der Hydratationszeit abnehmende kapillare Wasseraufnahme, die bei den nicht mit den Kunststoffen versetzten reinen Zementmörteln am ausgeprägtesten ausfiel.

Die mit beiden Kunststoffen modifizierten Proben f, f-grau, f2 und f3 zeigten ein ähnlich geringes kapillares Saugen wie die mit dem niedrigsten Wasserzementwert von 0,40 hergestellten reinen Zementmörtel.



**Bild 7-12:** Einfluss des Wasserzementwerts auf die kapillare Wasseraufnahme der reinen Zementmörtel der vier Versuchsreihen.

#### 7.4.5 Gaspermeabilität

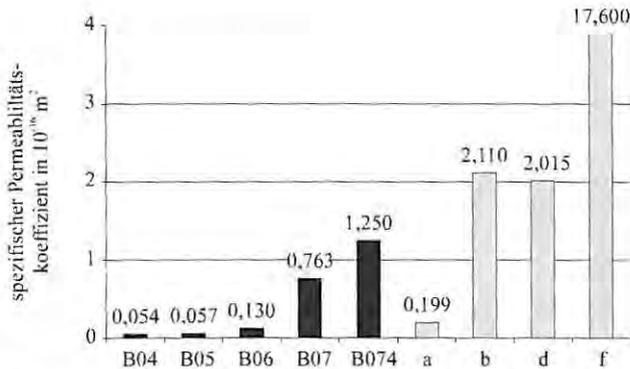
Die Prüfung der Gaspermeabilität erfolgte an den Mörtelscheiben wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in den Tafeln A 3 bis A 6 im Anhang A wiedergegeben.

Innerhalb jeder Versuchsreihe wiesen die Mörtel a, a2 und a3 die geringste Gasdurchlässigkeit auf. Dabei wurde an dem Mörtel a3 der absolut geringste spezifische Permeabilitätskoeffizient bestimmt. Die Erhöhung des Wasserzementwerts wirkte sich innerhalb der Versuchsreihen a2 - f2 und a3 - f3 am stärksten auf die Gasdurchlässigkeit aus. Durch die Zugabe von Methylcellulose und Stearat und den dadurch bedingten höheren Luftporengehalt wurde die Gasdurchlässigkeit offensichtlich nicht wesentlich beeinflusst, was ebenfalls auf den Charakter dieser Porosität als kleine separate Kugelporen hinweist. Bild 7-13 zeigt exemplarisch anhand von Mörteln der

Versuchsreihe 1 (graue Balken) den Einfluss des Wasserzementwerts und der Methylcellulose auf deren Gasdurchlässigkeit.

Der Silikaspritzmörtel zeichnete sich durch eine sehr geringe Gasdurchlässigkeit aus.

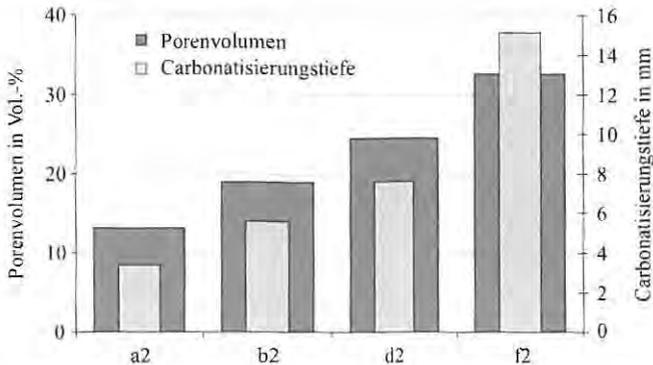
Generell kann festgestellt werden, dass die im Trinkwasserbereich zulässigen Betone B04 und B05 eine wesentlich geringere Gasdurchlässigkeit aufwiesen als die Mörtel (siehe Bild 7-13).



**Bild 7-13:** Vergleich der an den Prüfbetonen bestimmten Gasdurchlässigkeiten mit denen, die an Mörteln der Versuchsreihe I ermittelt wurden.

#### 7.4.6 Carbonatisierung

Den Tafeln A 3 bis A 6 im Anhang A sind die nach 365-tägiger Normklimalagerung bestimmten Carbonatisierungstiefen zu entnehmen. Mit zunehmendem Wasserzementwert und der damit zunehmenden offenen Porosität stiegen die Carbonatisierungstiefen leicht und mit zunehmendem Kunststoffanteil massiv an (siehe Vergleich Bild 7-14). So lagen die Carbonatisierungstiefen der reinen Zementmörtel mit dem Wasserzementwert von  $w/z = 0,40$  bei 2,9 - 3,4 mm, während die reinen Mörtel mit dem höheren Wasserzementwert von  $w/z = 0,60$  zwischen 4,9 - 6,7 lagen. Die Mörtel der Versuchsreihen mit einem Methylcellulosegehalt von 0,5 Masse-% vom Zement wiesen eine Carbonatisierungstiefe von 7,6 - 11,6 mm, die mit dem höheren Methylcellulosegehalt eine von 13,3 - 15,1 auf.



**Bild 7-14:** Vergleich der Ergebnisse der Carbonatisierungstiefe mit den Ergebnissen des Porenvolumens, die an den Mörteln der Versuchsreihe 2 (nach 365-tägiger Normklimalagerung) ermittelt wurden.

## 7.5 Quecksilberdruckporosimetrie, Porengrößenverteilung, Porenvolumen

### 7.5.1 Einleitung

Eine Hauptursache der Veränderung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung bei ausreichendem Angebot von Feuchtigkeit ist der Hydratationsgrad des Zementsteins. In einem reinen Zementmörtel, der durch die Zusammensetzung, den Wasserzementwert und die Zementart definiert ist, nimmt der Zementgelanteil im Laufe fortschreitender Hydratation zu. Mit dieser Zunahme erhöht sich der Gelporenanteil als integrierter Teil des Zementgels, während der Kapillarporenanteil und auch die Gesamtporosität abnehmen.

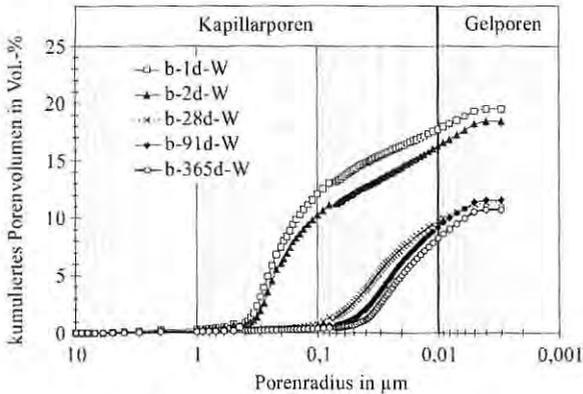
Problematisch ist die Festlegung des oberen Gelporenradius sowie des unteren Kapillarporenradius. In der Literatur beginnen die Gelporen in einem Porenradienbereich zwischen  $0,01 \mu\text{m}$  und  $0,03 \mu\text{m}$ . Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse und unter Berücksichtigung der Literatur können die Porenradien  $< 0,01 \mu\text{m}$  sicher den Gelporen zugeordnet werden. Da diese eindeutige Zuordnung der Porenradien  $< 0,03 \mu\text{m}$  demgegenüber nicht möglich ist, sollen die Poren im Bereich  $> 0,01$  dem Kapillarradienbereich zugeordnet werden.

Im Rahmen der Forschungsarbeit wurde eine große Anzahl von Messungen durchgeführt. Bei Interesse können die in Tabellenform zusammengestellten Ergebnisse der quecksilberdruckporosimetrischen Messungen aller Prüfungen sowie die zugehörigen Darstellungen über das Forschungsinstitut der Zementindustrie, Abteilung Betontechnik, Postfach 301063, D-40410 Düsseldorf bezogen werden. In diesen Tafeln sind die Probenbezeichnung, das Prüfalter und die Lagerungsart enthalten. Als Ergebnisse sind das kumulierte Porenvolumen, das Kapillarporenvolumen, das Gelporenvolumen (in  $\text{mm}^3/\text{g}$  und

Volumen-%), die spezifische Oberfläche (in  $\text{m}^2/\text{g}$ ), der mittlere Porenradius (in  $\mu\text{m}$ ) sowie die Roh- und Reindichte (in  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) aufgeführt. In den folgenden Abschnitten werden die Gefügeentwicklungen in Abhängigkeit von der Lagerungsart beschrieben.

### 7.5.2 Porositätsentwicklung bei Wasserlagerung

Bei den reinen Mörtelproben (a, a-grau, a2, a3, b, b-grau, b2, b3) nahm die Gesamtporosität mit fortschreitender Hydratation vom 1-ten bis zum 365-ten Tag deutlich ab. Die Kapillarporen werden zunehmend mit den Hydratphasen gefüllt, so dass sich ihr Anteil entsprechend vermindert. Der Gelporenanteil stieg demgegenüber erwartungsgemäß an. In Bild 7-15 ist die Entwicklung der Porenradienverteilung in Abhängigkeit von der Hydratationszeit bei Wasserlagerung exemplarisch durch die des Mörtels b (Versuchsreihe 1) dargestellt. Die Abnahme der Gesamtporosität im Laufe fortschreitender Hydratation ist deutlich auf eine starke Reduzierung der Kapillarporosität zurückzuführen. Demgegenüber nahm die Gelporosität deutlich mit der Hydratationsdauer zu, erkennbar an der zunehmenden Steigung der Kurve im gekennzeichneten Gelporenbereich.



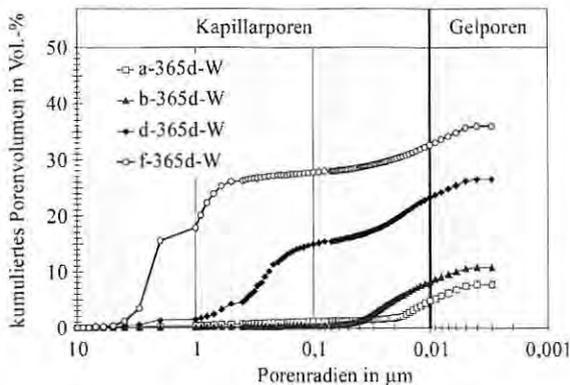
**Bild 7-15:** Entwicklung der Porenradienverteilung der Mörtelprobe b ( $w/z = 0,60$ ) der Versuchsreihe 1 innerhalb einer Hydratationszeit von 365 Tagen bei permanenter Wasserlagerung.

Mit steigendem Wasserzementwert nahm innerhalb der Versuchsreihen die Gesamtporosität zu. Diese Zunahme betrug bei der Wasserzementwerterhöhung innerhalb der Versuchsreihe 1 von 0,40 (Mörtel a) auf 0,60 (Mörtel b) nach 365-tägiger Wasserlagerung rd. 3 Volumen-% (Bild 7-16), bei den Versuchsreihen 2 und 3 (Mörtel a2 und b2, a3 und b3) rd. 8 Volumen-%. Diese

Gesamtporositätserhöhung ist vor allem auf die Zunahme des Kapillarporenanteils zurückzuführen.

Die Kapillarporen der Mörtelproben a, a2 und a3, die alle mit einem Wassercementwert von 0,40 hergestellt wurden, sollten nach 365 Tagen mit weit fortgeschrittener Hydratation weitgehend mit den Hydratphasen ausgefüllt sein. Die nach 365 Tagen gemessenen Kapillarporenanteile lagen jedoch noch im Bereich zwischen 2,8 - 4,5 Volumen-%. Diese noch relativ hohen Kapillarporengehalte können auf ein bekanntes Verfahrensproblem, das im Folgenden genauer erläutert wird, zurückgeführt werden.

Das gesamte Luftporenvolumen, das im Frischmörtel mit dem Druckausgleichsverfahren gemessen wurde (Verdichtungsporen und durch z. B. Methylcellulose eingetragene künstliche Luftporen), liegt in Form von kugelförmigen Lufteinschlüssen mit Porenradien von rd. 500  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  vor. Die Zugänge zu diesen Poren müssen jedoch im Kapillarporenbereich angesiedelt werden. Dadurch führt die große Erhöhung des Luftporengehalts durch die Zugabe von Methylcellulose messtechnisch zur Erhöhung des Kapillarporenanteils (siehe Bild 7-16).



**Bild 7-16:** Porengrößenverteilung der Mörtel a, b, d, und f der Versuchsreihe 1 nach 365 Tagen Wasserlagerung.

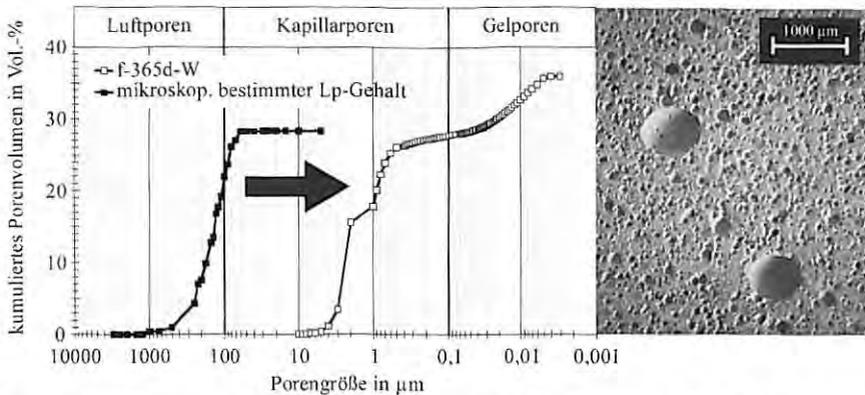
Dieser messtechnische Fehler wird als Flaschenhalsporen- oder Inkbottle-Effekt bezeichnet. Deutlich wird diese „Verschleppung“ der Luftporenvolumen in den Kapillarporenvolumenbereich beim Vergleich der Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie mit den Ergebnissen der mikroskopischen Luftporenauszählung. In Bild 7-17 sind die Ergebnisse (der Mörtelproben f, Versuchsreihe 1) aus den beiden Messmethoden als kumuliertes Porenvolumen in Abhängigkeit des Porenradius aufgetragen. Mit der mikroskopischen

Methode wird im Porenradienbereich von rd. 500  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  am Mörtel f ein Luftporengehalt von rd. 28,8 Volumen-% ermittelt. Dieser Wert liegt leicht höher als der an den Frischmörteln bestimmte Luftporengehalt ( $f: L_{p_{\text{frisch}}} = 25,0$  Volumen-%). Bei derselben Probe werden jedoch keine Luftporen im Bereich  $> 10 \mu\text{m}$  mit der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt. Statt dessen wird beim Mörtel f im Radienbereich von 10 - 0,01  $\mu\text{m}$  ein Kapillarporenanteil von rd. 32 Volumen-%, bestimmt. Aufgrund dieser Ergebnisse und unter Berücksichtigung der mikroskopischen Gefügaufnahme (Bild 7-17, rechts) muss davon ausgegangen werden, dass kugelförmige Luftporen bei der Quecksilberdruckporosimetrie generell als Kapillarporen erfasst werden.

Der Flaschenhalsporeneffekt kommt bei allen untersuchten Mörtelproben zum Tragen. Die Proben a, a2 und a3 sollten, wie oben bereits erörtert, nach 365 Tagen Wasserlagerung nur noch wenig Kapillarporen, wohl aber verdichtungsbedingte Luftporen aufweisen [19]. Diese Luftporen können zum Teil mit Hydratationsprodukten zuwachsen, der größte Teil der Luftporen bleibt jedoch in jedem Fall vorhanden.

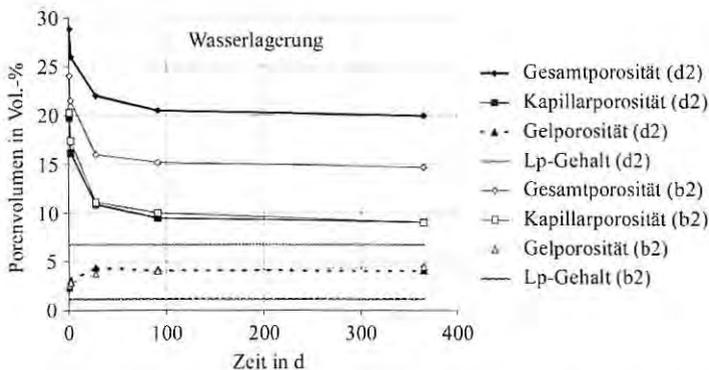
Aus dem oben Aufgeführten wird deutlich, dass die bei der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmte Kapillarporosität unter Berücksichtigung der am Frischmörtel bestimmten Luftporengehalte betrachtet werden muss. Geht man davon aus, dass die eingebrachten Luftporen sowohl den Zementstein als auch den Zuschlag zu gleichen Teilen verdrängen, d. h. deren Verhältnis zueinander konstant bleibt, können die ermittelten Werte nachträglich korrigiert werden. Vom Kapillarporengehalt muss hierzu der am Frischmörtel bestimmte Luftporengehalt abgezogen werden. Der Vergleich der Mörtelproben d, d2 und d3, die sich lediglich durch einen Methylcellulosezusatz von 0,50 Masse-% vom Zement von den reinen Zementmörtelproben b, b2 und b3 unterscheiden, zeigt, dass die Gesamtporosität durch den Kunststoffzusatz erheblich erhöht wurde.

In Bild 7-18 ist die Entwicklung der Gesamt-, der (um den Frischmörtel Luftporengehalt korrigierten) Kapillar- und der Gelporosität des Mörtels d2 und die des Mörtels b2 dargestellt. Die prozentuale Gelporositätszunahme und Kapillarporositätsabnahme verlaufen annähernd konform. Zum gleichen Ergebnis führt der Vergleich der Porositäten der Mörtel b bzw. b3 mit d bzw. d3. Exemplarisch sind in Tafel 7-1 die gemessenen und korrigierten Kapillarporositäten nach 365-tägiger Wasserlagerung gegenübergestellt.



**Bild 7-17:** Porenradienverteilung (links) der Mörtelprobe f (Versuchsreihe 1) nach 365-tägiger Wasserlagerung mit der mikroskopischen Luftporenbestimmung ermittelt. Der Pfeil weist auf die Verschiebung in den Kapillarporenbereich hin, wenn mit der Quecksilberdruckporosimetrie gemessen wird. Im rechten Bildteil ist der Ausschnitt einer mikroskopischen Gefügaufnahme der Probe f abgebildet.

Es kann sicher aus dem oben genannten geschlossen werden, dass weder die Kapillarporosität noch die Gelporosität des Zementsteins von der Methylcellulose beeinflusst werden. Mit der Methylcellulose wurden lediglich Luftporen in das System gebracht, die den Zementstein und den Zuschlag zu gleichen Teilen verdrängten. Die vorgeschlagene Korrektur der Kapillarporosität wäre damit zulässig.



**Bild 7-18:** Zeitliche Entwicklung der Gesamt-, (der um den Frischmörtel-Lp-Gehalt korrigierten) Kapillar- und Gelporosität des methylcellulosehaltigen Mörtels d2 mit dem Mörtel b2.

**Tafel 7-1:** Gegenüberstellung der gemessenen Gesamt- und Kapillarporosität sowie der korrigierten Kapillarporositäten nach 365-tägiger Wasserlagerung der Mörtel b, d, b2, d2, b3 und d3.

	d	b	d2	b2	d3	b3
Porositätsangaben in Volumen-%						
Gesamtporosität	26,50	10,70	19,98	14,68	22,96	15,29
gemessene Kapillarporosität	22,84	7,86	15,91	10,19	18,73	10,68
Lp-Frisch-Gehalt	16,00	0,70	6,80	1,20	10,00	1,30
korrigierte Kapillarporosität	6,84	7,16	9,11	8,99	8,73	9,38
Differenz	0,32		0,12		0,65	

Der aus dem Flaschenhalsporen-Effekt resultierende Fehler kann aus der Porenradienverteilung nicht mehr herausgerechnet werden. Die Darstellungen des kumulierten Porenvolumens in Abhängigkeit von den Porenradien müssen daher mit Vorbehalt betrachtet werden. Die Gesamtporosität und die Gelporosität wurden durch den Flaschenhalsporeneffekt nicht beeinflusst. Im Anhang B sind in den Bildern B 1 bis B 3 die absoluten Porenvolumina (in  $\text{mm}^3/\text{g}$ ) und das kumulierte Porenvolumen (in Volumen-%) in Abhängigkeit von den Porenradien sowie die Gesamtporosität, die (korrigierte) Kapillarporosität, die Gelporosität und der Frischmörtel-Luftporengehalt in Abhängigkeit von der Zeit für die unter Wasser gelagerten Mörtel der Versuchsreihe I dargestellt. Alle weiteren Ergebnisse und zugehörigen Darstellungen können über das Forschungsinstitut der Zementindustrie, Abteilung Betontechnik, Postfach 301063, D-40410 Düsseldorf bezogen werden.

Durch die Zugabe des Hydrophobierungsmittels wurde die Gesamtporosität ebenfalls erhöht. Dieser Einfluss ist wiederum auf eine Steigerung des Luftporengehalts im System zurückzuführen. Ein Einfluss der Hydrophobierungsmittel auf die Kapillar- oder Gelporosität konnte ebenfalls nicht festgestellt werden.

Die handelsübliche Spritzmörtelprobe SM muss bei den Untersuchungen gesondert betrachtet werden, da die Zusammensetzung nicht bekannt war. Es handelt sich bei diesem Mörtel um einen silicastaub- und hüttensandhaltigen Mörtel. Der untersuchte Mörtel zeichnete sich durch eine sehr geringe Gesamt- und Kapillarporosität und einen hohen Gelporengehalt aus. Dieser höhere Gelporengehalt ist zu erwarten, da sowohl der im Mörtel zugegebene Silicastaub als auch der enthaltene Hüttensand mit dem im Mörtel enthaltenen Calciumhydroxid zu weiterem Calciumsilikathydrat reagiert. Da die untersuchten Proben auf einer Baustelle im Nassspritzverfahren hergestellt wurden, existieren keine Frischmörtel-Luftporenkennwerte. Damit können herstellungsbedingte Luftporen aufgrund des Flaschenhalsporeneffekts den Kapillarporosität höher erscheinen lassen, als er in Wirklichkeit ist.

### **7.5.3 Porositätsentwicklung nach 7-tägiger Konservierung und anschließender Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte)**

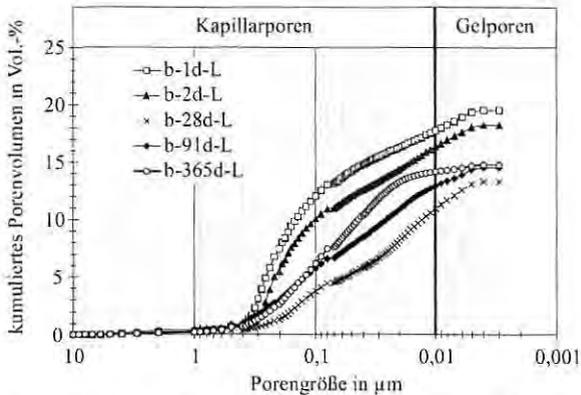
Nach 7-tägiger Konservierung in Folie wurden die Mörtel im Normklima (20°C, 65% rel. Feuchte) ausgelagert. Die untersuchten Probestücke wurden aus den Prismenmitten entnommen. Dadurch kann der Einfluss der Carbonatisierung auf die Porosität weitgehend ausgeschlossen werden. In den Bildern B 4 bis B 6 im Anhang B sind die absoluten und kumulierten Porenvolumina sowie die Porositätsentwicklungen, aufgeschlüsselt nach Gesamt-, (korrigierter) Kapillar- und Gelporosität, unter diesen Lagerungsbedingungen exemplarisch anhand der Ergebnisse der Versuchsreihe 1 dargestellt. Zudem ist der Frischmörtel-Luftporengehalt, mit dem die Kapillarporosität korrigiert wurde, angeführt.

Die Gesamtporosität der Mörtel wurde zu allen Messzeiten, wie bei den unter Wasser gelagerten Proben, innerhalb der Versuchsreihen durch die Erhöhung des Wasserzementwerts, durch die Zugabe von Methylcellulose (mengenabhängig) und durch die Zugabe von Hydrophobierungsmittel erhöht.

Die Entwicklung des Porenvolumens soll im Folgenden wiederum an der Mörtelprobe b exemplarisch beschrieben werden.

In Bild 7-19 ist das kumulierte Porenvolumen über die Porenradien in Abhängigkeit vom Alter der Mörtelprobe b aufgetragen. Bis zum 28. Tag nahm das Gesamtporenvolumen stetig ab. Diese Abnahme ist im Wesentlichen auf die Abnahme der Kapillarporosität zurückzuführen. Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, nimmt die Steigung der Kurve im Gelporenbereich vom 1. über den 2. bis zum 28. Tag stetig zu. Die Gelporosität wird erwartungsgemäß als integrierter Teil der Hydratationsprodukte mit fortschreitender Reaktion erhöht. Im Alter von 91 Tagen, nach 84-tägiger Lagerung im Normklima, hatte die Gesamtporosität wieder zugenommen. Die Kurve verläuft steiler im Kapillarporenbereich und flacher im Gelporenbereich. Diese offensichtliche Zunahme der Kapillarporosität und Abnahme der Gelporosität trat noch stärker nach 365 Tagen auf.

Die an der Mörtelprobe b beschriebene Entwicklung der Porosität zeigten alle untersuchten Mörtelproben. Die Gesamt- und die Kapillarporosität nahm stets mehr oder weniger stark bis zum 28. Tag ab, während die Gelporosität, als integrierter Teil der Hydratphasen, mit fortschreitender Hydratation zunahm. Nach 91 und 365 Tagen zeigte sich bei allen Mörteln die durch die Trockenlagerung bewirkte Veränderung der Porosität. Die Gelporosität nahm gegenüber den Messungen nach 28 Tagen wieder ab, während die Kapillar- und auch Gesamtporosität wieder zunahmen.



**Bild 7-19:** Entwicklung der Porenradienverteilung der Mörtelprobe b nach 7-tägiger Konservierung in Folie und anschließender Lagerung im Normklima bei 20°C und 65% rel. Feuchte.

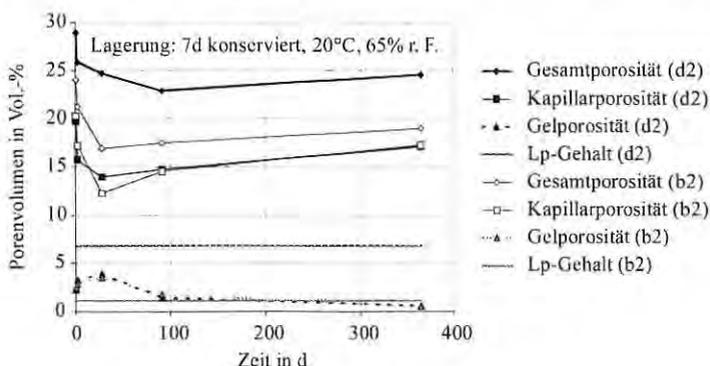
Ursächlich für die Zunahme der Porosität ist nicht die Behinderung der Hydratation aufgrund der Austrocknung der Probe, sondern der von der Umgebungsfeuchte abhängige Gehalt an Zwischenschichtwasser im Calciumsilikathydrat-Gel bzw. an Kristallwasser in den Calciumaluminathydrat-, den AFt- und AFm-Phasen [86]. Das Calciumsilikathydrat gibt nach Ludwig [86] in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck der Umgebung im Raum zwischen den Schichten Wasser ab, kann dieses Wasser jedoch auch wieder aufnehmen. Mit dieser reversiblen Wasseraufnahme und -abgabe ändern sich die Abstände zwischen den Schichten und damit auch das Volumen. Ein ähnliches Verhalten ist von den anderen obengenannten Phasen bekannt.

Da mit abnehmendem Gehalt an chemisch gebundenem Wasser das Volumen der Hydratationsprodukte verringert wird, nimmt auch der Raum, der von den Hydratphasen eingenommen wird, ab. Das bedeutet, dass die an das Volumen dieser Phasen gekoppelte Gelporosität ebenfalls abnimmt, während die Kapillarporosität zunimmt. 21 Tage nach der Auslagerung in das Normklima, im Alter von 28 Tagen, überlagerte noch der Hydratationsfortschritt den Trocknungseffekt. Im Innern der Prismen, aus dem die untersuchten Proben stets entnommen wurden, hat sich demnach noch kein Sorptionsgleichgewicht zwischen dem chemisch gebundenen Wasser und der Umgebung eingestellt. Im Alter von 91 Tagen (nach 84-tägiger Auslagerung im Normklima) waren bereits eine deutliche Reduzierung der Gelporosität sowie eine Erhöhung der Kapillarporosität im Bereich  $< 0,1 \mu\text{m}$  sichtbar. Das Sorptionsgleichgewicht zwischen dem in den Zementsteinphasen chemisch gebundenen Wasser und der Umgebungsfeuchte hat sich nach 91 Tagen offensichtlich bei noch keiner Probe eingestellt. Nach 365 Tagen hatte die Gelporosität aller Proben stark

abgenommen, während die Kapillarporosität bis zu einem Porenradius von 1,0  $\mu\text{m}$  weiter zugenommen hatte.

Zwischen der Zusammensetzung der Mörtel und der zeitlichen Gesamt- und Kapillarporositätszunahme bzw. der Gelporositätsabnahme konnte kein Einfluss festgestellt werden.

Der zu Bild 7-18 analoge exemplarische Vergleich der Porositätsentwicklungen der Mörtel b2 und d2 ist für diese Lagerungsart in Bild 7-20 dargestellt. Die Gelporositätsentwicklungen der Mörtel verlaufen absolut konform. Auch die korrigierte Kapillarporosität des Mörtels d2 verläuft mit der des Mörtels b2 konform. Damit bleibt wiederum festzuhalten, dass die Methylcellulose nur scheinbar einen Einfluss auf die Kapillarporosität ausübt, weil die dadurch gebildeten Luftporen nur über Kapillarporen zugänglich sind.



**Bild 7-20:** Zeitliche Entwicklung der Gesamt-, (korrigierten) Kapillar- und Gelporosität des methylcellulosehaltigen Mörtels d2 mit dem Mörtel b2 nach der Normklimallagerung.

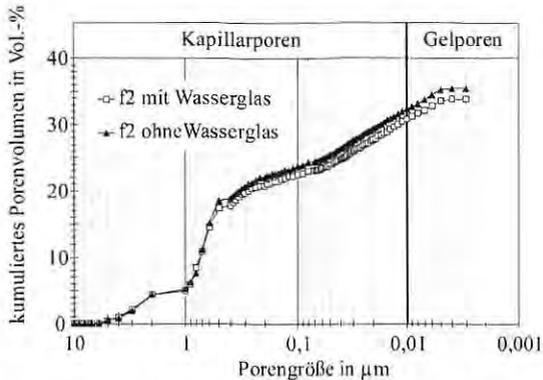
Der untersuchte silicastaubhaltige Spritzmörtel SM (siehe Bilder B 4 bis B 6 im Anhang B) unterschied sich in seiner Gefügeentwicklung bei der Lagerung im Normklima von den übrigen untersuchten Mörtelproben. Die Gesamtporosität nahm bis zur Prüfung im Alter von 91 Tagen stetig ab. In den folgenden 271 Tagen bis zur Prüfung im Alter von 365 Tagen blieb sie dann konstant. Die Kapillarporosität erreichte nach 28 Tagen einen sehr niedrigen Wert. Die Gelporosität nahm im betrachteten Zeitraum stetig zu. Das durch die Reaktion mit dem Hüttensand und Silicastaub entstehende calciumärmere Calciumsilikathydrat besitzt einen höheren Kondensationsgrad als das im Portlandzement gebildete Calciumsilikathydrat (siehe z. B. Locher [83]). Infolge dieses strukturellen Unterschieds ist der mögliche Zwischenschichtwassergehalt geringer, so dass innerhalb der 365 Tage kein Austrocknungseffekt bei dem Silicaspritzmörtel feststellbar war.

#### 7.5.4 Einfluss der oberflächlichen Wasserglasbehandlung

Häufig wird bei der Instandsetzung von Trinkwasserbehältern nach den Beschichtungsarbeiten auf die erhärteten Mörteloberflächen Wasserglas aufgestrichen oder aufgespritzt. Die Eindringtiefe des Wasserglases und damit die potentielle Reaktionszone sind sehr gering [103, 110, 113, 124]. Um den abdichtenden Einfluss auf das Mörtelgefüge mit der Quecksilberdruckporosimetrie zu bestimmen, wurden daher mit der Mörtelmischung f2 vier Probekörper ( $15 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$ ) hergestellt, die unzerkleinert in das Dilatometer des Quecksilberdruckporosimeters gegeben werden konnten. Da sich die Verdichtungsmethode bei diesen Probekörperherstellungen von der sonst üblichen unterschied, sind die Ergebnisse mit denen der Mörtelprobe f2 aus der Gefügeentwicklung nicht vergleichbar.

An zwei unbehandelten Probekörpern, die 7 Tage in Folie konserviert und anschließend im Normklima lagerten, wurde im Alter von 28 Tagen die Porenradialverteilung gemessen. Die anderen zwei Probekörper wurden nach 6 Tagen mit einem Kaliwasserglas bestrichen und 24 Stunden konserviert gelagert. Damit lediglich der Einfluss des Wasserglases auf das Mörtelgefüge gemessen wird, wurde die oberflächliche Wasserglasschicht vor dem Auslagern in das Normklima mit Zellstoff abgerieben. Im Alter von 28 Tagen wurden diese Proben ebenfalls mit der Quecksilberdruckporosimetrie untersucht. In Bild 7-21 ist die mittlere kumulierte Porenradialverteilung dargestellt.

Die Gesamtporosität der behandelten Probe lag rd. 1,6 Vol.-% niedriger als die der unbehandelten Probe. Unterschiede in der Porengrößenverteilung ergaben sich erst unterhalb eines Porenradius von  $1 \mu\text{m}$ . Da die Eindringtiefe des Wasserglases nur sehr gering ist, kann nur im oberflächennahen Bereich mit einer Verdichtung gerechnet werden.



**Bild 7-21:** Einfluss der oberflächlichen Wasserglasbehandlung auf eine Mörtelprobe mit der Gesamtoberfläche von 1050 mm<sup>2</sup>.

## 7.6 Diskussion der baustofftechnologischen Untersuchungen

### 7.6.1 Allgemeines

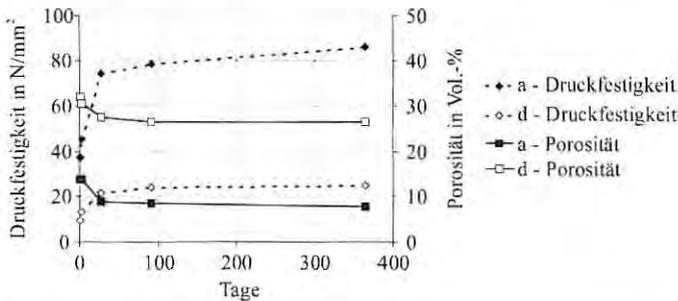
Zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit von Baustoffen sind Eignungs- und Kontrollprüfungen notwendig. Maßgebende Eigenschaften zementgebundener Baustoffe wie z. B. die Dauerhaftigkeit sind von der Porosität abhängig. Die Porosität wurde im Rahmen dieser Arbeit direkt mit der Quecksilberdruckporosimetrie und indirekt mit der Gaspermeabilität sowie der kapillaren Wasseraufnahme gemessen. Mit den in den folgenden Abschnitten dargestellten Korrelationen und Affinitäten wird sichergestellt, dass die ermittelten Porositäts-Gefügemerkmale den Baustoff auch physikalisch richtig charakterisieren.

Außerdem wird mit einem Vergleich zwischen den ermittelten Druckfestigkeitswerten und den mit dem Sklerographen gewonnenen Rückprallfestigkeitsergebnissen das neue Messverfahren beurteilt.

### 7.6.2 Zusammenhang zwischen dem Porenvolumen und der Festigkeit

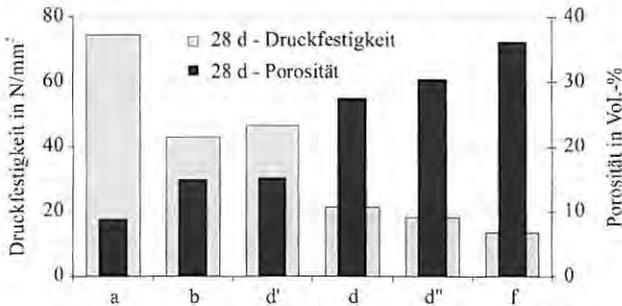
Die Druckfestigkeit ist bekanntermaßen sowohl vom Hydratationsgrad und vom Wasserzementwert als auch von den Festigkeitseigenschaften der verwendeten Bestandteile, deren jeweiligem Anteil und deren Verbund untereinander abhängig. Mit fortschreitender Hydratation des Zements nahm die Gesamtporosität der Mörtel ab und die Festigkeit zu. Dieser Zusammenhang, der zwischen der Porositätsentwicklung und der Druckfestigkeitsentwicklung eines Mörtels besteht, ist in Bild 7-22 anhand des rein zementgebundenen

Mörtels a (Versuchsreihe I) und des kunststoffmodifizierten Mörtels d (Versuchsreihe I) dargestellt.



**Bild 7-22:** Entwicklung der Druckfestigkeit und des Porenvolumens der Mörtelproben a und d innerhalb eines Jahres (Prüftermine: 1d, 2d, 28d, 91d, 365d).

In Bild 7-23 ist der 28-Tage Druckfestigkeit die mit der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmte Gesamtporosität der gleichen und gleich gelagerten Proben der Versuchsreihe I gegenübergestellt. Wie deutlich anhand des Vergleichs der Ergebnisse dieser Versuchsreihe gezeigt werden kann, nehmen die erzielten Druckfestigkeiten der Mörtel mit steigendem Gesamtporenvolumen ab (siehe außerdem Bild B 25 und B 26 im Anhang B).



**Bild 7-23:** Druckfestigkeit und mit dem Quecksilberdruckporosimeter ermitteltes Gesamtporenvolumen der Mörtel der Versuchsreihe I nach Wasserlagerung im Alter von 28 Tagen.

Der bekannte Zusammenhang zwischen Festigkeit und Dichte zementgebundener Mörtel und Betone weist darauf hin, dass die Druckfestigkeit als Beurteilungskriterium von Instandsetzungsmörteln als einfach messbare Methode nicht vernachlässigt werden sollte.

### 7.6.3 Korrelation zwischen Druckfestigkeit und Gaspermeabilität

Durch die Verringerung des Wasserzementwerts bei ansonsten gleichbleibender Mörtel- oder Betonzusammensetzung steigt bei gleicher Nachbehandlungsart und -dauer die Druckfestigkeit bei gleichzeitiger Verringerung der spezifischen Permeabilität. Der Zusammenhang wurde von Gräf [47] in der Form

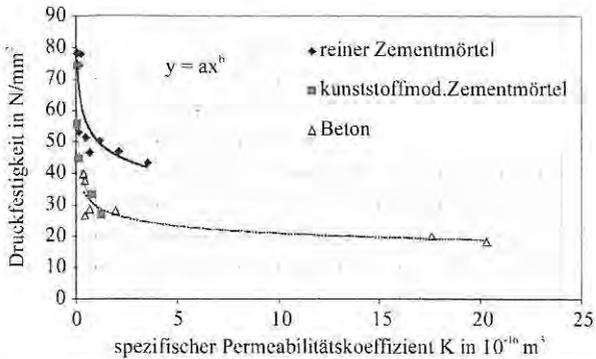
$$y = a \times x^b \quad \text{Gl. 20}$$

dargestellt, wobei

- y der Druckfestigkeit in (N/mm<sup>2</sup>) und
- x der spezifischen Permeabilität (in 10<sup>-16</sup> m<sup>2</sup>)

entspricht.

Der von Gräf beschriebene Zusammenhang konnte durch die im Rahmen der Arbeit untersuchten Betone mit einem hohen Bestimmtheitsmaß ( $R^2 = 0,92$ ) bestätigt werden (Bild 7-24). Bei den Mörteln muss, damit die Druckfestigkeitswerte mit den gemessenen spezifischen Permeabilitäten nach der oben beschriebenen Form korrelieren, zwischen den reinen Zementmörteln (a, a-grau, a2, a3, b, b-grau, b2, b3) und den kunststoffmodifizierten Zementmörteln (d, d', d-grau, d2, d3, f, f-grau, f2 und f3) differenziert werden. Das die Korrelation bewertende Bestimmtheitsmaß liegt bei den Mörteln in einem Bereich von 0,80 - 0,83. Die mit der Methylcellulose eingebrachten Luftporen führten bei allen Mörteln zu einer erheblich niedrigeren Druckfestigkeit. Die spezifische Permeabilität wurde aber lediglich bei den Mörteln f und f-grau, die sich bereits durch den höchsten Luftporengehalt im Frischmörtel auszeichneten, stark erhöht.

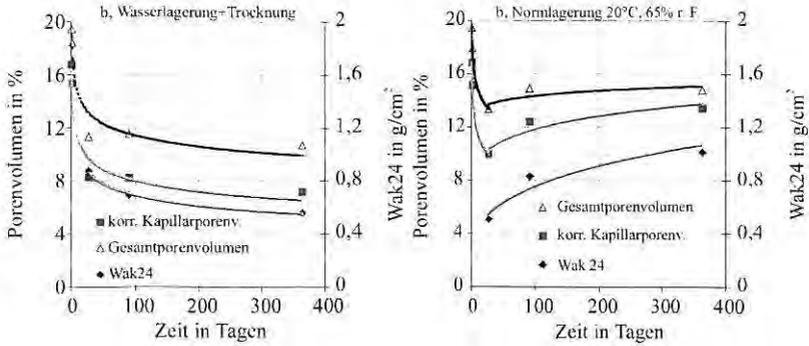


**Bild 7-24:** Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der spezifischen Gaspermeabilität im Prüfalter von 28 Tagen.

#### 7.6.4 Affinität zwischen kapillarem Saugvermögen und Porenvolumen

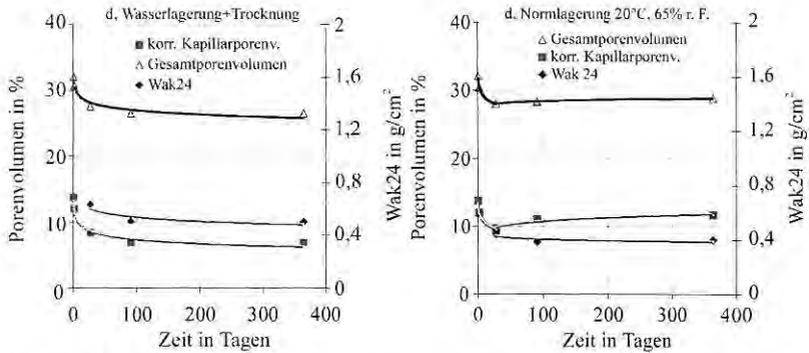
Die Hohlräume von porösen Baustoffen wie die des Zementsteins werden als Netze von Kapillaren unterschiedlichen Durchmessers aufgefasst. Da diese Kapillarnetze äußerst kompliziert aufgebaut sind, wurde bis heute noch kein Zusammenhang zwischen dem kapillaren Saugen und dem Porensystem der Baustoffe beschrieben. Aus diesem Grund soll lediglich die Affinität zwischen der Entwicklung des Kapillarporenvolumens bzw. Gesamtporenvolumens und der Entwicklung des kapillaren Saugvermögens aufgezeigt werden. In Bild 7-25 sind die nach 1, 2, 28, 91 und 365 Tagen mit der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmten Porenvolumen in Volumen-% nach Wasserlagerung und Trocknung (links) bzw. nach Normklimalagerung und Trocknung (rechts) der Mörtelprobe b (Versuchsreihe 1) aufgezeigt. Zudem ist in den Darstellungen der zugehörige, nach 28, 91 und 365 Tagen gemessene  $W_{ak24}$ -Wert in  $\text{g/cm}^2$  als Kennwert für die kapillare Wasseraufnahme aufgetragen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl das Kapillarporenvolumen als auch das Gesamtporenvolumen sowie das kapillare Saugvermögen tendenziell die gleiche zeitliche Entwicklung aufweisen. Durch die Wasserlagerung nahmen alle 3 Messwerte mit der Zeit ab. Ein geringerer Kapillarporenraum führt zu einer geringeren kapillaren Saugfähigkeit.



**Bild 7-25:** Darstellung der Affinität zwischen dem kapillaren Saugen und den mit dem Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Kapillar- und Gesamtporenvolumen.

Zwischen der zeitlichen Porenvolumen-Entwicklung und der zeitlichen Entwicklung der kapillaren Wasseraufnahme der Mörtelprobe d (Versuchsreihe 1, Bild 7-26) besteht die gleiche Affinität. Allerdings ist der Effekt der Porenvolumenzunahme bei der kunststoffmodifizierten Probe d weniger stark ausgeprägt. Aus Bild 7-26 wird deutlich, dass die Probe d aufgrund des hohen Luftporenanteils, trotz des mit Probe b vergleichbaren Kapillarporenvolumens, eine geringere kapillare Saugfähigkeit zeigte.



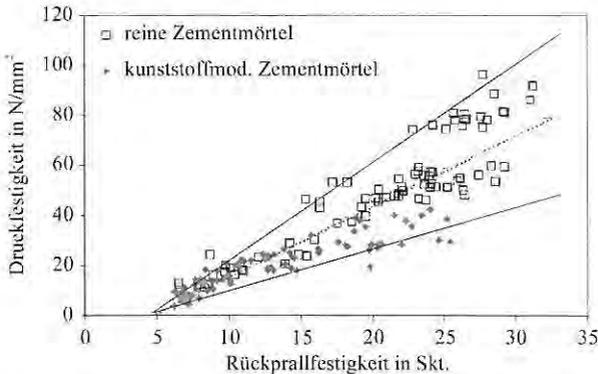
**Bild 7-26:** Darstellung der Affinität zwischen dem kapillaren Saugen und dem mit der Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Kapillar- und Gesamtporenvolumen.

Da die kapillARBrechend wirkenden Luftporen, die durch den Stabilisator eingetragen werden, das kapillare Saugen innerhalb der kurzen Versuchsdauer stark vermindern, eignet sich diese Methode der kapillaren Wasseraufnahme offensichtlich nicht als Kriterium zur Bestimmung der offenen Porosität von Mörteln.

### 7.6.5 Bewertung der sklerographischen Rückprallfestigkeit

In Bild 7-27 ist die ermittelte Druckfestigkeit der Mörtelprismen in Abhängigkeit von der sklerographischen Rückprallfestigkeit aufgetragen. Durch die unterschiedlichen Symbole wird zudem zwischen den Werten der reinen Zementmörtel und der kunststoffmodifizierten Mörtel unterschieden. Die Streuung der Werte steigt mit zunehmender Druckfestigkeit. Dass die Werte auf einen Wert von rd. 5 Skalenteile zulaufen, hängt mit dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Aufkleben des verbreiterten Kopfes zusammen, der den Nullwert des Sklerographen um rd. 5 Skalenteile nach oben verschiebt. Bei der ermittelten linearen Korrelation wird aufgrund der starken Streuungen bei höheren Festigkeiten nur ein Bestimmtheitsmaß von rd. 0,84 erreicht. Die an den kunststoffmodifizierten Mörteln gemessenen Werte tendieren ab Druckfestigkeiten von  $> 20 \text{ N/mm}^2$  zu geringeren Rückprallfestigkeiten, als die lineare Regression erwarten lässt. Dies könnte mit einer höheren Elastizität der Proben zusammenhängen. Die an den reinen Zementmörteln bestimmten sklerographischen Rückprallfestigkeiten tendieren demgegenüber ab Druckfestigkeiten von  $> 70 \text{ N/mm}^2$  zu höheren Werten.

Bei den kunststoffmodifizierten Mörteln wird der Aufprall des Schlagbolzenkopfes offensichtlich stärker gemindert als bei den reinen Zementmörteln. Da die Streubreite der Einzelergebnisse erheblich ist, können die mit dem Sklerographen ermittelten Festigkeitsergebnisse nur als orientierende Ergebnisse gewertet werden.



**Bild 7-27:** Korrelation zwischen der Druckfestigkeit und der sklerographischen Rückprallfestigkeit.

## 8 Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit

### 8.1 Hydrolyseprüfung an Mörtelplättchen

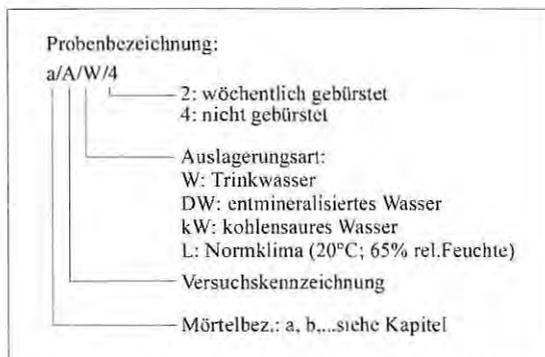
#### 8.1.1 Prüfparameter

Gegenstand dieses Abschnittes ist die Untersuchung des grundsätzlichen Hydrolyseverhaltens von unterschiedlich rezeptierten Mörteln. Hierzu wurden Mörtelplättchen ( $50 \times 50 \times 4 \text{ mm}^3$ ) hergestellt und in Wasserbecken gehängt. Da ein von der Rezeptur des Mörtels und von der Wasserzusammensetzung abhängendes Hydrolyseverhalten zu erwarten ist, werden neben den Auslagerungsversuchen in Trinkwasser zusätzlich stark kohlensaures Wasser und entmineralisiertes Wasser in die Auslagerungsversuche mit einbezogen. Der Einfluss einer mechanischen Beanspruchung der Mörteloberflächen wurde zudem bei einem Teil der Proben durch wöchentliches Bürsten simuliert.

Die Beurteilung des Hydrolyseverhaltens der Mörtel soll mit den folgenden Verfahren erfolgen:

- Bestimmung der zeitlichen Massenänderung,
- Bestimmung der visuellen Veränderung,
- Analyse der mineralischen Zusammensetzung nach der Auslagerung,
- Analyse der chemischen Zusammensetzung nach der Auslagerung.

Die Untersuchungsergebnisse aus den oben genannten Methoden werden im Folgenden dargestellt. Der Schlüssel der hierzu verwendeten Probenkennzeichnung ist Bild 8-1 zu entnehmen.



**Bild 8-1:** Verwendeter Probenschlüssel

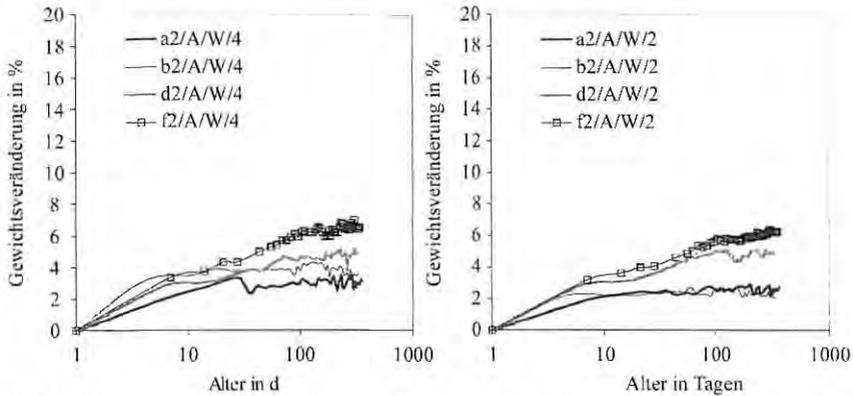
### **8.1.2 Bestimmung der zeitlichen Massenänderung**

Die Auslagerung der Mörtelplättchen erfolgte entsprechend der in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Methodik. In den Bildern B 10 bis B 12 im Anhang B ist die zeitliche Gewichtsveränderung der Mörtelproben als prozentuale Veränderung, bezogen auf das Trockengewicht vor der Auslagerung, aufgetragen. Die Proben wurden jeweils vor dem Wiegen mit Zellstoff vorsichtig abgetupft, um oberflächliches Wasser weitgehend zu entfernen. Obwohl das Abtupfen immer auf die gleiche Weise erfolgte, konnten Schwankungen der Messwerte im Bereich von  $\pm 1$  Gewichts-% nicht vermieden werden. Die Tendenzen der Gewichtsentwicklung über den betrachteten Zeitraum von einem Jahr werden nachfolgend beschrieben.

#### **8.1.2.1 Gewichtsentwicklung in Trinkwasser**

Die zeitliche Gewichtsentwicklung bei der Auslagerung in Trinkwasser ist in Bild 8-2 exemplarisch an den Mörtelplättchen der Versuchsreihe 2 dargestellt. Aufgetragen ist die prozentuale Gewichtsveränderung bezogen auf das Plättchenausgangsgewicht. Die negative Gewichtsveränderung entspricht bei dieser Darstellungsart einer Gewichtsabnahme. Die Auslagerung im Trinkwasser entspricht der geringsten chemischen Belastung für die Mörtelplättchen. Wie dem Bild 8-2 zu entnehmen ist, zeigten alle Mörtelproben über den gesamten Versuchszeitraum eine Gewichtszunahme. Diese prozentuale Gewichtszunahme ist bei den reinen Zementmörteln am geringsten und liegt im Bereich zwischen 3 und 4 Gewichts-%. Die kunststoffmodifizierten Mörtel zeigten im Vergleich mit den reinen Zementmörteln die größeren Gewichtszunahmen, wobei mit steigendem Kunststoffgehalt innerhalb der Mörtelversuchsreihen diese prozentuale Gewichtszunahme stieg. Durch den Zusatz von Hydrophobierungsmittel beim Mörtel f (f2 und f3) wurde die Wasseraufnahme nicht merklich vermindert. Generell lagen die Gewichtszunahmen der wöchentlich gebürsteten Proben niedriger als die Gewichtszunahmen der nicht gebürsteten Proben.

Ein Materialverlust durch die Auslagerung in Trinkwasser ist durch diese gravimetrische Untersuchung bei keiner Probe feststellbar.



**Bild 8-2:** Gewichtsentwicklung der nicht gebürsteten Mörtel (links) und der gebürsteten Mörtel (rechts) der Versuchsreihe 1 innerhalb 365-tägiger Lagerung in Trinkwasser.

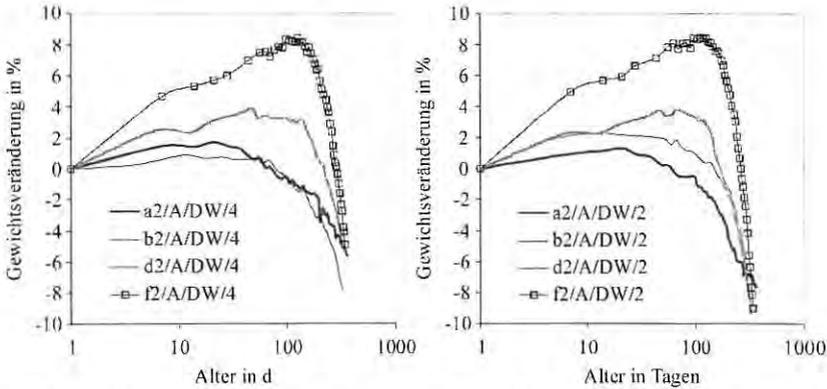
### 8.1.2.2 Gewichtsentwicklung in entmineralisiertem Wasser

In Bild 8-3 ist die zeitliche Gewichtsentwicklung bei der Auslagerung in entmineralisiertem Wasser exemplarisch an den Mörtelplättchen der Versuchsreihe 2 dargestellt. Bei allen in entmineralisiertem Wasser ausgelagerten Proben war zunächst eine geringe Gewichtszunahme zu verzeichnen. Diese überschreitet bei den reinen zementgebundenen Mörteln die 3 Gewichts-%-Marke nicht. Nachdem die Proben längere Zeit an Gewicht zugenommen hatten, war schließlich infolge des auslaugenden Angriffs ein Gewichtsverlust feststellbar, der bei den wöchentlich gebürsteten Proben jeweils stärker ausfiel. Der geringste Gewichtsverlust wurde bei der ungebürsteten Spritzmörtelprobe (Bild 8-4) bestimmt. Durch das wöchentliche Bürsten wurde auch bei dieser Probe der Gewichtsverlust erhöht.

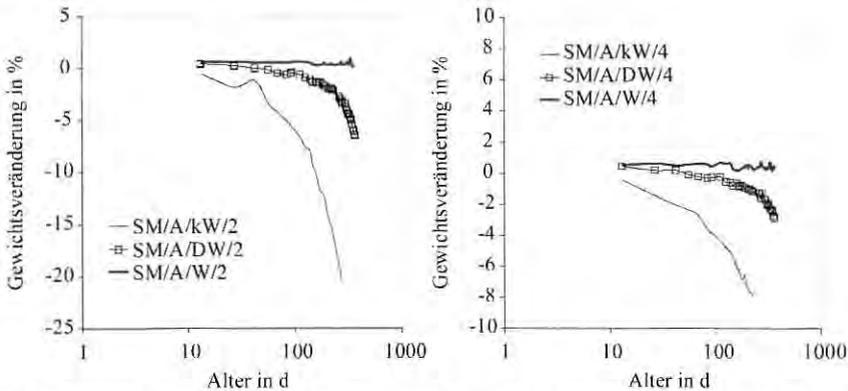
Bei den kunststoffhaltigen Proben stieg die anfängliche Gewichtszunahme mit steigendem Kunststoffanteil an. Die Gewichtszunahme fiel bei diesen Proben dabei generell größer aus als bei den reinen Zementmörteln. Nach einer gewissen Zeit nahm dann auch das Gewicht der kunststoffmodifizierten Proben ab. Der prozentuale Materialverlust nahm dabei mit dem Gehalt an Kunststoff deutlich zu. Wiederum zeigten die durch das wöchentliche Bürsten beanspruchten Proben generell einen stärkeren Gewichtsverlust.

Durch den direkten Vergleich der Gewichtsentwicklung der Mörtelplättchen in entmineralisiertem Wasser mit der Gewichtsentwicklung der entsprechenden Proben in Trinkwasser wird deutlich, dass die anfänglich in beiden Medien bestimmte Gewichtszunahme der Mörtel annähernd gleich ausfällt. Auffällig ist jedoch, dass sich die Gewichtsentwicklungen in den beiden Wässern um so eher unterscheiden, je weniger porös die Mörtel sind. So laufen die

Gewichtsentwicklungen der Mörtel f, f2 und f3 in entmineralisiertem Wasser mit den Gewichtsentwicklungen in Trinkwasser je bis zum 50. (f), 100. (f2) und ebenfalls 100. Tag (f3) parallel. Erst danach trennt der in entmineralisiertem Wasser auftretende Gewichtsverlust die Kurvenverläufe. Demgegenüber verlaufen die Gewichtsentwicklungen der Mörtel a, a2 und a3 nur bis zum 8. (a), 20. (a2) und ebenfalls 20. Tag (a3) parallel (siehe hierzu Bild B 11).



**Bild 8-3:** Gewichtsentwicklung der ungebürsteten (links) und der gebürsteten (rechts) Mörtelproben a2 und f2 innerhalb 365-tägiger Lagerung in entmineralisiertem Wasser.



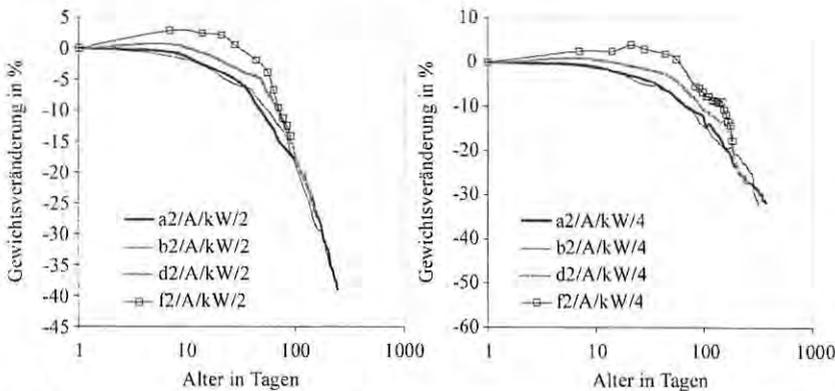
**Bild 8-4:** Gewichtsentwicklung der nicht gebürsteten Mörtel SM (rechts) und der gebürsteten Mörtel (links) der Versuchsreihe 1 innerhalb 365-tägiger Lagerung in Trinkwasser (W), entmineralisiertem Wasser (DW) und kohlsaurem Wasser (kW).

### 8.1.2.3 Gewichtsentwicklung in kohlsaurem Wasser

Gegenüber dem Trockengewicht nahmen alle Mörtel nach der Auslagerung in kohlsaures Wasser zunächst an Gewicht zu, wie exemplarisch in Bild 8-5

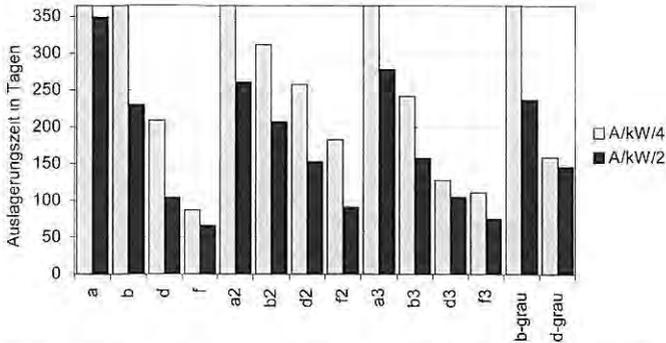
anhand der Gewichtsentwicklung der Mörtel der Versuchsreihe 2 gezeigt wird. Die Gewichtszunahme fiel in der Versuchsreihe 1 bei den kunststoffmodifizierten Mörteln d und f mit 4 - 7 Gewichts-% besonders hoch aus. Auch die Mörtel d2 und f2 (siehe Bild 8-5) sowie d3 und f3 zeigten innerhalb ihrer Versuchsreihen die höchsten Gewichtszunahmen. Diese Zunahmen liegen jedoch alle unter 3 Gewichts-%. Wiederum zeigt sich die bereits bei den anderen Wasservarianten festgestellte Abhängigkeit zwischen dem Kunststoffgehalt und der Gewichtszunahme.

Mit zunehmendem Kunststoffgehalt fällt auch in kohlensaurem Wasser die Gewichtszunahme höher aus. Nach 14-tägiger Auslagerung in kohlensaurem Wasser war bei allen Mörtelplättchen ein Gewichtsverlust zu verzeichnen. Dieser war dabei zunächst gering, nahm dann jedoch stark zu. In der logarithmischen Darstellung der zeitlichen Gewichtsveränderung kann bei vielen Proben zu einem späteren Zeitpunkt ein linearer Verlauf der Gewichtsabnahme festgestellt werden. Diese linearen Verläufe sind dabei innerhalb der Versuchsreihen annähernd parallel.



**Bild 8-5:** Gewichtsentwicklung der ungebürsteten (rechts) und der gebürsteten (links) Mörtelproben a2 und f2 innerhalb 365-tägiger Lagerung in stark kohlensaurem Wasser.

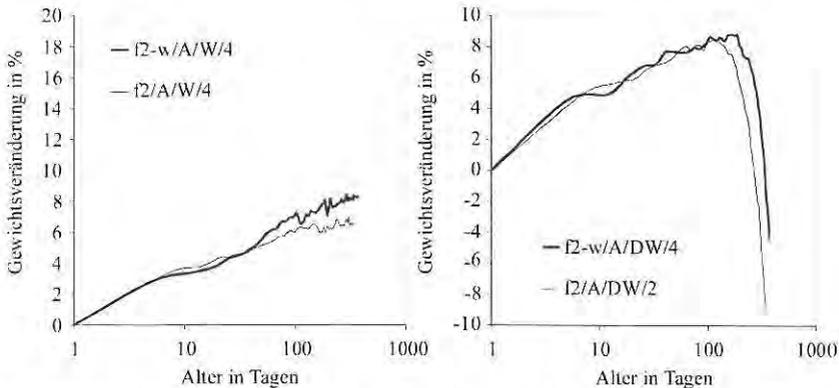
Der Gewichtsverlust aller gebürsteten Proben fiel wiederum höher aus. Der Angriff des kohlensauren Wassers auf die Mörtel war dermaßen stark, dass alle regelmäßig abgebürsteten Proben vor Ablauf der Jahresfrist zerfielen oder zerbrachen. Lediglich die nicht mechanisch beanspruchten reinen Zementmörtel a, a2, a3 sowie b und b-grau konnten noch in einem Stück nach 365 Tagen entnommen werden. In Bild 8-6 sind die letztmöglichen Prüfalter der gebürsteten und ungebürsteten Proben dargestellt. Innerhalb der Versuchsreihen nahm die Dauerhaftigkeit mit zunehmendem Wasserzementwert und zunehmendem Zusatzmittelgehalt ab.



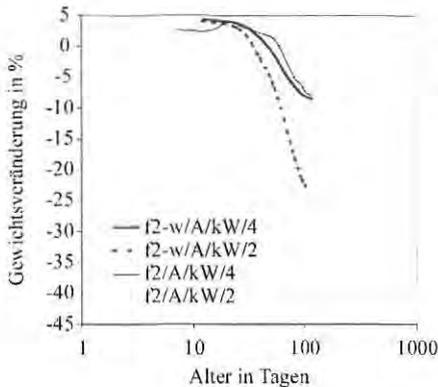
**Bild 8-6:** Letztmögliche Prüfalter der gebürsteten (2) und der nicht gebürsteten (4) Mörtelproben nach Auslagerung in kohlenstoffsäures Wasser.

### 8.1.2.4 Einfluss der oberflächlichen Wasserglasbehandlung

Durch das in der Praxis übliche oberflächliche Auftragen von Wasserglas wird die Porosität des Mörtels im getränkten Bereich reduziert (siehe Kapitel 7.5.4). Die Eindringtiefe des Wasserglases und damit die potentielle Reaktionszone sind dabei sehr gering [103, 110, 113, 124]. Um den Einfluss von Wasserglas auf die Dauerhaftigkeit von porösen Mörtelgefügen zu untersuchen, wurden Plättchen der Mörtelprobe f2 nach 7-tägiger Nachbehandlung in Folie mit einem handelsüblichen Kaliwasserglas bestrichen. Nach 24 Stunden wurden die Mörtel dann in die 3 unterschiedlichen Wässer ausgelagert.



**Bild 8-7:** Gewichtsentwicklung des mit und ohne Wasserglas (w) behandelten Mörtels f2 innerhalb 365-tägiger Lagerung in Trinkwasser (links) und entmineralisiertem Wasser (rechts).



**Bild 8-8:** Gewichtsentwicklung des mit (w) und ohne Wasserglas behandelten Mörtels f2 innerhalb 365-tägiger Lagerung in Kohlensäurem Wasser.

Bild 8-7 zeigt den Einfluss der oberflächlichen Wasserglasbehandlung auf die Gewichtsentwicklung der Mörtel in Trinkwasser und entmineralisiertem Wasser. In entmineralisiertem Wasser (Bild 8-7, rechts) scheinen die mit Wasserglas behandelten Proben (f2-w) geringfügig widerstandsfähiger zu sein als die nicht mit Wasserglas behandelten Proben. Der registrierte Gewichtsverlust sowie der absolute Gewichtsverlust nach Versuchsende fallen geringer aus. Bei den in Trinkwasser ausgelagerten Proben wurde eine stärkere Gewichtszunahme als bei den mit Wasserglas behandelten Proben registriert. Aus dem Bild 8-8 wird zudem deutlich, dass die Wasserglasbehandlung auf die Gewichtsentwicklung der Mörtel in stark Kohlensäurem Wasser nur einen geringfügigen Einfluss hat.

### 8.1.3 Bestimmung der visuellen Veränderung

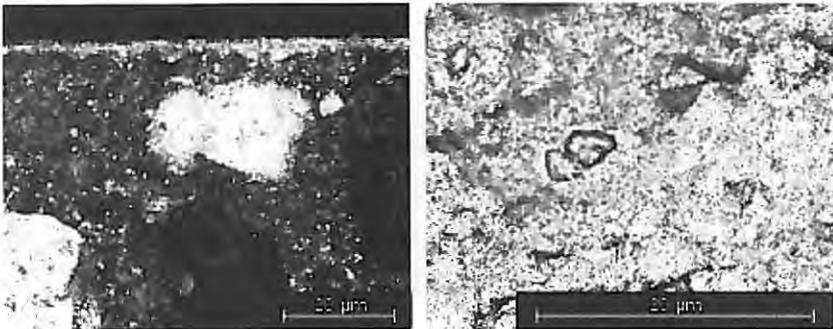
Die Bilder B 27 und B 28 im Anhang B dokumentieren die Mörtelplättchen der Mörtelproben b-grau und d2 nach der 365-tägigen Lagerung in den verschiedenen Medien.

Die im Trinkwasser über 365 Tage ausgelagerten Mörtelproben zeigten keine visuellen Veränderungen. Ihre Oberflächen blieben fest und widerstandsfähig gegenüber mechanischer Beanspruchung. Auf den Mörteloberflächen hatte sich im Kontakt mit dem Trinkwasser eine dichte Carbonatschicht gebildet, die auf Dünnschliffaufnahmen bei gekreuzten Polarisatoren sichtbar wird (siehe Bild 8-9, links). Zudem finden sich in der Matrix einiger Mörtel unhydratisierte Klinkerbestandteile (siehe Bild 8-9, rechts).

Sowohl die mit grauem als auch die mit weißem Portlandzement hergestellten Mörtelplättchen, die über ein Jahr in entmineralisiertem Wasser lagerten, waren

oberflächlich braun-gelb verfärbt. Den nicht gebürsteten Proben haftete zum Teil eine weiße, dünne, im trockenen Zustand mechanisch sehr leicht entfernbare Schicht an, unter der die Mörtel verfärbt waren. Bei den gebürsteten Proben lagen die Zuschlagkörner oberflächlich frei, bei den nicht regelmäßig gebürsteten Proben war dies nur stellenweise der Fall. Allen Proben gemein war, dass sie bereits bei geringer mechanischer Beanspruchung oberflächlich absanden.

Die in stark kohlenurem Wasser gelagerten Mörtelproben zeigten nach 365 Tagen die stärksten Korrosionserscheinungen. Sowohl die weißen als auch die grauen Proben waren oberflächlich braun-gelb verfärbt und stark aufgeweicht. Zudem waren die Zuschlagkörner oberflächlich freigelegt, und die Proben sandeten bereits bei leichter mechanischer Beanspruchung ab. Zwischen den gebürsteten und nicht gebürsteten Proben war visuell kein Unterschied feststellbar.



**Bild 8-9:** Dünnschliff des Mörtels b nach 365-tägiger Trinkwasserlagerung. Im Bild links (gekrenzte Polarisatoren) ist die Carbonatschicht auf der Mörteloberfläche zu erkennen (hohe Lichtbrechung siehe [94]). Im Bild rechts (I Polarisator) sind unhydratisierte Klinkerbestandteile im Innern der Mörtelmatrix zu erkennen.

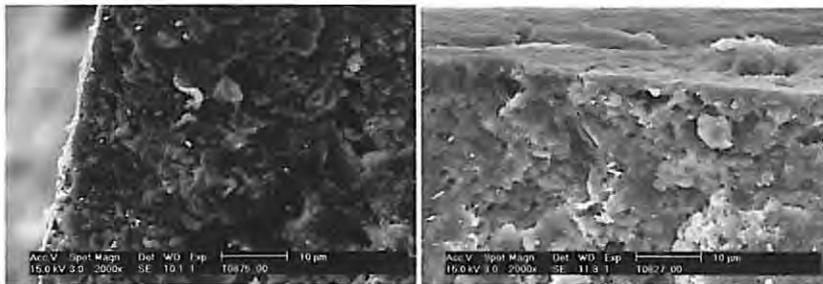
#### 8.1.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

An sämtlichen Mörtelproben wurden sowohl die Plättchenoberflächen als auch die Plättchenquerschnitte senkrecht zur Auslagrichtung rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Anhand einiger ausgewählter Bilder werden die wesentlichen Ergebnisse nachfolgend exemplarisch dargestellt. Alle Aufnahmen entstanden im Sekundärelektronenmodus. Im unteren Bildrand ist der zugehörige Maßstab abgebildet.

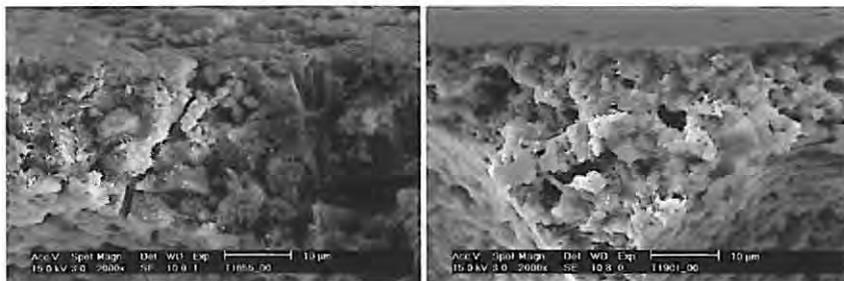
#### 8.1.4.1 365-tägige Lagerung im Normklima (20°C, 65% rel. Feuchte)

Die Oberflächen der reinen Zementmörtel ohne Wassereinfluss sind eben und kompakt (Bild B 13 im Anhang B). Bei den vereinzelt sichtbaren Rissen handelt es sich um Artefakte, die unvermeidbar durch das Trocknen zementgebundener Materialien im Hochvakuum entstehen. Im Querschnittsbild zeigt sich deutlich die typische zementsteinreiche Oberflächenschicht. Im Vergleich wirkt das Gefüge des Mörtels a (Bild 8-10, links) kompakter als das des Mörtels b (Bild 8-10, rechts).

Die Oberflächen der kunststoffmodifizierten Mörtel besitzen keine geschlossene glatte Zementsteinschicht (Bild B 14 im Anhang B), sondern sind mehr oder weniger zerklüftet. Im Querschnitt ist das gesamte Mörtelgefüge von großen Luftporen durchsetzt, die mit der Methylcellulose in den Mörtel eingebracht wurden (Bild 8-11). Die Zementsteinmatrix der kunststoffmodifizierten Mörtel zeigt eine starke Ähnlichkeit zu der des Mörtels b (Bild 8-10, rechts).



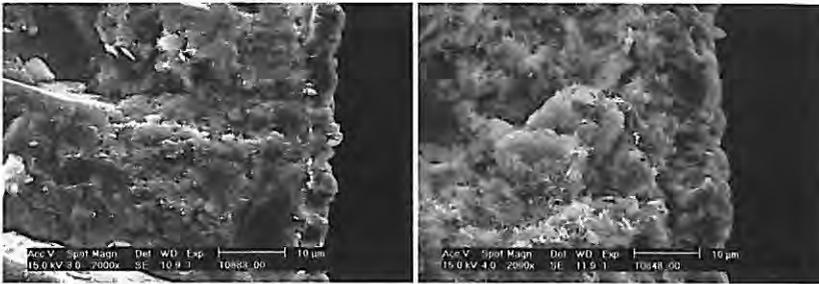
**Bild 8-10:** Rasterelektronenmikroskopische Querschnittaufnahme der Mörtel a (links) und b (rechts). Die Mörtel lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen im Normklima (20°C und 65% rel. Feuchte). Das Mörtelgefüge a wirkt gegenüber dem von b kompakter.



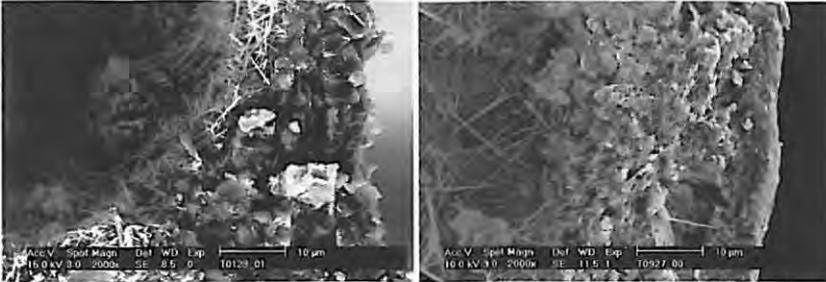
**Bild 8-11:** Rasterelektronenmikroskopische Querschnittaufnahme der Mörtel d (links) und f (rechts). Die Mörtel lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen im Normklima (20°C und 65% rel. Feuchte). Die Zementsteinmatrix beider Proben wirkt porös. Darüber hinaus sind auf beiden Bildern Teile großer Luftporen erkennbar.

### 8.1.4.2 365-tägige Lagerung in Trinkwasser

In den Bildern B-15 und B-16 im Anhang B sind typische Mörteloberflächen nach 365-tägiger Lagerung in Trinkwasser dargestellt. Alle Mörtel sind oberflächlich mit einer geschlossenen Schicht an rhomboedrischen Calciumcarbonatkristallen überzogen. Hierbei handelt es sich um die Calciumcarbonatmodifikation Calcit. Diese oberflächliche Calcitschicht ist auch auf allen Querschnitten der Mörtel (Bild 8-12 und Bild 8-13) deutlich erkennbar. Die in Trinkwasser gelagerten Proben besitzen im Vergleich zu den im Normklima gelagerten ein kompakteres Zementsteingefüge, da die Hydratation unter den optimalen Bedingungen der Wasserlagerung ungestört fortschreiten konnte. Das Zementsteingefüge des Mörtels a wirkt dabei deutlich dichter als die Zementsteingefüge der übrigen Proben b, d und f (Bild 8-12 und Bild 8-13). In den großen Luftporen der kunststoffmodifizierten Mörtel sind zum Teil dünne, nadelige Ettringitkristalle gewachsen. Deutliche Korrosionserscheinungen können visuell an keiner Probe festgestellt werden.



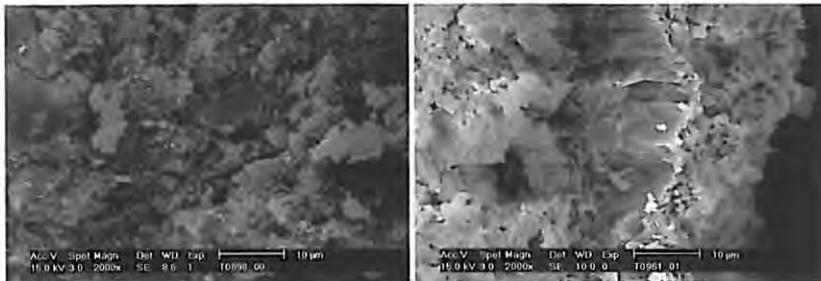
**Bild 8-12:** Rasterelektronenmikroskopische Querschnittaufnahme der Mörtel a (links) und b (rechts). Die Mörtel lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen in Trinkwasser. Das Mörtelgefüge a wirkt gegenüber dem von b kompakter. Oberflächlich ist die Calcitschicht erkennbar. Im porösen Gefüge des Mörtels b sind gut ausgebildete große Ettringitkristalle zu erkennen.



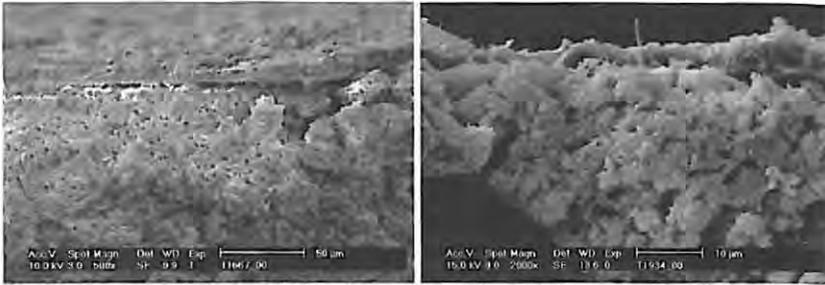
**Bild 8-13:** Rasterelektronenmikroskopische Querschnittaufnahme der Mörtel d (links) und f (rechts). Die Mörtel lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen in Trinkwasser. Die Zementsteinmatrix beider Proben wirkt stark porös. In den auf beiden Bildern zu sehenden Luftporen sind Ettringitkristalle erkennbar. Auf beiden Mörteloberflächen hat sich eine Calcitschicht gebildet.

#### 8.1.4.3 365-tägige Lagerung in entmineralisiertem Wasser

Nach 365-tägiger Lagerung in entmineralisiertem Wasser waren alle Proben durch deutliche Korrosionserscheinungen gezeichnet. Die Mörteloberflächen sind mit einer mehr oder weniger geschlossenen Calcitschicht überzogen (Bild B 17 und B 18 im Anhang). Die einzelnen rhomboedrischen Calcitkristalle besitzen jedoch nicht die sauber ausgebildeten Kristallflächen (wie nach der Lagerung in Trinkwasser), sondern sind durch typische oberflächliche Anlösungserscheinungen geprägt. In den Querschnittsbildern (Bild 8-14 und Bild 8-15) wird zudem deutlich, dass das Mörtelgefüge unter der Calcitschicht durch zum Teil erhebliche Auflösungserscheinungen geprägt ist.



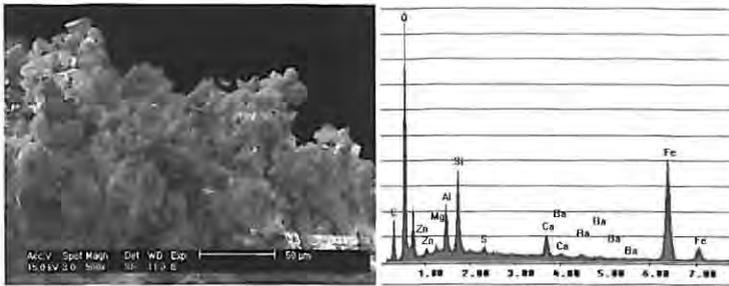
**Bild 8-14:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtel a (links) und b (rechts). Die Mörtelplättchen lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen in entmineralisiertem Wasser. Die nicht gebürsteten Oberflächen sind mit einer Schicht von oberflächlich angelösten rhomboedrischen Calcitkristallrelikten überzogen. Unterhalb der Calcitschicht zeigen die Mörtel ein von Auflösungsprozessen geprägtes Gefüge.



**Bild 8-15:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtel d (links) und f (rechts). Die Mörtelplättchen lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen in entmineralisiertem Wasser. Die nicht gebürsteten Oberflächen sind mit einer dünnen Schicht von angelösten rhomboedrischen Calcitkristallrelikten überzogen. Unterhalb der Calcitschicht sind deutlich weitere Auflösungserscheinungen zu erkennen.

#### 8.1.4.4 365-tägige Lagerung in kohlsaurem Wasser

Nur wenige Proben waren nach der 365-tägigen Lagerung in stark kohlsaurem Wasser noch in einem Stück erhalten. Aus diesem Grund werden lediglich die Gefügebilder der Proben b und b-grau nach der Lagerung in diesem extrem aggressiven Wasser betrachtet (Bild B 19 im Anhang B und Bild 8-16). Durch den kohlsauren Angriff sind offensichtlich alle Zementsteinphasen hydrolysiert. Im extrem porösen Mörtelgefüge sind zum Teil noch rhomboedrische Calcitkristalle erhalten. Mit der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse (EDX) ist im Gefüge ein deutlicher Gehalt an Silizium, Aluminium und Eisen nachweisbar. Der noch detektierbare Calciumgehalt ist demgegenüber sehr gering (Bild 8-16, rechts).



**Bild 8-16:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme des Mörtels b (links) und zugehöriges EDX-Spektrum (rechts). Die Mörtelprobe lagerte über einen Zeitraum von 365 Tagen in stark kohlen-saurem Wasser. Die nicht gebürstete Probe zeigt starke Auflösungserscheinungen. Mit der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse (EDX) ist im Gefüge ein deutlicher Gehalt an Eisen, Silizium und Aluminium nachweisbar. Der noch detektierbare Calciumgehalt ist demgegenüber sehr gering.

#### 8.1.4.5 Einfluss der mechanischen Beanspruchung

Der Einfluss der mechanischen Beanspruchung durch wöchentliches Bürsten wird exemplarisch an der Mörtelprobe b-grau für Trinkwasser in Bild B 20 im Anhang B und für entmineralisiertes Wasser in Bild B 21 im Anhang B gezeigt. Im Trinkwasser wurde durch das wöchentliche Bürsten die geschlossene Calcitschicht nicht entfernt, sondern lediglich oberflächlich geglättet (poliert). Im entmineralisierten Wasser führte die wöchentliche mechanische Beanspruchung demgegenüber zu einem erheblich stärkeren Abtrag. Die aufgelockerte oberflächliche Schicht wurde regelmäßig entfernt, so dass nach den 365 Tagen die Zuschlagkörner freigelegt waren.

#### 8.1.4.6 Einfluss der oberflächlichen Wasserglasbehandlung

Die Bilder B 22 und B 23 im Anhang B zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Oberflächen- und Querschnittaufnahmen der mit Wasserglas behandelten Mörtel vom Typ f2. Die Probeplättchen lagerten 365 Tage in Trinkwasser. Das Wasserglas drang nur geringfügig in das oberflächliche Mörtelgefüge ein. In diesem Bereich führte das Wasserglas allerdings zu einer sichtbaren Verdichtung des Gefüges. Nicht eingedrungenes Wasserglas kondensierte offensichtlich oberflächlich zu einer rd. 10 μm dicken Kieselgelschicht. Über dieser Schicht kristallisierte durch die Auslagerung in das Trinkwasser die bereits bekannte Calcitschicht. Durch das Trocknen der Probe im Vakuum schrumpfte und riss das oberflächliche Kieselgel. Die Mörteloberfläche unter der Kieselgelschicht wirkt glatt und geschlossen.

Bei den in den aggressiven Wässern gelagerten Proben waren keine sichtbaren Unterschiede durch die Wasserglasbehandlung erkennbar, da die Wasserglasschicht bei diesen Proben vollständig weggelöst war.

## **8.1.5 Qualitative und quantitative Analyse der mineralischen Zusammensetzung nach der Auslagerung mittels Röntgenbeugung und Simultaner Thermogravimetrie**

### **8.1.5.1 Qualitative röntgenographische Phasenanalyse**

Alle Mörtelproben wurden nach der 365-tägigen Lagerung in den unterschiedlichen Medien pulverdiffraktometrisch auf den qualitativen Mineralphasengehalt untersucht. Da in diesem Zusammenhang nur die gut nachweisbaren Hauptphasen im Mörtel interessieren, wird die Untersuchung auf Portlandit, Calcit, Quarz, Larnit ( $C_2S$ ), Gips, Ettringit, AFm, Calciumaluminat-hydrat ( $C_xAH$ ), Baryt, Wurzit ( $ZnS$ ) und Rutil ( $TiO_2$ ) beschränkt. Die Ergebnisse der qualitativen röntgenographischen Untersuchungen können in tabellarischer Form über das Forschungsinstitut der Zementindustrie, Abteilung Betontechnik, Postfach 301063, D-40410 Düsseldorf bezogen werden.

#### **8.1.5.1.1 365-tägige Lagerung in Trinkwasser**

In allen in Trinkwasser gelagerten Proben waren deutlich Portlandit und Calcit nachweisbar. In der Spritzmörtelprobe SM war der Gehalt an Portlandit jedoch durch die im Mörtel enthaltenen puzzolanischen Bestandteile reduziert und damit nicht mehr in gleicher Weise nachweisbar. Alle reinen Zementmörtel enthielten nach wie vor unhydratisiertes und damit noch reaktionsfähiges Dicalciumsilikat (Larnit). Dieses Potential an unhydratisierten Klinkerphasen war in den kunststoffmodifizierten Mörteln d, d2 und d3 nicht mehr deutlich und in den Mörteln f, f2 und f3 nicht mehr nachweisbar. Ettringit war demgegenüber in allen Mörteln deutlich vorhanden.

Die Monosulfat-Phase (AFm) war nur selten und nie deutlich nachweisbar, das nicht näher differenzierte Calciumaluminat-hydrat ( $C_xAH$ ) war demgegenüber in allen Proben deutlich nachweisbar. Die Weißpigmente waren nach Zugabe auch deutlich nachweisbar.

#### **8.1.5.1.2 365-tägige Lagerung in entmineralisiertem Wasser**

Alle Mörtelpulver enthielten deutliche Anteile an Calciumcarbonat. Demgegenüber war der leichtlösliche Portlandit nur noch in den Mörteln a2, a3, b, b3, SM und in der nicht wöchentlich gebürsteten Probe d nachweisbar. In den übrigen kunststoffmodifizierten Mörteln war Portlandit vollständig weggelöst. Die Minerale Gips und Ettringit waren in allen Mörteln enthalten. Das Monosulfat (AFm) war demgegenüber in keinem Mörtel nachweisbar. Der Spritzmörtel SM enthielt als einziger Mörtel einen deutlichen Gehalt an Calciumaluminathydrat ( $C_xAH$ ). In denjenigen Mörteln, denen Lithopone bzw. Rutil als Weißpigment zugegeben wurde, waren diese Pigmente auch nach 365-tägiger Lagerung in entmineralisiertem Wasser deutlich nachweisbar.

#### **8.1.5.1.3 365-tägige Lagerung in kohlensaurem Wasser**

Diejenigen Mörtel, die nach 365-tägiger Lagerung in kohlensaurem Wasser noch beprobbar waren, enthielten keine nachweisbaren Hydratphasen mehr, sondern lediglich Spuren an Calcit. Aus diesem Grund wurden die Proben nicht weiter untersucht.

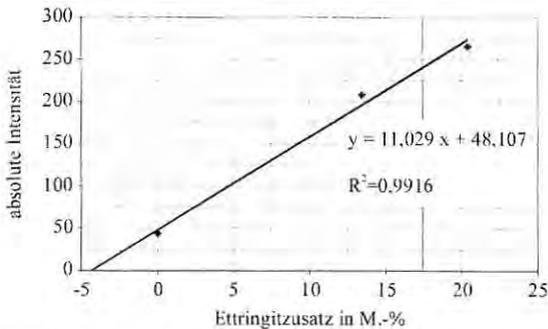
#### **8.1.5.1.4 365-tägige Lagerung im Normklima (20°C, 65% rel. Feuchte)**

Während der Lagerung im Normklima waren alle Proben stark carbonatisiert. Bei den kunststoffmodifizierten Mörteln d3, f, f2 und f3 war nach der 365-tägigen Lagerung kein Portlandit mehr nachweisbar. Alle Labormörtelproben enthielten noch einen deutlichen Gehalt an unhydratisiertem Larnit. Zudem waren bei dem überwiegenden Teil der Proben Gips und Ettringit nachweisbar. Die Monosulfatphase sowie Calciumaluminathydrat konnten demgegenüber nicht mehr nachgewiesen werden.

#### **8.1.5.2 Quantitative röntgenographische Phasenanalyse**

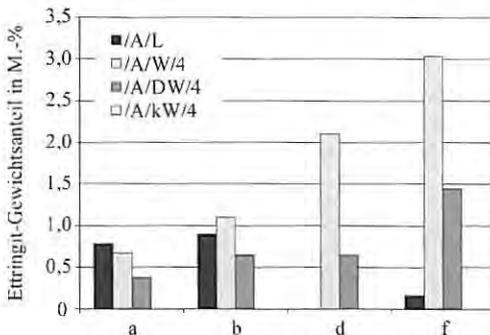
Bei den Mörteln a, b, d und f der Versuchsreihe 1 wurde am Versuchsende der quantitative Ettringitgehalt bestimmt. Hierzu wurde mit der röntgenographischen Pulverdiffraktometrie die in Abschnitt 3.4.9 beschriebene Methode des Inneren Standards verwendet. In Bild 8-17 ist die absolute Intensität des Ettringithauptpeaks gegen die Ettringitzugabemenge in Masse-% aufgetragen. Die absolute Intensität des Ettringithauptpeaks in der dargestellten Probe wurde nach Zugabe von 0, rd. 13 und rd. 20 Masse-% an synthetischem

Ettringit bestimmt. Das hohe Bestimmtheitsmaß der linearen Regression zeigt, dass diese Methode gute Ergebnisse liefert.



**Bild 8-17:** Darstellung der absoluten Intensität in Abhängigkeit von dem Ettringitzusatz.

Bild 8-18 ist zu entnehmen, dass der Ettringitgehalt vom dichten Mörtel a zum porösen Mörtel f stetig zunimmt. Bei Normklimalagerung war bei den Mörteln d und f kein bzw. kaum noch Ettringit nachzuweisen, da diese Proben, aufgrund ihres hohen Porenvolumens, besonders stark carbonatisiert waren. Die Trinkwasserlagerung führte zu den höchsten Gehalten. Demgegenüber war der Gehalt des Ettringits in den in entmineralisiertem Wasser gelagerten Proben reduziert, was auf eine fortgeschrittene Lösung hinweist. In keiner der Proben, die im stark kalkangreifenden Wasser lagerten, war Ettringit noch nachweisbar.



**Bild 8-18:** Ettringitgehalt in Masse-% der Mörtel a, b, d und f der Versuchsreihe I in Abhängigkeit von der Lagerungsart.

Die Ettringitbildung hängt mit der Zersetzung von Monosulfat nach der auslaugbedingten pH-Wert-Erniedrigung in der Porenlösung zusammen. Besonders die Mörtel d und f, die sich durch ein hohes Porenvolumen

auszeichnen, wiesen nach der Lagerung im Wasser die höchsten Ettringit-Gehalte auf. Dies ist ein Hinweis auf einen fortgeschrittenen Hydrolyseprozess.

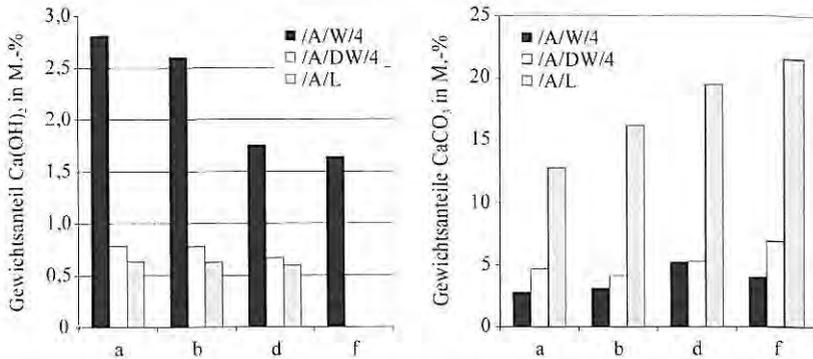
### 8.1.5.3 Simultane Thermogravimetrie

Mit der simultanen Thermogravimetrie wurde der quantitative Calciumhydroxidgehalt der Probeplättchen nach der jeweiligen 365-tägigen Auslagerung ermittelt. Dem Calciumhydroxidgehalt (Portlanditgehalt) wird der aus dem anorganischen Kohlendioxidgehalt berechnete Calciumcarbonatgehalt (Calcitgehalt) gegenübergestellt. Die quantitativen Analyseergebnisse können zusammengestellt als prozentualer Anteil (bezogen auf das glühverlustfreie Probengewicht) über das Forschungsinstitut der Zementindustrie, Abteilung Betontechnik Postfach 301063, D-40410 bezogen werden. Die Ergebnisse sind exemplarisch mit den Werten der Versuchsreihe 1 in Bild 8-19 dargestellt.

Der Portlanditgehalt der im Trinkwasser gelagerten Proben verringerte sich innerhalb der Versuchsreihe mit zunehmendem Wasserzementwert und zunehmendem Kunststoffgehalt. Demgegenüber nahm der Calcitgehalt mit zunehmendem Wasserzementwert und zunehmendem Kunststoffgehalt zu. Die an den gebürsteten Proben ermittelten Gehalte unterscheiden sich nur geringfügig von denen der nicht gebürsteten Proben.

Die in entmineralisiertem Wasser gelagerten Proben zeichnen sich alle durch einen stark reduzierten Portlanditgehalt aus. Dieser Gehalt fällt innerhalb der Versuchsreihen tendenziell mit zunehmendem Wasserzementwert und zunehmendem Kunststoffgehalt ab. Bei den Proben f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub> und f<sub>3</sub> war dann Portlandit, wie bei den röntgenographischen Untersuchungen, nicht mehr nachweisbar. Der Calcitgehalt nahm demgegenüber tendenziell innerhalb der Versuchsreihen mit zunehmendem Wasserzementwert und zunehmendem Kunststoffgehalt zu. Die bei den gebürsteten Proben bestimmten Gehalte fallen grundsätzlich niedriger aus als die der nicht gebürsteten Proben.

Der Carbonatanteil der im Normklima gelagerten Proben war im Vergleich zu dem der unter Wasser gelagerten entsprechenden Proben erheblich erhöht. Wiederum nahm der Portlanditgehalt innerhalb der Versuchsreihen mit zunehmendem Wasserzementwert und zunehmendem Kunststoffanteil ab. Das Calciumhydroxid der Mörtel f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub> und f<sub>3</sub> war vollständig in Carbonat umgesetzt.



**Bild 8-19:** Ca(OH)<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Gehalte (bezogen auf das glühverlustfreie Probengewicht) der Mörtel a, b, d und f der Versuchsreihe 1 in Abhängigkeit von der Lagerungsart.

Der Vergleich des CaO-Gehalts der in Trinkwasser gelagerten Proben mit dem Gehalt der in entmineralisiertem Wasser gelagerten Proben, unter Berücksichtigung der einzelnen Calcitphasengehalte, weist darauf hin, dass der Portlandit in entmineralisiertem Wasser verstärkt gelöst und als Carbonat gefällt wird. Der berechnete CaO-Gehalt der in Trinkwasser gelagerten Proben war stets höher als der der zugehörigen in entmineralisiertem Wasser gelagerten Proben. Der hohe CaO-Gehalt der im Normklima gelagerten Proben – der wesentlich höher lag als der der entsprechenden im Trinkwasser gelagerten Proben – zeigt, dass neben dem Portlandit weitere Hydratphasen carbonatisiert sein müssen. Dies wird auch durch den Vergleich mit dem analytisch bestimmten CaO-Gesamtgehalt bestätigt.

#### 8.1.5.4 Analyse der chemischen Zusammensetzung nach der Auslagerung

Nach 365 Tagen wurde die chemische Zusammensetzung mit der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Infrarotspektroskopie an den unterschiedlich gelagerten Proben ermittelt. Zur Beurteilung der chemischen Veränderungen werden die im Normklima gelagerten Referenzproben herangezogen. Der kohlen saure Angriff war derart stark, dass ein großer Teil der Proben während des Versuchs in den Becken zerbrach und nicht weiter untersucht werden konnte. Es konnten lediglich die langlebigen Proben chemisch untersucht werden.

Calcium stellt den prozentual größten Anteil im Zementstein. Da Calcium in allen Hauptzementsteinphasen enthalten ist und zudem zu den mobilen Komponenten des Zementsteins gehört, kann das Calcium direkt mit dem

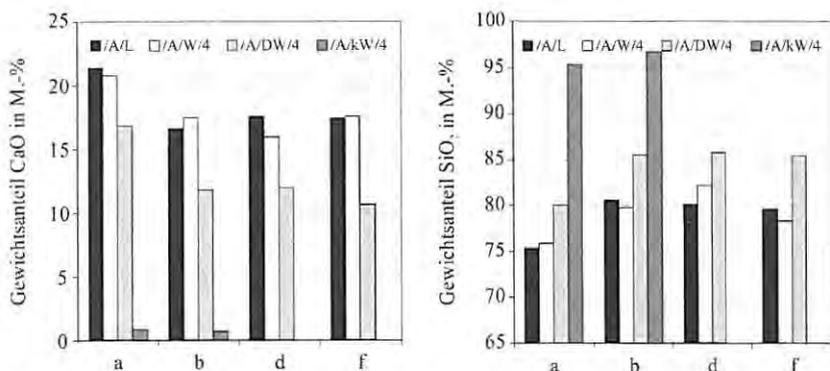
Hydrolysegrad in Verbindung gebracht werden. Aus diesem Grund soll eingehend der Calciumgehalt der Proben betrachtet werden.

Bei den untersuchten Mörtelproben führte die Auslagerung in Trinkwasser in der Regel zu einer geringen Abnahme des Calciumgehalts und nur in wenigen Fällen zu einer Calciumzunahme. Generell war der Calciumgehalt der gebürsteten Mörtelplättchen geringer als der der nicht gebürsteten Plättchen.

Im entmineralisierten Wasser haben alle Mörtelplättchen deutlich an Calcium verloren. Dieser Verlust steigt mit der Porosität der Mörtel und fällt bei den wöchentlich gebürsteten Proben größer aus. Die Spritzmörtelproben SM verloren mit rd. 3 Masse-% von allen untersuchten Proben den geringsten Calciumanteil.

Bei den Proben, die dem kohlen-sauren Angriff ausgesetzt waren und die nicht während des Versuchs verloren gingen, wurde der fast vollständige Verlust an Calcium festgestellt.

Etwa in dem Maße, in dem der Calciumanteil im Mörtel sinkt, steigt der Siliziumgehalt. Das Silizium ist eine der immobilien Komponenten des Zementsteins, so dass das Herauslösen der mobilen Komponenten zu einer Aufkonzentration führt. In Bild 8-20 sind die Calcium- (CaO) und Silizium- (SiO<sub>2</sub>) Gehalte der Versuchsreihe 1 in Abhängigkeit von der jeweiligen Lagerungsart dargestellt. Alle weiteren Ergebnisse und zugehörigen Darstellungen können über das Forschungsinstitut der Zementindustrie, Abteilung Betontechnik, Postfach 301063, D-40410 Düsseldorf bezogen werden.



**Bild 8-20:** CaO- und SiO<sub>2</sub>-Gehalte (bezogen auf das glühverlustfreie Probengewicht) der Mörtel a, b, d und f der Versuchsreihe 1 in Abhängigkeit von den Lagerungsarten L, W, DW und kW.

Neben Calcium gehören die Elemente Kalium und Natrium zu den leichtlöslichen und damit mobilen Komponenten. Bei Aluminium, Eisen und Mangan war wie beim Silizium eine Aufkonzentration festzustellen. Der prozentuale Sulfatgehalt stieg in der Regel in den im Trinkwasser gelagerten Mörteln und fiel in den Mörteln, die in den aggressiven Wasservarietäten gelagert wurden.

## 8.2 Folgerung

Die Untersuchungen wurden an unterschiedlich zusammengesetzten Mörteln durchgeführt, die sowohl über ein Jahr mit Wasser unterschiedlicher Aggressivität im Kontakt standen als auch über diese Zeit im Normklima gelagert wurden.

An allen in Trinkwasser gelagerten Mörteln wurde über die gesamte Auslagerungszeit eine Gewichtszunahme ermittelt. Diese ist sowohl auf die Wassersättigung des Porenraums als auch auf eine im Rasterelektronenmikroskop sichtbare Calcitfällung an der Probenoberfläche und im Porengefüge zurückzuführen. Die Gewichtszunahme stieg innerhalb der betrachteten Probenversuchsreihen mit zunehmendem Wasserzementwert und zunehmendem Methylcellulosegehalt, da diese Parameter mit der Porosität der Mörtel in direktem Zusammenhang stehen. Trotz des gewählten großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses von 6:1 bei einer (sichergestellten) konstanten Belastung mit bewegtem Trinkwasser war weder bei den kunststoffmodifizierten Mörteln noch bei den reinen Zementmörteln eine signifikante visuelle Veränderung feststellbar. Mit Hilfe der chemischen Analyse konnte jedoch ein geringer Calciumverlust ermittelt werden. Darüber hinaus konnte innerhalb der Versuchsreihen ein mit steigender Probenporosität abnehmender Portlanditgehalt bestimmt werden. Der Calcitgehalt nahm demgegenüber in einem vergleichbaren Maße zu. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der gekoppelte natürliche Prozess der Portlanditlösung und der anschließenden Calcitfällung in den poröseren Proben – aufgrund ihrer höheren spezifischen Oberfläche – leichter abläuft. Weitere Korrosionskennzeichen konnten bei den Mörteln nicht festgestellt werden. Mechanische Beanspruchungen wie Bürsten beeinflusste die den Baustoff schützende Calciumcarbonatschicht nicht wesentlich. Diese in der Regel festhaftende Schicht wird lediglich durch das Bürsten geglättet.

Auch die in entmineralisiertem Wasser gelagerten Proben waren durch eine anfängliche Gewichtszunahme gekennzeichnet. Diese ist, wie im Trinkwasser, sowohl auf die Wasseraufnahme der Proben als auch auf die Carbonatfällung zurückzuführen. Die Wasseraggressivität führte jedoch bei allen Proben früher

oder später zu einem merklichen Gewichtsverlust. Der bei dieser Wasserzusammensetzung zu erwartende Gewichtsverlust wurde von der Gewichtszunahme zunächst überlagert. Da die reinen Zementmörtel aufgrund ihrer geringeren Porosität weniger Wasser aufnehmen können, wurde bei diesen Mörteln bereits nach kurzer Zeit ein Masseverlust gemessen. Demgegenüber konnten die kunststoffmodifizierten Mörtel aufgrund des hohen Luftporenanteils wesentlich mehr und länger Wasser aufnehmen, so dass sich der gewichtsreduzierende Auslaugprozess erst zu einem späteren Zeitpunkt in einem dann allerdings merklicheren Masseverlust auswirkte. Der mit Hilfe der chemischen Analyse feststellbare Calciumverlust der Mörtelproben stieg daher mit zunehmendem Wassermenge und zunehmendem Kunststoffanteil. Der Spritzmörtel SM, der aufgrund seiner puzzolanischen Bestandteile einen reduzierten Calciumhydroxidgehalt besitzt, zeigte den mit Abstand geringsten Calciumverlust.

Der Portlandit war in den porösesten Mörteln vollständig weggelöst. Das dabei freigesetzte Calcium war zum Teil anschließend als Carbonat gefällt worden. Als weiteres Zersetzungsprodukt findet sich Gips in den Proben. Bei diesem Gips handelt es sich um ein Rückstandsprodukt der Calciumaluminatsulfathydrolyse. Die Korrosion der Mörtel führte – unabhängig von der Mörtelfarbe – zu einer deutlichen braun-gelben Verfärbung der Oberfläche. Diese Verfärbung konnte auf die Aufkonzentration von amorphem Eisen(III)hydroxid – das bereits in Spuren Materialproben verfärbt – zurückgeführt werden. Regelmäßiges Bürsten verstärkte die Korrosion des Baustoffs in entmineralisiertem Wasser. Durch die mechanische Beanspruchung wird die die Auslaugung behindernde, jedoch nicht festhaftende Metall-Hydroxidschicht entfernt.

Lediglich die sehr dichten Mörtelproben konnten nach 365 Tagen aus dem kohlensäuren Wasser in einem Stück entnommen werden. Diese Proben zeigten starke Korrosionsmerkmale. Die Zuschlagkörner lagen frei und waren oberflächlich braun-gelb verfärbt. Mit dem Trocknen verloren diese Proben ihre letzte Stabilität. Unter der leichtesten mechanischen Beanspruchung zerbrachen die Plättchen. Als kristalline Matrixphasen waren bei diesen Proben nur noch geringe Calcitgehalte nachweisbar. Der prozentuale Calciumgehalt ging bei diesen Mörteln gegen Null. Die Haltbarkeit der Proben korreliert erwartungsgemäß mit deren Porosität.

### **8.3 Ergebnisse der Labor-Simulation der Verhältnisse in Trinkwasserbehältern**

#### **8.3.1 Prüfparameter**

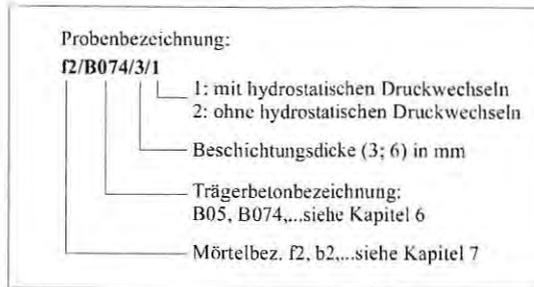
In den vorhergehenden Abschnitten wurde das Hydrolyseverhalten von (unterschiedlich zusammengesetzten) Mörtelplättchen untersucht, die über 365 Tage einem gleichbleibenden Angriff von Wasser ausgesetzt waren. Gegenstand dieses Abschnittes ist die Untersuchung des Auslaugverhaltens von Mörtel und Beton in einem von hydrostatischen Druckwechseln bestimmten Bereich, mit der in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Anlage. Hydrostatische Druckänderungen herrschen beispielsweise in Trinkwasserbehältern aufgrund der im Tagesverlauf verbrauchsabhängigen Wasserstandshöhen. Um den Versuch zu beschleunigen, wurde bei der Simulation entmineralisiertes Wasser verwendet, d. h. ein Wasser, das nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht steht und kalkangreifend wirkt. Da die Versuchsabwicklung sehr aufwendig war, wurden lediglich die beiden Beschichtungsmaterialien b2 und f2 untersucht. Beide weisen einen hohen Wasserzementwert von 0,60 auf und unterscheiden sich lediglich durch den Kunststoffzusatz. Zudem wurden der poröse Beton B074 und der wasserundurchlässige Beton B05 in die Untersuchung mit einbezogen.

Die Bewertung des Hydrolyseverhaltens erfolgt mit den folgenden Methoden:

- Bestimmung der visuellen Veränderungen
- Bestimmung des Auslaugverhaltens mit Eluatuntersuchungen
- Berechnung der Zersetzungsdauer unter den gegebenen Bedingungen

Auf der Grundlage der Ergebnisse soll dann ein Modell abgeleitet werden, das die Voraussetzungen für fleckenförmige Korrosionen erklärt.

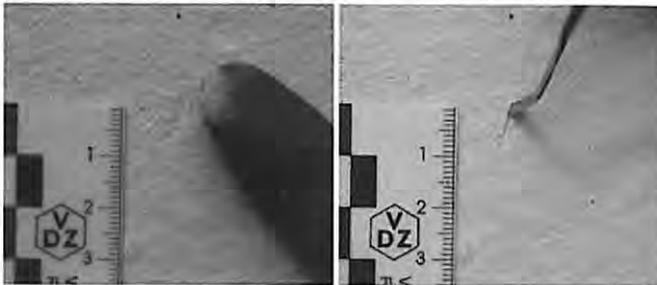
Bild 8-21 ist der Probenschlüssel zu entnehmen.



**Bild 8-21:** Probenschlüssel

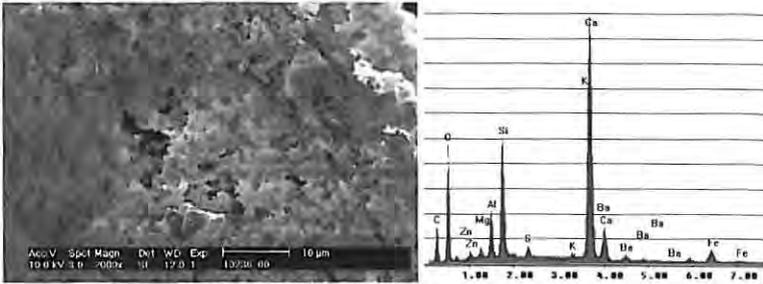
### 8.3.1.1 Bestimmung der visuellen Veränderung (mittels REM- und Polarisationsmikroskopie)

Nach 100-tägiger Auslaugung in den Hydrolysezellen waren alle untersuchten Beton- und Mörteloberflächen flächig aufgeweicht und braun-gelb verfärbt. Diese verfärbte wässrige Schicht konnte leicht von den Probekörperoberflächen abgerieben werden. Unter der Schicht waren die Proben nicht verfärbt. Durch Trocknen der Proben wird diese oberflächliche Schicht hart und sandet bei leichter mechanischer Beanspruchung ab (Bild 8-22).



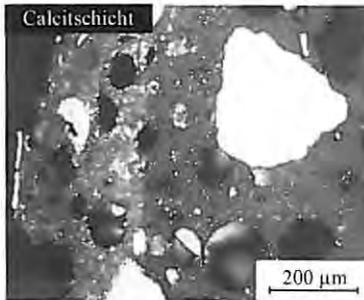
**Bild 8-22:** Beschichtungsmörtel f2 auf der Betonprobe B074 nach der 100-tägigen Beanspruchung in der Hydrolysezelle. Die Probe ist durch den Angriff des entmineralisierten Wassers flächig aufgeweicht und braun-gelb verfärbt. Mit dem Finger kann die oberste Lage abgerieben werden (links), mit dem Spatel kann sie geritzt werden (rechts).

Mikroskopische Untersuchungen der Proben zeigten stets deutliche oberflächliche Korrosionserscheinungen. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse (EDX) wurde zudem oberflächlich ein erhöhter Silizium-, Eisen- und Aluminiumgehalt festgestellt (Bild 8-23).



**Bild 8-23:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtelprobe f2 nach der Belastung in den Hydrolysezellen. Deutlich sind auf der Aufnahme die Zersetzungerscheinungen bis in tiefe Bereiche hin sichtbar. Rechts ist das zugehörige EDX-Spektrum dargestellt.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an den Proben zeigen eine oberflächliche Carbonatschicht, wobei Carbonat auch in tieferen oberflächlichen Bereichen der Proben nachweisbar ist (Bild 8-24). Das Wasser muss unter dem hydrostatischen Druck demnach in die Probe eingedrungen sein. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der oberflächlich verfärbten Schicht um die schwerlöslichen amorphen Hydroxide des Aluminiums, Eisens und Siliziums handelt, die als Hydrolyserückstand zurückbleiben.



**Bild 8-24:** Polarisationsmikroskopische Querschnittsaufnahme der Probe f2/B074/3/1 nach 100 Tagen in der Hydrolysezelle (gekreuzte Polarisatoren). Die Probe zeigt im Gefüge die großen kugelförmigen Luftporen. Auf der Oberfläche, die teilweise bei der Präparation beschädigt wurde, befindet sich die festsitzende Calciumschicht (hohe Lichtbrechung [94]). Darüber hinaus wurde Calcit im Mörtel bis in Bereiche von 300 µm gefällt.

### 8.3.1.2 Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung

Zur Leitfähigkeit ( $L$  in  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) einer Lösung tragen alle gelösten Ionen bei. Die Leitfähigkeit wird üblicherweise über den elektrischen Widerstand der Lösung bestimmt [5]. Sie ermöglicht, als Maß des Anteils an Ladungsträgern im Wasser, eine Beurteilung des Auslaugverhaltens (Freisetzung von Ionen) von

Mörtel und Beton im Kontakt mit Wasser. Vor der Berührung mit dem Baustoff wurde an dem entmineralisierten Wasser eine Leitfähigkeit von  $0 \mu\text{S}/\text{cm}$  bestimmt. Bei der oberflächlichen Berührung des Wassers mit den Mörtel- bzw. Betonproben steigt durch die Auslaugung der leichtlöslichen Bestandteile ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$ ) der Anteil der Ladungsträger im anstehenden Wasser. Infolge dessen erhöht sich die Leitfähigkeit der Lösung, d. h. die Änderung der Leitfähigkeit ist proportional zur ausgelaugten Stoffmenge.

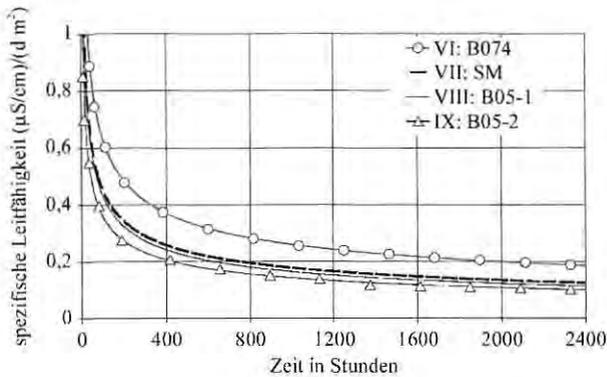
Im Rahmen dieser Arbeit wird die Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit (in Tagen (d)) und von der Probenoberfläche als spezifische Leitfähigkeit (spez. L in  $(\mu\text{S}/\text{cm})/(\text{d cm}^2)$ ) gegen die Zeit (t in h) dargestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt.

In Bild 8-25 ist die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der Betone B05, B074 sowie des Spritzmörtels SM über einen Zeitraum von rd. 2400 Stunden (100 Tage) aufgetragen. Die Betone und der Mörtel wurden mit den hydrostatischen Druckwechseln belastet. Bei allen Proben nahm mit fortschreitender Zeit (t) die spezifische Leitfähigkeit (spez. L.) in dem Eluat in der Form:

$$\text{spez. L.} = a \times t^x \quad \text{Gl. 21}$$

ab. In dieser zeitlichen Abnahme der Auslaugung kommt die inkongruente Zersetzung eines zementgebundenen Baustoffs zum Ausdruck, die mit der aus der Hydrolyse resultierenden schwerlöslichen Gelschicht aus Silizium-, Aluminium- und Eisenhydroxid zusammenhängt. Durch die mit fortschreitender Hydrolyse stetig wachsende Gelschicht wird die Zersetzungsgeschwindigkeit, die zu Beginn des Korrosionsprozesses von der Lösungsgeschwindigkeit der Hydratphasen begrenzt ist, mehr und mehr von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen abhängig. In dem Parameter a sind die jeweiligen Baustoffcharakteristika und in dem Index x sind die jeweiligen Transportcharakteristika enthalten.

Der Beton B074 laugte im Vergleich zu den anderen betrachteten Betonen am stärksten aus. Die Effektivität der Gelschicht wird mit einem dichter werdenden Beton- bzw. Mörtelgefüge erhöht. Aus dem mikrosilika- und hochofenzementhaltigen Spritzmörtel SM ( $w/z \leq 0,50$ ) resultierte nur eine geringfügig höhere spezifische Leitfähigkeit als aus dem Beton B05. Die Betonproben B05-1 und B05-2 sind identisch und unterstreichen die Reproduzierbarkeit der Versuche.



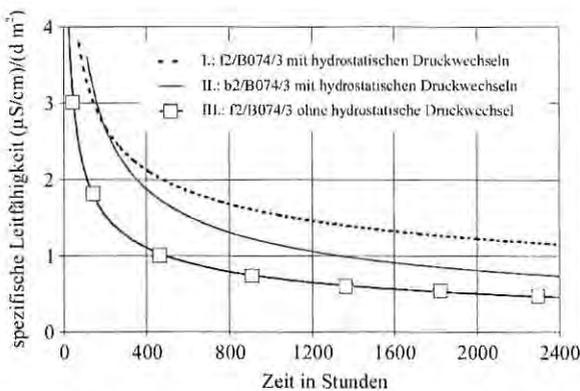
**Bild 8-25:** Darstellung der spezifischen Leitfähigkeitsentwicklung der Betone als Kenngröße der Auslaugbarkeit.

In Bild 8-26 ist die Auslaugung in Form der zeitlichen Entwicklung der spezifischen Leitfähigkeit des Eluats, das mit den mit den Mörteln f2 bzw. b2 beschichteten Betonproben (B074) im Kontakt stand, dargestellt. Die Mörtelschichtdicke auf den Trägerbetonen betrug jeweils 3 mm. Die Proben f2/B074/3/1 (I.) und b2/B074/3/1 (II.) waren den zyklischen hydrostatischen Druckwechseln unterworfen. An der Probe f2/B074/3/2 (III.), die aus derselben Platte entnommen wurde, aus der auch die Probe I. entnommen wurde, wurde das Auslaugverhalten ohne die zyklischen Druckwechsel im unbewegten Wasser bei gleichen Wasseraustauschzyklen ermittelt. Als Eluent kam bei allen dargestellten Proben dasselbe entmineralisierte Wasser zum Einsatz.

Aufgrund der hydrostatischen Druckwechsel laugte die kunststoffhaltige Mörtelbeschichtung f2 (I., Bild 8-26) erheblich stärker als die Vergleichsprobe (III.), die keinen Druckwechseln unterworfen war. Durch den hohen Wasserdruck (5 m Wassersäule) wird das Wasser in das Porensystem des Mörtels gedrückt. Beim Einströmen wird die Luft in dem Porensystem des Zementsteins komprimiert. Das eingedrungene Wasser hydrolysiert den Zementstein. Sobald das System entspannt wird (0 m Wassersäule), kann sich auch die komprimierte Luft wieder entspannen, so dass das Wasser aus dem Porensystem des Baustoffs herausgedrückt wird. Mit dem herausströmenden Wasser werden die gelösten Komponenten aus dem Mörtel heraustransportiert. Bei nicht wechselnd drückendem Wasser ist die Lösungsgeschwindigkeit eine Funktion des porositätsabhängigen Diffusionsprozesses, der aus dem Konzentrationsgradienten zwischen dem anstehenden Wasser und dem Porenwasser resultiert. Durch die hydrostatischen Druckwechselzyklen wird dieser Ionentransport von einer zur Transportrichtung parallelen Strömung

überlagert und verstärkt. Die durch diesen „Pumpeffekt“ verstärkte Auslaugung des Mörtels f2 hielt bis zum Versuchsende nach 100 Tagen an.

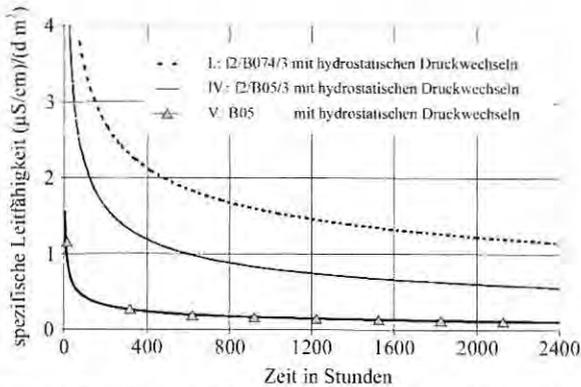
Der rein zementgebundene Beschichtungsmörtel b2 (II., Bild 8-26) laugte unter der zyklischen Druckwechselbelastung anfänglich vergleichbar stark aus wie der Mörtel f2 (I.). Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da das oberflächliche Zementsteingefüge der Mörtel f2 und b2 identisch ist und daher die Proben ein gleiches anfängliches Auslaugverhalten zeigen müssen. Das weniger luftporenhaltige Mörtelgefüge der Probe b2 (II.) zeigte jedoch im Vergleich zu I. eine wesentlich stärkere Abnahme der Auslaugbarkeit mit der Zeit. Nach 400 Stunden unterscheiden sich die Kurvenverläufe mehr und mehr. Nach rd. 1200 Stunden liegen die an den Eluaten der Probe b2 bestimmten spezifischen Leitfähigkeiten sogar unter denen der Probe f2 (III.), die ohne Druckwechselzyklen ausgelaugt wurde. Wie bereits bei den Betonen ist die aus der Zersetzung resultierende Abdichtung der Oberfläche durch die Gele bei dichter Proben effektiver.



**Bild 8-26:** Darstellung der spezifischen Leitfähigkeitsentwicklung der Mörtel als Kenngröße der Auslaugbarkeit.

Vergleicht man den Einfluss des Trägerbetons auf das Hydrolyseverhalten des Mörteltyps f2 unter zyklischen Druckwechseln (Bild 8-27), so zeigt sich, dass der Mörtel f2 auf dem poröseren Trägerbeton B074 (I.) stärker auslaugte als der gleiche Mörtel auf dem sehr dichten Beton B05 (IV.). Die Differenz, die sich zwischen der Auslaugbarkeit der beiden Betone (Bild 8-25) zeigte, ist dabei wesentlich geringer als die, die sich im Vergleich der Mörtelproben zeigte. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die bei den Mörteln beobachtete Differenz lediglich auf eine Überlagerung der Auslaugung des Betons und Mörtels zurückzuführen ist. Der die Auslaugung verstärkende „Pumpeffekt“

hängt bei porösen Beschichtungsmörteln also auch mit der Porosität des Untergrunds zusammen.



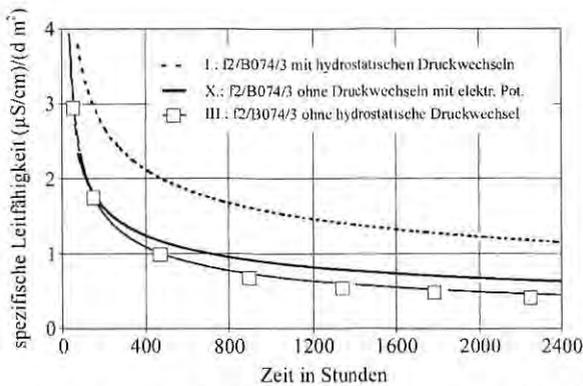
**Bild 8-27:** Darstellung der spezifischen Leitfähigkeitsentwicklung der Mörtel als Kenngröße der Auslaugbarkeit.

Der Vergleich des Auslagungsverhaltens der untersuchten Mörtel mit dem des Betons B05 (V., Bild 8-27) zeigt, dass der Beton eine wesentlich geringere Auslaugung zeigte und daher einen wesentlich höheren Hydrolysewiderstand aufwies.

### 8.3.1.3 Elektrochemische Migrationsprüfungen

Bild 8-28 zeigt die Entwicklung der spezifischen Leitfähigkeit im Eluenten der Probe f2 (X.) unter dem alleinigen Einfluss eines permanenten elektrischen Feldes, d. h. ohne hydrostatische Druckwechsel. Im Vergleich sind in der Darstellung noch einmal die Proben I. und III. des Mörtels f2 aufgetragen. Aus der Darstellung wird deutlich, dass die die Auslaugung verstärkende Wirkung eines permanenten elektrischen Feldes von 800 mV, im Vergleich zu der verstärkenden Wirkung der hydrostatischen Druckwechsel, vernachlässigbar klein ist.

Nach Abschluss des Versuches hatten sich alle Proben gleichmäßig oberflächlich braun verfärbt.



**Bild 8-28:** Darstellung der spezifischen Leitfähigkeitsentwicklung des Mörtels f2 unter dem Einfluss eines permanenten elektrischen Potentials.

### 8.3.1.4 Calciumauslaugung

Innerhalb der ersten Zyklen wurde in den Eluatn der Gehalt an Calciumoxid bestimmt. Die zeitliche Calciumabgabe aller Proben lässt sich in der allgemeinen Form

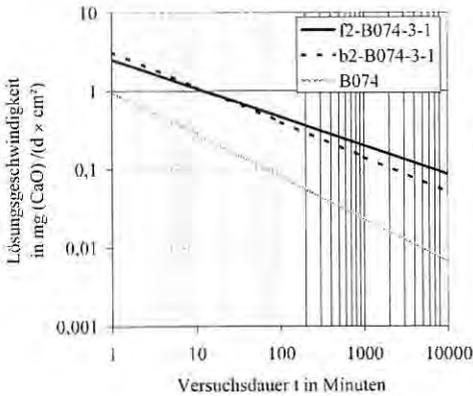
$$L_{CaO} = B \times t^x \quad \text{Gl. 22}$$

angeben, wie sie bereits von Koelliker [74, 73] beim Angriff von kalklösender Kohlensäure auf Zementmörtel beschrieben wurde. Bei der doppellogarithmischen Darstellung der Calciumabgabe gegen die Zeit ist die Funktion linear. Der Parameter B berücksichtigt die Gefügemerkmale, der Parameter x die Transportmerkmale beim Auslaugungsprozess. Die mit den Hydrolyseversuchen ermittelten Konstanten x und B sowie das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) sind Tafel 8-1 zu entnehmen. Die Calciumoxid-Abgabemenge  $G_{CaO}$  pro Probenfläche ergibt sich durch Integration der Gleichung 22 über den betrachteten Zeitraum.

$$G_{CaO} = \int_{t_1}^{t_2} L_{CaO} dt = \frac{B}{(1+x)} \times t^{1+x} \Big|_{t_1}^{t_2} \quad \text{Gl. 23}$$

Die mathematische Form, mit der die Calciumabgabe beschrieben werden kann, entspricht der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Darstellungsart für die spezifische Leitfähigkeit. Mit zunehmender Versuchsdauer nimmt die Calciumabgabe ab. Der poröse Beschichtungsmörtel f2 zeigte im Vergleich mit dem Mörtel b2 unter dem Einfluss der hydrostatischen Druckwechsel die höhere Calciumlösungsgeschwindigkeit. Selbst der Beton B074 zeigte im Vergleich mit den Mörteln eine geringe Calciumlösungsgeschwindigkeit. Grundsätzlich ist

festzustellen, dass die Betone im Vergleich zu den Mörteln – unter dem Einfluss der hydrostatischen Druckwechsel – die höheren Hydrolysewiderstände besaßen. Zudem bleibt festzuhalten, dass erwartungsgemäß der Hydrolysewiderstand mit der Gefügedichte stieg.



**Bild 8-29:** Gemessene Lösungsgeschwindigkeit von Calciumoxid der Beschichtungen f2 und b2 sowie vom Beton B074 – unter dem Einfluss der hydrostatischen Druckwechsel – in Abhängigkeit von der Zeit. Die zugehörigen Parameter können der Tafel 8-1 entnommen werden.

### 8.3.1.5 Bemessung der Standzeit

Mit der im vorhergehenden Kapitel ermittelten Lösungsgeschwindigkeit des Calciumoxids lässt sich die Standzeit bis zur vollständigen Mörtelzersetzung berechnen. Der glühverlustfreie Calciumoxidanteil der Mörtel b2 und f2 beträgt vor dem Versuch rd. 21,7 Masse-%. Aus diesem prozentualen Calciumanteil ( $M_{CaO}$ ), aus der jeweiligen Mörteldichte  $\rho_M$  ( $\rho_{f2} = 1,68 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{b2} = 2,06 \text{ g/cm}^3$ ) und aus dem Beschichtungsvolumen ( $V_M = 53,01 \text{ cm}^3$ ) folgt der Gesamt-Calciumoxidgehalt des Mörtels ( $\Sigma_{CaO}$  in g) zu:

$$\Sigma_{CaO} = \rho_M \times M_{CaO} \times V_M \quad \text{Gl. 24}$$

Der Gesamtcalciumgehalt ( $\Sigma_{CaO}$ ) des 3 mm dicken Beschichtungsmörtels b2 beträgt demnach 23,6 g, der des Beschichtungsmörtels f2 aufgrund des hohen Gehalts an Luftporen nur 19,3 g. Sobald die durch Gleichung 23 definierte Calciumoxid-Abgabemenge ( $G_{CaO}$ ) dem Gesamt-Calciumoxidgehalt des Mörtels ( $\Sigma_{CaO}$  in g) entspricht, ist der Mörtel vollständig zersetzt. Durch Umformen der Gleichung 22 folgt für die Dauerhaftigkeit der Mörtel ( $t_D$  in d):

$$t_D = \left( \Sigma_{CaO} \times \frac{(1+x)}{B} \right)^{\frac{1}{0,33}} \times \frac{1}{1440} \quad \text{Gl. 25}$$

Für den Mörtel  $f_2$  errechnet sich mit Gleichung 25 unter der Druckwechselbelastung eine Standzeit von rd. 188 Tagen. Ohne Druckwechselbelastung liegt die Standzeit bei rd. 592 Tagen. Der Beschichtungsmörtel  $b_2$  weist unter der Druckwechselbelastung eine Standzeit von rd. 305 Tagen auf. Das bedeutet, dass durch die Methylcellulosezugabe die Korrosionsgeschwindigkeit des Mörtels um rd. 40% stieg.

Zudem wird mit der Berechnung der Standzeit bestätigt, dass die Dichtigkeit des Betonuntergrundes einen erheblichen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit eines porösen Mörtels ausübt. So ist die berechnete Standzeit des Mörtels  $f_2$  auf dem Trägerbeton B05 rd. 50 Tage (d. h. rd. 20%) höher. In Tafel 8-1 sind die mit Gleichung 25 bestimmten Standzeiten der untersuchten Mörtel zusammengestellt.

**Tafel 8-1:** Parameter der Calciumlösungsgeschwindigkeit:  $L_{CaO} = B \times t^x$ .

Probe	B	x	R <sup>2</sup>	berechneter CaO-Verlust nach 180 Tagen in g	berechnete Standzeit in Tagen
f2-B074-3-1	2,49	-0,37	0,94	18,77	188,0
f2-B074-3-2	0,60	-0,22	0,86	7,66	591,7
f2-B05-3-1	2,37	-0,39	0,98	16,26	238,4
f2-B05-6-1	1,84	-0,34	0,91	15,04	753,7
b2-B074-3-1	3,12	-0,45	0,96	17,63	304,9
B05	0,14	-0,17	0,90	2,23	-
B074	0,98	-0,54	0,96	4,10	-

### 8.3.1.6 Folgerungen

In einem Bereich, der wie der Trinkwasserbereich von hydrostatischen Druckwechseln geprägt ist, werden hydrolytische Zersetzungsprozesse in Abhängigkeit von der Porosität der Materialien beeinflusst. In Beschichtungsmörteln, die einen hohen Anteil von Poren enthalten, dringt bei einem hohen hydrostatischen Druck Wasser in das Porensystem des Mörtels ein. Die in dem Porensystem enthaltene Luft wird hierbei komprimiert. Das in den Mörtel gedrückte Wasser verdünnt die Porenlösung und fördert damit die hydrolytische Zersetzung des Materials. Sobald sich der äußere Druck vermindert, wird das Wasser durch die gespannte Luft wieder aus dem Porensystem herausgedrückt. Bei diesem Ausströmen werden gelöste Komponenten verstärkt aus dem Material heraustransportiert. Die Eindringtiefe des drückenden Wassers ist eine Funktion des äußeren Druckes sowie der Porosität des Baustoffs. Da Beschichtungsmörtel und Beton eine Einheit bilden, wird die Effektivität dieses „Pumpeffekts“ auch von der Porosität des Trägerbetons bestimmt. Eine erhöhte Porosität des Betons führte daher nachweislich zu einer erhöhten Korrosionsgeschwindigkeit.

Da dieser „Pumpeffekt“ mit dem Porensystem des Baustoffs zusammenhängt, wirkt er sich besonders massiv bei sehr porösen Baustoffen aus. So zersetzte sich der Mörtel f2 durch seinen Gehalt an Luftporen im Vergleich zum Mörtel b2 rd. 40% schneller. Im Vergleich zu den Betonen weisen beide untersuchten Mörtel einen erheblich geringeren Hydrolysewiderstand auf.

Alle Baustoffe zeigten als Folge der Hydrolyse flächige braun-gelbe Verfärbungen, die auf die amorphen Hydroxide des Siliziums, Aluminiums und vor allem des Eisens zurückzuführen sind. Diese Hydroxid-Gelschicht vermindert neben der oberflächlichen Calciumcarbonatschicht die Zersetzungsgeschwindigkeit des Baustoffs.

Bei diesem Beispiel darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass bei dem beschriebenen Versuch entmineralisiertes Wasser verwendet wurde, das kalkangreifend war. Auf längere Sicht muss mit einer abgestuften Standdauer der Betone und Mörtel rechnen, wenn Trinkwasser mit Druckwechseln einwirkt, das im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht steht. Abschließend kann festgestellt werden, dass nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht stehendes Trinkwasser oder saure Reinigungsmittel für zementgebundene Oberflächen absolut schädlich sind.

### **8.3.2 Zusammenfassung der Dauerhaftigkeitsversuche**

Im zurückliegenden Kapitel wurde zunächst das Hydrolyseverhalten von unterschiedlich zusammengesetzten Mörteln in unterschiedlich aggressivem Wasser untersucht. Durch den ständigen Kontakt von zementgebundenen Baustoffen mit Wasser resultieren in Abhängigkeit von der Wasserzusammensetzung verschiedene chemische Vorgänge, die die einzelnen Komponenten des Zementsteins entweder lösen und/oder in andere Verbindungen umsetzen. In Bild 8-30 sind in Abhängigkeit vom Wasser zu erwartenden Prozessabläufe skizziert.

Grundsätzlich wird in der Kontaktzone zu kohlendioxidhaltigem Wasser (d. h. sowohl in entmineralisiertem und stark kohlensaurem Wasser als auch in Trinkwasser) oberflächlich Calciumcarbonat gefällt. Diese Reaktion basiert auf dem hohen alkalischen Potential der Zementsteinphasen. Das Calciumcarbonat kristallisiert dabei auf den Mörtel- oder Betonoberflächen und bildet eine geschlossene, festsitzende Schicht. Diese Fällungsreaktion läuft spontan ab, da die Fällungsgeschwindigkeit von Calciumcarbonat mit steigender Alkalität ansteigt (Bild 2-4). In Folge eines Konzentrationsgradienten zwischen dem anstehenden Wasser und der Porenlösung diffundiert Kohlendioxid mit der Zeit auch in das Porensystem des Zementsteins und reagiert vor allem mit dem

vorhandenen Calciumhydroxid zu Carbonat. Dieser Fällungsprozess im oberflächennahen Porensystem des Zementsteins führt zu einer Abdichtung des Baustoffs. Die Stabilität des gefällten Calciumcarbonats hängt im Wesentlichen von der Wasserbeschaffenheit ab. Befindet sich das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht oder ist es sogar kalkabscheidend, ist das schwerlösliche Carbonat stabil. Ist in dem Wasser jedoch ein Anteil an kalklösender Kohlensäure enthalten, ist das gefällte Calciumcarbonat instabil und reagiert zu dem leichtlöslichen Calciumhydrogencarbonat.

Unabhängig davon, ob im Wasser Kohlensäure enthalten oder nicht enthalten ist, besteht in jedem Falle ein Konzentrationsgradient zwischen der hochkonzentrierten Porenlösung des Zementsteins und dem anstehenden Wasser. Infolge dieses Konzentrationsgradienten diffundieren die leicht löslichen (mobilen) Komponenten ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) aus der Porenlösung in das anstehende Wasser. Die durch die Diffusion bedingte Konzentrationsabnahme in der Porenlösung führt zu der hydrolytischen Zersetzung der Zementsteinphasen.

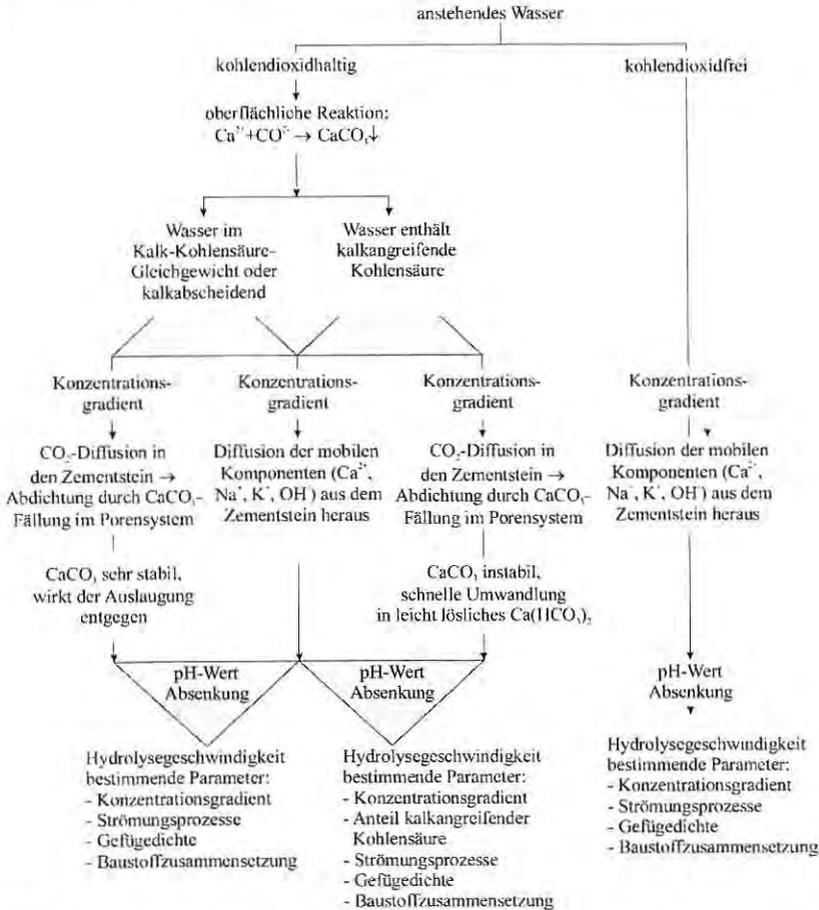
Die mobilen Komponenten, die aufgrund des Konzentrationsgradienten in Richtung Oberfläche diffundieren, reagieren im Kontakt mit kohlendioxidhaltigem Wasser teilweise zu Carbonat und verdichten so wiederum das Porensystem des Zementsteins. Dieses gefällte Carbonat kann durch Wasser, das kalklösende Kohlensäure enthält, jedoch wieder in Hydrogencarbonat umgewandelt und gelöst werden.

Der hydrolytische Zersetzungsprozess beginnt stets bei der am leichtesten löslichen Phase. Im Falle des Portlandzementmörtels ist dies das Calciumhydroxid. Durch die Lösung des Calciumhydroxids wird der pH-Wert in der Porenlösung auf einen Wert von rd. 12,5 gepuffert und die Porosität zunächst erhöht. Die Carbonatbildung, die zwangsläufig in dem alkalischen Milieu durch kohlendioxidhaltiges Wasser erfolgt, wirkt dieser Porositätserhöhung entgegen. Im weiteren Verlauf lösen sich die übrigen Hydratphasen, sobald ihr Gleichgewichts-pH-Wert in der Lösung unterschritten wird. Äußerst günstig wirkt sich dabei aus, dass das Lösungsverhalten der Hauptzementsteinphasen inkongruent ist. Die Rückstandsprodukte der hydrolytischen Zersetzung sind in Wasser nur geringfügig löslich und bilden auf den Hydratationsprodukten gelförmige Schichten, die die Zersetzungsgeschwindigkeit stark mindern.

In Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit bestimmen also die folgenden Parameter die Zersetzungsgeschwindigkeit zementgebundener Materialien:

- der Kohlendioxidgehalt des Wassers (kalkangreifend oder im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht),

- der Konzentrationsgradient als treibende Kraft der Auslaugung,
- Strömungsprozesse parallel (hydrostatische Druckwechsel), aber auch senkrecht zur Auslaufrichtung,
- die Gefügedichte des Baustoffs.



**Bild 8-30:** Schematische Darstellung der in Abhängigkeit der Wasserzusammensetzung zu erwartenden Prozesse.

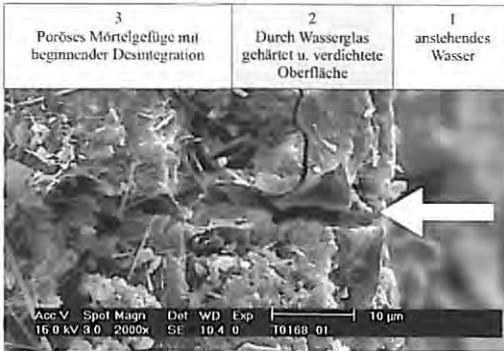
### 8.3.3 Fleckige Korrosion an Beschichtungsmaterialien

Unter den bisher gewählten Versuchsbedingungen war der Angriff stets gleichmäßig auf die Baustoffoberfläche verteilt, so dass die Reaktion durch

weitgehend gleichmäßig verteilte braune Verfärbung der Oberfläche sichtbar wurde. Mit Hilfe der Versuchsergebnisse lassen sich allerdings die Bedingungen herleiten, die gegeben sein müssen, damit der Beschichtungsmörtel fleckig, d. h. örtlich unterschiedlich korrodiert:

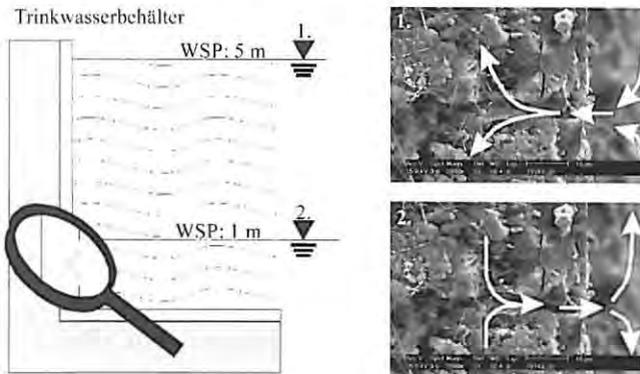
- A. Damit eine örtlich unterschiedliche Zersetzung der Mörteloberfläche möglich ist, darf der Wasserangriff nicht zu stark sein. Trinkwasser mit einer mittleren Wasserzusammensetzung ist als angreifendes Medium daher ideal.
- B. Eine differenzierte Zersetzung der Mörteloberfläche erfordert eine unterschiedliche Mörteloberflächenqualität. Diese differenzierte Qualität kann z. B. durch die Verwendung von Wasserglas erzeugt werden. Unter dem Einfluss von Wasserglas wandelt sich das leicht lösliche Calciumhydroxid im oberflächennahen Mörtelbereich in schwerlösliches Calciumsilikathydrat um. Wenn nun die Oberfläche nicht gleichmäßig mit dem Wasserglas beschichtet wird – also partiell nicht von Wasserglas benetzt wird –, besitzt die Mörteloberfläche an diesen nicht behandelten Stellen Schwachpunkte, an denen die Korrosion beginnen kann.
- C. Aus den für Trinkwasserbehälter typischen, verbrauchsbedingten, hydrostatischen Druckwechseln folgt ein „Pumpeffekt“ (Kapitel 8.3), der die Mörtelkorrosion in Abhängigkeit von der Mörtelporosität verstärkt.

Bild 8-31 macht den aus diesen Bedingungen folgenden Schadensmechanismus sichtbar. Im Bereich (1) der Baustoffoberfläche steht das Wasser an. Das Mörtelgefüge ist aufgrund eines hohen Wasserzementwerts und eines Methylcellulosezusatzes sehr porös (3). Durch die Behandlung der Mörteloberfläche mit Wasserglas ist der Mörtel bis in eine Tiefe von rd. 15 µm stark verdichtet (2). Lediglich in einem kleinen Bereich, der mit dem weißen Pfeil gekennzeichnet ist, weist diese dichte Oberfläche eine Fehlstelle auf.



**Bild 8-31:** Voraussetzung für die fleckenförmige Beschichtungskorrosion. (Erläuterung siehe Text)

Bei einem hohen Wasserstand im Trinkwasserbehälter strömt das Wasser durch diese Fehlstelle in das poröse Mörtelgefüge (Bild 8-32, 1.). Das auf diese Weise eingedrungene Wasser reagiert mit dem Zementstein in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung in der in Bild 8-30 dargestellten Weise. Ist das Wasser zu aggressiv, wird auch die Wasserglasschicht oberflächlich weggelöst. Bei einem Wasser von Trinkwasserqualität ist diese Schicht jedoch sehr stabil, so dass der Mörtel von innen durch das eingedrungene Wasser aufgelöst wird. Sobald der verbrauchsabhängige Wasserspiegel im Behälter sinkt, fließt das in den Mörtel gedrückte Wasser zurück in den Behälter (Bild 8-32, 2.). Beim Herausströmen werden gelöste Komponenten des Zementsteins heraus transportiert.



**Bild 8-32:** Schadensmodell für die fleckenförmige Beschichtungskorrosion (Erläuterung siehe Text).

Um dieses Modell zu überprüfen, wurden zwei poröse Betonscheiben mit dem porösen Mörtel f2 beschichtet. In die Mörteloberfläche wurden millimetergroße

Vertiefungen gezielt eingebracht. Nach 7-tägiger Nachbehandlung in Folie wurde die Beschichtungsoberfläche mit Kaliwasserglas bestrichen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Fehlstellenoberflächen nicht vom Wasserglas benetzt wurden. Nach weiteren sieben Tagen wurden die Proben in die Simulationsanlage eingebaut. Bei diesem Versuch wurde täglich erneuertes Trinkwasser eingesetzt.

Nach bereits wenigen Wochen zeigten sich in den Fehlstellen der Mörteloberflächen die braunen, korrosionsbedingten Verfärbungen (Bild 8-33).



Bild 8-33: Im Labor reproduzierte braune punktförmige Verfärbung im Beschichtungsmaterial.

Die an diesen Schadensverlauf geknüpften Voraussetzungen korrelieren mit den bisherigen, in Kapitel 1.2.1 genannten, wesentlichen Feststellungen:

- Die Schäden treten nur bei einer bestimmten Gruppe der Spezialputze auf, da eine Voraussetzung des Schadens eine hohe Porosität des Beschichtungsmörtels ist. Diese hohe Porosität wurde im Mörtel durch den Zusatz von Methylcellulose erzeugt.
- Eine Beteiligung der Porosität des Untergrunds ist mit dem Einfluss des Untergrunds auf den „Pumpeffekt“ geklärt.
- Bevorzugt tritt die fleckenförmige Korrosion im unteren Bereich der Behälter auf, insbesondere in Estrichen und im Fußbereich von Wänden und Stützen. Arbeitsfugen, Schalungsfugen usw. können schlecht verdichtete Bereiche darstellen, die die Erscheinung fördern.
- Der Zusammenhang zwischen der Schadensform und der Applikation ist eindeutig gegeben.

Darüber hinaus klärt sich die in Kapitel 1.2.1 festgestellte Schadensdichteverteilung. In den unteren Behälterbereichen ist die

Schadensdichte höher, da die dort herrschenden hydrostatischen Drücke erheblich höher sind.

## 9 Technische Grundanforderungen für zementgebundene Beschichtungen im Trinkwasserbereich

Aus den Untersuchungen ist deutlich geworden, dass die Dauerhaftigkeit zementgebundener Baustoffe auch im Trinkwasserbereich eine Funktion der Porosität ist. Eine hohe Dauerhaftigkeit zementgebundener Oberflächen, die im ständigen Kontakt mit Trinkwasser stehen, kann daher mit den folgenden technischen Grundsätzen sichergestellt werden:

- Verwendung eines niedrigen Wasserzementwerts in Mörtel und Beton zur Verminderung des Gesamtporenvolumens.

Der in zementgebundenen Mörteln verwendete äquivalente Wasserzementwert sollte  $(w/z)_{eq} \leq 0,50$  sein. Dieser Wasserzementwert ist sowohl mit dem Nassspritzverfahren – wie im Rahmen dieser Arbeit am Spritzmörtel SM gezeigt werden konnte – als auch beim Trockenspritzverfahren (bei dem ja mit einer trockeneren Konsistenz gespritzt wird) praktikabel. Dieser Wasserzementwert gewährleistet ein dichtes Zementsteingefüge.

Durch die Verwendung von bestimmten Zusatzmitteln, die den Luftporengehalt einiger Beschichtungsmörtel massiv erhöhten, sank die instandsetzungsfreie Nutzungsdauer der Baustoffe. Der Luftporengehalt kann mit dem Druckausgleichsverfahren am Frischmörtel und mit der Quecksilberdruckporosimetrie am ausgehärteten Mörtel bestimmt werden. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit können die folgenden Grenzwerte vorgeschlagen werden:

- Der Luftporengehalt des Frischmörtels muss  $P_L < 5$  Volumen-% sein (soweit dieser mit dem Druckausgleichsverfahren messbar ist).
- Das mit der Quecksilberdruckporosimetrie gemessene Gesamtporenvolumen  $P_{28d}$  des applizierten Mörtels soll nach 28-tägiger Wasserlagerung und anschließender 24-stündiger Vakuumtrocknung  $P_{28d} \leq 12$  Volumen-% bzw. nach 90-tägiger Wasserlagerung  $P_{90d} \leq 10$  Volumen-% betragen.

**Tafel 9-1:** Technische Anforderungen an Zementmörtelaukleidungen in Trinkwasserbehältern.

Anforderungen an den zementgebundenen Baustoff
<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Der Baustoff muss die hygienischen Anforderungen gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 270 und W 347 erfüllen.</li> <li><input type="checkbox"/> Der äquivalente Wasserzementwert des applizierten Mörtels muss <math>(w/z)_{\text{eq}} \leq 0,50</math> betragen.</li> <li><input type="checkbox"/> Der Luftporengehalt des Frischmörtels muss <math>L_p \leq 5</math> Volumen-% sein (soweit mit Druckausgleichsverfahren messbar).</li> <li><input type="checkbox"/> Das mit der Quecksilberdruckporosimetrie gemessene Gesamtporenvolumen <math>P_{28d}</math> des applizierten Mörtels soll nach 28-tägiger Wasserlagerung und anschließender 24-stündiger Vakuumtrocknung <math>P_{28d} \leq 12</math> Volumen-% bzw. nach 90-tägiger Wasserlagerung <math>P_{90d} \leq 10</math> Volumen-% betragen.</li> <li><input type="checkbox"/> Als Richtwert für die Druckfestigkeit gilt <math>f_{D,28} \geq 45 \text{ N/mm}^2</math>.</li> <li><input type="checkbox"/> Bei der Abreißfestigkeit des Untergrunds soll kein Einzelwert <math>&lt; 1,0 \text{ N/mm}^2</math> und der Mittelwert <math>\geq 1,5 \text{ N/mm}^2</math> sein. Für Untergründe, die den Anforderungen nicht genügen, sind bauwerksbezogene gesonderte Überlegungen im Instandsetzungskonzept anzustellen.</li> </ul>
Auszug aus den Anforderungen an die Bauausführung (entsprechend der Richtlinie für Schutz und Instandsetzung [100, 101, 102] von Betonbauteilen)
<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Planung, Angebot und Ausführung beziehen sich auf eine eindeutige Festlegung des Baustoffs und der zugehörigen Applikationstechnik.</li> <li><input type="checkbox"/> Die Erfüllung der oben genannten Baustoffanforderungen muss für die angebotene Kombination mit dem Angebot nachgewiesen werden.</li> <li><input type="checkbox"/> Die Schichtdicke der aufgetragenen Mörtel mit Größtkorn <math>\leq 1 \text{ mm}</math> muss mindestens <math>5 \text{ mm}</math> betragen. Für Spritzmörtel mit 2 bis <math>4 \text{ mm}</math> Größtkorn sind Schichtdicken von <math>15 \pm 5 \text{ mm}</math> zweckmäßig.</li> <li><input type="checkbox"/> Vollständige Dokumentation der Instandsetzungsarbeiten durch den Ausführenden (z. B. Untergrundvorbehandlung, Ausführungstechnik, zeitlicher Ablauf, Zuordnung der verarbeiteten Mörtel zu den Bauteilen, Nachbehandlung).</li> <li><input type="checkbox"/> Prüfung des Betonuntergrunds, z. B. Abreißfestigkeit, und Dokumentation der Ergebnisse mit Bauteilzuordnung.</li> <li><input type="checkbox"/> Aufzeichnungen über die hergestellten und verwendeten Baustoffe (Lieferwerk, Lieferschein, Chargennummer, Lagerung, technische Merkblätter) und Bauteilzuordnung.</li> <li><input type="checkbox"/> Prüfungen und Nachweise während der Ausführung (z. B. Konsistenz, Wassergehalt, Luftporengehalt, Druckfestigkeit, Porenvolumen).</li> <li><input type="checkbox"/> Entnahme und Aufbewahrung von Rückstellproben der verwendeten Stoffe in luftdicht verschlossenen Behältern.</li> <li><input type="checkbox"/> Die Erfüllung der Anforderungen sollte durch planmäßige Eigen- und Fremdüberwachung sichergestellt werden.</li> </ul>

Aufgrund des bekannten Zusammenhangs zwischen Festigkeit und Dichtigkeit zementgebundener Mörtel und Betone sollte die Druckfestigkeit als Beurteilungskriterium nicht vernachlässigt werden.

□ Als Anhaltswert für die Druckfestigkeit gilt  $f_{D,28} \geq 45 \text{ N/mm}^2$

Der chemische Widerstand des Zementsteins wird außer von der Porosität auch von der Stabilität und Löslichkeit der Hydratationsprodukte beeinflusst. Das leicht lösliche Calciumhydroxid des Portlandzementsteins wird bei Auslaugprozessen als erste Phase hydrolysiert. Die Verwendung von Hochofenzementen oder die Zugabe von puzzolanischen Zusätzen (Flugasche oder Silicastaub), die mit dem Calciumhydroxid zu schwerlöslichem und inkongruent löslichem Calciumsilikathydrat reagieren, ist daher im Wasserbau zu empfehlen.

Die im Labor erarbeiteten technischen Anforderungen an Auskleidungsmörtel wurden in Verbindung mit Maßnahmen der Qualitätssicherung der Bauausführung in mehreren Instandsetzungsprojekten erprobt. Bereits bei der Ausschreibung der Instandsetzung verlangte der Auftraggeber von jedem Bieter genaue Angaben über die Leistungsfähigkeit der im Angebot vorgesehenen Produkte. Die verwendeten Instandsetzungsmörtel mussten mit dem angewendeten Ausführungsverfahren (Auftragsverfahren für den Mörtel an Wand und Böden, Wasserzugabemenge, Nachbehandlung usw.) die gestellten technischen Anforderungen erfüllen. Als Grundlage für die Bauausführung sowie die Qualitätssicherung der Bauausführung und der Bauprodukte wurde die DAfStb-Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen [100, 101, 102] herangezogen. Tafel 9-1 enthält die technischen Anforderungen an den zementgebundenen Baustoff und einen Auszug aus den Anforderungen an die Bauausführung. Diese Anforderungen wurden zunächst als technische Mitteilung Nr. 65/2001 [120] veröffentlicht und werden in den überarbeiteten Fassungen der DVGW-Arbeitsblätter W 300 [121] und W 312 enthalten sein.

## 10 Zusammenfassung

Die hohe Dauerhaftigkeit und hygienische Unbedenklichkeit zementgebundener Mörtel und Betone im Trinkwasserbereich ist seit Römerzeiten bekannt. Die instandsetzungsfreie Nutzungsdauer trinkwasserberührter Mörtel- und Betonflächen beträgt erfahrungsgemäß mehrere Jahrzehnte, ohne dass Beeinträchtigungen durch Hydrolyse und damit verbundene Aufrauungen entstehen.

- Anlass zu den hier durchgeführten Untersuchungen gab die unzureichende Dauerhaftigkeit spezifischer zementgebundener Auskleidungsmörtel in Trinkwasserbehältern. Die Dünnschichtmörtel waren mit Stabilisierern (Methylcellulose) und Hydrophobierungsmitteln (Stearat) modifiziert und wiesen bereits nach kurzer Zeit (z. B. 1 Jahr) eine aufgeweichte, flächige oder fleckenförmige Korrosion auf. Der darunter befindliche Beton zeigte keine Korrosionserscheinungen. Im korrodierten Bereich waren auch weiße Mörtel intensiv braun verfärbt, z. B. in Form von langsam sich vergrößernden Flecken. Für die Trinkwasserhygiene bestand keine Gefahr, wie in einem anderen Forschungsvorhaben vorab geklärt wurde.
- Ziel der Untersuchungen war, die Ursachen für die unzureichende Dauerhaftigkeit der Dünnschichtmörtel zu klären und Vorschläge für technische Anforderungen zu erarbeiten, durch die derartige Korrosionen zukünftig ausgeschlossen werden können.
- Erste Überprüfungen ergaben, dass die schadhafte Mörtel in der Regel in fließfähiger Konsistenz im Mischer hergestellt wurden. Mit Hilfe einer Düse wurden die Mörtel im Nassspritzverfahren im Dichtstrom unter Pressluftzusatz auf die Bauteile (Stützen, Wände usw.) meist in mehreren Schichten in Schichtdicken von jeweils rd. 1,5 mm aufgespritzt. Um das Abfließen des Mörtels zu verhindern, wurden organische Stabilisatoren (meist Methylcellulose) verwendet. Um die Hydrolyse an der Oberfläche zu behindern, wurde oft Wasserglas eingesetzt, mit dessen Hilfe leicht lösliches Calciumhydroxid in schwerlösliche Verbindungen umgewandelt und ein zusätzlicher Verdichtungseffekt erreicht werden sollte.
- Physikalische Kennzeichen der schadhafte Mörtel aus den Behältern waren vor allem eine geringe Druckfestigkeit (z. B. 20 N/mm<sup>2</sup>) und ein sehr hohes Gesamtporenvolumen (z. B. 30 - 40 Volumen-%).
- Ausgehend von Mörteln mit hohem Hydrolysewiderstand ( $w/z = 0,40$ ) wurden Mörtel mit Wasserzementwert  $w/z = 0,60$  und entsprechend erhöhtem Kapillarporenvolumen hergestellt. Letztere erhielten durch Zugabe von Hydrophobierungsmitteln und Stabilisatoren einen zusätzlichen Luftporengehalt von bis zu rd. 25 Volumen-%, so dass ihr Gesamtporenvolumen den schadhafte Mörteln in den Behältern entsprach. Variiert wurden weiterhin:
  - weißer Zement / grauer Zement,
  - Dosierung von Hydrophobierungsmittel und Stabilisatoren sowie
  - die Zugabe von Weißpigmenten (Lithopone und Rutil).

Zudem wurde ein silikastaubhaltiger handelsüblicher Spritzmörtel mit einem äquivalenten Wasserzementwert von  $(w/z)_{eq} \leq 0,50$  in die Untersuchungen mit einbezogen.

Außerdem wurden Betone als Behälterbetone mit Wasserzementwerten von  $w/z = 0,40$  bis  $w/z = 0,60$  hergestellt und untersucht.

- Geprüft wurden an den Mörteln Konsistenz, Luftporengehalt, Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit, Rückprallfestigkeit (Sklerograph), Hydrolysewiderstand (Auslaugbarkeit in Trinkwasser, entmineralisiertem Wasser und kohlen-saurem Wasser), Gesamtporenvolumen (Quecksilberdruckporosimetrie), kapillare Wasseraufnahme, mineralogische und chemische Umwandlungsprozesse (Rasterelektronenmikroskop, Röntgenbeugungsanalyse, Polarisationsmikroskopie, Simultane Thermoanalyse, Röntgenfluoreszenz- und Infrarotspektroskopie usw.). In einer speziellen Anlage wurde das Auslaugverhalten poröser Mörtel auf Betonunterlage unter den Verhältnissen untersucht, wie sie in Trinkwasserbehältern vorliegen. Die Druckwechsel – Simulation der verbrauchsabhängig wechselnden Wasserstandshöhen – zwischen 0 und 0,5 bar (0 und 5 m Wasserspiegel) erfolgten jeweils nach 6-stündiger Einwirkung. Hier sollte auch die Entstehung der fleckenförmigen Korrosion nachvollzogen werden. Zusätzlich wurde die Beschleunigung der Auslaugung unter Einwirkung eines elektrischen Potentials von 800 mV untersucht.
- Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen zeigen eindeutig, dass die in den Behältern schadhafte Beschichtungsmörtel einen wesentlich geringeren Hydrolysewiderstand aufweisen als konventionelle dichte Zementmörtel, z. B. mit einem Wasserzementwert von  $w/z \leq 0,50$ . Dünnschichtmörtel mit hohem Wasserzementwert und hohem Luftporengehalt laugen in Trinkwasserbehältern insbesondere unter wechselndem Druck schnell aus. Der sinkende pH-Wert führt zur Umwandlung und zum Zusammenbruch der Hydratstruktur. Diese Mörtel korrodieren ohne Wasserglasbeschichtung in der Regel flächig braun verfärbt. Sie können mit „löcheriger“ Wasserglasbeschichtung sehr schnell in Form wachsender brauner Flecken sehr auffällig korrodieren (örtlich konzentrierter „Pumpeffekt“). Die Einwirkung eines elektrischen Potentials selbst von der Größe von 800 mV beschleunigte den Auslaugvorgang im Verhältnis zum reinen Diffusionsaustausch nicht nennenswert.
- Aus den Untersuchungen wird abgeleitet, dass zementgebundene Beschichtungsmörtel für Trinkwasserbehälter folgende technische Anforderungen erfüllen sollten:

- Der Wasserzementwert des applizierten Mörtels muss  $(w/z)_{eq} \leq 0,50$  betragen.
- Das mit dem Quecksilberdruckporosimeter gemessene Gesamtporenvolumen des applizierten Mörtels soll nach 28-tägiger Wasserlagerung und 24-stündiger Vakuumtrocknung  $P_{28d} \leq 12$  Volumen-% oder nach 90-tägiger Wasserlagerung  $P_{90d} \leq 10$  Volumen-% betragen.
- Als Anhaltswert für die zu erzielende Druckfestigkeit am Mörtelprisma ( $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ) gilt  $f_{28D} \geq 45 \text{ N/mm}^2$ .

## 11 Literaturverzeichnis

- /1/ Adenot, F.; Buil, M.: Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water. In: Cement and Concrete Research 22 (1992), H. 3, S. 489 - 496
- /2/ Ans, J. d'; Eick, H.: Das System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ\text{C}$ . In: Zement-Kalk-Gips 6 (1953), H. 9, S. 302 - 311
- /3/ Atkins, M.; Glasser, F. P.; Kindness, A.: Cementshydrate phases: Solubility at  $25^\circ\text{C}$ . In: Cement and Concrete Research 22 (1992), H. 6, S. 241 - 246
- /4/ Atkins, M.; Macphee, D.; Kindness, A.; Glasser, F. P.: Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system. In: Cement and Concrete Research 21 (1991), H. 6, S. 991 - 998
- /5/ Atkins, P. W.: Einführung in die Physikalische Chemie. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- /6/ Babushkin, V. J.; Matveyev, O. G. M.; Mchedlov-Petrossyan, O. P.: Thermodynamics of silicates. Berlin [u.a.] : Springer-Verlag, 1985
- /7/ Bauregelliste A Teil 2 : Nr. 1.9: Mineralische Dichtungsschlämme für Bauwerksabdichtungen. In: DIBt-Mitteilungen 29 (1998), Sonderheft 18, S. 83
- /8/ Becker, H.: Der Einfluss des Rührens und der Diffusion bei der Auflösung von Kalkhydraten. In: Zement-Kalk-Gips 39 (1986), H. 5, S. 273 - 276
- /9/ Biczok, I.: Betonkorrosion, Betonschutz. 2. dt. (6. intern.) Aufl. Wiesbaden [u.a.] : Bauverlag, 1968
- /10/ Bollmann, K.; Stark, J.: Ettringitbildung im erhärtenden Beton - ein pH-Wert-Problem? In: DAfStb-Forschungskolloquium - Bauhaus Universität Weimar, 1999

- /11/ Bonzel, J.: Über die Biegezugfestigkeit des Betons. In: *Betontechnische Berichte 1963 / Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.). -Düsseldorf : Beton-Verlag GmbH. - (Betontechnische Berichte), S. 59 - 83*
- /12/ Brown, P. W., Bothe Jr. J. V.: The stability of Ettringite. In: *Advances in Cement Research 5 (1993), H. 18, S. 47 - 63*
- /13/ Brunauer, S.: The role of Tobermorite gel in concrete. In: *Structural Concrete 7 (1963), S. 293 - 309*
- /14/ Bunke, N.: Prüfung von Beton - Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. - Berlin : Beuth, 1991. - (DAfStb: Schriftenreihe 422)
- /15/ Büsing, F. W.; Schumann, C.: Der Portland-Zement und seine Anwendungen im Bauwesen. Berlin : Verlag der Deutschen Bauzeitung, 1912
- /16/ Carde, C.; Escadeillas, G.; Francois, R.: Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water. In: *Magazine of Concrete Research 49 (1997), H. 181, S. 295 - 301*
- /17/ Copeland, L. E.; Bragg, R. H.: Quantitative x-ray diffraction analysis. In: *Analytical Chemistry 30 (1958), S. 196 - 201*
- /18/ Crank, J.: The mathematics of diffusion. - 2. Aufl. Oxford : Clarendon Press, 1997.
- /19/ Czernin, W.: Zementchemie für Bauingenieure. 3. neubearbeitete Aufl. Wiesbaden [u.a.] : Bauverlag, 1977.
- /20/ De Groot, G. J.; Hohberg, I.; Lamers, F. J. M.; Van der Veen, A. M. H.; Wassing, W.; Quevauviller, Ph.: Development of a leaching method for the determination of the environmental quality of cement. – Luxemburg : Office for Official Publications of the European Communities, 1997. (BCR Information EUR 17869 EN)

- /21/ Dietzel, M.: Messungen der stabilen Isotope des Kohlenstoffs an Kalkversinterungen von Beton. In: ZKG - International 53 (2000), H. 9, S. 544 - 548
- /22/ DIN 1045 1988-07. Beton und Stahlbeton : Bemessung und Ausführung
- /23/ DIN 1048-1 1991-06. Prüfverfahren für Beton : Teil 1: Frischbeton
- /24/ DIN 1048-2 1991-06. Prüfverfahren für Beton : Teil 2: Festbeton in Bauwerken und Bauteilen
- /25/ DIN 1048-5 1991-06. Prüfverfahren für Beton : Teil 5: Festbeton, gesondert hergestellte Probekörper
- /26/ DIN 18555-2 1982-06. Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln: Teil 2: Frischmörtel mit dichten Zuschlägen, Bestimmung der Konsistenz, der Rohdichte und des Luftgehalts
- /27/ DIN 2614 1990-02. Zementmörtelauskleidungen für Gussrohre, Stahlrohre und Formstücke : Verfahren, Anforderungen, Prüfungen
- /28/ DIN EN 13639 (Norm-Entwurf) 1999-10. Bestimmung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff in Kalkstein; Deutsche Fassung prEN 13639: 1999
- /29/ DIN 66133 1993-06. Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion
- /30/ DIN 38404-10, 1995-04. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) - Teil 10: Calcätsättigung eines Wassers (C 10)
- /31/ DIN EN 196-1 1995-05. Prüfverfahren für Zement: Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1: 1994

- /32/ DIN EN 196-2 1995-05. Prüfverfahren für Zement: Teil 1: Chemische Analyse von Zement; Deutsche Fassung EN 196-1: 1994
- /33/ DIN EN 196-21 1990-03. Prüfverfahren für Zement: Teil 21: Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement; Deutsche Fassung EN 196-21: 1998
- /34/ DIN EN 196-3 1995-05. Prüfverfahren für Zement: Teil 1: Bestimmung der Erstarrungszeit und Raumbeständigkeit; Deutsche Fassung EN 196-2: 1994
- /35/ DIN EN 197-1 2001-02. Zement: Teil 1: Zusammensetzung, Anforderung und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1: 2000
- /36/ Divet, L.; Randriambololona, R.: Delayed ettringite formation: The effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and CSH-phase. In: Cement and Concrete Research 28 (1998), H. 3, S. 357 - 363
- /37/ Eberle, S. H.; Donnert, D.: Die Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung. In: Zeitschrift Wasser-Abwasser-Forschung 24 (1991), S. 258 - 268
- /38/ Faucon, P.; Adenot, F.; Jorda, M.; Cabrillac, R.: Behaviour of crystallised phases of Portland cement upon water attack. In: Materials and Structures 30 (1997), H. 202, S. 480 - 485
- /39/ Faucon, P.; Gerad, B.; Jacquinet, J. F.; Marchand, J.: Water attack of a cement paste: towards an improved accelerated test. In: Advanced in Cement Research 10 (1998), H. 2, S. 67 - 73
- /40/ Feldman, R. F.; Sereda, P. J.: A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. In: Matériaux et constructions (1968), H. 6, S 509 - 519

- /41/ Flemming, H.-C.; Herb, S. und Merkl, G.: Mikrobiologische Beanspruchung mineralischer Innenbeschichtungen von Trinkwasserbehältern - Ursachen, Anforderungen, Ausführungshinweise und Instandhaltung, Teil I: Dokumentation und Zusammenfassung des derzeitigen Wissenstandes über den Schädigungsmechanismus. In: Praxisbezogene Forschung für die Wasserversorgung (Wassertechnisches Seminar 20) / Wilderer, P. [u.a.] (Hrsg.). - München: Technische Universität München, 1995. (Berichte aus der Wasser- und Abfallwirtschaft Technische Universität München 124), S. 171 - 197
- /42/ Flint, E. P.; Wells, L. S.: Analogy of hydrated calcium silicoaluminates and hexacalcium aluminate to hydrated calcium sulfoaluminates. Journal of research of the National Bureau of Standards 33 (1944), S. 471-478
- /43/ Gerdes, A.; Wittmann, F. H.: Beschichtungen unter dem Einfluss elektrischer Felder. In: Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzung 1 (1995), S. 73 - 86
- /44/ Ghorab, H.Y. Kishar, E.A.: The stability of the Calcium Sulfoaluminate hydrates in aqueous solutions. 8. Congresso Internacional de Química do Cimento : communications, Theme 4, Volume V. - Rio de Janeiro: Secretaria Geral do CIQC, 1986, S. 104 - 109
- /45/ Glasser, F. P.; Damidot, D.; Atkins, M.: Phase development in cement in relation to the secondary ettringite problem. In: Advances in Cement Research 7 (1995), H. 26, S. 57 - 68
- /46/ Grabau, J.: Untersuchungen zur Korrosion zementgebundener Materialien durch saure Wässer unter besonderer Berücksichtigung des Schwefelsäureangriffs. Hamburg-Harburg, Technische Universität, Fachbereich 3-09, Dissertation, 1994
- /47/ Gräf, H.: Über die Porosität und die Durchlässigkeit von Zementstein, Mörtel und Beton und ihren Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften

- von Beton. Essen, Gesamthochschule, Fachbereich 10, Dissertation, 1988
- /48/ Gräf, H.; Grube, H.: Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und Beton gegenüber Gasen und Wasser. In: Beton 36 (1986), H. 5, S. 184 -187; H. 6, S. 222 - 226
- /49/ Grube, H.; Gräf, H.: Einfluss der Zusammensetzung und der Nachbehandlung des Betons auf seine Gasdurchlässigkeit. In: Betontechnische Berichte 1986 - 1988 / Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.). - Düsseldorf ; Beton-Verlag GmbH. - (Betontechnische Berichte 24), S. 79 - 99
- 50/ Grube, H.; Rechenberg, W.: Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer. In: Beton 37 (1987), H. 11, S. 446 - 451; H. 12, S. 495 - 498
- /51/ Grube, H.; Spanka, G.: Zementgebundene Baustoffe im Trinkwasserbereich. In: Beton 48 (1998), H. 6, S. 342 - 348
- /52/ Grutzeck, M. W.; Benesi, A.; Fanning, B.: Silicon 29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of Calcium Silicate Hydrates. In: Journal of the American Ceramic Society 72 (1989), S. 665 - 668
- /53/ Harrison, A. M.; Winter, N. B.; Taylor, H. F. W.: Untersuchungen einiger Pasten aus Portlandzement ohne und mit Zumischung von xy unter Verwendung der Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenanalyse. 8. Intern. Congr. Chem. Cem. Rio de Janeiro, (1986), Bd. 4; S. 170 - 175.
- /54/ Heinz, D.: Schädigende Bildung ettringitähnlicher Phasen in wärmebehandelten Mörteln und Betonen. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Dissertation, 1986
- /55/ Herb, S.: Biofilmbildung auf mineralischen Oberflächen in Trinkwasserbehältern. Duisburg : Gesamt Hochschule, Dissertation, 1999

- /56/ Herb, S.; Gierig, M. und Flemming, H. C.: Mikrobiologische Beanspruchung mineralischer Innenbeschichtungen von Trinkwasserbehältern - Ursachen, Anforderungen, Ausführungshinweise und Instandhaltung, Teil II, Untersuchungen zur mikrobiellen Korrosion zementgebundener Beschichtungsmaterialien. In: Praxisbezogene Forschung für die Wasserversorgung (Wassertechnisches Seminar 20) / Wilderer, P. [u.a.] (Hrsg.). - München: Technische Universität München, 1995. (Berichte aus der Wasser- und Abfallwirtschaft Technische Universität München 124),S. 197 - 224
- /57/ Herb, S.; Merkl, G.; Flemming, H.-C.: Schäden an mineralischen Innenbeschichtungen von Trinkwasserbehältern. In: Wasser - Abwasser 138 (1997), H. 3, S. 137 - 143
- /58/ Herb, S.; Merkl, G.; Flemming, H.-C: Mikrobielle Beanspruchung mineralischer Oberflächen in Trinkwasserbehältern: Ursachen, Anforderungen, Ausführungshinweise, Instandhaltung : Abschlussbericht zum F+E-Vorhaben vom 31.10.1997. - München : Lehrstuhl für Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Technischen Universität München, 1997
- /59/ Hewlett, P. C.; Bensted, J.; Blezard, R. G.: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. New York [u.a.] : John, Wiley & Sons, 1998.
- /60/ Hohberg, I.; Müller, C., Schießl, P., Volland G.: Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe - Sachstandsbericht. - Berlin : Beuth, 1996. - (DAfStb-Schriftenreihe 458)
- /61/ Hohberg, I.; Schießl, P.: Auslaugung umweltrelevanter Stoffe - Bewertung über Modellrechnungen. In: DAfStB-Forschungskolloquium 36 / DAfStb. Aachen : Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, S. 939 - 36- (1998), S. 158 - 165
- /62/ Holleman, A. F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 91.-100. Aufl. Berlin : De Gruyter, 1985.

- /63/ ibh-Merkblatt: Bauwerksabdichtungen mit zementgebundenen starren und flexiblen Dichtungsschlämmen : März 1992 / Industrieverband Bauchemie und Holzschutzmittel, IBH (Hrsg.). - Frankfurt/M. : Industrieverband Bauchemie und Holzschutzmittel, IBH, 1992
- /64/ Iler, R. K.: The chemistry of silica. New York [u.a.] : John, Wiley & Sons, 1979.
- /65/ James, A. N.: Preliminary field studies of rates of dissolution of hydrated cement. In: Magazine of Concrete Research 41 (1989), H. 148 S. 155 - 162
- /66/ Jennings, H. M.: Aqueous solubility for two types of Calcium Silicate Hydrate. In: Journal of the American Ceramic Society 69 (1986), S. 614 - 618
- /67/ Jones, F. E.; Roberts, M. H.: Das System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$ . In: Building Research Station Current Paper 1 (1962)
- /68/ Jones, F. E.: The quaternary system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ . In: Journal of Physical Chemistry 48 (1944), S. 311 - 356
- /69/ Jones, F. E.: The quinary system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$  (1 per cent NaOH) at  $25^\circ\text{C}$ . In: Journal of Physical Chemistry 48 (1944), S. 379 - 394
- /70/ Jones, F. E.: The quinary system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  (1 per cent KOH) at  $25^\circ\text{C}$ . In: Journal of Physical Chemistry 48 (1944), S. 356 - 378
- /71/ Jost, K.-H.: Röntgenbeugung an Kristallen. Rheine/Westf. : Heyden & Son GmbH, Rheine, 1975.
- /72/ Kaiser, W.: Die technologischen Eigenschaften von Zementsuspensionen und die daraus ableitbaren Folgerungen für die Praxis im Tiefbau. In: Schriftenreihe des Otto-Graf-Instituts Nr. 42/ Otto-Graf-Institut (Hrsg.). -Stuttgart, 1969.

- /73/ Koelliker, E.: Skins of Calciumcarbonate and their significance for the corrosion of concrete. 8. Congresso Internacional de Química do Cimento : communications, Theme 2, Volume V. - Rio de Janeiro: Secretaria Geral do CIQC, 1986, S. 159 - 164
- /74/ Koelliker, E.: Über die Wirkung von Wasser und wässriger Kohlensäure auf Beton. In: Werkstoffwissenschaften und Bausanierung : Berichtsband des internationalen Kolloquiums (Werkstoffwissenschaften und Bausanierung : 2, Esslingen, 06.-08.09.1983) / Wittmann, F. H. (Hrsg.). - Filderstadt : Edition Lack und Chemie, 1983
- /75/ Kollmann, H.; Wolf, H. D.: Trinkwasserbehälter - Fleckige Farbveränderungen an Innenbeschichtungen. In: Bautenschutz und Bausanierung (1996), H. 2, S. 30 - 37
- /76/ Künzel H. M.; Kießl, K.: Ist Vakuumtrocknung günstiger als Konvektionsstrocknung. In: Bauphysik (1990), H. 12, S. 27 - 30
- /77/ Künzler, R.; Schwenk, W.: Änderung der Wasserparameter bei Kontakt mit frischem Zementmörtel. In: gwf-Wasser/Abwasser 127 (1986), H. 1, S. 11 - 15
- /78/ Labitzky, W.; Gierig, M.: Mineralische Beschichtungen in Trinkwasserbehältern - Probleme und Lösungsansätze. In: Instandhaltung – Fertigteiltbauweise (Wassertechnisches Seminar 17) / Wilderer, P. [u.a.] (Hrsg.). – München : Technische Universität München, 1992. (Berichte aus der Wassergüte- und Abfallwirtschaft Technische Universität München 112), S. 51 - 68
- /79/ Lamprecht, H. O.: Opus Caementitium - Bautechnik der Römer. Düsseldorf : Beton-Verlag, 1984.
- /80/ Lerch, W.; Ashton, F. W.; Bogue, R. H.: The sulphoaluminates of calcium. Journal Research 2 (1929), S. 715 - 731
- /81/ Lindsay, W. L.: Chemical Equilibria in Soils. New York [u.a.] : John, Wiley & Sons, 1979.

- /82/ Locher, F. W.: Stöchiometrie der Hydratation von Tricalciumsilicat. In: Zement-Kalk-Gips 20 (1967), H. 9, S. 402 - 407
- /83/ Locher, F. W.: Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Düsseldorf : Verlag Bau und Technik, 2000.
- /84/ Locher, F. W.; Rechenberg, W.; Sprung, S.: Beton nach 20jähriger Einwirkung von kalklösender Kohlensäure. In: Beton 34 (1984), H. 5, S. 193 - 198
- /85/ Lohmeyer, G.: Schäden an Flachdächern und Wannern aus wasserundurchlässigem Beton. Stuttgart : Frauenhofer IRB Verlag, 1996.
- /86/ Ludwig, H.: Wasserbindung und Raumänderung von Zementstein. Clausthal, Technische Universität, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Dissertation, 1985
- /87/ Ludwig, M.: Zur Rolle der Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frosttausalzbelastung von Beton. Weimar, Universität, Dissertation, Fakultät Bauingenieurwesen, 1996
- /88/ Marsh, B.: The relationship between engineering properties and microstructural characteristics of hardened cement paste containing pulverized fuel ash as a partial cement replacement. PhD Thesis the Hatfield Polytechnic.; Cement and Concrete Association, 1984
- /89/ Marsh, B.; Day, R.; Bonner, D.; Illstone, J.: The effect of solvent replacement upon the pore structure characterization of Portland cement paste. Proceeding of the RILEM/CNR International Symposium on the principles and applications of pore structural characterization, Milano, 1983, S. 365 - 374
- /90/ Mehta, P. K.: Structure, properties, and methods. 2. Aufl. New Jersey : Prentice-Hall, 1993.
- /91/ Merkl, G.: Mikrobiologische Beanspruchung mineralischer Innenbeschichtungen von Trinkwasserbehältern - Ursachen,

Anforderungen, Ausführungshinweise und Instandhaltung, Teil III: Bedeutung und Konsequenzen der Arbeit. In: Praxisbezogene Forschung für die Wasserversorgung (Wassertechnisches Seminar 20) / Wilderer, P. [u.a.] (Hrsg.). - München: Technische Universität München, 1995. (Berichte aus der Wasser- und Abfallwirtschaft Technische Universität München 124), S. 225 – 248

- /92/ Müller, R. O.: Potentialmessungen für die Beurteilung von Reservoirren und Becken von Abwasserreinigungsanlagen, SIA, Dokumentation D 0126, S. 53 - 60, 1995
- /93/ Nischer, P.: Auslaugverhalten von Beton und zementgebundenen Materialien. In: Betonwerk und Fertigteil-Technik 58 (1992), H. 12, S. 76 - 80
- /94/ Ottemann, J.: Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die hydraulische Erhärtung von Braunkohlenaschen und Gips-schlackenzement. In: Silikattechnik (1951), H. 2, S. 143 – 149
- /95/ Pichler, H.; Schmitt-Riegraf, C.: Gesteinsbildende Minerale im Dünnschliff. Stuttgart : Ferdinand Enke Verlag, 1993.
- /96/ Planung und Bau von Wasserbehältern; Grundlagen und Ausführungsbeispiele. Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). - Bonn : Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW, 1998. - (DVGW-Regelwerk: Technische Regel, Arbeitsblatt W 311)
- /97/ Rankers, R.; Hohberg, I.: Umweltverträglichkeit von zementgebundenen Baustoffen : Sachstandsbericht Stuttgart : IRB, 1991
- /98/ Reardon, E. J.: An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. In: Cement and Concrete Research 20 (1990), H. 2, S. 175 - 192

- /99/ Revertegat, E.; Richet, C.; Gegout, P.: Effekt of pH on the durability of cement pastes. In: Cement and Concrete Research 22 (1992), S. 259 – 272
- /100/ Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen : Teil 1: Allgemeine Regelungen und Planungsgrundsätze; Teil 2: Bauplanung und Bauausführung / Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb (Hrsg.). - Berlin (u.a.) : Beuth, 1990. - (DAfStB-Richtlinie)
- /101/ Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen : Teil 3: Qualitätssicherung der Bauausführung / Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb (Hrsg.). - Berlin : Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb, 1991. - (DAfStB-Richtlinie)
- /102/ Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen : Teil 4: Qualitätssicherung der Bauprodukte / Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb (Hrsg.). - Berlin : Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb, 1992. - (DAfStB-Richtlinie)
- /103/ Römpp Chemie Lexikon / Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.). - 9. Aufl. Stuttgart [u.a.] : Thieme, 1992.
- /104/ Saito, H.; Nakane, S.: Comparison between Diffusion test and electrochemical acceleration test for leaching degradation of cement hydration products. In: ACI Material Journal (1999), S. 208 - 212
- /105/ Sarott, F. A.; Bradbury, M. H.; Pandolfo, P.; Spieler, P.: Diffusion and adsorption studies on hardened cement paste and the effect of carbonation on diffusion rates. In: Cement and Concrete Research 22 (1992), S. 439 - 444
- /106/ Schießl, P.; Hohberg, I.: Vergleichsuntersuchungen zur Normung von Auslaugverfahren für zementgebundene Baustoffe : ibac-Forschungsbericht F 594 / Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Bauforschung, ibac (Hrsg.), 1998
- /107/ Schießl, P.; Hohberg, I.: Umweltverträglichkeit von zementgebundenen Baustoffen - Untersuchungen zum

Auslaugverhalten. Abschlussbericht F414 vom 22.11.1995 / RWTH Aachen, ibac (Hrsg.), 1995

- /108/ Schmidt-Döhl, F.: Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe. Braunschweig, Technische Universität, Fachbereich 6, Dissertation, 1996
- /109/ Schoenen, D.: Fleckige Farbveränderungen und Zerstörung von weisser Zementmörtelauskleidung in Trinkwasserbehältern. In: gwf-Wasser/Abwasser 135 (1994), H. 12, S. 669 - 676
- /110/ Scholz, W.: Baustoffkenntnis. 10 Aufl. Werner-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1984.
- /111/ Setzer, M. J.: Zum Mikrogefüge des Zementsteins und dessen Einfluss auf das mechanische Verhalten. In: Zement und Beton (1985), H. 85, S. 29 - 34
- /112/ Smolczyk, H. G.; Romberg, H.: Der Einfluss der Nachbehandlung und Lagerung auf die Nacherhärtung und Porenverteilung von Beton. In: Tonindustrie Zeitung (1976), H. 10, S. 349 -357; H. 11, S. 381 - 390
- /113/ Stark, J.: Anorganische Bindemittel. In: Schriften der Bauhaus Universität Weimar / Bauhaus Universität Weimar (Hrsg.). - Weimar : Universitätsverlag, 1998
- /114/ Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. In: Schriften der Bauhaus Universität Weimar / Bauhaus Universität Weimar (Hrsg.). - Weimar : Universitätsverlag, 1995
- /115/ Stassinopoulos, E. N.: Untersuchung über die Zusammensetzung der flüssigen Phase und die Migrationsprozesse in Zementpasten und Mörteln. Clausthal, Technische Universität, Dissertation, 1982

- /116/ Steinour, H. H.: The system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and the hydration of the Calcium Silicates. In: Chemical Reviews 40 (1947), H. 3
- /117/ Steopoe, A.; Vaicum, L.: Über die Diffusion von Ionen durch die aus korrodiertem Zementstein gebildeten Gele. In: Zement, Kalk und Gips (1961), H. 8, S. 348 - 351
- /118/ Taylor, H. F. W.: Cement chemistry. 2. Aufl. London : Thomas Telford Ltd., 1997.
- /119/ Taylor, H. F. W.: Hydrated Calcium Silicate - 1. Compound and formation at ordinary temperatures. Journal of the American Ceramic Society (1950), S. 3682 – 3690
- /120/ Technische Mitteilung Nr.65/2001: Herstellung dauerhafter Oberflächen in Trinkwasserbehältern aus zementgebundenen Mörteln. Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). - Bonn
- /121/ Technische Regel Wasserspeicherung: Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung von Wasserbehältern in der Trinkwasserversorgung. Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). - Bonn : Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW, 2002. - (DVGW-Regelwerk: Technische Regel, Arbeitsblatt W 300 Entwurf)
- /122/ Tilmans, J.: Über die kohlen-sauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. In: Der Gesundheitsingenieur 35, (1912), H. 34, S. 669 - 677
- /123/ Traetteberg, A.: Silica-Rauch als Puzzolanisches Material. In: II Cemento 75 (1978), H. 3, S. 369 - 376
- /124/ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry : Volume B7: Environmental Protection and Industrial Safety I / Elvers, Barbara [u.a.] (Hrsg.). - 5. Aufl. Weinheim [u.a.] : VCH, 1995.
- /125/ Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom

22.05.1986 BGBl. I, S. 760 –773, Neufassung vom 05.12.1990, BGBl. I, S. 2612 –2629 und Berichtigung vom 23.01.1993, BGBl. I, S. 227

- /126/ Wasserbehälter - Maßnahmen zur Instandhaltung. Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). - Bonn : Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW, 1999. - (DVGW-Regelwerk: Technische Regel, Arbeitsblatt W 312)
- /127/ Wasserchemie für Ingenieure - Lehr- und Handbuch Wasserversorgung. München [u.a.] : Oldenbourg, 1993.
- /128/ Wasserversorgungstechnik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. In: DVGW-Schriftenreihe, Nr. 205 / Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). - Bonn : Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft, 1989.
- /129/ Wesche, K.: Baustoffe für tragende Bauteile - Beton und Mauerwerk. Wiesbaden [u.a.] : Bauverlag GmbH, 1993.
- /130/ Winslow, D. N., Diamond, S.: A mercury porosity study of the evolution of porosity in Portland cement. In: ASTM Journal of Materials (1970), H. 5, S. 564 - 585
- /131/ Wischers, G.; Krumm, E.: Zur Wirksamkeit von Betonzusatzmittel. In: Betontechnische Berichte 1975 / Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.). - Düsseldorf : Beton-Verlag GmbH. -(Betontechnische Berichte 16), S. 105 -141
- /132/ Wittmann, F. H.: Editorial. Internat. Zeitschr. für Bauinstandsetzung, Nr. 1 (1998)
- /133/ Zement - Taschenbuch 2000 / Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.). -Düsseldorf : Verlag Bau und Technik, 2000
- /134/ Zementgebundene Beschichtungen in Trinkwasserbehältern. Hrsg. F. H. Wittmann und A. Gerdes, In: WTA-Schriftenreihe (1996), H. 12

/135/ Zhang, L.; Glasser, F.P.: Critical examination of drying damage to cement pastes. In: *Advances in Cement Research* 12 (2000), H. 2, S. 79 -88

## Anhang A: Tafeln

Tafel A 1: Auszug aus der Trinkwasseranalyse der Stadtwerke Düsseldorf, 2000 (Quelle: www.stadtwerke-duesseldorf.de).

Parameter			Trinkwasser	Grenzwert nach TVO	Bestimmungsgrenze
Temperatur		°C	12,9	25	-
pH-Wert			7,26	6,5-9,5	-
Leitfähigkeit	(25°C)	µS/cm	855	2000	10
Sauerstoff	{O <sub>2</sub> }	mg/l	6,3	-	0,1
Färbung (SAK Hg 436 nm)		l/m	0,04	0,5	0,04
Trübung		TE/F	<0,05	1,5	-
K <sub>H,8,2</sub> Basekapazität	{pH 8,2}	mmol/l	0,36	-	0,02
K <sub>S,4,3</sub> Säurekapazität	{pH 4,3}	mmol/l	3,56	> 1,5**	0,02
Karbonathärte		°dH	10,0	> 4,2**	0,1
Gesamthärte (Erdalkalisumme)		°dH	15,5	> 8,4**	0,1
Gesamthärte (Erdalkalisumme)		mmol/m <sup>3</sup>	2752	> 1500**	-
Calcium	{Ca}	mg/l	91	400	0,1
Magnesium	{Mg}	mg/l	12,1	50	0,01
Natrium	{Na}	mg/l	67	150	0,5
Kalium	{K}	mg/l	5,1	12	0,05
Eisen	{Fe}	mg/l	< 0,07	0,2	0,06
Mangan	{Mn}	mg/l	< 0,03	0,05	0,03
Ammonium	{NH <sub>4</sub> }	mg/l	0,02	0,5	0,02
Kupfer	{Cu}	mg/l	< 0,002	3***	0,002
Nickel	{Ni}	mg/l	< 0,0017	0,05	0,0017
Quecksilber	{Hg}	mg/l	< 0,0005	0,001	0,0005
Selen	{Se}	mg/l	< 0,0010	0,01	0,0010
Silber	{Ag}	mg/l	< 0,0002	0,01	0,0002
Thallium	{Tl}	mg/l	< 0,002		0,002
Zink	{Zn}	mg/l	< 0,004	5***	0,001

\* Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 5. Dezember 1990

\*\* Mindestverordnung für Trinkwasserverordnung mit Enthärtung

\*\*\* Richtwerte bei Installation mit Kupferrohr oder verzinktem Stahlrohr

**Tafel A 2:** Ergebnisse der Frischbeton- und Festbetonprüfungen

Betonkennzeichnung	<b>B04</b>	<b>B05</b>	<b>B06</b>	<b>B07</b>	<b>B074</b>
<b>Frischbetonprüfung</b>					
Ausbreitmaß $a_{10}$	39,0	44,0	46,5	49,5	42,5
Konsistenz-Bereich	plastisch	weich	weich	sehr weich	weich
Rohdichte $\text{kg/dm}^3$	2,39	2,35	2,37	2,33	2,37
Lp-Gehalt Vol.-%	2,3	2,8	1,3	0,9	1,0
<b>Festbetonprüfung</b>					
Festbetonroh-dichte $\text{kg/dm}^3$	2,42	2,39	2,36	2,35	2,29
28d Würfel-druck-festigkeit $\text{N/mm}^2$	74,3	55,8	44,8	33,4	27,0
Wasser-eindringtiefe $\text{cm}$	0	1,7	1,9	2,1	5,3
Wasser-hochdruck-permeabilität $\text{m/s}$	1,07 E-11	2,43 E-11	3,53 E-11	5,04 E-11	5,20 E-11
Gas-permeabilität $\text{m}^2$	5,40 E-18	5,74 E-18	1,30 E-17	7,63 E-17	1,25 E-16

Tafel A 3: Ergebnisse der Frischmörtel- und einiger Festmörtelprüfungen der Versuchsreihe I

Frischmörtelprüfung									
Beschichtungsbezeichnung		a	b	d'	d	d''	f	SM	
Ausbreitmaß a <sub>10</sub>	cm	13,35	18,45	0,00	15,90	14,00	13,25	n. b.	
Rohdichte	kg/dm <sup>3</sup>	2,26	2,22	n.b.	1,84	1,80	1,59	n. b.	
Lp-Gehalt	Vol.-%	4,20	0,70	1,80	16,00	20,00	25,00	n. b.	
Festmörtelprüfung									
Beschichtungsbezeichnung		a	b	d'	d	d''	f	SM	
Wasserlagerung	Prismen- druck- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	37,3	12,2	12,5	9,4	6,4	3,4	3,7
		2d	45,5	19,1	16,1	13,2	9,8	7,1	7,0
		28d	74,5	39,7	46,5	21,5	18,2	13,7	46,9
		91d	78,3	57,3	53,2	24,2	20,8	17,9	52,8
		365d	86,2	59,5	n. b.	24,9	n. b.	19,2	61,7
	Biegezug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	6,8	3,3	3,1	2,8	2,0	1,6	n. b.
		2d	7,9	4,4	4,9	3,3	2,9	1,9	2,5
		28d	10,7	8,1	7,7	5,4	4,4	3,5	11,4
		91d	11,2	9,0	10,3	5,9	4,4	4,2	11,8
		365d	11,1	9,8	n. b.	5,9	n. b.	4,2	12,8
	Prismen- rückprall- festigkeit Skt.	1d	18,5	8,6	8,0	6,3	7,2	6,2	n. b.
		2d	20,4	10,1	8,9	7,8	8,5	7,1	16,6
		28d	25,1	19,5	15,3	11,1	8,4	10,1	28,4
		91d	28,0	24,2	18,2	13,1	9,8	9,2	n. b.
		365d	31,0	29,2	n. b.	16,2	n. b.	10,7	39,1
Lagerung im Normklima (20°C/65% rel. Feuchte)	Prismen- druck- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	36,9	12,4	12,5	9,4	6,4	3,6	3,7
		2d	46,7	19,9	16,3	13,9	10,4	8,4	7,2
		28d	74,4	43,3	45,5	29,3	24,5	20,0	53,1
		91d	76,1	53,7	53,2	28,2	23,3	19,1	56,8
		365d	75,9	51,2	n. b.	29,4	n. b.	20,3	58,8
	Biegezug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	6,8	3,3	3,1	2,8	2,0	1,5	n. b.
		2d	8,0	4,6	4,3	3,6	2,7	2,3	3,2
		28d	9,0	6,1	9,1	5,8	6,5	5,5	6,8
		91d	9,5	8,7	9,8	5,4	5,1	5,0	7,8
		365d	8,2	8,5	n. b.	7,2	n. b.	6,3	9,8
	Prismen- rückprall- festigkeit Skt.	1d	17,5	8,5	8,0	6,8	7,2	6,2	n. b.
		2d	19,5	9,8	10,4	8,3	7,7	7,2	16,3
		28d	22,8	19,2	16,3	17,6	12,3	10,4	33,0
		91d	24,2	25,9	17,2	19,9	14,4	12,9	n. b.
		365d	26,3	25,2	n. b.	25,4	n. b.	13,9	38,0
Gas- permeabilität	m <sup>2</sup>	35d	1,99E-17	3,53E-16	1,73E-16	2,02E-16	n. b.	1,76E-15	1,69E-17
Carbo- natisierungstiefe	mm	365d	3,3	6,7	n. b.	11,6	n. b.	n. b.	n. b.

n.b.: nicht bestimmt

**Tafel A 4:** Ergebnisse der Frischmörtel- und einiger Festmörtelprüfungen der Versuchsreihe 1-grau

<b>Frischmörtelprüfung</b>						
Beschichtungsbezeichnung		<b>a -grau-</b>	<b>b-grau</b>	<b>d-grau</b>	<b>f-grau</b>	
Ausbreitmaß a <sub>10</sub>	cm	11,70	17,95	15,15	11,90	
Rohdichte	kg/dm <sup>3</sup>	2,25	2,22	1,82	1,55	
Lp-Gehalt	Vol.-%	5,20	1,70	15,40	28,00	
<b>Festmörtelprüfung</b>						
Beschichtungsbezeichnung		<b>a -grau-</b>	<b>b-grau</b>	<b>d-grau</b>	<b>f-grau</b>	
Wasserlagerung	Prismen- druck- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	36,7	12,5	6	n. b.
		2d	48,4	24,2	11,2	6,8
		28d	65,4	52,6	22,4	13,9
		91d	76,2	53,6	22,7	14,4
		365d	n. b.	56,2	23,1	n. b.
	Biegezug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	7,3	3,3	2	n. b.
		2d	8,9	4,8	3,2	2
		28d	10,2	8,4	5,1	3,6
		91d	11,2	8,1	5,1	3,4
		365d	n. b.	8,4	4,9	n. b.
	Prismen- rückprall- festigkeit Skt.	1d	20,5	6,5	6,7	n. b.
		2d	n. b.	8,7	6,9	7,9
		28d	22,0	24,1	10,9	9,2
		91d	29,2	28,6	12,7	9,6
		365d	n. b.	27,4	14,5	n. b.
Lagerung im Normklima (20°C/65% rel. Feuchte)	Prismen- druck- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	36,7	13,2	6,1	n. b.
		2d	47,5	23,3	12,2	6,8
		28d	68,2	50,3	28	18,1
		91d	72,2	49,8	28,3	19,4
		365d	n. b.	52,5	30	n. b.
	Biegezug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	7,3	3,1	1,9	n. b.
		2d	7,8	5,5	3,4	2,0
		28d	8,2	7,3	6,4	4,7
		91d	9,1	8,9	4,8	4,5
		365d	n. b.	8,6	6,7	n. b.
	Prismen- rückprall- festigkeit Skt.	1d	20,5	6,5	6,8	n. b.
		2d	20,7	12,0	7,6	7,9
		28d	n. b.	20,4	18,1	12,7
		91d	23,6	22,1	20,4	19,8
		365d	n. b.	23,6	24,6	n. b.
Gas- permeabilität	m <sup>2</sup>	35d	n. b.	1,19E-16	1,96E-16	2,03E-15
Carbonati- sierungstiefe	mm	365d	n. b.	6,2	11,0	n. b.

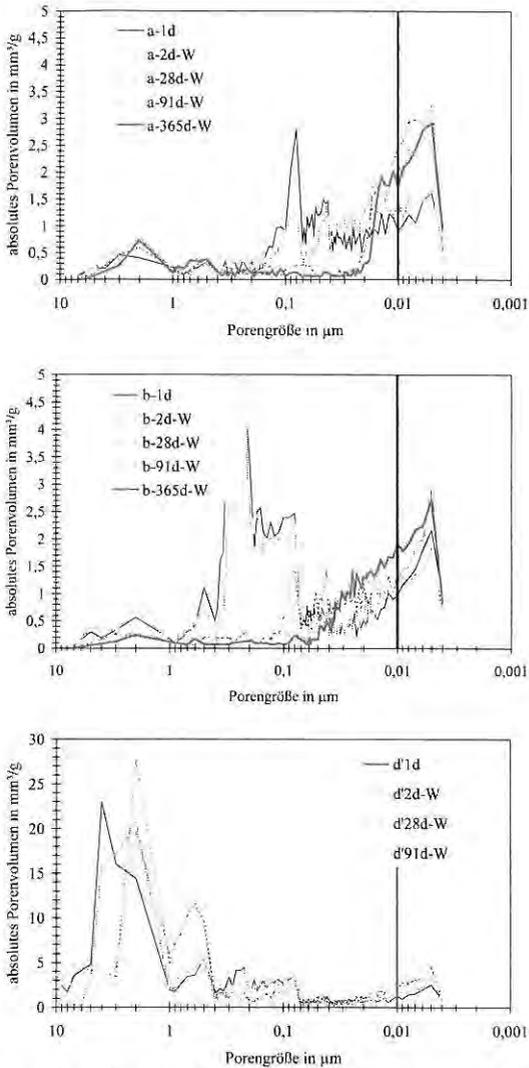
**Tafel A 5:** Ergebnisse der Frischmörtel- und einiger Festmörtelprüfungen der Versuchsreihe 2

<b>Frischmörtelprüfung</b>						
Beschichtungsbezeichnung		<b>a2</b>	<b>b2</b>	<b>d2</b>	<b>f2</b>	
Ausbreitmaß $a_{10}$	cm	14,25	18,60	14,00	14,95	
Rohdichte	kg/dm <sup>3</sup>	2,28	2,05		1,77	
Lp-Gehalt	Vol.-%	2,80	1,20	6,80	17,00	
<b>Festmörtelprüfung</b>						
Beschichtungsbezeichnung		<b>a2</b>	<b>b2</b>	<b>d2</b>	<b>f2</b>	
Wasserlagerung	Prismen- druck- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	47,7	17,8	13,3	5,6
		2d	55,8	24,2	20,9	12,4
		28d	81,6	47,9	33,6	23,3
		91d	78,5	55,0	38,0	25,1
		365d	96,4	59,8	42,4	25,8
	Biegezug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	8,4	4,5	3,7	1,8
		2d	9,6	5,6	4,9	3,4
		28d	9,8	9,4	7,4	4,6
		91d	10,9	10,1	8,1	5,7
		365d	11,4	9,8	7,9	5,9
	Prismen- rückprall- festigkeit Skt.	1d	21,5	11,0	8,3	7,1
		2d	24,0	14,8	10,7	8,2
		28d	29,1	21,8	18,7	12,5
		91d	29,6	26,1	19,1	14,2
		365d	27,7	28,3	24,0	16,3
Lagerung im Normklima (20°C/65% rel. Feuchte)	Prismen- druck- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	47,7	17,8	13,3	5,6
		2d	57,8	23,7	22,4	13,8
		28d	78,1	46,6	39,8	28,5
		91d	75,2	46,1	39	27
		365d	80,4	48,2	40,1	28,3
	Biegezug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	8,4	4,5	3,7	1,8
		2d	9,6	5,4	5,6	3,8
		28d	7,4	6,6	7,5	6,1
		91d	8,4	6,5	6	5,4
		365d	7,4	7,9	6,9	5,6
	Prismen- rückprall- festigkeit Skt.	1d	21,5	11,0	8,3	7,1
		2d	23,2	15,4	12,5	8,9
		28d	25,8	23,2	n. b.	20,7
		91d	27,7	23,7	18,8	20,3
		365d	26,4	26,4	21,5	22,0
Gas- permeabilität	m <sup>2</sup> 35d	2,47E-17	6,84E-17	3,82E-17	6,79E-17	
Carbonati- sierungstiefe	mm 365d	3,4	5,6	7,6	15,1	

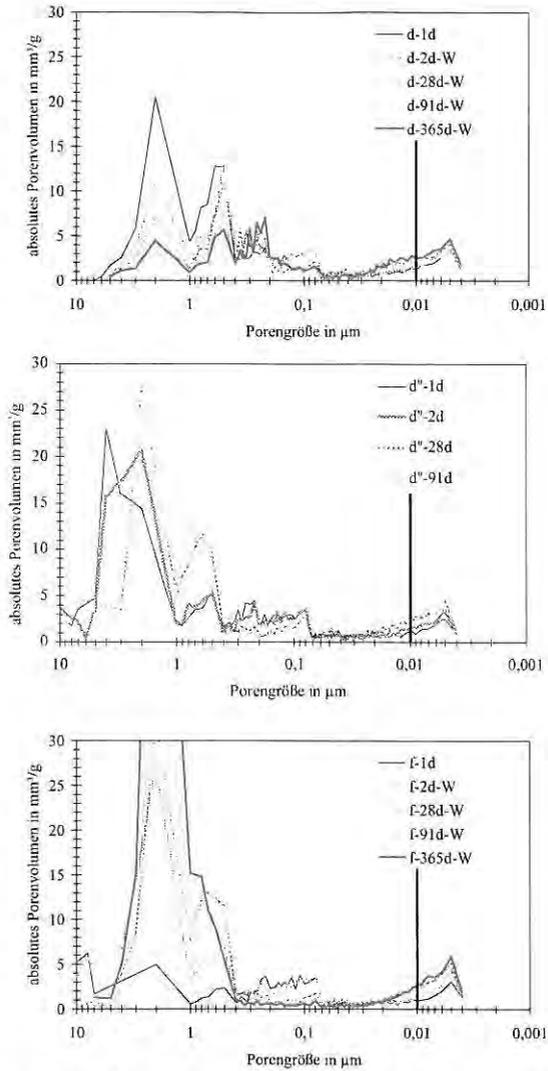
Tafel A 6: Ergebnisse der Frischmörtel- und einiger Festmörtelprüfungen der Versuchsreihe 3

<b>Frishmörtelprüfung</b>						
Beschichtungsbezeichnung		<b>a3</b>	<b>b3</b>	<b>d3</b>	<b>f3</b>	
Ausbreitmaß a <sub>10</sub>	cm	13,20	18,05	13,75	13,75	
Rohdichte	kg/dm <sup>3</sup>	2,28	2,19	2,02	1,74	
Lp-Gehalt	Vol.-%	2,70	1,30	10,00	20,00	
<b>Festmörtelprüfung</b>						
Beschichtungsbezeichnung		<b>a3</b>	<b>b3</b>	<b>d3</b>	<b>f3</b>	
Wasserlagerung	Prismen- druck- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	47,2	20,6	10,5	7,6
		2d	56,5	30,2	n. b.	12,5
		28d	80,8	51,2	32,1	21,9
		91d	88,7	56,0	35,4	23,8
		365d	91,9	59,4	35,6	26,4
	Biegezug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	7,5	4,9	3,0	2,3
		2d	9,1	6,0	n. b.	3,6
		28d	11,8	8,9	7,1	5,4
		91d	11,5	8,9	7,5	5,6
		365d	13,3	10,0	7,4	5,8
	Prismen- rückprall- festigkeit Skt.	1d	20,9	13,9	8,9	6,9
		2d	23,0	15,9	n. b.	10,1
		28d	25,7	24,0	15,7	11,5
		91d	28,5	23,6	19,5	12,7
		365d	31,2	23,2	22,7	13,8
Lagerung im Normklima (20°C/65% rel. Feuchte)	Prismen- druck- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	47,2	20,6	10,5	7,6
		2d	57,4	28,9	n. b.	12,7
		28d	78,4	51,4	37,8	26,6
		91d	79,5	50,1	38,5	26,2
		365d	81,3	51,5	39,9	27,5
	Biegezug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	1d	7,5	4,9	3,0	2,3
		2d	8,2	6,6	n. b.	3,7
		28d	7,1	5,7	7,9	7,5
		91d	7,5	5,5	5,8	6,2
		365d	7,4	5,8	6,4	6,8
	Prismen- rückprall- festigkeit Skt.	1d	20,9	13,9	8,9	6,9
		2d	24,1	14,2	n. b.	10,1
		28d	26,4	24,4	22,3	16,2
		91d	27,6	26,3	25,2	19,8
		365d	29,2	22,0	23,4	18,2
Gas- permeabilität	m <sup>2</sup> 35d	6,89E-18	4,86E-17	4,535E-17	4,50E-17	
Carbonati- sierungstiefe	mm 365d	2,9	4,9	8,25	13,3	

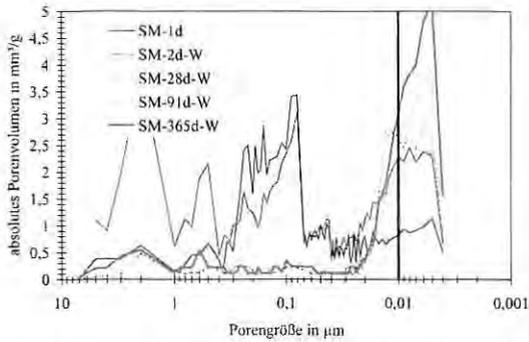
## Anhang B: Bilder



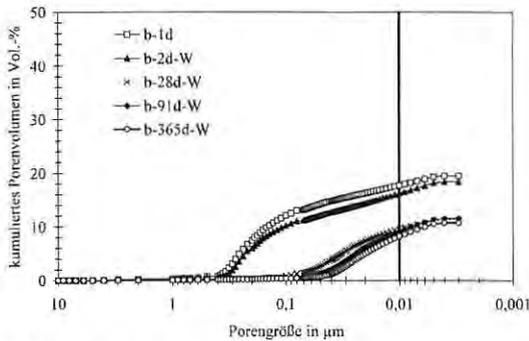
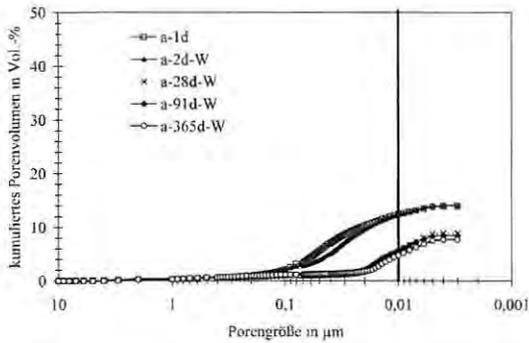
**Bild B 1:** Entwicklung der differentiellen Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe I bei Wasserlagerung.



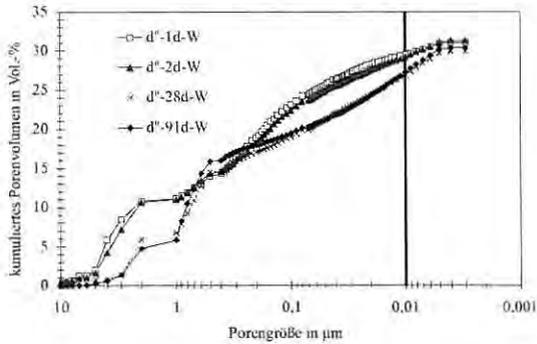
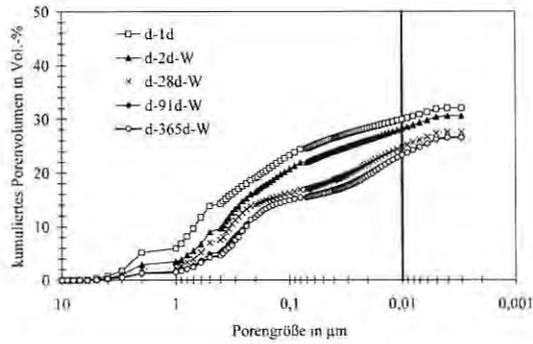
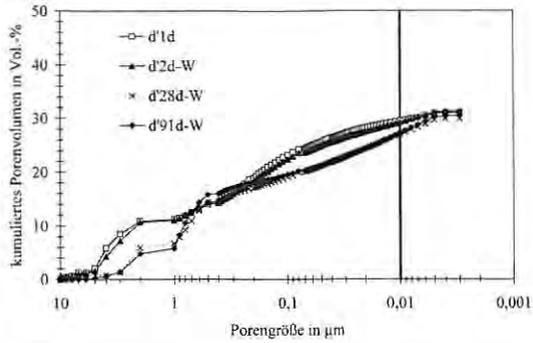
**Bild B 1 (Fortsetzung):** Entwicklung der differentiellen Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe I bei Wasserlagerung.



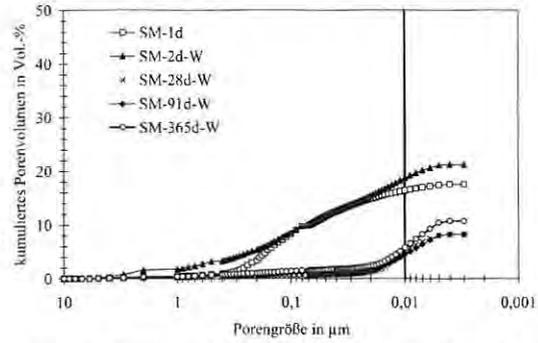
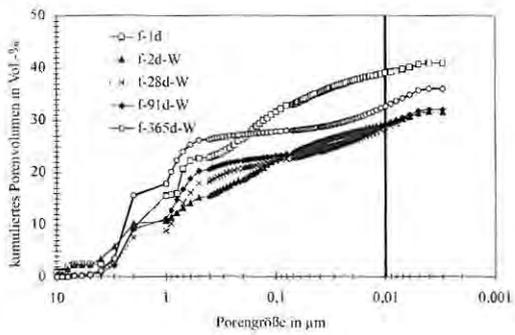
**Bild B 1 (Fortsetzung):** Entwicklung der differentiellen Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Wasserlagerung.



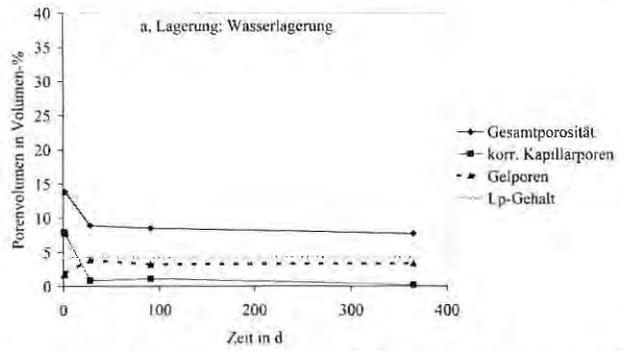
**Bild B 2:** Zeitliche Entwicklung der Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Wasserlagerung (kumulative Darstellung).



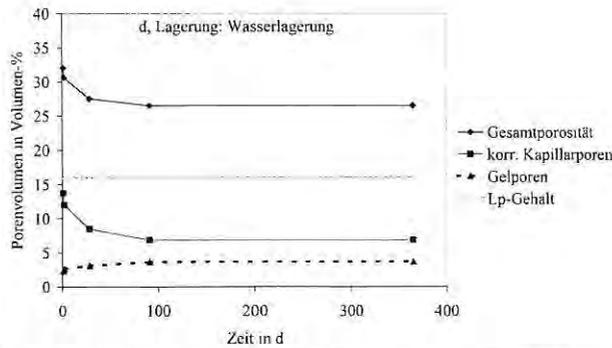
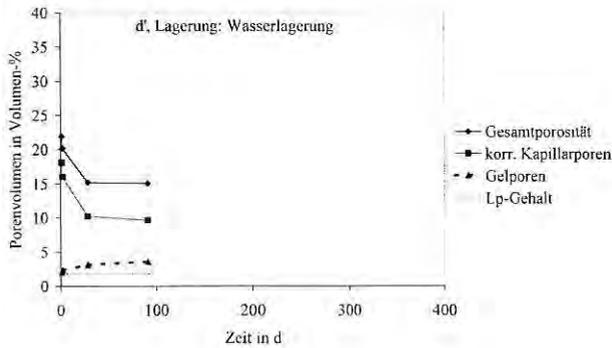
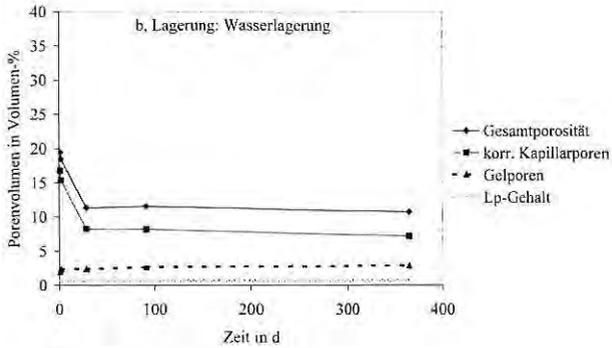
**Bild B 2 (Fortsetzung):** Zeitliche Entwicklung der Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe I bei Wasserlagerung (kumulative Darstellung).



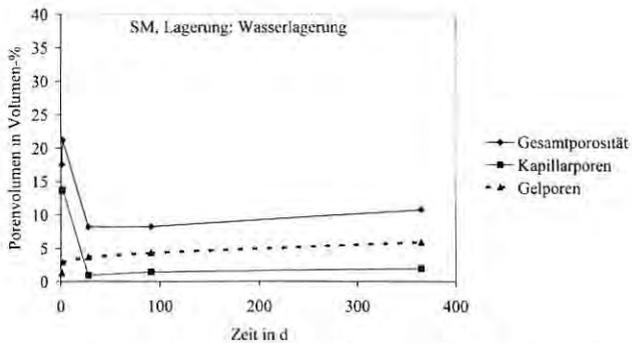
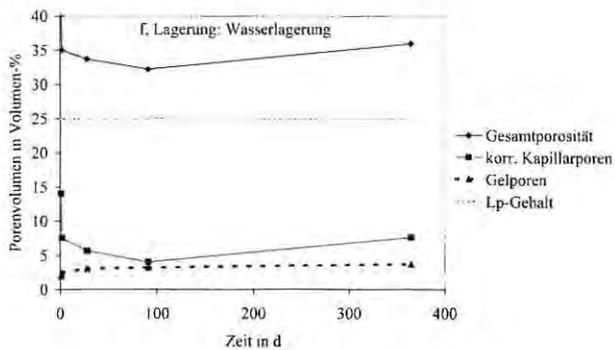
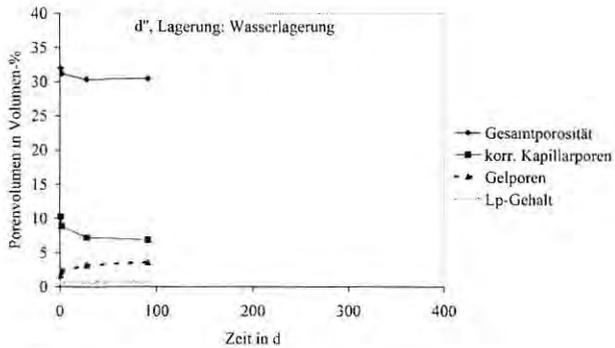
**Bild B 2 (Fortsetzung):** Zeitliche Entwicklung der Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Wasserlagerung (kumulative Darstellung).



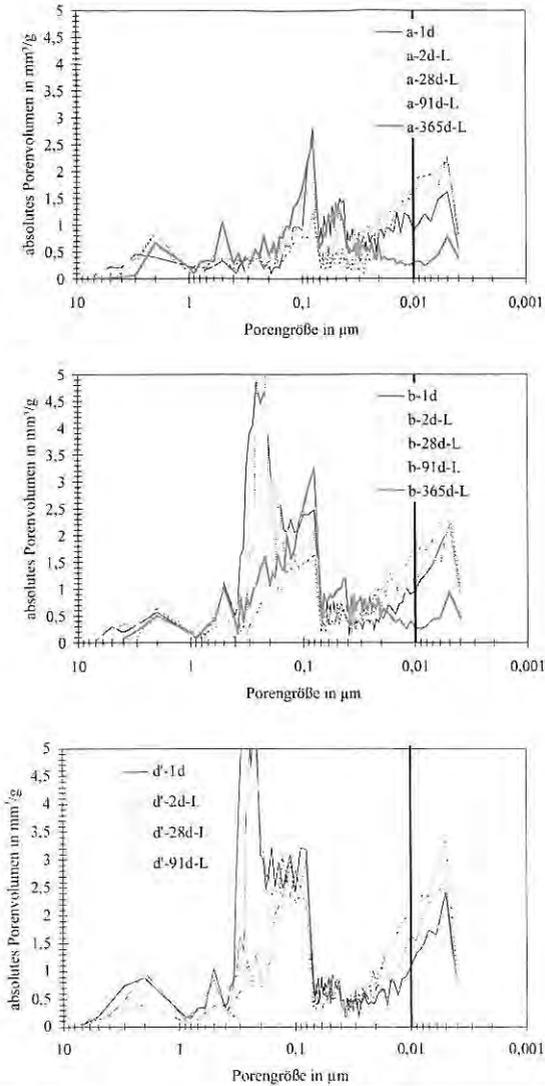
**Bild B 3:** Zeitliche Entwicklung der Gesamt-, (um den Frischmörtel-Luftporengehalt korrigierten) Kapillar- und Gelporosität der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Wasserlagerung



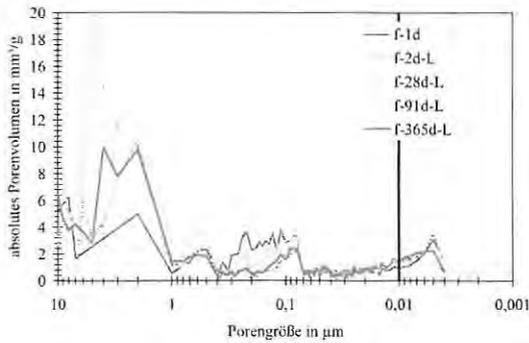
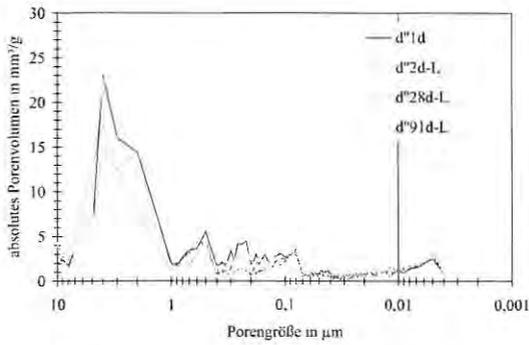
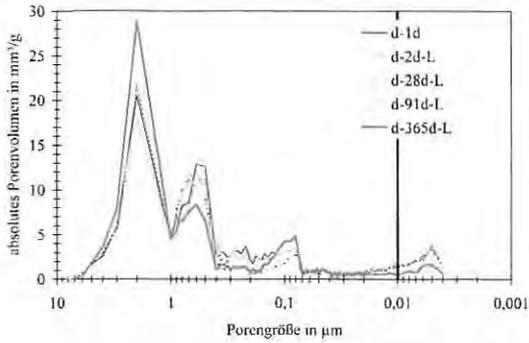
**Bild B 3 (Fortsetzung):** Zeitliche Entwicklung der Gesamt-, (um den Frischmörtel-Luftporengehalt korrigierten) Kapillar- und Gelporosität der Mörtel der Versuchsreihe I bei Wasserlagerung



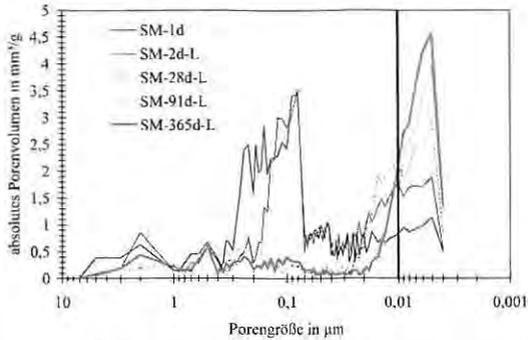
**Bild B 3 (Fortsetzung):** Zeitliche Entwicklung der Gesamt-, (um den Frischmörtel-Luftporengehalt korrigierten) Kapillar- und Gelporosität der Mörtel der Versuchsreihe I bei Wasserlagerung



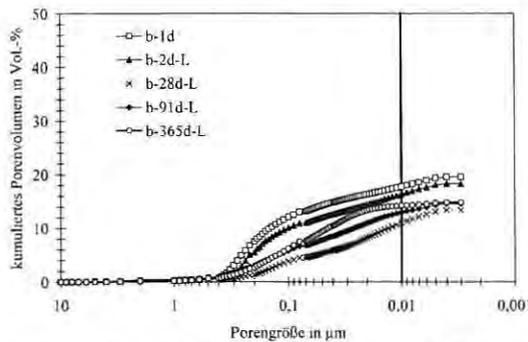
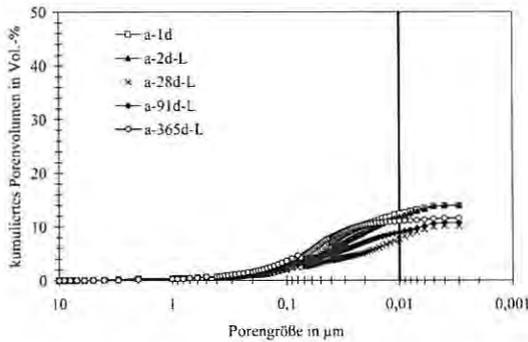
**Bild B 4:** Entwicklung der differentiellen Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte).



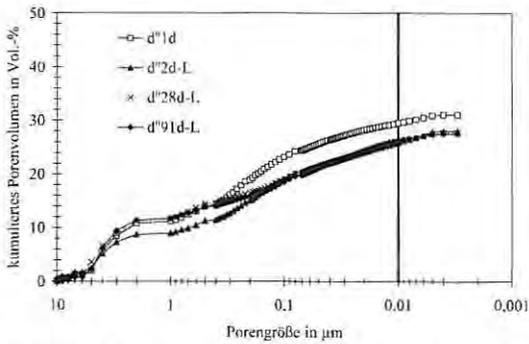
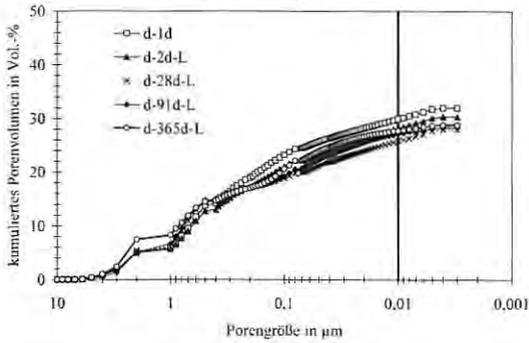
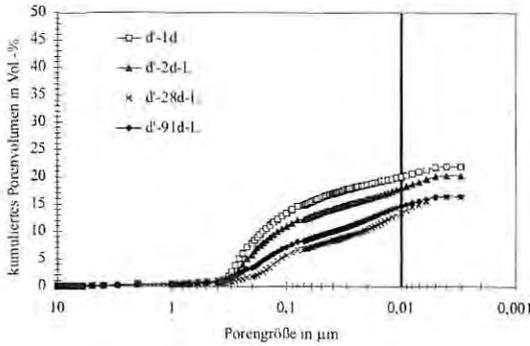
**Bild B 4 (Fortsetzung):** Entwicklung der differentiellen Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte).



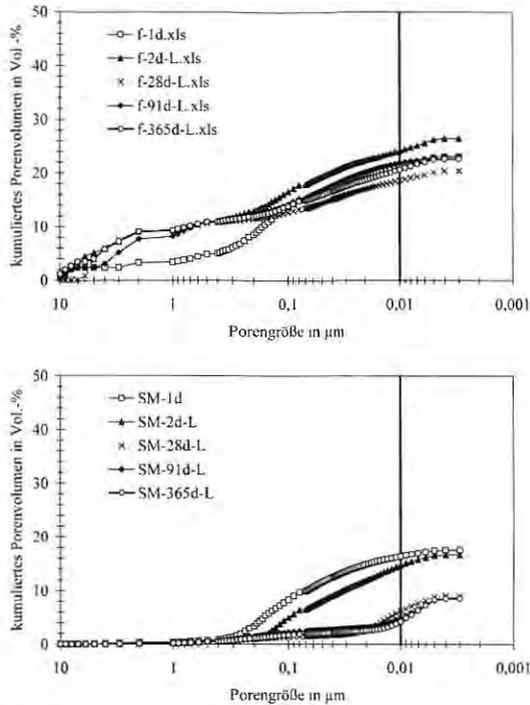
**Bild B 4 (Fortsetzung):** Entwicklung der differentiellen Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte).



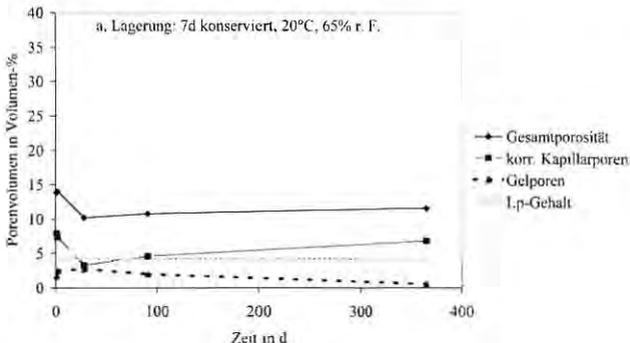
**Bild B 5:** Zeitliche Entwicklung der Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte; kumulative Darstellung).



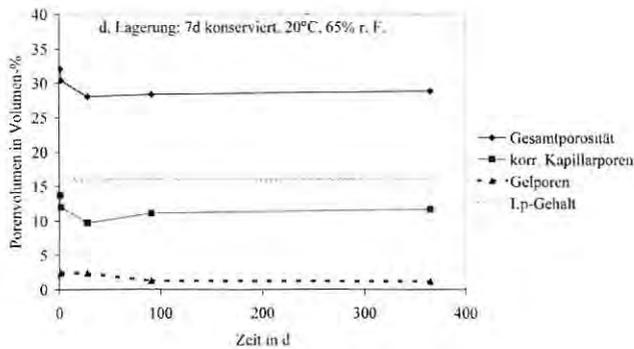
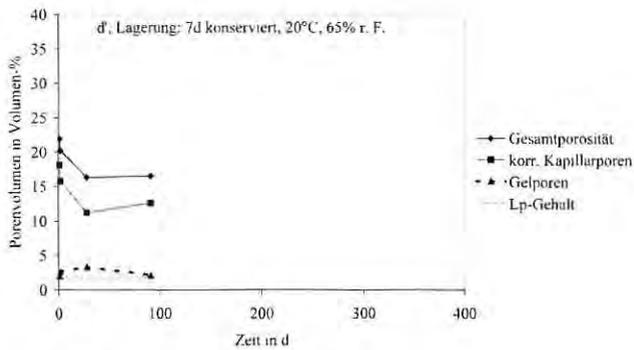
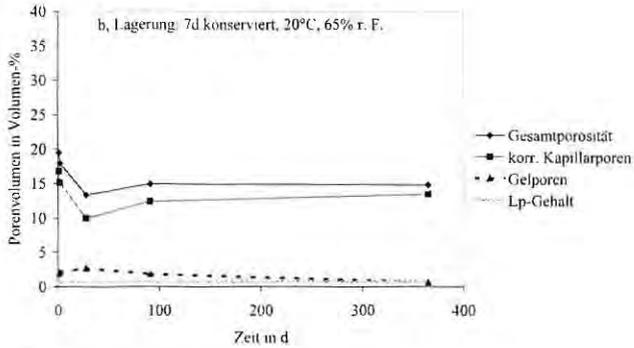
**Bild B 5 (Fortsetzung):** Zeitliche Entwicklung der Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte; kumulative Darstellung).



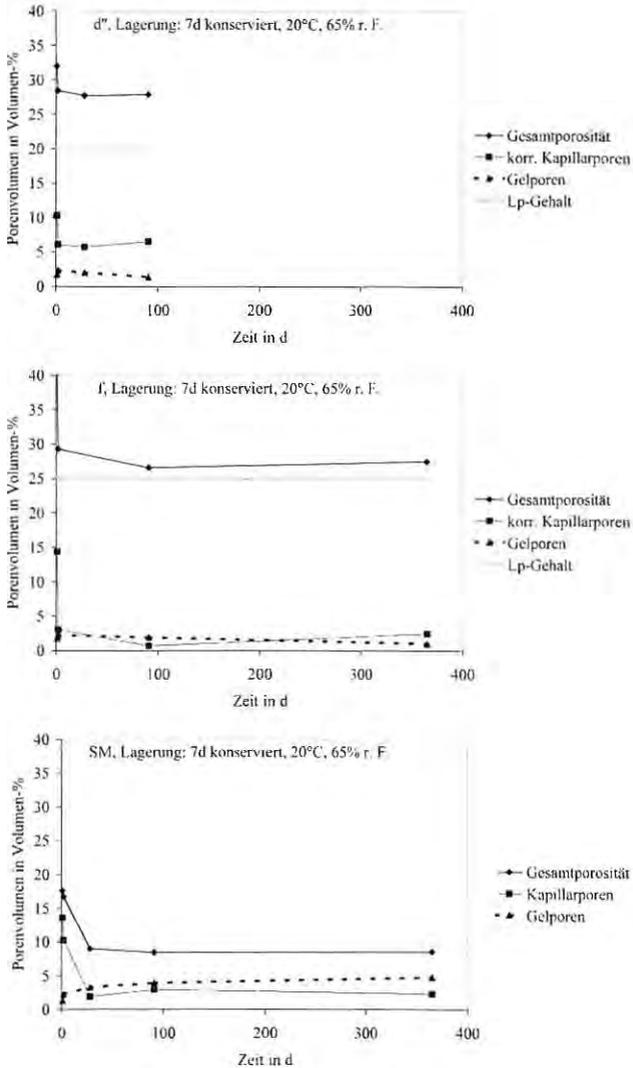
**Bild B 5 (Fortsetzung):** Zeitliche Entwicklung der Porenradienverteilung der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte; kumulative Darstellung).



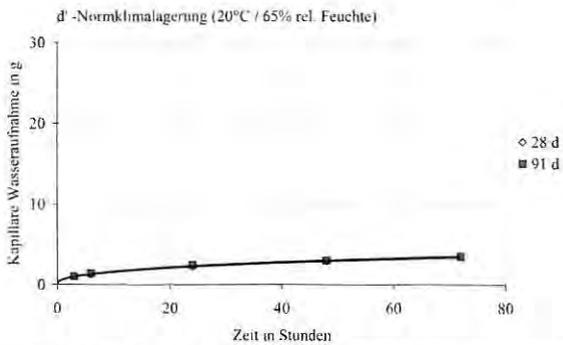
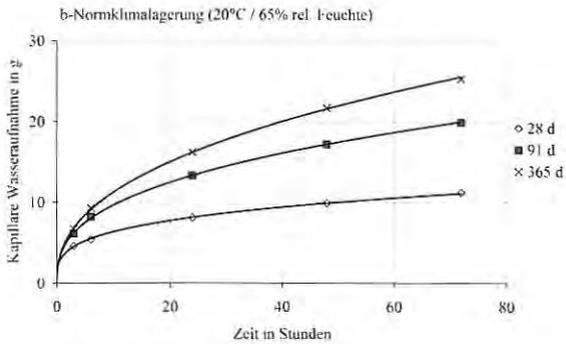
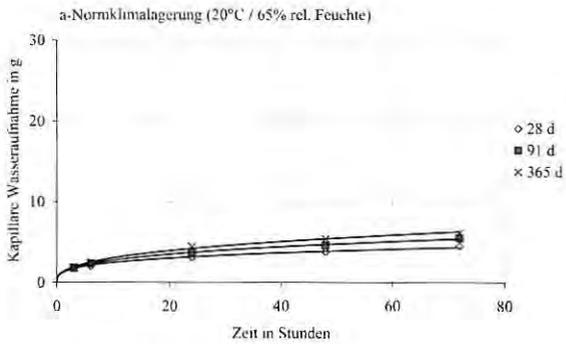
**Bild B 6:** Zeitliche Entwicklung der Gesamt-, (um den Frischmörtel-Luftporengehalt korrigierten) Kapillar- und Gelporosität der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte).



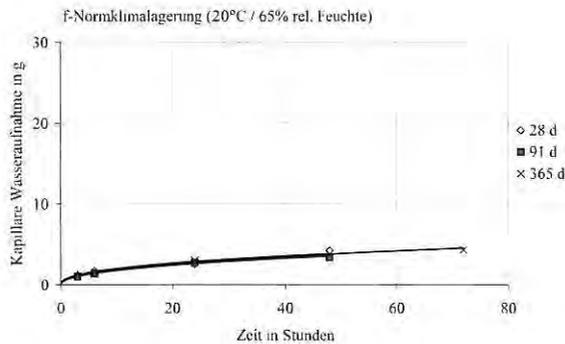
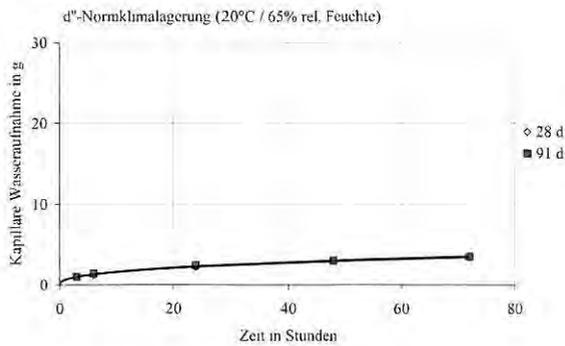
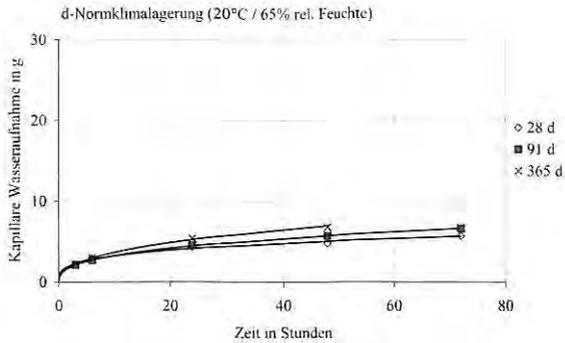
**Bild B 6 (Fortsetzung):** Zeitliche Entwicklung der Gesamt-, (um den Frischmörtel-Luftporengehalt korrigierten) Kapillar- und Gelporosität der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte).



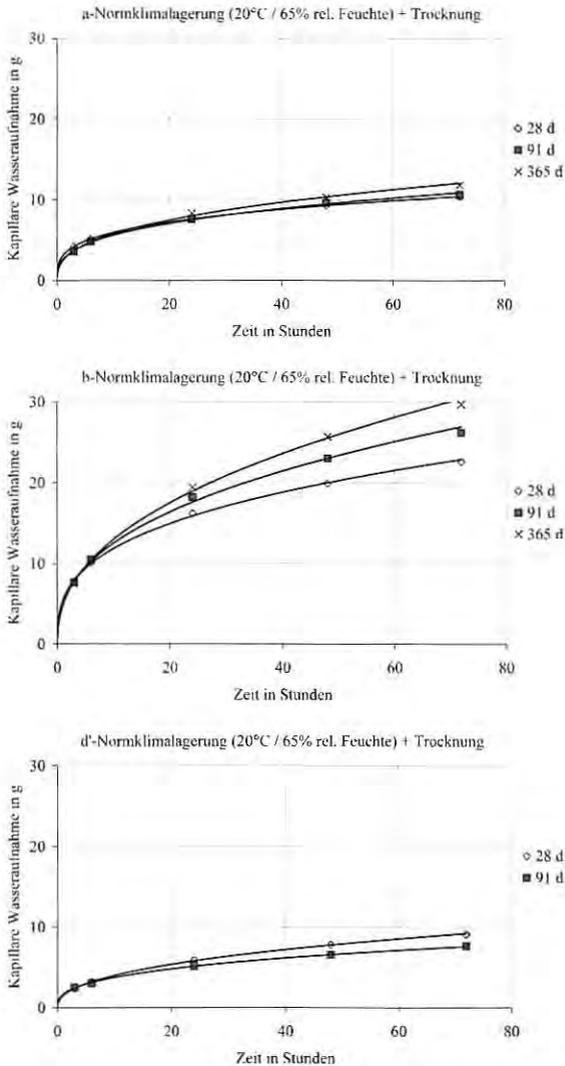
**Bild B 6 (Fortsetzung):** Zeitliche Entwicklung der Gesamt-, (um den Frischmörtel-Luftporengehalt korrigierten) Kapillar- und Gelporosität der Mörtel der Versuchsreihe 1 bei Normklimalagerung (20°C, 65% rel. Feuchte).



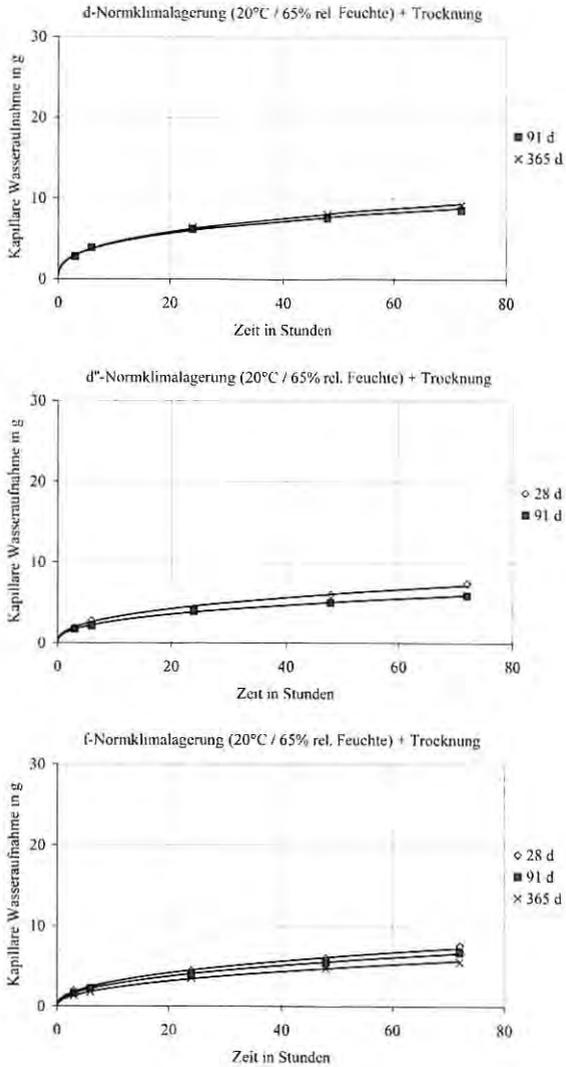
**Bild B 7:** Darstellung des kapillaren Saugens der Mörtel der Versuchsreihe I nach der Normklimalagerung in Abhängigkeit von der Zeit.



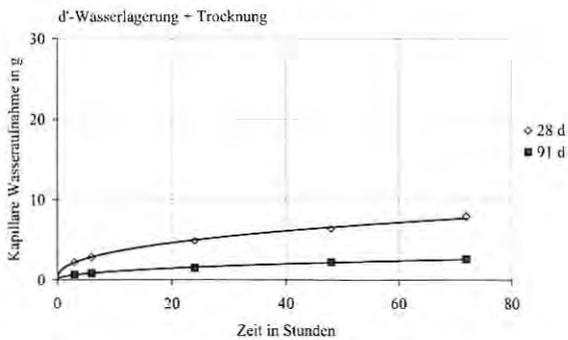
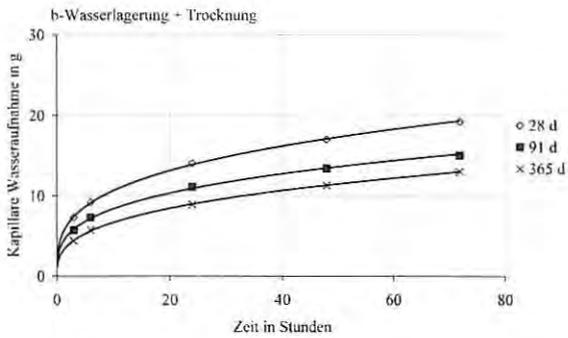
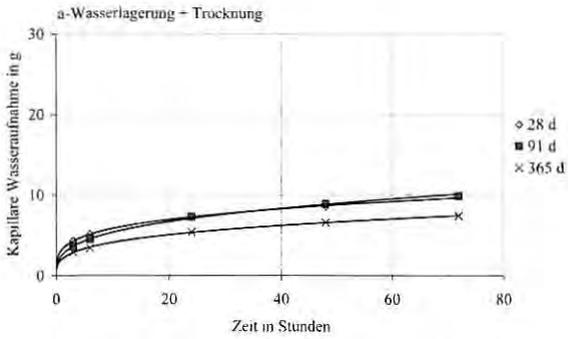
**Bild B 7 (Fortsetzung):** Darstellung des kapillaren Saugens der Mörtel der Versuchsreihe I nach der Normklimalagerung in Abhängigkeit von der Zeit.



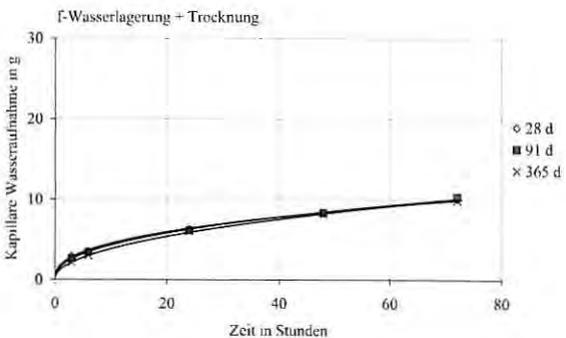
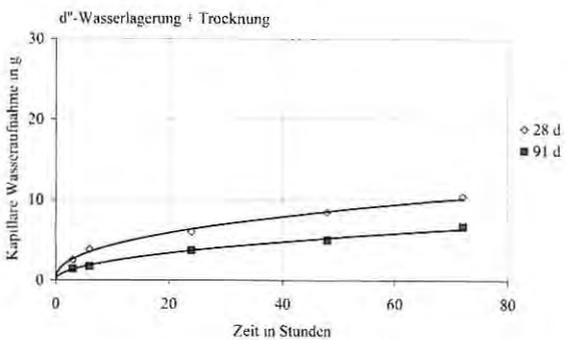
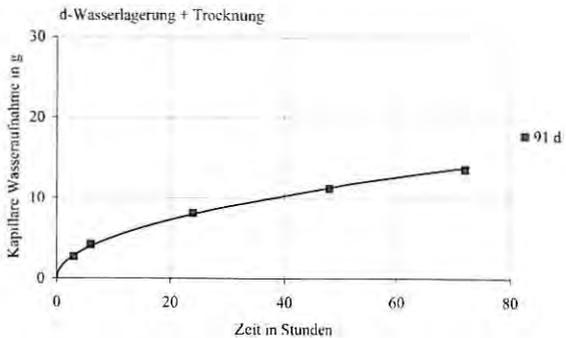
**Bild B 8:** Darstellung des kapillaren Saugens der Mörtel der Versuchsreihe I nach der Normklimalagerung und Trocknung in Abhängigkeit von der Zeit.



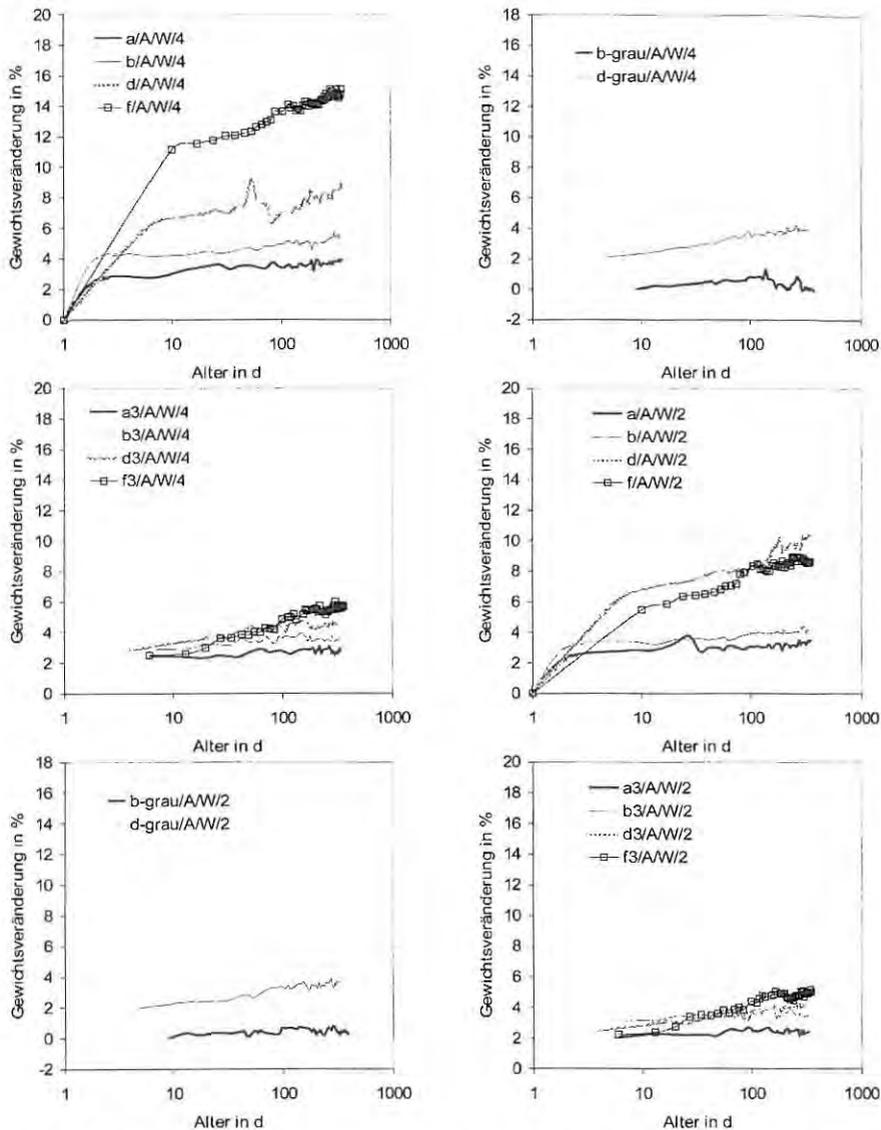
**Bild B 8 (Fortsetzung):** Darstellung des kapillaren Saugens der Mörtel der Versuchsreihe 1 nach der Normklimalagerung und Trocknung in Abhängigkeit von der Zeit.



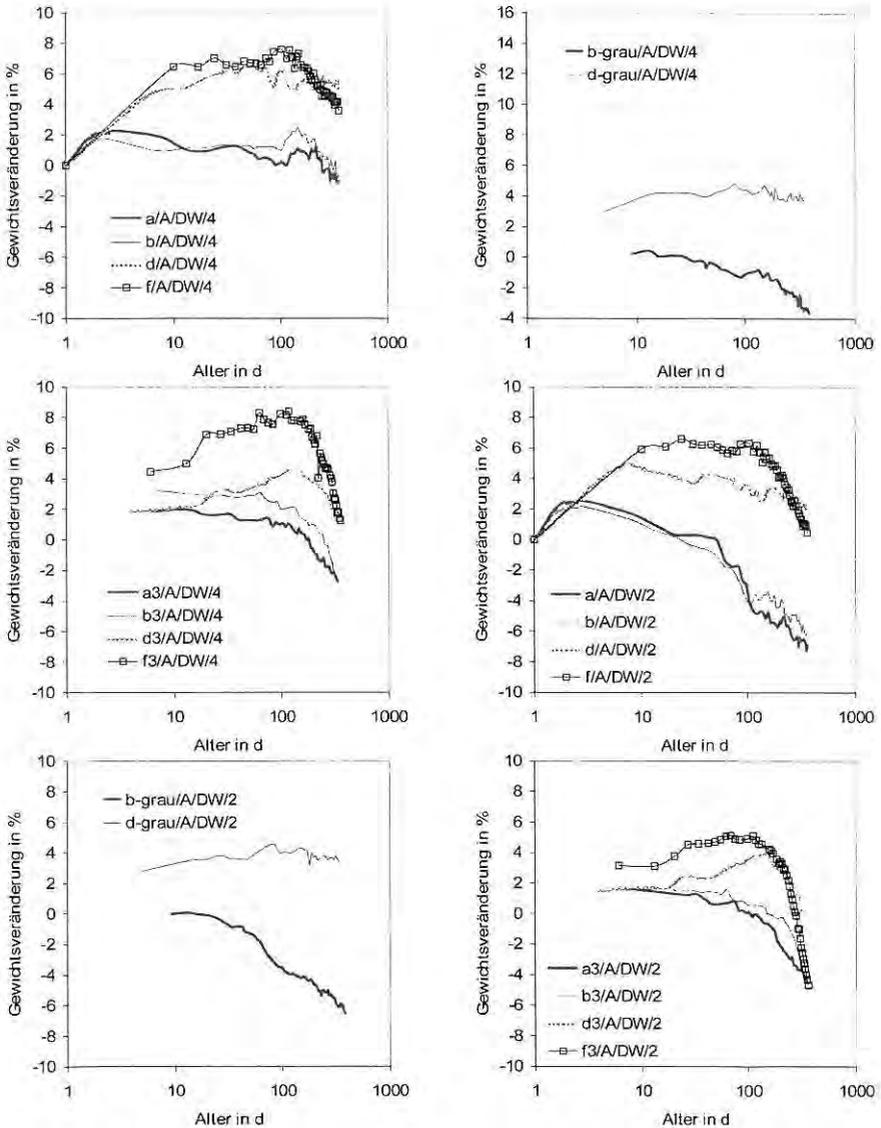
**Bild B 9:** Darstellung des kapillaren Saugens der Mörtel der Versuchsreihe I nach Wasserlagerung in Abhängigkeit von der Zeit.



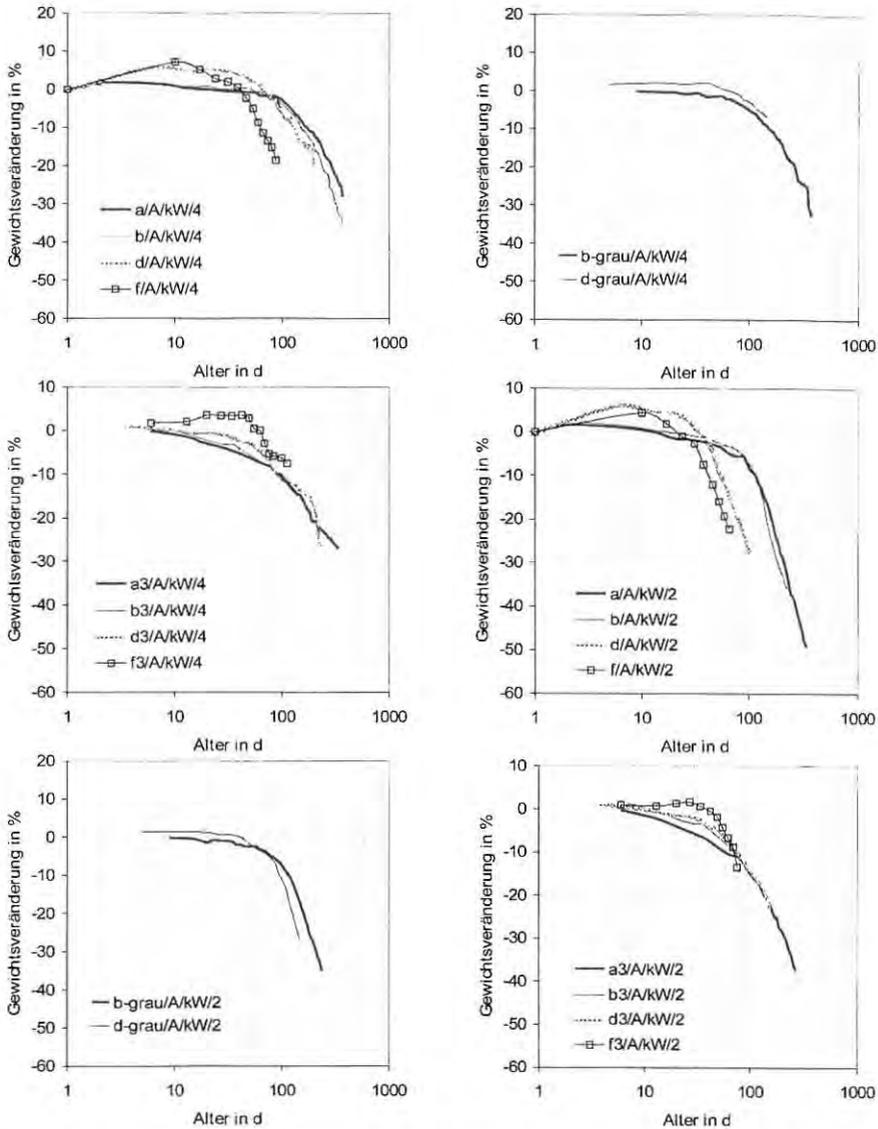
**Bild B 9 (Fortsetzung):** Darstellung des kapillaren Saugens der Mörtel der Versuchsreihe I nach Wasserlagerung in Abhängigkeit von der Zeit.



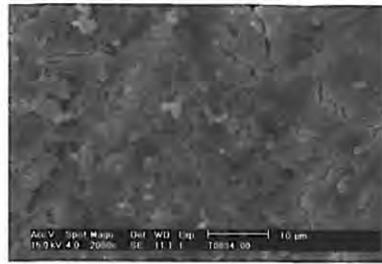
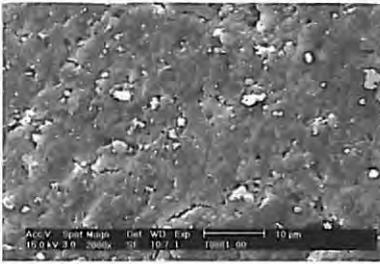
**Bild B 10:** Prozentuale Gewichtsentwicklung der wöchentlich gebürsteten Mörtel (2) und der nicht gebürsteten Mörtel (4) innerhalb 365-tägiger Lagerung in Trinkwasser.



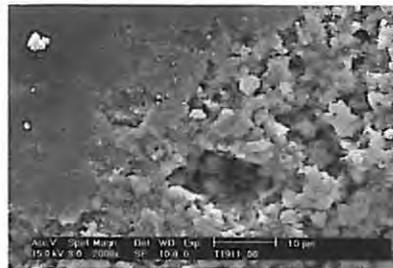
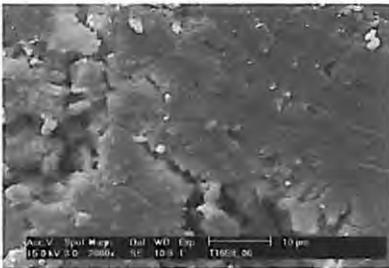
**Bild B 11:** Prozentuale Gewichtsentwicklung der wöchentlich gebürsteten Mörtel (2) und der nicht gebürsteten Mörtel (4) innerhalb 365-tägiger Lagerung in entmineralisiertem Wasser.



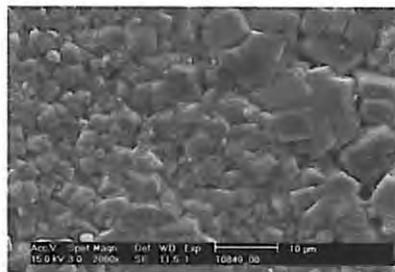
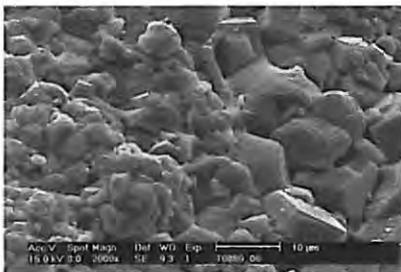
**Bild B 12:** Prozentuale Gewichtsentwicklung der wöchentlich gebüsten Mörtel (2) und der nicht gebüsten Mörtel (4) innerhalb 365-tägiger Lagerung in stark kohlendensaurem



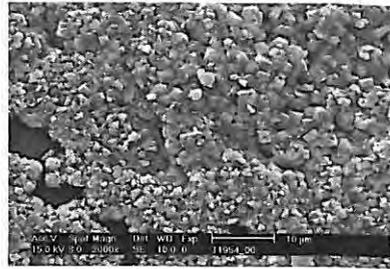
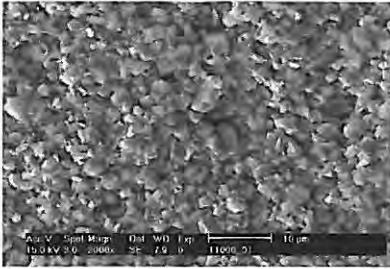
**Bild B 13:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtel a (links) und b (rechts). Die Mörtel lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen im Normklima (20°C und 65% rel. Feuchte). Die Oberflächen sind sehr glatt und geschlossen. Nur vereinzelt sind präparationsbedingte Trocknungsrisse sichtbar.



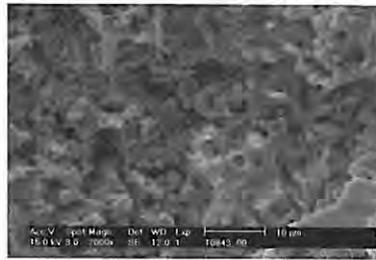
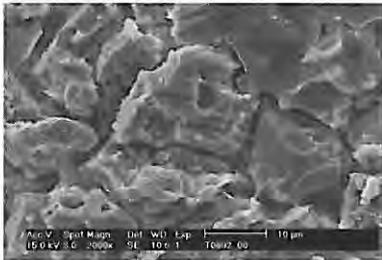
**Bild B 14:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtel d (links) und f (rechts). Die Mörtelplättchen lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen im Normklima (20°C und 65% rel. Feuchte). Die Probenoberflächen sind nicht geschlossen, sondern weisen eine gewisse Porosität auf.



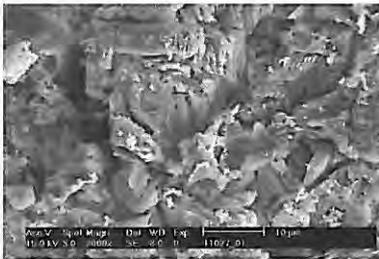
**Bild B 15:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtel a (links) und b (rechts). Die Mörtelplättchen lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen in Trinkwasser. Die nicht gebürsteten Oberflächen sind mit einer geschlossenen Schicht aus rhomboedrischen Calcitkristallen überzogen.



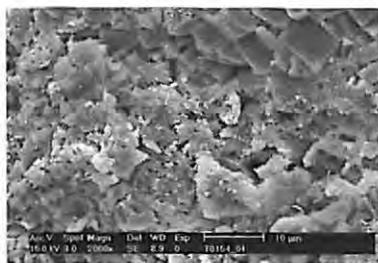
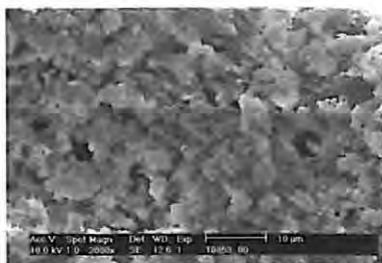
**Bild B 16:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtel d (links) und f (rechts). Die Mörtelplättchen lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen in Trinkwasser. Die nicht gebürsteten Oberflächen sind mit einer überwiegend geschlossenen Schicht aus rhomboedrischen Calcitkristallen überzogen.



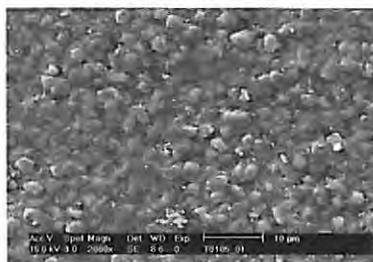
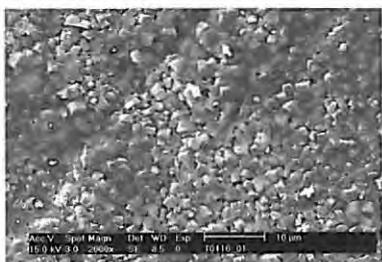
**Bild B 17:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtel a (links) und b (rechts). Die Mörtelplättchen lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen in entmineralisiertem Wasser. Die nicht gebürsteten Oberflächen sind mit einer Schicht von oberflächlich angelösten rhomboedrischen Calcitkristallrelikten überzogen. Stellenweise sind Quarzkörner freigelegt.



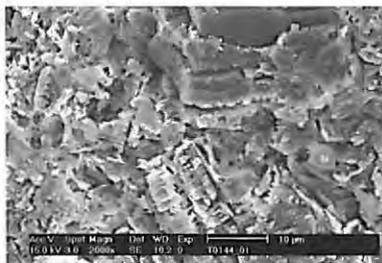
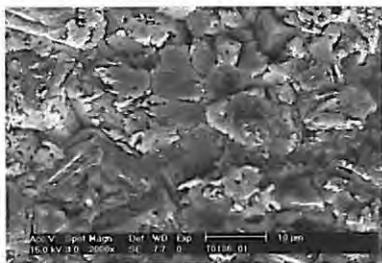
**Bild B 18:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtel d (links) und f (rechts). Die Mörtelplättchen lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen in entmineralisiertem Wasser. Die nicht gebürsteten Oberflächen sind mit einer Schicht von oberflächlich angelösten rhomboedrischen Calcitkristallrelikten überzogen. Stellenweise sind Quarzkörner freigelegt.



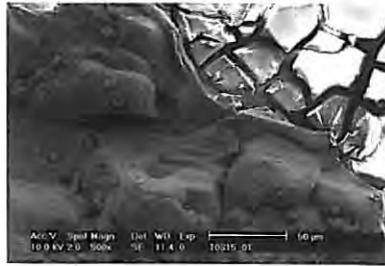
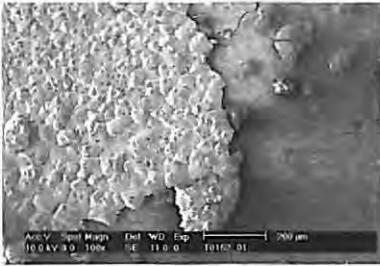
**Bild B 19:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme der Mörtel b (links) und b-grau (rechts). Die nicht gebürsteten Mörtelplättchen lagerten über einen Zeitraum von 365 Tagen in kohlensaurem Wasser. Die Oberflächen zeigen starke Zersetzungserscheinungen. Zum Teil sind noch oberflächlich Calcithomboeder zu erkennen.



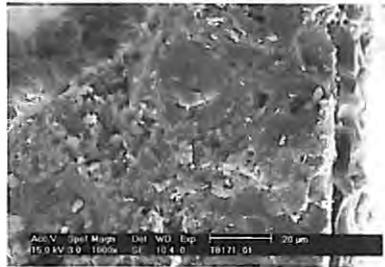
**Bild B 20:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme des Mörtel b-grau (links und rechts) nach 365-tägiger Lagerung in Trinkwasser. Die Mörteloberfläche im rechten Bild wurde einmal wöchentlich gebürstet. Die Mörteloberfläche im linken Bild wurde demgegenüber nicht gebürstet. Auf beiden Oberflächen ist eine geschlossene Calcitschicht ausgebildet. Durch das regelmäßige Bürsten wurden die Calcithomboeder nicht entfernt, sondern nur oberflächlich poliert.



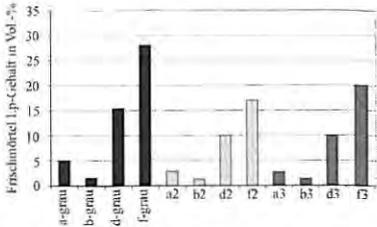
**Bild B 21:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme des Mörtel b-grau (links und rechts) nach 365-tägiger Lagerung in entmineralisiertem Wasser. Die Mörteloberfläche im rechten Bild wurde einmal wöchentlich gebürstet. Die Mörteloberfläche im linken Bild wurde demgegenüber nicht gebürstet. Auf der nicht mechanisch beanspruchten Oberfläche ist eine mehr oder weniger stark angegriffene aber geschlossene Calcitschicht ausgebildet. Durch das regelmäßige Bürsten wurde die Oberfläche stark beansprucht. Die oberste Schicht ist so weit abgetragen, dass Zuschlagkörner aus der Matrix herausragen.



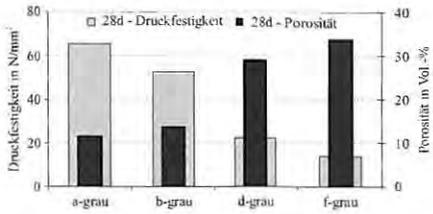
**Bild B 22:** Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahmen des mit Wasserglas oberflächlich beschichteten Mörtels f2. Das Mörtelplättchen lagerte über einen Zeitraum von 365 Tagen in Trinkwasser. Die nicht gebürsteten Oberflächen sind mit einer Schicht aus rhomboedrischen Calcitkristallen überzogen. Unter der Calcitschicht befindet sich eine Schicht aus Kieselsäuregel. Das Trocknen im Hochvakuum führte zum Austrocknen und Reißen des Kieselgels. Hierdurch ist aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Calcitschicht stellenweise abgeplatzt. Die unter dem Kieselgel sichtbare Mörteloberfläche wirkt glatt und geschlossen.



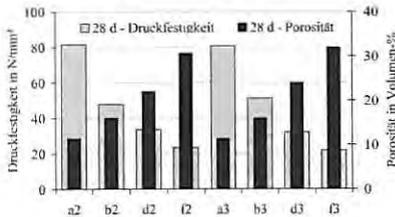
**Bild B 23:** Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen des mit Wasserglas beschichteten Mörtels f2. Das Mörtelplättchen lagerte über einen Zeitraum von 365 Tagen in Trinkwasser. Auf dem Bild links sind die über der Kieselgelschicht ausgefallenen Calcit-rhomboeder erkennbar. Rechts ist diese Carbonatschicht abgeplatzt, da sich das Kieselgel durch die Austrocknung verformt hat. Aus beiden Bildern wird deutlich, dass die Wasserglasbehandlung lediglich in einer oberflächlich dünnen Schicht das Mörtelgefüge verdichtet. Die Zementsteinmatrix beider Proben wirkt stark porös. In den auf beiden Bildern zu sehenden Luftporen sind Ettringitkristalle erkennbar. Auf beiden Mörteloberflächen hat sich eine Calcitschicht gebildet.



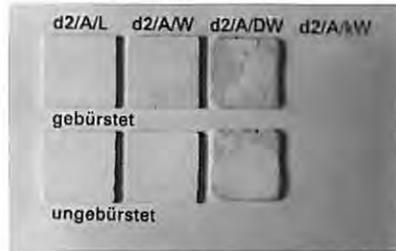
**Bild B 24:** Frishmörtel-Luftporenhalte der Mörtel der Versuchsreihe 1-grau, 2 und 3.



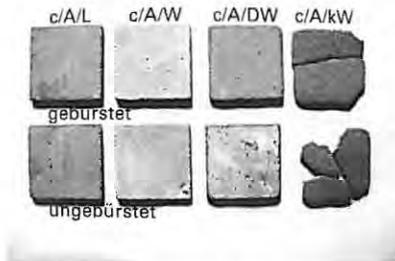
**Bild B 25:** Druckfestigkeit und mit dem Quecksilberdruckporosimeter ermitteltes Gesamtporenvolumen der Mörtel der Versuchsreihe 1-grau nach Wasserlagerung im Alter von 28 Tagen.



**Bild B 26:** Druckfestigkeit und mit dem Quecksilberdruckporosimeter ermitteltes Gesamtporenvolumen der Mörtel der Versuchsreihe 2 und 3 nach Wasserlagerung im Alter von 28 Tagen.



**Bild B 27:** Dokumentation der 365 Tage in den unterschiedlichen Wässern gelagerten Mörtelplättchen. Die im kohlen-sauren Wasser gelagerten Proben waren vorzeitig völlig zersetzt.



**Bild B 28:** Dokumentation der 365 Tage in den unterschiedlichen Wässern gelagerten Mörtelplättchen c (= b-grau).