

Alkaliionendiffusion in carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone

Von dem Fachbereich
Bauingenieur- und Vermessungswesen
der Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
Dr.-Ing.
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Min. Susanne Thoke-Weidlich
geboren am 27.08.1966 in Hameln

2002

Schlagwortregister

| | |
|----------------------|--------------------------|
| Alkaliionendiffusion | diffusion of alkali ions |
| Beton | concrete |
| Schadensprognose | forecast of damages |

Referent: Prof. Dr.-Ing. L. Lohaus
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. N. Fouad
Tag der Promotion: 17.09.2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Baustoffe der Universität Hannover.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. L. Lohaus, Leiter des Instituts für Baustoffe, für die Anregungen und die Unterstützung bei dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. N. Fouad, Institut für Massivbau der Universität Hannover, danke ich für die Übernahme des Korreferats und Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Hothan, Fachgebiet Konstruktiver Straßenbau der Universität Hannover, für die Übernahme des Vorsitzes.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften des Instituts für Baustoffe der Universität Hannover, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein größter Dank gilt meinem Ehemann Dr. Andreas Weidlich für seine wertvolle Unterstützung und Geduld sowie den steten Ansporn.

Abstract

Betonbauwerke werden durch Salzlösungen, z.B. durch Meerwasserkontakt oder Tausalzeinsatz stark beansprucht, woraus Schäden resultieren können. Aus Salzlösungen, z.B. Natriumchloridlösungen, diffundieren Chlorid- und Alkaliionen in den Beton ein. Die Einflüsse von Chloridionen auf den Beton sind hinreichend untersucht. Über die Einflüsse der Alkaliionen liegen bisher nur unzureichende Erkenntnisse vor.

Ziel der Arbeit ist die Charakterisierung des Diffusionsverhaltens von Alkaliionen in Beton in Abhängigkeit von Betonzusammensetzung und Carbonatisierungszustand. In drei Untersuchungsfeldern werden die Einflüsse von Natriumchloridlösung auf Beton ermittelt und die zugrunde liegenden Wirkzusammenhänge analysiert. Das erste Untersuchungsfeld umfaßt die Diffusion der Alkaliionen, hierbei werden die Ionenkonzentrationen untersucht. Gegenstand des zweiten Untersuchungsfeldes ist die Veränderung des Porengefüges der Betone durch die einwirkende Natriumchloridlösung. Das dritte Untersuchungsfeld umfaßt den exemplarischen Nachweis einer Alkalikieselsäurereaktion als Folge einer äußeren Zufuhr von Alkaliionen.

Betonzusammensetzung und Carbonatisierungszustand werden als wesentliche Parameter für den Einfluß von Natriumchloridlösung auf die Alkaliionendiffusion in Beton bestätigt. Mit den eingesetzten Methoden gelingt der Nachweis der Einflüsse von Natriumchloridlösung und die Analyse der Auswirkungen. Die zugrunde liegenden Wirkmechanismen können widerspruchsfrei erklärt werden.

Durch kombinierte Betrachtung von Alkaliionenkonzentration und Porosität wird eine Klassifizierungsmethode für die Einflüsse von Natriumchloridbeaufschlagung auf Beton entwickelt und angewendet. Die auf Kennfeldern basierende Klassifizierungsmethode stellt Richtung und Stärke der Auswirkungen einer Natriumchloridbeaufschlagung dar. Sie bildet die Grundlage für ein einfach anzuwendendes Hilfsmittel zur Auswahl geeigneter Betone, zur Ermittlung von Gefährdungspotentialen und zur Schadensprognose.

Abstract

Concrete buildings are stressed by saline solutions, e.g. seawater or de-icing salt solutions, due to which damages may occur. Chloride ions and alkali ions diffuse from saline solutions, e.g. sodium chloride solutions, into the concrete. The influence of chloride ions on concrete is well-known. Whereas only insufficient information of the influence of alkali ions exists.

The objective of this paper is the characterisation of the diffusion behaviour of alkali ions in concrete depending on the composition as well as the state of carbonation of concrete. The influence of saline solutions on concrete is analysed in three research fields. The first research field includes the diffusion of alkali ions by investigations of ion concentrations. Object of the second research field is the change in the pore structure of concrete due to a sodium chloride solution. The third research field analyses alkali-silica reactions in concrete as a result of external alkali supply.

It can be confirmed that the composition as well as the state of carbonation of concrete are essential parameters for the influence of sodium chloride solutions on the diffusion of alkali ions in concrete. The applied methods are qualified to prove the influence of sodium chloride solutions and to analyse their effects. Their basic mechanisms can be explained without contradictions.

A classification method for the influences of sodium chloride solutions on concrete is developed by a combined view of alkali ion concentration and porosity. The classification method describes direction and intensity of effects on concrete due to an exposition to sodium chloride solutions. Therefore the basis of an easy usable method for the selection of adequate concrete compositions, the investigation of danger potentials and the forecast of damages is given.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Problemstellung | 1 |
| 1.2 | Ziel der Arbeit | 2 |
| 2 | Stand der Forschung | 4 |
| 2.1 | Transportmechanismen von Ionen aus wäßrigen Lösungen | 6 |
| 2.1.1 | Allgemeine Definitionen | 6 |
| 2.1.2 | Lösungsdiffusion | 9 |
| 2.1.3 | Kapillarität | 10 |
| 2.2 | Reaktionsvorgänge von Chloridionen im Beton | 11 |
| 2.2.1 | Grenzwerte | 13 |
| 2.2.2 | Einflüsse auf die Chloriddiffusion | 14 |
| 2.3 | Reaktionsvorgänge von Alkaliionen in Beton | 20 |
| 2.3.1 | Mechanismus und Wirkung der Alkalikieselsäurereaktion | 21 |
| 2.3.2 | Voraussetzungen für eine Alkalikieselsäurereaktion | 27 |
| 2.3.3 | Grenzwerte | 28 |
| 2.3.4 | Zusammenhang zwischen Carbonatisierung und Alkalitreiben | 30 |
| 2.3.4.1 | Carbonatisierungsvorgang | 30 |
| 2.3.4.2 | Einflüsse auf den Carbonatisierungsfortschritt | 31 |
| 2.3.4.3 | Einfluß der Carbonatisierung auf die Hydratphasen | 33 |
| 2.3.4.4 | Wechselwirkungen zwischen carbonatisiertem Beton und Natriumchloridlösung | 35 |
| 2.3.5 | Veränderungen von Betoneigenschaften durch äußere Einwirkung von Natriumchloridlösungen | 36 |
| 2.3.5.1 | Veränderungen der Porenstruktur | 36 |
| 2.3.5.2 | Veränderungen im Mineralphasenbestand | 37 |
| 2.3.5.3 | Veränderungen der Betondruckfestigkeit | 40 |
| 2.3.6 | Einflüsse auf die Diffusion von Alkaliionen | 41 |
| 2.4 | Zusammenfassung und Ableitung des Versuchsprogramms | 44 |
| 3 | Entwicklung des Versuchsprogramms | 45 |
| 4 | Versuche zur Alkaliionendiffusion | 47 |
| 4.1 | Versuchsprogramm | 47 |
| 4.2 | Spektroskopische Analyse der Natrium- und Kaliumkonzentrationen | 48 |
| 4.3 | Versuchsmaterial zur Bestimmung der Alkalikonzentrationen | 49 |
| 4.3.1 | Zement und Zusatzstoffe | 49 |
| 4.3.2 | Wasserl | 50 |
| 4.3.3 | Zuschlagmaterial | 50 |
| 4.3.4 | Herstellung und Lagerung der Betone | 51 |
| 4.4 | Probekörperherstellung zur Bestimmung der Natrium- und Kaliumkonzentrationen | 52 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.5 | Ergebnisdarstellung | 53 |
| 4.5.1 | Natriumkonzentrationen | 55 |
| 4.5.1.1 | Portlandzemente | 55 |
| 4.5.1.2 | Hochofenzemente und Traßzement | 58 |
| 4.5.1.3 | Flugaschezement und Flugaschehüttenzement | 60 |
| 4.5.1.4 | Charakteristische Merkmale der untersuchten Betone | 62 |
| 4.5.2 | Kaliumionenkonzentration | 64 |
| 4.5.2.1 | Portlandzemente | 65 |
| 4.5.2.2 | Hochofenzemente und Traßzement | 68 |
| 4.5.2.3 | Flugaschezement und Flugaschehüttenzement | 69 |
| 4.5.2.4 | Charakteristische Merkmale der untersuchten Betone | 71 |
| 4.5.3 | Vergleich der Diffusionskoeffizienten für Chlorid- und Natriumionen | 72 |
| 5 | Porositätsuntersuchungen an Beton | 74 |
| 5.1 | Versuchsprogramm | 74 |
| 5.2 | Untersuchungsmethode | 74 |
| 5.2.1 | Meßprinzip der Quecksilberdruckporosimetrie | 75 |
| 5.2.2 | Einteilung der Porengrößenbereiche | 77 |
| 5.2.3 | Physikalische Materialkennwerte | 78 |
| 5.3 | Versuchsmaterial für die Porositätsuntersuchungen | 81 |
| 5.4 | Versuchsergebnisse | 81 |
| 5.4.1 | Veränderung der Porenradienverteilung von Beton durch Carbonatisierung | 82 |
| 5.4.2 | Veränderung der Porenradienverteilung von Betonen durch die Einlagerung in Natriumchloridlösung | 86 |
| 5.4.3 | Gesamtporenvolumen und Porosität | 89 |
| 6 | Versuche zur Alkalikieselsäurereaktion | 91 |
| 6.1 | Versuchsprogramm | 91 |
| 6.2 | Dehnungsmessungen an Betonprismen | 92 |
| 6.3 | Bestimmung des dynamischen E-Moduls | 93 |
| 6.4 | Versuchsmaterial | 93 |
| 6.4.1 | Zement | 94 |
| 6.4.2 | Zuschlagmaterial | 95 |
| 6.4.3 | Wasser | 95 |
| 6.5 | Herstellung und Lagerung der Probekörper | 95 |
| 6.6 | Ausgewählte Versuchsergebnisse | 96 |
| 7 | Diskussion und Klassifizierung der Versuchsergebnisse | 104 |
| 7.1 | Veränderung der Konzentrationsprofile durch Carbonatisierung | 104 |
| 7.1.1 | Nicht carbonatisierte Betone | 104 |
| 7.1.2 | Carbonatisierte Betone | 107 |
| 7.1.3 | Schlußfolgerung | 109 |
| 7.2 | Klassifizierung der Einflüsse von NaCl-Lösung auf carbonatisierten und nicht carbonatisierten Beton | 110 |
| 7.2.1 | Entwurf einer Klassifizierungsmethode | 110 |
| 7.2.2 | Anwendung der Klassifizierungsmethode auf nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone | 113 |

| | | |
|---------------|--|------------|
| 7.2.3 | Ergebnis der Klassifizierung | 120 |
| 7.2.4 | Schlußfolgerung | 123 |
| 7.3 | Diskussion der Versuche zur Alkalikieselsäurereaktion | 124 |
| 7.3.1 | Portlandzementbetone | 124 |
| 7.3.2 | Hochofenzementbetone | 126 |
| 7.3.3 | Schlußfolgerung | 127 |
| 7.4 | Schadensprognose mittels der Klassifizierungsmethode | 129 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 132 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 137 |
| Anhang | | |
| 1 | Versuchsmaterial zur Alkaliionendiffusion | A1 |
| 2 | Ionenkonzentrationsprofile | A7 |
| 3 | Versuchsergebnisse Quecksilberdruckporosimetrie | A17 |
| 3.1 | Tabellen | A17 |
| 3.2 | Porenradienverteilungen Portlandzementbetone | A20 |
| 3.3 | Porenradienverteilungen Hochofen- und Traßzementbetone | A23 |
| 3.4 | Porenradienverteilungen Flugasche- und Flugaschehüttenzementbetone | A26 |
| 4 | Versuchsmaterial zur Alkalikieselsäurereaktion | A28 |

0 Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

| | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| <i>A</i> | Oberfläche |
| <i>c</i> | Konzentration |
| <i>d</i> | Durchmesser |
| <i>D</i> | Diffusionskoeffizient |
| \tilde{D} | mittlerer Diffusionskoeffizient |
| <i>f</i> | Flugaschegehalt |
| <i>F</i> | Summenhäufigkeit |
| <i>g</i> | Zuschlag |
| <i>h</i> | Höhe |
| <i>J</i> | Massenstromdichte |
| <i>l</i> | Länge |
| <i>m</i> | Masse |
| <i>p</i> | Druck |
| <i>P</i> | Porosität |
| <i>r</i> | Radius |
| \tilde{r} | medianer Radius |
| <i>t</i> | Zeit |
| <i>V</i> | Volumen |
| <i>x</i> | Diffusionsweg |
| <i>z</i> | Zement |
| α | Zählindex |
| σ | Oberflächenspannung |
| θ | Randwinkel Festkörper/Flüssigkeit |
| ρ | Dichte |

Mathematische Symbole

| | |
|----------|---------------------|
| Δ | Differenz, Änderung |
| Σ | Summe |

Nomenklatur von Zementen

| | |
|-------------|---------------------------------------|
| <i>F</i> | fast, höhere Anfangsfestigkeit |
| <i>FA</i> | Flugasche |
| <i>FAHZ</i> | Flugaschehüttenzement |
| <i>FAZ</i> | Flugaschezement |
| <i>HOZ</i> | Hochofenzement |
| <i>HS</i> | hoher Sulfatwiderstand |
| <i>L</i> | low, langsame Anfangserhärtung |
| <i>NW</i> | niedrige Hydratationswärmeentwicklung |
| <i>PZ</i> | Portlandzement |
| <i>SF</i> | silica fume, Silicastaub |
| <i>TrZ</i> | Traßzement |

Abkürzungen

| | |
|--------------------------|------------------------------|
| AKR | Alkalikieselsäurereaktion |
| CSH | Calciumsilikathydrat |
| C_3A | Tricalciumaluminat |
| C_4AF | Tetracalciumaluminatferrit |
| C_2S | Dicalciumsilikat |
| C_3S | Tricalciumsilikat |
| E-Modul | Elastizitätsmodul |
| ICP | inducted copled plasma |
| M.-% | Masseprozent |
| Na ₂ O-Äquiv. | Na ₂ O-Äquivalent |
| n.b. | nicht bestimmt |
| unl. Rückst. | unlösliche Rückstände |
| Vol.-% | Volumenprozent |
| w/z-Wert | Wasserzementwert |

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Betone sind durch die Einwirkung von Salzlösungen einer starken Beanspruchung ausgesetzt. Die Beanspruchungen resultieren beispielsweise aus dem Einsatz von Tausalzen im Winterdienst oder aus dem Kontakt mit Meerwasser. Aus diesen Salzlösungen können z.B. Chlorid-, Natrium- und Kaliumionen in den Beton eindringen. Die negativen Einflüsse eindringender Chloridionen auf die Dauerhaftigkeit von Beton sind hinreichend untersucht. Eine Schwerpunktlegung erfolgte insbesondere aufgrund der Korrosionsgefahr für die Stahlbewehrung durch freie Chloridionen. Demgegenüber wurde den mit den Chloridionen in den Beton eindringenden Natriumionen (Alkaliionen) bisher weniger Aufmerksamkeit zuteil. Über die Einflüsse dieser Natriumionen auf den Beton liegen bisher nur wenige Kenntnisse vor.

Die aus wässriger Natriumchloridlösung in den Beton eindringenden Chlorid- und Natriumionen rufen eine Folge von chemischen Prozessen hervor, durch die verschiedene Eigenschaften des Betons verändert werden. Die Chloridionen diffundieren schneller in den Beton ein als Natriumionen. Sie reagieren mit dem Calciumhydroxid der Betonporenlösung und lösen es auf. Die hierbei frei werdenden Hydroxidionen bilden mit Kationen wie den Natriumionen alkalische Lösungen /L6/. Folge ist eine *pH*-Wert-Erhöhung im Beton. Die Erhöhung des *pH*-Werts wirkt einerseits positiv durch den besseren Korrosionsschutz der Stahlbewehrung. Andererseits nimmt jedoch der wirksame Alkaligehalt durch die vermehrte Bildung von Natriumhydroxid zu. Es ist bislang unklar, ob hierdurch die Gefahr des Auftretens einer Alkalikieselsäurereaktion steigt.

Untersuchungen zur Wirkung eindringender Natriumchloridlösung auf den Beton zeigten darüber hinaus Veränderungen der Porenstruktur mit Abnahme des Gesamt- und Gelporenanteils und Zunahme des Kapillarporenanteils. Eine Erhöhung der Kapillarporosität schafft wiederum ideale Voraussetzungen für einen weiteren Alkalinachschiebung in Form von Natriumionen /E2/.

Die Gefügedichte des Betons hat einen maßgeblichen Einfluß auf das Diffusionsverhalten von Chlorid- und Natriumionen. Während die Chloriddiffusion bereits systematisch untersucht wurde, liegen zur Natriumionendiffusion wiederum keine fundierten Ergebnisse vor. Auch hier sind systematische Analysen verschiedener Zementarten erforderlich. Schöner /S4/ stellte fest, daß die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Zemente einen großen Einfluß auf die Chlorideindringtiefe hat. Es ist zu überprüfen, ob dieser Einfluß auf die Eindringtiefe der Natriumionen ebenfalls besteht.

Vergleichbares gilt ebenfalls für den Carbonatisierungszustand des Betons. Aus Arbeiten zur Chloriddiffusion ist bekannt, daß die Carbonatisierung einen wesentlichen Einfluß auf den Diffusionswiderstand gegenüber Chloridionen aufweist /S4/. Untersuchungen hinsichtlich der Einflüsse auf die Diffusion von Natriumionen stehen ebenfalls noch aus.

Bisherige Untersuchungen des Eindringverhaltens von Ionen in Beton erfolgten bisher immer in eindimensionaler Form. Hierbei wurde entweder die Konzentrationsänderung als Funktion der Eindringtiefe untersucht oder die Änderung der Porenradialverteilung. Eine Methode zur ganzheitlichen Einbeziehung beider Parameter existiert bisher nicht. Somit sind die Zusammenhänge zwischen den Parametern nicht transparent.

1.2 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist die Charakterisierung des Diffusionsverhaltens von Natrium- und Kaliumionen in Beton in Abhängigkeit von der Betonzusammensetzung und dem Carbonatisierungszustand.

Die derzeit vorhandenen nur rudimentären Kenntnisse über das Diffusionsverhalten der Alkaliionen sollen auf Basis systematischer Forschungen erweitert werden und zunächst zu einem Kenntnisstand vergleichbar dem zur Chloriddiffusion führen. Entsprechend ist der Verlauf der Ionenkonzentration als Funktion der Eindringtiefe für verschiedene Betonzusammensetzungen und Carbonatisierungszustände systematisch zu untersuchen und hinsichtlich der auftretenden Wirkzusammenhänge zu analysieren und zu interpretieren.

Ergänzend zur Betrachtung der Ionenkonzentration sollen Auswirkungen auf das Porengefüge festgestellt und analysiert werden, um auf diesem Wege eine weitere Aufklärung der ablaufenden chemischen Prozesse zu erreichen.

Die Nachteile der bisher üblichen getrennten Betrachtungsweise von Ionenkonzentration und Porensystem sollen darüber hinaus durch die Entwicklung einer ganzheitlichen Darstellung behoben werden. Hierzu soll eine entsprechende neue Methodik entwickelt und angewendet werden. Diese Klassifizierungsmethode ermöglicht die Einschätzung des Verhaltens von Betonen verschiedener Zusammensetzung in Natriumchloridlösung. So kann ein mögliches Gefährdungspotential für eine Schädigung vorhergesagt werden.

Weiterhin ist die Frage des Auftretens einer Alkalikieselsäurereaktion zu klären. Aufgrund der widersprüchlichen Ergebnisse verschiedener Forschungsarbeiten soll unter forcierten Randbedingungen festgestellt werden, ob die äußere Zufuhr von Alkalionen eine schädigende Alkalikieselsäurereaktion in carbonatisierten und nicht carbonatisierten Betonen auslösen kann.

Auf Basis des aktuellen Forschungsstandes wird hierzu ein qualifiziertes Versuchsprogramm durchgeführt.

2 Stand der Forschung

Durch den Einsatz von Tausalzen im Winterdienst oder Kontakt mit Meerwasser dringen Salzlösungen in Beton ein. Beispiele für Salze sind Natriumchlorid NaCl , Calciumchlorid CaCl_2 und Kaliumchlorid KCl , die in Taumitteln und Meerwasser vorhanden sind. Der Einsatz von Natriumchlorid als Tausalz liegt je nach Strenge des Winters durchschnittlich in Deutschland bei 528000 Tonnen /S14/. Kommt das Salz mit Wasser in Kontakt, entsteht eine Salzlösung mit positiven Na^+ und negativen Cl^- -Ionen. Erst durch Auflösung in Wasser wird das Salz NaCl in Form von Natrium- und Chloridionen wanderungsfähig.

In den Beton eindringende Natriumchloridlösung kann die im Bild 2.1 dargestellten chemischen Reaktionen auslösen. Durch den Einbau von Chloridionen in die Hydratationsprodukte des Zements werden Natriumionen frei und verbinden sich mit den Hydroxidionen zu Natriumhydroxid.

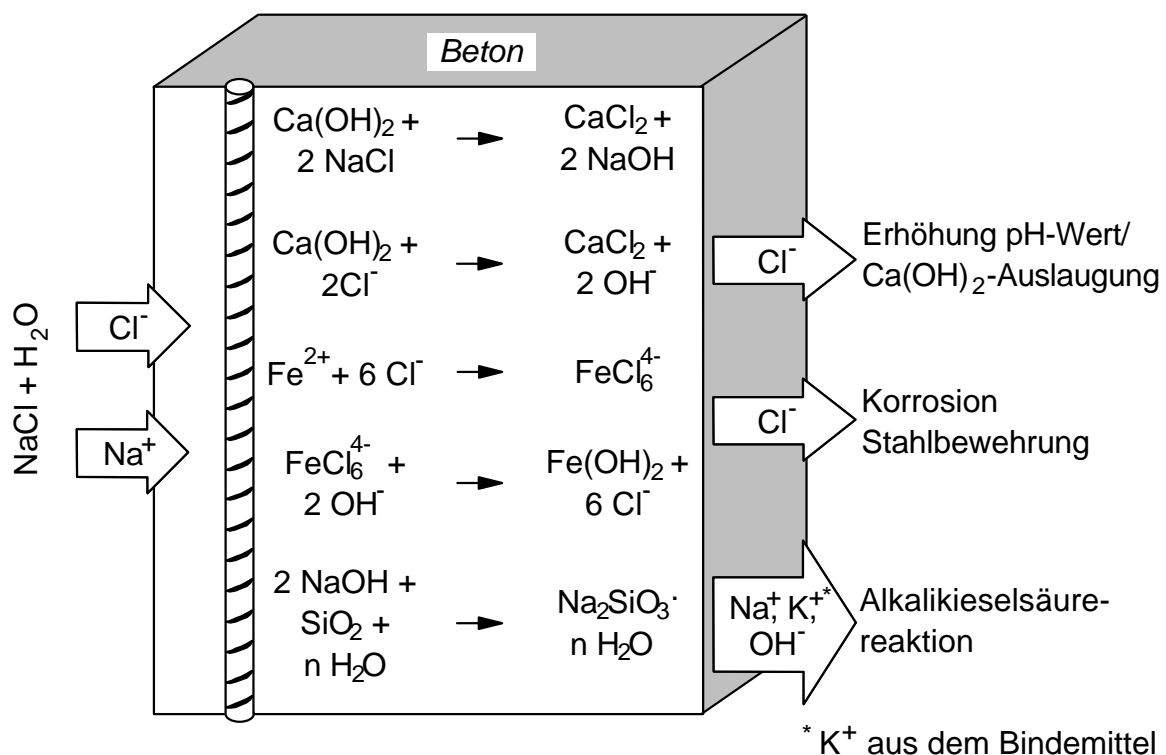


Bild 2.1: Reaktionsschema der Einwirkung von NaCl -Lösung auf Beton

Durch diesen Austausch von Hydroxidionen aus dem Calciumhydroxid im Beton gegen Chloridionen entstehen zusätzliche freie Hydroxidionen, die den pH -Wert erhöhen. Die Zementsteinphasen wirken als Anionentauscher.

Der Calciumhydroxidgehalt in der Porenlösung des Betons nimmt durch $NaCl$ -Einwirkung ab. Hier spielt die verwendete Zementart eine große Rolle. Bei einem aluminatfreien Zement wurde noch nach 100 Wochen eine wirksame Calciumhydroxidverringern gefunden /S3/. Die Calciumhydroxidabnahme durch Tausalzeinwirkung wurde von Schimmelwitz qualitativ auch an Brückenbetonen nachgewiesen /S3/. Thermoanalytische Untersuchungen an Mörteln bestätigen bei Einwirkung von Natriumchloridlösungen eine Umwandlung des Calciumhydroxids in wasserlösliches Calciumchlorid (Gleichung 1) /S3/.



Die Entstehung von Natriumhydroxid erhöht den wirksamen Alkaligehalt im Beton. Bei Vorhandensein von alkalireaktiven Zuschlägen und Feuchtigkeit besteht eine Gefahr für die Dauerhaftigkeit des Betons durch eine Alkalikieselsäurereaktion /K1, C1, C2, C3/.

Gleichzeitig mit dem Eindringen von Natriumchloridlösung in den Beton finden chemische und adsorptive Bindungsprozesse statt. Die Chloridionen werden nicht vollständig im Zementstein gebunden. Nach Breit /B7/ verbleibt stets eine Restkonzentration an gelösten Chloridionen in der Betonporenlösung. Das Vorhandensein freier Chloridionen im Beton kann zur Korrosion der Stahlbewehrung führen. Voraussetzung hierfür ist, daß Chloridionen von außen in der entsprechenden Menge in den Beton eindringen, daß der kritische korrosionsauslösende Grenzwert in Höhe der Stahlbewehrung überschritten wird. Zwischen der korrosionsauslösenden Chloridionenkonzentration und der Hydroxidionenkonzentration im Zementstein besteht nach Breit ein Zusammenhang /B7/, der für den pH -Wert-Bereich 12 bis 14 in Gleichung 2 dargestellt ist:

$$\log c_{Cl^-,krit} = 1,5 \cdot \log c_{OH^-} - 0,245 \quad (2)$$

$$c_{Cl^-,krit} = \text{korrosionsauslösende Chloridionenkonzentration in mol} \cdot l^{-1}$$
$$c_{OH^-} = \text{Konzentration der Hydroxidionen in mol} \cdot l^{-1}$$

Nachfolgend werden die Transportmechanismen von Ionen allgemein sowie die chemischen Reaktionen von Chlorid- und Natriumionen auf den Beton betrachtet.

2.1 Transportmechanismen von Ionen aus wässrigen Lösungen

Nach Klopfer /K2/ erfolgt der Ionentransport über Diffusion. Wird der Transportvorgang selbst betrachtet, können Salze auf zwei verschiedene Arten transportiert werden. Sie können in der Lösung diffundieren oder durch eine Strömung des Lösungsmittels transportiert werden. Die "langsame" Diffusion kommt besonders bei Bauwerken im Salzwasser, z.B. Brückenpfeilern, zum Tragen.

Der Grad der Durchlässigkeit des Betons für $NaCl$ -, $CaCl_2$ - und $MgCl_2$ -Lösungen ist bei Tausalz- und Meerwasserangriffen von Bedeutung /B8/. Als ein bevorzugter Ort für das Eindringen von Lösungen in den Beton wird wiederholt die Kontaktzone zwischen Zementsteinmatrix und Zuschlag genannt. Rehm und Zimbelmann /R3/ ermittelten in diesem Übergangsbereich eine vom übrigen Zementstein abweichende porösere Struktur, die im wesentlichen aus Ettringit und tafelförmigen $Ca(OH)_2$ -Kristallen besteht. Unter bestimmten Voraussetzungen ist diese Kontaktzone bei Hochofenzementen schmaler als bei reinem Portlandzement.

Untersuchungen von Brodersen /B8/ bestätigten den Einfluß des Zuschlags auf die Betondurchlässigkeit. Nach seinen Angaben entstehen mit steigender Zuschlagkorngröße durchlässigere Kontaktzonen im Beton, durch die ein Ionentransport stark beeinflusst werden kann.

2.1.1 Allgemeine Definitionen

Diffusion ist ein physikalischer Ausgleichsprozeß infolge eines chemischen Konzentrationsgefälles. Während dieses Ausgleichsprozesses bewegen sich die in Lösung vorliegenden Ionen infolge der Brownschen Molekularbewegung von Orten mit höherer Konzentration zu solchen mit niedriger Konzentration. Das Eindringen von ver-

schiedenen Lösungen bzw. Ionen kann mit Hilfe des 1. Fickschen Diffusionsgesetzes beschrieben werden. Dieses gilt, solange keine chemischen Reaktionen des diffundierenden Mediums mit der Matrix auftreten. Nach dem 1. Fickschen Gesetz verhält sich der Massenstrom durch eine gedachte Fläche proportional zum Konzentrationsgefälle /K2/:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

J = Massenstromdichte in $\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$

D = Diffusionskoeffizient in cm^2 / s

c = Konzentration in g / cm^3

x = Diffusionsweg in cm

Der Diffusionskoeffizient als Stoffkonstante ist ein Maß für die Beweglichkeit und Geschwindigkeit des diffundierenden Mediums /K2/. Die treibende Kraft für die Diffusion ist das Konzentrationsgefälle über den Weg x (Bild 2.2) /B3/.

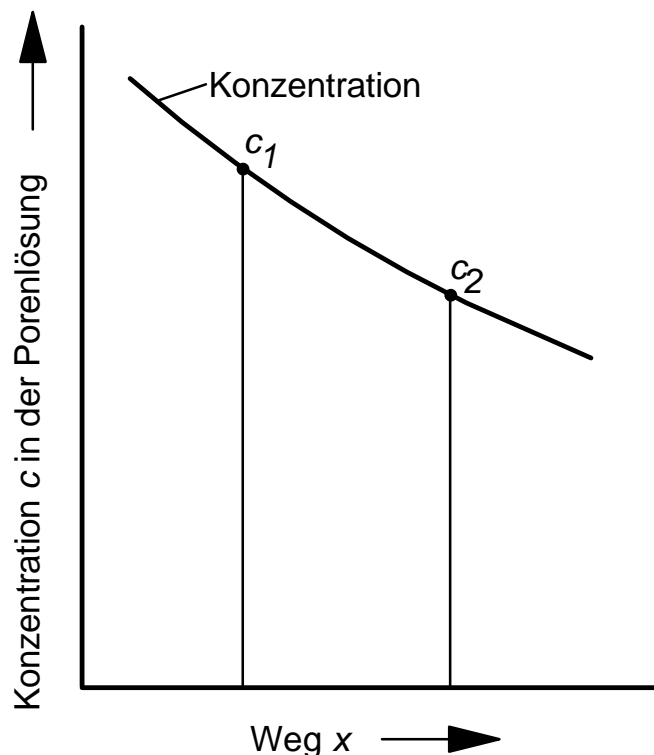


Bild 2.2: Zusammenhang zwischen Konzentrationsgefälle und Weg /B3/

Die dabei auftretende zeitliche Abhängigkeit wird durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben, welches für einen eindimensionalen Diffusionsvorgang in x -Richtung durch die folgende Differentialgleichung dargestellt wird:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{dc^2}{dx^2} \quad (4)$$

c = Konzentration in g/cm^3

t = Zeit in s

D = Diffusionskoeffizient in cm^2/s

x = Diffusionsweg in cm

Die Größe des Diffusionskoeffizienten hängt von der Stoffstruktur, vom Diffusionsmedium, der Umgebungstemperatur und von der Konzentration des Diffusionsmediums ab. Am Beispiel Beton haben die Struktur und Zusammensetzung des Zementsteins einen wesentlichen Einfluß auf den Ionentransport. Besondere Beachtung muß hierbei das Porengefüge des Zementsteins finden, das sich in Abhängigkeit vom Wasserzementwert und vom Hydratationsgrad des Betons ergibt (Bild 2.3).

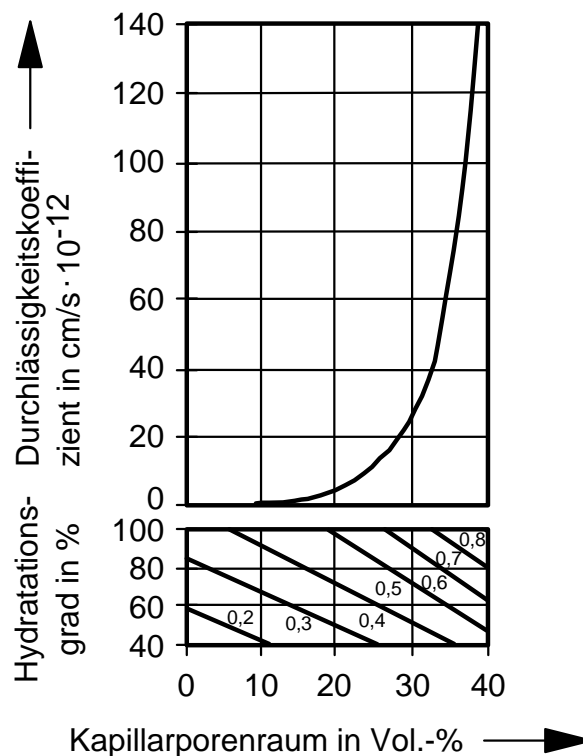


Bild 2.3: Wasserdurchlässigkeit von Zementstein in Abhängigkeit vom Kapillarporenraum, w/z-Wert und Hydratationsgrad /P5/

Für die vollständige Hydratation ist ein w/z-Wert von etwa 0,40 erforderlich, so daß sich im Zementstein theoretisch ausschließlich Gel- und Schrumpfporen befinden. Dieser Porenanteil spielt jedoch wegen der geringen Porenradien keine nennenswerte Rolle für den Ionentransport. Wird der w/z-Wert erhöht, so bleiben auch im vollständig hydratisierten Zement durch den Anteil an Überschußwasser Kapillarporen

ren erhalten. Durch diese Poren wird die Dichtigkeit des Zementsteins weitestgehend bestimmt /P5/. Bei einer Erhöhung des w/z-Wertes steigt der Kapillarporenanteil weiter an, so daß bei einem w/z-Wert von 0,7 ein durchgehendes Kapillarporensystem entsteht und der Beton wasserdurchlässig wird /L2, P5/.

2.1.2 Lösungsdiffusion

Bei wassergesättigtem Beton erfolgt eine Diffusion in die Porenfüllung /V2, M2/. Eine Natriumchloridlösung bewegt sich nicht als Ganzes, sondern es bewegen sich nur die dissoziierten positiv und negativ geladenen Ionen in Richtung des Konzentrationsgefälles fort.

Die Ionen unterscheiden sich u.a. in ihrer Größe, die von verschiedenen Faktoren abhängig ist, u.a. von der Ordnungszahl, der Höhe der negativen oder positiven Ladung und der Koordinationszahl (Tabelle 2.1).

| | Na | K | Ca | Mg | Cl |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Hauptgruppe | I | I | II | II | VII |
| Ordnungszahl | 11 | 19 | 20 | 12 | 17 |
| Ladung | 1 ⁺ | 1 ⁺ | 2 ⁺ | 2 ⁺ | 1 ⁻ |
| Atomgewicht in u | 22,99 | 39,10 | 40,08 | 24,31 | 35,45 |
| Koordinationszahl | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Ionenradius in Å | 0,95 | 1,33 | 0,99 | 0,65 | 1,81 |

Tabelle 2.1: Kenngrößen von Ionen /H4/

Die Ionenradien nehmen mit wachsender Ordnungszahl und mit zunehmender negativer Ladung zu. Mit zunehmender positiver Ladung nehmen die Ionenradien ab. Die Koordinationszahl von Ionenverbindungen wird bestimmt durch das Radienverhältnis Anion zu Kation. Im energetisch günstigen Zustand der Natriumchloridverbindung ist jedes Chloridion entsprechend von sechs Natriumnachbarn symmetrisch umgeben, die Koordinationszahl ist daher sechs.

Die Beweglichkeit der Ionen resultiert aus der Ionenladung. In wässriger Lösung umgibt sich jedes Ion sofort mit einer Hydrathülle, die aus Dipolmolekülen des Wassers besteht. Je stärker die Ionenladung (abhängig von der Ionengröße), desto mehr Hydroxidionen (OH^- -Ionen) sind in wässriger Lösung an die Ionen in Form einer Hydrathülle angelagert. Bei einer geringeren Ionenladung werden entsprechend weniger Hydroxidionen angelagert. Die positiv geladenen Ionen (Kationen) binden die Wassermoleküle stärker als die negativ geladenen Ionen (Anionen).

2.1.3 Kapillarität

Der Eindringvorgang einer wässrigen Lösung hängt u.a. vom Feuchtigkeitszustand des Betons ab. Wird eine Betonoberfläche mit einer wässrigen Salzlösung benetzt, saugt der trockene Beton die Lösung kapillar auf. Die kapillare Saugkraft entspricht der Bewegung einer Flüssigkeit infolge eines Druckgefälles /K2/.

Bei der Einwirkung von Tausalzen unterscheidet man vier Bereiche /F3/:

- Bereiche, über die Wasser abfließt (Oberflächenwasser),
- Sickerwasserbereich, bei unzureichender Abdichtung und durchlässigem Betongefüge,
- Spritzwasserbereich, z.B. Pfeiler, die von vorbeifahrenden Fahrzeugen mit erheblichen Wassermengen bespritzt werden,
- Sprühnebelbereich, z.B. Brückenpfeiler durch aufgewirbelte Feuchtigkeit von hohen Fahrzeugen.

Das "schnelle" Eindiffundieren von Chloriden kann z.B. durch das Aufsaugen einer Streusalzlösung erklärt werden /F4/. Bei diesem Transportvorgang treten Wechselwirkungen der gelösten Ionen mit der Zementsteinmatrix auf. Ad- und Desorptionsvorgänge an der Matrix reduzieren deren Transportgeschwindigkeit /R5/.

Die Ionen werden je nach Affinität zur im Zementstein bestehenden Kapillarwandung schwächer oder stärker gebunden. Dabei werden die im Wasser gelösten Ionen aufgetrennt in Kationen und Anionen. Diese Trennung führt zu einem Aufbau elektrischer Potentiale, durch welche die Eindringgeschwindigkeit des an den Zementstein am schwächsten gebundenen Ions gemindert und die der zunächst zurückbleibenden stärker an den Zementstein gebundenen Ionen erhöht wird. Diese unterschiedli-

che Behinderung für Kationen (Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium) ist die Ursache für die z.T. erheblichen Unterschiede in der Eindringtiefe pro Zeit für unterschiedliche Tausalze ($NaCl < KCl < CaCl_2 < MgCl_2$) /N2/.

2.2 Reaktionsvorgänge von Chloridionen im Beton

Im Zusammenhang mit der Chloriddiffusion in Beton untersuchte Richartz u.a. die Bindung von Chlorid im Zementstein /R5/. Die Chloridionen können in alle Phasen des Zementklinkers bei der Hydratation eingebaut werden (Tabelle 2.2). Vereinfacht dargestellt verläuft die chemische Bindung von Chloriden in der Form, daß ein negatives Ion B^- aus den Bestandteilen einer festen Zementsteinphase A^+B^- herausgelöst wird und dessen Platz anschließend von dem Chloridion Cl^- eingenommen wird /F4/:



Die bei der Hydratation von Tricalciumsilikat C_3S und Dicalciumsilikat C_2S entstehenden Calciumsilikathydratphasen (*CSH*) können Chlorid binden. Dabei kann um so mehr Chlorid gebunden werden, je höher der Chloridgehalt der Ausgangslösung und je höher die Temperatur ist. Das Chloridbindevermögen der Hydratationsprodukte von C_3S ist nach oben begrenzt, wobei die obere Einbaugrenze von Chlorid bei 80 °C zwischen 0,30 % und 0,35 % liegt. Bei 20 °C werden nur noch zwischen 0,25 % und 0,30 % Chlorid in die Hydratationsprodukte eingebaut.

Eine besondere Bedeutung bei der Chloridbindung haben Tricalciumaluminat C_3A und Aluminatferrit C_4AF . Sie sind in der Lage weit mehr Chloride zu binden als alle anderen Zementbestandteile. Als die bindungsstärksten Phasen bilden sie in chloridhaltigen Lösungen das Reaktionsprodukt Friedelsches Salz $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Die kristallchemische Bindung der Chloride durch Bildung des Friedelschen Salzes erfolgt, wenn der Chloridgehalt der Lösung (Anmachwasser) 10g/l nicht überschreitet. Darüberliegende Chloridanteile werden in das Trichloridhydrat $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 32H_2O$ eingebaut. Diese Verbindung zerfällt bei Einwirkung von Wasser unter Freisetzung von Chlorid wieder. Das Friedelsche Salz ist sowohl in Wasser als auch in gesättigter Calciumhydroxidlösung bis zu Temperaturen von 90 °C stabil. Bei Zufuhr von Kohlendioxid zersetzt sich das Friedel-

sche Salz u.a. zu Calciumcarbonat, dabei wird Chlorid abgegeben. Diese Reaktionen sind auch auf den carbonatisierten Beton übertragbar /R5/.

| Hydratphase | Wirkung chloridhaltiger Lösungen |
|---|---|
| Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ | Auslaugung, Umwandlung in Calciumoxidchloridhydrate $CaCl_2 \cdot CaO \cdot 2H_2O$ $CaCl_2 \cdot 3CaO \cdot 15H_2O$ $CaCl_2 \cdot 4CaO \cdot 14H_2O$ |
| CSH-Phasen | Auslaugung, Bindung des Chlorids meist adsorptiv ohne Phasenneubildung |
| Calciumaluminathydrate C_3AH_6 C_4AH_{13} | Umwandlung in Friedelsches Salz $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ |
| Monosulfat $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ | Je nach Randbedingungen Umwandlungen in <ul style="list-style-type: none"> • Friedelsches Salz $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ • Sulfatchlorid-Monophase $3C_3A \cdot CaSO_4 \cdot CaCl_2 \cdot 24H_2O$ • Mischkristalle zwischen Monosulfat und Friedelschem Salz • Ettringit $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$ |
| Ettringit $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ | <ul style="list-style-type: none"> • bei Raumtemperatur und/ oder niedriger Chloridkonzentration kein Einbau von Chlorid • bei tieferen Temperaturen und hoher Chloridkonzentration Bildung von Trichlorid $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 30H_2O$ |

Tabelle 2.2: Mögliche Phasenumwandlungen infolge Chloridbeanspruchung /L6/

Untersuchungsergebnisse von Richartz ergaben eine Menge von 0,4 M.-% Chlorid, bezogen auf den Portlandzement, die fest und dauerhaft in den Zementstein eingebunden werden kann /R5/. Bedingung hierfür sind allerdings ein dichter Beton mit niedrigem Wasserzementwert. Die Menge der aufnehmbaren Chloride wird u.a. sehr stark durch weitere Parameter wie Sulfatgehalt, Temperatur und Chloridkonzentration beeinflusst.

Zur Analyse von schädlichen Chloridgehalten im Stahlbetonbau ist es relevant, in welchem Maße der Beton die Fähigkeit besitzt, Chloride zu binden. Nur die in der Porenlösung des Betons enthaltenen freien Chloridionen können durch Kontakt mit der Stahloberfläche eine Korrosionsreaktion auslösen, während der im Zementstein gebundene Chloridanteil in nicht löslichen Hydratationsprodukten keinen Einfluß auf

die Korrosionsvorgänge hat. Es besteht ein Lösungsgleichgewicht zwischen den chloridhaltigen Hydratationsprodukten des Zements und der Porenlösung, so daß sich in der Lösung eine bestimmte Chloridkonzentration einstellt.

Die freien Chloride verursachen Korrosion an der Stahlbewehrung im Beton, weil die schützende Passivschicht auf dem Bewehrungsstahl durch die eindringenden Chloridionen lokal zerstört wird. Die Folge ist eine punktuelle Korrosion des Stahls, auch Lochfraß- oder Chloridkorrosion genannt. Der Lochfraß ist deshalb besonders gravierend, weil er mit einer relativ geringen Menge an gelöstem Eisen zu einer folgenreicheren Schwächung der Stahlbewehrung führen kann /N1/.

2.2.1 Grenzwerte

Zum Schutz von Stahlbeton gegen korrosionsauslösende Chloride enthalten einige Normen konkrete Angaben über Grenzwerte von zulässigen Chloridgehalten. Nach DIN EN 206-1 (2001) /D3/ und DIN 1045-2 (2001) /D4/ erfolgt eine Einteilung in Klassen des Chloridgehalts je nachdem, ob der Beton unbewehrt, bewehrt oder mit einer Spannstahlbewehrung versehen ist. Die Grenzwerte für den höchstzulässigen Chloridgehalt von unbewehrtem Beton bezogen auf den Zement im Massenanteil und bei Verwendung von Betonzusatzstoffen Flugasche und Silikastaub sind auf 1,0 Masseprozent (M.-%) festgelegt. Die Grenzwerte bei bewehrtem Beton, bei Stahlbeton betragen 0,4 M.-% und bei Spannbeton 0,2 M.-%. Neben der Materialzusammensetzung wird auch mit bautechnischen Mitteln versucht, die Bewehrung zu schützen. Je nach den Umweltbedingungen, denen der bewehrte Beton ausgesetzt ist, wird die Mindestbetondeckung ausgerichtet.

Der nach DIN EN 206-1 (2001) /D3/ gültige Grenzwert für den Chloridgehalt bei Stahlbeton von 0,4 Masseprozent M.-% wurde von Richartz /R5/ ermittelt. Seine Versuche haben ergeben, daß in einer Porenlösung mit einem Gehalt von 1g Cl⁻/100ml die Chloride fest im Friedelschen Salz eingebunden werden. Dieser Wert wird vor Hydratationsbeginn genau dann erreicht, wenn der Wasserzementwert den gleichen Zahlenwert hat wie der Chloridgehalt im Beton in Masseprozent (M.-%) bezogen auf den Zement. Bei einem für die vollständige Hydratation minimalen w/z-Wert von 0,4 erhält man ebenfalls einen kritischen Chloridgehalt von 0,4 M.-%. Dieser Grenzwert bezieht sich ausschließlich auf die Reaktionen, die während der Hydratation ablau-

fen. Auch zahlreiche weitere Versuche, ebenfalls an bestehenden Bauwerken, führten zu der Ansicht, daß der Beton in der Lage ist, noch weit mehr Chloride aufzunehmen, ohne daß eine Stahlschädigung durch Lochkorrosion auftritt /G5, S10/.

2.2.2 Einflüsse auf die Chloriddiffusion

Die Chloriddiffusion wird durch viele Faktoren beeinflusst. Zu nennen sind hier beispielsweise

- die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Zemente, die Zementart,
- der Hüttensandanteil oder andere latent hydraulische Zusatzstoffe im Zement,
- der Zementgehalt,
- der w/z-Wert,
- das Zuschlaggrößtkorn,
- Risse im Beton,
- die Nachbehandlung des Betons,
- die Oberflächenbeschaffenheit des Betons,
- die Temperatur,
- die Konzentration der Natriumchloridlösung,
- die Carbonatisierung des Betons,
- der C_3A -Gehalt,
- sowie Einflüsse der Salzart.

Betone auf Basis von Hochofen- oder Flugaschezementen weisen bei vollständiger Hydratation gegenüber Betonen auf Basis von Portlandzementen eine dichtere Porenstruktur und damit einen höheren Diffusionswiderstand auf. Die Anhebung des Zementgehaltes sowie die Absenkung des w/z-Werts vermindert die Chloriddiffusion /R2, B1, B8, P3/. Mit zunehmender Zementsteinporosität nimmt die Möglichkeit zu einer Chloridbindung durch Chloridkomplexbildung an den Porenwänden ab. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Chloride im Beton wird dadurch beeinflusst, daß sich an den Wänden der Zementsteinporen diffusionshemmende zeitweilige Chloridkomplexe bilden. Je öfter dies der Fall ist, desto langsamer wandern die Chloride. Mit höherer Temperatur nimmt die Chloridwanderungsgeschwindigkeit zu /F4/.

Nürnberger /N1/ bestätigt mit seinen Untersuchungen, daß es mit steigender Temperatur zu einer Erhöhung der Reaktivität der Ionen kommt. Brodersen /B8/ hat die Einflüsse der Zementart auf die Chloriddiffusion untersucht. Er stellte dabei fest, daß der Anteil an Hüttensand im Zement eine größere Bedeutung auf das Eindringen von Chloriden hat als der w/z-Wert. Bei allen Proben aus Hochofenzement lagen die Chlorideindringtiefen weit unter denen des Portlandzements. Brodersen begründete dieses Ergebnis einerseits mit einer dichteren Porenstruktur und andererseits mit der veränderten chemischen Zusammensetzung der Porenlösung bei Hochofenzementen /B8/. Dabei ist vor allem die höhere Adsorptionsfähigkeit der Porenoberfläche von Bedeutung. Andere Veröffentlichungen begründeten das gesteigerte Chloridbindevermögen der Hochofenzemente mit dem höheren Gehalt an Aluminiumoxid /G2/.

Durch Zusatz von Silikastaub oder Flugasche zum Beton wird die Kapillarporosität verringert und somit die Dichtigkeit des Beton durch vermehrte Bildung von Calciumsilikathydratphasen (*CSH*-Phasen) erhöht. Hieraus resultieren verminderte Chlorideindringgeschwindigkeiten.

Weitere Untersuchungen ergaben, daß Zemente mit höheren Calciumaluminatgehalten (C_3A) geringere Chlorideindringtiefen aufwiesen als jene mit geringeren C_3A -Gehalten. Nach Metha /M5/ muß der Zement mindestens 8 M.-% C_3A enthalten, damit Chloridionen gebunden werden können. Gunkel /G5/ ergänzte diese Erkenntnisse um die Einflüsse der Salzart auf das Chloridbindevermögen der Calciumsilikathydratphasen (*CSH*-Phasen). Nach seinen Untersuchungen kann hydratisiertes Calciumsilikat mehr Chloride aus Calciumchloridlösungen binden als aus Natriumchloridlösungen. Als Ursache werden Änderungen in der Zusammensetzung der Porenlösung angegeben. So erhöhen sich mit Einwirkung von Natriumchlorid mit zunehmendem Chloridgehalt die Konzentrationen an Hydroxid- und Sulfationen in der Porenlösung. Bei Einwirkung von Calciumchlorid nehmen diese Konzentrationen ab. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Porenlösung ergeben sich daraus, daß bei Einbau von Chlorid aus Natriumchlorid Natriumhydroxid entsteht, das die Hydroxidionenkonzentrationen in der Porenlösung erhöht. Beim Einbau von Chlorid aus Calciumchlorid bildet sich Calciumhydroxid, das infolge der hohen Hydroxidionenkonzentrationen der Porenlösung als festes Calciumhydroxid abgeschieden wird /G5/.

Chloride dringen bevorzugt entlang der Grenzfläche Zuschlag/Zementstein ein /V2, R3/. Die Chlorideindringtiefe nimmt mit wachsendem Größtkorn des Zuschlaggemisches zu. Auch vorhandene Risse im Beton bewirken mit zunehmender Breite erwartungsgemäß ein stärkeres Eindringen von Chloriden.

Untersuchungsergebnisse zu den Auswirkungen der Carbonatisierung auf die Chlorideindringung in Beton von Wierig /W8/ und Schöner /S4/ zeigten, daß Chloridionen aus wäßrigen Natriumchloridlösungen in carbonatisierte Betone wesentlich schneller eindringen als in nicht carbonatisierte Betone. Als Begründung für diese Ergebnisse geben die Autoren an, daß sich durch den Vorgang der Carbonatisierung die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Beton verändern. Daher kommt im carbonatisierten Zustand das Chloridbinde- oder -rückhaltevermögen verschiedener Zemente und Zusatzstoffe nicht zur Wirkung.

Einer der wesentlichen Faktoren, der sich sowohl auf den Carbonatisierungsfortschritt als auch auf die Geschwindigkeit der Chloriddiffusion auswirkt, ist somit die chemisch-mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Zementes. So weisen Zemente mit höherem Siliciumdioxid- bzw. niedrigen Calciumoxidgehalt eine erheblich geringere Chlorideindringung, gleichzeitig aber auch eine höhere Carbonatisierungsgeschwindigkeit auf. SiO_2 -reiche Zemente weisen gegenüber eindringenden Chloridionen einen größeren Widerstand auf als CaO -reiche Zemente.

Die Ergebnisse aus Vorversuchen nach einer einjährigen Einlagerung von Betonen mit einem w/z-Wert von 0,80 in 3prozentiger Natriumchloridlösung sind schematisch in Bild 2.4 zusammengefaßt /W8/. Im Bereich der nicht carbonatisierten Betone liegen an der oberen Grenze Prüfkörpervarianten aus CaO -reicheren Zementen, an der unteren die aus SiO_2 -reicheren Zementen bzw. Zement-Zusatzstoff-Gemischen /W8/. Die SiO_2 -reichen Zemente zeigten einen höheren Gradienten im Chloridkonzentrationsprofil, woraus auf eine geringere Eindringgeschwindigkeit für Chloridionen zu schließen ist. Bei den CaO -reichen Zementen war ein niedriger Gradient im Chloridkonzentrationsprofil zu beobachten.

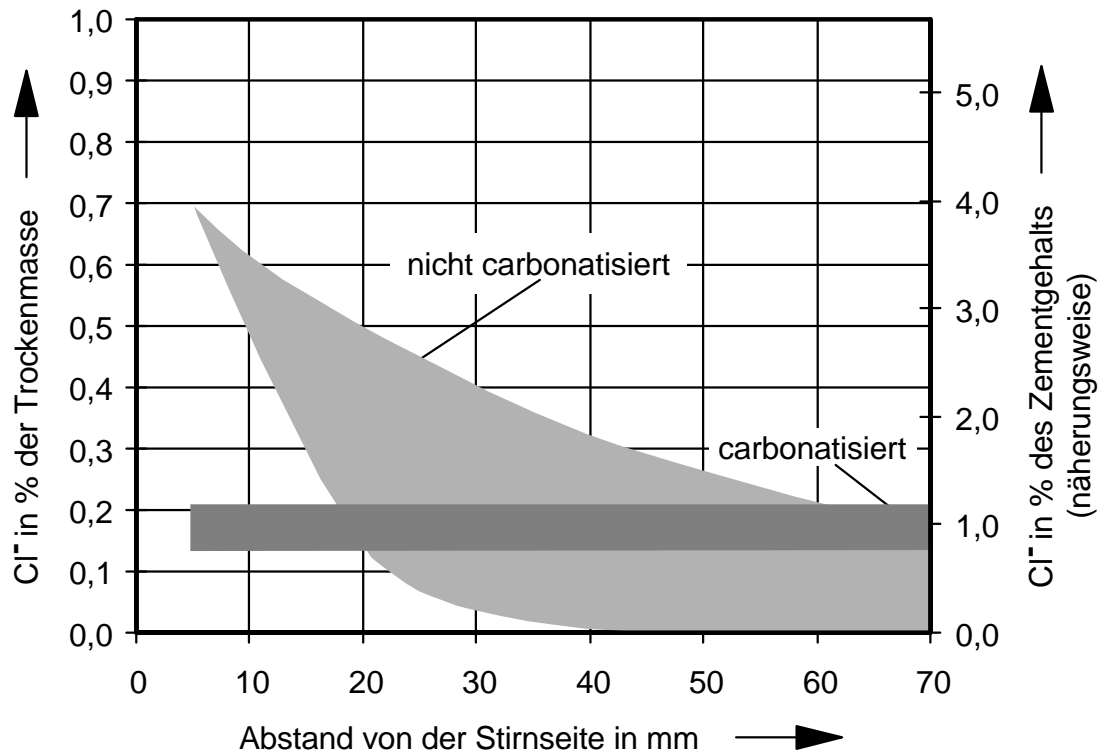


Bild 2.4: Ermittelte Chlorideindringtiefen in nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone mit w/z-Wert 0,80 nach einjähriger Einlagerung in 3prozentiger Natriumchloridlösung /W8/

Weitergehende Untersuchungsergebnisse zu dieser Thematik wurden an nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betonvarianten verschiedener Zusammensetzung mit einem w/z-Wert von 0,60 und einer Einlagerungsdauer von zwei Jahren in 6prozentiger Natriumchloridlösung ermittelt /S4/. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Bild 2.5 zusammengefasst.

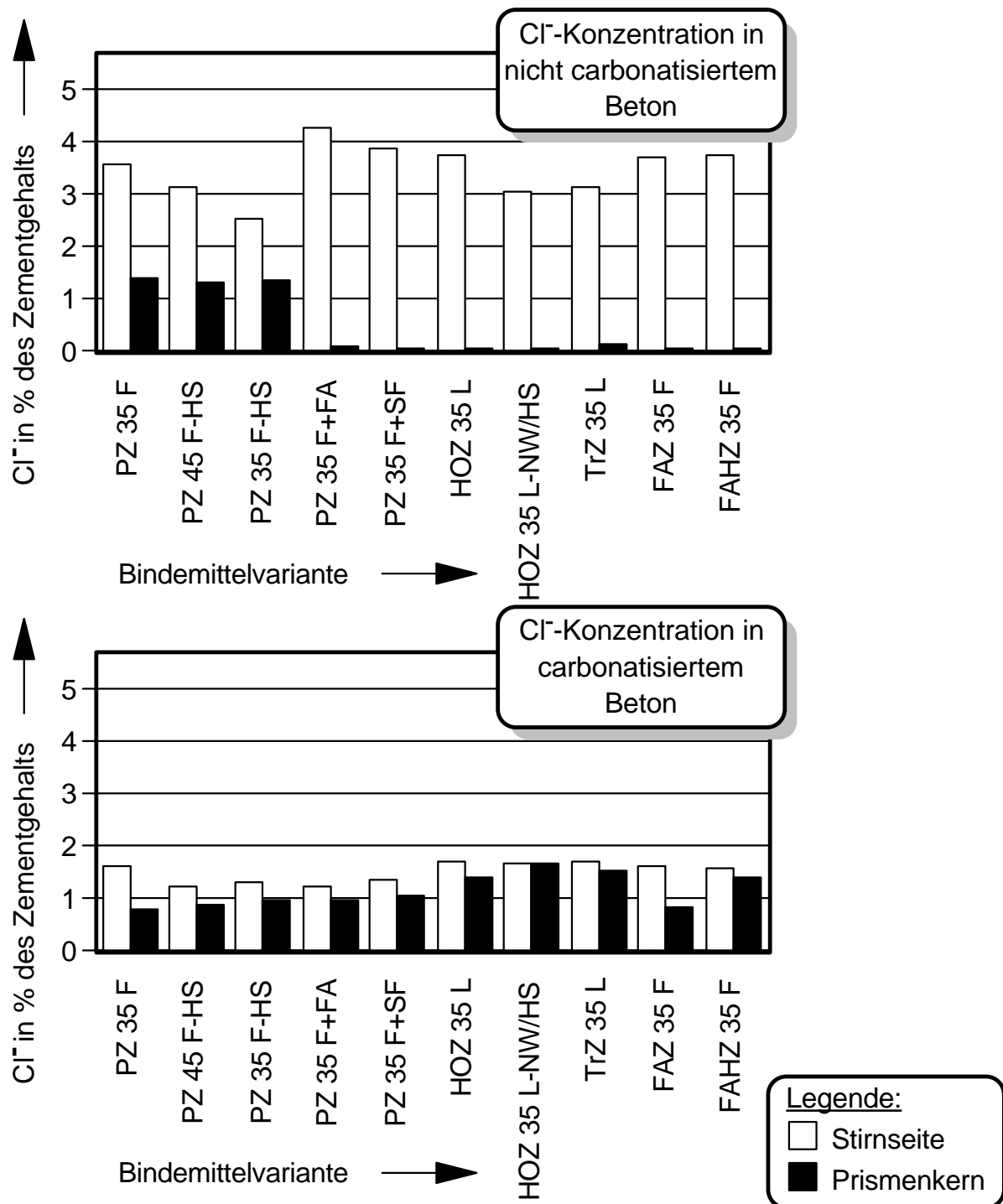


Bild 2.5: Chloridionenkonzentration nicht carbonatisierter und carbonatisierter Betone mit einem w/z-Wert von 0,60 nach zweijähriger Einlagerung in 6prozentiger Natriumchloridlösung /S4/

Die Balkendiagramme zeigen den unmittelbaren Vergleich in der Chlorideindringung im oberflächennahen Bereich bei 5 mm Abstand von der Betonoberfläche und bei einer Eindringtiefe von 55 mm. Im oberflächennahen Bereich sind noch sehr hohe Chloridkonzentrationen in den nicht carbonatisierten Betonen vorhanden. Bei der

Eindringtiefe von 55 mm sind starke Unterschiede zwischen den einzelnen Bindemitteln erkennbar.

Die CaO-reichen Bindemittelvarianten enthalten noch erhöhte Chloridkonzentrationen, während die SiO₂-reichen Bindemittelvarianten nur sehr geringe Chloridkonzentrationen aufweisen. In den carbonatisierten Betonen ist die Konzentration der Chloridionen im oberflächennahen wie im oberflächenfernen Bereich sehr hoch.

Große Unterschiede gibt es in der Höhe der Chloridionenkonzentration von den SiO₂-reichen zu den CaO-reichen Bindemittelvarianten. Die SiO₂-reichen Bindemittelvarianten haben höhere Chloridkonzentrationen auch in größerer Eindringtiefe. Im carbonatisierten Beton werden praktisch keine Chloridionen gebunden im Gegensatz zu den nicht carbonatisierten Betonen.

Die Chloridionenkonzentration in den carbonatisierten Betonen entspricht dem wassergefüllten Porenraum und führt mit der Zeit zum vollständigen Konzentrationsausgleich zwischen Porenfüllung und angreifender Lösung. Das Chloridbinde- oder Chloridrückhaltevermögen der verschiedenen Zemente und Zusatzstoffe kommt nicht zur Wirkung /S4/.

Die zeitliche Veränderung des Konzentrationsprofils läßt sich bei carbonatisierten Betonen bereits sehr früh abschätzen, weil sich die Chloridkonzentration an der Eintrittsstelle wenig oder gar nicht verändert und niveaubestimmend bleibt (Bild 2.4). In nicht carbonatisierten Betonen wird mit fortschreitendem Diffusionsvorgang immer mehr Chlorid gebunden /W8/. Ein Vergleich von Diffusionskoeffizienten zeigt ebenfalls erhebliche Unterschiede für carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone sowohl hinsichtlich der Größenordnung als auch im Hinblick auf die zeitliche Änderung der Diffusionskoeffizienten. Die Diffusion in carbonatisierte Betone erfolgte somit mehr als 100 mal schneller als in nicht carbonatisierte /W8/.

Untersuchungen zum Einfluß der Konzentration der Natriumchloridlösung ergaben bei den carbonatisierten Prüfkörpern bei doppelter Konzentration auch die doppelte Chloridkonzentration. Im nicht carbonatisierten Betonzustand konnten solche analogen Chloridanreicherungen nicht nachgewiesen werden /W8/. Aufgrund dieser Un-

tersuchungsergebnisse ist bei der Bewertung einer Chloridpenetration wichtig auch das Carbonatisierungsverhalten der verwendeten Bindemittel zu untersuchen /S4, W8/. Die Chloridkonzentrationsprofile für die einzelnen Bindemittelvarianten sind im Anhang in den Bildern A2.1 bis A2.20 als Vergleich mit den Natrium- und Kaliumionkonzentrationsprofilen zusammen dargestellt.

2.3 Reaktionsvorgänge von Alkaliionen in Beton

Die Alkalien im Beton stammen überwiegend aus dem Zement. Sie liegen im Zement bedingt durch die Rohstoffzusammensetzung in Oxidform als Natriumoxid Na_2O und Kaliumoxid K_2O vor. In den in Europa erzeugten Zementklinkern überwiegt im allgemeinen das Kalium mit ca. 0,4 M.-% bis 1,8 M.-% K_2O gegenüber dem Natrium mit ca. 0,05 M.-% bis 0,5 M.-% Na_2O . Klinker mit hohen K_2O -Gehalten weisen dabei in der Regel nur niedrige bis mittlere Na_2O -Gehalte auf. Dementsprechend variiert das Masseverhältnis K_2O/Na_2O in einem verhältnismäßig weiten Bereich zwischen unter 4/1 und über 10/1. Der Gesamtalkaligehalt wird als Na_2O -Äquivalent angegeben. Er ist ein Maß für die Summe $Na_2O + K_2O$, in der das K_2O durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Molekülmassen $Na_2O/K_2O = 0,658$ auf den äquivalenten Na_2O -Gehalt umgerechnet wird /W6/.

$$M. - \% Na_2O - \ddot{A}quiv. = 0,658 M. - \% K_2O + M. - \% Na_2O \quad (6)$$

In entsprechender Weise wird das K_2O -Äquivalent berechnet:

$$M. - \% K_2O - \ddot{A}quiv. = 1,520 M. - \% Na_2O + M. - \% K_2O \quad (7)$$

Der Zementklinker enthält bis zu über 2 M.-% Sulfat. Beim Brennen des Zementklinkers verbindet sich das Sulfat bevorzugt mit den Alkalien und es entstehen Alkalisulfate. Bei einem Sulfatisierungsgrad von 100 % liegen alle Alkalien vollständig als Alkalisulfat gebunden vor. Da jedoch im Klinker meist ein Alkaliüberschuß besteht, werden nicht alle Alkalien vom Sulfat gebunden, sondern sie werden vom Tricalciumaluminat C_3A aufgenommen. Diese alkalihaltigen Phasen des C_3A beeinflussen das Erhärtungsverhalten der Zemente wie das reine C_3A . Bei der Herstellung von Beton reagieren die Alkalisulfate mit dem gebildeten Calciumhydroxid zu Gips

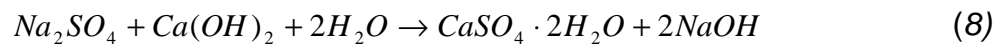
$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ und Alkalihydroxid NaOH und KOH . Die Menge an Alkalihydroxiden wird bestimmt durch die entstehende Menge an Calciumhydroxid. Bei Portlandzementen entsteht demzufolge mehr Alkalihydroxid als bei Hochofenzementen. Der Alkaligehalt in Portlandzementen liegt meistens zwischen 0,3 M.-% und 1,3 M.-% Na_2O und 0,30 M.-% bis 1,9 M.-% K_2O . Bei den Hochofenzementen hängt der Alkaligehalt vom Hüttensand/Klinker-Verhältnis und auch vom Alkaligehalt der einzelnen Komponenten ab. Der Alkaligehalt in den Hüttensanden liegt zwischen 0,2 M.-% bis 2,3 M.-% Na_2O und 0,2 bis 1,5 M.-% K_2O .

Alkalien können nicht nur im Zement, sondern auch im Zuschlag, in Betonzusatzstoffen und -zusatzmitteln vorhanden sein oder von außen durch Tausalzlösungen und Meerwasser in den Beton eindringen. Viele Veröffentlichungen bestätigen, daß Alkalien nachträglich von außen in den Beton eindringen können, wenn der erhärtete Beton mit Alkalisalzen oder alkalihaltigen Wässern wie Meerwasser oder Tausalzlösungen in Berührung kommt. In diesem Zusammenhang bergen Meerwasserbauten ein Gefährdungspotential für Schäden am Beton /B5, C1, C2, C3/. Der durchschnittliche Gehalt an Natriumionen in den Weltmeeren beträgt 10,9 g/l und an Chloridionen 19,8 g/l. Betroffen sind vor allem die Bauteile, die im Spritzwasserbereich oder in der Tidehubzone liegen /N2, N3/.

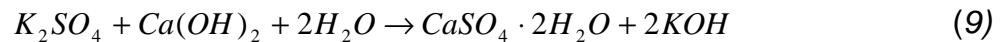
2.3.1 Mechanismus und Wirkung der Alkalikieselsäurereaktion

Die Alkalikieselsäurereaktion *AKR* ist die chemische Reaktion zwischen amorpher reaktionsfähiger Kieselsäure SiO_2 aus den Betonzuschlägen und den Alkalihydroxiden (NaOH , KOH) der Porenlösung des erhärteten Betons bzw. von außen eindringenden Alkalien /S12/. Bei dieser Reaktion entsteht ein Alkalisilikatgel, das durch Wasseraufnahme sein Volumen vergrößert und eine treibende Wirkung auf den Beton haben kann. Der Reaktionsablauf wird nachfolgend beschrieben.

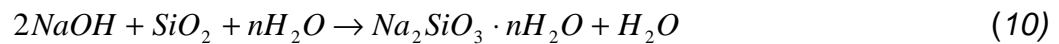
Bei der Reaktion von Zement mit Wasser reagieren die Klinkerphasen zu Calciumsilikathydratphasen *CSH* und Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Gleichzeitig gehen die Alkalisulfate Na_2SO_4 und K_2SO_4 aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in Lösung und reagieren mit dem entstandenen Calciumhydroxid:



bzw.



Die Sulfationen werden für die Entstehung von schlechter löslichem Calciumsulfat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Gips) verbraucht. Durch die Bildung von Alkalihydroxid $NaOH$, KOH steigt die Hydroxidionenkonzentration an. Das entstandene Alkalihydroxid reagiert mit den reaktiven Bestandteilen der Zuschläge (amorphe Kieselsäure) zu Alkalisilikat. Dieses Alkalisilikat Na_2SiO_3 geht bei Wasserzutritt über in ein Alkalisilikatgel $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$. Hier können durch die Wasseraufnahme betonschädigende Queldrücke aufgebaut werden (Bild 2.6).



Je höher der Gehalt an Alkalisulfaten im Bindemittel, desto mehr Alkalihydroxid kann mit der Kieselsäure aus dem Zuschlag zu Alkalisilikat reagieren. Die Reaktion findet zunächst nur an der Oberfläche der reaktionsfähigen Bestandteile statt.

Rund um das Zuschlagkorn entsteht eine semipermeable Schicht, die bevorzugt Alkaliionen und Wasser durchläßt. Durch die Wasseraufnahme und dem Quellen des Alkalisilikats kommt es zu einer Volumenzunahme. Es entsteht ein erhöhter Innendruck im Zuschlagkorn, der bei fortschreitender Reaktion die zulässige Spannung übersteigt und dazu führt, daß das Korn aufgesprengt wird und das entstandene Alkalisilikatgel ausfließen kann. Durch weitere Reaktionen und durch die daraus resultierende Volumenzunahme wird der Zementstein ebenfalls zerstört.

Von den Alkaliionen dringen Kaliumionen aufgrund ihres kleineren Ionenradius schneller in das reaktive Zuschlagkorn ein als Natriumionen. Daraus folgt, daß Zemente mit hoher Kaliumkonzentration ein größeres Gefahrenpotential für eine Alkalikieselsäurereaktion aufweisen als Zemente mit hoher Natriumkonzentration /C2, C3/.

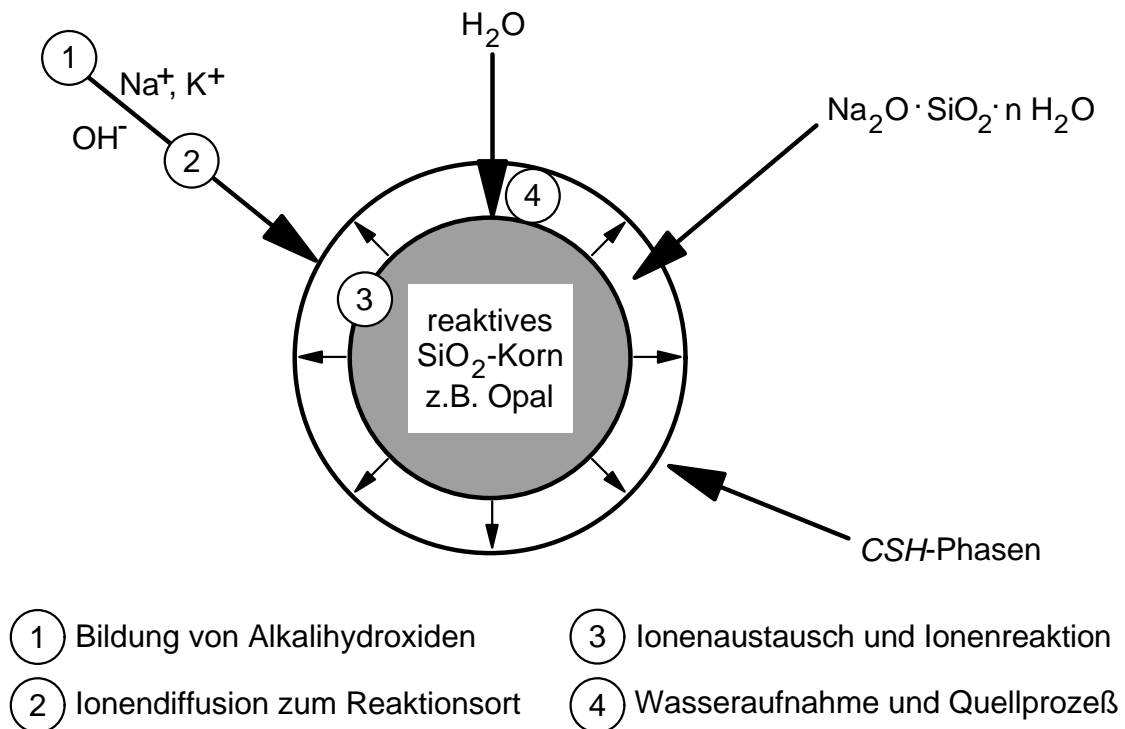


Bild 2.6: Prinzip der Alkalikieselsäurereaktion (AKR) /S12/

Der Mechanismus der Alkalikieselsäurereaktion wird im folgenden mit Hilfe von Strukturformeln detailliert beschrieben. Alle Silikatzuschläge bauen sich aus SiO_4 -Tetraedern auf. Innerhalb des Gitters sind die Bindungen von Siliziumatomen und Sauerstoffatomen abgesättigt, an den Grenzflächen bleiben jedoch freie Valenzen übrig. Bei der Berührung mit Wasser werden die freien Valenzen der Kieselsäuroberfläche mit OH -Gruppen belegt. Die Struktur am Beispiel eines Opals $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ist in Bild 2.7 schematisch dargestellt.

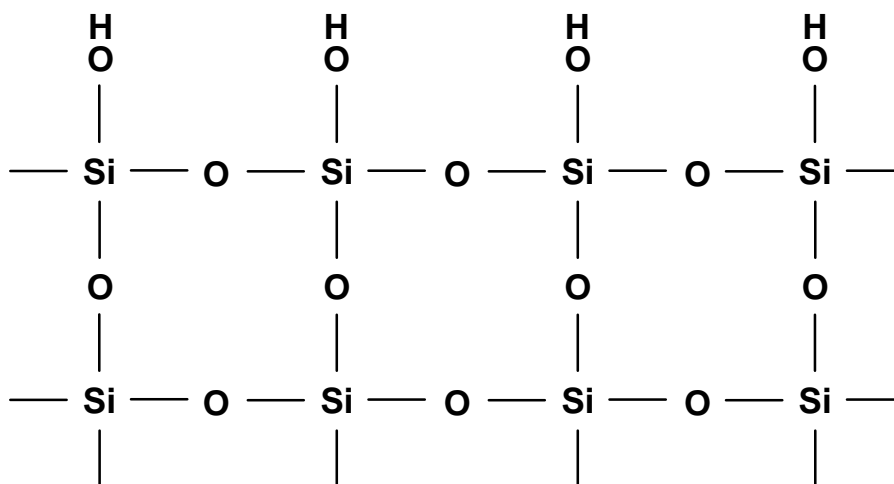


Bild 2.7: Struktur von Opal /W2/

Das Siliziumatom befindet sich im Zentrum eines regelmäßigen Tetraeders, an dessen Ecken sich drei Sauerstoffatome (O-Atome) und eine OH-Gruppe befindet. Diese Art von Siliziumverbindungen nennt man auch Silanole.

Im Anfangsstadium einer Alkalikieselsäurereaktion sind an der Oberfläche des Zuschlagkorns Calcium- (Ca^{2+}) und Alkaliionen (Na^+ , K^+) vorhanden. Es findet ein Austausch der H^+ -Ionen an der Oberfläche des Korns gegen Ca^{2+} , Na^+ und K^+ -Ionen statt. Dabei werden Na^+ - und K^+ -Ionen direkt eingetauscht, während Ca^{2+} -Ionen teilweise direkt eingetauscht werden und teilweise bereits gegen H^+ -Ionen eingetauschte Natrium- und Kaliumionen ablösen (Bild 2.8).

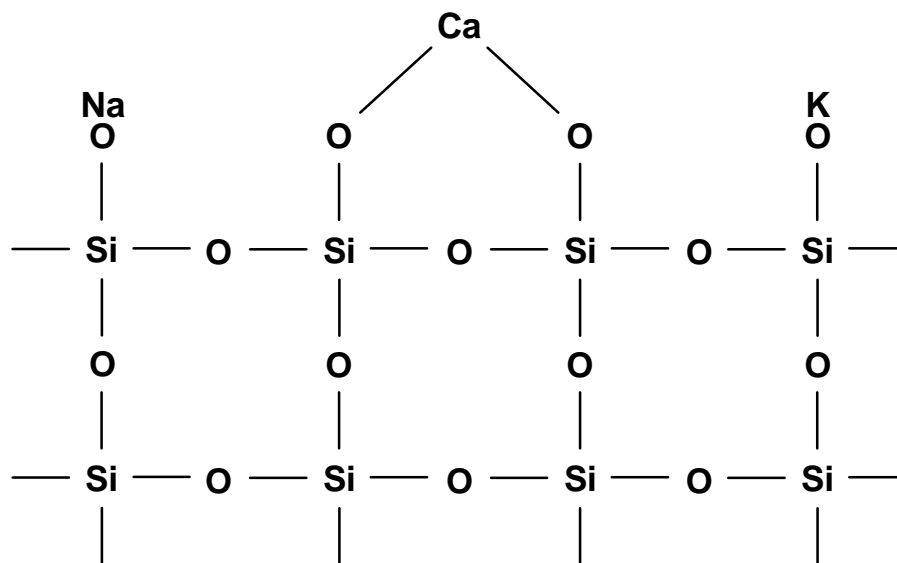


Bild 2.8: Eintausch von Na^+ -, K^+ -, und Ca^{2+} -Ionen gegen H^+ -Ionen an der Oberfläche des Zuschlagkorns /W2/

Da nur die Oberfläche des Zuschlagkorns mit den Calcium-, Natrium- und Kaliumionen in Berührung kommt, findet diese Reaktion auch nur an der Oberfläche statt. Sie ist nicht verantwortlich für das Alkalitreiben /W2/.

Ist die Hydroxidionenkonzentration in der Porenlösung im Beton hoch genug, reicht das Potential aus, um die Si-O-Si -Bindungen aufzubrechen und die Kieselsäure wird in kolloidale Teilchen aufgespalten. Das Natrium- und Kaliumhydroxid kann so eindringen (Bild 2.9). Das Ergebnis ist die Bildung von neuen Silanolgruppen wie in Bild 2.7 dargestellt.

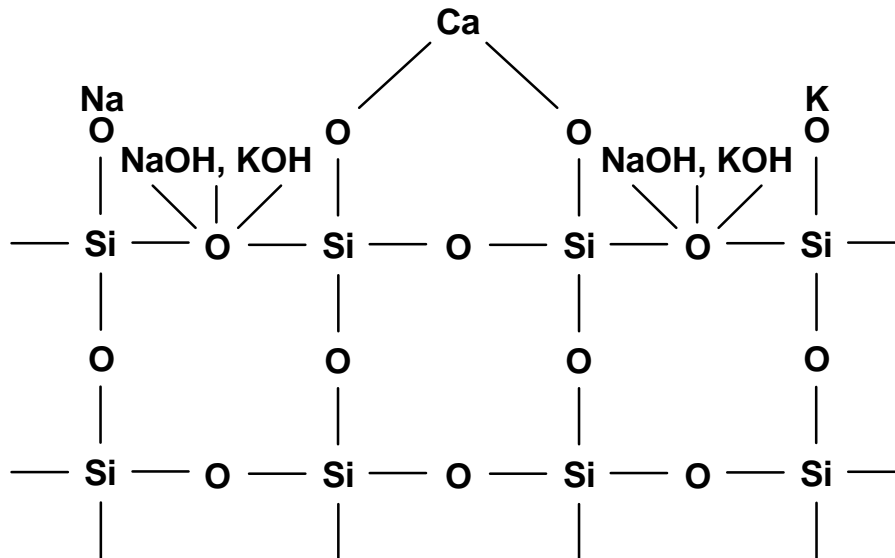


Bild 2.9: Eindringen von Natrium- und Kaliumhydroxid /W2/

Gleichzeitig bei der Bildung der neuen Silanol-Gruppen wandern die Alkaliionen (Kationen) zu dem neuen Reaktionsort und ersetzen dort die Protonen der neu gebildeten Silanol-Gruppe (Bild 2.10).

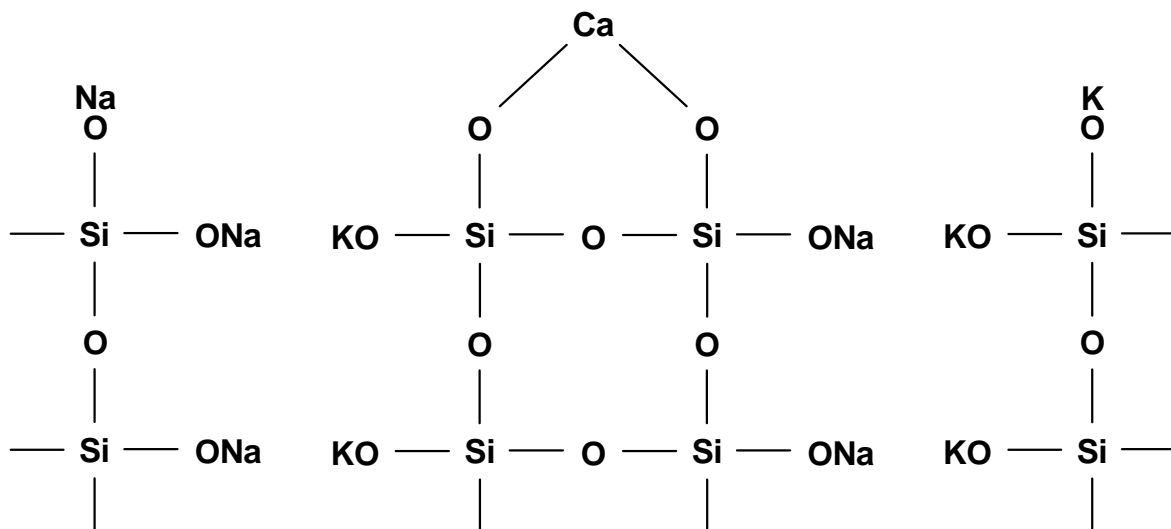


Bild 2.10: Austausch von Alkaliionen gegen Protonen aus der Silanol-Gruppe (Volumenvergrößerung) /W2/

Diese Alkali-Silikat-Gruppen besitzen eine hohe Affinität gegenüber Wasser und Alkalien, so daß ein quellendes Alkalisilikatgel entsteht, welches im Innern des Kornes einen Druck aufbaut, der zur Ausdehnung führt /W2/.

Die Tatsache, daß die Alkaliionen vor den Calciumionen mit den Silanol-Gruppen reagieren ist auf folgende Faktoren zurückzuführen:

- Die Löslichkeit von NaOH und KOH ist höher als die von Ca(OH)_2 . Deshalb sind im Anfangsstadium der Alkalikieselsäurereaktion mehr Alkaliionen vorhanden.
- Der hydraulische Radius der Kationen Na^+ und K^+ ist kleiner als der von Ca^{2+} . Die Diffusion der Kationen erfolgt deswegen sehr viel schneller.
- Bei der Ausdehnung des Alkalisilikatgels steht mehr Platz für Ionen zur Verfügung und es steigt somit die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion des Calciumions mit dem Alkali-Silikat-Komplex (Bild 2.11).

Der Austausch von Calciumionen gegen Alkaliionen findet nur statt, weil die Ca-O -Bindungen eine höhere elektrostatische Energie aufweisen als die $\text{Na}^+\text{-O}$ -Bindungen bzw. $\text{K}^+\text{-O}$ -Bindungen. Bei dieser Reaktion wird ein Teil der Alkaliionen frei für die weitere Reaktion mit der Kieselsäure.

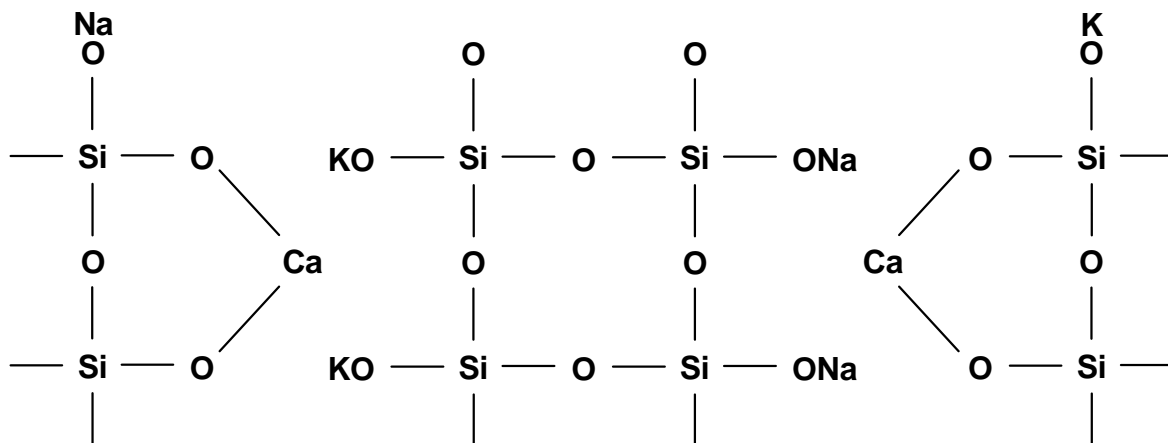


Bild 2.11: Austausch von Calciumionen gegen Alkaliionen

Die Alkalikieselsäurereaktion und die Ausdehnung des reaktiven Zuschlagkorns kann vorausgesagt werden durch die Abnahme der Ca^{2+} - und Alkaliionenkonzentration im Reaktionssaum des Zuschlagkorns. Die Calciumionenkonzentration ist im äußeren Teil des Reaktionssaumes am höchsten und nimmt nach innen ab (Bild 2.12).

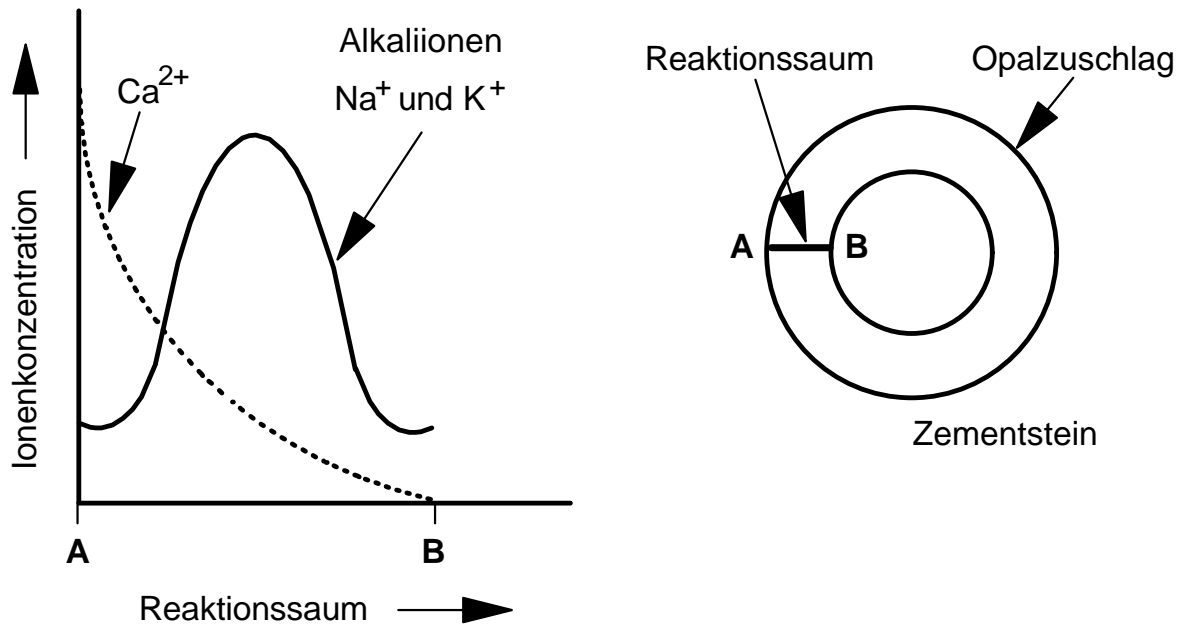


Bild 2.12: Alkaliionen $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ und Ca^{2+} -Verteilung im Reaktionssaum eines reaktiven Zuschlagkorns [W2/]

Durch den Austausch der Calciumionen gegen die Alkaliionen aus dem Alkali-Silikat-Komplex können die nun freien Alkaliionen weiter in das reaktive Zuschlagkorn eindiffundieren und weitere Alkali-Silikat-Komplexe erzeugen. Die Reaktionen der Alkalien mit den Silanolgruppen und der Austausch von Calciumionen stehen in einem dynamischen Gleichgewicht [W2/].

2.3.2 Voraussetzungen für eine Alkalikieselsäurereaktion

Folgende Faktoren begünstigen eine Alkalikieselsäurereaktion im Beton:

- Vorhandensein von Alkalien im Beton in Form von Alkalihydroxid
- Verwendung von Zuschlägen mit amorpher Kieselsäure SiO_2 in den Modifikationen Cristobalit und Tridymit. Diese Modifikationen sind besonders im Opal, Chalzedon und Flint enthalten.
- Feuchtigkeit
- Erhöhte Temperaturen (40 °C)

Maßgebend für das Fortschreiten einer Alkalikieselsäurereaktion sind Temperatur und Feuchtigkeit. Die Reaktion kann außerdem verstärkt werden, wenn der Alkaligehalt des Betons durch äußere Alkalizufuhr erhöht wird. Der Einfluß der Temperatur auf die Dehnung infolge einer Alkalikieselsäurereaktion ist in Bild 2.13 dargestellt.

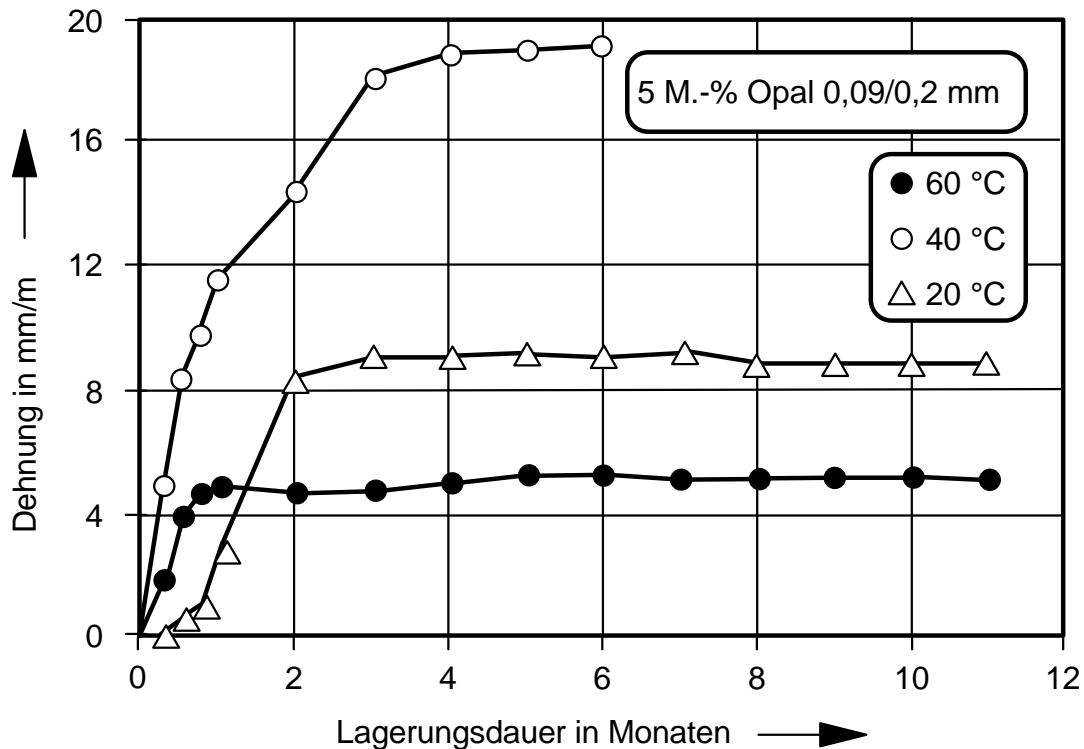


Bild 2.13: Zeitlicher Verlauf der durch Alkalikieselsäurereaktion verursachten Dehnung bei 20 °C, 40 °C, 60 °C /L5/

Der Verlauf der Kurven in Bild 2.13 zeigt, daß die Dehnung bei 40 °C am schnellsten ansteigt und den höchsten Wert erreicht /L5/.

2.3.3 Grenzwerte

Die chemische Reaktion zwischen alkaliempfindlicher Kieselsäure und Alkalihydroxid sowie die Dehnung als Folge dieser Reaktion erfordern eine gewisse Mindestmenge an Wasser. In trockenem Beton ist daher Alkalikieselsäuretreiben nicht möglich. Andererseits verstärkt sich das Alkalitreiben, wenn dem Beton Alkalien z.B. als Tausalzungen oder Meerwasser zugeführt werden, die durch Reaktion mit Bestandteilen des Zements Alkalihydroxid bilden können. In der Alkali-Richtlinie /R2/ werden daher die Umweltbedingungen in die folgenden Feuchtigkeitsklassen unterteilt (Tabelle 2.3). Die betontechnischen Maßnahmen zur Vorbeugung einer Alkalireaktion in Beton sind in der Richtlinie „Alkalireaktion in Beton“ /R2/ genannt.

| Feuchtigkeitsklassen | Umweltbedingungen |
|----------------------|--|
| WO | trocken z.B. Bauteile des Hochbaus auf die weder Niederschläge noch Bodenfeuchtigkeit einwirken können oder die nach Austrocknung dauerhaft vor Feuchtigkeit zu schützen sind. |
| WF | feucht z.B. massige Bauteile, Außenbauteile, die Wasser oder Feuchtigkeit aus dem Boden ausgesetzt sind; Innenbauteile für Feuchträume |
| WA | feucht + Alkalizufuhr von außen z.B. Einwirkung von Tausalzen, Meerwasser oder anderen Alkalisalzen |

Tabelle 2.3: Einteilung der Umweltbedingungen in Feuchtigkeitsklassen /D1/

Maßgebend sind die Alkaliempfindlichkeit des Zuschlags, der Zementgehalt des Betons und die zu erwartenden Umwelteinflüsse. Ist ein unzureichender Schutz gegen die äußere Zufuhr von Natriumchloridlösungen vorhanden, können im Zuschlag die Anteile amorpher reaktionsfähiger Kieselsäureverbindungen infolge des Eindringens von Natriumionen quellen und dadurch Schäden verursachen. Dieses Problem ist besonders in den wechselfeuchten Zonen des Betons vorhanden /N3/.

Die Förderung einer Alkalikieselsäurereaktion durch die nachträgliche äußere Zufuhr von Alkalisalzen wird von vielen Veröffentlichungen bestätigt /K1, L4, S1, N2, N3/. Im Widerspruch dazu stehen die Aussagen von Bonzel und Dahms /B5/, gemäß denen bei Befolgung der geforderten vorbeugenden Maßnahmen nach der Richtlinie "Alkali-reaktion im Beton" /R2/ auch bei äußerer Alkalizufuhr keinerlei Gefährdung durch die Alkalikieselsäurereaktion zu erwarten ist. Begründet wird diese Annahme dadurch, daß bei Zutritt von Salzlösungen das Chlorid aus z.B. der Natriumchloridlösung nur in begrenztem Maße vom Zement gebunden wird und daher nur eine bestimmte Menge an Alkaliionen frei sind, um mit dem Hydroxid in Verbindung zu treten. Nur so kann dann Alkalihydroxid gebildet werden und an die Porenlösung weitergegeben werden (siehe Gleichung 1). Nach Chatterji et al. /C1/ führen Natriumionen aus Alkalisalzen ($NaCl$) und Hydroxidionen aus dem $Ca(OH)_2$ zusammen mit Wasser zur Alkalikieselsäuredehnung. Hierbei ist freies $Ca(OH)_2$ Voraussetzung für die Na^+ - und OH^- -Ionendiffusion in das reaktive Korn.

Andere Untersuchungen schließen bei einem Gesamtalkaligehalt in Portlandzementen von weniger als 0,6 M.-% Schäden durch Alkalikieselsäurereaktion aus. Bei Hochofenzementen mit mehr als 65 M.-% Hüttensandanteil liegt der zulässige Gesamtalkaligehalt bei 2 M.-%. Bedeutend für die Auslösung der Alkalikieselsäurereaktion ist nicht nur der Alkaligehalt im Zement, sondern auch der Zementgehalt im Beton. Zu hohe Zementgehalte würden aus diesem Grund eine Alkalikieselsäurereaktion begünstigen /S11/.

2.3.4 Zusammenhang zwischen Carbonatisierung und Alkalitreiben

Der Carbonatisierungsfortschritt von Beton wird durch die vor Ort herrschenden Umweltbedingungen bestimmt. Beispiele für Standorte von Betonbauwerken mit relativ schnellem Carbonatisierungsfortschritt sind Parkhäuser oder Stützpfeiler von Autobahnbrücken. Durch die zusätzliche Tausalzbelastung im Winterdienst können Alkalien aus diesen Tausalzlösungen in den carbonatisierten Beton zusammen mit den Chloriden eindringen. Der am meisten beachtete Betonschaden infolge einer Tausalzbelastung ist z.B. die Chloridkorrosion an der Stahlbewehrung. Da aber mit den Chloridionen auch Alkaliionen in den Beton eindringen, ist unter entsprechenden Bedingungen auch eine Alkalikieselsäurereaktion möglich.

2.3.4.1 Carbonatisierungsvorgang

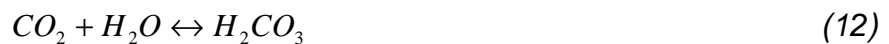
Bei der Carbonatisierung reagiert eindringendes Kohlendioxid CO_2 aus der Luft mit $Ca(OH)_2$ in der Porenlösung des Betons zu $CaCO_3$. Dabei nimmt die $Ca(OH)_2$ -Konzentration in der Porenlösung ab, was einen geringeren pH -Wert zur Folge hat und damit eine Abnahme der Alkalität. Der pH -Wert der Porenwasserlösung im Zementstein verringert sich durch die Carbonatisierung ausgehend von einem Wert größer als 12,5 zu Werten im Bereich von weniger als 9.

Die chemischen Reaktionen der Carbonatisierung lassen sich in drei Phasen unterteilen /J1/:

1. Phase: Eindiffundieren des Kohlendioxids in die Kapillarporen des Betons; gleichzeitig Lösen des kristallinen Calciumhydroxids $Ca(OH)_2$ im Feuchtfilm der Porenwandung.

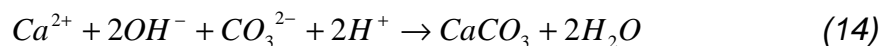


2. Phase: Lösen des Kohlendioxids CO_2 im Feuchtfilm an der Porenwandung.



Es setzt sich nur ca. 0,1 % des Kohlendioxids mit Wasser zu Kohlensäure H_2CO_3 um; der größte Teil liegt unverändert in der Lösung vor /J1/.

3. Phase: Reaktion zu Calciumcarbonat $CaCO_3$ und Wasser.



Die Carbonatisierung des Zementsteins führt zur einer Reduzierung des Gesamtporenraums /W9/. Hierbei werden nur die Porenradien im Bereich von 200 Å bis zu 1000 Å beeinflusst, während Porenradien im Bereich kleiner als 125 Å von dem Carbonatisierungsvorgang weitgehend unbeeinflusst bleiben /P6/.

2.3.4.2 Einflüsse auf den Carbonatisierungsfortschritt

Der Carbonatisierungsfortschritt im Beton wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst,

- dem Alter des Betons (Zeit),
- der Betonzusammensetzung,
- der Nachbehandlungsart und -dauer sowie
- den Umweltbedingungen.

Die Zementfestigkeit wirkt sich auf den Carbonisierungsgrad dahingehend aus, daß Zemente höherer Festigkeitsklassen durch größere Mahlfineinheit frühzeitig einen höheren Hydratationsgrad erreichen. Entsprechend produzieren sie auch viel früher Calciumhydroxid. Dieses steht dann für die Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft zur Verfügung.

Art und Gehalt von Betonzusatzmitteln wirken sich positiv auf die Verringerung der Carbonisierungstiefe aus, indem durch ihren Einsatz der Wasserzementwert verringert wird. Somit wird auch die Kapillarporosität des Zementsteins und dessen Gasdurchlässigkeit für das Kohlendioxid herabgesetzt. Der Einsatz von Flugasche als Betonzusatzstoff bewirkt eine geringere Carbonisierungstiefe als bei vergleichba-

ren Hochofenzementbetonen, bedingt durch die dichtere Zementsteinstruktur (Bild 2.14).

Art, Gehalt und Kornzusammensetzung der Zuschläge sind dahingehend von Bedeutung, daß bei erhöhter Porosität der Zuschläge auch die Dichtigkeit des Betons nicht gewährleistet ist /W9/.

Zementstein aus kalkarmem Hochofen- oder Puzzolanzement carbonatisiert unter sonst gleichen Bedingungen etwas schneller und tiefer als solcher aus Portlandzement. Die Ursache ist, daß weniger Calciumhydroxid für die Reaktion zur Verfügung steht, und daß wegen des geringeren Anteils an gebildetem CaCO_3 die hierdurch bedingte Dichtezunahme geringer ist. Umgekehrt nimmt bei sachgerechter und ausreichender Nachbehandlung die Durchlässigkeit des Zementsteins mit steigendem Hüttensandanteil des Zements ab, was die Carbonatisierung hemmt.

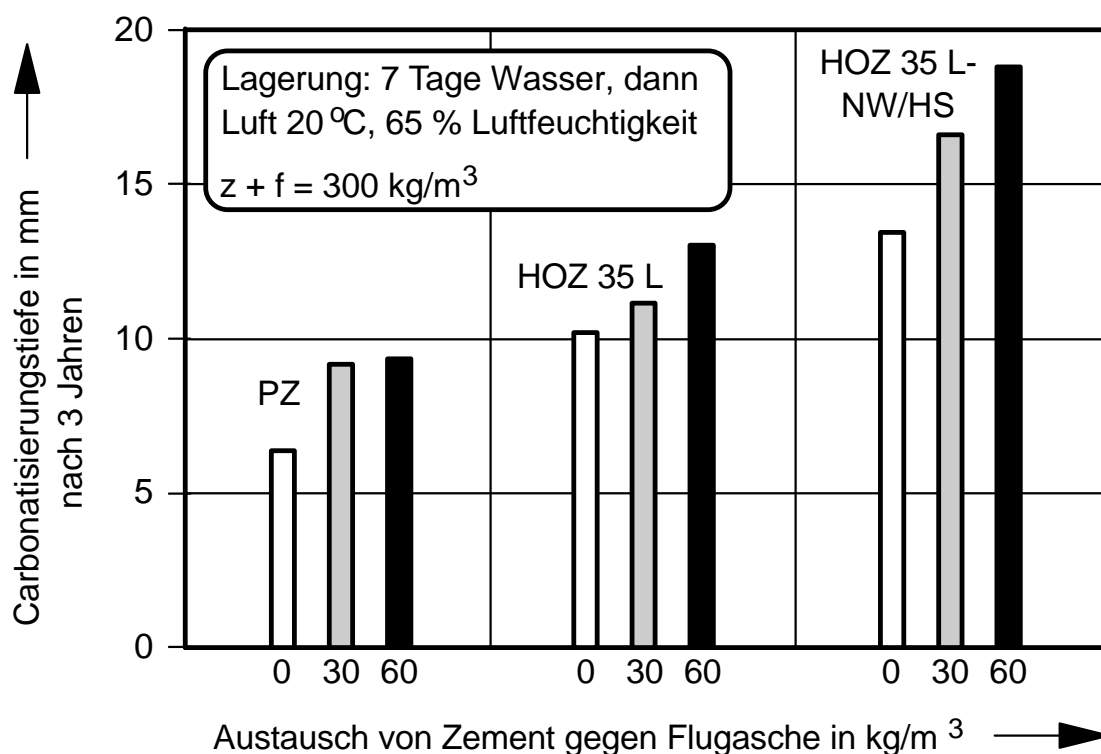


Bild 2.14: Einfluß von Flugaschezusätzen im Beton auf die Carbonatisierungstiefe /W9/

Insgesamt ist davon auszugehen, daß bei Beton aus hüttensandreichem Hochofenzement das Risiko einer geringfügig tiefer reichenden Carbonatisierung besteht /W5/.

Die Nachbehandlung von Betonoberflächen führt zu einer Erhöhung des Hydratationsgrades und damit zu einer dichteren Zementsteinstruktur. Die Dauer der Nachbehandlung steht in Abhängigkeit zu der Carbonatisierungstiefe von Beton. Eine kurze Nachbehandlung vervielfacht die Carbonatisierungstiefe erheblich /W7/. Durch die Carbonatisierung werden ebenfalls Eigenschaften wie die Festigkeit, die Permeabilität, die Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Angriffen sowie das Schwinden beeinflusst /W7/.

Die Aufnahme von Kohlendioxid ist vom Feuchtigkeitszustand des Betons abhängig. Weder wassergesättigte noch vollständig trockene Betone nehmen Kohlendioxid auf. Für den Ablauf der chemischen Reaktion ist ein gewisses Feuchtigkeitsniveau Voraussetzung /K4, W7/. Betone, die im Freien dem Niederschlag ausgesetzt sind, carbonatisieren wesentlich langsamer als gleiche Betonkörper, die ebenfalls im Freien, jedoch vor Niederschlag geschützt, z.B. unter einem Dach lagern. Die Begründung liegt darin, daß das Niederschlagswasser erst verdunsten muß, bevor der Carbonatisierungsvorgang fortschreiten kann /K4/.

Die Carbonatisierung kann beschleunigt werden durch erhöhte Kohlendioxidgehalte der Umgebungsluft, z.B. bei Schornsteinen. Der Carbonatisierungsfortschritt ist bei konstanter Lagerung bei 50 % bis 70 % relativer Feuchte maximal. Bei höherer Luftfeuchtigkeit verlangsamt sich der Carbonatisierungsfortschritt, bei 100 % relativer Feuchte oder Wasserlagerung ist er praktisch gleich Null /W7/.

2.3.4.3 Einfluß der Carbonatisierung auf die Hydratphasen

Die Carbonatisierung des Betons wird oft vereinfachend als Umwandlung des Calciumhydroxids zu Calciumcarbonat angegeben. Jedoch auch die anderen Hydratphasen im Zementstein wandeln sich bei der Carbonatisierung um. Die Hydratphasen und Umwandlungsprodukte sind in Tabelle 2.4 zugefaßt.

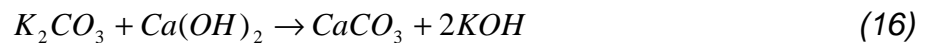
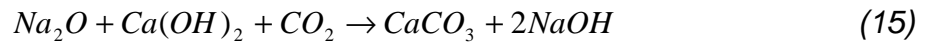
Die Reaktionen des Calciumhydroxids zum Calciumcarbonat ist mit einer etwa 11prozentigen Volumenzunahme verbunden, wodurch es zu einer Abnahme der Kapillarporosität kommt. Bei Betonen aus Hochofenzement bewirkt die Carbonatisierung dagegen keine Verringerung der Kapillarporosität, eher das Gegenteil.

| Hydratphasen | Carbonatisierungsprodukte |
|--|---|
| Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ | Calciumcarbonat $CaCO_3$ Wasser H_2O |
| Calciumsilikathydrate $3CaO \times 2SiO_2 \times 3H_2O$ $2CaO \times 2SiO_2 \times 2 H_2O$ | Calciumcarbonat $CaCO_3$ Silicatgel $SiO_2 \times nH_2O$ |
| Calciumaluminathydrate $3CaO \times Al_2O_3 \times 6H_2O,$ $4CaO \times Al_2O_3 \times 13H_2O$ | Calciumcarbonat $CaCO_3$ Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ Wasser H_2O |
| Monosulfat $3CaO \times Al_2O_3 \times CaSO_4 \times 12H_2O$ | Calciumcarbonat $CaCO_3$ Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ Gips $CaSO_4 \times 2H_2O$ Wasser H_2O |
| Ettringit $3CaO \times Al_2O_3 \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$ | Calciumcarbonat $CaCO_3$ Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ Gips $CaSO_4 \times 2H_2O$ Wasser H_2O |

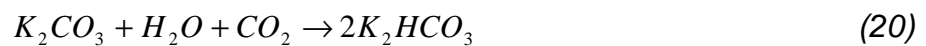
Tabelle 2.4: Carbonatisierungsprodukte bei der Carbonatisierung der Hydratphasen

Es wurde bei carbonatisierten Hochofenzementbetonen ein Anstieg des Kapillarporenanteils festgestellt /S8/. Die Ursachen für die unterschiedlichen Auswirkungen der Carbonatisierung auf das Gefüge von Portlandzement- und Hochofenzementbetonen lassen sich aus dem zementabhängigen Hydratphasenbestand herleiten.

Da Hochofenzemente weit weniger Calciumhydroxid bilden als Portlandzemente, stellt bei diesen Zementen nicht die Umsetzung des Calciumhydroxids sondern die Umwandlung der *CSH*-Phasen die entscheidende Carbonatisierungsreaktion dar. Dabei bildet sich neben Calciumcarbonat auch stark poröses Kieselgel, welches letztlich für den Anstieg der Kapillarporosität bei Hochofenzementbetonen verantwortlich gemacht wird. Bei der Carbonatisierung entsteht aus den *CSH*-Phasen neben Calciumcarbonat auch Silicatgel (Tabelle 2.4), welches sich mit den Alkalien zu Alkalisilicatgel verbinden kann. Gleichzeitig carbonatisieren auch die gelösten Alkalihydroxide *KOH* und *NaOH*. Dabei binden sie CO_2 , das in der Lösung sofort wieder mit dem dissoziierten Calciumhydroxid unter Bildung von Calciumcarbonat reagiert. So bleiben die Alkalihydroxide zunächst in der Porenlösung und erhalten so den hohen *pH*-Wert.



Erst wenn in der Porenlösung keine Calciumionen mehr vorhanden sind, reagieren die Alkaliionen unter Bildung fester Natrium- bzw. Kaliumhydrogencarbonate.



2.3.4.4 Wechselwirkungen zwischen carbonatisiertem Beton und Natriumchloridlösung

In carbonatisierten Beton dringen Wasser sowie chloridhaltige Lösungen schneller ein als in nicht carbonatisierten Beton /V3/. Obwohl durch den Carbonatisierungsvorgang eine Verdichtung des Porenraums im Beton erfolgt, liegt die Ursache der höheren Eindringgeschwindigkeit im Zerfall chloridhaltiger Hydratphasen infolge der Carbonatisierung /S12/. Untersuchungen von Schöner und Wierig /S4, W8/ ergaben ebenfalls ein unterschiedliches Eindringverhalten von Natriumchloridlösung in Abhängigkeit vom Carbonatisierungszustand. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden nur die Chloridionenkonzentrationen untersucht. Hierbei fand man die höchsten Chloridgehalte bei carbonatisierten Betonen aus Hochofenzement und die niedrigsten bei Betonen aus Portlandzement.

Im carbonatisierten Beton ist die Möglichkeit der Chloridbindung unter Bildung von Friedelschem Salz in den C_3A -Phasen nicht mehr gegeben, da dieses durch die Reaktion mit CO_2 bei der Carbonatisierung in Calciumcarbonat, Aluminiumhydroxid und Wasser umgewandelt wird. Das Chlorid kann ebenfalls vom Calciumhydroxid gebunden werden. Dieses wandelt sich durch den Carbonatisierungsvorgang in Calciumcarbonat um. Der Calciumhydroxidanteil im Beton vermindert sich entsprechend.

2.3.5 Veränderungen von Betoneigenschaften durch äußere Einwirkung von Natriumchloridlösungen

Die Beanspruchung von Beton mit Tausalzlösungen läßt Fragestellungen nach den physikalischen, chemischen und mineralogischen Veränderungen im Beton zu. Zu diesem Thema wurden zahlreiche Untersuchungen gerade im Hinblick auf Chloriddiffusion und Chloridbindevermögen von Beton durchgeführt.

Brodersen /B8/ stellte fest, daß aus Natriumchloridlösungen in Mörtel mehr Chloridionen eindiffundieren als Natriumionen. Daraus folgt, daß die Natriumionen im Mörtel stärker gegen die Calciumionen im Zementstein ausgetauscht werden als die Chloridionen. Des weiteren bestätigte Maultzsch /M2/ mit seinen Untersuchungen an 400 Tage alten Betonzylindern mit aufstehender Natriumchloridlösung, daß infolge der Einwirkung chloridhaltiger Lösungen die Alkaligehalte von Beton sehr stark verändert werden. Hierbei stellte sich bei Brodersen heraus, daß die Kationen nicht in gleicher Weise wie die Anionen in den Beton eindiffundieren. Im Betoninnern waren stets höhere Kationengehalte meßbar als an der Beanspruchungsseite. Das Konzentrationsprofil der Chloridionen weicht von dem der Natriumionen in der Form ab, daß das Maximum der Natriumionenkonzentrationen vor der maximalen Chloridioneneindringtiefe liegt /M2, H3/.

2.3.5.1 Veränderungen der Porenstruktur

Zur Ermittlung der Zusammenhänge zwischen in den Beton eindringender Natriumchloridlösung und Veränderungen in der Zementsteinporenstruktur wurden Porosität und Porenvolumen ermittelt. Untersuchungsergebnisse von Efes /E2/ ergaben nach einer 6- und 12-monatigen Lagerung von Mörtelproben in Natriumchloridlösung eine veränderte Porenstruktur mit Abnahme des Gesamt- und Gelporenanteils und einer Zunahme des Kapillarporenanteils. Als Ursache der Veränderung der Gelporenstruktur kommt die Bildung von chloridhaltigen Phasen in Frage, wie z.B. von Friedelschem Salz $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, $3CaO \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ oder $CS(H, Cl)$ /R5/. Die Zunahme der Kapillarporen kann mit den Ionenaustauschreaktionen insbesondere der OH^- -Ionen aus dem $Ca(OH)_2$ gegen die Chloridionen erklärt werden /E2/. Schimmelwitz /S3/ untersuchte den Einfluß einer Natriumchlorid-dauerbeanspruchung auf die Porenradienverteilung in Zementmörteln. Mit zuneh-

mender Natriumchloridkonzentration war eine Zunahme der Gelporenanteile (< 30 nm) und der Makroporenanteile (> 5 μm) feststellbar. Der Anteil der zementsteinbedingten Kapillarporen am Gesamtporenvolumen nahm mit zunehmender Salzkonzentration deutlich ab. Dies ist durch Reaktionen zwischen der Salzlösung und dem Zementstein zu erklären.

Ein weiterer Einfluß auf die Ionendiffusion aus wäßrigen Salzlösungen und auf die Porenstruktur von Beton ist die Carbonatisierung. Dieser Aspekt wurde in Bezug auf die Diffusion von Chloridionen in carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone untersucht /S4/. Die Durchlässigkeit für Chloridionen erwies sich bei carbonatisierten Beton als sehr viel höher als beim nicht carbonatisiertem Beton. Es wurden hohe Chloridkonzentrationen auch in größerem Oberflächenabstand gemessen.

2.3.5.2 Veränderungen im Mineralphasenbestand

Tausalzlösungen verändern den Mineralphasenbestand nicht nur abhängig von der Konzentration, sondern auch abhängig von der Einwirkungstemperatur im Beton /S3/. Besonders trifft dies für die tobermorit-ähnlichen Phasen, Ettringit und Carbonate sowie für Calciumhydroxidauslaugungen zu.

In den Tabellen 2.5 und 2.6 sind Intensitätsabstufungen von charakteristischen Röntgenbeugungsreflexen einzelner neugebildeter bzw. in ihrem Gehalt veränderter Mineralphasen für mit Tausalzlösung beanspruchte Proben aufgeführt. Die Anzahl der Kreuze bezeichnet den Gehalt der untersuchten Mineralphasen. Je mehr Kreuze in einem Feld vorhanden sind, desto höher ist der Gehalt an dieser Mineralphase. Die Veränderungen im Mineralbestand sind nur innerhalb der ersten 28 mm Abstand von der Betonoberfläche feststellbar.

Als Mineralneubildung tritt bei niedriger *NaCl*-Konzentration nur Friedelsches Salz auf, das deutlich sichtbare Reflexe bis 28 mm Oberflächenabstand erkennen läßt. Calciumhydroxid zeigt Auslaugungserscheinungen in Oberflächennähe und verändert seinen Gehalt mit zunehmender Tiefe ab etwa 28 mm nicht mehr (Tabelle 2.5).

| Mineralphasen | Abstand von der Probenoberfläche in mm | | | | | |
|---------------------------|--|------|-------|-------|-------|-------|
| | 0-7 | 7-14 | 14-21 | 21-28 | 28-35 | 35-42 |
| monosulfatähnliche Phasen | - | - | - | - | - | - |
| Friedelsches Salz | x | xxx | xxx | xx | - | - |
| $Ca(OH)_2$ | x | xx | xxx | xxx | xxx | xxx |
| $NaCl$ | - | - | - | - | - | - |
| $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ | - | - | - | - | - | - |

Tabelle 2.5: Lokale Verteilungen von Mineralphasen nach Beanspruchung durch 4prozentige Tausalzlösung an einem Zementmörtel aus *PZ 35 F /S3/*

| Mineralphasen | Abstand von der Probenoberfläche in mm | | | | | |
|---------------------------|--|------|-------|-------|-------|-------|
| | 0-7 | 7-14 | 14-21 | 21-28 | 28-35 | 35-42 |
| monosulfatähnliche Phasen | x | - | - | - | - | - |
| Friedelsches Salz | xxx | xx | xxx | x | - | - |
| $Ca(OH)_2$ | x | xx | xx | xxx | xxx | xxx |
| $NaCl$ | xxx | xx | x | - | - | - |
| $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ | x | xx | x | x | - | - |

Tabelle 2.6: Lokale Verteilungen von Mineralphasen nach Beanspruchung durch 20prozentige Tausalzlösung an einem Zementmörtel aus *PZ 35 F /S3/*

In 20prozentiger Tausalzlösung sind mehrere Mineralneubildungen nachzuweisen (Tabelle 2.6). In unmittelbarer Nähe der Oberfläche treten geringe Anteile an monosulfatähnlichen Phasen auf. Ein Nachweis von Friedelschem Salz war ebenfalls bis zu einer Tiefe von ca. 28 mm möglich. Eine Calciumhydroxidauslaugung in Oberflächennähe ist ebenfalls feststellbar.

Natriumchlorid als Kristallisat der Porenlösung zeigt deutliche Reflexe bis zu ca. 20 mm Abstand von der Probenoberfläche. Calciumchlorid konnte ebenfalls identifiziert werden und stellt ein Reaktionsprodukt von $NaCl$ und $Ca(OH)_2$ dar (Tabelle 2.6). Der Calciumhydroxidgehalt im Beton nimmt durch Natriumchlorideinwirkung stark ab /S3, L6/. Das Calciumhydroxid wird in wasserlösliches Calciumchlorid umgewandelt.

Die Chloridionen diffundieren schneller in den Zementstein als die zugehörigen Kationen. Die Chloridionen, die somit ohne die entsprechenden Kationen in der Porenlösung im Innern des Zementsteins vorhanden sind, lösen das Calciumhydroxid auf.

Die dabei freiwerdenden Hydroxidionen diffundieren zu den in den oberen Schichten verbliebenen Kationen und bilden mit ihnen entsprechende alkalische Lösungen. Entscheidend für das Lösungspotential ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Kations, d.h. bis zu welcher Tiefe Chloridionen ohne zugehörige Kationen vorliegen /U1/.

Die Calciumhydroxidabnahme durch Tausalzeinwirkung wurde qualitativ auch an Brückenbetonen nachgewiesen /S3/. Die Auslaugung des Calciumhydroxids ist nach Knöfel /K3/ von einer Vielzahl von Einflußfaktoren abhängig, wie z.B. von

- der Konzentration der Tausalzlösung,
- dem Dissoziationsgrad des Tausalzes in der Lösung sowie
- der Diffusionsgeschwindigkeit des Chloridions und des Kations.

Einige dieser Einflußfaktoren beeinflussen sich auch untereinander, beispielsweise sinkt der Dissoziationsgrad mit steigender Konzentration der Tausalzlösung. Die Folge davon kann die Ausbildung eines Optimums der Löslichkeit bei mittleren Konzentrationen sein, wie dies für die konzentrationsabhängige Auflösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Natriumchloridlösungen bekannt ist (Bild 2.15) /J2/.

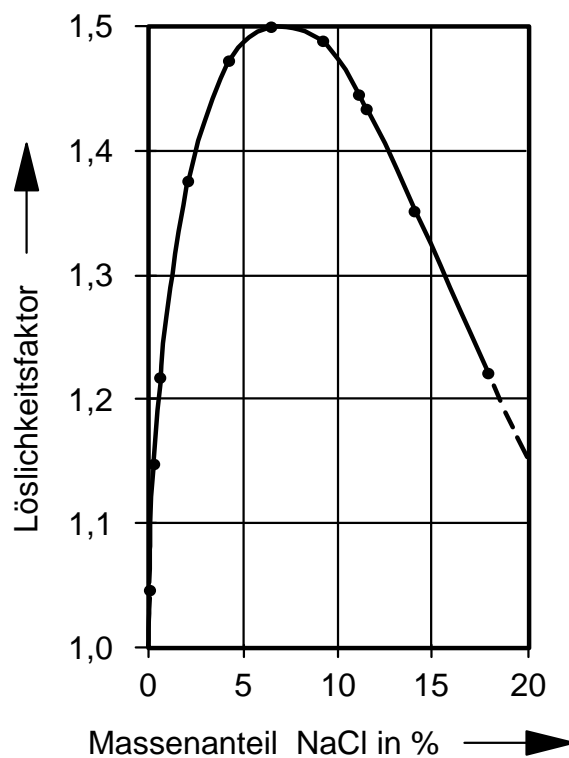


Bild 2.15: Relative $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Löslichkeit bei unterschiedlicher NaCl -Konzentration /J2/

Neben Calciumhydroxid können infolge Tausalzeinwirkung auch Calciumionen aus den *CSH*-Phasen herausgelöst werden. Allerdings läuft dieser Prozeß wesentlich langsamer und somit in geringerem Umfang ab als die Auflösung des Calciumhydroxids /K3, M2/.

2.3.5.3 Veränderungen der Betondruckfestigkeit

Nach Maultzsch /M2/ haben systematische Untersuchungen der Festigkeitsentwicklung von Zementmörtelprismen über einen Zeitraum von zwei Jahren gezeigt, daß diese von Natriumchloridlösung beeinflusst werden kann. Es wurde ein Festigkeitsrückgang durch die Salzeinwirkung festgestellt. Bei Extrapolation der Druckfestigkeitswerte würden sich die Werte nach rund 32 Jahren mit intensiver Salzeinwirkung auf rund 10 % des Ausgangswertes verringern. Zum Vergleich mit der Wirksamkeit anderer Lösungen werden diese Festigkeitswerte bei Beanspruchung z.B. mit Ammoniumchlorid schon nach ein bis zwei Jahren erreicht. Je nach Zementart war der Einfluß der Salzkonzentration in der Lösung auf die Festigkeit unterschiedlich. Ein aluminatreicher Zement wurde von einer geringer konzentrierten Natriumchloridlösung stärker negativ beeinflusst. Ein Vergleich der Druckfestigkeitsergebnisse von salzlösungsgelagerten und wassergelagerten Proben des gleichen Alters ergab mit der Zeit kontinuierlich abnehmende relative Festigkeiten. Nach rund zwei Jahren blieb die Festigkeit um 10 % bis 25 % hinter derjenigen der gleichaltrigen wassergelagerten Proben zurück (Bild 2.16) /S3/.

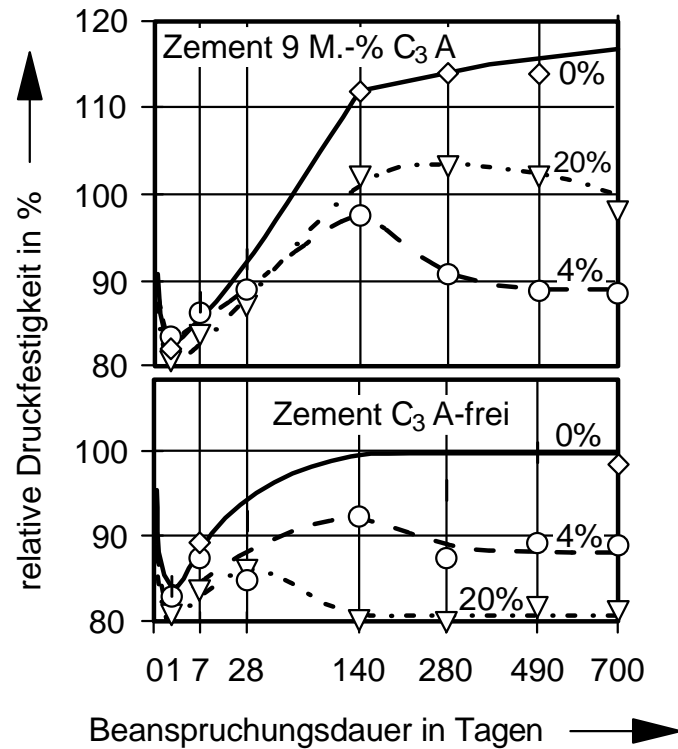


Bild 2.16: Relative Druckfestigkeit von Mörtelprismen bezogen auf die Ausgangsfestigkeit vor Einlagerung in 0-, 4- bzw. 20prozentige NaCl-Lösung /S3/

2.3.6 Einflüsse auf die Diffusion von Alkaliionen

Nach Maultzsch /M3/ sind die Transportvorgänge der Alkalien (Kationen) mit denen der Chloridionen (Anionen) eng verbunden. Die Austauschvorgänge zwischen den Kationen einer Salzlösung und dem Zementstein sind sehr komplex. Die Kationenaufnahme erfolgt durch elektrostatische Kräfte in Abhängigkeit vom Radius des hydratisierten Ions. Es wird angenommen, daß die Aufnahme von Kationen und Anionen nach getrennten Mechanismen erfolgen, z.B. Kationenaufnahme durch elektrostatische Bindung und Anionenaufnahme durch chemische Bindung /S1/.

Für die Durchlässigkeit des Betons für Alkaliionen sind die Radiengrößen der in den Beton eindringenden Ionen von Bedeutung. Die positiv geladenen Alkaliionen lagern in wäßriger Lösung mehr Hydroxidionen an und haben dementsprechend auch eine größere Hydrathülle als z.B. die Chloridionen. Daraus folgt, daß die Beweglichkeit der Alkaliionen infolge ihres größeren hydraulischen Radius sehr viel kleiner ist als die von Chloridionen. Nach Brodersen /B8/ nimmt die Transportgeschwindigkeit der Ionen mit zunehmendem Ionenradius nicht ab. Die großen Chloridionen wiesen im

Vergleich zu den Natriumionen eine doppelt so hohe Transportgeschwindigkeit auf. Demzufolge bestehen starke Unterschiede in der Beweglichkeit von Natrium- und Chloridionen in wäßriger Lösung. Die Beweglichkeit des Natriumions ist im Vergleich zum Chloridion im Verhältnis 1 : 0,7 kleiner. Verantwortlich für die unterschiedliche Ionenbeweglichkeit sind die Austauschvorgänge im Zementstein /B8/.

Weitere Untersuchungen von Brodersen /B8/ zeigten mit zunehmender Temperatur eine starke Zunahme des Transportes und der Beweglichkeit von Natriumionen gegenüber Chloridionen. Bei der Diffusion einer 3molaren *NaCl*-Lösung durch Proben aus Portlandzement *PZ 35 F* (w/z-Wert = 0,60; Hydratationsdauer = 28 Tage), wurde mit steigender Umgebungstemperatur auch eine überproportionale Zunahme der Transportgeschwindigkeit des Natriumions gegenüber dem Chloridion beobachtet. Eine Erklärung hierfür ist, daß mit steigender Temperatur und Chloridkonzentration mehr Chloridionen in den Hydratationsprodukten des Tricalciumaluminats und Aluminatferrits gebunden werden können /B8/. Unter dieser Voraussetzung können dann mehr Natriumionen in den Beton diffundieren. Bedeutend für den Ionentransport ist die Porenstruktur des Betons. Die Dichtigkeit des Betons ist nach Bakker /B2/ nicht konstant, sondern nimmt mit der Zeit zu. Mit dem Fortschreiten der Hydratation werden Reaktionsprodukte gebildet, welche die noch vorhandene offene Struktur des Betons weiter verschließen. Demnach bestimmt die Menge der gebildeten Hydratationsprodukte den Grad der Durchlässigkeit von Beton. Dadurch nimmt die Zementart Einfluß auf die Betondurchlässigkeit. Viele Untersuchungen bestätigen einen Zusammenhang zwischen dem Hüttensandgehalt des Zementsteins und den Diffusionskoeffizienten für Chloridionen und für Natriumionen /B2, B8, S4/. Die Durchlässigkeit des Zementsteins bzw. Betons für Natriumionen ist ca. halb so groß wie für Chloridionen. Begründung hierfür sind Ionenaustauschvorgänge, die zwischen Hydroxid- und Chloridionen in größerem Umfang stattfinden als z.B. zwischen Kalium- und Natriumionen (Bild 2.17).

Der Hochofenzement bietet eine hochdispersive Zementgeloberfläche an, an der die in einer elektrochemischen Doppelschicht gebundenen Hydroxidionen gegen die Chlorid- bzw. Natriumionen ausgetauscht werden können.

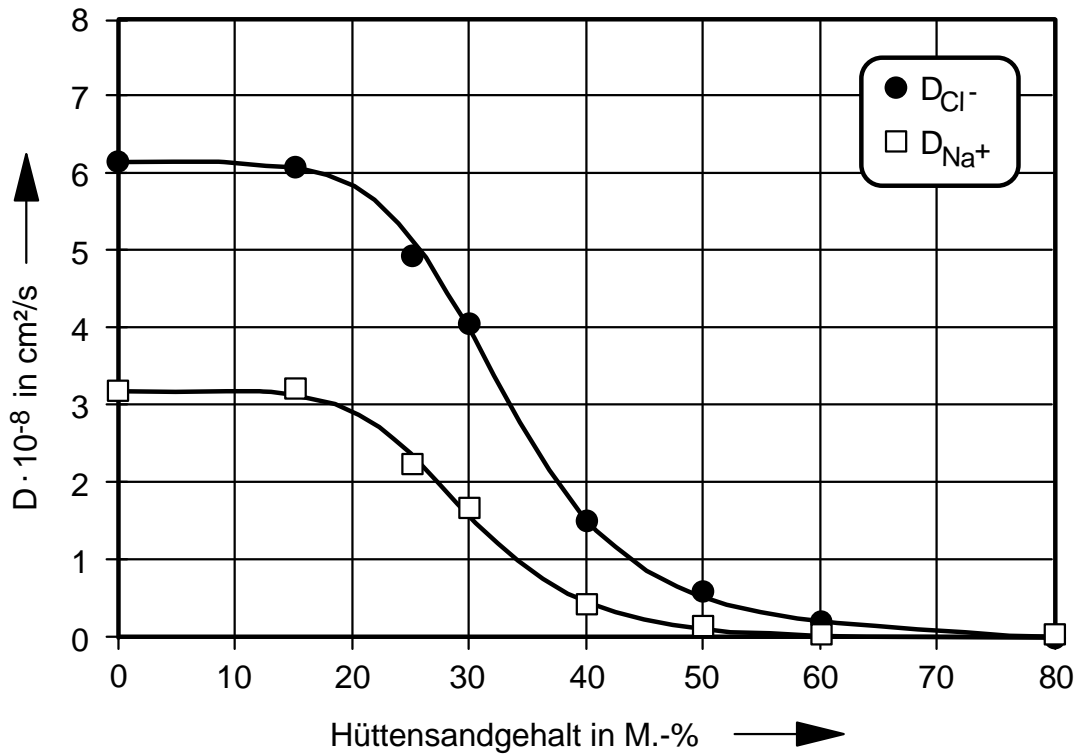


Bild 2.17: Diffusionskoeffizienten von Zementsteinen ($w/z = 0,60$, 28 Tage Wasserlagerung, 3-molare $NaCl$ -Lösung, $21\text{ }^\circ C$ /B8/

Dieses führt zu einer festen Chloridbindung und einer Dämpfung der Transportgeschwindigkeit von Chloridionen, wodurch auch die Transportvorgänge der Kationen beeinflusst werden (Bild 2.17) /B8/.

Das Porenvolumen für Radien größer als 30 nm, der bestimmende Anteil der Kapillarporen des Zementsteins, ist nach Brodersen /B8/ ebenfalls als bestimmender Faktor für die Transporteigenschaften von Chlorid- und Natriumionen zu sehen.

Das Gefüge von Betonen aus Hochofenzement weist niedrigere Kapillarporenanteile auf als das Gefüge von Portlandzementbetonen. Die Ionentransportvorgänge im Beton finden im Kapillarporenbereich statt und somit erweist sich der Beton aus Hochofenzement gegenüber eindringenden Ionen als widerstandsfähiger aufgrund des geringen Kapillarporengehalt /B8/.

2.4 Zusammenfassung und Ableitung des Versuchsprogramms

Zum Eindringverhalten von Chloridionen in Beton liegen zahlreiche Untersuchungen vor, weil das Vorhandensein von Chloridionen eine Gefahr für die Stahlbewehrung bedeutet. Eine Chloridkorrosion an der Stahlbewehrung kann stattfinden, wenn im Beton eine hohe Konzentration von freien Chloridionen vorliegt. Ursprung der Chloride sind Tausalzlösungen oder Meerwasser, in denen die Chloride als Verbindungen von Natrium-, Kalium-, und Calciumchlorid vorliegen.

Bei Kontakt von Tausalzlösungen aus Natriumchlorid mit Beton dringen nicht nur Chloridionen in den Beton ein, sondern auch Natriumionen. Durch diese zusätzliche Alkalizufuhr von außen kann unter bestimmten Voraussetzungen, z.B. ausreichend Feuchtigkeit, alkalireaktiver Betonzuschlag, hoher wirksamer Alkaligehalt im Beton eine Alkalikieselsäurereaktion ausgelöst werden /B7/.

Im Zusammenhang mit dem Eindringen von Natriumchloridlösung in Beton ist bekannt, daß die Transportvorgänge der Natrium- und Chloridionen mit dem Chloridbindevermögen des Betons zusammenhängen. Die parallele Analyse der Chlorid- und Natriumkonzentrationen für unterschiedliche Betonzusammensetzungen erfolgte nur in wenigen Arbeiten /M2, H3/.

Das Eindring- und Transportverhalten der Alkaliionen aus der Natriumchloridlösung in carbonatisierten Beton wurde bisher nicht untersucht. Man geht davon aus, daß wegen der verringerten Hydroxidionenkonzentration die Gefahr einer Alkalikieselsäurereaktion im carbonatisierten Beton nicht besteht.

In eigenen Vorversuchen wurde eine sehr hohe Alkalikonzentration auch in großem Oberflächenabstand im carbonatisierten Beton durch eindringende Natriumchloridlösung festgestellt. Unklar ist auch der Einfluß der verwendeten Bindemittel auf diese festgestellten hohen Natriumkonzentrationen und wie sich diese im Beton auswirken können. Weiterhin ungeklärt ist, ob eine Alkalikieselsäurereaktion, ausgelöst durch äußere Alkalizufuhr in carbonatisierte Betone stattfinden kann.

3 Entwicklung des Versuchsprogramms

Die festgestellten Forschungsdefizite hinsichtlich der Alkaliionendiffusion in Beton werden im Rahmen der Arbeit durch systematische Untersuchungen von Ionen-transportvorgängen und deren Auswirkungen behoben.

In der ersten Stufe erfolgt die Untersuchung der Alkaliionendiffusion an einem ausgewählten Spektrum von Bindemitteln, das in Kapitel 4.1 definiert wird. Die hierzu erforderlichen Proben werden aus dem Forschungsvorhaben Chloriddiffusion /S4/ übernommen und weiteren Analysen hinsichtlich der Diffusion von Natrium- und Kaliumionen unterzogen.

Aussagekräftige Informationen über das Diffusionsverhalten werden mittels bindemittelspezifischer Konzentrationsprofile gewonnen, die für die Natrium- und Kaliumionen als Funktion der Eindringtiefe ermittelt werden. Konzentrationsprofile für Chloridionen werden ebenfalls erzeugt. Die hierzu erforderlichen Daten stammen aus dem o.g. Forschungsvorhaben. Somit lassen sich systematische Vergleiche durchführen und existierende Zusammenhänge und Wechselwirkungen zwischen Chlorid-, Natrium- und Kaliumionen aufzeigen. Hieraus wiederum können die Einflüsse der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Betone auf die Natrium- und Kaliumdiffusion unter Berücksichtigung des Carbonatisierungszustandes geklärt werden.

In der zweiten Stufe werden Porositätsuntersuchungen durchgeführt, um den Einfluß von Natriumchloridlösung auf das Porengefüge der untersuchten Betone aufzuzeigen. Für die in Kapitel 5.1. definierten Versuchsumfänge wird die Porenradienverteilung bestimmt, die durch den Carbonatisierungszustand und durch die eindringende Natriumchloridlösung bindemittelspezifisch beeinflusst wird. Als Referenz wird dasselbe Probenspektrum zusätzlich ohne Einfluß der *NaCl*-Lösung untersucht.

Durch die Ergebnisse der Stufen Eins und Zwei wird die Grundlage geschaffen, für eine in Kapitel 7 entwickelte Klassifizierungsmethode für Betone, die sowohl das Diffusionsverhalten der untersuchten Ionen als auch die Wirkung auf das Porengefüge abbildet. Hiermit wird erstmalig eine kombinierte Betrachtungsmethode für die-

se beiden Einflußgrößen auf carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone dargestellt.

In der dritten Stufe wird darüber hinaus der bisher unzureichende Kenntnisstand zur Alkalikieselsäurereaktion erweitert. Speziell auf die Fragestellung nach den Auswirkungen der Natriumchlorid-Einwirkung wird eingegangen. Hierzu werden gezielt Betone mit reaktivem Zuschlag gemäß Definition in Kapitel 6.1 verwendet, die in der chemische Zusammensetzung den in den ersten Stufen untersuchten Betonen entsprechen. Insbesondere wird anstelle des Zuschlagstoffes Rheinkies der alkalireaktive Zuschlag Duranglas verwendet, um im Labormaßstab Dehnungs- und Schädigungsprozesse nachweisen zu können. Auf diesem Wege erfolgt der Nachweis einer Alkalikieselsäurereaktion. Zur Absicherung der Ergebnisse dienen Resonanzfrequenzmessungen und Festigkeitsprüfungen. Auch in dieser Versuchsstufe wird als Referenz dasselbe Probenspektrum zusätzlich ohne Einfluß der *NaCl*-Lösung untersucht.

Das Versuchsprogramm schafft somit einen gesamthaften systematischen Überblick über die Einflüsse von Natriumchloridlösung auf

- die Höhe der Natrium- und Kaliumkonzentration als Funktion der Eindringtiefe,
- das Porensystem sowie
- die Auslösung und Ausprägung der Alkalikieselsäurereaktion in carbonatisierten und nicht carbonatisierten Betonen.

4 Versuche zur Alkaliionendiffusion

Die hier durchgeführten Versuche schließen an Arbeiten zur Chloriddiffusion von Wierig und Schöner /W8, S4/ an. Die in diesem Forschungsvorhaben hergestellten Probekörper werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiteren Untersuchungen unterzogen.

4.1 Versuchsprogramm

Die in Natriumchloridlösung eingelagerten carbonatisierten und nicht carbonatisierten Probekörper wurden auf ihre Natrium- und Kaliumkonzentration in Abhängigkeit von der Eindringtiefe untersucht. Die Überprüfung der Kaliumkonzentrationen sollte zeigen, ob Auslaugungserscheinungen im Beton infolge der Einlagerung in *NaCl*-Lösung zu verzeichnen sind.

Tabelle 4.1 zeigt neben einer Übersicht über die abgeschlossenen chemischen Analysen der Chloridkonzentrationen von Wierig und Schöner /W8, S4/ die Analysen der Natrium- und Kaliumkonzentrationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

| Bindemittelvariante | Versuchsprogramm | | | | | |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-----------------------------|-----------------|----------------|
| | nicht carbonatisiert | | | carbonatisiert | | |
| | Cl ⁻ /W8, S4/ | Na ⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ /W8, S4/ | Na ⁺ | K ⁺ |
| <i>PZ 35 F</i> | x | x | x | x | x | x |
| <i>PZ 35 F-FA</i> | x | x | x | x | x | x |
| <i>PZ 35 F-SF</i> | x | x | x | x | x | x |
| <i>PZ 35 F-HS</i> | x | x | x | x | x | x |
| <i>PZ 45 F-HS</i> | x | x | x | x | x | x |
| <i>HOZ 35 L</i> | x | x | x | x | x | x |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | x | x | x | x | x | x |
| <i>TrZ 35 L</i> | x | x | x | x | x | x |
| <i>FAHZ 35 F</i> | x | x | x | x | x | x |
| <i>FAZ 35 F</i> | x | x | x | x | x | x |

x = durchgeführte Untersuchung

Tabelle 4.1: Übersicht der durchgeführten Untersuchungen

4.2 Spektroskopische Analyse der Natrium- und Kaliumkonzentrationen

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines ICP-Massenspektrometers Optima 3000 DV der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Nachweisgrenzen umfassen den Meßbereich von 0,05 µg/l bis 5 µg/l /P1/.

Für die Analyse wurden die in Lösung befindlichen Elemente zunächst zerstäubt. Das Aerosol wurde über eine Plasmafackel in ein Argonplasma gedüst. In diesem induktiv gekoppelten Plasma wurden einfach geladene Ionen der zu bestimmenden Elemente erzeugt, die in einem Massenspektrometer (Quadrupol-Massenanalysator) nachzuweisen waren.

Der Meßbereich des Massenspektrometers reicht von 0 bis 300 amu (atomic mass unit; entsprechend 1/12 des Kohlenstoffisotops ^{12}C). Das Massenspektrum ist einfach aufgebaut. Die kurzlebigen natürlichen und künstlichen Isotope können unberücksichtigt bleiben.

Das Element Natrium ist mit nur einer Massenlinie bei 588,995 nm Wellenlänge vertreten. Spektrometer mit verkürztem Wellenlängenbereich stellen für Messungen nur die wesentlich nachweisschwächeren Massenlinien bei 330,237 nm und 330,298 nm zur Verfügung. Die erste dieser Linien wird durch Titan und die zweite durch Eisen gestört. Aus diesem Grund sind sie für genaue Natriumbestimmungen ungeeignet.

Für das Element Kalium stehen zwei nachweisstarke störungsfreie Massenlinien bei 766,490 nm und 769,896 nm zur Verfügung. Für Geräte mit verkürztem Wellenlängenbereich sind die Massenlinien bei 404,414 nm und 404,721 nm vorhanden, allerdings sehr nachweisschwach /H2/.

Störgrößen können hohe Calcium-, Silicium-, Aluminium- und Eisenwerte sein, die sich eventuell störend auf Messungen von Spurenelementen auswirken. Die Aufschlußchemikalien können ebenfalls das Analyseergebnis beeinflussen, z.B. bei Verwendung von starken Mineralsäuren wie Salpeter-, Fluß- und Salzsäure /V1/. Die ICP-Massenspektrometer zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Signale von der Oberflächenspannung, Viskosität und Dichte der Meßlösungen. Durch den Einsatz

innerer Standards und durch Verdünnung der Meßlösungen werden die Fehler in tolerierbaren Grenzen gehalten /H2/.

Zur Präparation für die Analyse der Natrium- und Kaliumkonzentration wurde eine gemahlene und getrocknete Probeneinwaage von 500 mg mit 50 ml deionisiertem Wasser und 10 ml Salzsäure (1:1 verdünnt) versetzt. Diese Mischung wurde bis kurz vor Erreichen des Siedepunktes 15 Minuten gekocht und danach filtriert. Anschließend wurde die Lösung mit deionisiertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt und in verschlossenen Glaskolben bis zur Analyse aufbewahrt. Dieses Verfahren wurde in Anlehnung an DIN EN 196 Teil 2 /D1/ durchgeführt.

Mit Hilfe des Massenspektrometers wurden die Natrium- und Kaliumkonzentrationen bestimmt. Hierzu erfolgte zunächst eine Kalibrierung des Gerätes mit Hilfe einer Natriumstandard- bzw. Kaliumstandardlösung mit bekannter Konzentration.

4.3 Versuchsmaterial zur Bestimmung der Alkalikonzentrationen

Zur Herstellung der Betonprismen wurden acht unterschiedliche Zemente als Bindemittelvarianten ausgewählt:

- 3 Portlandzemente (*PZ 35 F*, *PZ 35 F-HS*, *PZ 45 F-HS*)
- 2 Hochofenzemente (*HOZ 35 L*, *HOZ 35 L-NW/HS*)
- 1 Flugaschezement (*FAZ 35 F*)
- 1 Flugaschehüttenzement (*FAHZ 35 F*)
- 1 Traßzement (*TrZ 35 L*)

In zwei weiteren Bindemittelvarianten wurden Anteile des Portlandzements gegen Flugasche- bzw. Silicastaubanteile ausgetauscht. Die Mengenanteile sind in Tabelle A1.7 im Anhang dargestellt. Das Mischungsverhältnis der Betonvarianten betrug für die Massenanteile Zement : Zuschlag : Wasser = 1 : 4,5 : 0,6 /S4, W8/.

4.3.1 Zement und Zusatzstoffe

Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente zur Herstellung der Betonvarianten für die Einlagerung in Natriumchloridlösung ist im Anhang in Tabelle A1.1 dargestellt. Die Eigenschaften der verwendeten Zemente

entsprechen den Anforderungen gemäß DIN 1164 /D6/. Die zugehörigen Daten sind den Tabellen A1.3 und A1.4 im Anhang zu entnehmen.

Die chemische Zusammensetzung von Flugasche und Silicastaub kann der Tabelle A1.5 im Anhang entnommen werden. Bei der verwendeten Flugasche handelt es sich um eine Steinkohlenflugasche aus einer Trockenfeuerung mit Prüfzeichen als Betonzusatzstoff nach DIN 1045 /D5/.

4.3.2 Wasser

Es wurde Leitungswasser verwendet. Der Wasserzementwert w/z betrug 0,60.

4.3.3 Zuschlagmaterial

Das Zuschlagmaterial für die in Natriumchloridlösung eingelagerten Prüfkörper /S4, W8/ und für die nicht eingelagerten Vergleichsprüfkörper /S5, W9/ bestand aus Rheinmaterial mit einem Größtkorndurchmesser von 8 mm. Die Sieblinien lagen etwa in der Mitte zwischen den Grenzsieblinien A_8 und B_8 nach DIN 1045 /D5/. Eine Kornzusammensetzung der verwendeten Sieblinien ist in Bild 4.1 dargestellt.

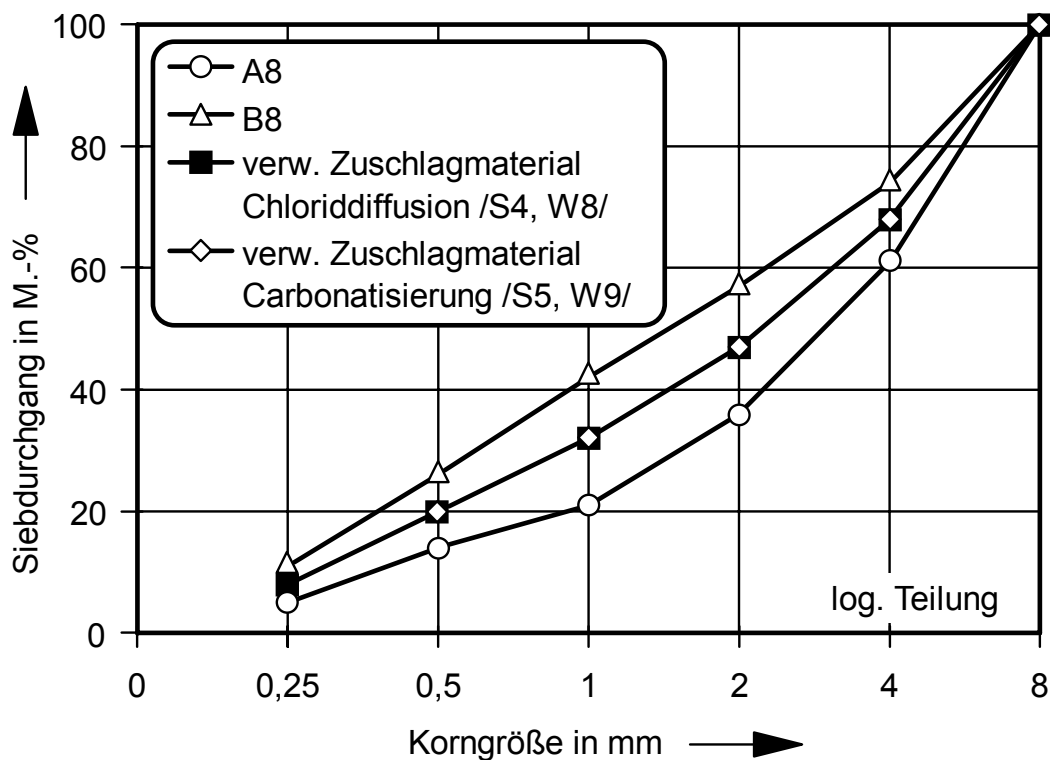


Bild 4.1: Sieblinie des Zuschlaggemischs

4.3.4 Herstellung und Lagerung der Betone

Mit den vorstehend erläuterten Versuchsmaterialien wurden die Betone im Rahmen des Forschungsvorhabens Chloriddiffusion /S4, W8/ gemäß der Zusammensetzung nach Tabelle A1.7 hergestellt und in Stahlschalungen für Prismen mit den Abmessungen 4 cm x 4 cm x 16 cm verdichtet. Nach einem Tag wurden die Prüfkörper entformt und bis zum 7. Tag nach Herstellung bei +20 °C unter Wasser und anschließend nochmals weitere 7 Tage trocken im Normalklima bei 20 °C gelagert. 14 Tage nach der Herstellung erfolgte eine separate Weiterbehandlung der Prüfkörper. Die erste Hälfte der Prismen wurde bei ca. 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit mit 3 Vol.-% CO₂ beschleunigt carbonatisiert. Dazu wurde normale Raumluft in einem dichten Schrankraum auf etwa 100fache CO₂-Konzentration angereichert. Durch die Anreicherung der Luft mit CO₂ konnte so sehr schnell ein Zustand provoziert werden, der sich auf natürliche Art und Weise erst nach Jahren eingestellt hätte (Zeitraffereffekt durch Schnellcarbonatisierung) /R1/. Die zweite Hälfte der Prismen wurden in Exsikkatoren aufbewahrt, in denen unter gleichen Klimabedingungen die Luft mittels Kaliumhydroxidfiltern weitestgehend kohlendioxidfrei gehalten wurde /S4/. Die Zustände „carbonatisiert“ und „nicht carbonatisiert“ wurden an separat hergestellten Kontrollprismen mit dem Farbindikator Phenolphthalein überprüft. An Teilstücken der Kontrollprismen wurde weiterhin die Trockenrohddichte nach Trocknung bei 105 °C und die volumenbezogene Wasseraufnahme bei atmosphärischem Druck und bei 150 bar Druck nach DIN 52103 /D10/ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle A1.6 im Anhang dargestellt /S4/.

Die Mantelflächen der Mörtelprismen wurden sofort nach der Entnahme aus dem CO₂-Schrank bzw. den Exsikkatoren mit einem 2-Komponenten-Reaktionsharz auf Epoxidharzbasis abgedichtet. Die Stirnseiten blieben unbehandelt, so daß ungehindert Flüssigkeit eintreten konnte. Der Ausgangszustand der Mörtelprismen für die Einlagerung in Natriumchloridlösung sollte möglichst wassergesättigt sein. Die Begründung hierfür ist die Abhängigkeit des Eindringvorganges der Ionen vom Feuchtigkeitszustand des Betons („Huckepack“-Transport bei kapillarem Aufsaugen von Chloridlösungen in trockenem Beton, bei wassergesättigtem Beton dagegen Diffusion in der Porenfüllung) /M2, V2/. Um eine möglichst weitgehende Entlüftung des Porenraums in den Prismen zu gewährleisten, wurde der Eindringvorgang des Was-

sers in drei Einlagerungsphasen unterteilt. Die zeitliche Abfolge der drei Einlagerungsphasen ist in Tabelle 4.2 dargestellt.

| Einlagerungsphasen der Mörtelprismen im Wasserbad | | | |
|--|--------|--------------------|---|
| Lage der Mörtelprismen | Medium | Dauer der Lagerung | Höhe des Wasserspiegels |
| stehend auf Leisten | Wasser | 4 Tage | 1 cm unter der oberen Stirnseite |
| Schrägstellung | Wasser | 3 Tage | obere Stirnseite taucht zur Hälfte ins Wasser ein |
| liegend auf Leisten | Wasser | 4 Tage | Prüfkörper ganz von Wasser bedeckt |

Tabelle 4.2: Einlagerungsphasen bei der Wassersättigung der Mörtelprismen /S4/

Nach der Wassersättigung wurden die Mörtelprismen in verschließbaren Kunststoffbehältern eingelagert, die mit einer 6prozentigen Natriumchloridlösung befüllt waren. Die Mörtelprismen wurden jeweils für eine Bindemittelvariante und einen Carbonatisierungszustand zusammen gelagert. Die Menge an Natriumchloridlösung stand zum Prismenvolumen in einem Verhältnis 5:1. Dieses wurde durch die monatliche Erneuerung der Natriumchloridlösung über den Versuchszeitraum sichergestellt. Die Einlagerungsdauer der Mörtelprismen in die Natriumchloridlösung betrug zwei Jahre.

4.4 Probekörperherstellung zur Bestimmung der Natrium- und Kaliumkonzentrationen

Nach der zweijährigen Einlagerungsphase wurden die Mörtelprismen der 6prozentigen Natriumchloridlösung entnommen und mit einer trocken arbeitenden Gesteinsäge die äußeren 5 mm von der Mantelfläche abgetrennt. Die Restprismen hatten die äußeren Abmessungen von 3 cm x 3 cm x 16 cm (Bild 4.2).

Die Mörtelprismen für Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens Chloriddiffusion /S4/ wurden wie folgt vorbereitet: Durch einen trockenen Sägeschnitt wurden sechs Prismenscheiben mit den Abmessungen 3 cm x 3 cm x 0,7 cm abgetrennt. Die Prismenscheiben wurden zunächst für die argentometrische Bestimmung des Chloridgehalts präpariert.

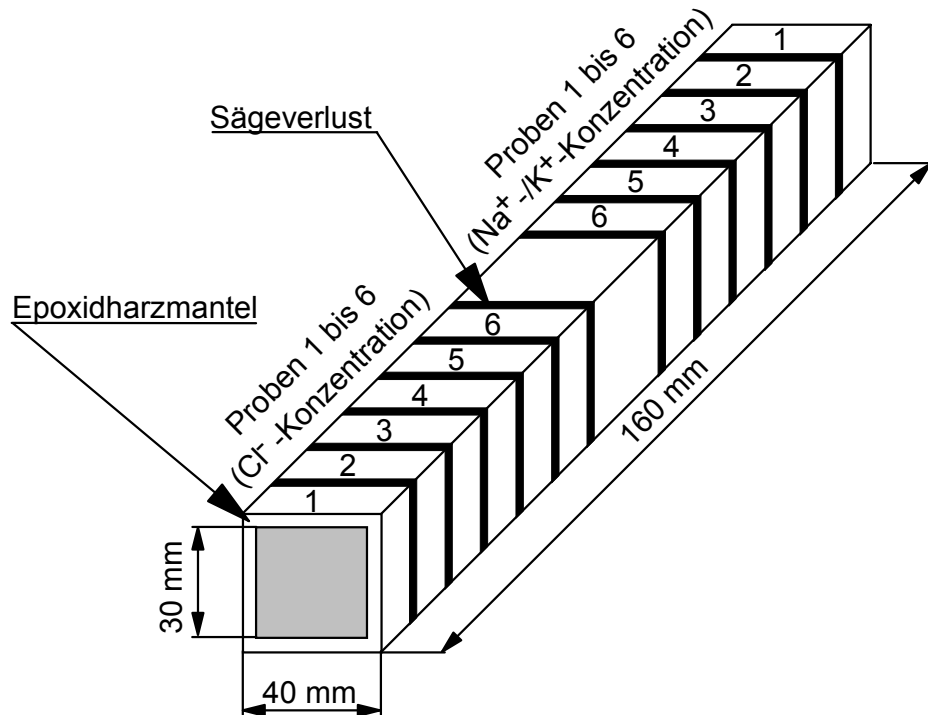


Bild 4.2: Betonprisma mit Epoxidharzbeschichtung an den Mantelflächen

Die verbleibenden Restkörper lagerten in verschlossenen Kunststoffbehältern bei Normalklima bis zur Durchführung des dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungsprogramms. Sie wurden dann ebenfalls in Prismenscheiben aufgeteilt und standen für die chemische Analyse des Natrium- und Kaliumgehalts sowie der Porosität zur Verfügung. Die Prismenscheiben wurden hierzu in Viertel aufgeteilt, von denen zwei Viertel für die Analyse der Natrium- und Kaliumkonzentrationen verwendet wurden.

Im Längsschnitt durch ein Betonprisma ist zu erkennen, daß beim Sägen in Scheiben Verluste durch den Sägeschnitt zu verzeichnen sind (Bild 4.2). Diese Verluste wurden verifiziert durch Dickenmessung der Prismenscheiben und Dickenmessung des Restkörpers mit Hilfe eines Meßschiebers. Das Meßergebnis ist somit auf 0,1 mm genau angegeben.

4.5 Ergebnisdarstellung

Die Natrium- und Kaliumkonzentrationen der Betone sind in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Natriumchloridlösung dargestellt. Die Darstellung in Konzentrationsprofilen erfolgt durch Zuordnung der ermittelten Konzentrationswerte der Ionen in der

Probe zum geometrischen Mittelpunkt der Probestücke (Prismenscheiben) entsprechend ihrer ursprünglichen Lage im Prüfkörper.

In der grafischen Darstellung der Konzentrationsprofile gibt die Abszisse den Abstand von der Stirnseite des Betonprismas an. Die Ordinatenachsen zeigen auf der linken Achse die Ionenkonzentration in Prozent der Trockenmasse und auf der rechten Achse die Ionenkonzentration in Prozent vom Zementgehalt des Prüfkörpers (Bild 4.3).

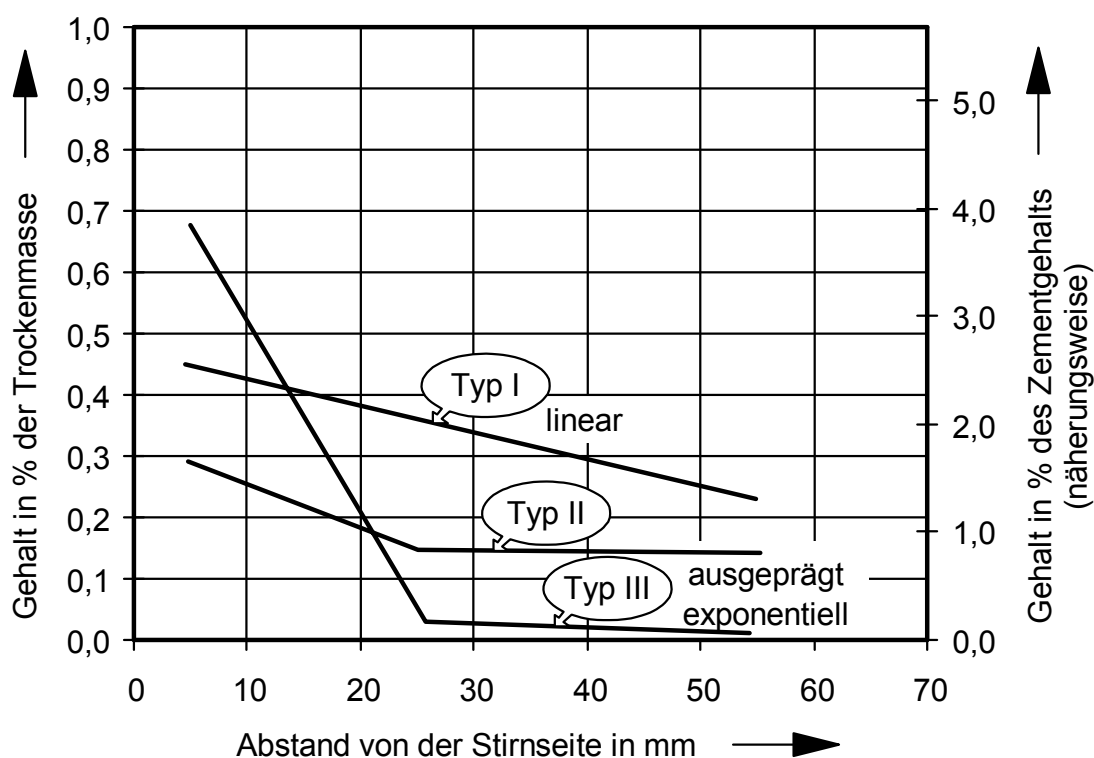


Bild 4.3: Charakteristische Kurvenverläufe von Konzentrationsprofilen

Die Konzentrationsprofile stellen sich in drei charakteristischen Formen dar, die folgendermaßen interpretiert werden:

- Typ I: angenähert linearer Kurvenverlauf
- Typ II: flacher angenähert exponentieller Kurvenverlauf, bei geringem Stirnseitenabstand leicht erhöhter Gradient gegenüber dem Prismenkern
- Typ III: steiler angenähert exponentieller Kurvenverlauf, bei geringem Stirnseitenabstand sehr stark erhöhter Gradient gegenüber dem Prismenkern

Die Prüfkörper setzen sich aus dem Bindemittel, dem hierin chemisch gebundenen Anteil des Wassers und dem Zuschlag zusammen. Bei der Bestimmung der Ionenkonzentration wurde davon ausgegangen, daß der Anteil des chemisch gebundenen Wassers 20 M.-% des Zements beziehungsweise des wirksamen Bindemittels betrug /S2/. Es ergab sich somit ein Faktor, mit dem alle Bindemittelkonzentrationen pauschal beaufschlagt wurden, um den prozentualen Zementgehalt (auf Basis der Angabe in Prozent der Trockenmasse) angeben zu können. Der Faktor berechnet sich wie folgt:

$$\frac{(375 \text{ kg Zement} \cdot 1,2) + 1680 \text{ kg Zuschlag}}{375 \text{ kg Zement}} = 5,68 \quad (21)$$

$$\text{Annahme: } z \cdot 1,2 + g = \text{Trockenmasse}$$

4.5.1 Natriumkonzentrationen

Die Frage, ob eine Anreicherung von Alkaliionen im Zementstein als Folge der Einlagerung in Natriumchloridlösung stattgefunden hat, wird durch Analyse der vorliegenden Ionenkonzentrationsprofile geklärt.

In den folgenden Kapiteln sind die verwendeten Zementarten und ihre Auswirkungen auf die Höhe der Natriumionenkonzentrationen mit zunehmender Eindringtiefe in nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone dargestellt. Es erfolgt eine Zuordnung der Betone nach dem in Bild 4.3 vorgestellten Eindringsschema gemäß Typ I, Typ II und Typ III.

4.5.1.1 Portlandzemente

Die Natriumionenkonzentrationen der nicht carbonatisierten Portlandzementbetone (Bild 4.4) liegen im Stirnseitenbereich in der Größenordnung von ca. 0,15 % der Trockenmasse sehr dicht beieinander.

Mit zunehmendem Stirnseitenabstand zeigen die Betonvarianten mit Flugasche und Silicastaubzusatz einen Kurvenverlauf entsprechend Typ II.

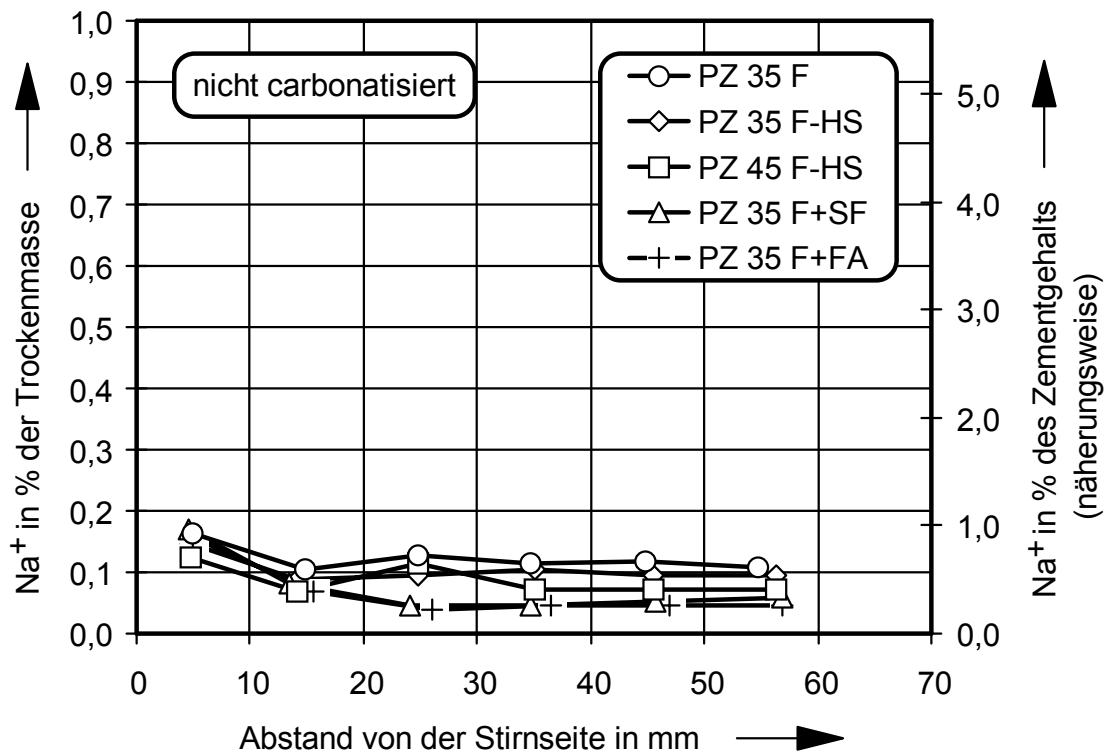


Bild 4.4: Natriumionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus Portlandzement

Bei den anderen Varianten *PZ 35 F*, *PZ 35 F-HS* und *PZ 45 F-HS* kann eine Festlegung des Kurventyps nicht so eindeutig erfolgen. Korrespondierend mit den Ergebnissen der Chloriddiffusion /S4, W8/ wird hier von einem näherungsweise linearen Zusammenhang ausgegangen (Typ I).

Im Abstand von 55 mm von der Betonoberfläche verringert sich die Natriumionenkonzentration der nicht carbonatisierten *PZ 35 F*-Variante um ca. ein Drittel gegenüber der oberflächennahen Konzentration.

Verglichen mit den Konzentrationen der anderen Portlandzementvarianten zeigt *PZ 35 F* hier die höchste Natriumionenkonzentration. Es folgen die Portlandzementvarianten mit hohem Sulfatwiderstand und anschließend die Varianten mit den Zusatzstoffen Silicastaub und Flugasche (Bild 4.4).

Im carbonatisierten Betonzustand verfügt die Variante *PZ 35 F* an der Stirnseite mit mehr als 0,5 % der Trockenmasse über den höchsten Natriumionengehalt (Bild 4.5).

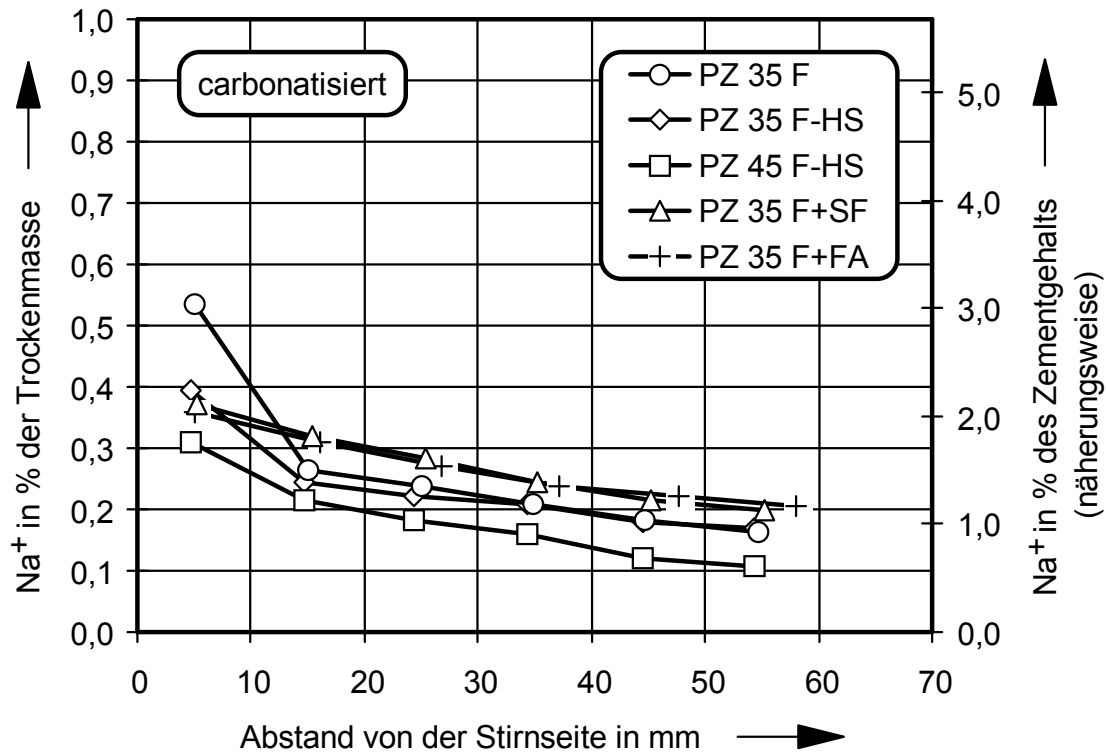


Bild 4.5: Natriumionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus Portlandzement

Es folgen die weiteren Varianten auf Basis von *PZ 35 F* (< 0,4 % der Trockenmasse) und mit Abstand die Variante *PZ 45 F-HS* mit einem Natriumionengehalt von 0,31 % der Trockenmasse. Der Widerstand nahe der Stirnseite ist bei normalen Portlandzementbetonen aus *PZ 35 F* demzufolge sehr viel geringer als bei allen anderen untersuchten Portlandzementbetonen.

Mit zunehmendem Stirnseitenabstand sinkt die Natriumionenkonzentration bei den carbonatisierten Portlandzementbetonen mit Flugasche- bzw. Silicastaubzusatz linear gemäß Typ I. Die anderen Varianten zeigen hingegen einen exponentiellen Kurvenverlauf der Konzentrationen. Dieses ist bei *PZ 35 F* sehr deutlich ausgeprägt (Typ III), bei den Varianten mit hohem Sulfatwiderstand erheblich geringer. Im Prismenkern weisen die carbonatisierten Varianten mit Zusatzstoffen die höchsten Natriumionenkonzentrationen bei ca. 0,2 % der Trockenmasse auf. Es folgen *PZ 35 F* und *PZ 35 F-HS*, die beide bei Konzentrationswerten von ca. 0,15 % der Trockenmasse angesiedelt sind. Die geringste Konzentration findet sich bei der Variante *PZ 45 F-HS* mit ca. 0,1 % der Trockenmasse. In tieferen Betonschichten verhalten sich die Portlandzemente *PZ 35 F* und *PZ 35 F-HS* widerstandsfähiger, da die Natriumionenkonzentration in diesem Bereich stärker absinkt.

4.5.1.2 Hochofenzemente und Traßzement

In geringer Eindringtiefe betragen die Natriumionenkonzentrationen der nicht carbonatisierten Betone aus *HOZ 35 L* und *TrZ 35 L* ca. 0,33 % von der Trockenmasse, der Beton aus *HOZ 35 L-NW/HS* erreicht nur ca. zwei Drittel dieses Wertes (Bild 4.6).

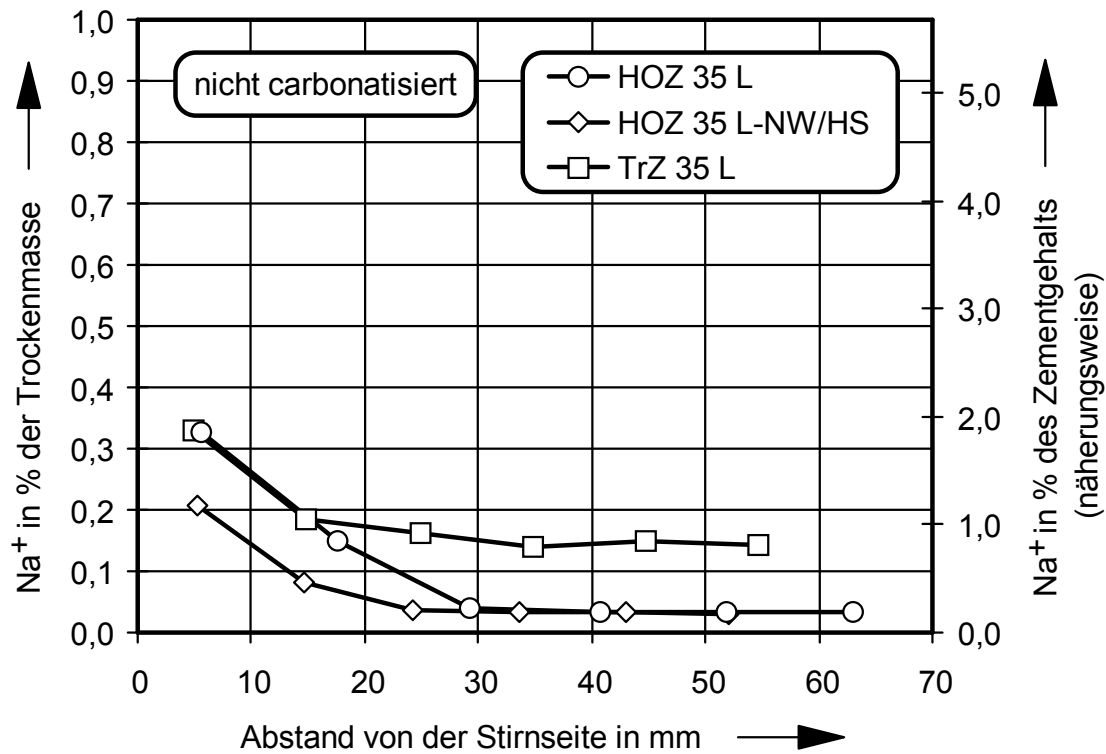


Bild 4.6: Natriumionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus Hochofen- und Traßzement

Alle Kurvenverläufe zeigen eine exponentielle Gestalt nach Typ II bzw. Typ III. Mit zunehmender Eindringtiefe halbiert sich die Natriumionenkonzentration bei der Traßzementvariante. Die Varianten aus Hochofenzement zeigen im Prismenkern erheblich geringere Konzentrationen in der Größenordnung von 0,03 % der Trockenmasse.

Der Traßzementbeton zeigt jedoch ab 15 mm Stirnseitenabstand eine nahezu konstante Natriumionenkonzentration. Hier dringen mehr Natriumionen auch in größerer Tiefe ein.

Es ist folgendes für den nicht carbonatisierten Betonzustand der Hochofen- und Traßzemente festzuhalten:

- Die Varianten aus *HOZ 35 L* und *TrZ 35 L* sind in der Höhe ihrer Natriumionenkonzentration im Oberflächenabstand von 5 mm und 15 mm vergleichbar.
- Im Abstand von ca. 30 mm von der Oberfläche verhalten sich die Varianten aus Hochofenzement offensichtlich identisch in ihrem Kurvenverlauf.
- Die Konzentrationskurven der Varianten aus *HOZ 35 L-NW/HS* und aus *TrZ 35 L* verlaufen annähernd parallel.

Die carbonatisierten Varianten zeigen auffallende Ähnlichkeiten in ihren Konzentrationsprofilen (Bild 4.7). Im Stirnseitenbereich liegen die Natriumionenkonzentrationen in der Größenordnung von 0,5 % der Trockenmasse vor. Die Konzentrationsprofile können als annähernd linear gedeutet werden (Typ I).

Der größte Gradient im Konzentrationsgefälle befindet sich bei der Variante aus *HOZ 35 L* und der geringste bei der Variante aus *HOZ 35 L-NW/HS*. Mit dem Carbonatisierungsvorgang erfolgt also ein Übergang zu einer linearen Form des Konzentrationsprofils nach Typ I.

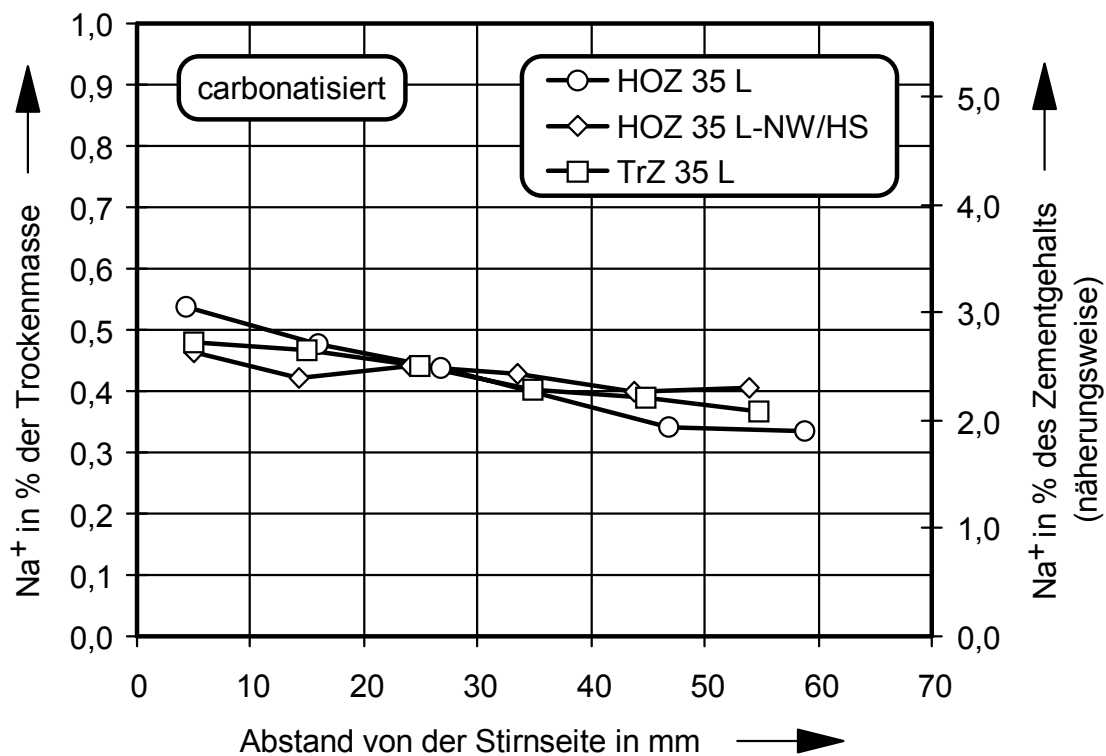


Bild 4.7: Natriumionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus Hochofen- und Traßzement

4.5.1.3 Flugaschezement und Flugaschehüttenzement

Der nicht carbonatisierte Beton aus *FAHZ 35 F* erreicht in Oberflächennähe eine Natriumionenkonzentration von 0,3 % der Trockenmasse, die Variante aus *FAZ 35 F* ca. zwei Drittel davon (Bild 4.8). Die Kurvenverläufe der Konzentrationsprofile entsprechen dem Typ II und das Konzentrationsniveau des Prismenkerns wird bereits bei ca. 25 mm Stirnseitenabstand von der Oberfläche erreicht. Es entspricht bei der Variante aus *FAHZ 35 F* ca. 50 % der Stirnseitenkonzentration bei 5 mm. Die Konzentrationskurven verlaufen nahezu parallel.

Im carbonatisierten Betonzustand sind die Konzentrationsunterschiede zwischen den Bindemittelvarianten *FAHZ 35 F* und *FAZ 35 F* insgesamt sehr groß (Bild 4.9). Die Variante *FAHZ 35 F* liegt im Stirnseitenbereich mit einer Natriumionenkonzentration von 0,67 % der Trockenmasse deutlich über der Variante *FAZ 35 F* mit etwa 0,40 % der Trockenmasse. Beide Konzentrationsprofile zeigen einen in erster Näherung linearen Verlauf (Typ I). Im Fall des *FAHZ 35 F*-Betons ist zwischen dem stirnseitennahen Bereich und Prismenkern kein nennenswertes Absinken der Natriumionenkonzentrationen festzustellen. Im Gegensatz dazu weist der *FAZ 35 F*-Beton einen geringen Gradienten auf, so daß die Konzentration im Prismenkern um ca. ein Drittel geringer ist als im Stirnseitenbereich.

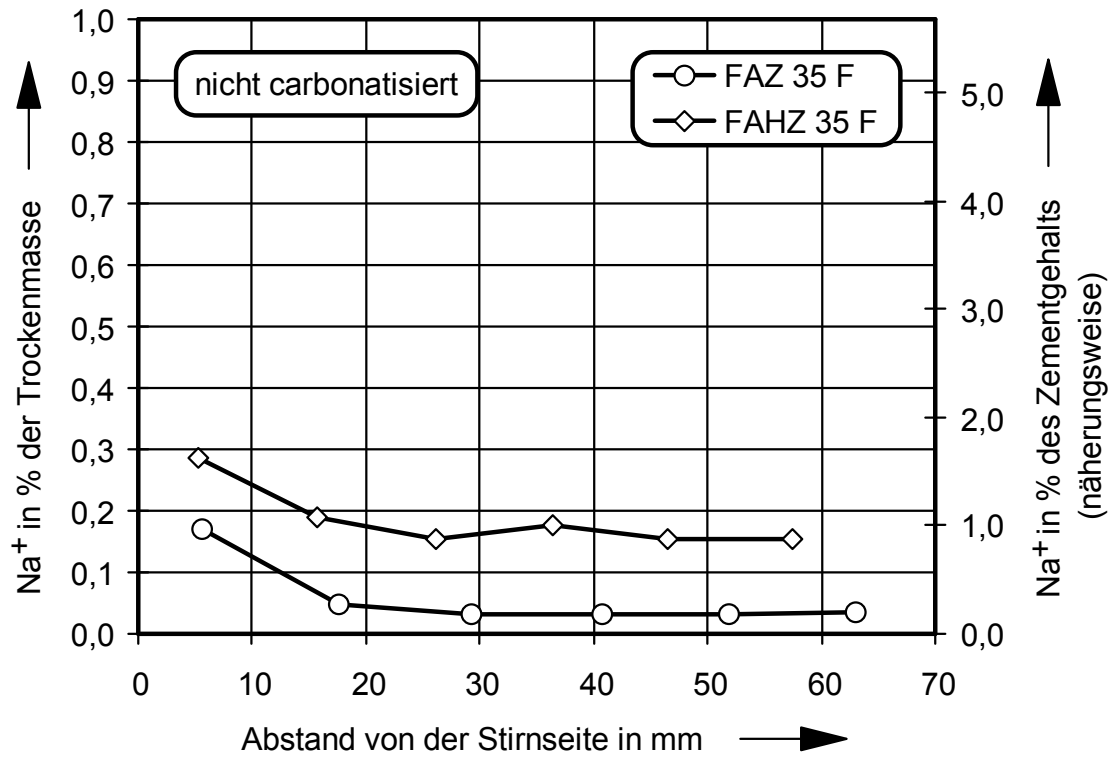


Bild 4.8: Natriumionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus Flugasche- und Flugaschehüttenzement

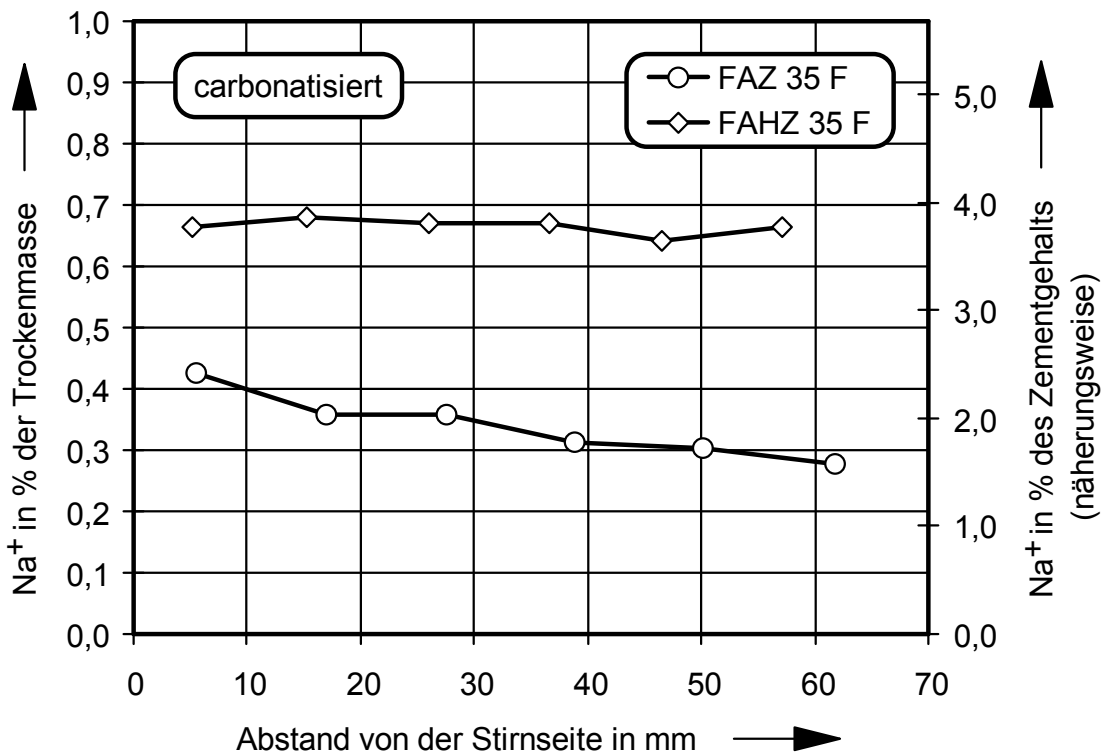


Bild 4.9: Natriumionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus Flugasche- und Flugaschehüttenzement

4.5.1.4 Charakteristische Merkmale der untersuchten Betone

Die Einfluß der Natriumchloridlösung auf die Veränderung der Natriumionenkonzentrationen an der Stirnseite und im Prismenkern ist in Bild 4.10 zusammenfassend dargestellt.

Die CaO -reichen nicht carbonatisierten Betone aus *PZ 35 F*, *PZ 35 F-HS*, *PZ 45 F-HS* zeigen auch im Prismenkern erhöhte Natriumionenkonzentrationen. Die SiO_2 -reichen Betone, mit Ausnahme von *FAHZ 35 F*, weisen nur im oberflächennahen Bereich erhöhte Natriumionenkonzentrationen auf.

Durch die Carbonatisierung des Betone ist eine deutliche Veränderung des Eindringwiderstandes zu beobachten. Der Einfluß der Natriumionenkonzentration auf den carbonatisierten Beton ist weitaus größer (Faktor 2 bis 5). Die Menge der eindiffundierten Natriumionen ist für alle untersuchten Betone auch im Kernbereich der untersuchten Betone größer als 0,1 M.-% von der Trockenmasse.

Die SiO_2 -reichen Betonvarianten liegen teilweise weit über diesem Wert, während sich die CaO -reichen Varianten im Bereich des vorgenannten Wertes bewegen.

Zu einer hypothetischen Berechnung der möglichen Natriumionenkonzentration im Porenraum der Betone werden die Ergebnisse aus der Bestimmung der Wasseraufnahme bei Atmosphärendruck hinzugezogen /D10/. Für die carbonatisierten Betone ergibt sich im Mittel 14,18 Vol.-% Porenvolumen. Der mittlere Natriumionengehalt bezogen auf die Trockenrohichte der untersuchten Betone ergibt $7,89 \text{ kg/m}^3$. Wird dieser Natriumionengehalt auf die unter Atmosphärendruck aufgenommene Wassermenge bezogen, so errechnet sich eine Natriumionenkonzentration in der Kapillarporenlösung von $0,0556 \text{ kg/dm}^3$ oder $55,61 \text{ g/l}$. Mit der gleichen Berechnungsweise erhält man für die nicht carbonatisierte Betone eine mittlere Natriumionenkonzentration von $0,00235 \text{ kg/dm}^3$. Dieser Gehalt, bezogen auf die unter Atmosphärendruck aufgenommene Wassermenge von 16,2 Vol.-% ergibt $0,0145 \text{ kg/dm}^3$ oder $14,5 \text{ g/l}$ als Natriumionenkonzentration in den Kapillarporen.

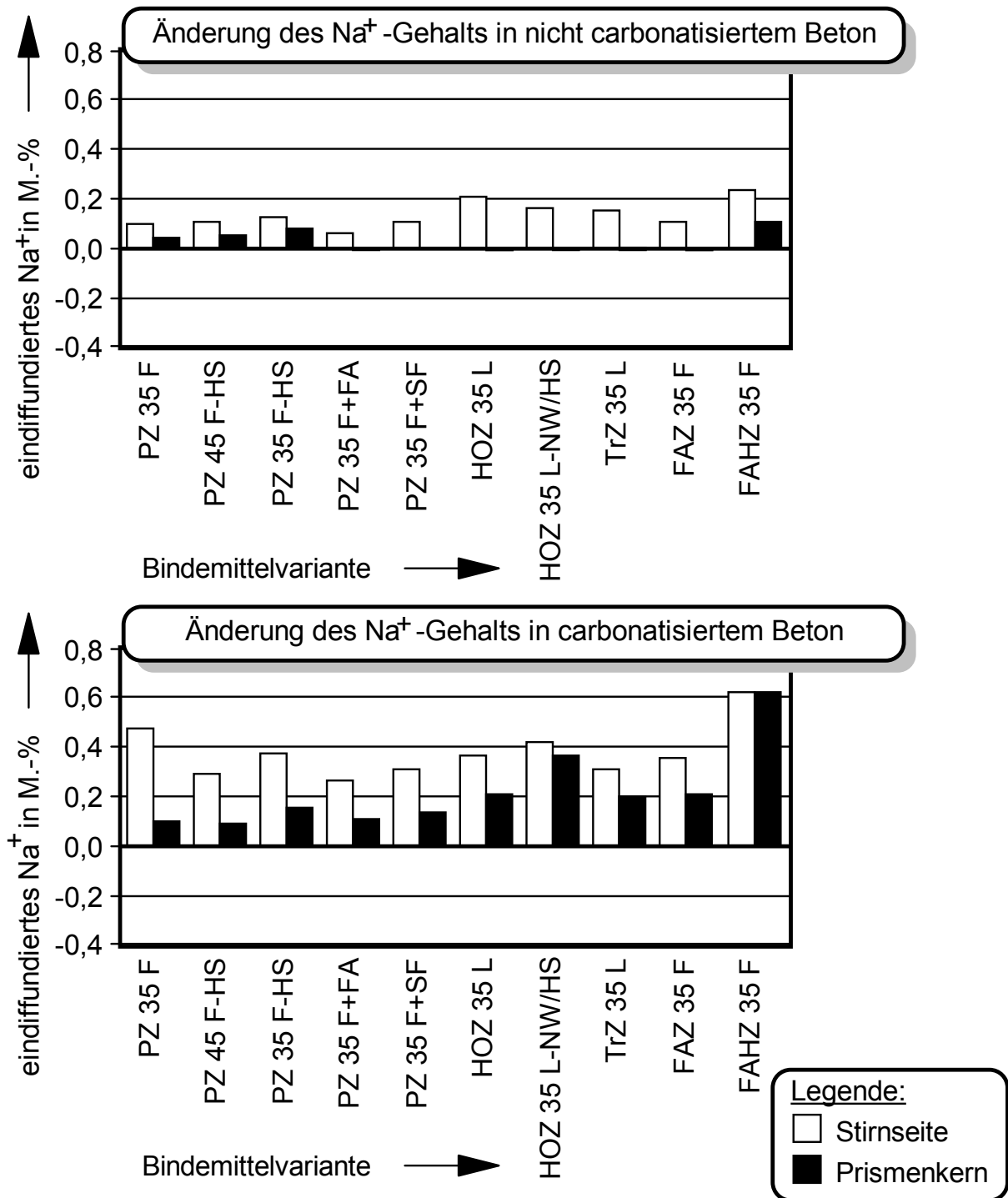


Bild 4.10: Veränderung der Natriumionengehalte infolge der zweijährigen Einlagerung in Natriumchloridlösung

Unberücksichtigt geblieben sind bei dieser Berechnung die Zementeigenschaften und deren Alkalibindung. Man muß hier scharf differenzieren zwischen Portlandzementen, deren Alkalien in den Sulfaten der nicht carbonatisierten Betone und in den Carbonaten der carbonatisierten Betone eingebunden sind.

Bei den nicht carbonatisierten Portlandzementbetone gehen alle Alkaliverbindungen sofort nach dem Anmachen des Betons in Lösung. Die Alkalien, die im Zement schon vorlagen, liegen auf jeden Fall in der Porenlösung als wirksamer Alkaligehalt vor. Die hinzugekommenen Alkalien erhöhen diesen Alkaligehalt um die in Bild 4.10 dargestellt Menge.

Bei den Hochofenzementen und den puzzolanischen Zusatzstoffen liegen die Alkalien in schwer löslichen Verbindungen vor und gehen deshalb nicht sofort nach dem Anmachen des Betons in Lösung. Die im Zement enthaltenen Alkalien liegen in der Porenlösung nur zu einem sehr geringen Teil als wirksamer Alkaligehalt vor. Die von außen zugeführten Natriumionen erhöhen diesen Gehalt.

Die hypothetisch berechnete Natriumionenkonzentration in der Porenlösung des Zementsteins zeigt, daß die Permeabilität für Natriumionen in carbonatisierten Betonen zunimmt. Die eindiffundierte Natriummenge erhöht die Konzentration erheblich.

4.5.2 Kaliumionenkonzentration

Im Rahmen der Untersuchungen zur Alkalikonzentration wurde festgestellt, daß sich die Kaliumionenkonzentrationen in einigen nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betonen mit zunehmendem Oberflächenabstand in Abhängigkeit vom Bindemittel stark unterscheiden. Die Kaliumionen sind jedoch nicht von außen in den Beton eingedrungen, sondern stammen aus dem Bindemittel selbst (Bild 4.11). Infolge der zweijährigen Lagerung der Betone in Natriumchloridlösung wurden Kaliumionen aus den Bindemitteln im Stirnseiten- und Prismenkernbereich ausgelaugt.

Die untersuchten Bindemittelvarianten unterscheiden sich sehr stark in ihrem Kaliumionengehalt (Tabelle A1.1 im Anhang). Die geringsten Ausgangskaliumkonzentrationen haben der normale Portlandzement *PZ 35 F*, die calciumaluminatfreien Portlandzemente *PZ 35-F-HS* und *PZ 45 F-HS* sowie der Hochofenzement *HOZ 35 L*. Die Hochofenzementvariante aus *HOZ 35 L-NW/HS* enthält bedingt durch den entsprechend höheren Hüttensandgehalt auch einen höheren Kaliumgehalt.

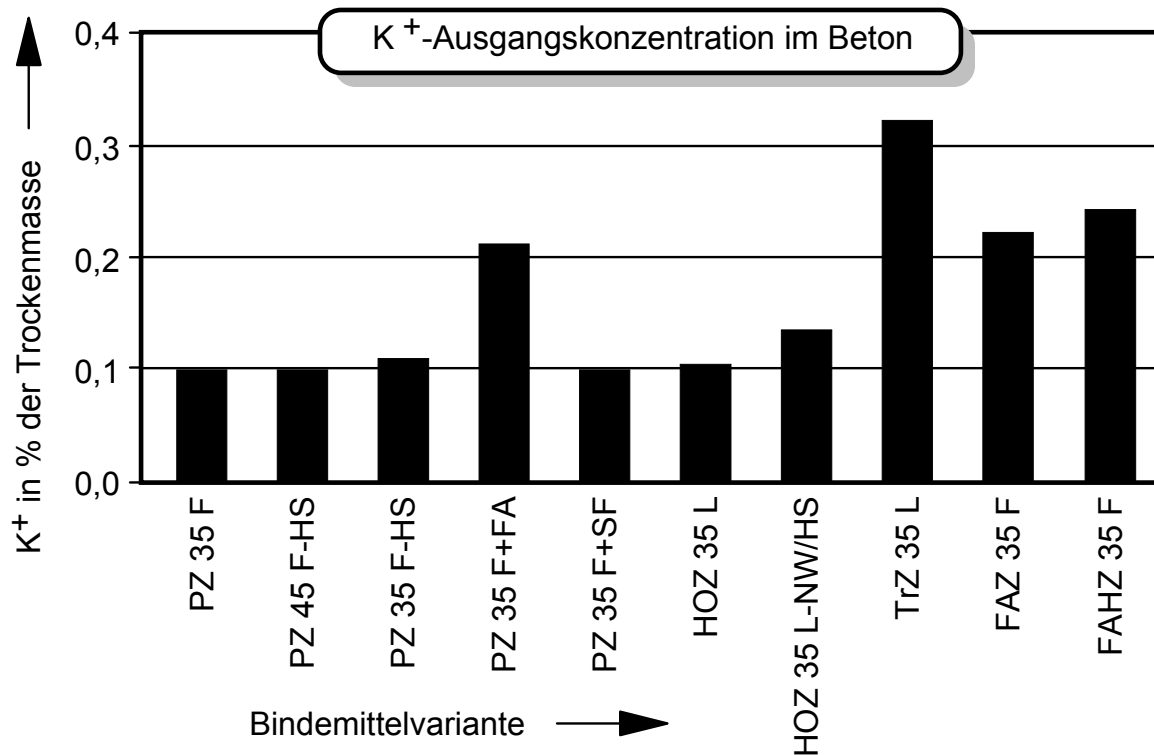


Bild 4.11: Kaliumausgangskonzentrationen für die Bindemittelvarianten des Versuchsprogramms

Die höchsten Kaliumkonzentrationen entfallen auf die Bindemittelvarianten aus Flugasche-, Flugaschehütten- und Traßzement. Auch die Verwendung der Zusatzstoffe Silicastaub und Flugasche trägt stark zur Erhöhung des Kaliumgehaltes bei. Der wirksame Alkaligehalt bei Verwendung von Flugasche ist mit 1/6 des Gesamtalkaligehaltes der Flugasche anzusetzen. Der Kaliumgehalt von Silicastaub liegt bei 0,7 M.-% K_2O und der von Flugasche bei 3,2 M.-% K_2O . Ebenso gehört auch Traß zu den starken Kaliumlieferanten. Dieses natürlich vorkommende Puzzolan aus gemahlenem vulkanischen Tuffgestein weist in seiner chemischen Zusammensetzung u.a. Alkaligehalte von Na_2O und K_2O in der Größenordnung von 3 bis 8 M.-% auf (Bild 4.11).

4.5.2.1 Portlandzemente

Die Konzentrationsprofile der Kaliumionen für nicht carbonatisierte und carbonatisierte Portlandzementbetone zeigen eine nahezu lineare Steigung mit zunehmenden Oberflächenabstand (Bilder 4.12 und 4.13).

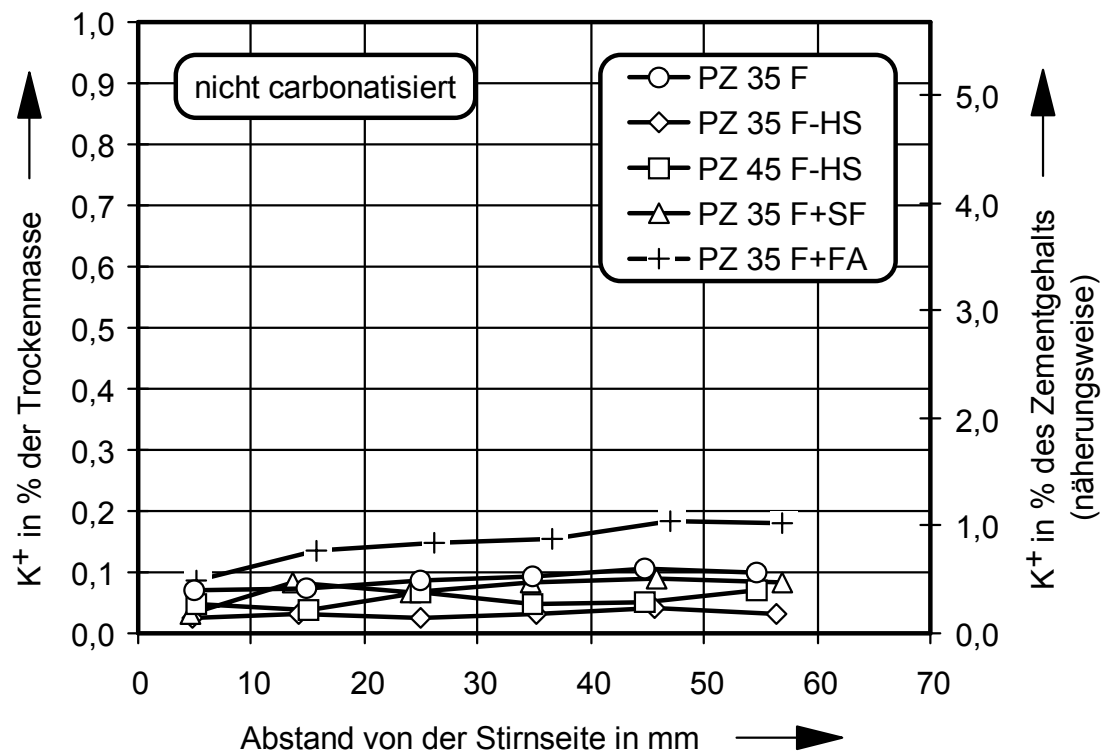


Bild 4.12: Kaliumionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus Portlandzement

Relevante Abweichungen der Konzentrationsprofile für den nicht carbonatisierten und carbonatisierten Zustand zeigen sich hauptsächlich bei dem Beton aus *PZ 35 F+FA*. Bei den nicht carbonatisierten Betonen liegt im Stirnseitenbereich die Variante mit Flugasche als Zusatzstoff mit 0,09 % K^+ in der Trockenmasse auf dem obersten Niveau, während die Variante *PZ 35 F-HS* mit 0,03 % die niedrigste Kaliumionenkonzentration aufweist. Die übrigen nicht carbonatisierten Portlandzementvarianten bewegen sich mit ihren Konzentrationen zwischen den vorgenannten Varianten. Im Abstand von 55 mm von der Betonoberfläche erhöht sich die Kaliumionenkonzentration für die nicht carbonatisierten Portlandzementvarianten mit den Zusatzstoffen Flugasche (von 0,09 auf 0,18 %) und Silicastaub von (0,03 auf 0,08 %) (Bild 4.12).

Für die carbonatisierten Portlandzementvarianten kann der Konzentrationsverlauf von Kaliumionen ebenfalls mit einer linear zum Prismenkern ansteigenden Kurvenschar verglichen werden (Bild 4.13).

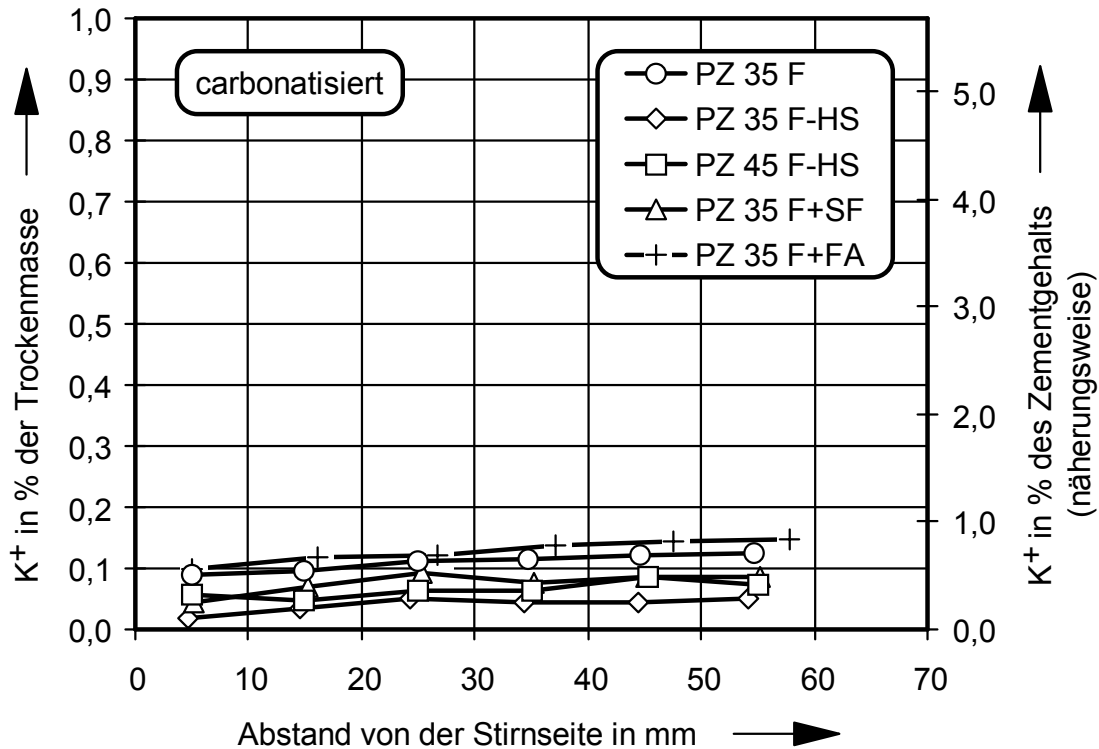


Bild 4.13: Kaliumionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus Portlandzement

Die Konzentrationsänderungen sind vergleichbar den nicht carbonatisierten Betonen (Bild 4.13). Die Veränderung der Konzentrationen mit zunehmendem Oberflächenabstand ist bei den Betonvarianten aus *PZ 35 F*, *PZ 35 F-HS* und denen mit Zusatzstoffen stärker, während bei der Variante *PZ 45 F-HS* geringere Konzentrationsänderungen auftreten.

Diese Ergebnisse bestätigen beim Vergleich mit dem Kaliumionengehalt im Beton vor der Beaufschlagung mit Natriumchloridlösung eine Auslaugung des Betons beginnend von der Stirnseite. Mit zunehmender Eindringtiefe gehen immer weniger Kaliumionen aus dem Beton in Lösung, womit sich auch die ansteigenden Konzentrationen erklären lassen. In tieferen Betonschichten treten weniger Kaliumverluste auf als in oberflächennahen Bereichen. Bis zu welcher maximalen Eindringtiefe diese Kaliumverluste auftreten, ist stark von der verwendeten Zementart abhängig. Hierbei verhalten sich die nicht carbonatisierten Betone aus normalem Portlandzement und die Varianten mit den Zusatzstoffen Flugasche und Silicastaub ähnlich.

4.5.2.2 Hochofenzemente und Traßzement

Die nicht carbonatisierten Betone aus Hochofen- und Traßzement zeigen näherungsweise lineare Konzentrationskurven (Bild 4.14). Die Konzentrationen im Stirnseitenbereich liegen bei der Variante aus Traßzement mit 0,12 % K^+ in der Trockenmasse am höchsten, gefolgt von den zwei Hochofenzementvarianten mit ca. 0,08 % K^+ in der Trockenmasse. Ein Vergleich der Konzentrationen im Bereich der Stirnseite und im Prismenkern ergibt bei der Hochofenzementvariante *HOZ 35 L* die geringsten Veränderungen, gefolgt von der Variante aus Traßzement und aus hüttensandreiechem Hochofenzement *HOZ 35 L-NW/HS*.

Nahezu linear zum Prismenkern ansteigende Konzentrationen sind ebenfalls bei den carbonatisierten Hochofen- und Traßzementvarianten zu beobachten (Bild 4.15). Hier enthält die Traßzementvariante die höchste Kaliumionenkonzentration an der Prismenstirnseite (0,13 % der Trockenmasse), gefolgt von *HOZ 35 L* (0,11 %) und *HOZ-35 L-NW/HS* (0,09 %).

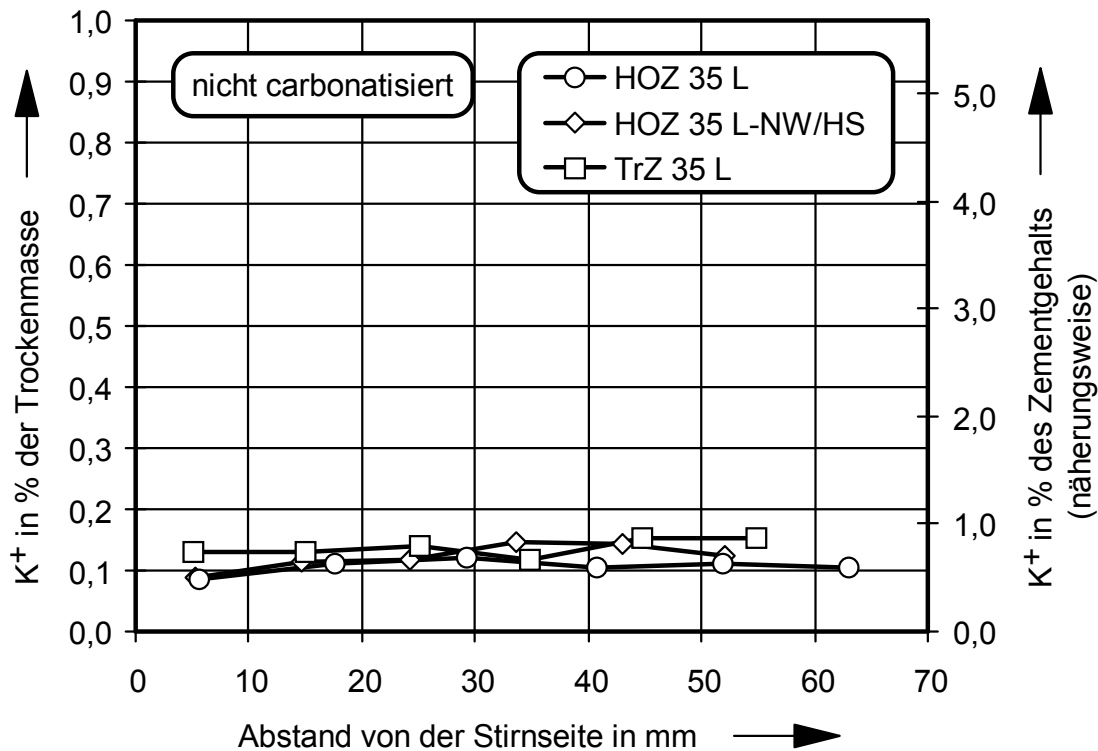


Bild 4.14: Kaliumionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus Hochofen- und Traßzement

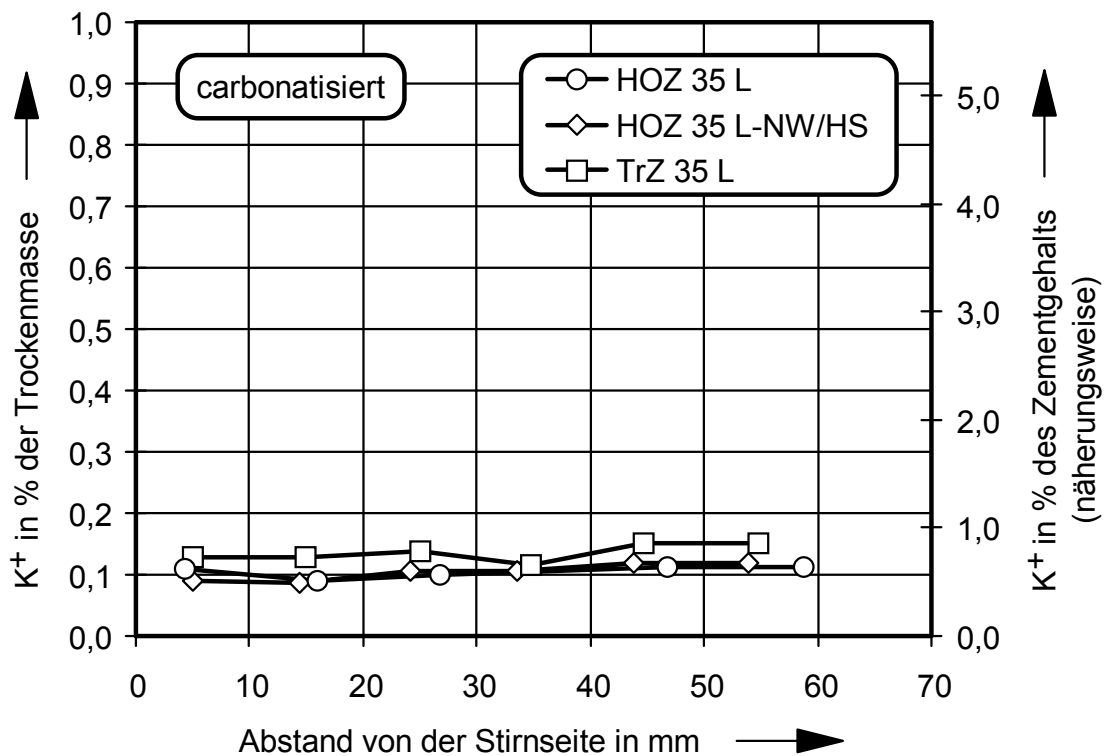


Bild 4.15: Kaliumionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus Hochofen- und Traßzement

Geringe Unterschiede in den Konzentrationsprofilen mit zunehmendem Abstand zur Betonoberfläche haben die Varianten aus *HOZ 35 L-NW/HS* und aus *TrZ 35 L* (Bild 4.15). Die nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betone enthalten im Kern der Betonprismen die höheren Kaliumionenkonzentrationen.

4.5.2.3 Flugaschezement und Flugaschehüttenzement

Die Konzentrationskurven der nicht carbonatisierten Flugasche- und Flugaschehüttenzementbetone steigen in erster Näherung von der Stirnseite zum Prismenkern linear an (Bild 4.16). Im Stirnseitenbereich ist die Kaliumionenkonzentration der Variante aus *FAHZ 35 F* höher (0,09 %) als die von *FAZ 35 F* (0,07%). Die Konzentrationen an der Stirnseite und im Kernbereich unterscheiden sich beim Beton aus Flugaschehüttenzement um den Faktor 2,74 und aus Flugaschezement um den Faktor 2,02 (Bild 4.16). Im carbonatisierten Zustand sind für die Flugaschehüttenzementbetone hingegen nur geringfügige Konzentrationsveränderungen mit der Eindringtiefe zu beobachten. Das Konzentrationsniveau bleibt unverändert linear im Bereich von 0,1 % K⁺ in der Trockenmasse (Bild 4.17).

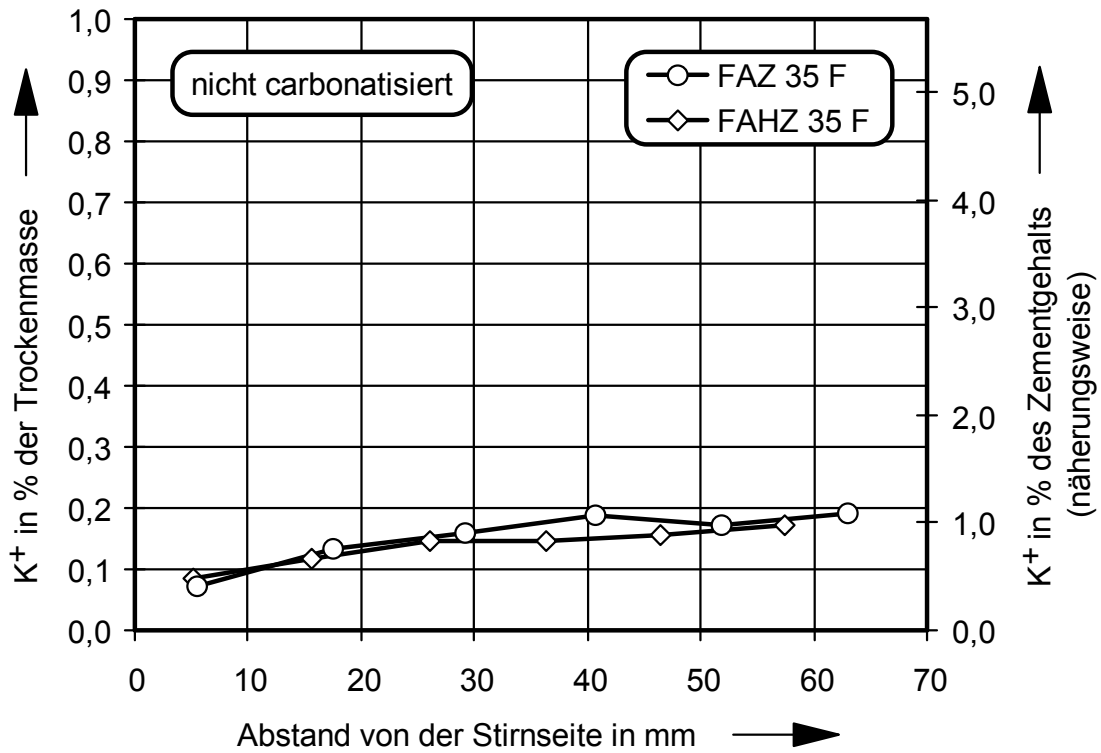


Bild 4.16: Kaliumionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus Flugasche- und Flugaschehüttenzement

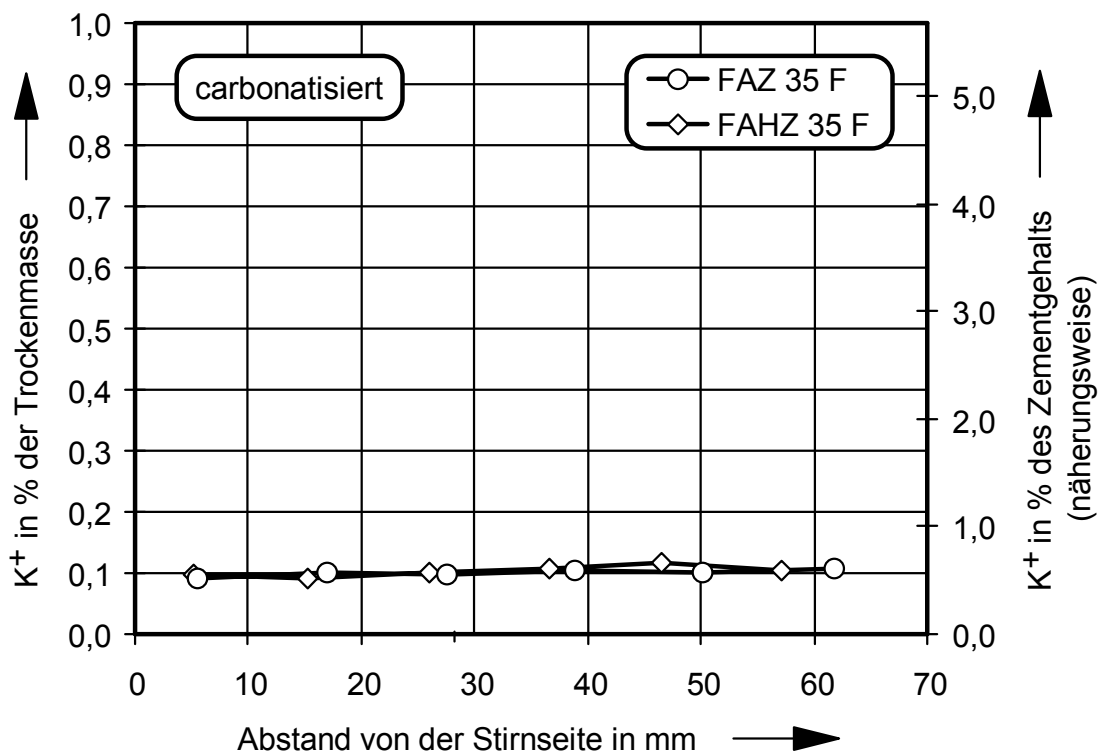


Bild 4.17: Kaliumionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus Flugasche- und Flugaschehüttenzement

Die Ergebnisse für Flugasche- und Flugaschehüttenzemente lassen sich durch folgende Aussagen zusammenzufassen:

- Im Kernbereich zeigt der nicht carbonatisierte Beton aus Flugasche- und Flugaschehüttenzement sehr viel höhere Kaliumionenkonzentrationen als im oberflächennahen Bereich.
- Im carbonatisierten Beton aus o.g. Zementen ist keine Veränderung der Kaliumionenkonzentrationen auch mit zunehmendem Abstand von der Betonoberfläche zu beobachten.

4.5.2.4 Charakteristische Merkmale der untersuchten Betone

In Bild 4.18 ist der Einfluß der Natriumchloridlösung auf die Änderung des Kaliumgehalts in den untersuchten Proben zusammenfassend dargestellt. Die Stirnseite entspricht dem oberflächennahen Bereich und der Prismenkern steht für den Oberflächenabstand von 55 mm.

Es wurde festgestellt, daß die Auslaugung der Kaliumionen aus dem Beton durch eindringende Natriumchloridlösung häufig nahezu unabhängig vom Carbonatisierungszustand ist. Kaliumverluste wurden in nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betonen beobachtet. Relevante Unterschiede zwischen nicht carbonatisierten und carbonatisierten Zustand zeigen primär die Flugasche- und Flugaschehüttenzementbetone.

Starke Auslaugungen auch in tieferen Betonschichten zeigen besonders die SiO_2 -reichen Betonvarianten. Zu nennen sind die Betone aus *FAZ 35 F* und *FAHZ 35 F* und *PZ 35 F+FA*. Die CaO -reichen Betone aus Portlandzement, sowie aus hütten sandarmen Hochofenzementen zeigen keine oder nur geringe Kaliumverluste. Dies steigerte sich mit Zunahme des Hütten sandgehaltes.

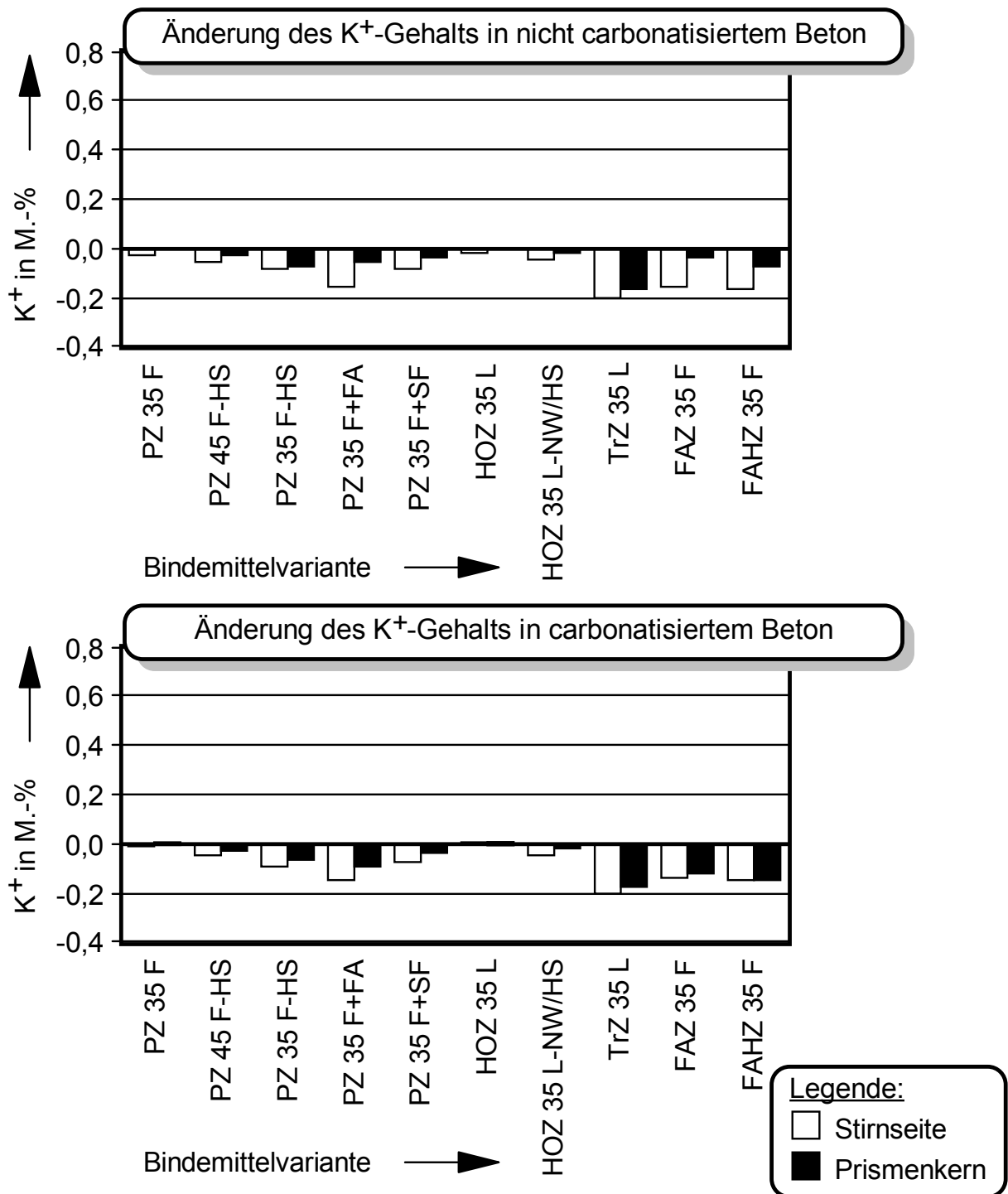


Bild 4.18: Veränderung der Kaliumionengehalte infolge zweijähriger Einlagerung in Natriumchloridlösung

4.5.3 Vergleich der Diffusionskoeffizienten für Chlorid- und Natriumionen

Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten zwischen nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betonen in Tabelle 4.3 lässt einen deutlichen Aufwärtstrend erkennen.

| Bindemittelvariante | Chlorid | | Natrium | |
|-----------------------|--|--|--|--|
| | \tilde{D} in 10^{-8} cm ² /s | \tilde{D} in 10^{-8} cm ² /s | \tilde{D} in 10^{-8} cm ² /s | \tilde{D} in 10^{-8} cm ² /s |
| | nicht carbonatisiert | carbonatisiert | nicht carbonatisiert | carbonatisiert |
| <i>PZ 35 F</i> | 8,1 | 18 | 3,0 | 2,7 |
| <i>PZ 35 F-HS</i> | 12 | 7,4 | 3,9 | 3,7 |
| <i>PZ 45 F-HS</i> | 12 | 11 | 3,3 | 4,5 |
| <i>PZ 35 F+SF</i> | 2,6 | 11 | 1,8 | 12 |
| <i>PZ 35 F+FA</i> | 2,8 | 7,5 | 1,9 | 13 |
| <i>HOZ 35 L</i> | 4,2 | 14 | 2,3 | 17 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 2,3 | 420 | 2,4 | 44 |
| <i>TrZ 35 L</i> | 14 | 17 | 1,8 | 82 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 3,6 | 27 | 4,5 | 2700 |
| <i>FAZ 35 F</i> | 3,7 | 5,2 | 2,1 | 12 |

Tabelle 4.3: Mittlere Diffusionskoeffizienten \tilde{D} für Chlorid- und Natriumionen in nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone verschiedener Zusammensetzung

Bis auf wenige Ausnahmen erreichen die Diffusionskoeffizienten für Chlorid- und Natriumionen in carbonatisierten Betonen größere Werte als in nicht carbonatisierten.

Bei den Chloridionen ist an den kleineren Diffusionskoeffizienten erkennbar, daß eine größere Bindung von Ionen im nicht carbonatisierten Zementstein erfolgt und die Ionenkonzentration mit zunehmender Eindringtiefe stark abnimmt. Die vermehrte Bindung in den oberflächennahen Schichten des Betons behindert und verlangsamt den weiteren Stofftransport in größere Tiefen.

Die Diffusionskoeffizienten der Natriumionen stehen in direktem Zusammenhang mit der Ionenkonzentration. Hier bedeuteten kleine Diffusionskoeffizienten geringe Natriumkonzentrationen und dementsprechend stehen große Diffusionskoeffizienten auch für erhöhte Ionenkonzentrationen.

5 Porositätsuntersuchungen an Beton

5.1 Versuchsprogramm

Die nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betone wurden nach zweijähriger Einlagerung in Natriumchloridlösung auf die Kennwerte Porenradienverteilung, Gesamtporenvolumen und Porosität mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie untersucht. Um einen Vergleich mit Kennwerten von Betonen herzustellen, die nicht in Natriumchloridlösung lagerten, wurden nicht carbonatisierte und carbonatisierte Vergleichsprüfkörper mit gleicher Mischungszusammensetzung aus einem Forschungsvorhaben zur Carbonatisierung von Wierig und Scholz verwendet /S5, W9/. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten Porositätsuntersuchungen.

| Bindemittelvariante | Versuchsprogramm | |
|-----------------------|----------------------|----------------|
| | nicht carbonatisiert | carbonatisiert |
| <i>PZ 35 F</i> | X | - |
| <i>PZ 35 F-FA</i> | X | X |
| <i>PZ 35 F-SF</i> | - | - |
| <i>PZ 35 F-HS</i> | - | - |
| <i>PZ 45 F-HS</i> | - | - |
| <i>HOZ 35 L</i> | X | X |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | X | X |
| <i>TrZ 35 L</i> | X | X |
| <i>FAHZ 35 F</i> | X | X |
| <i>FAZ 35 F</i> | X | X |

Tabelle 5.1: Übersicht der durchgeführten Untersuchungen

5.2 Untersuchungsmethode

Die hier vorliegenden Porositätsuntersuchungen wurden mit Porosimetern Pascal 140 für den Niederdruckbereich und Pascal 240 für den Hochdruckbereich der Fa. Thermoquest durchgeführt. Mit den beiden Meßgeräten wird ein Druckbereich von 0,1 kPa bis 200 MPa abgedeckt. Das entspricht einem Porenradienbereich für

das Gerät Pascal 140 von 1.900 nm bis 58.000 nm und für das Gerät Pascal 240 einem Bereich von 3,7 nm bis 7.500 nm /F2/.

5.2.1 Meßprinzip der Quecksilberdruckporosimetrie

Das Meßprinzip der Quecksilberporosimetrie beruht auf dem Verhalten nicht benetzender Flüssigkeit in Kapillaren. Nicht benetzende Flüssigkeiten mit einem Benetzungswinkel $> 90^\circ$, so auch Quecksilber, dringen nur unter äußerer Druckeinwirkung in die Poren eines Festkörpers ein. Aus dem Kräftegleichgewicht der von außen aufgebrachten Kraft und der durch die Oberflächenspannung bedingten Gegenkraft wird folgende Gleichung zur Bestimmung der Porenradien abgeleitet /W3/:

$$r = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad (22)$$

r = Radius der zylindrischen Kapillare in m

σ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit in N/m

θ = Randwinkel Festkörper/Flüssigkeit in Grad

p = aufgebrachter Druck in N/m^2

Diese sogenannte Washburn-Gleichung liefert eine Beziehung zwischen dem Quecksilberdruck und den Radien der bei diesem Druck füllbaren Kapillare. Obwohl in beinahe allen porösen Stoffen keine perfekt zylindrischen Poren existieren, wird Gleichung 23 allgemein zur Berechnung der Porenradienverteilung aus den durch Quecksilberdruckporosimetrie erhaltenen Daten benutzt. Berücksichtigt man die Materialkonstanten wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0,480 N/m sowie einen Benetzungswinkel von $141,3^\circ$ und legt das zylindrische Porenmodell zugrunde, dann erhält man die folgende Beziehung:

$$r = \frac{-2 \cdot 0,48 \text{ N/m} \cdot \cos 141,3^\circ}{p} \Rightarrow r = \frac{0,75}{p} \quad (23)$$

r = Radius der zylindrischen Kapillare in m

p = aufgebrachter Druck in N/m^2

Nun erhält man zu jeder Druckstufe den zugehörigen Porenradius. Die kleinsten Poren, die bei einer maximalen Porosimeterleistung von z.B. 420 MPa ($420 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$) gemessen werden könnten, haben demnach einen Porenradius von ca. 1,8 nm.

Durch Messung der in die Poren der Probe eingedrungenen Quecksilbermenge und des Gleichgewichtsdrucks, bei dem die Intrusion auftritt, werden die experimentellen Daten ermittelt, aus welchen die Porenvolumenverteilung als Funktion des Porenradius berechnet werden kann /W3/.

Die Washburn-Gleichung ist erfüllt, wenn folgende Annahmen zugrunde gelegt werden:

- Konstante Oberflächenspannung des Quecksilbers und konstanter Kontaktwinkel gegenüber dem Feststoff während der Analyse
- Annahme von zylinderförmigen Poren
- Keine Deformationen der Feststoffe durch den Druck
- Intrusionsdruck des Quecksilbers im Gleichgewicht

Der Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Quecksilber, auch Benetzungswinkel genannt, ist abhängig von der Beschaffenheit des Probematerials, z.B. seiner Heterogenität. Vereinfacht wird mit einem Kontaktwinkel von $141,3^\circ$ gerechnet, da der Wert für viele Oxide in diesem Bereich liegt. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers hängt u.a. von der Temperatur und dem Probematerial ab. Bei Raumtemperatur werden Werte zwischen $0,410 \text{ N/m}$ und $0,515 \text{ N/m}$ gemessen. Falls der Wert unbekannt ist, wird die Oberflächenspannung mit $0,480 \text{ N/m}$ angegeben /D11/.

Folgende Einflüsse sind bei Anwendung der Quecksilberporosimetrie zu berücksichtigen:

- Der Benetzungswinkel und die Oberflächenspannung des Quecksilbers werden während der gesamten Messung als konstant vorausgesetzt /D11/. Bedingung dafür ist die Verwendung von chemisch reinen Quecksilber und einer sauberen Porenoberfläche.
- Die Porenform wird bei der Berechnung der Porenradien für die vorliegenden Messungen als zylindrisch angegeben. Dieser Zustand ist bei zementgebundenen Baustoffen nicht realistisch. Im Zementstein befinden sich häufig Tintenflaschenporen. Das sind Poren, die eine geringe Eingangsöffnung und somit einen geringen Porenradius aufweisen. Die Eingangsöffnung erweitert aber im weiteren Verlauf ihren Radius stark. Hierdurch kommt es zu einer Verfälschung des Meß-

ergebnisses dahingehend, daß der gemessene Druck dem Durchmesser der kleineren Eingangsöffnung zugeordnet wird.

5.2.2 Einteilung der Porengrößenbereiche

Die Einteilung der Porengrößenbereiche variiert in der Literatur stark. Die nachfolgend aufgeführte Einteilung der Porengrößen orientiert sich am Römpp Chemie Lexikon /R6/. Die Porenbereiche werden unterschieden in Grob- und Feinporen:

- Grobporen $> 20 \mu\text{m}$ (mit bloßem Auge erkennbar)
- Feinporen $< 20 \mu\text{m}$ (nicht mehr ohne Hilfsmittel erkennbar).

Die Feinporen werden nach ihrer Größe weiter aufgeteilt /E1/ in

- Makroporen (Porengrößen zwischen 50 nm und $20 \mu\text{m}$),
- Mesoporen (Porengrößen zwischen 2 nm und 50 nm) und
- Mikroporen (Porengrößen kleiner als 2 nm).

Des weiteren kann man für verschiedene Baustoffe noch weitere Porenarten unterscheiden (Bild 5.1). Beim Baustoff Beton beurteilt man die Poren auch nach ihrer Entstehung, wobei das wichtigste Unterscheidungsmerkmal ihre Größe ist /R7/:

- Verdichtungsporen im Millimeterbereich
- Luftporen 10^3 bis 10^6 nm
- Kapillarporen 10^1 bis 10^5 nm
- Schrumpfporen um 10^1 nm
- Gelporen 10^0 bis 10^1 nm

Die Gelporen werden mit der Quecksilberdruckporosimetrie nicht vollständig erfaßt.

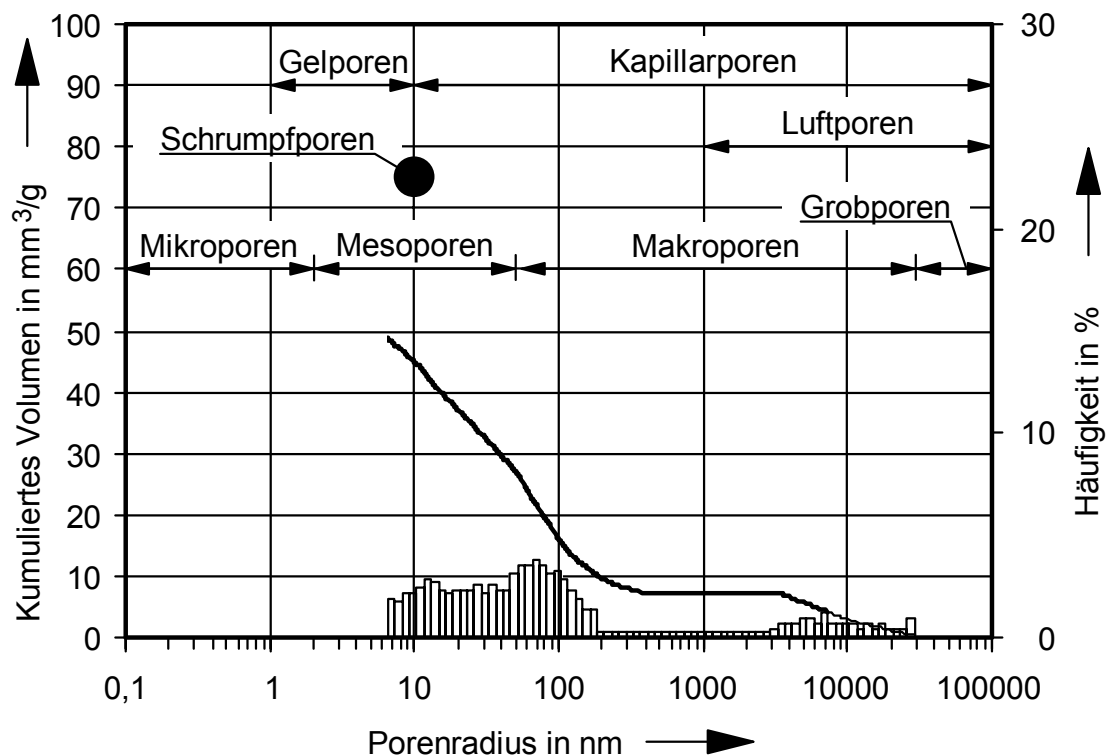


Bild 5.1: Porengrößenbereiche

5.2.3 Physikalische Materialkennwerte

Das Meßverfahren der Quecksilberporosimetrie erlaubt u.a. die Berechnung

- der Gesamtporosität,
- des Intrusionsvolumens oder des Gesamtporenvolumens,
- der Rohdichte,
- des medianen Porenradius sowie
- der Gesamtporenfläche.

Die Gesamtporosität gibt den prozentualen Anteil des von Poren ausgefüllten Volumens am Gesamtvolumen an. Die Gesamtporosität aus Meßdaten von Quecksilberdruckporosimetern ist ein Wert für die offene, d.h. von außen zugängliche Porosität im verwendeten Druckbereich.

Zur Berechnung wird das Verhältnis zwischen dem Porenvolumen, d.h. dem Volumen der inneren Hohlräume und dem von der Probe eingenommenen externen Volumen gebildet /P4/.

$$P = 100 \cdot \frac{V_{\text{Poren}} \cdot m_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}}} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} P &= \text{Porosität in \%} \\ V_{\text{Poren}} &= \text{Volumen der Poren in mm}^3 / \text{g} \\ V_{\text{Probe}} &= \text{externes Volumen der Probe in mm}^3 / \text{g} \\ m_{\text{Probe}} &= \text{Masse der Probe in g} \end{aligned}$$

Das Gesamtporenvolumen eines Prüfkörpers gibt an, wieviel Porenvolumen in einem Gramm des Prüfkörpers enthalten ist. Dieser Wert entspricht nach Gleichung 25 dem in die Probe intrudierten Quecksilbervolumen dividiert durch die Probenmasse /P4/.

$$V_{\text{Poren ges.}} = \frac{V_{\text{Intrusion}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{Poren ges.}} &= \text{Gesamtporenvolumen in mm}^3 / \text{g} \\ V_{\text{Intrusion}} &= \text{intrudiertes Quecksilbervolumen in mm}^3 \\ m_{\text{Probe}} &= \text{Masse der Probe in g} \end{aligned}$$

Die Rohdichte einer Probe ist die Masse der Probe bezogen auf das äußere Volumen /P4/:

$$\rho_{\text{Roh}} = \frac{m_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}}} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Roh}} &= \text{Rohdichte in g / cm}^3 \\ V_{\text{Probe}} &= \text{äußeres Volumen der Probe in cm}^3 \\ m_{\text{Probe}} &= \text{Masse der Probe in g} \end{aligned}$$

Bei der Berechnung des medianen Porenradius liegt der Radius aus der Porenradienverteilung zugrunde, der 50 % des kumulativen Volumens entspricht (Median) /P4, S13/.

$$\tilde{r} = r'_\alpha + \frac{0,5 - F_\alpha}{F_{\alpha+1} - F_\alpha} \cdot \Delta r_{\alpha+1} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \tilde{r} &= \text{medianer Porenradius (Medianwert) in nm} \\ r'_\alpha \text{ und } r'_{\alpha+1} &= \text{Klassengrenzen mit } r'_\alpha < \tilde{r} < r'_{\alpha+1} \text{ in nm} \\ F_\alpha \text{ und } F_{\alpha+1} &= \text{zwei benachbarte Summenhäufigkeiten mit } F_\alpha < 0,5 < F_{\alpha+1} \\ \Delta r_{\alpha+1} &= \text{Differenz der Klassengrenzen in nm} \end{aligned}$$

Die Berechnung der Porenoberfläche erfolgt unter Annahme streng zylindrisch geformter Poren. Die innere Oberfläche eines Zylinders, unter Vernachlässigung der Zylinderdeckel berechnet sich zu:

$$A = \pi \cdot d \cdot h \quad (28)$$

A = Zylinderoberfläche in m^2
 d = Zylinderdurchmesser in m
 h = Höhe des Zylinders in m

Das Volumen des Zylinders wird wie folgt berechnet:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot h \quad (29)$$

V = Volumen Zylinder
 d = Zylinderdurchmesser
 h = Höhe des Zylinders

Aus Gleichung 28 und 29 lässt sich die spezifische Porenoberfläche aus dem gemessenen Quecksilbervolumen bezogen auf die Probenmasse wie folgt berechnen:

$$A_{p \text{ spez.}} = \frac{4 \cdot V / d}{m_{\text{Probe}}} \quad (30)$$

$A_{p \text{ spez.}}$ = spezifische Porenoberfläche in m^2 / g
 V = intrudiertes Quecksilbervolumen in m^3
 d = Porendurchmesser in m
 m = Probenmasse in g

Die spezifische Gesamtporenoberfläche ist die Summe aus den spezifischen Einzelporenoberflächen:

$$A_{p \text{ spez. Gesamt.}} = \sum A_{p \text{ spez. Einzel.}} \quad (31)$$

$A_{p \text{ spez. Gesamt.}}$ = spezifische Gesamtporenoberfläche in m^2 / g
 $A_{p \text{ spez. Einzel.}}$ = spezifische Einzelporenoberfläche in m^2 / g

5.3 Versuchsmaterial für die Porositätsuntersuchungen

Zwei Viertelstücke der Prismenscheiben mit der Größe von je ca. 1,5 cm x 1,5 cm x 0,7 cm aus den in Natriumchloridlösung eingelagerten Betonen standen für die Analysen mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie zur Verfügung. Die Zerkleinerung der Prismenscheiben erfolgte mittels einer Zange, um eine Beeinflussung des Porensystems durch die Prüfkörperpräparation sicher auszuschließen.

Aus dem Forschungsvorhaben Carbonatisierung /S5, W9/ standen carbonatisierte und nicht carbonatisierte Prüfkörper zur Verfügung, die als Referenzproben zu den in Natriumchloridlösung eingelagerten Betonen dienten (Tabelle A1.2). Diese Prüfkörper dienen dem Vergleich mit Betonen ohne Einlagerung in Natriumchloridlösung. Die Mischungszusammensetzung der Betonvarianten ohne Zusatzstoffe entspricht den Varianten aus dem Forschungsvorhaben Chloriddiffusion /S4, W8/:

Zement : Zuschlag : Wasser = 1 : 4,5 : 0,6.

Bei diesen Vergleichsmessungen sind folgende Einschränkungen zu beachten:

- Die carbonatisierte Variante *PZ 35 F* mit Einlagerung in Natriumchloridlösung liegt für eine Analyse der Porenradienverteilung nicht vor.
- Für die Variante *PZ 45 F-HS* waren keine Referenzprüfkörper ohne Einlagerung in Salzlösung verfügbar.
- Der Flugaschegehalt der Variante *PZ 35 F+FA* mit Einlagerung in Natriumchloridlösung ist um 5 % höher als der Flugaschegehalt der Variante ohne Einlagerung.
- Nicht in Natriumchloridlösung gelagerte Vergleichsprüfkörper der Variante *PZ 35 F+SF* standen für Analysen mit dem Quecksilberdruckporosimeter nicht zur Verfügung. Die Eigenschaften hinsichtlich Porosität und Porenradienverteilung und das Verhalten gegenüber der Beaufschlagung mit Salzlösung werden aus der Literatur entnommen /F1/.

5.4 Versuchsergebnisse

Die Quecksilberdruckporosimetrie ist eine geeignete Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der Porenstruktur mineralischer Baustoffe. Der erfaßbare Porengrößenbereich reicht von 10 nm bis zu 100 µm, welches den Kapillar-, Luft- und Schrumpfporen im Zementstein entspricht (Bild 5.1).

Die mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie erhaltenen Meßergebnisse können auf unterschiedliche Art dargestellt werden. Üblich sind Darstellungen

- der kumulativen Porenradienverteilung als Summenkurve und
- der logarithmisch-differentiellen Porenradienverteilung als Verteilungskurve.

Die kumulative Porenradienverteilung stellt die Summenkurve des intrudierten Quecksilbers über dem Porenradius dar. Auf der Abszisse ist der Porenradius logarithmisch aufgetragen und die Ordinatenachse zeigt das spezifische kumulierte Gesamtporenvolumen (Bild 5.1).

Die grafische Darstellung der Ergebnisse für die Porenradienverteilung erfolgt in den Bildern A3.1 bis A3.16 im Anhang. Die Abszisse zeigt den Porenradius in logarithmischer Skalierung, an der linken Ordinatenachse ist das differentielle Porenvolumen $dV/d\log(r)$ aufgetragen und an der rechten Ordinatenachse das spezifische intrudierte Gesamtporenvolumen in mm^3 bezogen auf das Prüfkörpergewicht in Gramm.

Der Kurvenverlauf stellt bei dieser Darstellung die Häufigkeit der einzelnen Porenradien dar. Die Fläche unter der dargestellten Kurve der differentiellen Porenradienverteilung entspricht dem jeweiligen Porenvolumen.

Ein Vorteil dieser Darstellungsart ist das einfache Ablesen bestimmter Porenradienhäufigkeiten anhand der Kurvenmaxima und –minima.

5.4.1 Veränderung der Porenradienverteilung von Beton durch Carbonatisierung

Die Hauptmaxima der Porenradienverteilungen für die nicht carbonatisierten Portlandzementvarianten beschränken sich im wesentlichen auf zwei Hauptmaxima im Bereich größer 40 nm und kleiner 100 nm und im Bereich größer 100 nm und kleiner 300 nm (Bild 5.2). Die Porenradienverteilung für die carbonatisierten Portlandzementvarianten unterscheidet sich in der Höhe und Lage der Maxima von den nicht carbonatisierten Varianten. Mit der Carbonatisierung erhöht sich der Anteil an kleineren Porenradien im Mesoporenbereich (zwischen 2 nm und 50 nm) zu Lasten der größeren Radien.

Die nicht carbonatisierten Betone aus Portlandzement werden durch den Zusatz von Flugasche dichter. Umgekehrte Wirkung ist bei den carbonatisierten Betonen zu beobachten. Hier ist die Porosität der Betone mit Flugasche größer als ohne Flugaschezusatz.

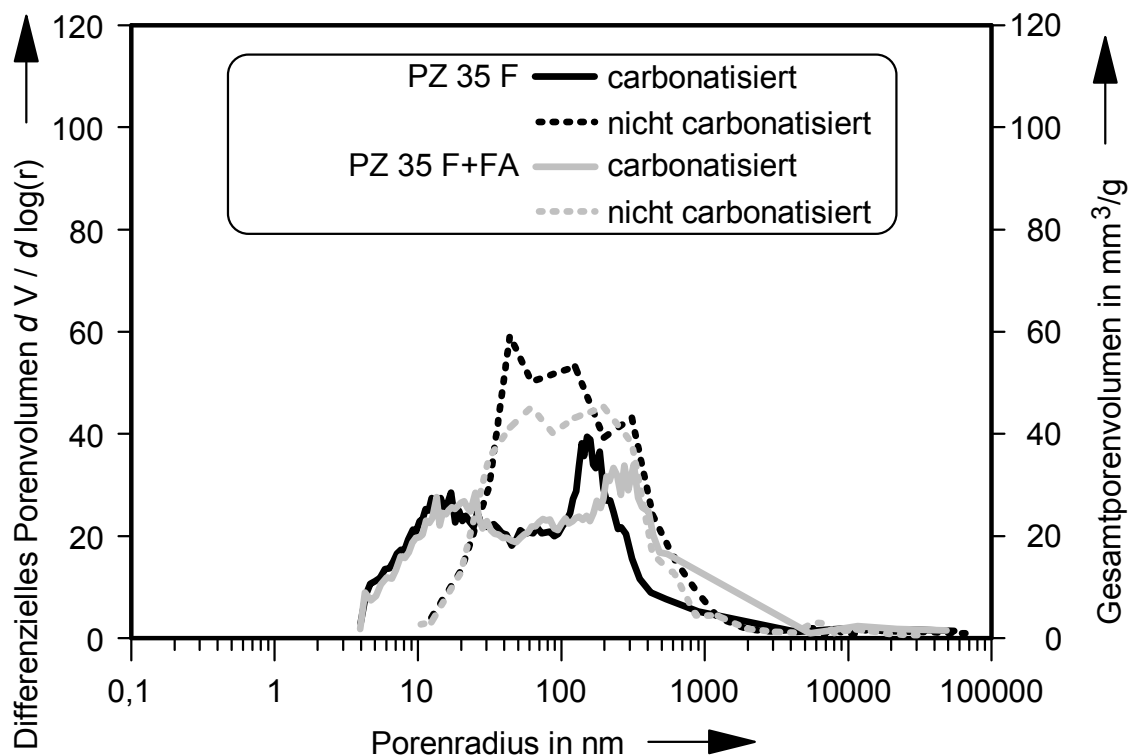


Bild 5.2: Vergleich der Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F* und *PZ 35 F+FA*

Zusammenfassend ist an den vorliegenden Ergebnissen zu erkennen, daß ein wesentlicher Einfluß der verwendeten Zementart auf die Porenradienverteilung der Betone besteht. Die Porenradienverteilung für den Beton aus *PZ 35 F* unterscheidet sich von den Betonen aus Zementen mit puzzolanischen und latent-hydraulischen Zuschlagstoffen durch die Höhe und Lage der Maxima.

Die nicht carbonatisierten Hochofenzementbetone enthalten in ihrer Porenradienverteilung ebenfalls zwei Hauptmaxima, wobei der Beton aus *HOZ 35 L-NW/HS* auch Poren im Makroporenbereich bei ca. 600 nm enthält (Bild 5.3). Nach der Carbonatisierung erhöht sich für die Variante aus *HOZ 35 L-NW/HS* der Porenanteil im Mesoporenbereich, wobei die Anteile an größeren Porenradien verringert werden (Bild 5.3).

Der nicht carbonatisierte Beton aus *HOZ 35 L* zeigt Porenradien im Mesoporen- und Makroporenbereich, wobei beide Anteile nahezu gleichwertig sind. Die Carbonatisierung verschiebt die Porenradien in den Mesoporenbereich (Bild 5.3).

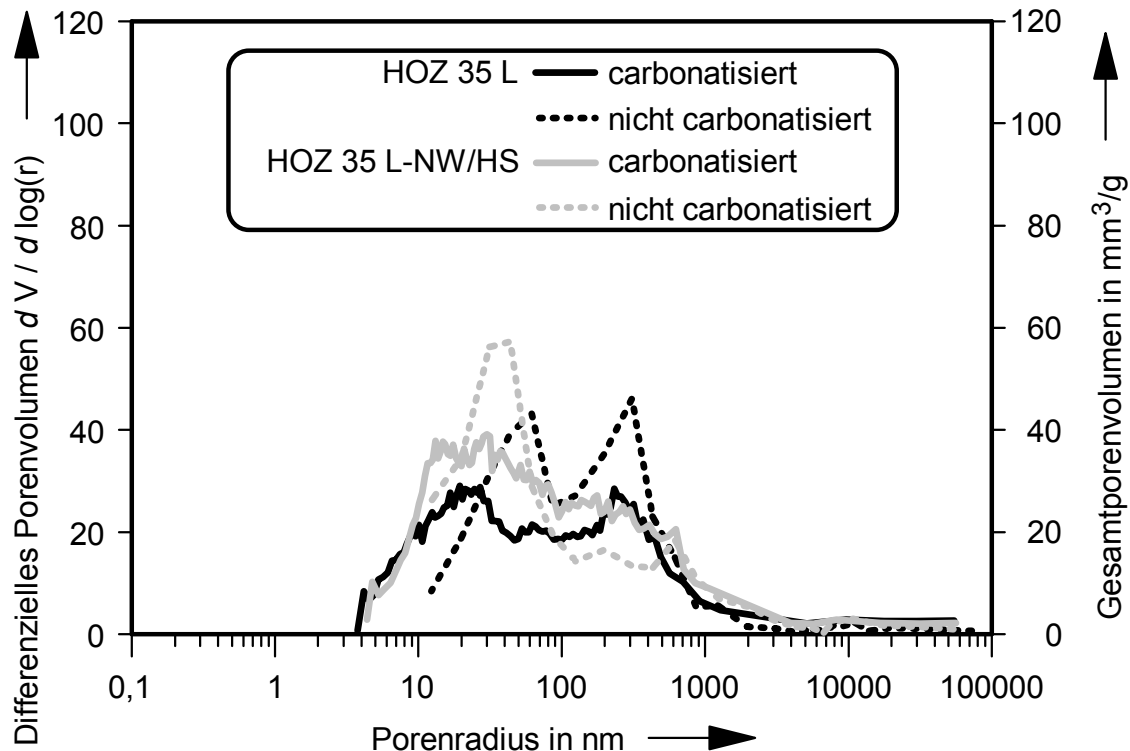


Bild 5.3: Vergleich der Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone aus Hochofenzement

Ein Vergleich der Porenradienverteilung der Hochofenzemente in Abhängigkeit vom Hüttensandgehalt lässt erkennen, daß mit zunehmendem Hüttensandgehalt im nicht carbonatisierten und carbonatisierten Beton der Anteil an kleinen Kapillarporen zunimmt (Bild 5.3).

Am Beispiel des Betons aus Traßzement ist besonders gut eine Verlagerung des von kleinen Porenradien zu großen Porenradien infolge der Carbonatisierung erkennbar. Der nicht carbonatisierte Beton weist Poren im Meso- und Makroporenbereich auf. Nach der Carbonatisierung erhöhen sich die Porenradien im Makroporenbereich stark (Bild 5.4). Im Gegensatz zum Beton aus Traßzement verschieben sich die Porenradien beim Beton aus Flugaschezement durch die Carbonatisierung wieder mehr in den Mesoporenbereich hinein (Bild 5.5). Ein vergleichbarer Effekt ist auch bei der Variante aus *FAHZ 35 F* zu beobachten.

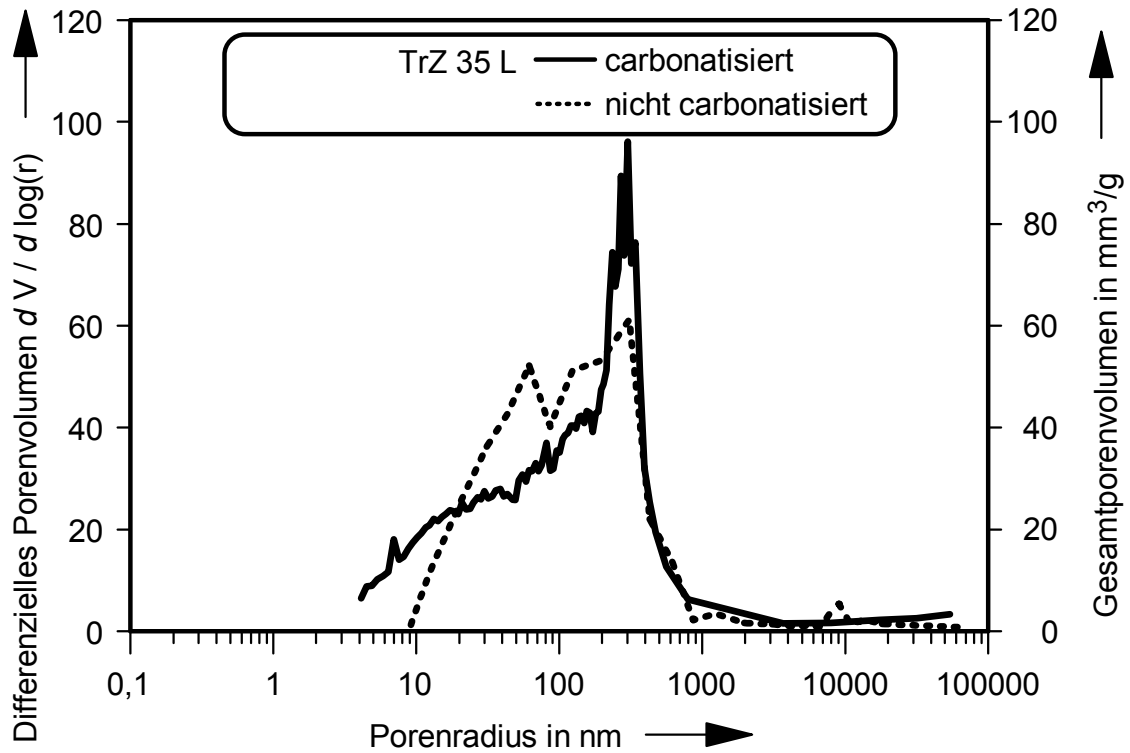


Bild 5.4: Vergleich der Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone aus Traßzement

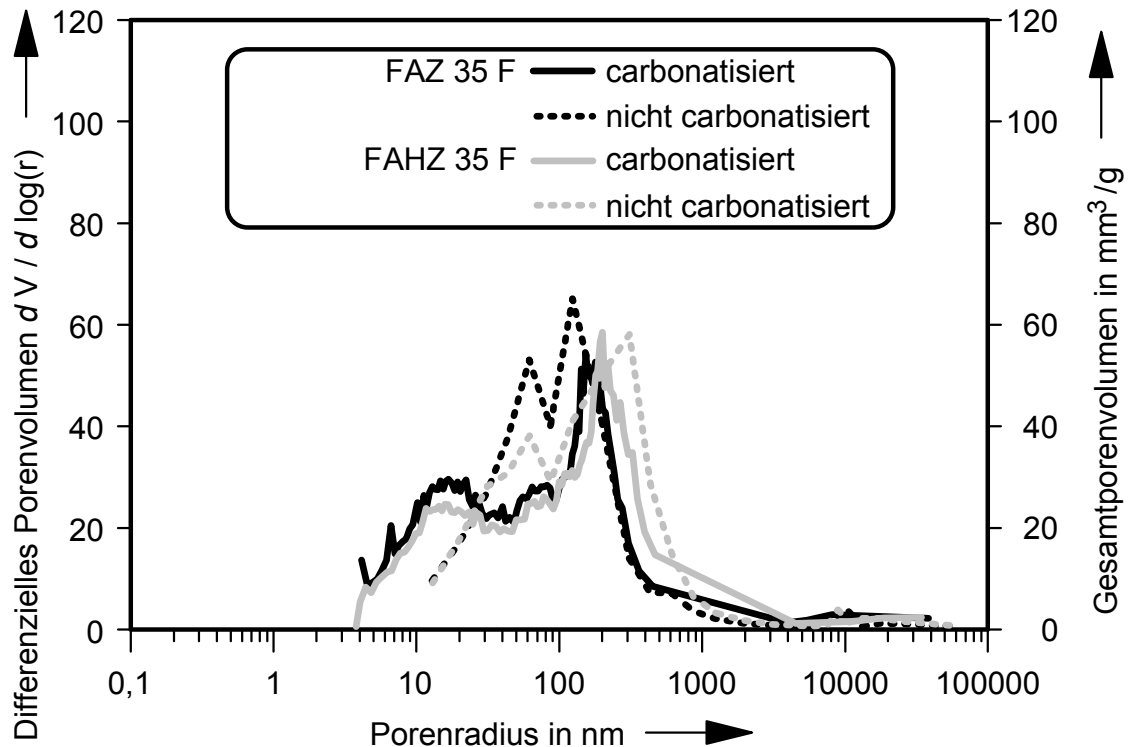


Bild 5.5: Vergleich der Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone aus Flugasche- und Flugaschehüttenzement

Der Carbonatisierungsvorgang bewirkt also bei den meisten der untersuchten Betone eine Verschiebung zu kleineren Porenradien hin. Am stärksten ist dieser Effekt bei den Betonen aus Flugasche- und Flugaschehüttzement (Bild 5.5), aber auch bei Hochofenzementbetonen (Bild 5.3) zu beobachten. Der umgekehrte Fall zeigt sich bei dem untersuchten Traßzementbeton (Bild 5.4), wo mit der Carbonatisierung auch eine Verschiebung zu größeren Porenradien stattfindet.

5.4.2 Veränderung der Porenradienverteilung von Betonen durch die Einlagerung in Natriumchloridlösung

Die zweijährige Einlagerung der verschiedenen Betonvarianten in 6prozentiger Natriumchloridlösung beeinflusst das Porensystem des Zementsteins. Bei den eingelagerten carbonatisierten Betonen kommt außer dem vorgenannten Einfluß noch der Carbonatisierungseinfluß hinzu. Um diese beiden Einflüsse separat zu analysieren, wurde die Porenradienverteilung ebenfalls an Betonen ohne Einfluß von Natriumchloridlösung bestimmt. Zur Veranschaulichung der Veränderungen in der Zementsteinstruktur sind die Hauptmaxima der Porenradienverteilungen in Balkengrafiken dargestellt (Bilder 5.6 und 5.7). Diese Ergebnisse sind in numerischer Form in den Tabellen A3.2 und A3.3 im Anhang aufgeführt sowie ausführlich in der Darstellung der Porenradienverteilung mit und ohne Einfluß von *NaCl*-Lösung.

Für den Beton aus *PZ 35 F* liegen nur Meßergebnisse im nicht carbonatisierten Zustand mit Einfluß von Natriumchloridlösung vor. Daher ist an dieser Stelle der Einfluß auf das Porensystem im carbonatisierten Portlandzementbeton nicht dargestellt. Der nicht carbonatisierte Beton aus *PZ 35 F* reduziert infolge der eindringenden Natriumchloridlösung die Anzahl der Maxima in der Porenradienverteilung von drei auf ein Maximum (Bild 5.6, A3.1, Tabelle A3.2).

Der nicht carbonatisierte Portlandzementbeton mit Flugasche verändert sein Porensystem durch den Einfluß von Natriumchloridlösung dahingehend, daß nur noch ein erhöhtes Maximum in der Porenradienverteilung bei 50 nm vorhanden ist. Das Maximum ist deutlich vom Makroporenbereich in den Mesoporenbereich hinein verschoben (Tabelle A3.2, Bild A3.5).

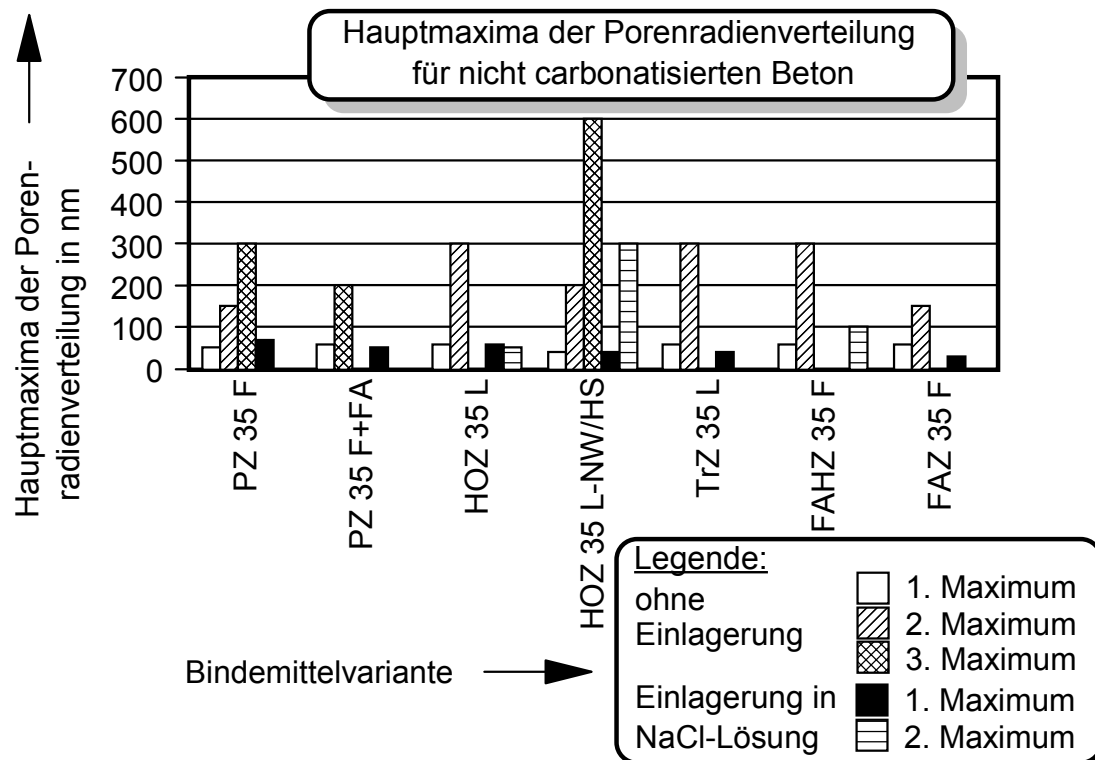


Bild 5.6: Veränderung der Hauptmaxima in den Porenradienverteilungen der nicht carbonatisierten Betone durch den Einfluß von *NaCl*-Lösung

Ein Einfluß der Natriumchloridlösung ist beim nicht carbonatisierten Beton aus *HOZ 35 L-NW/HS* ebenfalls sehr stark sichtbar (Bild A3.9). Ursache hierfür ist die Verringerung der Porenanteile bei 30 nm sowie die Verlagerung des Maximums im Porenbereich bei 600 nm in den Bereich bei 300 nm (Tabelle A3.2, Bild A3.9).

Der nicht carbonatisierte Beton aus *HOZ 35 L* verschiebt die Porenradienmaxima durch *NaCl*-Einfluß in den Porenbereich von ca. 60 nm (Bild A3.7). Im Gegensatz dazu erhöht sich beim carbonatisierten Beton aus *HOZ 35 L* besonders die Anzahl der Porenradien im Bereich 100 nm (Bild A3.8).

Beim carbonatisierten Beton aus hüttensandreichem Hochofenzement *HOZ 35 L-NW/HS* nehmen die kleinen Porenradien infolge des *NaCl*-Einflusses zu (Tabelle A3.3, Bild A3.10).

Durch *NaCl*-Einfluß verändert der nicht carbonatisierte Traßzementbeton sein Porensystem durch eine Erhöhung des Porenanteils bei ca. 30 nm (Bild 5.6 und A3.11).

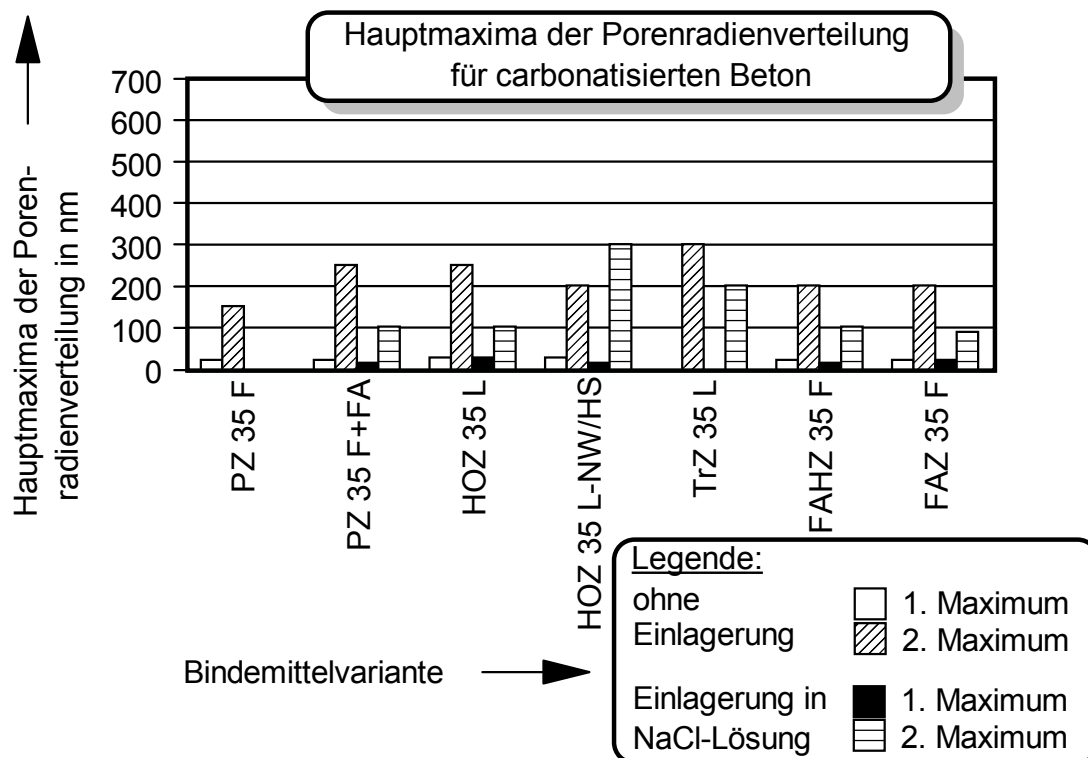


Bild 5.7: Veränderung der Hauptmaxima in den Porenradienverteilungen der carbonatisierten Betone unter dem Einfluß von NaCl-Lösung

Im carbonatisierten Traßzementbeton ist nur eine geringfügige Verschiebung und Verringerung der Maxima in der Porenradienverteilung zu beobachten (Tabelle A3.3, Bild A3.12).

Der Vergleich vor und nach Einlagerung in Natriumchloridlösung zeigt für den nicht carbonatisierten Beton aus *FAZ 35 F* eine Verschiebung des Porenradienmaximums zu kleineren Radien hin (Bild 5.6 und A3.13). In Gegensatz dazu sind stärkere Veränderungen beim carbonatisierten Beton aus Flugaschezement erkennbar. Hier verlagern sich die Porenradien vom Bereich bei ca. 200 nm in den Bereich bei ca. 100 nm (Bild 5.7 und A3.14).

Die stärkste Veränderung in der Porenradienverteilung zeigt sich beim nicht carbonatisierten Beton aus Flugaschehüttenzement. Hier erfolgt eine sehr starke Umverteilung der Porenradien in den unteren Mesoporenbereich (< 10 nm) hinein (Bild 5.6 und A3.15). Im carbonatisierten Beton aus Flugaschehüttenzement ist ebenfalls eine Verschiebung der Porenradien zu beobachten (Tabelle A3.3, Bild A3.16).

5.4.3 Gesamtporenvolumen und Porosität

Die Veränderung des Gesamtporenvolumens unter dem Einfluß von *NaCl*-Lösung ist für nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone in Bild 5.8 dargestellt. Die numerischen Werte für Porosität und Gesamtporenvolumen sind in den Tabellen A3.4 und A3.5 im Anhang zu finden. Das Gesamtporenvolumen verringert sich bei allen nicht carbonatisierten Betonen mit Ausnahme des *FAZ 35 F*-Betons. Im carbonatisierten Beton tritt bei einigen Betonvarianten der umgekehrte Fall ein.

Durch die *NaCl*-Lösung erhöhen sich die Gesamtporenvolumina für die Betone aus *HOZ 35 L*, *FAHZ 35 F*, *FAZ 35 F* und aus *PZ 35 F+FA*. Die hüttensandreichen Betone aus *HOZ 35 L-NW/HS* sowie aus *TrZ 35 L* zeigen hingegen kaum Veränderungen in ihrem Gesamtporenvolumen. Durch den *NaCl*-Einfluß verändern sich die Porositäten (Tabelle A3.4) in ähnlicher Form wie die Gesamtporenvolumina (Bild 5.8).

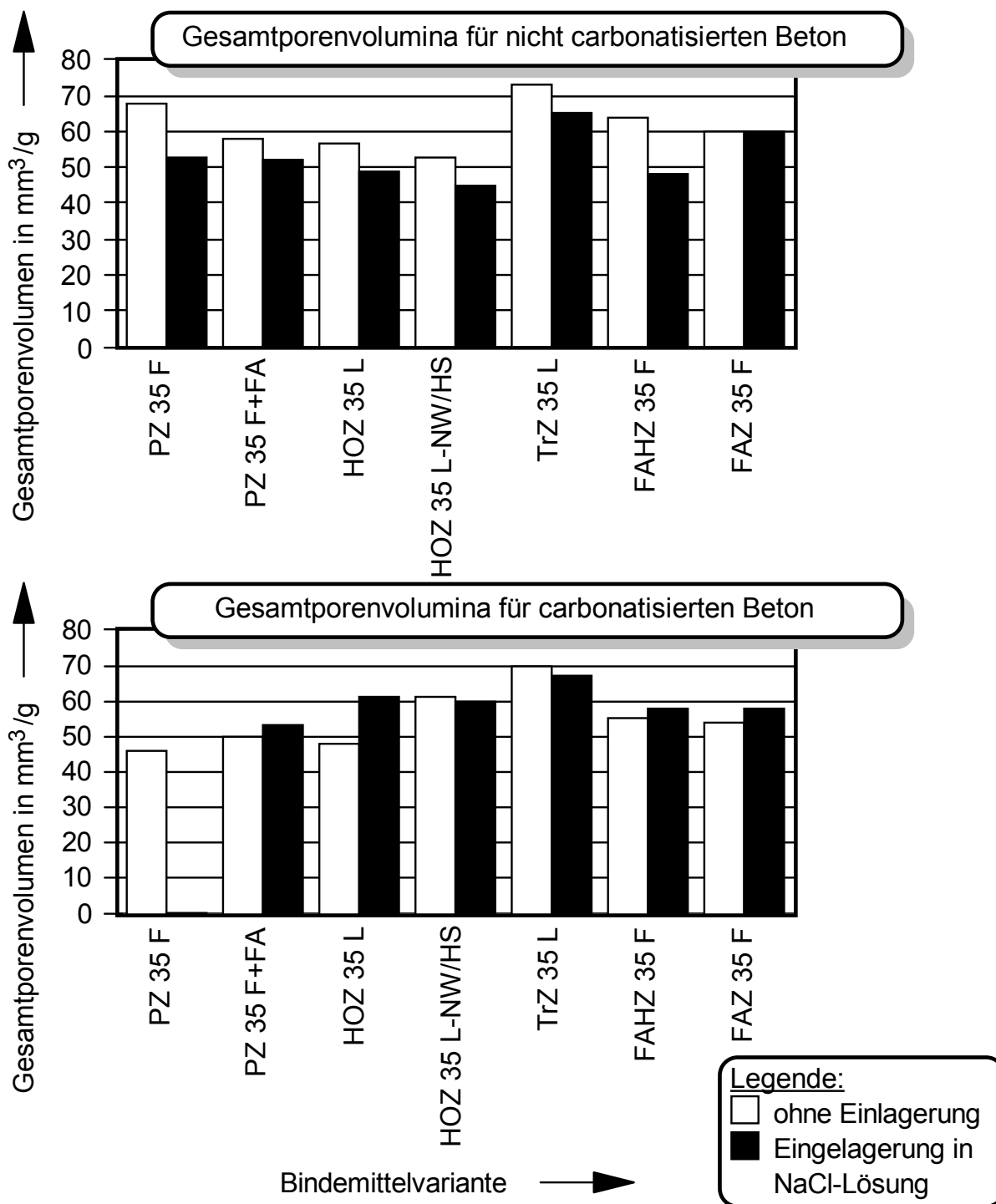


Bild 5.8: Veränderung der Gesamtporenvolumina für nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone durch den Einfluß von NaCl-Lösung

6 Versuche zur Alkalikieselsäurereaktion

Schäden infolge von Alkalikieselsäurereaktion *AKR* sind vorwiegend von Brücken und Fahrbahndecken aus Beton bekannt. Ursache dafür sind meist nicht eingehaltene Maßnahmen zur Vermeidung der Alkalikieselsäurereaktion nach der Alkali-Richtlinie /R4/.

Die Reaktionen und Mechanismen einer *AKR* im Beton sind in Kapitel 2.3 dargestellt. Für den Nachweis, daß durch Zufuhr von Natriumchloridlösung eine *AKR* im Beton verstärkt werden kann, wurden die nachfolgend aufgeführten Versuche durchgeführt. In den Versuchen zur Alkaliionendiffusion in Kapitel 4 konnte bereits nachgewiesen werden, daß durch den Einfluß von Natriumchloridlösung vermehrt Alkaliionen in carbonatisierte Betone eindringen. Es soll die Frage beantwortet werden, ob durch die Erhöhung der Alkalikonzentrationen infolge der äußeren Alkalizufuhr aus Natriumchloridlösung die Gefahr einer Alkalikieselsäurereaktion besteht. In den nachfolgend beschriebenen Versuchen werden Betonzusammensetzung, w/z-Wert und Carbonatisierungszustand variiert.

6.1 Versuchsprogramm

In Tabelle 6.1 sind die Bindemittelvarianten aufgeführt, die für das Versuchsprogramm zur Alkalikieselsäurereaktion hergestellt wurden.

| Versuchsprogramm | | |
|-----------------------|------------------|--------------|
| Bindemittelvarianten | Carbonatisierung | w/z-Wert |
| <i>PZ 35 F</i> | Nein | 0,60 0,80 |
| <i>TrZ 35 L</i> | Nein | 0,60 0,80 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | Ja / Nein | 0,60 0,80 |
| <i>HOZ 35 L</i> | Ja / Nein | 0,60 0,80 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | Ja / Nein | 0,60 0,80 |

Tabelle 6.1: Übersicht der Bindemittelvarianten für das Versuchsprogramm Alkalikieselsäurereaktion

Die Auswahl der Bindemittelvarianten stellt ein Spektrum der üblicherweise eingesetzten Zemente dar. Weiterhin ist ein Vergleich mit den Bindemittelvarianten möglich, die für die Diffusionsversuche in Kapitel 4 verwendet wurden. Es können so Rückschlüsse aus dem Diffusionsverhalten der Ionen in den entsprechenden Betonvarianten und den beobachteten Reaktionen im Beton mit reaktivem Zuschlag geschlossen werden. Es wurden nicht für alle Bindemittelvarianten carbonatisierte Probekörper hergestellt (Tabelle 6.1).

6.2 Dehnungsmessungen an Betonprismen

Die Schädigung durch die *AKR* erfolgt durch den Aufbau von Quelldrücken, welche die Ausbildung und Aufweitung von Rissen im Betongefüge bewirken. Durch Messen der Längenänderung von Betonprismen kann auf eine Volumenänderung geschlossen werden. Die Längenmessung erfolgte mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 1/1000$ mm mittels des Längenmeßgerätes nach Bild 6.1. In die Stirnseiten der Betonprismen wurden Meßzapfen eingegossen, um eine reproduzierbare Ankopplung an das Meßgerät zu gewährleisten.

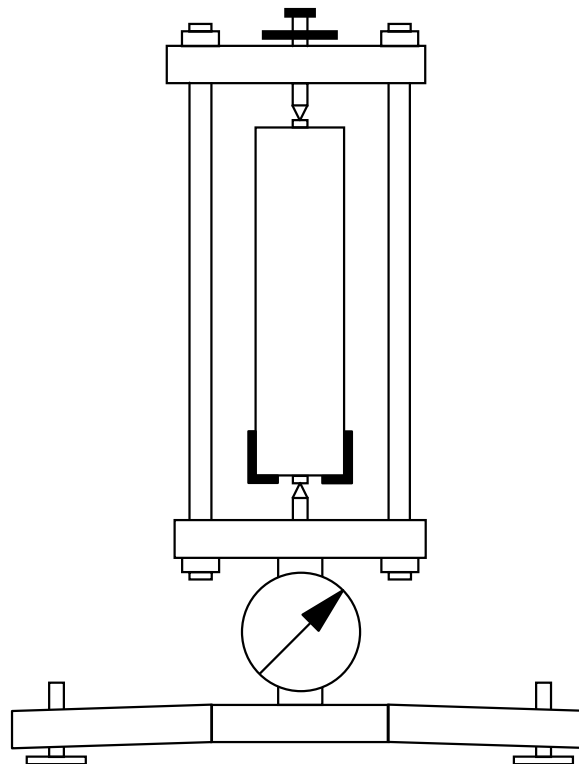


Bild 6.1: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Längenänderung an Betonprismen

Die Längenänderung wurde auf die Nullmessung der Prismen nach dem Ausformen aus der Stahlform nach einem Tag bezogen. Eichmessungen erfolgten an einem Invarprisma. Die Längenänderung wurde mit dem folgenden Gleichungssatz berechnet:

$$\begin{aligned}\Delta l_{invar} &= \Delta l_{1\ invar} - \Delta l_{0\ invar} \\ \Delta l_{Probe} &= l_1 - l_0 \\ \Delta L &= (\Delta l_{Probe}) - (\Delta l_{invar})\end{aligned}\tag{32}$$

$$l_0 = \text{Ausgangslänge}$$

$$l_1 = \text{Meßlänge der Probe}$$

6.3 Bestimmung des dynamischen E-Moduls

Zur Überprüfung des Fortschritts der Alkalikieselsäurereaktion wurde die zerstörungsfreie Methode der Resonanzfrequenzmessung verwendet. Die Resonanzfrequenz der Dehnschwingungen eines Prüfkörpers ist ein Maß für die Gefügefestigkeit des Mörtels. Die Alkalikieselsäurereaktion bewirkt durch das Aufbrechen des Betongefüges Risse, die eine Verminderung der Resonanzfrequenz verursachen. Eine Zunahme der Resonanzfrequenz bedeutet dementsprechend eine Verfestigung des Gefüges. Das Meßverfahren wird von Bunke /B9/ und Kottas /K6/ beschrieben.

Das Betonprisma wurde impulsartig angeregt und schwingt anschließend mit abnehmender Amplitude aus. Das abklingende Schwingungssignal wurde gemessen. Die Probekörper lagerten bei dieser Messung auf zwei Holzprismen. Die ermittelten Resonanzfrequenzen wurden nach Bunke /B9/ in den dynamischen E-Modul umgerechnet.

6.4 Versuchsmaterial

Für das Versuchsprogramm Alkalikieselsäurereaktion wurden Betone mit alkalireaktivem Zuschlag hergestellt. In Anlehnung an die in Kapitel 4 ermittelten Ergebnisse lagerten diese Betone im Zustand nicht carbonatisiert und carbonatisiert für vier Monate in 6prozentiger Natriumchloridlösung. Die Betonzusammensetzung variierte in

der Zementart und im w/z-Wert. Um den Einfluß der Salzlösung auf den Fortschritt der AKR zu überprüfen wurden zum Vergleich Betonproben in Wasser gelagert.

Ziel der Untersuchungen war es, die Wirkung der äußeren Zufuhr von Salzlösung auf den Verlauf und den Fortschritt der Alkalikieselsäurereaktion in nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betonen herauszustellen.

6.4.1 Zement

Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente ist im Anhang in Tabelle A4.1 dargestellt. Die chemische Zusammensetzung weicht von der im Versuchsprogramm zur Alkaliionendiffusion eingesetzten Bindemittel geringfügig ab. Der Vergleich des Verhältnisses CaO/SiO_2 ist für die Versuche AKR und die Versuche zur Alkaliionendiffusion sind in Bild 6.2 grafisch dargestellt.

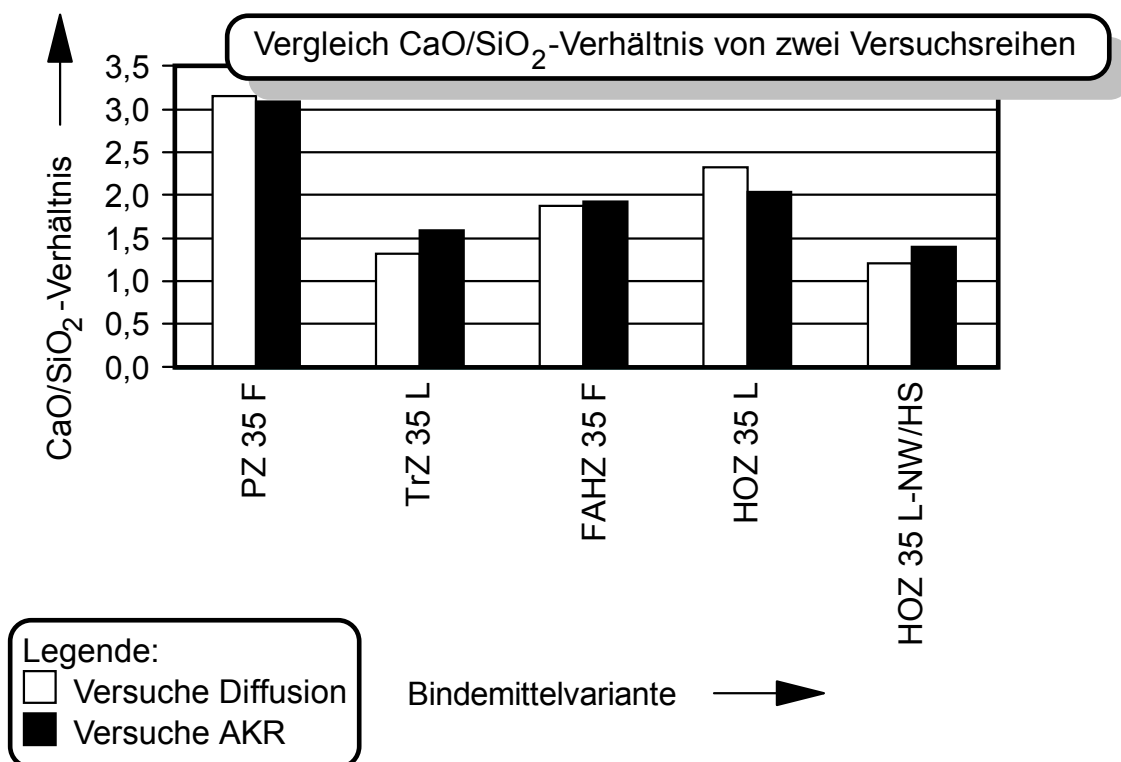


Bild 6.2: Gegenüberstellung des Verhältnis CaO/SiO_2 der Bindemittel aus den Versuchen zur AKR und aus den Versuchen zur Alkaliionendiffusion

6.4.2 Zuschlagmaterial

Für die Versuche zur Alkalikieselsäurereaktion wurde als reaktives Zuschlagmaterial Duranglas verwendet (Tabelle 6.2). Duranglas zeichnet sich durch sein verhältnismäßig breites Pessimum bei verschiedenen Alkaligehalten im Zement aus. Nach Locher /L6/ ist es daher besonders gut als alkaliempfindlicher Zuschlagbestandteil geeignet. Vergleichsprobekörper wurden mit Rheinkies als Zuschlagmaterial hergestellt.

| Kornzusammensetzung des Zuschlaggemischs in M.-% | | |
|--|-------|-----------------|
| Korngruppe | Duran | Rheinsand/-kies |
| 0/0,25 | | 8 |
| 0,25/0,5 | | 12 |
| 0,5/1 | 12 | |
| 1/2 | 15 | |
| 2/4 | 21 | |
| 4/8 | 16 | 16 |
| Summe | 100 | |

Tabelle 6.2: Kornzusammensetzung des Zuschlaggemischs für die Versuche zur Alkalikieselsäurereaktion

6.4.3 Wasser

Zur Herstellung der Betonprismen wurde Leitungswasser verwendet. Der Wasserzementwert w/z wurde variiert zwischen 0,60 und 0,80.

6.5 Herstellung und Lagerung der Probekörper

Die Herstellung der Betone erfolgte gemäß den in den Tabellen A4.2 und A4.3 aufgeführten Mischungszusammensetzung. Die Betonprismen aus Portlandzement werden nach zwei Tagen aus den Prismenformen ausgeschalt und für drei Tage bei 40 °C im Trockenschrank gelagert. Die Einlagerungsdauer der Portlandzementprismen in Natriumchloridlösung bzw. in Wasser beträgt maximal 160 Tage. In diesem Zeitraum wurden sowohl die Dehnungen als auch der E-Modul an den Betonproben bestimmt. Die Betone aus *TrZ 35 L*, *FAHZ 35 F*, *HOZ 35 L* und *HOZ 35 L-NW/HS* wurden ebenfalls nach zwei Tagen ausgeschalt. Anschließend erfolgte eine feuchte Lage-

rung bei 20 °C bis die Betone die 2-Tage Festigkeit der Portlandzementbetone aufwiesen. Erst dann erfolgte ebenfalls die dreitägige Trocknung bei 40 °C mit anschließender Einlagerung in *NaCl*-Lösung bzw. Wasser.

Die Ofentrocknung der Betone soll die Randbedingungen verschärfen, so daß die Natriumchloridlösung durch kapillares Saugen sehr schnell und tief in das Betongefüge eindringen konnte. Ganz im Gegensatz zu den untersuchten Betonen in Kapitel 4, wo die Betone zuerst wassergelagert und dann mit Natriumchloridlösung in Kontakt kamen. Hier erfolgte die Diffusion der Ionen aus der Lösung durch das vorhandene Konzentrationsgefälle.

6.6 Ausgewählte Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Dehnungsmessung sind in den Bildern 6.3 bis 6.8 dargestellt in Form der Dehnung als Funktion der Lagerungsdauer. Aus den Untersuchungen der Resonanzfrequenz wurde der dynamische E-Modul errechnet und ebenfalls in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer aufgetragen.

Im folgenden werden ausgewählte Ergebnisse von Proben dargestellt, deren Treibererscheinungen sowohl in der Dehnungsmessung als auch durch optisch erkennbare Veränderungen erkennbar waren. In Bild 6.3 sind die Dehnungen von nicht carbonatisierten Betonprismen aus Portlandzement *PZ 35 F* dargestellt. Variiert wurden der *w/z*-Wert und die Lagerungsart. Die Betone, die in *NaCl*-Lösung lagerten, zeigten bereits nach sieben Tagen Treibrisse, die sich mit zunehmender Lagerungsdauer verstärkten. Die in Wasser gelagerten Vergleichsproben zeigten diese Schädigung nicht. Die Dehnungszunahme wurde bei den Betonen in Salzlösung vom *w/z*-Wert beeinflusst. Der Beton mit *w/z*-Wert 0,60 zeigte eine stärkere Dehnung als der Beton mit *w/z*-Wert 0,80. Bis zu einer Lagerungsdauer von 90 Tagen lag die Dehnung der Betone mit *w/z*-Wert 0,80 immer noch unter den Werten der Betone mit *w/z*-Wert 0,60 (Bild 6.3).

Die Dehnung der wassergelagerten Betone mit reaktivem Zuschlag liegt nach ca. 150 Tagen weit unter der Dehnung der in *NaCl*-Lösung gelagerten Betone.

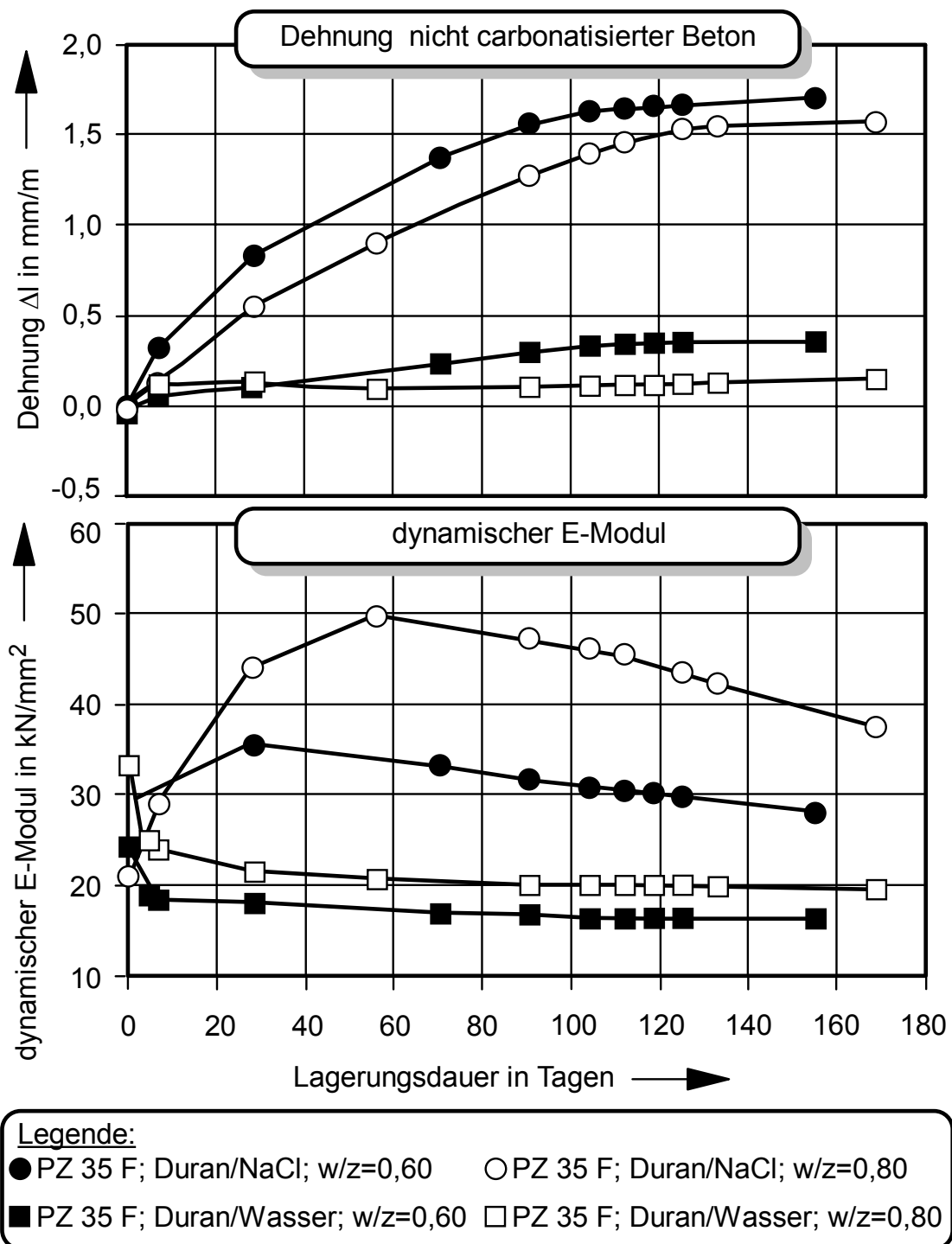


Bild 6.3: Dehnung und dynamischer E-Modul nicht carbonatisierter Betone aus Portlandzement *PZ 35 F*

Hier beeinflusst der Wasserzementwert die Größenordnung der Dehnung. Die Dehnung ist bei Betonen mit w/z-Wert 0,60 um ca. 0,2 mm/m höher als bei den Betonen mit w/z-Wert 0,80.

Für den Beton mit w/z-Wert 0,60 steigt der dynamische E-Modul bis zum 28. Einlagerungstag in NaCl -Lösung, für den Beton mit w/z-Wert 0,80 steigt er bis zum 56. Einlagerungstag. Danach zeigen beide Betone fallende E-Moduln.

Bild 6.4 zeigt die untersuchten Betonprismen aus Portlandzement *PZ 35 F* mit reaktivem Duranglas als Zuschlag bei Wasserlagerung und bei Lagerung in Natriumchloridlösung.



Bild 6.4: Betonprismen aus Portlandzement *PZ 35 F* mit w/z-Wert 0,60 nach Wasser- und NaCl -Lagerung.

Am Betonprisma aus der Natriumchloridlösung ist eine starke Rißbildung zu erkennen, fein verteilt über den gesamten Körper. Das Prisma aus der Wasserlagerung zeigt optisch keine Veränderungen.

In Bild 6.5 sind Betonprismen aus *PZ 35 F*, alkalireaktivem Duranzuschlag und w/z-Wert 0,80 nach der Lagerung im Wasser und in Natriumchloridlösung nach fünf Monaten dargestellt. Wie in Bild 6.4 ist auch hier an der Probe aus Wasserlagerung keine Schädigung durch Risse erkennbar. Das Betonprisma aus der Natriumchloridlösung zeigt jedoch deutliche Risse, im Vergleich zu Bild 6.4 jedoch in geringerer Anzahl.

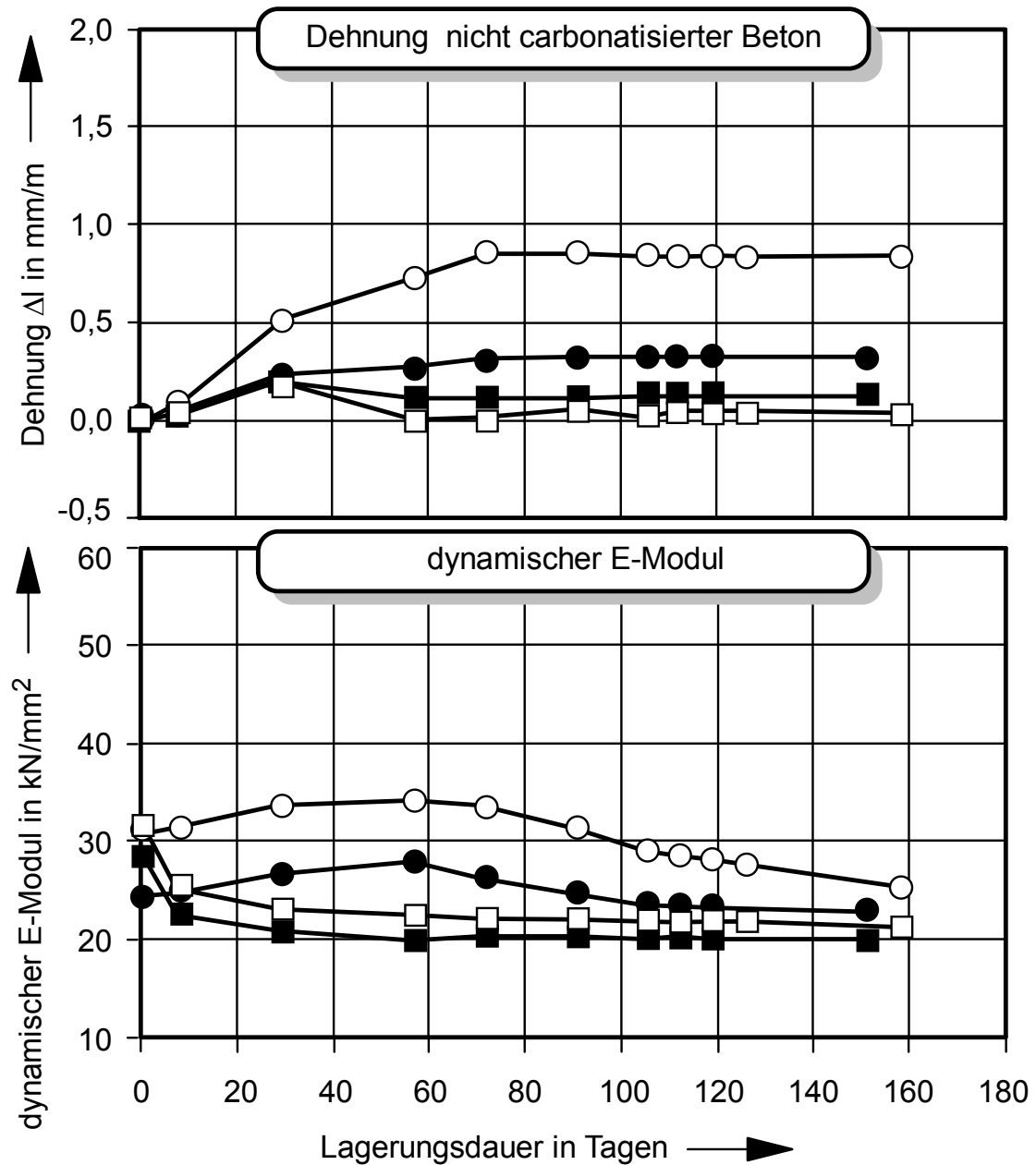


Bild 6.5: Betonprismen aus Portlandzement *PZ 35 F* mit w/z -Wert 0,80 nach Wasser- und *NaCl*-Lagerung

In Bild 6.6 sind die Dehnungen und die dynamischen E-Moduln für die Betonprismen aus Hochofenzement *HOZ 35 L* mit reaktivem Duranzuschlag dargestellt. Eine stärkere Dehnung ist nur für den Beton mit w/z -Wert 0,80 zu erkennen. Bereits nach 56 Tagen ist die Grenze von 0,6 mm/m Dehnung überschritten und pendelt sich bei 0,8 mm/m ein. Dieser Wert wird während des Meßzeitraumes nicht weiter überschritten. Der zugehörige dynamische E-Modul steigt bis zum 56. Lagerungstag an bis auf 34 kN/mm² und fällt dann stetig ab.

Die Betone mit w/z -Wert 0,60 zeigen nur maximale Dehnungen bis zu 0,3 mm/m unter *NaCl*-Einwirkung. Die Dehnung der wassergelagerten Betone betragen nur 0,1 mm/m für die Variante mit w/z -Wert 0,60.

Der Beton mit w/z 0,80 zeigt auch nach 158 Tagen nahezu keine Längenänderung. Auffallend ist, daß bei allen Betonvarianten bei 28 Tagen Einlagerungsdauer unabhängig von der Lagerungsart eine positive Längenänderung erkennbar ist.

**Legende:**

- HOZ 35 L; Duran/NaCl; w/z=0,60 ○ HOZ 35 L; Duran/NaCl; w/z=0,80
- HOZ 35 L; Duran/Wasser; w/z=0,60 □ HOZ 35 L; Duran/Wasser; w/z=0,80

Bild 6.6: Dehnung und dynamischer E-Modul nicht carbonatisierter Betone aus Hochofenzement *HOZ 35 L*

Bild 6.7 zeigt den Ausschnitt eines Betonprismas aus Hochofenzement mit w/z 0,80 nach einer 160-tägigen Lagerung in Natriumchloridlösung. Bereits nach 70 Tagen waren an dem Prisma Treibrisse erkennbar.

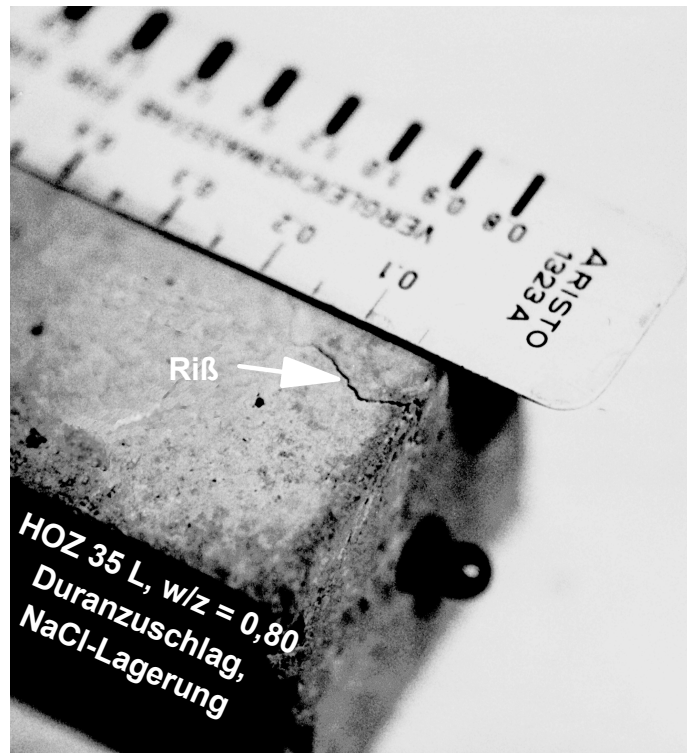


Bild 6.7: Betonprisma aus Hochofenzement *HOZ 35 L* mit Duranzuschlag, $w/z = 0,80$ nach fünf Monaten Lagerung in Salzlösung

Die optische Untersuchung der Oberfläche des Betonprismas aus Hochofenzement mit w/z 0,60 ergab nach 160 Tagen *NaCl*-Lagerung keine erkennbaren Treibrisse. Auch die Varianten aus der Wasserlagerung zeigten zu diesem Zeitpunkt keine optisch erkennbaren Schäden.

Nach weiteren 90 Tagen Lagerungszeit waren an nicht carbonatisierten Prismen aus *HOZ 35 L* mit $w/z = 0,60$ ebenfalls Treibrisse zu erkennen. Die nicht carbonatisierten Betone aus *HOZ 35 L-NW/HS*, *FAHZ 35 F* und aus *TrZ 35 L* zeigen nach fünfmonatiger Lagerungsdauer in *NaCl*-Lösung keine Treiberscheinungen in Form von Dehnungen oder optisch erkennbaren Rissen. Nach weiteren drei Monaten Lagerungszeit in *NaCl*-Lösung ist an den Betonen aus *TrZ 35 L* eine starke Beanspruchung der Oberfläche zu erkennen. Die Betone aus *FAHZ 35 F* zeigen nach diesem Zeitraum eine Rißbildung an der Oberfläche. Nur an den Betonen aus *HOZ 35 L-NW/HS* lassen sich keine sichtbaren Schäden ermitteln.

Dehnungsmessungen an carbonatisierten Betonprismen aus *HOZ 35 L* mit reaktivem Duranzuschlag ergeben keine nennenswerten positiven Dehnungen. Die Ergebnisse sind in Bild 6.8 dargestellt.

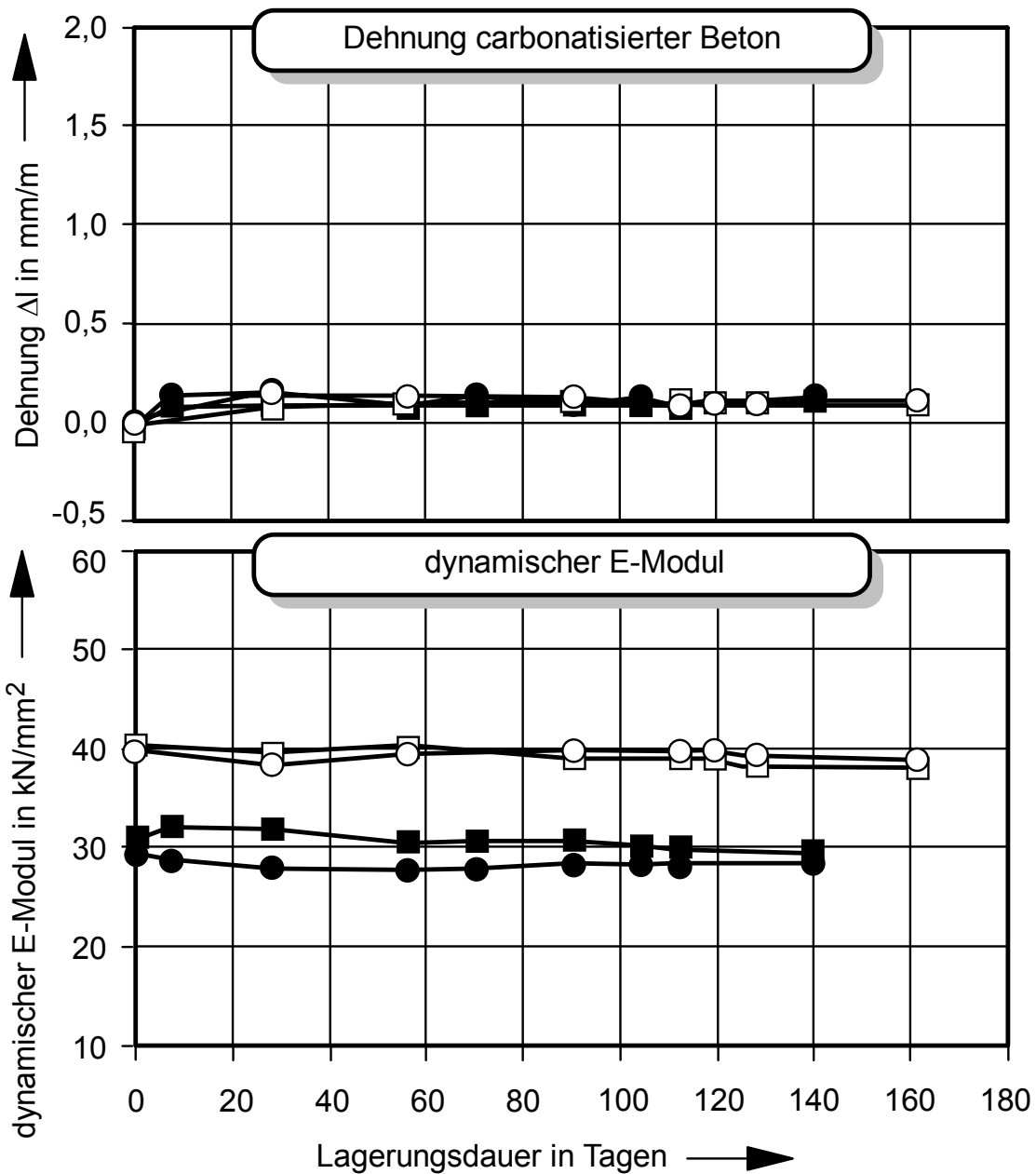


Bild 6.8: Dehnung und dynam. E-Modul carbonatisierter Betone aus Hochofenzement *HOZ 35 L* in Abhängigkeit

Der dynamische E-Modul verändert sich bei den untersuchten Betonen auch mit zunehmender Lagerungsdauer nicht maßgeblich. Auffällig ist, daß die E-Moduln für die Betone mit w/z-Wert 0,80 höher sind als für die Betone mit w/z-Wert 0,60. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Betone mit höherem w/z-Wert mit ihrer höheren

Porosität mehr Wasser in ihr Porensystem aufnehmen. Der Beton mit höherem Gehalt an Feuchtigkeit im Porensystem hat auch einen höheren E-Modul.

Die carbonatisierten Betonvarianten aus *HOZ 35 L-NW/HS* und aus *FAHZ 35 F* zeigten keine Treiberscheinungen in Form verstärkter Dehnungen oder durch Rißbildung.

7 Diskussion und Klassifizierung der Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse zur Alkaliionendiffusion aus Kapitel 4 und zu den Porositätsuntersuchungen aus Kapitel 5 werden nachfolgend diskutiert und durch die Entwicklung einer Klassifizierungsmethode miteinander verknüpft. Die Versuchsergebnisse aus Kapitel 6 zur Alkalikieselsäurereaktion werden als Überprüfung der Einflüsse von Natriumchloridlösung auf nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone ebenfalls diskutiert.

7.1 Veränderung der Konzentrationsprofile durch Carbonatisierung

Wie die Untersuchungsergebnisse in Kapitel 4 zeigen, unterscheiden sich die Natriumkonzentrationsprofile für den nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betonzustand stark voneinander. Ursache dieser Unterschiede ist, daß sich durch Carbonatisierung die Zementsteineigenschaften der verschiedenen Bindemittel auch unterschiedlich verändern. Die Frage, wie sich der Einfluß der Carbonatisierung auf die Ionentransportvorgänge im Beton auswirkt, wurde anhand von systematischen Versuchen geklärt. Die untersuchten Betone lassen sich aufgrund ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung in SiO_2 -reiche und CaO -reiche Varianten einteilen.

7.1.1 Nicht carbonatisierte Betone

In den durchgeführten Untersuchungen zeigen die nicht carbonatisierten SiO_2 -reichen Betone aus Flugaschehütten-, Flugasche-, Hochofen- und Traßzement einen höheren Eindringwiderstand gegenüber Natriumionen, erkennbar an den Gradienten der Konzentrationsprofile vom Typ II (Bilder A2.11 und A2.13). Die Erklärung für diesen Effekt liegt u.a. in der Ausbildung eines dichten Zementsteingefüges durch die zusätzliche Bildung von Calciumsilikathydratphasen. Dieses diffusionsdichte Gefüge zeigt gegenüber eindringender Natriumchloridlösung starken Widerstand. Darüber hinaus läßt sich aus den vorliegenden Ergebnissen ableiten, daß sich das Eindringverhalten von Natrium- und Chloridionen aus Natriumchloridlösung gegenseitig beeinflusst. Dies ist besonders deutlich in Bild A2.11 zu beobachten. Es bestehen Unterschiede in der Eindringgeschwindigkeit der beiden Ionenarten.

Die Natriumionen werden im oberflächennahen Bereich im nicht carbonatisierten Beton aus Hochofenzement stark abgebremst, was aus dem erhöhten Gradienten in den Konzentrationsprofilen abzuleiten ist. Mit zunehmendem Hüttensandgehalt reduziert sich die Transportgeschwindigkeit. Ähnliche Effekte wurden bei Betonen aus Flugasche-, Flugaschehütten- und Traßzement festgestellt. Es dringen immer mehr Chloridionen als Natriumionen in die Betonoberfläche ein.

Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Eindringverhalten von Natrium- und Chloridionen in SiO_2 -reiche Betone ist die Ausbildung einer hochdispersiven Zementgeloherfläche [B8]. Es wird angenommen, daß sich an dem Zementgel elektrochemische Doppelschichten aus positiven Kationen, wie z.B. Kalium-, Natrium-, Calcium- und Hydroxidionen ausbilden. Der Transport von Chlorid- und Natriumionen in den Beton kann demzufolge nur über Austauschvorgänge mit diesen Kationen und Anionen fortschreiten. So werden die Kationen K^+ und Ca^{2+} der elektrochemischen Doppelschicht auch gegen eindringende Kationen wie z.B. Na^+ ausgetauscht.

Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, unterscheiden sich die Natrium- und Chloridionen in ihrer Beweglichkeit. Dieses nimmt Einfluß auf die Transportvorgänge. Die Natriumionen sind im Vergleich zu den Chloridionen sehr viel langsamer, da sie als positive Kationen die Wassermoleküle in wäßriger Lösung stärker binden als es die Anionen vermögen. Demzufolge werden Natriumionen durch die Umlagerung der Hydrathülle am Eindringvorgang in den Beton mehr behindert als die Chloridionen. Die beweglicheren Chloridionen können demzufolge schneller und tiefer in das Betongefüge eindringen und in Wechselwirkung mit den Hydroxidionen aus der elektrochemischen Doppelschicht des Zementgels treten. Hier entsteht eine feste Chloridbindung, die zu einer Dämpfung der Transportgeschwindigkeit der weiter in den Beton eindringenden Chloridionen führt und somit auch die Transportvorgänge der Natriumionen verlangsamt. Dieser Effekt ist u. a. sehr gut sichtbar an dem erhöhten Gradienten in den Konzentrationsprofilen für Chloridionen und für Natriumionen in den Bildern A2.11 und A2.13.

Parallel mit der Zunahme der Natrium- und Chloridkonzentration zu beobachtende Kaliumverluste aus dem nicht carbonatisierten Beton sind auf die hohe Beweglichkeit

der Kaliumionen zurückzuführen. Die in Bild A2.19 dargestellten Konzentrationen sind geringer als die Ursprungskonzentrationen gemäß Bild 4.11.

In den ermittelten Konzentrationsprofilen wird deutlich, daß in oberflächennahen Bereichen die Verluste an Kaliumionen am größten sind und geringer werden mit zunehmendem Oberflächenabstand. Die Kaliumkonzentrationsprofile in nicht carbonatisierten Betonen verlaufen entgegengesetzt zu denen der Natrium- und Chloridionen. Daraus läßt sich ableiten, daß durch vermehrt stattfindende Austauschvorgänge der eindringenden Natrium- und Chloridionen mit dem Zementstein die Kaliumionen aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit aus dem Zementstein herausgelöst werden.

Ein rechnerischer Vergleich der Kaliumgehalte für den Zustand nach der Beaufschlagung mit Natriumchloridlösung ergab keine Anreicherung im Kernbereich der Betone. Hieraus wird auf einen Auslaugungsvorgang geschlossen. Der Kationenaustausch an der elektrochemischen Doppelschicht des Zementsteins von z. B. Natriumionen gegen Kalium- oder auch Calciumionen kann die Begründung für diese Verluste sein. Eine Bestätigung dieser Aussage ist u. a. im Verlauf der Konzentrationsprofile für Natrium- und Kaliumionen in den Bildern A2.11 und A2.13 zu finden. Hier wird deutlich, daß bei vermehrt in die Betonoberfläche eindringenden Natriumionen auch die Verluste an Kaliumionen aus dem Zementstein zunehmen. Diese Aussagen werden auch durch Ergebnisse von Brodersen /B8/, Maultzsch /M2/ und Hoffmann /H3/ bestätigt.

Je nach verwendetem Bindemittel variieren die Kaliumverluste im Stirnseiten- und Kernbereich der Betone. Die beobachteten größeren Kaliumverluste in SiO_2 -reichen Betonen aus Traß-, Flugasche- und Flugaschehüttenzement sowie aus Portlandzement mit Zusatzstoffen sind durch die vermehrt stattfindende Ionenaustauschvorgänge erklärbar. Die größere reaktive Oberfläche der Calciumsilikathydrate kann mehr Ionen adsorbieren und austauschen.

Der Einsatz von CaO-reichen Betonen aus reinem Portlandzement zeigt in seinen Konzentrationsprofilen nach Typ I einen verminderten Eindringwiderstand gegenüber Chloridionen im Vergleich zu den SiO_2 -reichen Betonen (Bild A2.1). Das Natriumkonzentrationsprofil verläuft nicht parallel mit dem Chloridprofil sondern der Gradient ist

sehr viel geringer, was auf eine höhere Eindringgeschwindigkeit der Natriumionen schließen läßt. Die eindringenden Chloridionen gehen Verbindungen mit dem Aluminat und Aluminatferrit des Zements ein und bilden das schwerlösliche Friedelsche Salz. Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen läßt sich ableiten, daß sich die eindringenden Natriumionen im oberflächennahen Bereich gegen die Kaliumionen aus dem Zementstein austauschen, was sich durch geringfügige Kaliumverluste bemerkbar macht (Bild 4.18), wie das auch von Schimmelwitz /S3/ festgestellt wurde. Die Kaliumverluste sind geringer, da die reaktive Zementgeloberfläche kleiner ist als bei SiO_2 -reichen Betonen. Deshalb finden weniger Ionenaustauschvorgänge statt.

Vergleiche der Konzentrationsprofile von calciumaluminatfreien Portlandzementbetonen mit hohem Sulfatwiderstand ergaben für den nicht carbonatisierten Zustand keine signifikante Veränderung gegenüber dem normalen Portlandzementbeton. Ein Einfluß des C_3A -Gehalts auf das Bindevmögen von Chloridionen ist nicht festzustellen. Der C_3A -freie Portlandzementbeton zeigt ein vergleichsweise flach verlaufendes Konzentrationsprofil. Der Effekt einer geringen Chloridbindung durch den C_3A -freien Zement ist in Bild A2.3 und A2.5 nicht zu erkennen. Die Menge der eingedrungenen Chloridionen ist sogar geringer als beim normalen Portlandzement. Eine Begründung für das vorhandene Chloridbindevmögen kann der erhöhte Gehalt der Klinkermineralien von C_4AF und C_2S sein. Aus den Verlusten im Kaliumgehalt nach der Beaufschlagung mit NaCl -Lösung (Bild 4.18) läßt sich ableiten, daß auch Kationenaustauschvorgänge im Zementstein stattgefunden haben müssen.

7.1.2 Carbonatisierte Betone

Die carbonatisierten Betone aus SiO_2 -reichen Bindemitteln erwiesen sich gegenüber eindringender Natriumchloridlösung als weniger widerstandsfähig als die CaO -reichen carbonatisierten Betone aus Portlandzement. Dieses läßt sich herleiten aus dem niedrigen Gradient in den Konzentrationsprofilen der Natrium- und Chloridionen.

Der lineare Kurvenverlauf der Natrium- und Chloridkonzentrationen in den carbonatisierten Betonen weist auf eine schnelle Diffusionsgeschwindigkeit hin. Im Gegensatz zu den nicht carbonatisierten Betonen sind hier keine ausgeprägten Gefälle im Bereich von ca. 25 mm bis 30 mm Eindringtiefe zu verzeichnen.

Durch einen hypothetischen Vergleich der Natriumkonzentration im gemessenen Porenraum mit der Konzentration der Einlagerungslösung in Kapitel 4.5.1.4 ließ sich feststellen, daß die Natriumkonzentrationen der carbonatisierten Betone im Mittel stark über der Konzentration der NaCl -Lösung lagen. Hierdurch ist der Nachweis erbracht, daß ein schneller Konzentrationsausgleich stattgefunden hat und demzufolge auch ein hoher Diffusionskoeffizient der Natriumionen vorliegt (Tabelle 4.3). Im Gegensatz dazu befinden sich die Natriumkonzentrationen der nicht carbonatisierten Betone im Mittel unterhalb der Konzentration der Einlagerungslösung. Daraus folgt, daß der Eindringvorgang der Natriumionen bei den nicht carbonatisierten Betonen noch nicht abgeschlossen ist. Die Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleichs variiert abhängig von der eingesetzten Bindemittelvariante, wie auch im Verlauf der Konzentrationsprofile deutlich wird.

Die Ursache des abweichenden Verhaltens gegenüber von außen eindringenden Natrium- und Chloridionen ist die Veränderung des Porengefüges des Betons durch die Carbonatisierung. Mit dem Carbonatisierungsvorgang ändern sich die Betoneigenschaften, wie in Kapitel 2.3.3.3 erläutert. SiO_2 -reiche Zemente mit Zuschlagstoffen aus Hüttensand, Traß oder Flugasche weisen somit mengenmäßig mehr carbonatisierungsfähige Calciumsilikathydrate auf als CaO -reiche Zemente. Das Carbonatisierungsprodukt von Calciumsilikathydrat ist ein poröses Kieselgel (vgl. Tabelle 2.4). Der geringere Eindringwiderstand von Betonen dieser Zusammensetzung gegenüber NaCl -Lösungen hängt mit der Erhöhung der Kapillarporosität durch die Carbonatisierung zusammen. Diese Effekte wurden in eigenen Versuchsergebnissen nachgewiesen (Bilder A2.12 , A2.14 und A2.20).

Die CaO -reichen Betone aus z.B. Portlandzement reduzieren ihre Kapillarporosität infolge der Carbonatisierung von Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat. Das für Ionentransportvorgänge verfügbare Porenvolumen ist somit reduziert und führt zu einer stärkeren Behinderung für Chloridionen, jedoch nicht für Natriumionen. Die dargestellten Untersuchungsergebnisse zeigen eine stärkere Anreicherung von Natriumionen im oberflächennahen und im Kernbereich der carbonatisierten Betone als im nicht carbonatisierten Beton (Bilder A2.1 und A2.2). Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß durch die Umwandlung der Hydroxidionen in schwerlösliche Carbonate diese für einen Austausch mit Chloridionen nicht mehr zur Verfügung stehen.

Durch die fehlende chemische oder adsorptive Anlagerung der Chloridionen an den Zementstein steht den Natriumionen ein größeres Porenvolumen zur Verfügung.

Die Erhöhung des SiO_2 -Gehalts der Bindemittel durch Verwendung der Zusatzstoffe Silicastaub und Flugasche verringerte im carbonatisierten Portlandzementbeton den Eindringwiderstand gegenüber Natriumionen. Die Erklärung dafür ist die o.g. Erhöhung der Kapillarporosität durch Carbonatisierung der *CSH*-Phasen aus den SiO_2 -reichen Zusatzstoffen. Vergleiche im Eindringverhalten zwischen *CaO*-reichen und SiO_2 -reichen Betonen (Bilder A2.2 und A2.8) ergeben im Mittel bei 55 mm Eindringtiefe eine Konzentration von 1 M.-% Na^+ vom Zementgehalt. Das läßt die Schlußfolgerung zu, daß durch den Einsatz von Zusatzstoffen keine Verbesserung des Widerstands gegenüber eindringende Natriumionen erzielt werden kann. Große Unterschiede wurden in der Eindringgeschwindigkeit der Natriumionen beobachtet. Die errechneten Natriumdifusionskoeffizienten in den Portlandzementbetonen mit Zusatzstoffen sind erheblich größer als die in normalen Portlandzementbetonen (vgl. dazu Tabelle 4.3).

7.1.3 Schlußfolgerung

Die neuen gewonnenen Erkenntnisse über das Eindringverhalten der Natriumionen in carbonatisierte Betone werfen viele Fragen auf. Die gemessenen hohen Natriumkonzentrationen auch in großen Oberflächenabstand bedeuten ein großes Reaktionspotential für chemische Vorgänge im Beton. Für chemische Reaktionsvorgänge im Beton, wie z.B. eine Alkalikieselsäurereaktion, ist u.a. ein erhöhter wirksamer Alkaligehalt erforderlich. Fakt ist, daß der *pH*-Wert im carbonatisierten Beton abgesenkt ist und so weniger Hydroxidionen für die Bildung von Natrium- und Kaliumhydroxid zur Verfügung stehen. Andererseits erhöht wiederum die Reaktion der eindringenden Chloridionen mit dem Calciumhydroxid den *pH*-Wert. Auch diese Reaktion findet aufgrund des geringeren *pH*-wertes in reduzierter Form statt.

Weiterhin kann aus den gewonnenen Erkenntnissen abgeleitet werden, daß durch die schnelle Diffusion der Natriumionen im carbonatisierten Betongefüge (vgl. Tabelle 4.3) schnell auch tiefere, noch nicht carbonatisierte Betonschichten erreicht werden würden. Hier ist das Reaktionspotential durch die höhere Hydroxidionenkonzentration und somit die Entstehung eines hohen wirksamen Alkaligehalts gegeben. Die Bedin-

gungen für eine Alkalikieselsäurereaktion sind erfüllt, wenn im Beton ein reaktives Zuschlaggemisch vorhanden ist. Zur Verifizierung dieser Aussagen wurden Versuche mit reaktivem Zuschlagmaterial durchgeführt (Kapitel 6).

7.2 Klassifizierung der Einflüsse von *NaCl*-Lösung auf carbonatisierten und nicht carbonatisierten Beton

Um die Gefährdung für eine potentielle Schädigung einschätzen zu können, wird im folgenden eine Klassifizierungsmethode entwickelt, die das Carbonatisierungsverhalten verschiedener Betone und das Verhalten gegenüber *NaCl*-Lösung abbildet. Mit Hilfe dieser Methode kann unter Verwendung von Kennfeldern gezeigt werden, welche Betone beispielsweise besser geeignet sind, um Tausalzbelastungen in Form von *NaCl*-Lösungen schadlos zu überstehen und welche nicht.

Die vorgestellten Schlußfolgerungen aus der eindimensionalen Betrachtung der Konzentrationsprofile lassen noch Fragen hinsichtlich von Eigenschaftsänderungen durch Natriumchloridlösung offen. Es fehlen die Anknüpfungspunkte mit Ergebnissen aus den Gefügeuntersuchungen der Betone. Es wird deshalb eine Betrachtungsweise benötigt, die diese Verknüpfung herstellt. Als zweite Dimension werden daher die Ergebnisse aus den Porositätsuntersuchungen hinzugenommen und in eine zweidimensionale Betrachtungsweise umgewandelt.

7.2.1 Entwurf einer Klassifizierungsmethode

Die Versuchsergebnisse aus Kapitel 4 ergeben signifikante Unterschiede im Eindringverhalten von Natriumionen in carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone. Ein wichtiger Einflußparameter ist die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Bindemittel.

Es wurde festgestellt, daß sich die Alkalikonzentration und die Porosität durch *NaCl*-Einfluß stark verändern. Die Klassifizierungsmethode hat zum Ziel, diese Veränderungen schematisch zu erfassen und so eine Einschätzung für das Verhalten des Betons in Natriumchloridlösung abzugeben. Es soll klar zu erkennen sein, wie die Betoneigenschaften sich durch *NaCl*-Lösung verändern. Für diesen Zweck ist ein Kennfeld entwickelt worden, das in vier Quadranten aufgeteilt ist (Bild 7.1).

Die vier Quadranten unterscheiden sich in ihren Eigenschaftsmerkmalen:

- Quadrant A: steigende Alkali- oder Chloridkonzentration, sinkende Porosität
- Quadrant B: steigende Alkali- oder Chloridkonzentration, steigende Porosität
- Quadrant C: sinkende Alkali- oder Chloridkonzentration, sinkende Porosität
- Quadrant D: sinkende Alkali- oder Chloridkonzentration, steigende Porosität.

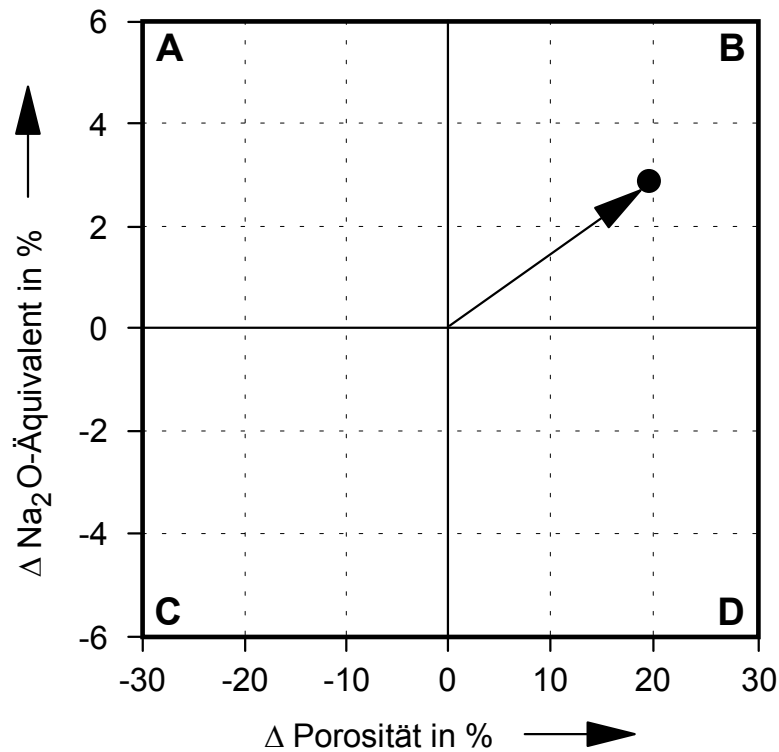


Bild 7.1: Kennfeld zur Klassifizierung

Die Veränderung der Alkalikonzentration in den Betonen infolge NaCl -Einfluß wird durch das Na_2O -Äquivalent ausgedrückt. Das Na_2O -Äquivalent vor und nach Einlagerung in Natriumchloridlösung setzt sich aus den Na_2O und K_2O -Gehalten der verwendeten Bindemittel zusammen (Tabellen A1.1 und A1.2). Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 6.

In den Quadranten wird jeweils die Differenz des Na_2O -Äquivalents und der Porosität vor und nach Einlagerung in Natriumchloridlösung dargestellt. Dies erfolgt durch einen Punkt in einem Quadranten. Durch den Nullpunkt des Koordinatensystems und dem jeweils dargestellten Punkt wird ein Vektor beschrieben, dessen Länge und Richtung das charakteristische Verhalten des untersuchten Betons in Natriumchloridlösung beschreibt. Die Richtung des Vektors gibt die Art der Veränderung an, also

die Veränderung von Na_2O -Äquivalent im Beton und der Porosität. Die Vektorlänge ist das Maß für die Stärke der vorgenannten Eigenschaftsänderungen (Bild 7.1)

Die Klassifizierungsmethode ermöglicht die Einschätzung des Verhaltens von Betonen in Natriumchloridlösung. Die bisherigen Darstellungsmethoden in Ionenkonzentrationsprofilen und Porenradienverteilungen sind für das systematische Auffinden von Zusammenhängen und für die Praxis zu unübersichtlich. Deswegen wird eine Betrachtungsweise eingeführt, die es ermöglicht, sowohl qualitative als auch quantitative Auswirkungen darzustellen. Es wird eine Beziehung zwischen Wirkung der $NaCl$ -Lösung und dem Porengefüge des Betons hergestellt.

Im ersten Schritt erfolgt zunächst eine gesamthafte Betrachtung der Porenbereiche. Im zweiten Schritt werden einzelne Porenbereiche dann differenzierter untersucht. Dabei wird der Kapillarporenbereich in folgende Untersuchungsabschnitte unterteilt:

- 100 nm bis 1000 nm
- 50 nm bis 100 nm,
- 30 nm bis 50 nm und
- 10 nm bis 30 nm
- 4 nm bis 30 nm

Die Wirkung der $NaCl$ -Lösung auf die Porosität ist in den ausgewählten Porenbereichen unterschiedlich groß. Das wird sichtbar an den verschiedenen Größenordnung in der Skaleneinteilung für die Porositätsveränderung. Die Bereiche mit den größeren Porenradien unterliegen auch der größten Veränderung. Eine Verkleinerung von großen Poren hat zur Folge, daß sich die Anzahl kleiner Poren erhöht.

Ordnen sich die Vektoren gebündelt entlang einer Vorzugsrichtung an, ist davon auszugehen, daß in dieser Richtung die Veränderungen im Beton stattfanden.

Fehlereinflüsse infolge von Materialstreuungen auf die Meßergebnisse, die dieser Klassifizierungsmethode zugrunde liegen, werden durch die gesamthafte Betrachtung der Richtung und des Betrages der Veränderungen minimiert.

7.2.2 Anwendung der Klassifizierungsmethode auf nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone

Die erste Betrachtung in Bild 7.2 umfaßt die Veränderungen im gesamten Porenbereich der Betone ohne Differenzierung der Porengrößenbereiche und in Abhängigkeit dazu die Veränderung der Alkalikonzentration in Form des Na_2O -Äquivalents.

Es ist eine klare Aufteilung der Vektoren für nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone erkennbar. Daraus lassen sich folgende Haupteffekte durch $NaCl$ -Einwirkung ableiten:

- Die carbonatisierten Betone zeigen über alle Porenbereiche eine Zunahme des Na_2O -Äquivalents bei in der Regel gleichzeitiger Zunahme der Porosität. Die Vorzugsrichtung der Eigenschaftsänderung ist aus diesem Grund im Quadrant B oberhalb der Quadrantendiagonalen angeordnet.
- Die nicht carbonatisierten Betone verändern das Na_2O -Äquivalent kaum, aber verringern größtenteils die Porosität. Die Vorzugsrichtung ist klar in Richtung Verkleinerung der Porosität anzuordnen.

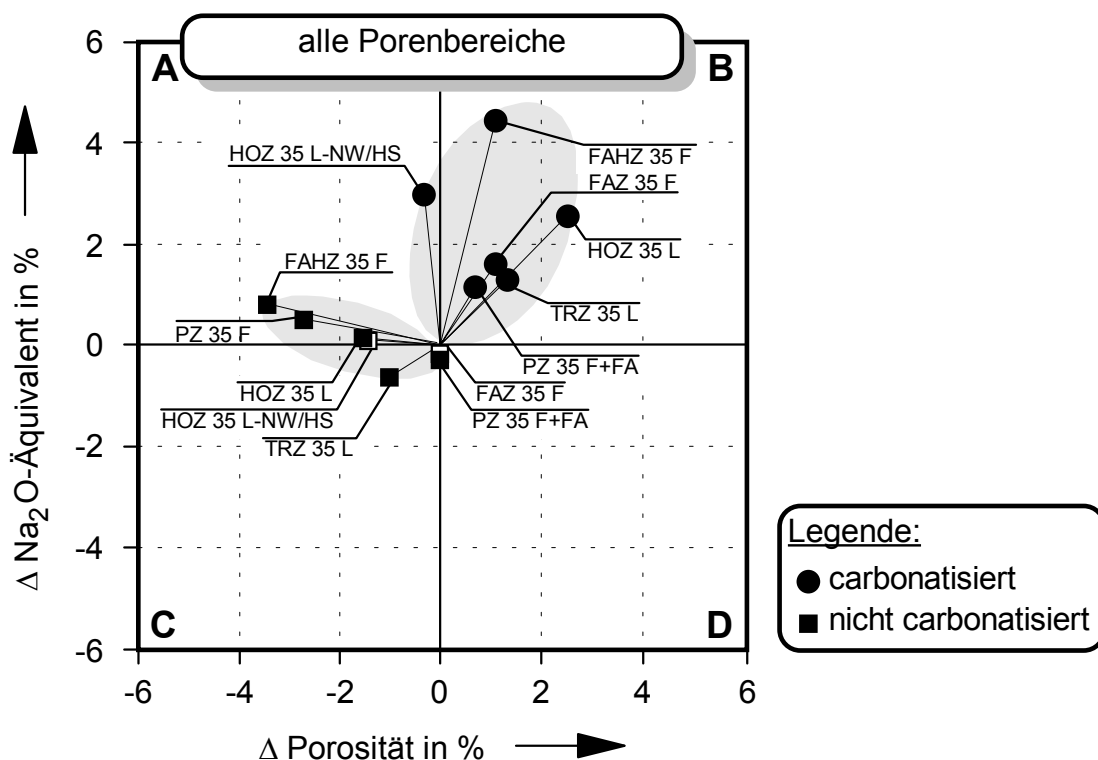


Bild 7.2: Einfluß der $NaCl$ -Lösung auf die Veränderung des Na_2O -Äquivalents im Beton bezogen auf Veränderungen in allen Porenbereichen

Die Aufteilung der Vektorenbündel läßt die Schlußfolgerung zu, daß sowohl die Richtung als auch der Betrag der jeweils betrachteten Eigenschaftsänderung bindemittelspezifisch sind. Aus dieser zweidimensionalen Betrachtungsweise läßt sich aus den Vorzugsrichtungen allgemein ableiten, daß

- die carbonatisierten Betone hauptsächlich ihre Alkalikonzentration verändern und
- die nicht carbonatisierten hauptsächlich die Porosität.

Die Veränderungen im Porenbereich 100 nm bis 1000 nm in Zusammenhang mit den Veränderungen der Alkalikonzentration sind in Bild 7.3 dargestellt. Aus der Darstellung ist erkennbar, daß sich die Vorzugsrichtungen im Vergleich zu der gesamthaften Darstellung der Porenbereiche für die carbonatisierten und nicht carbonatisierten Betone nahezu umgekehrt haben.

Es fällt auf, daß die betrachteten Porositätsveränderungen in Bild 7.3 sehr viel größer ausfallen als in der gesamthaften Betrachtungsweise in Bild 7.2.

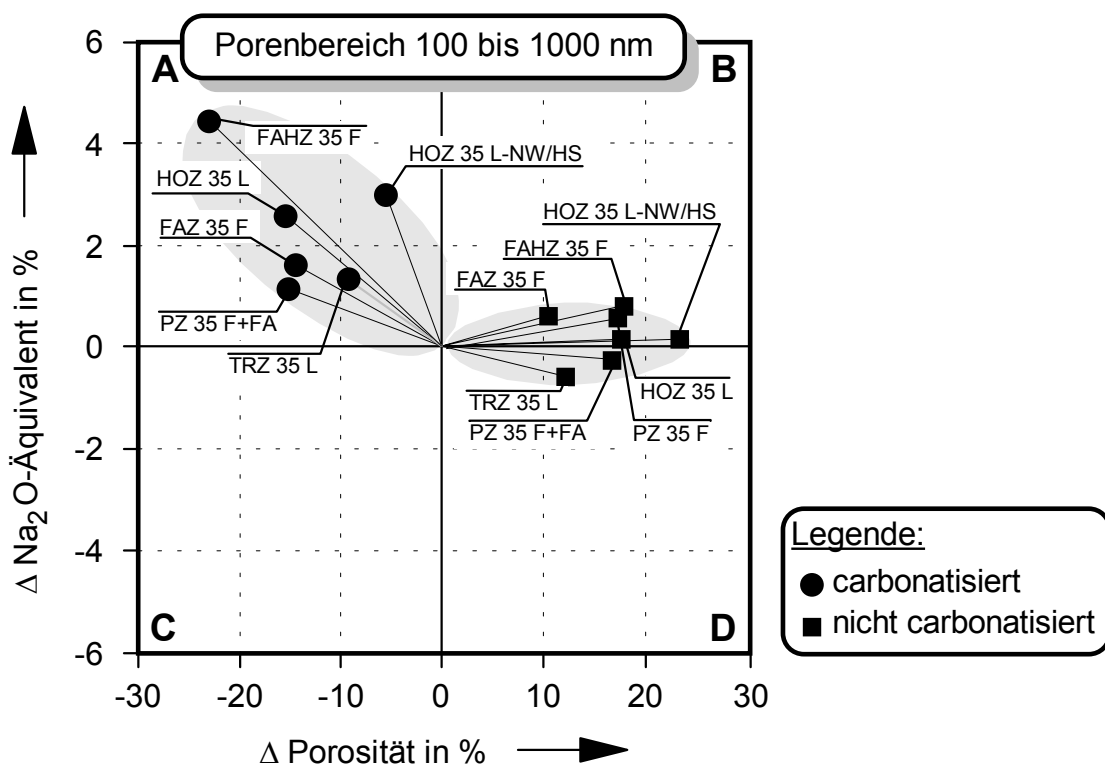


Bild 7.3: Einfluß der NaCl -Lösung auf die Veränderung des Na_2O -Äquivalents bezogen auf Veränderungen im Porenbereich 100 bis 1000 nm

Es liegen Maximalwerte für Porositätsveränderungen von ca. $\pm 25\%$ vor, während in der gesamthaften Betrachtung der Porosität nur Maximalwerte bis $\pm 3\%$ vorherrschen. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß die differenzierte Betrachtungsweise aussagekräftiger ist für die weitere Bewertung der Betone hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber *NaCl*-Einfluß.

Aus der Lage der Vorzugsrichtung der carbonatisierten Betone auf der Diagonalen im Quadrant A (Bild 7.3) kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß vermehrt *NaCl*-Lösung in den vorhandenen Porenraum eindringt und dort auskristallisiert. Die Folge ist eine Verkleinerung des Porenraums. Die parallel beobachtete starke Erhöhung der Alkalikonzentration weist ebenfalls darauf hin. Ein weiteres Argument für die Gefügeverdichtung ist die Verlagerung der Hauptmaxima der Porenradienverteilung durch *NaCl*-Beaufschlagung aus dem Bereich von ca. 200 nm auf ca. 100 nm für die Betone aus *PZ 35 F+FA*, *HOZ 35 L*, *FAHZ 35 F* und *FAZ 35 F* (Bild 5.7). Es kann somit ein direkter Zusammenhang zwischen der Veränderung der Porosität und der Alkalikonzentration hergestellt werden.

Durch *NaCl*-Einfluß erhöht sich die Porosität im Porenbereich 100 nm bis 1000 nm für die in Bild 7.3 dargestellten nicht carbonatisierten Betone. Die starke Erhöhung der Porosität findet ohne ausgeprägte Änderung des Na_2O -Äquivalents statt. Ursachen für die Veränderungen in diesem Porenbereich hängen zusammen mit einer dem Chlorid entgegengerichteten Diffusion von Calciumhydroxid aus dem Zementstein heraus /U1/.

Als Hauptaussage läßt sich für dem o.g. Porenbereich ableiten, daß dieser besonders starken Veränderungen durch Einwirkung der *NaCl*-Lösung ausgesetzt ist, weil in diesen Porenbereich die Lösung zuerst eindringt.

Der Porenbereich 50 nm bis 100 nm in Bild 7.4 läßt ebenfalls eine klare Orientierung der Vektoren entlang zweier Vorzugsrichtungen erkennen. Im Vergleich mit dem nächst höher gewählten Porenbereich fällt auf, daß die Vorzugsrichtungen bezüglich der Porosität wiederum gewechselt haben. Daraus läßt sich die Erkenntnis für nicht carbonatisierte Betone ableiten, daß in diesem Porenbereich Reaktionen im Zementstein zu einer starken Gefügeverdichtungen geführt haben.

Die Veränderung in der Porenradienverteilung der nicht carbonatisierten Betone läßt die Schlußfolgerung zu, daß durch NaCl -Einfluß die Maxima in Richtung kleiner Poren verlagert werden. Zu beachten ist hierbei speziell die Orientierung der Vorzugsrichtungen an Abzisse und Ordinate.

Als Kernaussage für die nicht carbonatisierten Betone steht die erhebliche Verringerung der Porosität mit nur schwacher Änderung des Na_2O -Äquivalents. Die Ursache dafür ist in den Bindemittleigenschaften zu suchen. Besonders Betone aus Hochofenzement verdichten ihr Gefüge infolge vermehrter CSH -Phasenbildung derart, daß eine Ionendiffusion kaum stattfinden kann. Das ist auch die Begründung für die geringe Zunahme der Alkalikonzentration. Der Beton aus Portlandzement zeigt im Vergleich ebenfalls eine Porositätsverringerng, ist aber nicht so diffusionsdicht wie z.B. die Betone aus Hochofenzement (Bild 7.4).

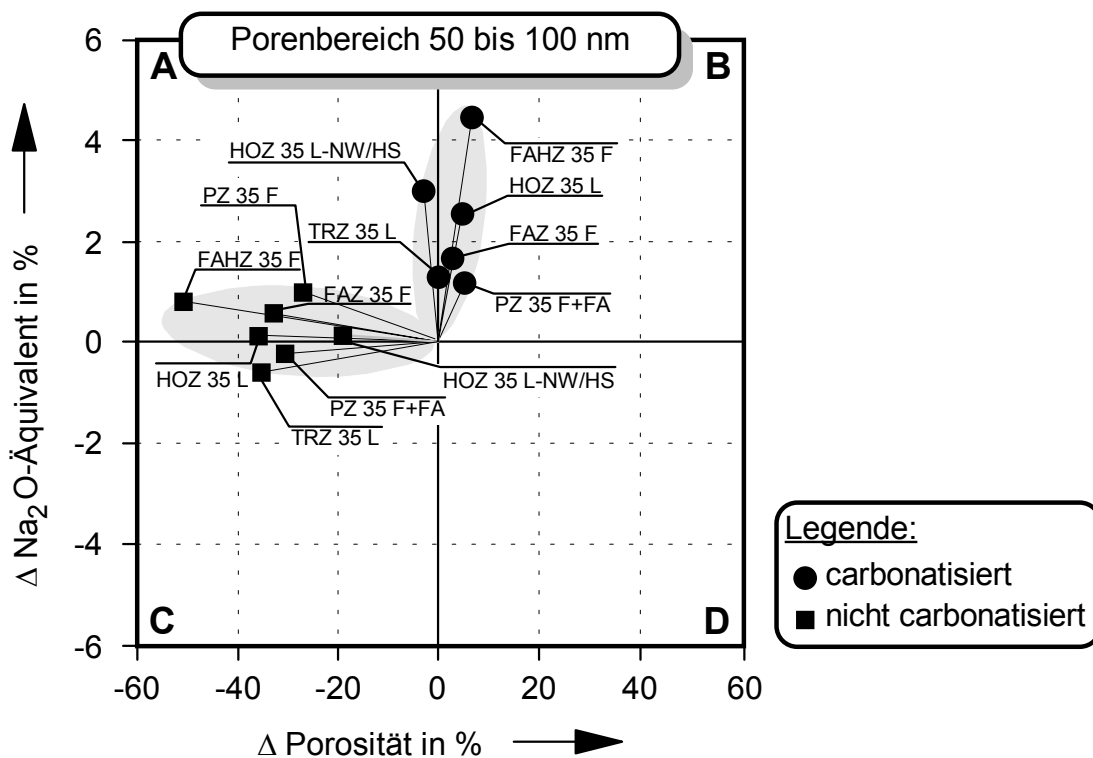


Bild 7.4: Einfluß der NaCl -Lösung auf die Veränderung des Na_2O -Äquivalents bezogen auf Veränderungen im Porenbereich 50 bis 100 nm

Die Eigenschaftsveränderungen der carbonatisierten Betonvarianten durch NaCl -Einfluß liegt hauptsächlich in der Erhöhung des Na_2O -Äquivalents mit gleichzeitiger Porositätserhöhung in dem betrachteten Porenbereich (Bild 7.4).

Die erhöhte Porosität im Kapillarporenbereich durch die Carbonatisierung bei den Hochfenzementbetonen bedingt, daß vermehrt Alkaliionen in den Beton eindringen können. Der hüttensandreiche Hochfenzementbeton zeigt durch den $NaCl$ -Einfluß eine verringerte Porosität in dem o.g. Porenbereich (Bild 7.4). Der Vergleich mit der Veränderung des Gesamtporenvolumens unter $NaCl$ -Einfluß ergibt ebenfalls eine geringfügige Porositätsverringering (Bild A3.10).

Der Porenbereich 30 nm bis 50 nm bei den nicht carbonatisierten Betonen läßt keine eindeutige Orientierung der Vektoren zu einer der beiden Eigenschaften erkennen (Bild 7.5). Die Hochfenzemente mit abnehmendem Hüttensandgehalt vergrößern die Porosität, während Betone aus Zementen mit Flugasche ihre Porosität verringern.

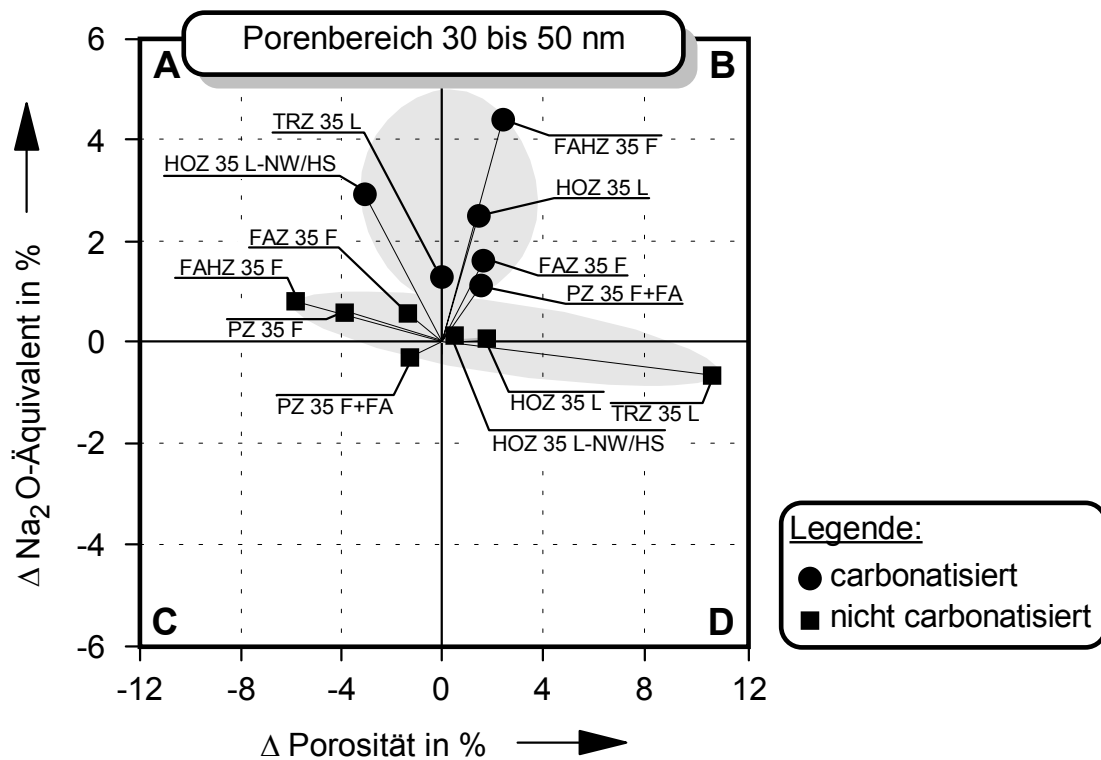


Bild 7.5: Einfluß der $NaCl$ -Lösung auf die Veränderung des Na_2O -Äquivalents bezogen auf Veränderungen im Porenbereich 30 bis 50 nm

Daraus läßt sich ableiten, daß die Flugasche durch die abdichtende Füllerwirkung im Beton einer erhöhten Alkalikonzentrationen entgegenwirkt. Die hüttensandhaltigen Bindemittel bewirken bei geringerem Hüttensandgehalt eher eine Erhöhung der Porosität in dem o.g. Porenbereich.

Die Einfluß der Natriumchloridlösung auf den nicht carbonatisierten Beton aus Traßzement bewirkt eine Erhöhung der Porosität. Die Ursache liegt in der Transformation von großen Poren in kleine Poren.

Der Einfluß der *NaCl*-Lösung auf die carbonatisierten Betone im Porenbereich 30 nm bis 50 nm liegt in der Erhöhung der Alkalikonzentration, i.d.R. verbunden mit einer geringfügigen Porositätserhöhung. Hieraus läßt sich ableiten, daß die eindringende Natriumchloridlösung in carbonatisierten Betonen die Porenradien im Bereich 100 nm bis 1000 nm verschließt zugunsten der kleineren Porenradien wie z.B. bei 30 nm bis 50 nm. Als Ursache der Gefügeverdichtung kann z.B. eine Auskristallisation von Salzkristallen in den Porenräumen genannt werden. Der hüttensandreiche Hochofenzementbeton verringert seine Porosität im Porenbereich 100 nm bis 1000 nm nicht in der Größenordnung wie die anderen Betone. Dadurch bedingt wird die Porosität im o.g. Porenbereich 30 nm bis 50 nm nicht erhöht, sondern geringfügig vermindert (Bild 7.5).

Ausgeprägte Vorzugsrichtung in den Eigenschaftsänderungen durch *NaCl*-Einfluß zeigt ebenfalls der Porenbereich 10 nm bis 30 nm (Bild 7.6). Die Vorzugsrichtung der nicht carbonatisierten Betone ist bis auf eine Ausnahme eindeutig die Erhöhung der Porosität.

Die Erhöhung der Porosität des Traßzementbetons begründet sich dadurch, daß sich das Maximum der Porenradienverteilung durch *NaCl*-Einfluß in den o.g. Porenbereich hinein verlagert (Bild A3.11). Die negative Vorzugsrichtung für das Na_2O -Äquivalent folgt aus einer vermehrten Einbindung der Alkalien in die Calciumsilikat-hydratphasen des SiO_2 -reichen Traßzementbetons. Diese Aussage wird auch durch Untersuchungsergebnisse von Glasser /G3/ bestätigt.

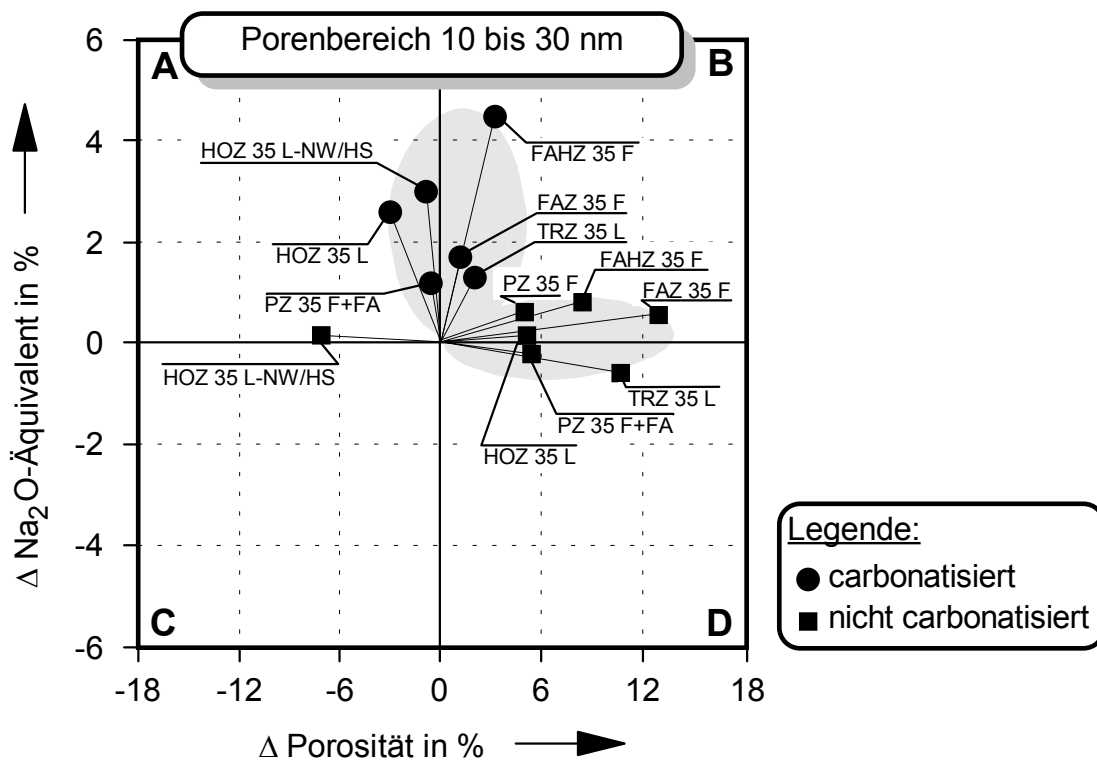


Bild 7.6: Einfluß der NaCl -Lösung auf die Veränderung des Na_2O -Äquivalents bezogen auf Veränderungen im Porenbereich 10 nm bis 30 nm

Die Vorzugsrichtung der carbonatisierten Betone liegt hauptsächlich in der Erhöhung der Alkalikonzentration (Bild 7.6).

Die Porosität erhöht sich bei Betonen aus Flugasche-, Flugaschehütten- und Traßzement in dem o.g. Porenbereich. Die anderen Betone in Bild 7.6 verschließen eher diese Poren oder zeigen nahezu keine Veränderungen. Die Porenradienverteilungen geben Aufschluß darüber, daß in den Betonen aus Hochofenzement und Portlandzement mit Flugasche so nur sehr geringfügige Veränderungen in der Porenradienverteilung durch NaCl -Einfluß stattfinden. Die Porosität der Betone in Porenbereich 10 nm bis 30 nm ist sehr hoch. Das läßt die Schlußfolgerung zu, daß das Vorhandensein dieses Porenbereichs für die Erhöhung des Na_2O -Äquivalents nicht unbedeutend ist.

Eine weitere Differenzierung bis zum Porenbereich 4 nm bis 10 nm in Bild 7.7 zeigt deutlich die Vorzugsrichtungen in Erhöhung der Alkalikonzentrationen und der Porosität bei den carbonatisierten Betonen.

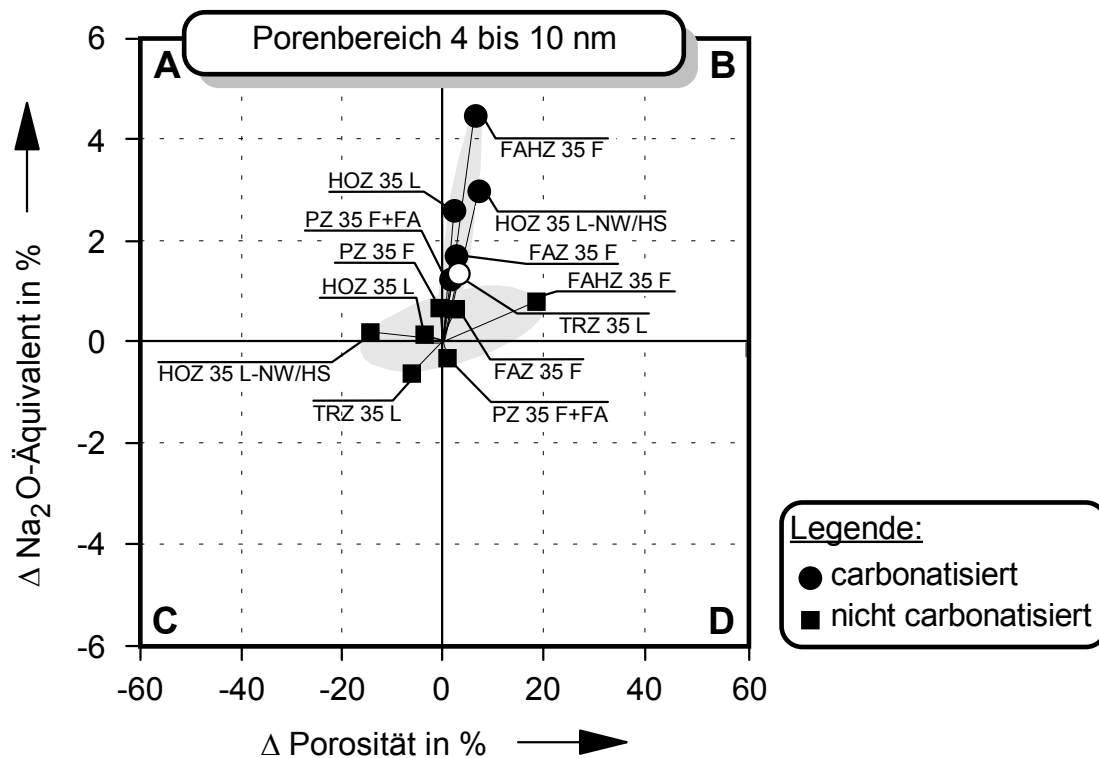


Bild 7.7: Einfluß der *NaCl*-Lösung auf die Veränderung des *Na₂O*-Äquivalents bezogen auf Veränderungen im Porenbereich 4 nm bis 10 nm

Daraus läßt sich ableiten, daß unter dem Einfluß der *NaCl*-Lösung der o.g. Porenbereich mit dafür verantwortlich ist, daß die Alkalikonzentration der carbonatisierten Betone steigt. Die Zuordnung einer Vorzugsrichtung für die nicht carbonatisierten Betone ist nicht eindeutig möglich.

7.2.3 Ergebnis der Klassifizierung

Die differenzierte Betrachtungsweise für die einzelnen Porenbereiche ermöglichte eine genaue Analyse der Veränderungen im Beton durch Natriumchloridlösung (Bild 7.8).

Die Größe des Einflusses auf die Betoneigenschaften wird ausgedrückt durch die Lage der Vorzugsrichtung der Vektoren und die Länge der Vektoren im Kennfeld. In Bild 7.8 ist schematisch in einheitlicher Skalierung dargestellt wie die Vorzugsrichtungen für die einzelnen Porenbereiche ausgeprägt sind.

Es wird deutlich, daß die Porenbereiche größer 100 nm dafür verantwortlich sind, daß bei Kontakt mit *NaCl*-Lösung vermehrt Ionen in den Beton eindringen. Reaktio-

nen der *NaCl*-Lösung mit dem Zementstein und Auskristallisation im Porengefüge erhöhen die Anzahl der Poren kleiner als 100 nm.

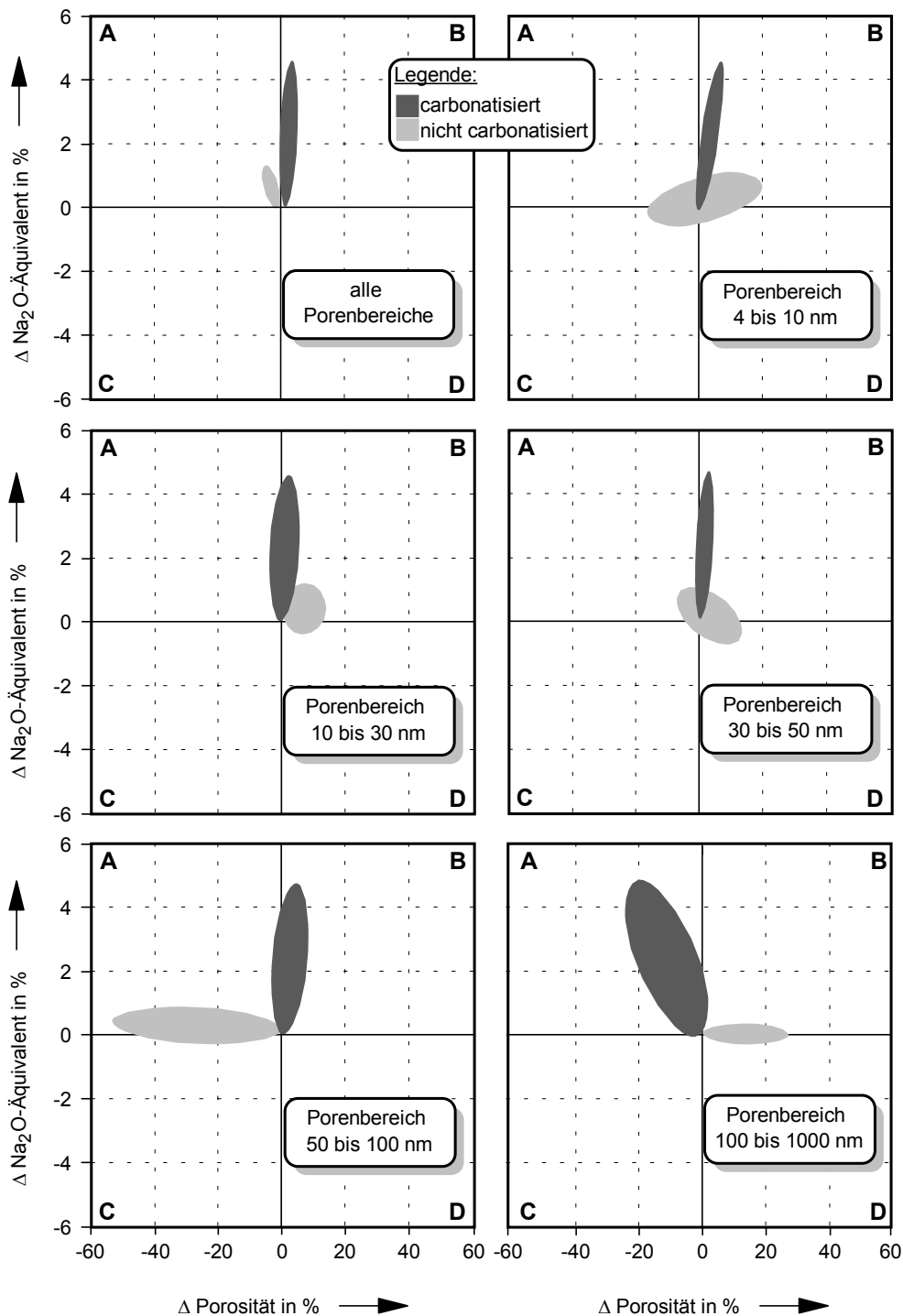


Bild 7.8: Ganzheitliche Betrachtung der Ausbildung von Vorzugsrichtungen durch den Einfluß von *NaCl*-Lösung

Als Vergleich und zur Überprüfung der Klassifizierungsmethode werden die Betone hinsichtlich der Veränderung ihres Chloridgehaltes infolge *NaCl*-Einwirkung überprüft.

In Bild 7.9 ist die Veränderung des Chloridgehalts und der Porosität durch den Einfluß der Natriumchloridlösung dargestellt.

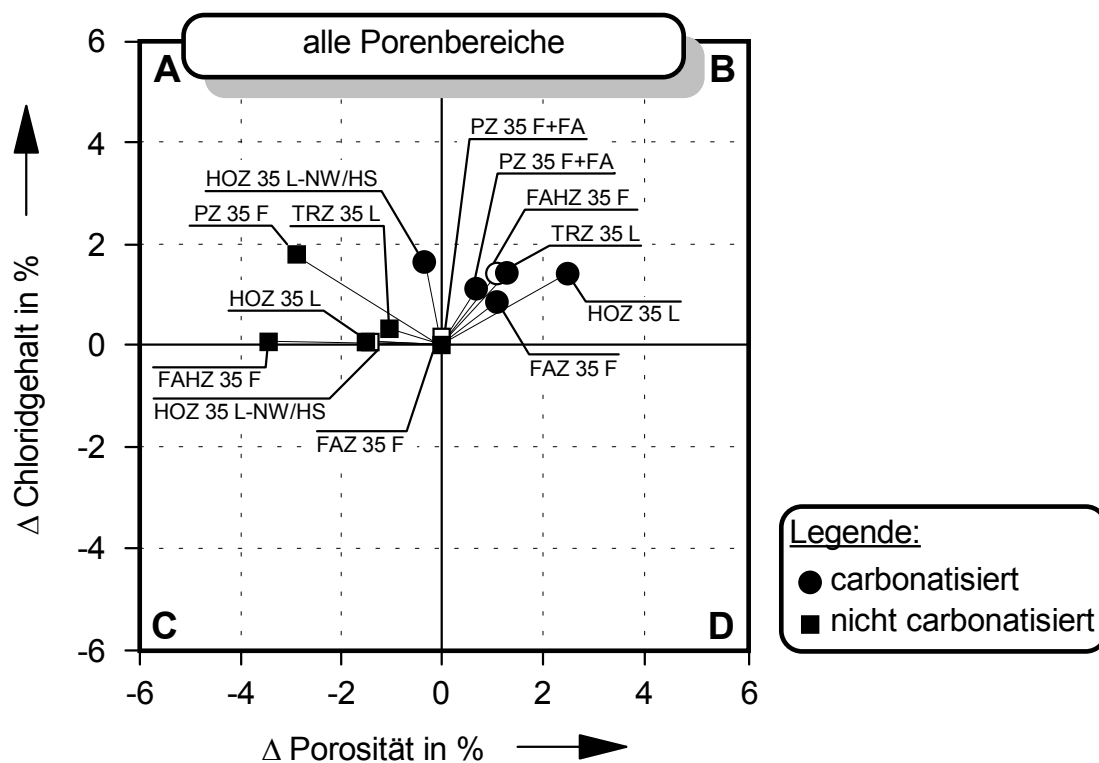


Bild 7.9: Einfluß der NaCl-Lösung auf die Veränderung Chloridkonzentration bezogen auf Veränderungen im gesamten Porenbereich

Das Ergebnis der Klassifizierung ist, daß im carbonatisierten Beton erhöhte Chloridkonzentrationen vorhanden sind mit gleichzeitig angestiegener Porosität. Das läßt die Schlußfolgerung zu, daß carbonatisierte Betone einen verminderten Eindringwiderstand gegenüber Chloridionen haben. Die nicht carbonatisierten Betone zeigen dieses Verhalten nicht. Hier verringert sich die Porosität und die Chloridkonzentration erhöht sich im Vergleich nur geringfügig.

Beim Vergleich der Veränderungen der Alkali- und der Chloridkonzentration fällt auf, daß ein direkter Zusammenhang zwischen dem Eindringverhalten von Natrium- und Chloridionen in Beton besteht. Bei einer starken Bindung der Chloridionen im nicht carbonatisierten Beton dringen weniger Natriumionen in den Beton ein.

Es findet in dieser Situation eine vorrangige Bindung der Chloridionen an den Zementstein statt. Der Porenraum, der für die Diffusionsprozesse zur Verfügung steht, wird durch die entstehenden Reaktionsprodukte verkleinert und der Transport von

Natriumionen verläuft daher verlangsamt ab. Durch ein Fehlen dieser Bindungsprozesse könnte der Transport des Kations (Natrium) ungehindert fortgesetzt werden. Diese Erklärung liefert eine Begründung für eine schnellere Diffusion der Natriumionen in carbonatisierten Betonen.

7.2.4 Schlußfolgerung

Aus der differenzierten Betrachtungsweise der Porenbereiche mit Hilfe der Klassifizierungsmethode läßt sich die Schlußfolgerung ableiten, daß durch Carbonatisierung der Betone Veränderungen im Betongefüge stattfinden, die eine Natriumdifusion stark beeinflussen. Besonders durch die Erhöhung des größeren Kapillarporenbereichs bei 50 nm bis 100 nm wird ein vermehrtes Eindringen von Natrium- und Chloridionen aus *NaCl*-Lösungen ermöglicht.

Diese Erhöhung der Kapillarporosität sowie des Na_2O -Äquivalents infolge der *NaCl*-Einwirkung läßt besonders bei Betonen aus *HOZ 35 L*, *TrZ 35 L*, *FAZ 35 F* und *PZ 35 F+FA* die Schlußfolgerung zu, daß chemische Reaktionen zwischen der Natriumchloridlösung mit dem Zementstein stattgefunden haben. Die eindringende Natriumchloridlösung kann Alkalien aus den Glasphasen der Hüttensande und Puzzolane herausgelöst haben oder es kann zu Neu- oder Umbildungen von Mineralphasen kommen. Diese können das Porengefüge beeinflussen.

Die Untersuchungsergebnisse zu Kaliumkonzentrationsänderungen unter dem Einfluß der *NaCl*-Lösung ergaben für carbonatisierten Betone aus Traßzement, Flugasche- und Flugaschehüttenzement sowie aus Portlandzement mit Flugasche stärkere Kaliumverluste. Diese Auslaugungsvorgänge können den Anstieg der Kapillarporosität des Betons durch einwirkende Natriumchloridlösung erklären. Der Mineralphasenbestand des Zementsteins verändert sich durch Natriumchlorideinwirkung. Betroffen hiervon sind vor allem die tobermoritähnlichen Phasen, Ettringit und Carbonate sowie Calciumhydroxidauslaugung.

Diese Erkenntnisse lassen die Vermutung zu, daß die aus den Verbindungen gelösten freien Kaliumionen den wirksamen Alkaligehalt von nicht carbonatisierten Betonen erhöhen und damit das Risiko für eine Alkalikieselsäurereaktion steigern würden. Die Kaliumverluste von carbonatisierten Betonen können ebenfalls zu einer Erhö-

hung des wirksamen Alkaligehalts beitragen, wenn diese aufgrund ihrer hohen Diffusionsgeschwindigkeit in noch nicht carbonatisierte Betonschichten mit höherer Hydroxidionenkonzentrationen hineindiffundieren.

7.3 Diskussion der Versuche zur Alkalikieselsäurereaktion

In Kapitel 6 wurde gezeigt, daß die äußere Zufuhr von Alkalien in Form von Natriumchloridlösung nach fünf Monaten bei zwei der untersuchten Betonvarianten eine Alkalikieselsäurereaktion ausgelöst hat. Nach weiteren drei Monaten zeigten noch eine weitere Betonvariante Schädigungen. Referenzversuche mit wassergelagerten Betonen konnten den Einfluß der *NaCl*-Lösung verdeutlichen.

7.3.1 Portlandzementbetone

Es wurde gezeigt, daß der Beton aus Portlandzement mit reaktivem Zuschlag, wenn er in Natriumchloridlösung gelagert wurde, Treibreaktionen aufwies. Diese konnten sowohl durch

- die Dehnung,
 - durch Absinken des dynamischen E-Moduls und
 - optisch durch Feststellung einer Rißbildung
- nachgewiesen werden.

Die Dehnung der Betonproben betrug mehr als 1,5 mm/m. Der Vergleich der Längenänderung der Betonproben, die in Wasser lagerten, ergab sehr viel geringere Werte, wobei die von Siebel /S7/ ermittelte Schädigungsgrenze von 0,6 mm/m Dehnung unter diesen Bedingungen nicht überschritten wurde. Das läßt die folgende Schlußfolgerung zu: Wenn keine Alkalizufuhr von außen gegeben ist, gelangt der für die schädigende Alkalikieselsäurereaktion maßgebende Alkaligehalt im allgemeinen mit dem Zement in den Beton.

Der verwendete Portlandzement wies ein Na_2O -Äquivalent von 1,27 M.-% auf. Bei Portlandzementen gilt der Gesamtalkaligehalt auch als wirksamer Alkaligehalt, weil die Alkalien als leicht lösliche Alkalisulfate vorliegen. Die von außen eindringenden Natriumionen verbinden sich erst durch die Reaktion mit den Hydroxidionen der Porenlösung zu dem wirksamen Natriumhydroxid.

Einen weiteren Einfluß auf die Dehnung bei Portlandzementbetonen hat der Wasserzementwert. Es wurde festgestellt, daß ein niedrigerer w/z -Wert größere Dehnungen hervorruft. Ursache hierfür ist, daß im Beton mit geringerem w/z -Wert weniger Porenraum zur Verfügung steht, in den sich die Reaktionsprodukte der Alkalikieselsäurereaktion ausdehnen können. Demzufolge erhöht sich der Expansionsdruck der Reaktionsprodukte auf das Betongefüge sehr viel schneller, so daß auch die Schädigung sehr viel früher eintritt. Der Kurvenverlauf im Bild 6.3 ist demzufolge sehr viel steiler für den Beton mit w/z -Wert 0,60 als für den Beton mit w/z -Wert 0,80. Nach 160 Tagen Lagerung in $NaCl$ -Lösung zeigten beide Portlandzementbetone eine Dehnung, die größer als 1,5 mm/m war. Der Beton mit w/z -Wert 0,60 wies dabei die größere Dehnung auf.

Mit Hilfe des dynamischen E-Moduls konnte für die untersuchten Portlandzementbetone (w/z -Wert 0,60 und 0,80) nachgewiesen werden, daß eine Gefügeschädigung stattgefunden hat. Der dynamische E-Modul veränderte sich für beide Betone nach 160 Tagen $NaCl$ -Lagerung sehr stark. Der zunächst zu verzeichnende Anstieg des E-Moduls für die in Natriumchloridlösung gelagerten Betone kann zum einen begründet werden mit einer verzögerten Festigkeitsentwicklung, die durch die Ofentrocknung unterbrochen wurde. Eine andere Begründung ist, daß durch die Ausdehnung der Reaktionsprodukte aus Duranzuschlag und Alkalien ein höherer dynamischer E-Modul hervorgerufen wird, der dann aber nach Eintritt der Schädigung wieder absinkt.

Die wassergelagerten Betone verringerten im Vergleich dazu schon zu Versuchsbeginn ihren dynamischen E-Modul, der aber dann ab 28 Tagen Einlagerungsdauer nahezu unverändert blieb. Als Begründung hierfür kann der fehlende Alkalinachschub von außen angeführt werden. Es reagieren nur die Alkalihydroxide aus dem Zement mit dem reaktivem Zuschlag. Eine längere Lagerungsdauer könnte durchaus noch zu größeren Dehnungen für die wassergelagerten Betone führen, wie aus den Dehnungskurven ersichtlich ist (Bild 6.3). Durch den Vergleich der Lagerungsarten wird demnach gezeigt, daß der dynamischen E-Modul durch die $NaCl$ -Lagerung sehr stark beeinflusst wird.

7.3.2 Hochofenzementbetone

Untersuchungen an Betonen aus Hochofenzement *HOZ 35 L* ergaben für den Beton mit w/z-Wert 0,80 und Lagerung in *NaCl*-Lösung erkennbare Treibreaktionen. Dieses wurde ebenfalls anhand der Dehnung, des dynamischen E-Moduls sowie optisch aufgrund von Rißbildung festgestellt. Der Beton mit w/z-Wert 0,60 zeigte hingegen erst nach ca. acht Monaten optisch erkennbare Schädigungen. Der verwendete Hochofenzement hatte ein Na_2O -Äquivalent von 0,87 M.-%, also unter dem empfohlenen Grenzwert von 0,95 M.-% Na_2O -Äquivalent zur Vermeidung von Alkalischäden.

Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß der Beton aus hüttensandarmen Hochofenzement mit w/z-Wert 0,80 hinsichtlich seines Porengefüges in etwa ähnliche Voraussetzungen für die Diffusion von Alkalien bietet wie der Portlandzementbeton mit w/z-Wert 0,60. Der Beitrag des Hüttensandanteils im Zement, der durch die vermehrte *CSH*-Phasenbildung das Gefüge verdichtet, wird durch den höher gewählten w/z-Wert wieder neutralisiert. Die Alkalien können sowohl aus dem Zement als auch aus der *NaCl*-Einlagerungslösung stammen, wobei der wirksame Alkaligehalt bei Hochofenzementen vom Hüttensandgehalt abhängt. Von den im Hüttensand enthaltenen Alkalien wird als wirksame Alkalimenge nur ein Teil der Alkalien an die Porenlösung abgegeben und trägt somit zur Alkalikieselsäurereaktion bei. Die Alkalien sind in Hochofenzementen zum Teil stabil in die Glasphasen des Hüttensands eingebunden und gehen nur sehr langsam in Lösung. Sie liegen nur teilweise in der Porenlösung des Betons vor. Dieser Anteil nimmt aber mit zunehmendem Hüttensandgehalt im Zement ab /L3/.

Die Analyse des dynamischen E-Moduls zeigt für den Hochofenzementbeton bei beiden w/z-Werten ein Absinken nach 58 Tagen Lagerungsdauer in *NaCl*-Lösung. Daraus folgt, daß im Beton mit w/z 0,60 ebenfalls Gefügeveränderungen stattgefunden haben. Als Nachweis hierfür dient wieder der Vergleich mit dem wassergelagerten Beton. Dieser zeigt gleich zu Lagerungsbeginn einen abnehmenden dynamischen E-Modul, dann aber während der gesamten Lagerungsdauer keine Veränderungen mehr. Das beweist, daß die *NaCl*-Lösung als Alkalilieferant zu der Alkalireaktion deutlich beigetragen hat.

In Anlehnung an die Versuche zur Alkaliionendiffusion wurden auch in diesem Versuchsprogramm carbonatisierte Betone untersucht. Insgesamt konnten keine Dehnungen durch Alkalikieselsäurereaktion an den untersuchten Betonen festgestellt werden. Die in Kapitel 6 dargestellten Versuchsergebnisse für den carbonatisierten Hochofenzementbeton aus *HOZ 35 L* zeigt keine Dehnungen und auch der dynamische E-Modul veränderte sich über die Dauer der Einlagerung in *NaCl*-Lösung nicht.

Aus diesen Untersuchungsergebnissen läßt sich ableiten, daß durch die verminderte Hydroxidionenkonzentration infolge der Carbonatisierung auch der wirksame Alkali-gehalt soweit gesunken ist, daß keine Alkalikieselsäurereaktion stattfand. Auch die äußere Zufuhr von Alkalien durch die *NaCl*-Lösung bewirkte keine Dehnung in den Betonen.

7.3.3 Schlußfolgerung

Die äußere Zufuhr von Alkalien durch Natriumchloridlösung verstärkt die Alkalikieselsäurereaktion. Eine Begründung dafür, daß nur in den Betonen bei Kontakt mit Natriumchloridlösung eine Alkalikieselsäurereaktion auftritt, ist der erhöhte Portlandzementklinkeranteil im Bindemittel, (vgl. Tabelle A4.1). Befindet sich im Bindemittel Flugasche, so verdichtet diese das Porengefüge im Beton und verlangsamt damit sowohl die Diffusionsprozesse von Alkaliionen als auch eine mögliche Alkali-reaktion.

Der Hüttensandanteil im Beton wirkt sich erst bei höheren Gehalten aus. Wie gezeigt wurde, reagierte der hüttensandreichere Hochofenzementbeton nicht mit dem reaktiven Zuschlag. Es wurden keine erhöhten Dehnungen durch Alkalikieselsäurereaktion ermittelt. Hier kann ebenfalls die vermehrte *CSH*-Phasenbildung als Begründung für eine Verhinderung der Alkalikieselsäurereaktion abgeleitet werden. Das Porengefüge ist demzufolge für Alkaliionen diffusionsdicht.

Im Gegensatz dazu zeigte der Beton mit geringerem Hüttensandgehalt eine Alkalikieselsäurereaktion durch die äußere Alkalizufuhr. Hieraus läßt sich ableiten, daß der hohe Klinkeranteil eine calciumhydroxidreiche Porenlösung im Beton hervorruft. Ein geringer Hüttensandanteil von z.B. 40 M.-% im Hochofenzement verbraucht weniger Calciumhydroxid zur Bildung der *CSH*-Phasen. Demzufolge stehen genügend Hydroxidionen zur Reaktion mit Alkaliionen aus dem Bindemittel und durch äußere Zufüh-

rung zur Verfügung, um den wirksamen Alkaligehalt zu erhöhen. Das Porengefüge des o.g. Betons ist demnach nicht so diffusionshemmend, wie das eines hütten-sandreichereren Betons. Mit einem geringeren Hüttensandanteil im Bindemittel können auch weniger *CSH*-Phasen gebildet werden.

Die Kombination von Flugasche und Hüttensand im Beton aus Flugaschehüttenze-ment zeigte mit alkalireaktivem Zuschlag und äußerer Alkalizufuhr im Versuchszeit-raum von fünf Monaten keine Alkalikieselsäurereaktion. Aber nach weiteren drei Mo-naten Einlagerungszeit in *NaCl*-Lösung war die Betonoberfläche stark angegriffen und aufgeraut. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Flugasche und der Hütten-sand zwar einerseits eine Verdichtung des Betonporengefüges bewirken, anderer-seits aber bei einer länger andauernden *NaCl*-Beaufschlagung eine Schädigung nicht verhindern können. Durch die lange Einlagerungszeit in *NaCl*-Lösung können mögli-cherweise die in den *CSH*-Phasen eingebundene Alkalien wieder freigesetzt werden und so wieder zu einer Alkalireaktion beitragen.

Im Beton aus *FAHZ 35 F* ist ein hoher Klinkeranteil und damit ein hoher Calciumhy-droxidgehalt vorhanden. Mit Hilfe der Flugasche und des Hüttensandes wird der Cal-ciumhydroxidverbrauch erhöht und somit die Hydroxidionenkonzentration im Beton wieder abgesenkt. Hierdurch wird das Reaktionspotential für eine Alkalikieselsäure-reaktion wieder herabgesetzt.

Beim Beton aus Traßzement wurde nach acht Monaten eine angegriffene Oberfläche beobachtet. Die erhöhte Gefügedichte und der erhöhte Calciumhydroxidverbrauch durch das Puzzolan wirken einem Schädigungsprozeß durch Alkalikieselsäure ent-gegen.

Alle untersuchten carbonatisierten Betone zeigten keine Alkalikieselsäurereaktionen. Das läßt die Erkenntnis zu, daß durch die Carbonatisierung die Hydroxidionenkon-zentration so weit absenkt wurde, daß der wirksame Alkaligehalt nicht in der Weise erhöht werden konnte, daß eine Alkalikieselsäurereaktion ausgelöst wurde.

7.4 Schadensprognose mittels der Klassifizierungsmethode

Mittels der in Kapitel 7.2 entwickelten Klassifizierungsmethode wird überprüft, ob die Betone, die unter NaCl -Einfluß starke Eigenschaftsänderungen im Alkaligehalt und in der Porosität aufwiesen, auch Alkalischäden zeigen. Hierzu wurden, wie in Kapitel 6 beschrieben, Betone mit alkalireaktivem Zuschlag aus Duranglas hergestellt und in Natriumchloridlösung eingelagert.

Das Kennfeld in Bild 7.10 zeigt die Eigenschaftsveränderungen von nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betonen unter Natriumchlorideinfluß. Einige der nicht carbonatisierten Betone mit alkalireaktivem Zuschlag zeigten infolge der NaCl -Lagerung Alkalischäden. Diese Betone befinden sich im Quadranten A. Die Vorzugsrichtung der Eigenschaftsänderung ist gekennzeichnet durch eine leichte Erhöhung des Na_2O -Äquivalents verbunden mit einer Porositätsreduzierung durch die einwirkende Natriumchloridlösung. Die Alkalischäden in den nicht carbonatisierten Betonen traten zeitlich versetzt ein. Der Beton aus Portlandzement *PZ 35 F* zeigte bereits nach 7 Tagen optisch erkennbare Risse.

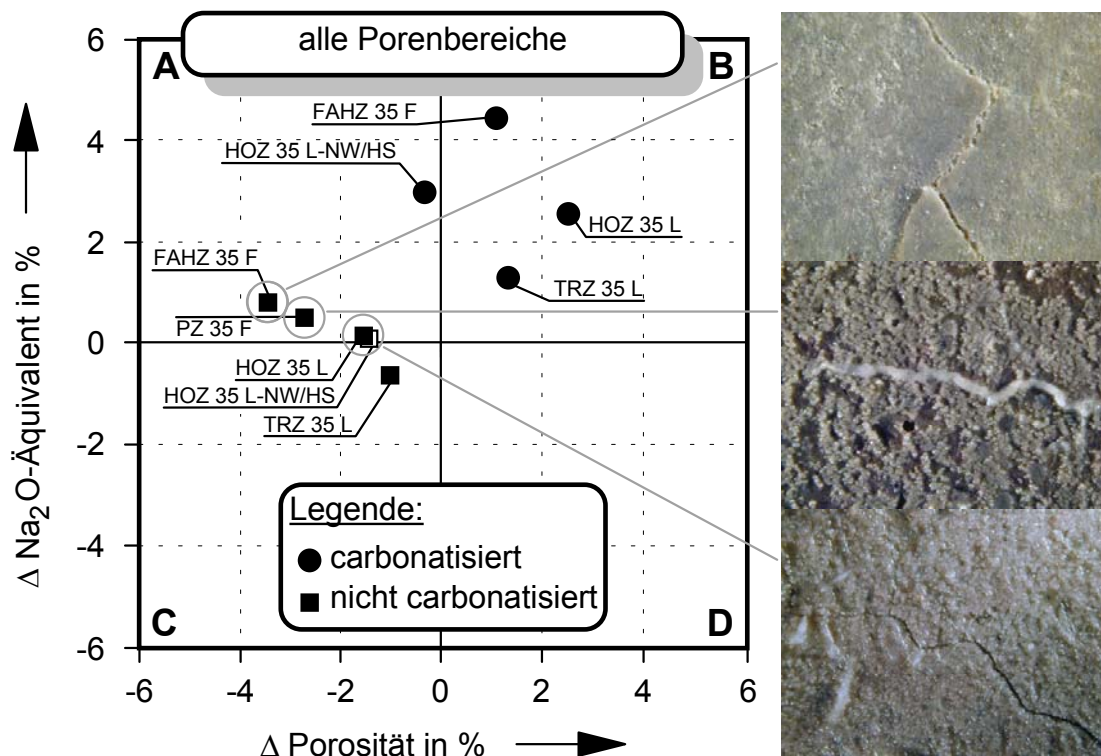


Bild 7.10: Schadensprognose mittels Klassifizierungsmethode

Der hüttensandarme Hochofenzementbeton *HOZ 35 L* wies erst nach 70 Tagen erkennbare Schäden auf. Die längste Reaktionszeit hatte der Beton aus Flugaschehüttzement *FAHZ 35 F*. Hier waren erst nach 8 Monaten Schädigungen sichtbar. Die Oberfläche des Traßzementbetons *TrZ 35 L* war nach 8 Monaten stark angegriffen. Keine Schäden zeigte der hüttensandreiche Hochofenzementbeton *HOZ 35 L-NW/HS*.

Eine Ursache für das Auftreten von Alkalischäden ist der hohe *pH*-Wert im nicht carbonatisierten Beton. Durch die äußere Zufuhr von Alkalien wurde der wirksame Alkaligehalt in der Betonporenlösung erhöht. Infolge der Reaktion der Alkalien mit dem Duranzuschlag im Beton kam es zu den beobachteten Schäden. Weitere bindemittelspezifische Ursachen für das Auftreten von Alkalischäden wurden bereits in Kapitel 7.3.3 dargelegt.

Die carbonatisierten Betone mit alkalireaktivem Zuschlag zeigten keine sichtbaren Schädigungen durch Natriumchlorideinlagerung. Im carbonatisierten Beton ist der *pH*-Wert reduziert und es liegen somit weniger Hydroxidionen in der Betonporenlösung vor. Die Folge ist, daß sich der wirksame Alkaligehalt in Form von Alkalihydroxid ebenfalls verringert. Die Ergebnisse aus Kapitel 4 zeigen hingegen, daß gerade im carbonatisierten Betongefüge die Diffusionsgeschwindigkeit von Natriumionen sehr hoch ist. Es liegen auch noch im größeren Abstand von der Betonoberfläche sehr hohe Natriumkonzentrationen vor.

Die Tatsache, daß im carbonatisierten Beton keine Alkalischäden sichtbar wurden, bedeutet nicht, daß der Beton nicht gefährdet ist. Im Quadranten B des Kennfeldes in Bild 7.10 ist eine sehr starke Erhöhung des Alkaligehaltes bedingt durch die äußere Alkalizufuhr erkennbar. Bei Beaufschlagung von Natriumchloridlösung auf eine carbonatisierte Betonoberfläche durchdringen die Natriumionen die carbonatisierte Betonschicht ohne Konzentrationsverlust. Erreicht diese Alkalifront nicht carbonatisierte Betonbereiche, liegt wieder eine höhere Hydroxidionenkonzentration vor und somit erhöht sich auch der wirksame Alkaligehalt. Es besteht so die Möglichkeit, daß Alkalischäden unter einer carbonatisierten Betonoberfläche auftreten, ohne daß sie zunächst optisch in Erscheinung treten.

Grundsätzlich wird durch die Klassifizierungsmethode deutlich, daß nur die Betone in dem Quadranten A bei einer Beaufschlagung mit *NaCl*-Lösung direkt durch eine Alkalikieselsäurereaktion geschädigt werden. Die carbonatisierten Betone im Quadranten B sind indirekt gefährdet, da sie bei *NaCl*-Einwirkung nur geringen Widerstand gegenüber eindringende Alkaliionen zeigen.

Die Wirkung von Natriumchloridlösung auf nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone spiegelt sich in den schon beschriebenen Vorzugsrichtungen wider. Vorzugsrichtungen, die im Quadranten A liegen, sind der stärkste Indikator für eine mögliche Schädigung. Die Vorzugsrichtungen im Quadranten B könnten bei einer längeren Einwirkung von Natriumchloridlösung ein Gefährdungspotential darstellen. Bisher noch ausstehende Langzeitversuche hierzu können im Detail Aufschluß geben. Vorzugsrichtungen, die in den Quadranten C und D liegen, bilden durch die Reduzierung des Na_2O -Äquivalents kein Potential für eine Alkalikieselsäurereaktion. Die beobachteten Effekte beim Traßzementbeton bedürfen einer detaillierteren Untersuchung. Es wird davon ausgegangen, daß hier keine Alkalikieselsäurereaktion aufgetreten ist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird das Diffusionsverhalten von Natrium- und Kaliumionen in Beton in Abhängigkeit von der Betonzusammensetzung und dem Carbonatisierungszustand analysiert und charakterisiert. Auf der Grundlage systematischer Untersuchungen erfolgte die Analyse der Alkaliionendiffusion aus Natriumchloridlösung an einem breiten Spektrum von Bindemitteln unter Variation des Carbonatisierungszustandes. Dabei konnten die maßgeblichen Effekte festgestellt werden sowie die geltenden Wirkzusammenhänge ermittelt und erklärt werden. Die gewählte dreistufige Vorgehensweise, setzte sich aus

- einer Betrachtung der chemischen Prozesse anhand von Konzentrationsprofilen,
- einer Betrachtung der Porengefüge und
- einer Betrachtung von physikalischen Eigenschaftsänderungen

zusammen. Auf diesem Wege wurde eine homogene, widerspruchsfreie Darstellung und Erklärung der im Beton bei Natriumchlorideinwirkung auftretenden Vorgänge gewonnen.

Nicht carbonatisierte Betone weisen demnach einen höheren Eindringwiderstand gegenüber Natriumionen auf als carbonatisierte Betone. Eine weitere Differenzierung in der Höhe des Eindringwiderstandes wurde in dem Anteil von SiO_2 und CaO im Bindemittel identifiziert. Hierbei konnte anhand der Konzentrationsprofile und der eindiffundierten Natriummenge gezeigt werden, daß sich durch die Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes im Bindemittel der Eindringwiderstand in carbonatisierten Beton noch weiter reduziert. Hochofen- Traß- und Flugaschezemente zeigen dieses Verhalten ebenso wie Flugaschehüttenzemente sowie Portlandzemente mit den Zusatzstoffen Flugasche und Silikastaub. Die CaO -reichen Betone wie z.B. Portlandzementbeton weisen im nicht carbonatisierten Zustand einen geringeren Widerstand gegenüber eindringenden Natriumionen auf als die SiO_2 -reichen Betone. Eine Ausnahme bildet Beton aus Flugaschehüttenzement. Dieses Verhalten kehrt sich im carbonatisierten Beton um, wo sich die CaO -reichen Betone geringfügig widerstandsfähiger gegenüber eindringenden Natriumionen zeigen.

Weiterhin konnte anhand der Konzentrationsprofile nachgewiesen werden, daß Wechselwirkungen zwischen den eindringenden Natrium- und Chloridionen beste-

hen. Dabei wurde festgestellt, daß bei den Betonen mit hohem Chloridbindevermögen die Natriumionen durch diese chemischen Bindeprozesse im Diffusionsvorgang behindert werden. Hohes Chloridbindevermögen zeigen vor allem die SiO_2 -reichen nicht carbonatisierten Betone. Durch die Carbonatisierung wird das Chloridbindevermögen nahezu aufgehoben. Die Konzentrationsprofile zeigen auch in großer Eindringtiefe noch nahezu unveränderte Chloridkonzentrationen. Dieses Verhalten wirkt sich auch auf die Stärke der Natriumdifffusion aus. Durch die fehlenden Bindeprozesse für Chloridionen im carbonatisierten Beton können ungehindert Natriumionen in hoher Konzentration schnell und tief in den Beton eindringen. Die Diffusionskoeffizienten für die SiO_2 -reichen Betone erhöhen sich im carbonatisierten Beton für Chlorid- und für Natriumionen im Vergleich zum nicht carbonatisierten Beton.

Eine Analyse der Kaliumionenkonzentration unter dem Einfluß von Natriumchloridlösung führte ebenfalls zu signifikanten Ergebnissen. SiO_2 -reiche Betone weisen starke Kaliumverluste auch in größerer Eindringtiefe auf, unabhängig vom Carbonatisierungszustand. Es konnte nachgewiesen werden, daß bei vermehrt in die Betonoberfläche eindringenden Natriumionen die Kaliumverluste aus dem Zementstein zunehmen. Die CaO -reicheren Betone hingegen weisen dieses Verhalten nicht auf. Die Kaliumverluste nehmen hierbei mit steigendem Hüttensandgehalt zu. Aus Kaliumverlusten im Beton nach einer Beaufschlagung mit NaCl -Lösung läßt sich ableiten, daß Kationenaustauschvorgänge im Zementstein stattgefunden haben. Diese Zementsteinreaktionen haben Mineralumbildungen zur Folge, die auch das Porengefüge der Betone verändern.

Zur weiteren Analyse der Transportvorgänge von Natrium- und Kaliumionen wurden in der zweiten Stufe des Versuchsprogramms Porositätsuntersuchungen durchgeführt. Hierdurch wurde der Einfluß von Natriumchloridlösung auf das Porengefüge ermittelt und die physikalisch-chemischen Wirkzusammenhänge wurden offengelegt. Referenzuntersuchungen an Betonen ohne NaCl -Einfluß wurden zum Vergleich herangezogen.

Der Einfluß der Carbonatisierung auf das Porengefüge der untersuchten Betone hängt von dem verwendeten Bindemittel ab. SiO_2 -reiche Betone erhöhen ihre Kapil-

larporosität durch die Carbonatisierung stark, während CaO-reiche Betone ihr Porengefüge bevorzugt verdichten.

Durch Detailanalysen der einzelnen Porenbereiche wurde festgestellt, daß die Natriumchloridlösung einen maßgeblichen Einfluß auf die Porenradienverteilung der Betone ausübt. Nicht carbonatisierte Betone zeigen zumeist eine Porositätsverringernung. Die carbonatisierten Betone erhöhten ihre Porosität durch die Lagerung in NaCl-Lösung. Durch den Einfluß von Natriumchloridlösung verschieben sowohl die carbonatisierten als auch die nicht carbonatisierten Betone die Maxima ihrer Porenradienverteilung in Richtung kleinerer Porenradien. Dieser Effekt ist bei carbonatisierten Betonen deutlich größer als bei nicht carbonatisierten.

Durch Kombination der Konzentrations- und der Porositätsbezogenen Betrachtungsweise wird eine neue Methode zur Klassifizierung von Betonen hinsichtlich des Einflusses von NaCl-Lösung entwickelt und angewendet. Die Klassifizierungsmethode erlaubt auf einfache Weise eine gesamthafte Betrachtung unter qualitativen und quantitativen Gesichtspunkten. Es wird sowohl die Richtung als auch die Stärke der Auswirkungen einer NaCl-Beaufschlagung auf Beton dargestellt.

Die ganzheitliche Betrachtungsweise von Konzentrationsveränderung und Porensystem hat zu der Erkenntnis geführt, daß der Einfluß der Natriumchloridlösung auf die Porenbereiche differenziert betrachtet werden muß. Der Kapillarporenbereich größer als 100 nm ist dafür verantwortlich, daß vermehrt Natriumchloridlösung eindringen kann. Reaktionen der NaCl-Lösung mit dem Zementstein und Auskristallisation im Porengefüge erhöhen hingegen den Anteil der Poren mit Radien kleiner als 100 nm. Dieses kann mit Hilfe der neuen Klassifizierungsmethode detailliert untersucht und nachgewiesen werden. Eine Referenzierung der Klassifizierungsmethode hat erwartungsgemäß gezeigt, daß die im Quadranten A vorzufindenden Betone das höchste Gefährdungspotential für eine Alkalikieselsäurereaktion aufweisen. Im Quadranten B konnten keine Schäden festgestellt werden. Jedoch sind insbesondere Langzeitschäden nicht auszuschließen. Erst durch Langzeitversuche kann das theoretisch abgeleitete Schadenspotential nachgewiesen werden. Charakteristikum der Quadranten C und D ist eine Reduzierung der Alkaligehalte, was der Auslösung der Alkalikieselsäurereaktion entgegenwirkt.

Die Frage nach den Auswirkungen der Natriumchlorideinwirkung auf die Alkalikieselsäurereaktion wird in der dritten Stufe des Versuchsprogramms beantwortet. Durch äußere Alkalizufuhr mittels *NaCl*-Lösung konnte im carbonatisierten Beton trotz forcierter Randbedingungen durch alkalireaktiven Zuschlag und einer minderwertigen Nachbehandlung keine erkennbare oder meßbare Schädigung provoziert werden. Im Gegensatz dazu zeigen jedoch drei der fünf untersuchten nicht carbonatisierten Betone eine Schädigung durch Risse. Das Auftreten der Risse korrespondiert mit Dehnungen in der Größenordnung von mehr als 1,5 mm/m und Reduzierung des dynamischen E-Moduls. Es handelte sich bei den durch Alkalikieselsäurereaktion geschädigten Betonen um einen Beton aus Portlandzement, Flugaschehüttzement und hüttensandarmen Hochofenzement. Es konnte bei den Betonen mittels Referenzversuchen an wassergelagerten Proben nachgewiesen werden, daß die Alkalikieselsäurereaktion durch die äußere Alkalizufuhr hervorgerufen wurde.

Die Frage, ob der gesamte Beton durch eine carbonatisierte Oberfläche vor einer Alkalikieselsäurereaktion sicher ist, muß jedoch verneint werden. Das Carbonatisierungsverhalten der Betone aus Hochofenzement hat gezeigt, daß diese gegenüber eindringenden Natriumionen sehr durchlässig sind. Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß die carbonatisierte Betonschicht sehr schnell von Alkalien ohne Schädigung durchdrungen wird. Erreichen diese Alkaliionen jedoch Betonschichten, die noch nicht carbonatisiert sind, ist hier das Reaktionspotential für eine Alkalikieselsäurereaktion durch den höheren *pH*-Wert weitaus größer.

Die vorliegende Arbeit analysiert und erklärt die chemisch-physikalischen Zusammenhänge der Alkalidiffusion in carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone. Die in diesem Rahmen gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen eine bessere Einschätzung des Gefährdungspotentials durch einwirkende Salzlösungen auf Betone.

Mit der entwickelten Klassifizierungsmethode wurde ein Hilfsmittel definiert, das zukünftig zu einem einfach einzusetzenden Instrument zur anwendungsspezifischen Auswahl und Zuordnung von Betonen ausgebaut werden kann. Die Klassifizierungsmethode und auch die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen experimentellen Methoden zur Kennwertermittlung haben sich als grundsätzlich geeignet erwiesen.

Vor einer umfassenden praktischen Anwendung wird eine fundierte Datenbasis benötigt. Über den Umfang der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten hinaus sind in einem ersten Schritt die Kennwerte weiterer Betone zu ermitteln und einzubeziehen.

Im zweiten Schritt sollte anschließend das Untersuchungsfeld auf weitere eigenschaftsbestimmende Parameter ausgedehnt werden. Hier werden insbesondere die Parameter

- Wasserzementwert,
 - Zementgehalt,
 - Nachbehandlungsverfahren,
 - Temperatur sowie
 - Art und Konzentration der einwirkenden Lösung
- als relevant erachtet.

Als dritter Schritt ist die Übertragung der grundsätzlichen Klassifizierungsmethode auf andere Anwendungsfelder möglich. Eine Übertragung auf die Chloridionendiffusion wurde bereits im Rahmen der vorliegenden Arbeit exemplarisch durchgeführt und dargestellt. Darüber hinaus sind z.B. die Einwirkung von Abwässern, Ölen oder Säuren potentielle weitere Einsatzbereiche.

9 Literaturverzeichnis

- /B1/ Bakker, R.: Über die Ursache des erhöhten Widerstandes von Beton mit Hochofenzement gegen die Alkali-Kieselsäurereaktion und den Sulfatangriff. Dissertation, TH Aachen, 1980
- /B2/ Bakker, R.R.M.; Thomassen, W.J.M.: Diffusionsgeschwindigkeit von Ionen in Beton. Übersetzung aus dem Holländischen, Cement XXIX, 9, Seite 419-421, 1977
- /B3/ Biltz, H.; Klemm, W.; Fischer, W.: Experimentelle Einführung in die Anorganische Chemie. 73. Auflage, Walter de Gruyter 1986
- /B4/ Binder, G.: Über den Chlorideinbau und dessen Nachweis in tausalzbeaufschlagten Betonen. Zement-Kalk-Gips, 46. Jahrgang, Nr. 12, Seite 784 – 791, 1993
- /B5/ Bonzel, J.; Dahms, J.: Alkalireaktion im Beton. Beton, Heft 11, S. 495-500 und Heft 12, Seite 547-554, 1973
- /B6/ Bonzel, J.; Krell, J.; Siebel, E.: Alkalireaktion im Beton. Beton, Jg. 36, H.9, Seite 345-349, H.10, Seite 385-349, 1986
- /B7/ Breit, W.: Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt –Neuere Untersuchungsergebnisse (Teil 2), Beton 48, Heft 8, Seite 511-521, 1998
- /B8/ Brodersen, H. A.: Zur Abhängigkeit der Transportvorgänge verschiedener Ionen im Beton. Dissertation, Technische Hochschule Aachen.
- /B9/ Bunke, N.: Prüfung von Beton. Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. DAfStb, Heft 422, Beuth Verlag GmbH 1991
- /C1/ Chatterji, S.; Jensen, A. D.; Thaulow, N.; Christensen, P.: Studies of alkali-silica reaction, Part 3. Mechanism by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction. Cement and concrete research, Vol 16. Seite 246-254, 1986
- /C2/ Chatterji, S. Thaulow, N., Jensen, A.D.: Studies of Alkali-Silica Reaction Part 5, Verifikations of a Newly Porposed Reaction Mechanism. Cement and Concrete Research, Vol. 19. Seite 177-183, 1989
- /C3/ Chatterji, S. Thaulow, N., Jensen, A.D.: Studies of Alkali-Silica Reaction Part 6, Practical Implications of a Porposed Reaction Mechanism. Cement and Concrete Research. Vol. 18. Seite 363-366, 1988
- /D1/ DIN EN 196 Teil 2: Prüfverfahren für Zement – Teil 2: Chemische Analyse von Zement, Ausgabe 05-1995
- /D2/ DIN EN 196 Teil 21: Prüfverfahren für Zement, Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement. 1990

-
- /D3/ DIN EN 206, Teil 1, Beton- Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, Ausgabe 07-2001
- /D4/ DIN 1045, Teil 2: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1, Ausgabe 07-2001
- /D5/ DIN 1045, Beton und Stahlbeton, Bemessung u. Ausführung. 1988
- /D6/ DIN 1164, Teil 1: Zement, Zusammensetzung , Anforderungen. 1994
- /D7/ DIN 51056 Bestimmung der Wasseraufnahme und der offenen Porosität. 1985
- /D8/ DIN 52101 Prüfungen von Naturstein und Gesteinskörnungen – Probenahme. 1988
- /D9/ DIN 52102 Bestimmung von Dichte, Trockenrohddichte, Dichtigkeitsgrad und Gesamtporosität. 1988
- /D10/ DIN 52103: Bestimmung der Wasseraufnahme und Sättigungswert. 1988
- /D11/ DIN 66133 Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. 1993
- /E1/ Efes, Y.: Porengrößenverteilung von Mörteln nach Lagerung im Wasser und in einer Chloridlösung. Cement and Concrete Research, Vol. 10, No. 2, Seite 231-242, 1980
- /E2/ Efes, Y.: Einfluß der Zemente mit unterschiedlichem Hüttensandgehalt auf die Chloriddiffusion im Beton, Teil 2. Betonwerk und Fertigteil-Technik, Heft 5, Seite 302-306, 1980
- /F1/ Feldman, R. F.; Chen-Yi, Huang: Properties of portland cement-silica fume pastes. I. Porosity and surface properties. Cement and Concrete Research. Vol. 15, Seite 765-774. 1985
- /F2/ Fisons Instruments, Pascal Series Mercury Porosimeters, Kurzbeschreibung der Quecksilber-Porosimeter Pascal 140, 240 und 440, CE Instruments, 1995
- /F3/ Fleischer, W.: Neue Wege bei der Auswahl und Überwachung von Baustoffen und Bauverfahren. Technische Universität München, Baustoffinstitut. Heft 2, Seite A19-A37, Jahresmitteilungen 1993
- /F4/ Frey, R.: Neuere reaktionskinetische Erkenntnisse zum Mechanismus der Chloriddiffusion im Zementstein von Betonen. Habilitationsschrift, Uni Stuttgart, 1990
- /G1/ Gräf, H.: Über die Porosität und die Durchlässigkeit von Zementstein, Mörtel und Beton und ihren Einfluß auf die Gebrauchseigenschaften von Beton. Dissertation, GH Essen 1988

- /G2/ Gaber, K.: Einfluß der Porengrößenverteilung in der Mörtelmatrix auf den Transport von Wasser, Chlorid und Sauerstoff in Beton. Dissertation TH Darmstadt 1989.
- /G3/ Glasser, F.P.; Marr, J.: The Effect of Mineral Additives on the Composition of Cement Pore Fluids. British Ceramic Proceedings 35, Seite 419– 29, 1984
- /G4/ Goto, S. Roy, D.M.: The effect of w/z ration an curing temperature on the permeability of hardened cement paste. Cement and concrete research, Vol. 11, S. 575-579, 1981
- /G5/ Gunkel, P.; Geiseler, J.: Chloridhaltige Hydratphasen im Zementstein. Beton-Information 2 – 1990
- /H1/ Härtl, Reiner: Veränderungen des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1995. DAfStB, Heft 448
- /H2/ Heinrichs, H.; Herrmann, A.G.: Praktikum der analytischen Geochemie. Springer Verlag Berlin Heidelberg 1990
- /H3/ Hoffmann, D.: Reaktionen bei der Beanspruchung von Beton und Zementmörtel durch NaCl. 12. (DafStb-)Forschungskolloquium, 1991
- /H4/ Hollemann, A.F.; Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter des Gruyter Verlag, 91.-100. Auflage, Berlin New York 1985
- /J1/ Jungermann, B.: Der Chemismus der Carbonatisierung von Beton. Betonwerk+Fertigteil-Technik, Heft 6/1982
- /J2/ Johnston, J.; Grove, C.: The solubility of calcium hydroxide in aqueous salt solutions. Journal Americ. Chem. Soc. Vol. 53, Seite 3976-3991, 1931
- /K1/ Kawamura, M.; Takeuchi, K.; Sugyama, A.: Mechanisms of the influence of externally supplied NaCl on the expansion of mortars containing reactive aggregate. Magazine of Concrete Research, 48. Nr. 176, Seite 237-248, 1996
- /K2/ Klopfer, H.: Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen. Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 1974
- /K3/ Knöfel, D.: Zur chemischen und Frost-/Tausalz-Einwirkung von NaCl- und CaCl₂-Lösungen sowie deren Gemenge auf Beton. 1. Int. Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Esslingen, Seite 81-86, 1983
- /K4/ Koelliker, E.: Die Carbonatisierung von Stahlbeton – Ein Überblick -. Beton- und Stahlbetonbau 85, Seite 148 – 153, 1990
- /K5/ Kordina, K.; Lämmke, A.: Ionenaustausch und –adsorption an Zementhydraten. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben V 247 des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, Technische Universität Braunschweig, 1992

-
- /K6/ Kottas, H. Das Resonanzverfahren zur Messung mechanischer Schwingungen und Materialeigenschaften. Zeitschrift für Instrumentenkunde, 72. Jahrgang, Heft 7, Seite 199-204, 1964
- /K7/ Kropp, J.: Struktur und Eigenschaften karbonatisierter Betonrandzonen. Bauenschutz und Bausanierung 9, Nr. 2, Seite 33-39, 1986
- /L1/ Lange, Friederike: Gefügeuntersuchungen und Eigenschaften von Hüttensand enthaltenen Zementen. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Juni 1996.
- /L2/ Letsch, R., Springenschmid, R.: Chlorid- und Feuchteumverteilung in abgedichteten Beton. Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Heft 591, Bonn 1990
- /L3/ Locher, F. W.: Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau und Technik 2000
- /L4/ Locher, F.W.; Sprung, S.: Einflüsse auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion im Beton. Zement-Kalk-Gips, Jg. 28, H. 4, S. 162-169, 1975
- /L5/ Locher, F.W., Sprung, S.: Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion. Beton 23, Nr. 7, Seite 303-306, Nr. 8, Seite 349-353 , 1973
- /L6/ Ludwig, H.-M.: Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton. Dissertation, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1996
- /M1/ Malhotra, V. M.; Mehta, P. M.: Pozzolanic and Cementitious Materials. Advances in Concrete Technology, Volume 1, Gordon and Breach Publishers, 1996
- /M2/ Maultzsch, M.: Vorgänge beim Angriff von Chloridlösungen auf Zementstein und Beton. Material und Technik 12 (1984), No. 3, S. 83-90
- /M3/ Mehta, P. Kumar: Concrete – Structure, Properties an Materials. Prentice Hall, Inc.; New Jersey, 1986
- /M4/ Mehta, P. Kumar und O.E. GjØrv: Fly Ash and Condensed Silica-Fume. Technischer Bericht Nr. 7, Cement and Concrete Research Institute, Trondheim, April 1982
- /M5/ Mehta, P.K.: Effect of cement composition on corosion of reinforced steel in concrete. American Society for Testing and Materials (1977), S. 12-19
- /M6/ Meyer, A.; Wierig, H.J.; Husmann, K.: Carbonatisierung von Schwerbeton. Schriftenreihe DAfStb, Heft 182, Berlin 1962
- /N1/ Nürnberger, U.: Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen. Band 1: Grundlagen, Betonbau. Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin (1995)

-
- /N2/ NN: Internationale Konferenz in Quebec: Alkali-Zuschlag-Reaktion im Beton. Aktuelle Forschungsergebnisse und Erkenntnisse. beton 9, Seite 528-530. 2000
- /N3/ Meerwasserangriff auf Beton und vorbeugende Maßnahmen. Beton-Informationen 2/3-86, 1986
- /O1/ Öchsner, W.; Haasis, J.; Semet, W.; Stöckl, F.: Das Wesen des Betons und sein Schutz gegen Umwelteinflüsse. Bautenschutz und Bausanierung, 8. Jahrgang, Nr. 3-1985, 1995
- /P1/ Perkin-Elmer, Handbuch des ICP-Massenspektrometers Optima 300 DV
- /P2/ Page, C.L. und Hardahl, J.: Electrochemical monitoring of corrosion of Steel in microsilica cement pastes. Materials and Structures, S. 41 – 47, 1985
- /P3/ Page, C. L.; Short, N. R.; El Tarras, A.: Diffusion of chloride ions in hardened cement paste. Cement & Concrete Research 14, Nr. 3, S. 395-406, 1981
- /P4/ Porotec, Bedienungsanleitung Pascal 140, 240, 440
- /P5/ Powers, T.C.: Physical properties of cement paste. Proc. IV. Intern. Sympos. Chem. Cem., Washington, Bd. 2, S. 577-609, 1960
- /P6/ Powers, Copeland, Mann: Capillary continuity or discontinuity in cement pastes. Bulletin 110, Portland Cement Association, Chicago 1959
- /R1/ Rehm, G.; Nürnberger, U.; Neubert, B.: Chloridkorrosion von Stahl in gerissemem Beton. DAfStb Heft 390, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1988
- /R2/ Rechenberger, P.: Elektrochemische Bestimmung von Chloriddiffusionskoeffizienten in Beton. Zement-Kalk-Gips 38, H. 11, S 679-684, 1985
- /R3/ Rehm, G. und Zimbelmann, Pl: Untersuchungen der für die Haftung zwischen Zuschlag und Zementmatrix maßgebenden Faktoren. DafStb, Heft 283, 1977
- /R4/ Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie). DafStb, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998
- /R5/ Richartz, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zementhärtung. Zement Kalk Gips, Nr. 10, 1969
- /R6/ Römpf, H.: Römpf Chemie Lexikon. 9. Auflage. Georg Thieme Verlag Stuttgart u.a. 1989-1992
- /R7/ Romberg, H.: Einfluß der Zementart auf die Porengrößenverteilung im Zementstein. Tonindustrie-Zeitung, 95, Heft 4, Seite 105-115, 1971
- /S1/ Scheibel, S.: Austauschreaktionen an Zementstein. Schlußbericht der Amtlichen Materialprüfanstalt für das Bauwesen. 1990

-
- /S2/ Schießl, P./ Breit, W.: Untersuchungen über den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt. Abschlußbericht F 355, IBAC Aachen.
- /S3/ Schimmelwitz, P., Hoffmann, D., Maultzsch, M.: Untersuchungen zur Einwirkung von Tausalzen auf Brückenbauwerke. Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Heft 370, Seite 23-60, 1982
- /S4/ Schöner, W., Wierig, H.-J.: Chlorideindringung in carbonatisierten und nicht carbonatisierten Beton. Institut für Baustoffkunde und Materialprüfung, Universität Hannover
- /S5/ Scholz, E.: Carbonation of fly ash concrete. Proc. RILEM Seminar, Hannover, 1984
- /S6/ Sibbick, R.G.; Page, C.L.: Effects of sodium chloride on the alkali-silica-reaction in hardened concretes. Proceedings on the 10th Int. Conference on alkali aggregate reaction in concrete. Melbourne, Seite 822-829, 1996
- /S7/ Siebel, E.; Reschke, T.: Alkali-reaktion mit Zuschlägen aus dem südlichen Bereich der neuen Bundesländer – Untersuchungen an Laborbetonen. Beton-technische Berichte 1995-97, Verlag Bau+Technik, Seite 117-131, 1998
- /S8/ Smolczyk, H.-G.; Romberg, H.: Der Einfluß der Nachbehandlung und der Lagerung auf die Nacherhärtung und Porenverteilung von Beton (Teil 1). Tonindustrie-Zeitung, 100, Heft 10, S. 349-357, Wien, 1976
- /S9/ Sprung, S.; Sylla, H.-M.: Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit und Wasseraufnahme von Betonzuschlagstoffen. Zement-Kalk-Gips International, Jg. 50, Nr. 2, S. 63-74, 1997
- /S10/ Smolczyk, H.-G.: Flüssigkeit in den Poren des Betons. Zusammensetzung und Transportvorgänge in der flüssigen Phase des Zementsteins. Beton-Information 1, 1984
- /S11/ Stark, J., Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. Schriften der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 100, 1995
- /S12/ Stark, J. Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton, Der Baustoff als Werkstoff. Birkhäuser Verlag, Basel, 2001
- /S13/ Stange, K.: Angewandte Statistik. Erster Teil – Eindimensionale Probleme. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1970
- /S14/ Statistisches Bundesamt: Datenreport 1999. Zahlen und Fakten über die Bundesrepublik Deutschland. Bundeszentrale für politische Bildung
- /T1/ Tritthart, J. Chloridbindung im Zement. 1. Untersuchungen zur Bestimmung der Zusammensetzung des Porenwassers im erhärteten Zement. 2. Der Einfluß der Hydroxidkonzentration in der Porenlösung der erhärteten Zementpaste auf die Chloridbindung. Cement and Concrete Research 19, Nr. 4, Seite 586-594 und Nr. 5 Seite 683-691, 1989

-
- /U1/ Ushigama, H.: Goto, S. : Diffusion of Various Ions in Hardened Portland Cement Paste. VI Int. Congr. Chem. Cem. Moskow (1974)
- /V1/ Verein Deutscher Zementwerke. Forschungsinstitut der Zementindustrie, Meß- und Prüfverfahren. Kap. IX; Tätigkeitsbericht 1996-1999
- /V2/ Volkwein, A.: Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton. Dissertation München (1991). Heft 1/1991 der Berichte aus dem Baustoffinstitut der Technischen Universität München.
- /V3/ Volkwein, A.: Eindringen von Chlorid in den Beton von Straßenbrücken. Straße und Autobahn, Heft 4, 1980
- /W1/ Walz, K.: Carbonatisierung des Betons. Einflüsse und Auswirkung auf den Korrosionsschutz der Bewehrung. Betontechnische Berichte. beton 7/1972
- /W2/ Wang, H.; Gillott, J.E.: Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. Cement and Concrete Research, Vol. 21, pp. 647-654, 1991
- /W3/ Washburn, E. W.: Phys. Rev. Ser. 2, 17, 1921
- /W4/ Weber, R.; Bilgeri, P. Kollo, H. Vißmann, H.-W.: Hochofenzement, Eigenschaften und Anwendung im Bauwesen. 2. Auflage. Düsseldorf: Verl. Bau+Technik. 1998
- /W5/ Weigler; Karl: Handbuch für Beton-, Stahlbeton- und Spannbetonbau, pp. 422-433, 1989
- /W6/ West, Graham: Alkali-aggregate reaction in concrete roads and bridges. Thomas Telford Publications, London, 1996
- /W7/ Wierig, H. – J.: Die Carbonatisierung des Betons. Die Naturstein-Industrie, Nr. 5/1986
- /W8/ Wierig, H.-J.; Langkamp, H.: Über die Chloridpenetration in nicht carbonatisierte und carbonatisierte Betone. Zement Kalk Gips International, 48. Jg, Nr. 3, Seite 184-191, 1995
- /W9/ Wierig, H.-J.; Scholz, E.: Schlußbericht zum Forschungsvorhaben: Einfluß der Carbonatisierung auf Festigkeit und Porosität von Flugasche-Feinbetonen, 1992

Anhang

1 Versuchsmaterial zur Alkaliionendiffusion

| | | <i>PZ 35 F</i> | <i>PZ 35 F-HS</i> | <i>PZ 45 F-HS</i> | <i>HOZ 35 L</i> | <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | <i>FAZ 35 F</i> | <i>FAHZ 35 F</i> | <i>TrZ 35 L</i> |
|---|--------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Chemische Zusammensetzung in M.-% | CaO | 65,90 | 64,40 | 64,10 | 56,20 | 48,30 | 50,70 | 49,70 | 44,30 |
| | SiO ₂ | 20,94 | 20,70 | 22,49 | 24,20 | 39,90 | 26,95 | 25,83 | 33,53 |
| | Al ₂ O ₃ | 5,47 | 3,79 | 3,47 | 10,10 | 9,34 | 10,90 | 10,90 | 9,72 |
| | Fe ₂ O ₃ | 1,93 | 6,69 | 5,41 | 1,10 | 1,34 | 3,77 | 4,03 | 4,15 |
| | Mn ₂ O ₃ | 0,05 | 0,18 | 0,12 | 0,10 | 0,31 | 0,06 | 0,14 | 0,14 |
| | TiO ₂ | 0,26 | 0,16 | 0,17 | 0,50 | 0,44 | 0,50 | 0,46 | 0,55 |
| | MgO | 0,95 | 0,72 | 0,77 | 3,60 | 5,10 | 1,25 | 2,43 | 1,81 |
| | K ₂ O | 0,57 | 0,64 | 0,58 | 0,60 | 0,78 | 1,29 | 1,42 | 1,88 |
| | Na ₂ O | 0,39 | 0,12 | 0,13 | 0,20 | 0,30 | 0,43 | 0,30 | 1,09 |
| SO ₃ | 3,00 | 2,40 | 2,00 | 3,40 | 2,90 | 2,20 | 3,40 | 2,00 | |
| Sonstige Analysewerte in M.-% | Glühverlust | 1,40 | 0,80 | 1,17 | 0,90 | 0,59 | 1,85 | 1,44 | 3,12 |
| | unl. Rückst. | 0,37 | 0,33 | 0,31 | 0,20 | 0,43 | 20,35 | 12,35 | 21,72 |
| | CO ₂ | 1,12 | 0,29 | 0,84 | 0,50 | 0,58 | 3,77 | 2,81 | 1,48 |
| | Cl ⁻ | - | - | n.b. | n.b. | - | 0,10 | - | - |
| | S ²⁻ | - | - | - | n.b. | 2,00 | - | - | - |
| Klinkerzusammensetzung in M.-% | C ₃ S | 69 | 70 | 59 | - | - | - | - | - |
| | C ₂ S | 8 | 7 | 20 | - | - | - | - | - |
| | C ₃ A | 11 | - | - | - | - | - | - | - |
| | C ₄ AF | 6 | 20 | 16 | - | - | - | - | - |
| Anteil der Hauptbestandteile in M.-% | PZ-Klinker | 100 | 100 | 100 | 60 | 18 | 74 | 66 | 60 |
| | Hüttensand | - | - | - | 40 | 82 | - | 18 | - |
| | Traß | - | - | - | - | - | - | - | 40 |
| | Flugasche | - | - | - | - | - | 26 | 16 | - |

n.b. = nicht bestimmt

Tabelle A1.1: Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Zemente aus dem Forschungsvorhaben Chloriddiffusion /S4/

| | | <i>PZ 35 F</i> | <i>PZ 45 F</i> | <i>HOZ 35 L</i> | <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | <i>FAZ 35 F</i> | <i>FAHZ 35 F</i> | <i>TrZ 35 L</i> |
|---|--------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------------|------------------|------------------|------------------|
| Chemische Zusammensetzung in M.-% | CaO | 65,40 | 65,30 | 56,20 | 48,00 | 49,60 | 50,00 | 40,50 |
| | SiO ₂ | 21,20 | 20,90 | 24,20 | 29,60 | 26,40 | 24,40 | 34,20 |
| | Al ₂ O ₃ | 5,40 | 5,40 | 10,10 | 11,40 | 11,80 | 11,30 | 11,90 |
| | Fe ₂ O ₃ | 2,00 | 2,10 | 1,10 | 0,80 | 3,60 | 3,50 | 4,00 |
| | Mn ₂ O ₃ | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,20 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| | TiO ₂ | 0,30 | 0,30 | 0,50 | 0,60 | 0,50 | 0,60 | 0,90 |
| | MgO | 1,00 | 1,00 | 3,60 | 5,50 | 1,30 | 2,70 | 1,90 |
| | K ₂ O | 0,90 | 0,90 | 0,60 | 0,60 | 1,50 | 1,80 | 2,80 |
| | Na ₂ O | 0,10 | 0,10 | 0,20 | 0,20 | 0,30 | 0,20 | 1,30 |
| SO ₃ | 3,0 | 3,20 | 3,40 | 2,90 | 2,70 | 2,90 | 1,90 | |
| Sonstige Analysewerte in M.-% | Glühverlust | 1,70 | 1,20 | 0,90 | 0,50 | 1,90 | 1,50 | 3,40 |
| | Rest | 0,60 | 0,80 | - | 0,20 | 2,20 | 2,50 | 0,50 |
| | unl. Rückst. | 0,70 | 0,50 | 0,20 | 0,20 | 19,10 | 11,00 | 22,60 |
| | CO ₂ | 1,50 | 1,10 | 0,50 | 0,40 | 3,70 | 2,10 | 1,40 |
| Klinkerzusammensetzung in M.-% | C ₃ S | 58 | 59 | - | - | - | - | - |
| | C ₂ S | 17 | 16 | - | - | - | - | - |
| | C ₃ A | 11 | 11 | - | - | - | - | - |
| | C ₄ AF | 6 | 7 | - | - | - | - | - |
| Anteil der Hauptbestandteile in M.-% | PZ-Klinker | 100 | 100 | 56 | 26 | 85 ¹⁾ | 70 ¹⁾ | 60 |
| | Hüttensand | - | - | 44 | 74 | - | 15 ¹⁾ | - |
| | Flugasche | - | - | - | - | 15 ¹⁾ | 15 ¹⁾ | - |
| | Kalkstein | - | - | - | - | - | - | - |
| | Traß | - | - | - | - | - | - | 40 ²⁾ |

1) Ergebnisse von Überwachungsprüfungen

2) lt. Werksauskunft

Tabelle A1.2: Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Zemente aus dem Forschungsvorhaben Carbonatisierung /S5, W9/

| Zemente | spez. Oberfläche in cm ² /g /S4/ | spez. Oberfläche in cm ² /g /S5, W9/ | Wasser- zusatz in % /S4/ | Wasser- zusatz in % /S5, W9/ |
|----------------------|---|---|-----------------------------------|---------------------------------------|
| <i>PZ 35F</i> | 2890 | 2850 | 27,6 | 25,0 |
| <i>PZ 35F-HS</i> | 2870 | - | n.b. | - |
| <i>PZ 45F</i> | - | 3680 | - | 29,5 |
| <i>PZ 45F-HS</i> | 4210 | - | 25,1 | - |
| <i>PZ 35F+FA</i> | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| <i>PZ 35F+SF</i> | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| <i>HOZ 35L</i> | 3810 | 4090 | 26,7 | 26,5 |
| <i>HOZ 35L-NW/HS</i> | 4170 | 4590 | 29,0 | 30,0 |
| <i>TrZ 35L</i> | 5170 | 5120 | 28,0 | 30,0 |
| <i>FAHZ 35F</i> | 4550 | 3290 | 29,6 | 29,5 |
| <i>FAZ 35F</i> | n.b. | 3990 | n.b. | 28,5 |

n.b. = nicht bestimmt

Tabelle A1.3: Prüfung der Zemente nach DIN 1164 /D6/

| Zemente | Erstarren /S4/ | | Erstarren /S5, W9/ | | Druck- festigkeit in N/mm ² /S4/ | | Druck- festigkeit in N/mm ² /S5, W9/ | |
|---------------------------|-------------------|---------------|-----------------------|---------------|--|------------|--|------------|
| | Beginn h:min | Ende h:min | Beginn h:min | Ende h:min | 7 Tage | 28 Tage | 7 Tage | 28 Tage |
| | <i>PZ 35F</i> | 2:40 | 3:15 | 2:40 | 3:10 | 43,6 | 55,8 | 39,9 |
| <i>PZ 35F-HS</i> | n.b. | n.b. | - | - | 33,2 | 48,0 | - | - |
| <i>PZ 45F</i> | - | - | 2:20 | 3:00 | | | 50,2 | 62,8 |
| <i>PZ 45F-HS</i> | 4:05 | 4:30 | - | - | 37,2 | 53,0 | - | - |
| <i>PZ 35F+FA</i> | - | - | - | - | 36,8 | 54,7 | - | - |
| <i>PZ 35F+SF</i> | - | - | - | - | 31,9 | 52,2 | - | - |
| <i>HOZ 35L</i> | 4:10 | 4:55 | 3:00 | 3:30 | 31,5 | 55,6 | 37,0 | 55,6 |
| <i>HOZ 35L- NW/HS</i> | 4:10 | 5:00 | 3:30 | 4:30 | 24,2 | 48,8 | 29,5 | 48,5 |
| <i>TrZ 35L</i> | 3:40 | 4:00 | 2:40 | 3:40 | 37,2 | 40,3 | 22,8 | 36,9 |
| <i>FAHZ 35F</i> | 2:40 | 3:25 | 4:10 | 5:00 | 31,2 | 50,4 | 27,0 | 43,7 |
| <i>FAZ 35F</i> | n.b. | n.b. | 2:40 | 3:30 | 29,1 | 43,6 | 36,6 | 51,2 |

n.b. = nicht bestimmt

Tabelle A1.4: Prüfung der Zemente nach DIN 1164 /D6/

| chemische Bestandteile | Anteil Flugasche in M.-% | Anteil Silicastaub in M.-% |
|--------------------------------|--|--|
| Glühverlust | (3,6) | (1,6) |
| CaO | 7,2 | 0,3 |
| SiO ₂ | 46,7 | 95,3 |
| Al ₂ O ₃ | 26,4 | 1,8 |
| TiO ₂ | 1,1 | 0,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 11,9 | 0,0 |
| Mn ₂ O ₃ | 0,2 | 0,0 |
| MgO | 1,8 | 1,0 |
| PbO | 0,0 | 0,0 |
| ZnO | 0,0 | 0,0 |
| K ₂ O | 3,2 | 0,7 |
| Na ₂ O | 0,9 | 0,9 |
| SO ₃ | 0,7 | 0,0 |

Tabelle A1.5: Chemische Zusammensetzung von Flugasche und Silicastaub (Angaben glühverlustfrei)

| Bindemittelvariante | Trockenroh-dichte in g/cm ³ /S4/ | | Trockenroh-dichte in g/cm ³ /S5, W9/ | | Wasserauf-nahmegrad (atmosph. Druck) W _{v,a} in % /S4/ | | Wasserauf-nahmegrad (150 bar Druck) W _{v,d} in % /S4/ | |
|----------------------|---|-------|---|-------|--|-------|---|-------|
| | nicht carb. | carb. | nicht carb. | carb. | nicht carb. | carb. | nicht carb. | carb. |
| <i>PZ 35F</i> | 2,17 | 2,27 | 2,22 | 2,30 | 16,0 | 11,2 | 19,2 | 14,8 |
| <i>PZ 35F-HS</i> | 2,20 | 2,30 | | | 15,9 | 11,8 | 18,2 | 14,2 |
| <i>PZ 45F</i> | keine Prüfkörper verfügbar | | 2,23 | 2,31 | keine Prüfkörper verfügbar | | | |
| <i>PZ 45F-HS</i> | 2,19 | 2,30 | | | 15,7 | 11,3 | 18,7 | 14,8 |
| <i>PZ 35F+FA</i> | 2,18 | 2,25 | 2,21 | 2,28 | 15,1 | 11,6 | 18,8 | 14,9 |
| <i>PZ 35F+SF</i> | 2,11 | 2,21 | | | 16,9 | 12,2 | 20,6 | 16,9 |
| <i>HOZ 35L</i> | 2,19 | 2,25 | 2,25 | 2,30 | 16,4 | 13,5 | 19,0 | 15,7 |
| <i>HOZ 35L-NW/HS</i> | 2,16 | 2,21 | 2,23 | 2,23 | 17,0 | 14,8 | 19,3 | 17,1 |
| <i>TrZ 35L</i> | 2,16 | 2,19 | 2,19 | 2,23 | 17,0 | 14,4 | 20,6 | 17,9 |
| <i>FAHZ 35F</i> | 2,17 | 2,23 | 2,21 | 2,29 | 16,4 | 13,5 | 19,1 | 16,2 |
| <i>FAZ 35F</i> | 2,17 | 2,25 | 2,22 | 2,27 | 16,0 | 11,9 | 19,3 | 15,3 |

Tabelle A1.6: Trockenrohdichte und Wasseraufnahmegrad /D7, D9, D10/

| Bindemittelvariante | w/z-Wert | Mischungsanteile in kg / m ³ | | | |
|------------------------|-------------------------------|---|-------------|----------|--------|
| | | Zement | Zusatzstoff | Zuschlag | Wasser |
| <i>PZ 35 F</i> | 0,60 | 375 | - | 1680 | 225 |
| <i>PZ 35 F-HS</i> | 0,60 | 375 | - | 1680 | 225 |
| <i>PZ 45 F-HS</i> | 0,60 | 375 | - | 1680 | 225 |
| <i>HOZ 35 L</i> | 0,60 | 375 | - | 1680 | 225 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 0,60 | 375 | - | 1680 | 225 |
| <i>FAZ 35 F</i> | 0,60 | 375 | - | 1680 | 225 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 0,60 | 375 | - | 1680 | 225 |
| <i>TrZ 35 L</i> | 0,60 | 375 | - | 1680 | 225 |
| <i>PZ 35 F+25 % FA</i> | $\frac{w}{(z + 0,3f)} = 0,60$ | 340 | 85 | 1640 | 220 |
| <i>PZ 35 F+10 % SF</i> | $\frac{w}{(z + sf)} = 0,60$ | 340 | 34 | 1680 | 225 |

Tabelle A1.7: Zusammensetzung der Betonvarianten aus dem Forschungsvorhaben Chloriddiffusion /S4/

| Bindemittelvariante | w/z-Wert | Mischungsanteile in kg / m ³ | | | |
|------------------------|-------------------------------|---|-------------|----------|--------|
| | | Zement | Zusatzstoff | Zuschlag | Wasser |
| <i>PZ 35 F</i> | 0,60 | 450 | - | 2025 | 270 |
| <i>PZ 35 F-HS</i> | 0,60 | 450 | - | 2025 | 270 |
| <i>PZ 45 F</i> | 0,60 | 450 | - | 2025 | 270 |
| <i>PZ 45 F-HS</i> | keine Prüfkörper verfügbar | | | | |
| <i>HOZ 35 L</i> | 0,60 | 450 | - | 2025 | 270 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 0,60 | 450 | - | 2025 | 270 |
| <i>FAZ 35 F</i> | 0,60 | 450 | - | 2025 | 270 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 0,60 | 450 | - | 2025 | 270 |
| <i>TrZ 35 L</i> | 0,60 | 450 | - | 2025 | 270 |
| <i>PZ 35 F+20 % FA</i> | $\frac{w}{(z + 0,2f)} = 0,60$ | 360 | 90 | 2025 | 270 |
| <i>PZ 35 F+10 % SF</i> | keine Prüfkörper verfügbar | | | | |

Tabelle A1.8: Zusammensetzung der Betonvarianten aus dem Forschungsvorhaben Carbonatisierung /S5, W9/

2 Ionenkonzentrationsprofile

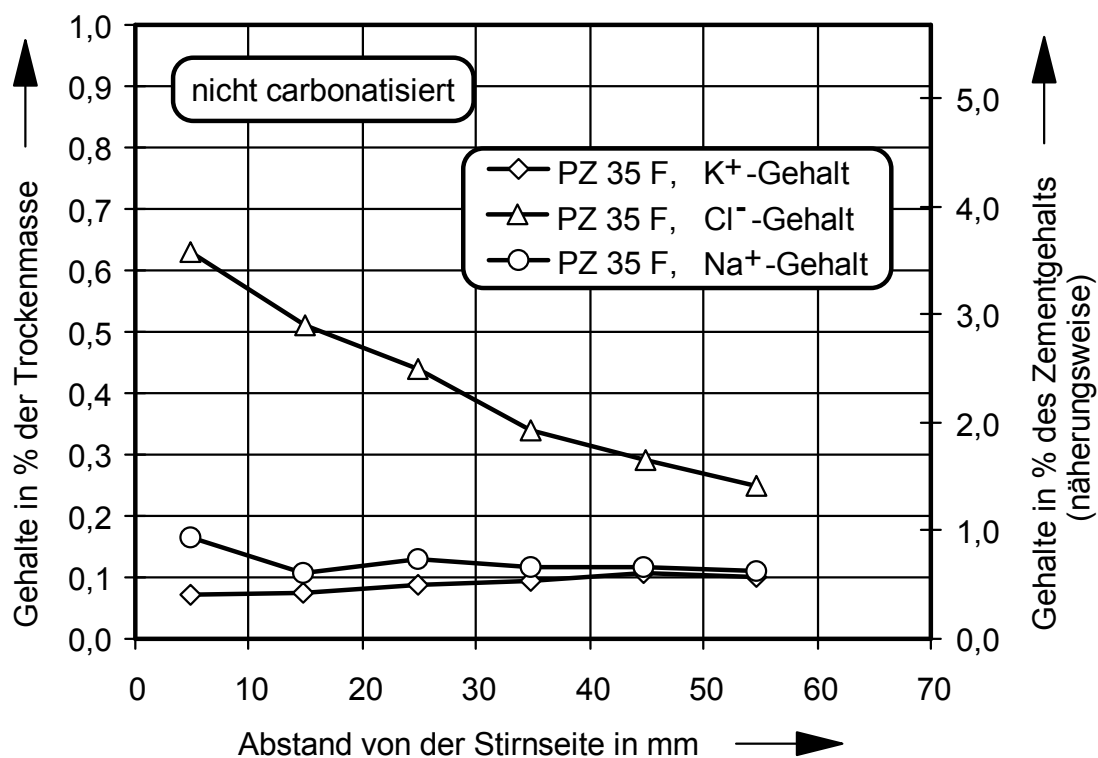


Bild A2.1: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F*

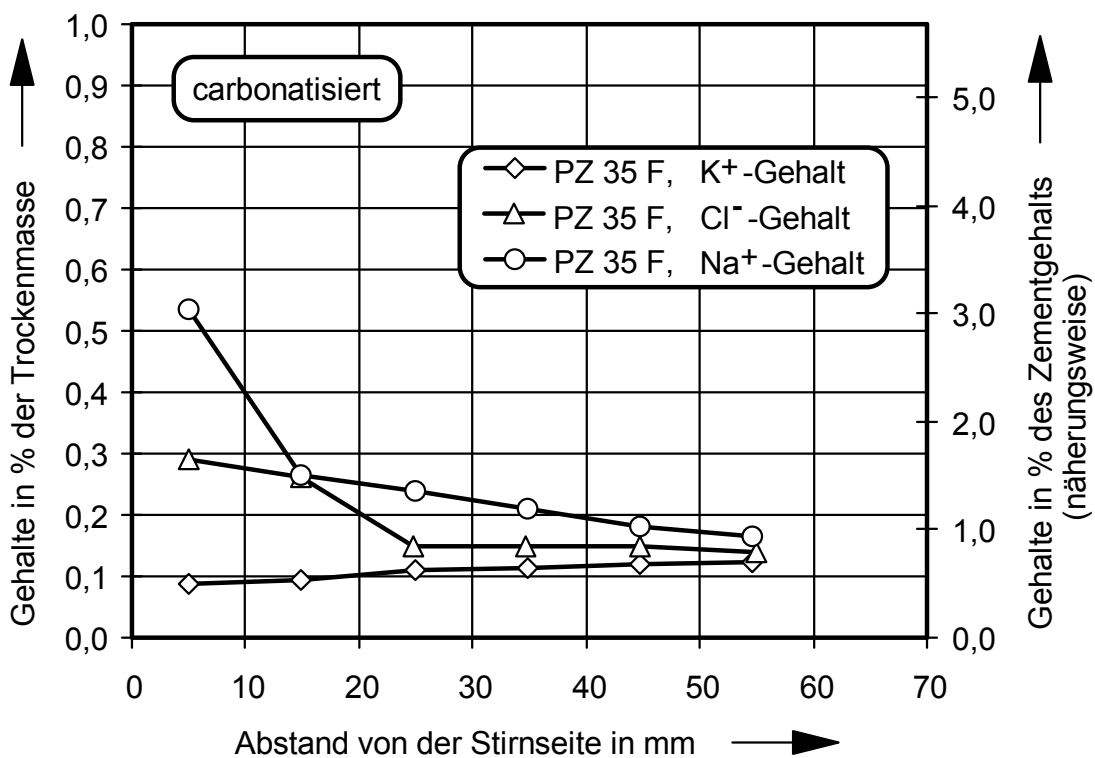


Bild A2.2: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone *PZ 35 F*

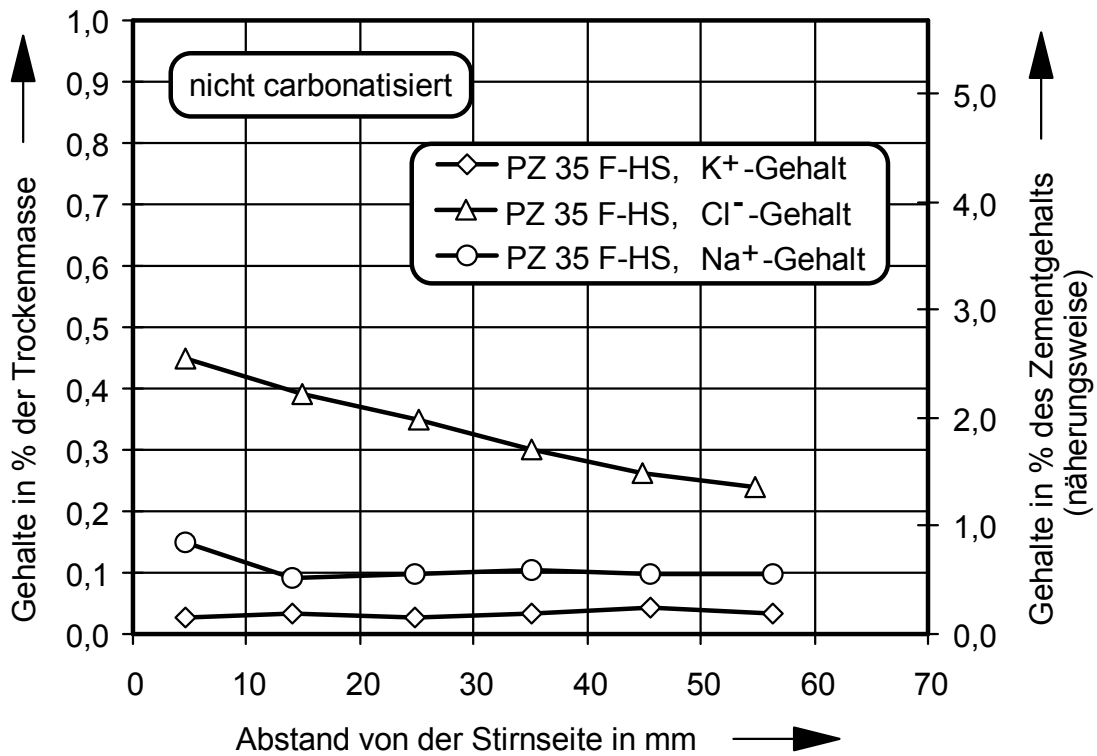


Bild A2.3: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F-HS*

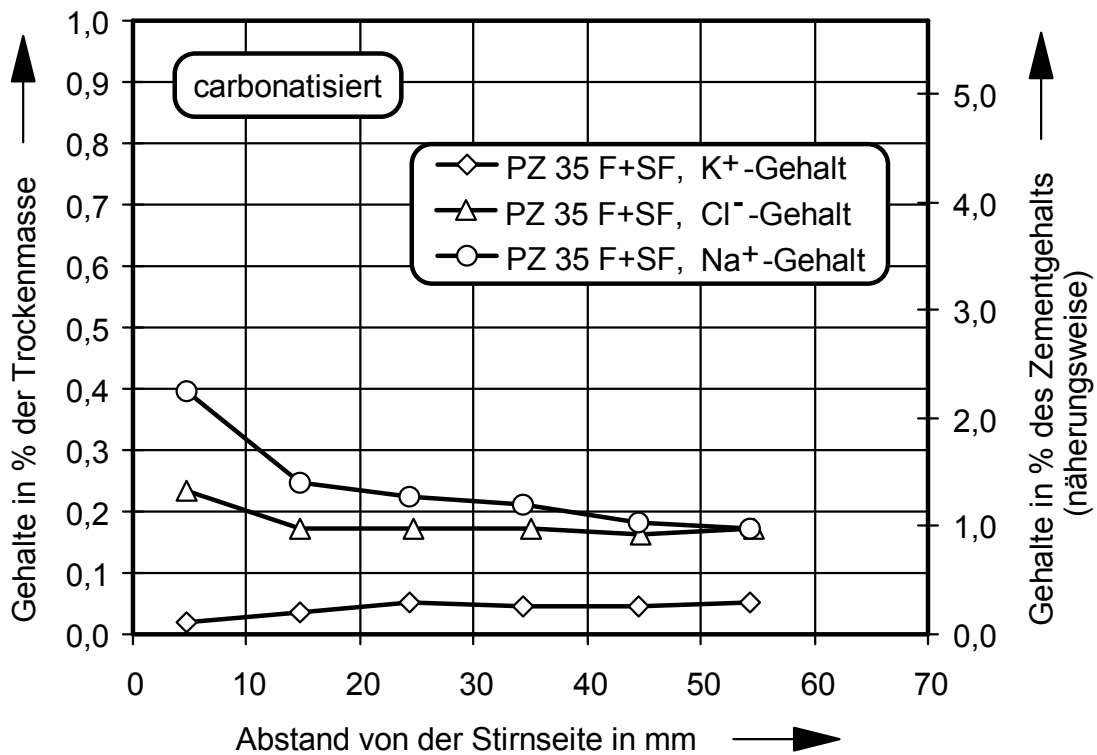


Bild A2.4: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F-HS*

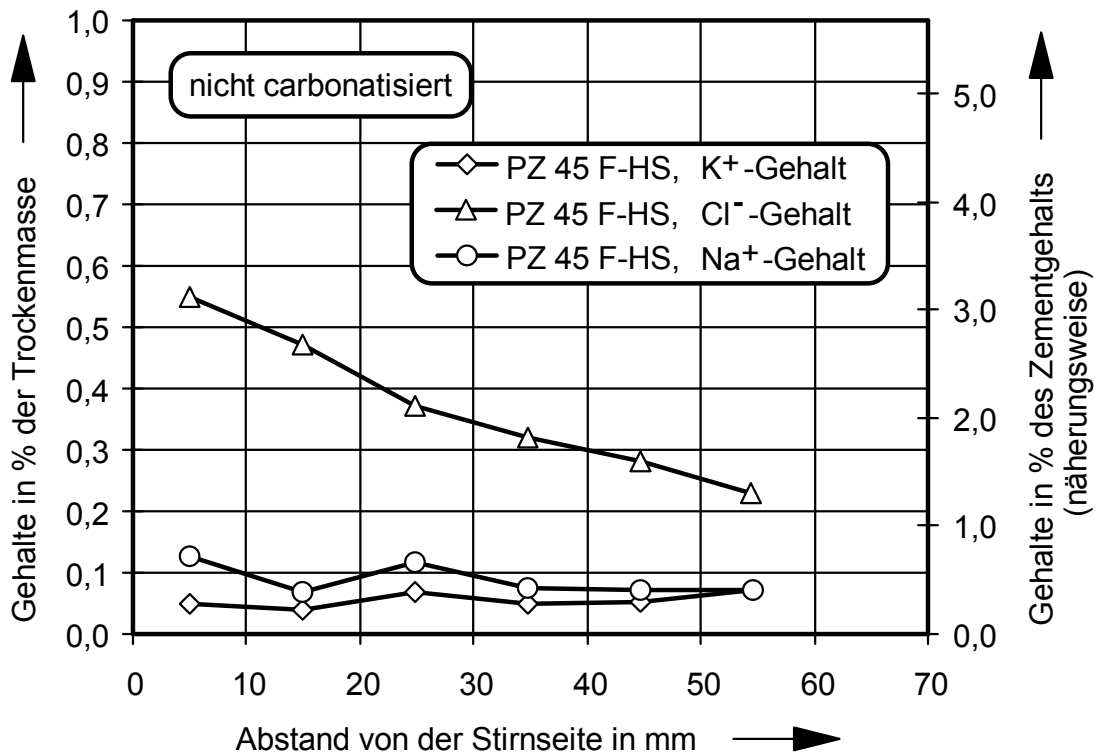


Bild A2.5: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus *PZ 45 F-HS*

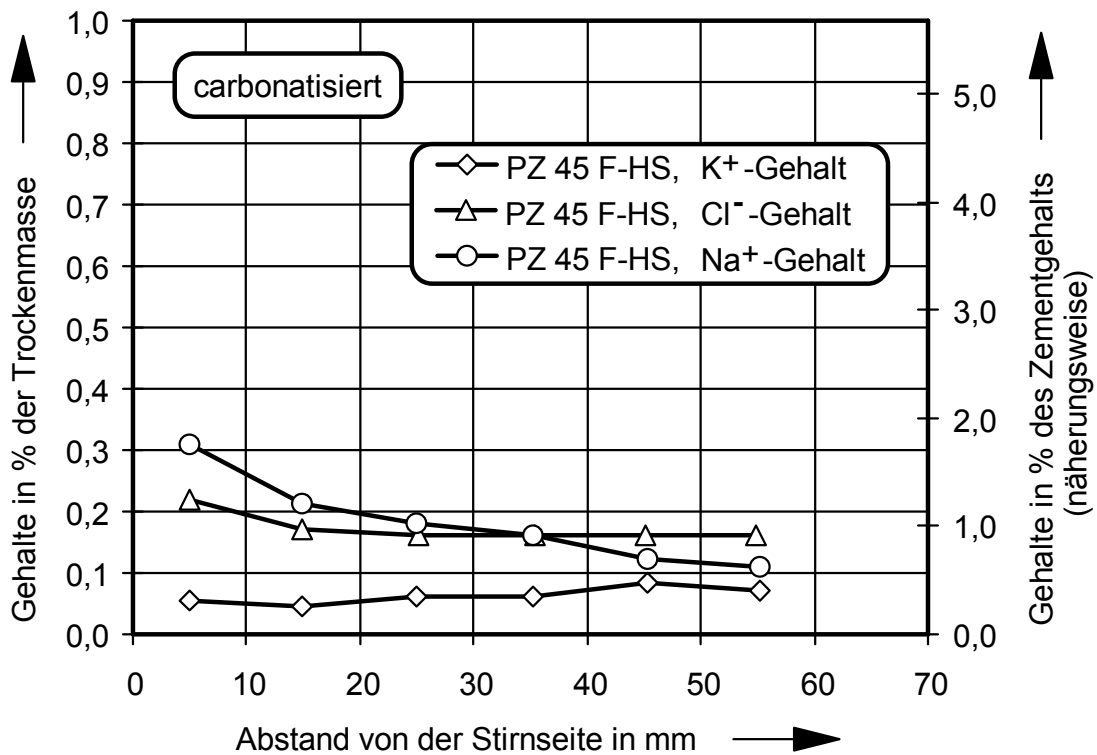


Bild A2.6: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus *PZ 45 F-HS*

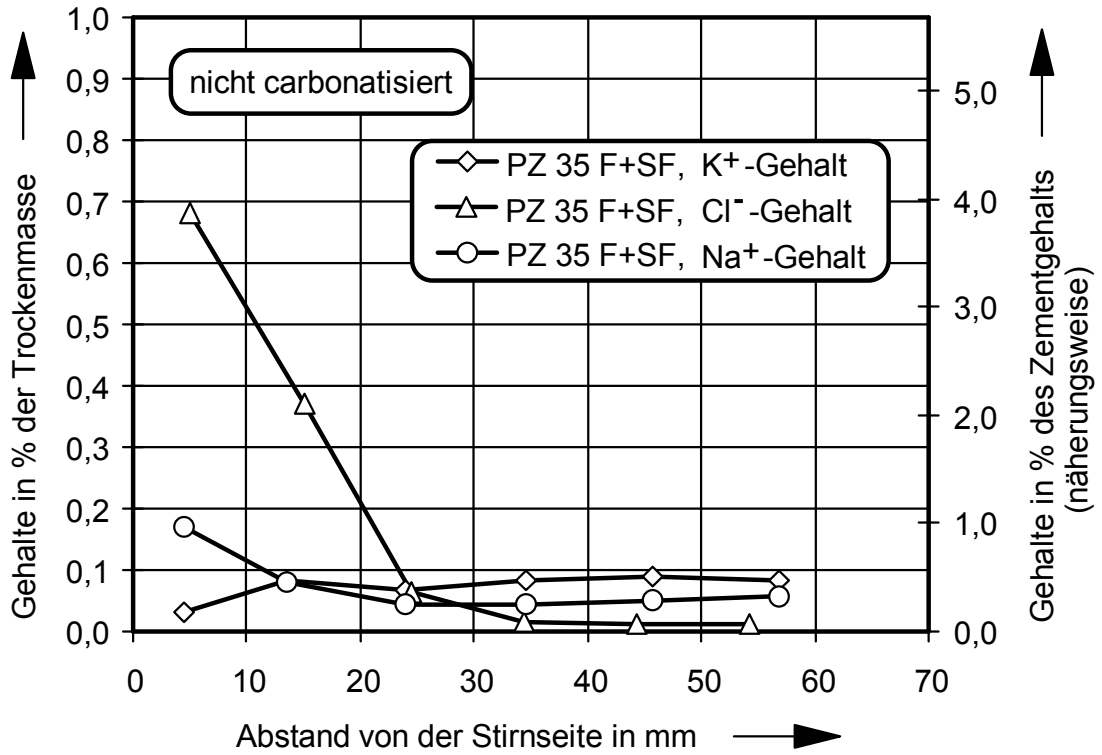


Bild A2.7: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F+SF*

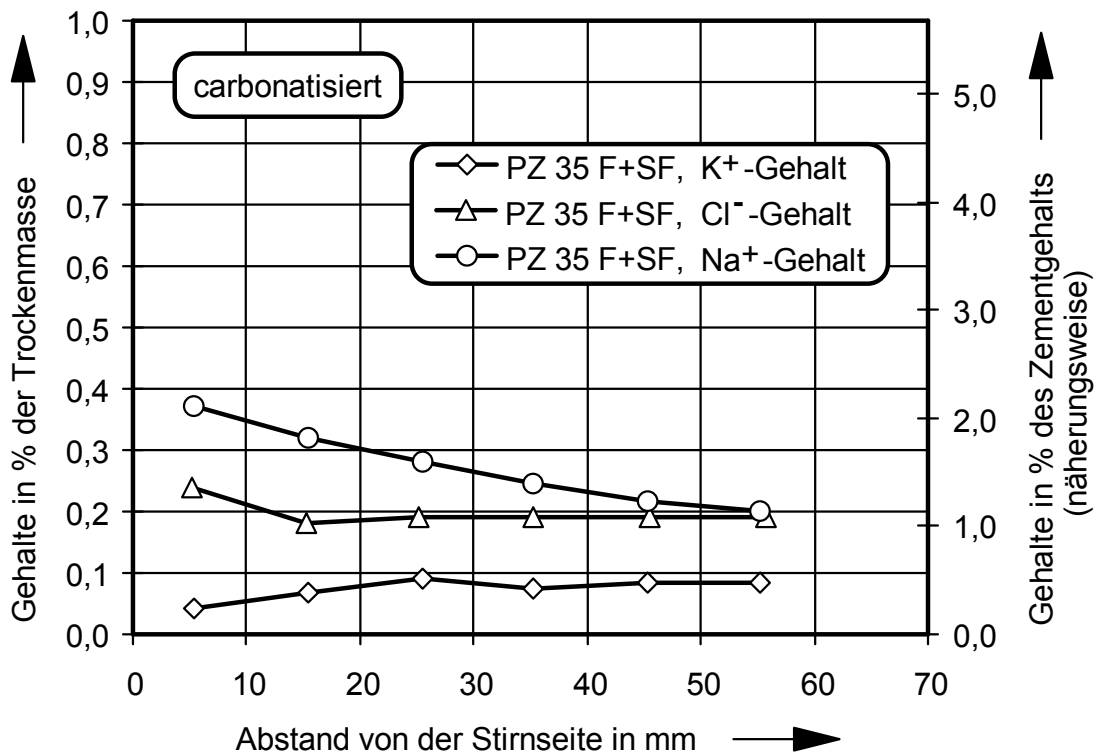


Bild A2.8: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F+SF*

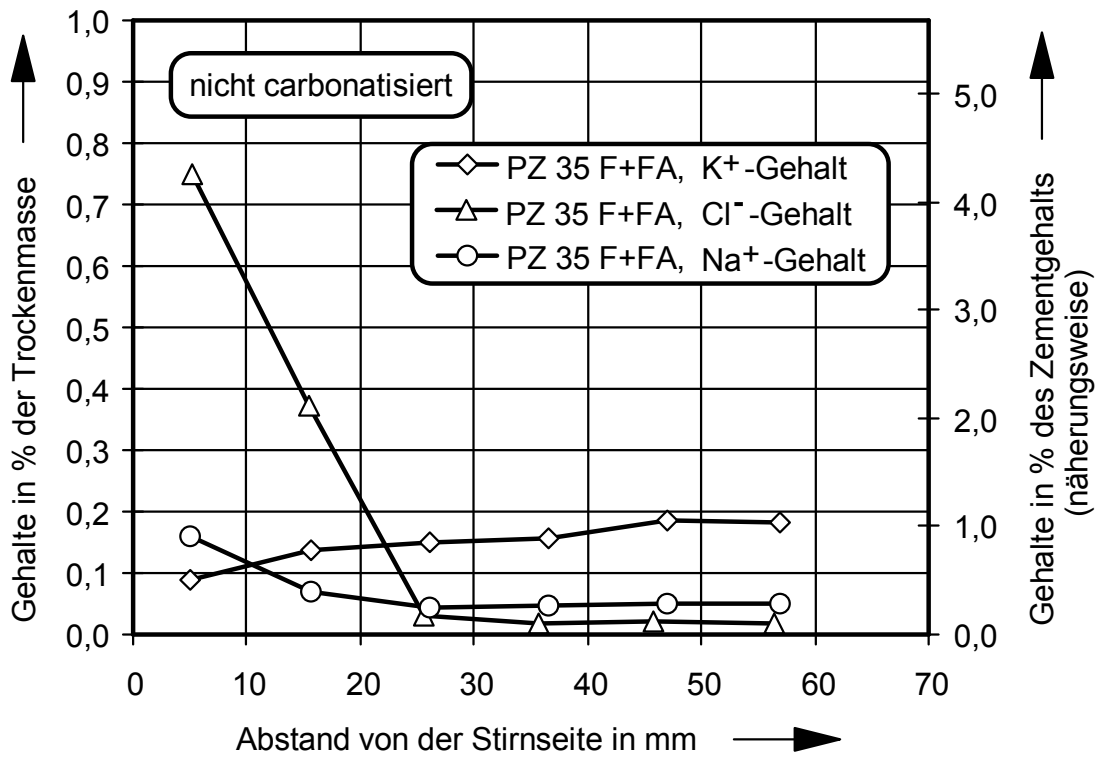


Bild A2.9: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus *PZ 35F+FA*

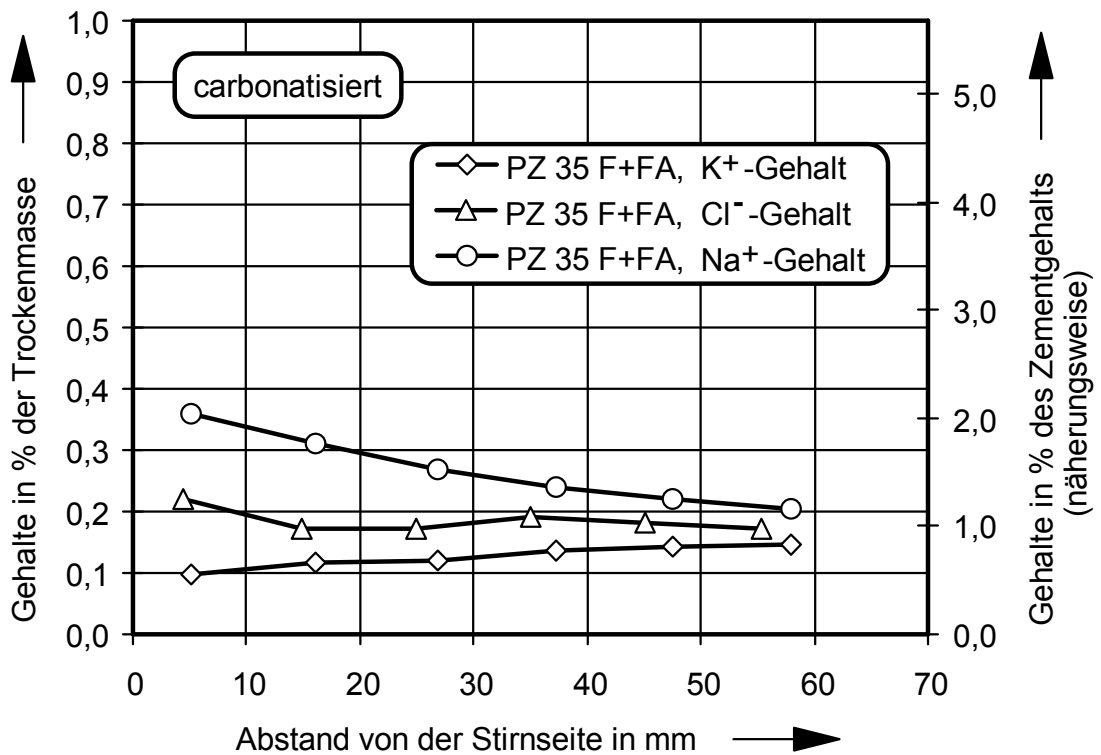


Bild A2.10: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F+FA*

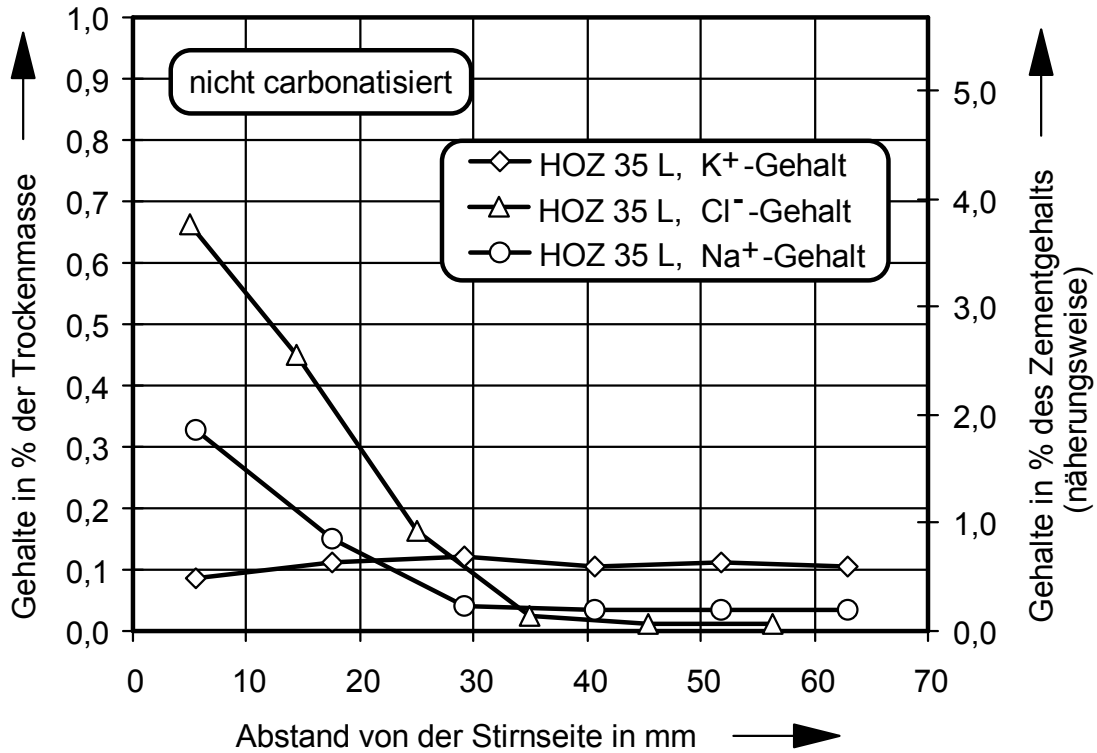


Bild A2.11: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus *HOZ 35 L*

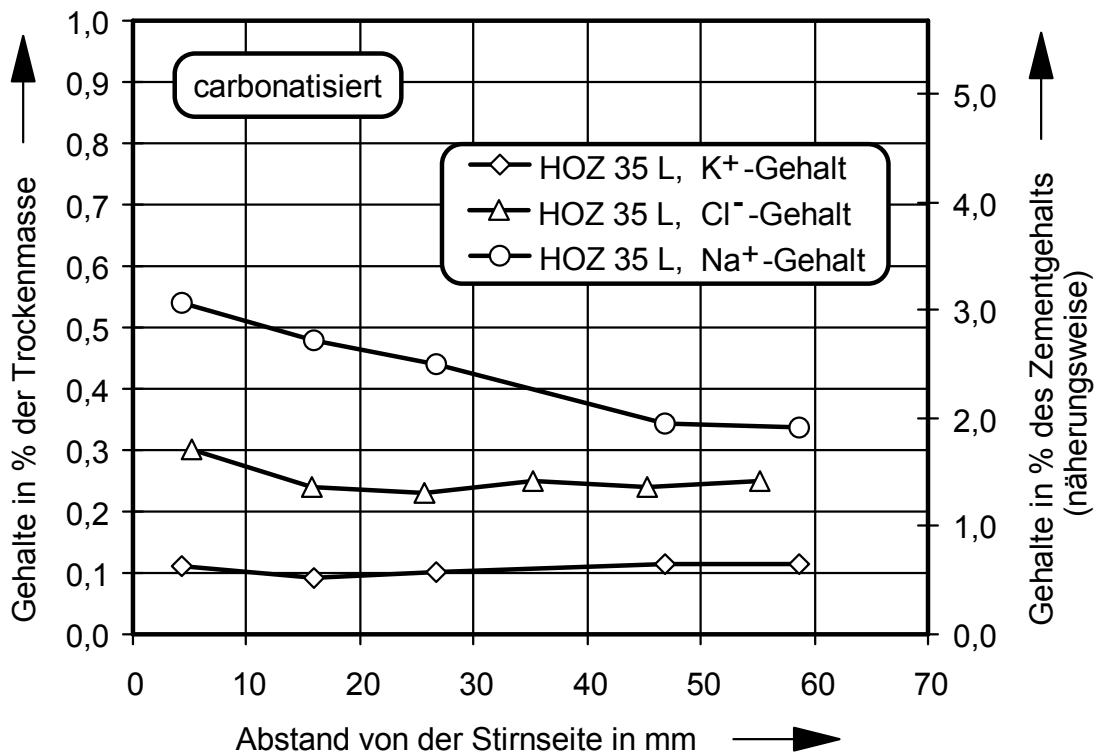


Bild A.2.12: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus *HOZ 35 L*

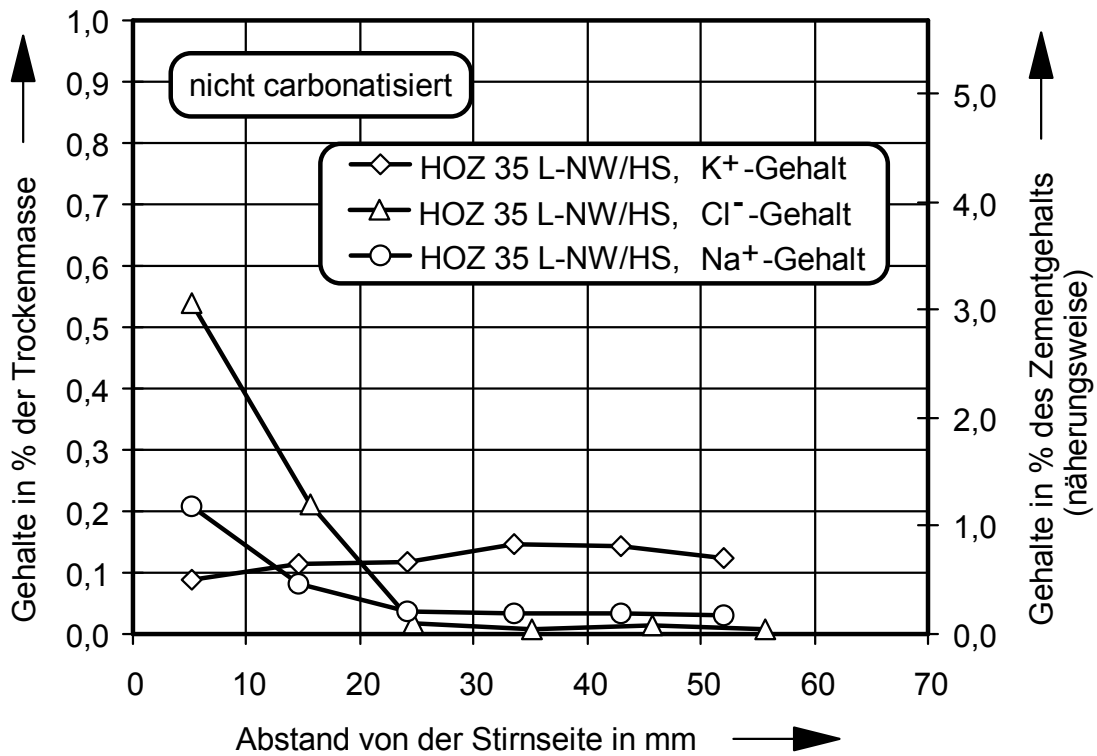


Bild A2.13: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone *HOZ 35 L-NW/HS*

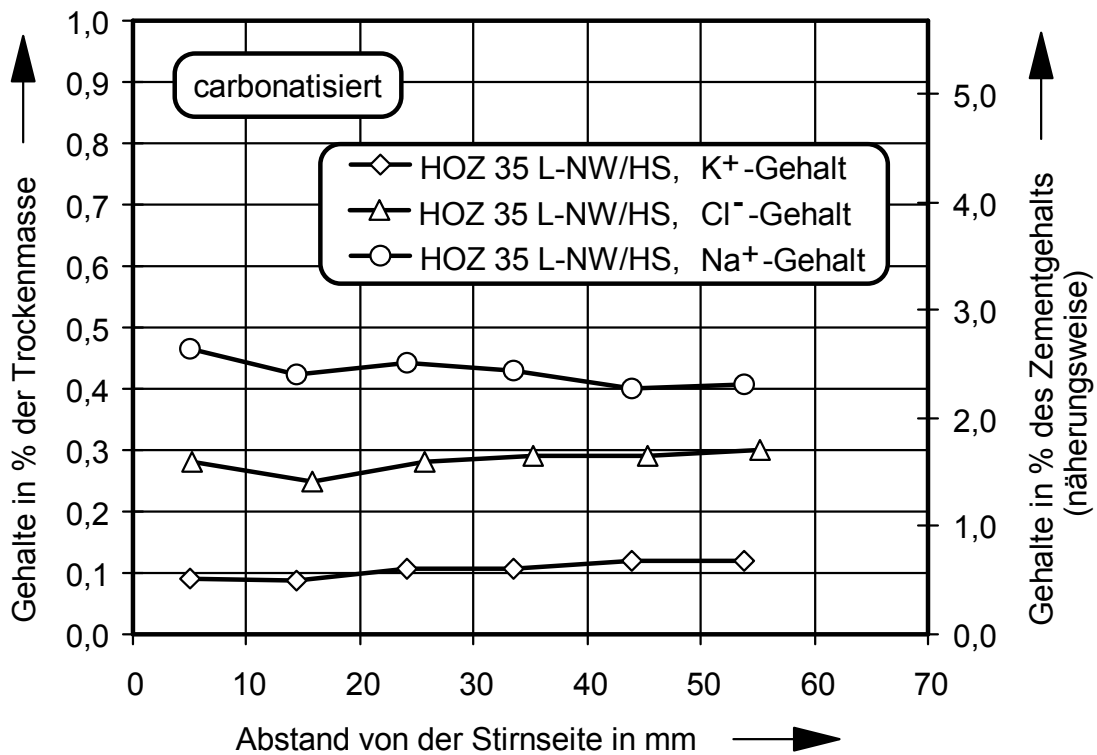


Bild A2.14: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone (*HOZ 35 L-NW/HS*)

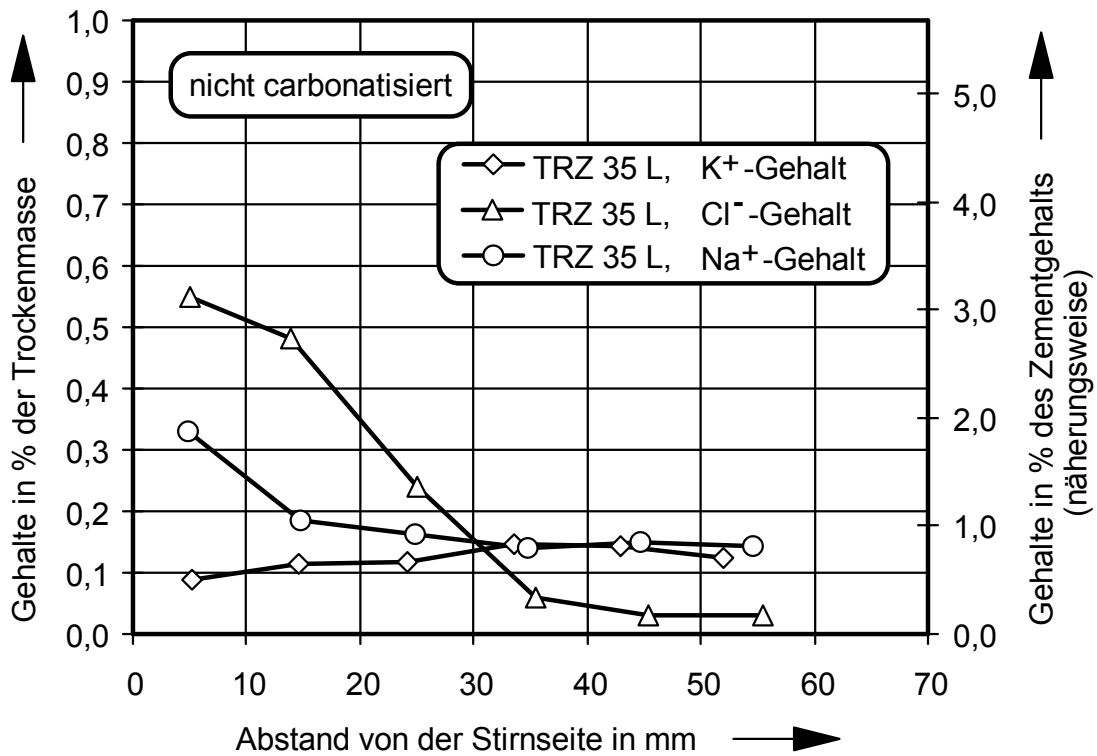


Bild A2.15: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus *TrZ 35 L*

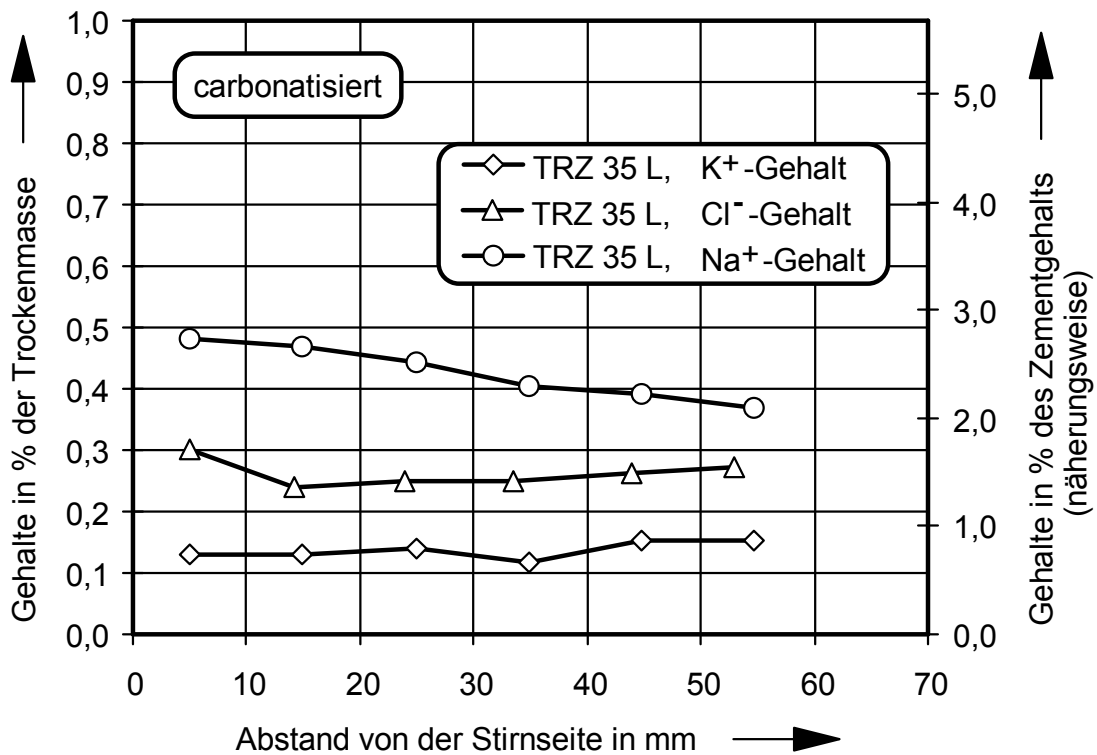


Bild A2.16: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus *TrZ 35 L*

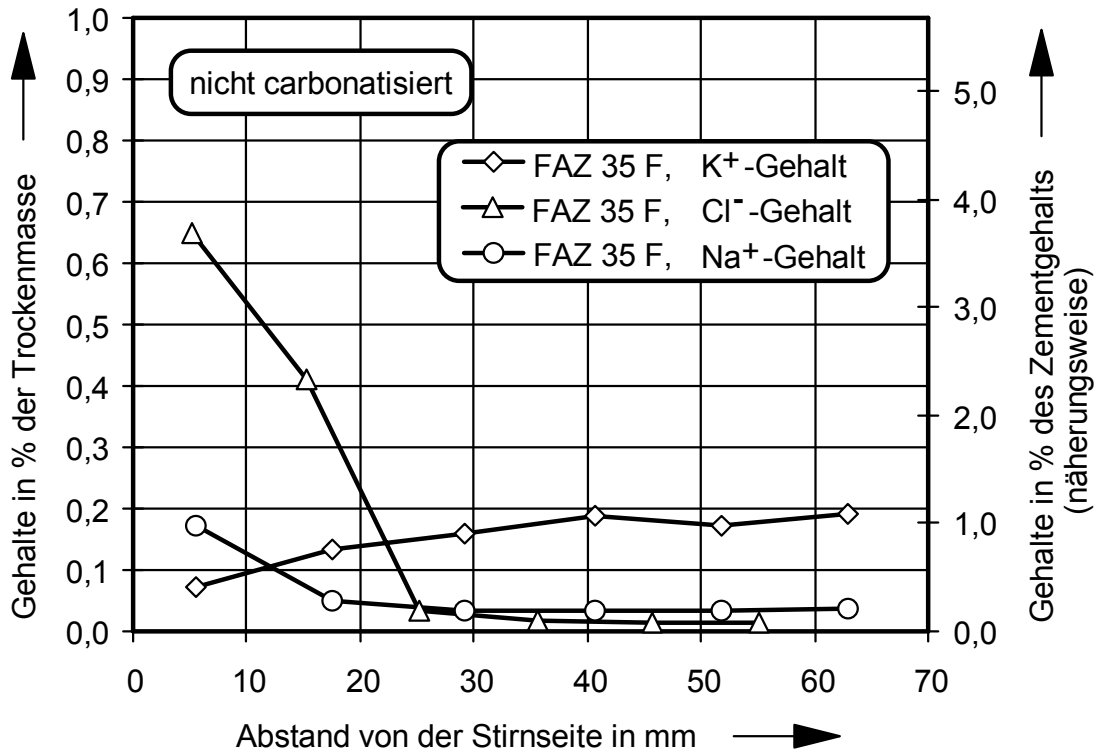


Bild A2.17: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus *FAZ 35 F*

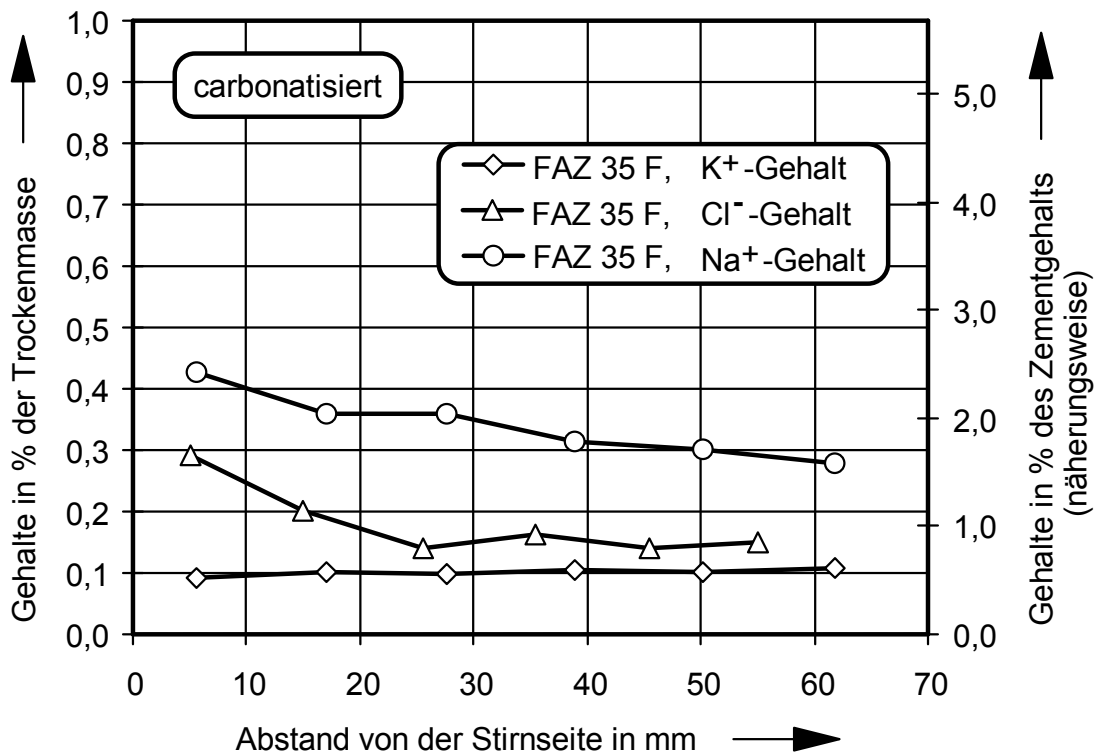


Bild A2.18: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus *FAZ 35 F*

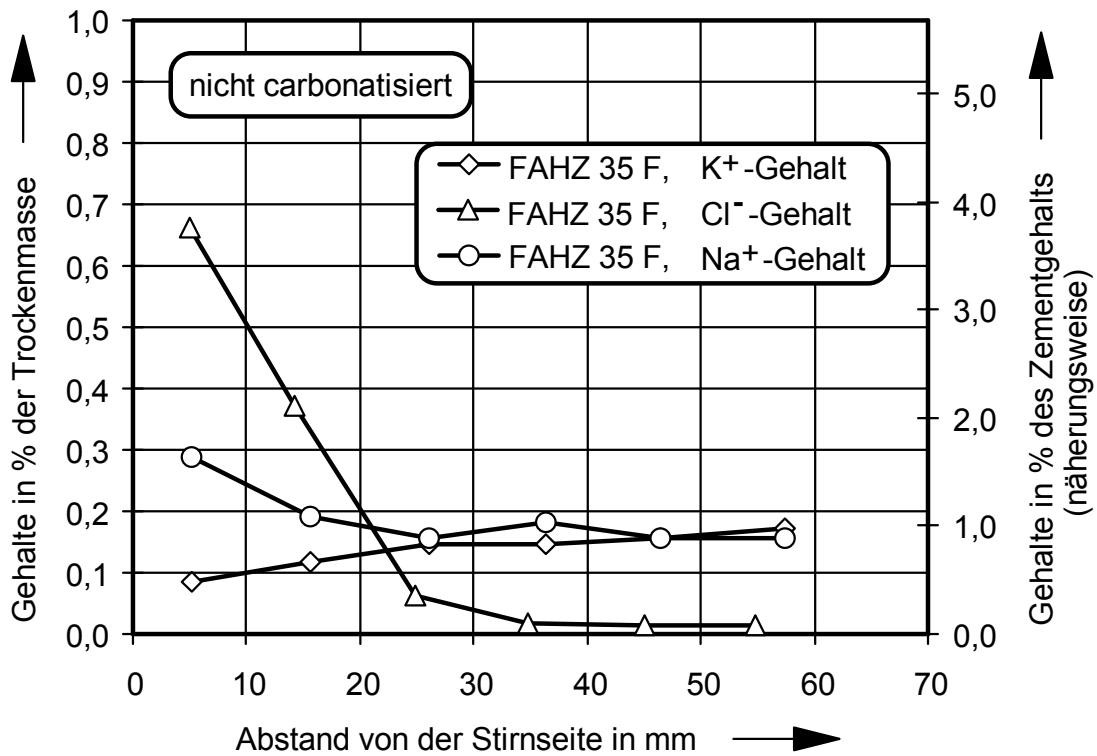


Bild A2.19: Ionenkonzentrationsprofile für nicht carbonatisierte Betone aus *FAHZ 35F*

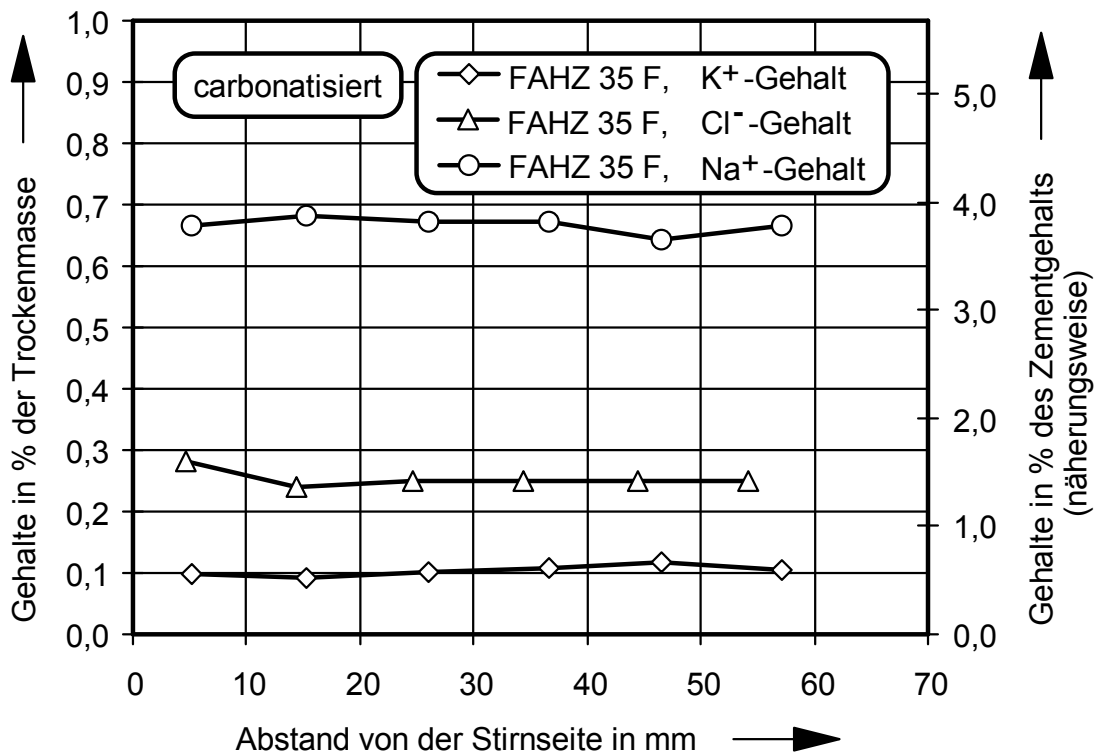


Bild A2.20: Ionenkonzentrationsprofile für carbonatisierte Betone aus *FAHZ 35 F*

3 Versuchsergebnisse Quecksilberdruckporosimetrie

3.1 Tabellen

| Bindemittelvariante | Hauptmaxima in der Porenradienverteilung | | | |
|-----------------------|--|--------------------|---------------------------------|--------------------|
| | nicht carbonatisiert Bereich in nm | | carbonatisiert Bereich in nm | |
| | 1. Maximum | 2. / 3. Maximum | 1. Maximum | 2. / 3. Maximum |
| <i>PZ 35 F</i> | 50 | 150 / 300 | 20 | 150 |
| <i>PZ 45 F-HS</i> | keine Prüfkörper vorhanden | | | |
| <i>PZ 35 F+FA</i> | 60 | 200 | 20 | 250 |
| <i>HOZ 35 L</i> | 30 | 300 | 30 | 200 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 40 | 200 / 600 | 30 | 200 |
| <i>TrZ 35 L</i> | 60 | 300 | - | 300 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 60 | 300 | 20 | 200 |
| <i>FAZ 35 F</i> | 60 | 150 | 20 | 200 |

Tabelle A3.1: Einfluß der Carbonatisierung auf die Porenradienverteilungen

| Bindemittelvariante | Hauptmaxima in der Porenradienverteilung | | | |
|-----------------------|--|--------------------|---------------------------|--------------------|
| | ohne NaCl Bereich in nm | | mit NaCl Bereich in nm | |
| | 1. Maximum | 2. / 3. Maximum | 1. Maximum | 2. / 3. Maximum |
| <i>PZ 35 F</i> | 50 | 150 / 300 | 70 | - |
| <i>PZ 35 F+FA</i> | 60 | 200 | 50 | - |
| <i>HOZ 35 L</i> | 60 | 300 | 60 | - |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 40 | 200 / 600 | 40 | 300 |
| <i>TrZ 35 L</i> | 60 | 300 | 40 | - |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 60 | 300 | 15 | 100 |
| <i>FAZ 35 F</i> | 60 | 150 | 30 | - |

Tabelle A3.2: Einfluß der NaCl-Lösung auf die Porenradienverteilungen der nicht carbonatisierten Betone

| Bindemittelvariante | Hauptmaxima in der Porenradienverteilung | | | |
|-----------------------|--|------------|----------------------------|------------|
| | ohne NaCl Bereich in nm | | mit NaCl Bereich in nm | |
| | 1. Maximum | 2. Maximum | 1. Maximum | 2. Maximum |
| <i>PZ 35 F</i> | 20 | 150 | keine Prüfkörper vorhanden | |
| <i>PZ 35 F+FA</i> | 20 | 250 | 15 | 100 |
| <i>HOZ 35 L</i> | 30 | 250 | 25 | 100 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 30 | 200 | 15 | 300 |
| <i>TrZ 35 L</i> | - | 300 | - | 200 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 20 | 200 | 15 | 100 |
| <i>FAZ 35 F</i> | 20 | 200 | 20 | 90 |

Tabelle A3.3: Einfluß der NaCl-Lösung auf die Porenradienverteilungen der carbonatisierten Betone

| Bindemittelvariante | Porosität in % nach DIN 66133 | | | |
|-----------------------|-------------------------------|----------|----------------|----------|
| | nicht carbonatisiert | | carbonatisiert | |
| | ohne NaCl | mit NaCl | ohne NaCl | mit NaCl |
| <i>PZ 35 F</i> | 14,3 | 11,5 | 10,6 | - |
| <i>PZ 35 F+FA</i> | 11,6 | 11,6 | 11,3 | 12,0 |
| <i>PZ 45 F</i> | 11,3 | - | 8,9 | - |
| <i>PZ 45 F-HS</i> | - | 13,4 | - | 11,8 |
| <i>HOZ 35 L</i> | 12,3 | 10,8 | 11,1 | 13,6 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 11,3 | 9,9 | 13,8 | 13,5 |
| <i>TrZ 35 L</i> | 15,3 | 14,3 | 13,6 | 14,9 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 13,9 | 10,5 | 12,4 | 13,5 |
| <i>FAZ 35 F</i> | 13,1 | 13,1 | 12,2 | 13,3 |

Tabelle A3.4: Einfluß der NaCl-Lösung auf die Veränderung der Porosität bei nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betonen

| Bindemittelvariante | Gesamtporenvolumen in mm³/g | | | |
|----------------------------|---|-----------------|------------------|-----------------|
| | nicht carbonatisiert | | carbonatisiert | |
| | ohne NaCl | mit NaCl | ohne NaCl | mit NaCl |
| <i>PZ 35 F</i> | 68 | 53 | 46 | - |
| <i>PZ 45 F</i> | 54 | - | 42 | - |
| <i>PZ 45 F-HS</i> | - | 60 | - | 51 |
| <i>PZ 35 F+FA</i> | 58 | 52 | 50 | 53 |
| <i>HOZ 35 L</i> | 57 | 49 | 48 | 61 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 53 | 45 | 61 | 60 |
| <i>TrZ 35 L</i> | 73 | 65 | 70 | 67 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 64 | 48 | 55 | 58 |
| <i>FAZ 35 F</i> | 60 | 60 | 54 | 58 |

Tabelle A3.5: Einfluß der NaCl-Lösung auf die Veränderung der Gesamtporenvolumina von nicht carbonatisierten und carbonatisierten Betonen

3.2 Porenradienverteilungen Portlandzementbetone

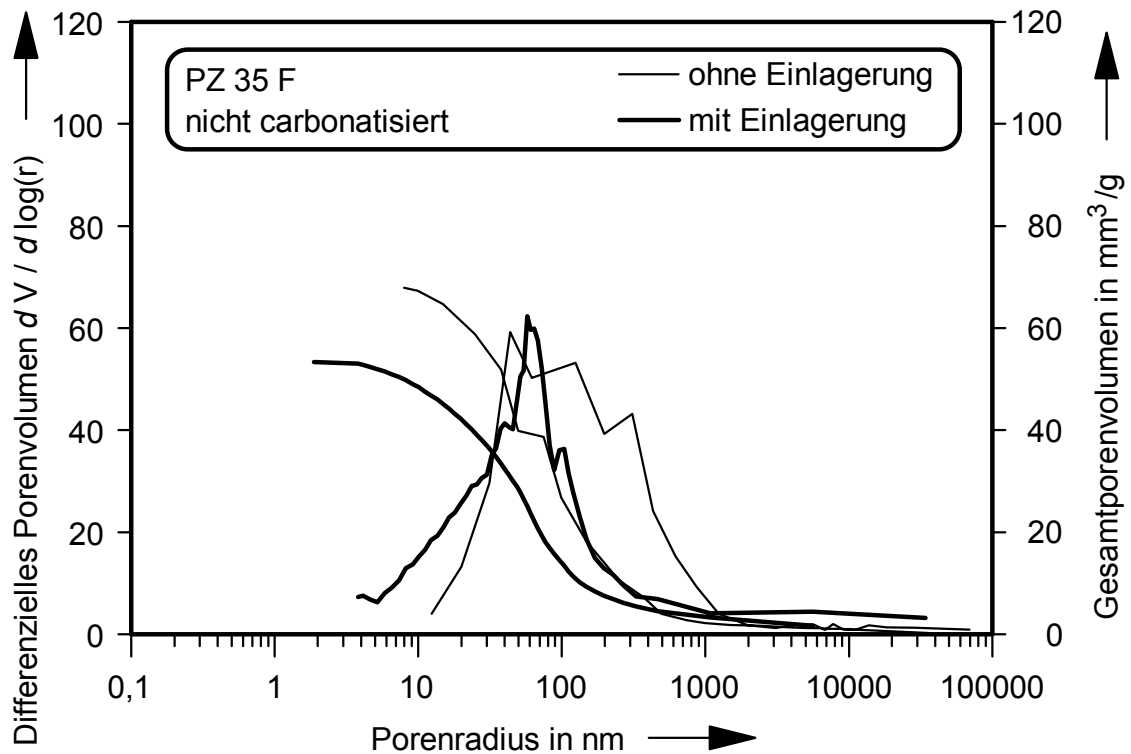


Bild A3.1: Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F*

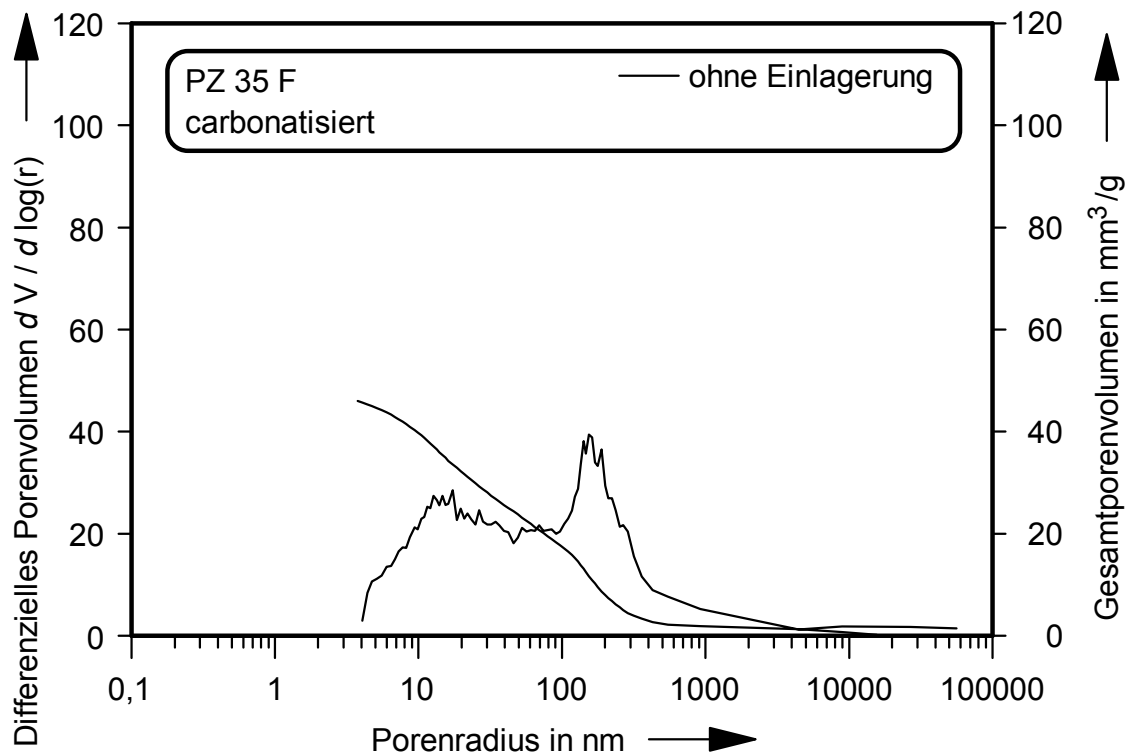


Bild A3.2: Porenradienverteilung für carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F*

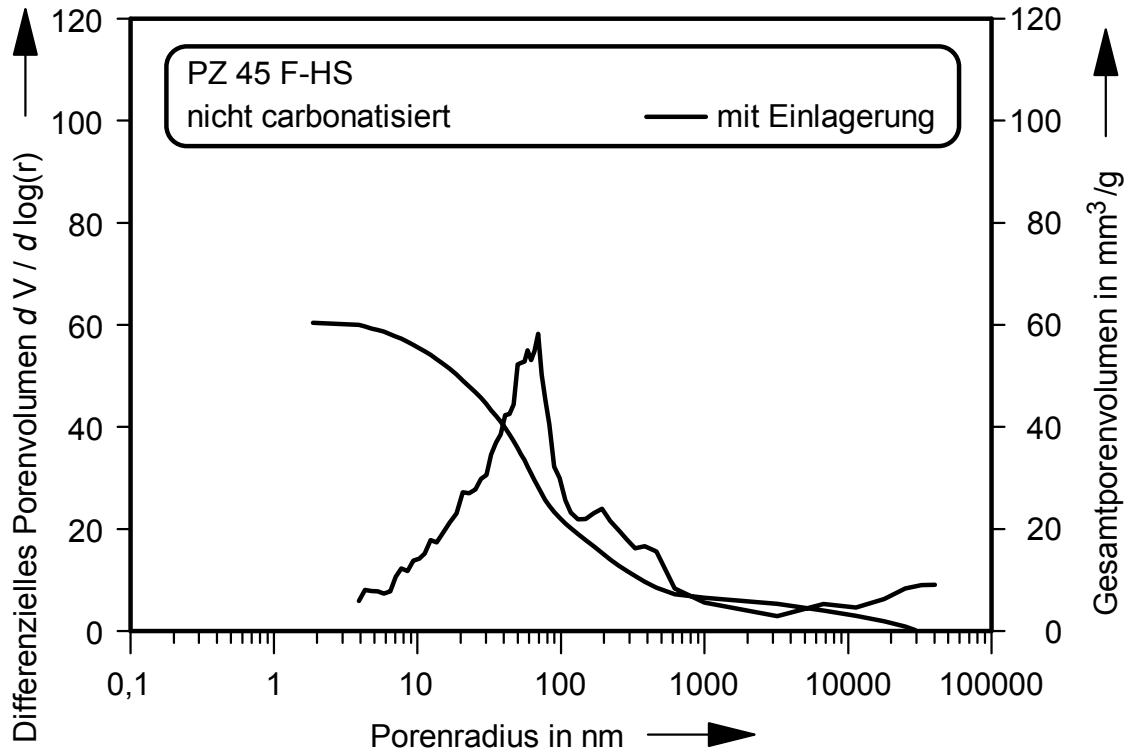


Bild A3.3: Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte Betone aus *PZ 45 F-HS*

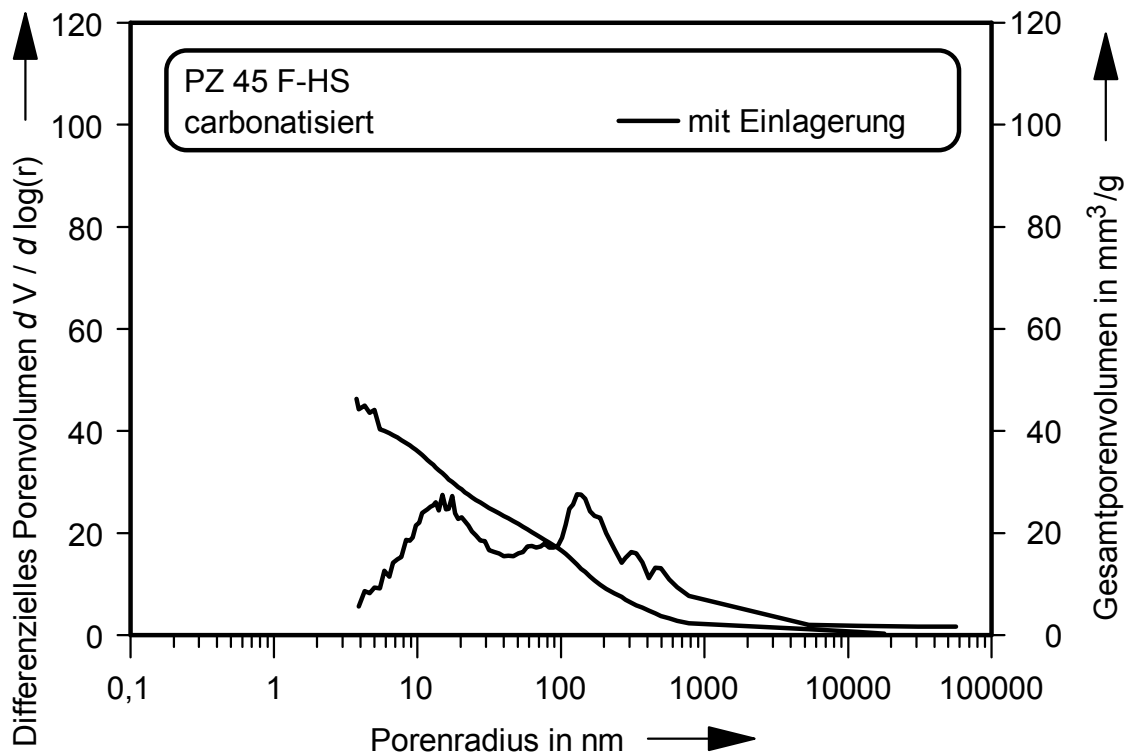


Bild A3.4: Porenradienverteilung für carbonatisierte Betone aus *PZ 45 F-HS*

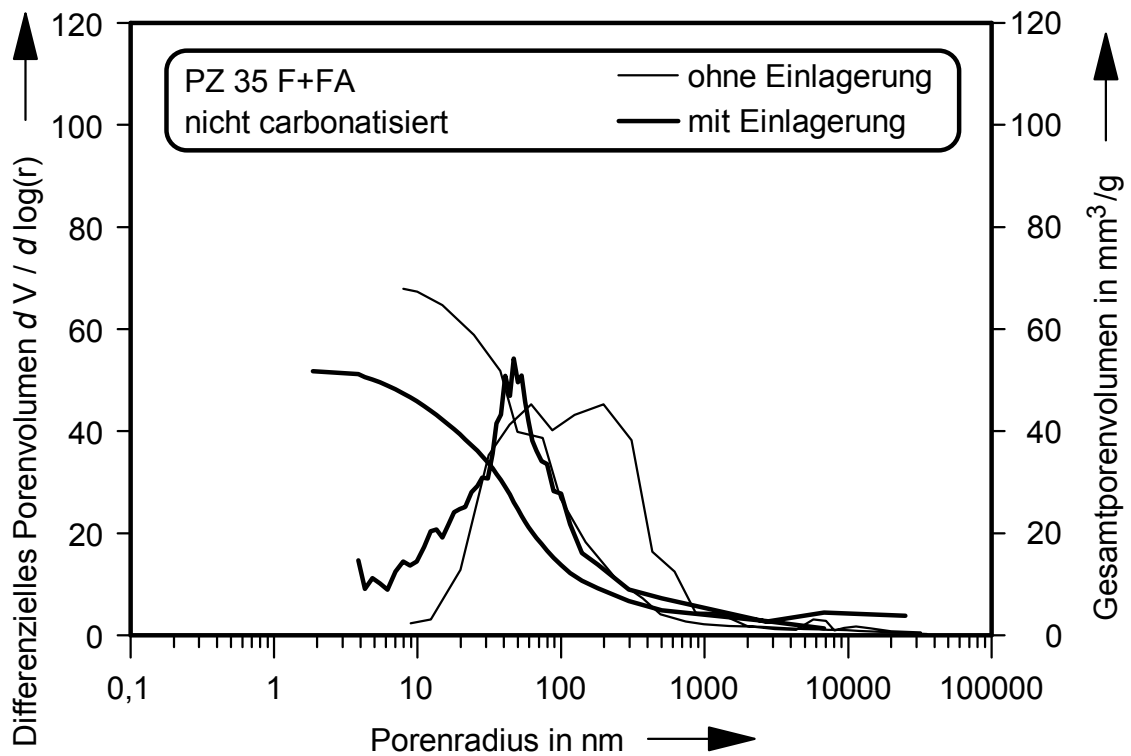


Bild A3.5: Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F + FA*

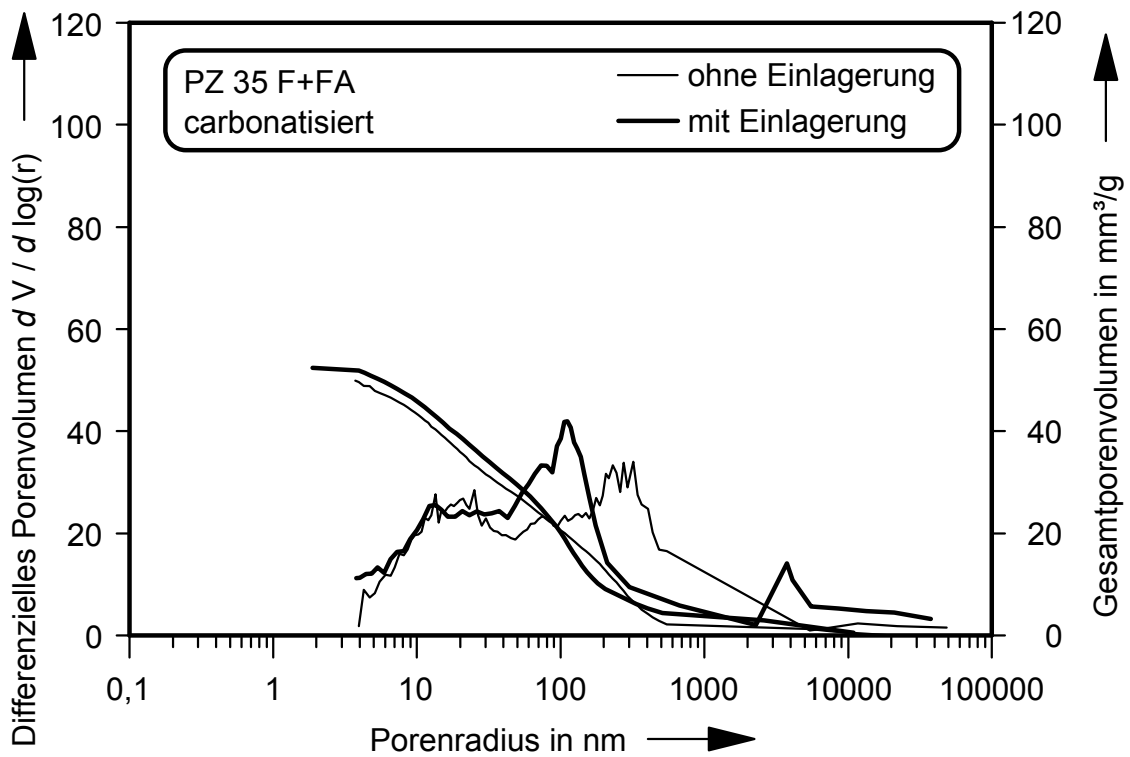


Bild A3.6: Porenradienverteilung für carbonatisierte Betone aus *PZ 35 F + FA*

3.3 Porenradienverteilungen Hochofen- und Traßzementbetone

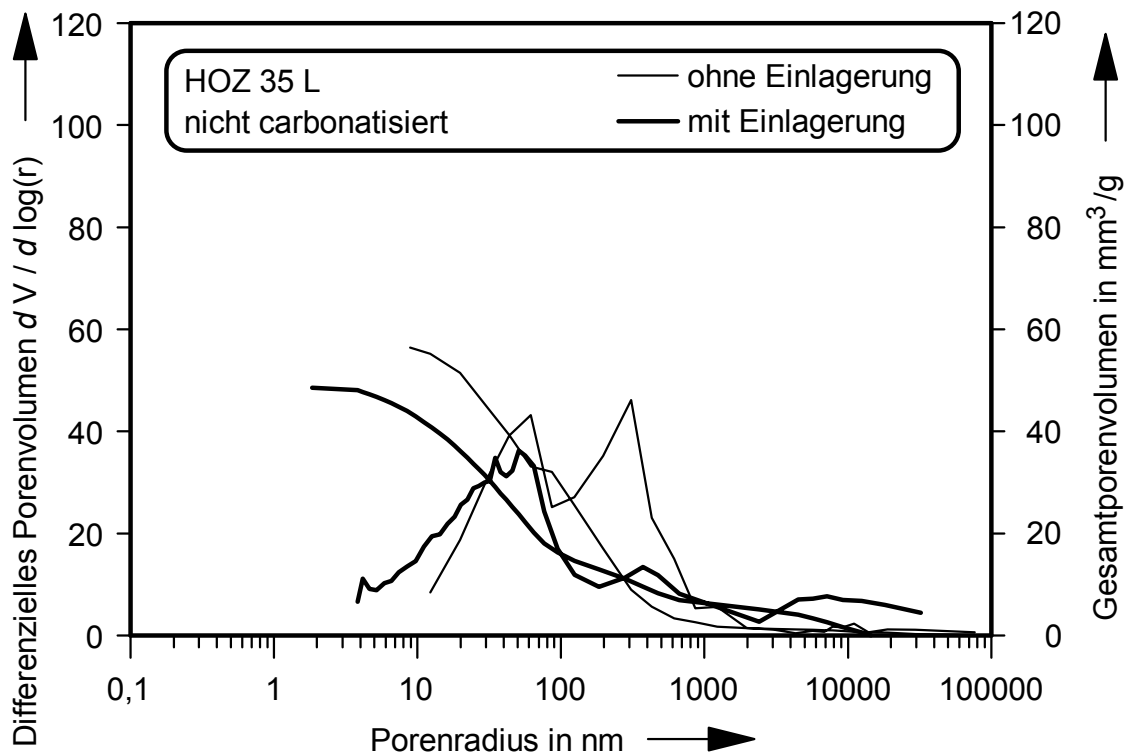


Bild A3.7: Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte Betone aus *HOZ 35 L*

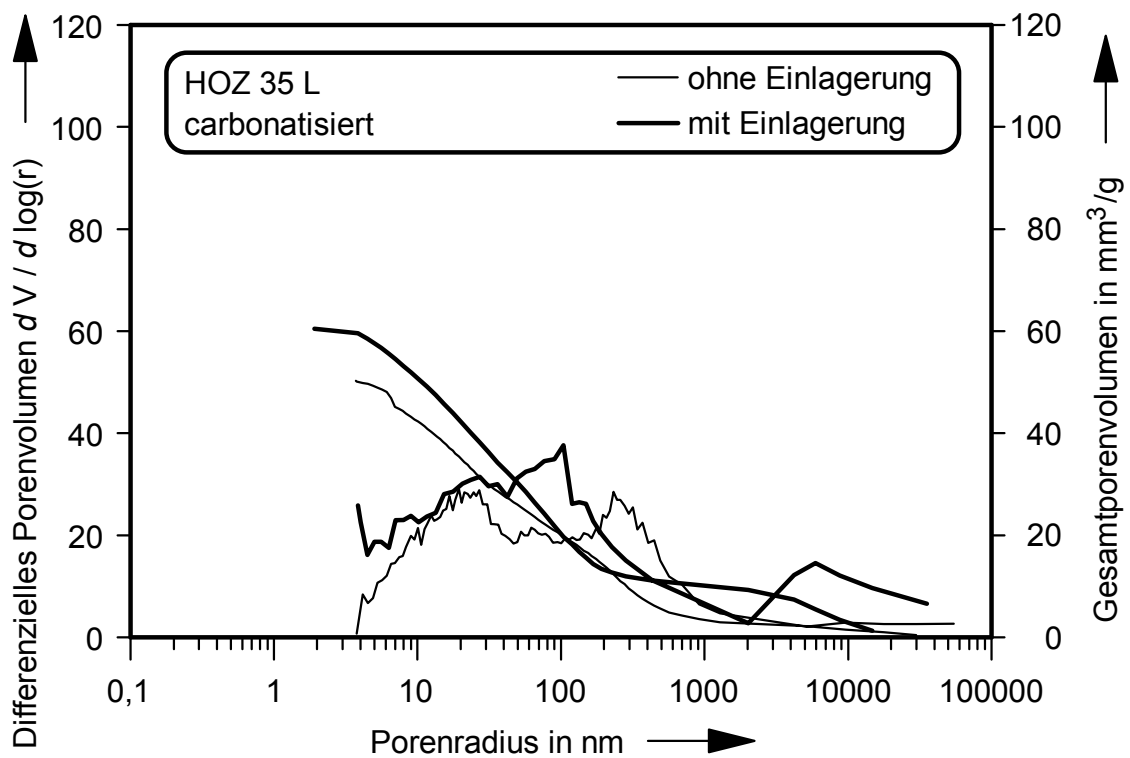


Bild A3.8: Porenradienverteilung für carbonatisierte Betone aus *HOZ 35 L*

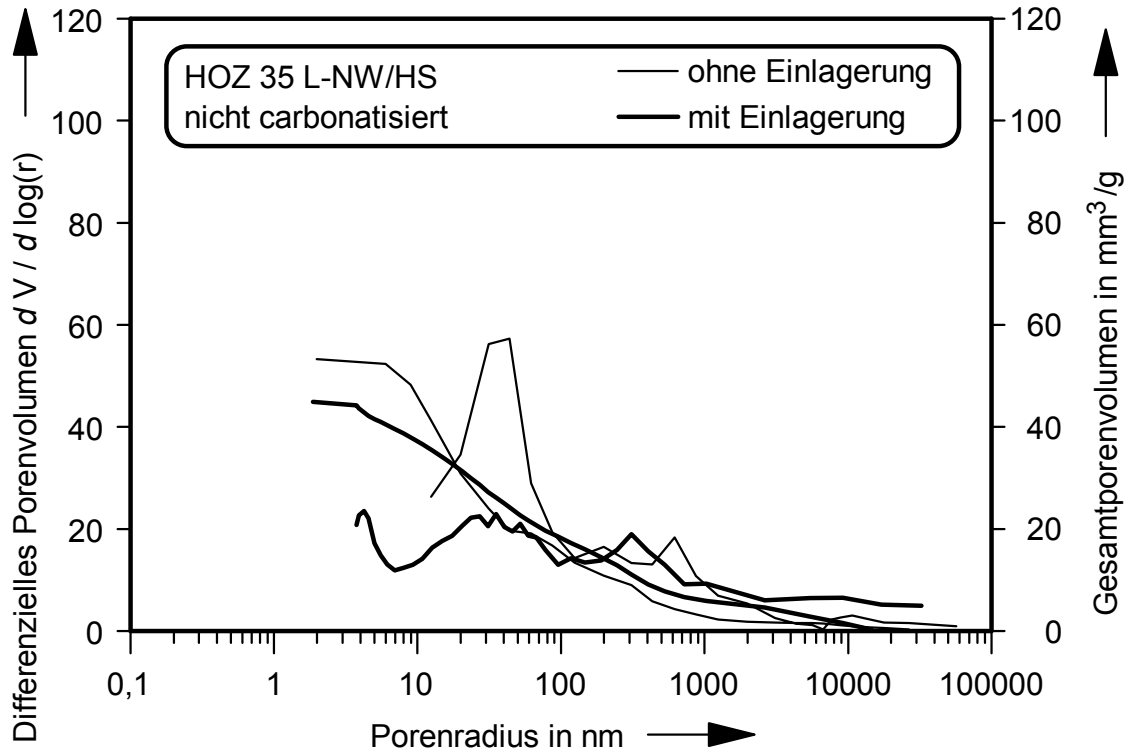


Bild A3.9: Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte Betone aus *HOZ 35 L-NW/HS*

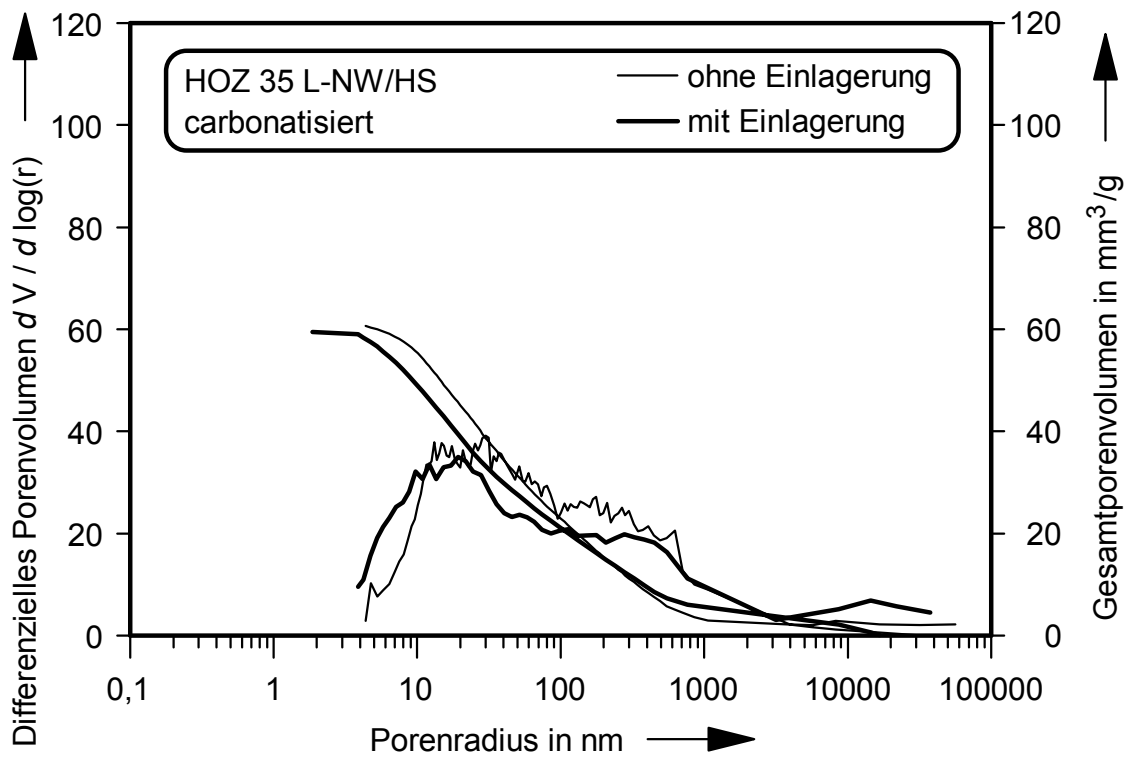


Bild A3.10: Porenradienverteilung für carbonatisierte Betone aus *HOZ 35 L-NW/HS*

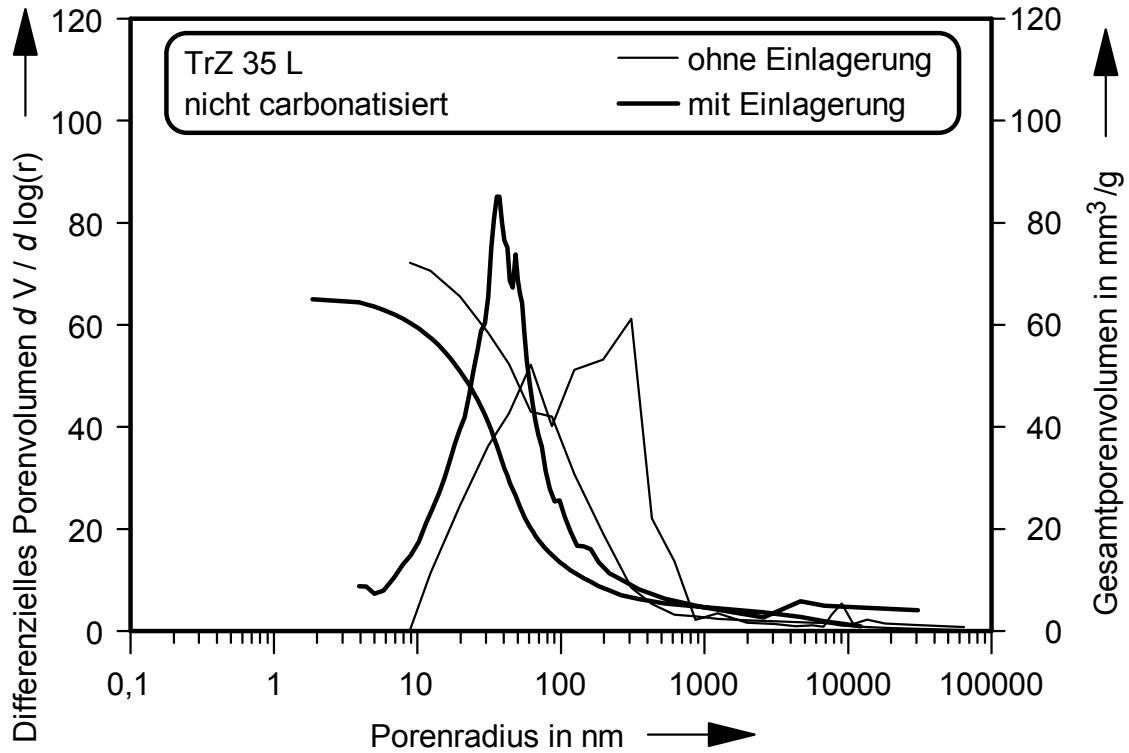


Bild A3.11: Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte Betone aus *TrZ 35 L*

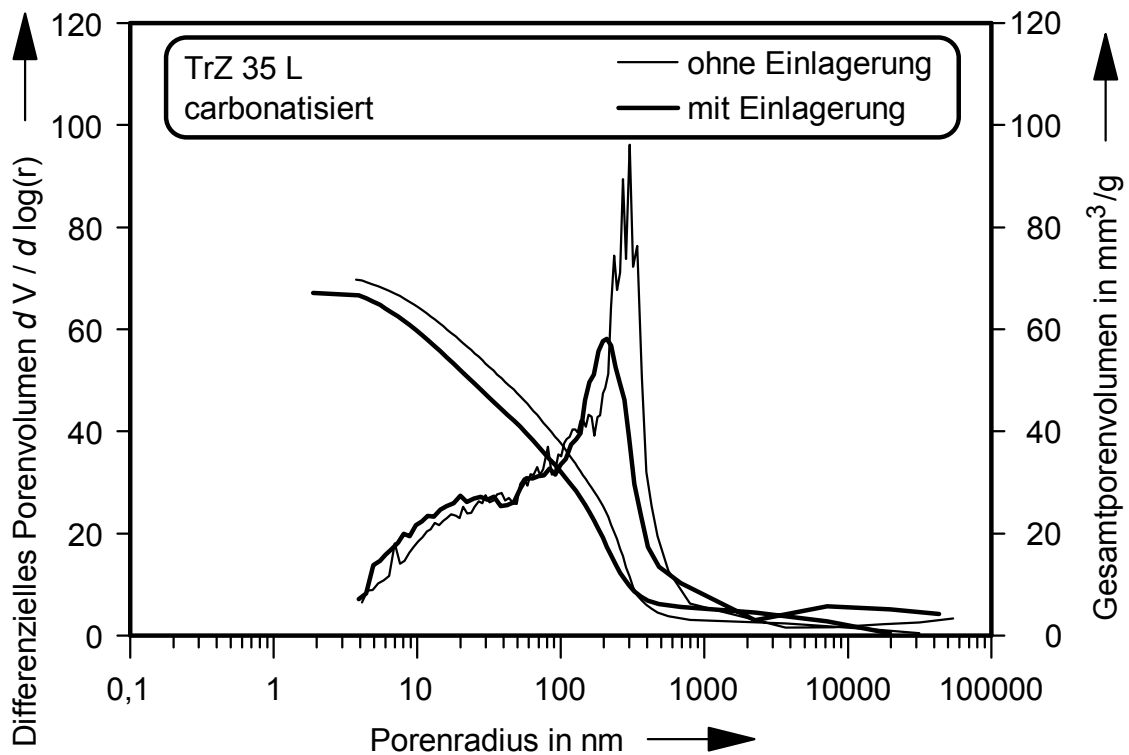


Bild A3.12: Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte Betone aus *TrZ 35 L*

3.4 Porenradienverteilungen Flugasche- und Flugaschehüttzementbetone

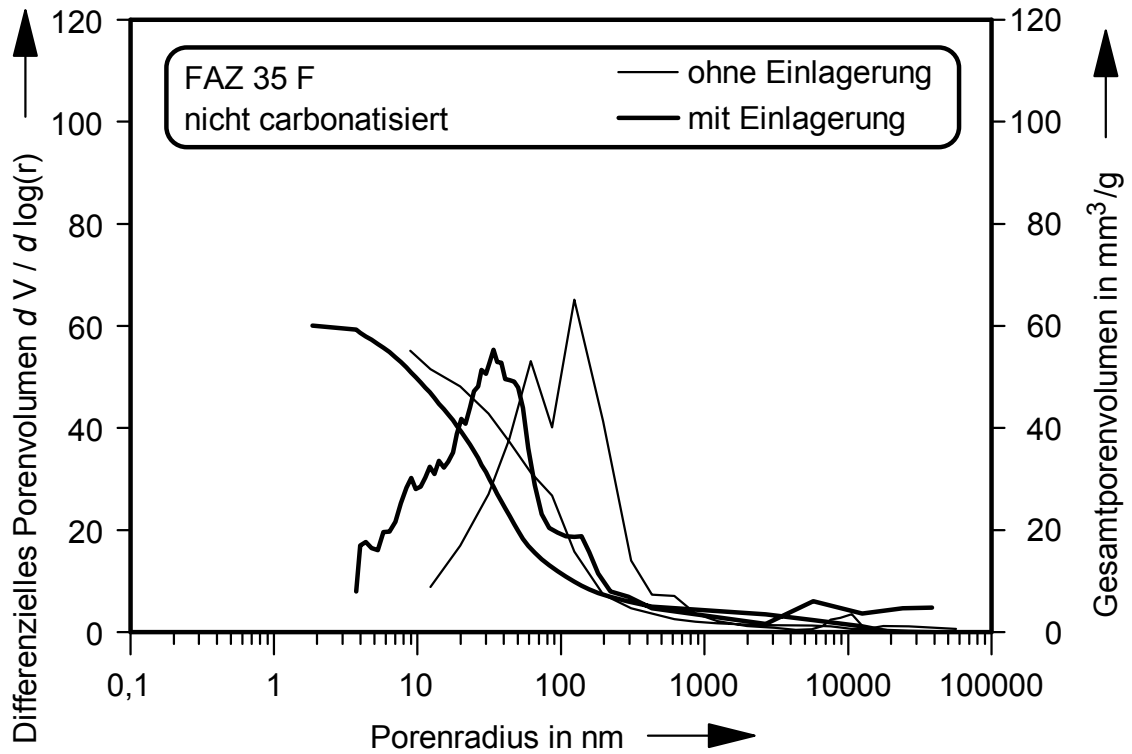


Bild A3.13: Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte Betone aus FAZ 35 F

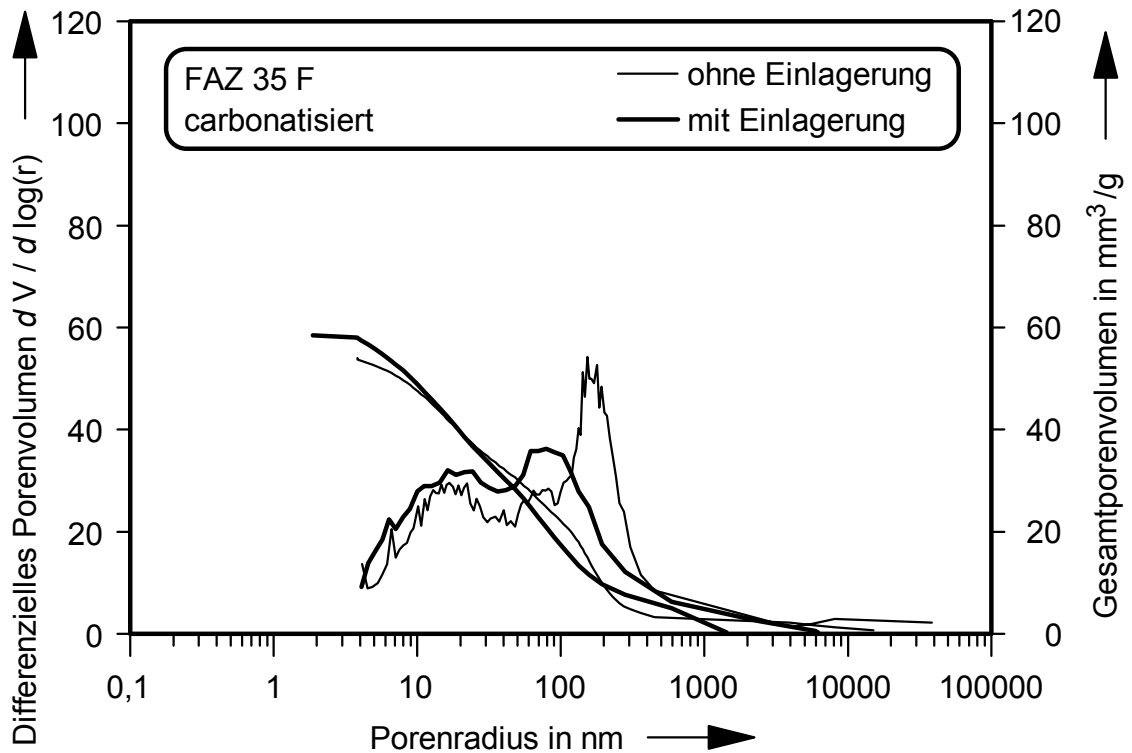


Bild A3.14: Porenradienverteilung für carbonatisierte Betone aus FAZ 35 F

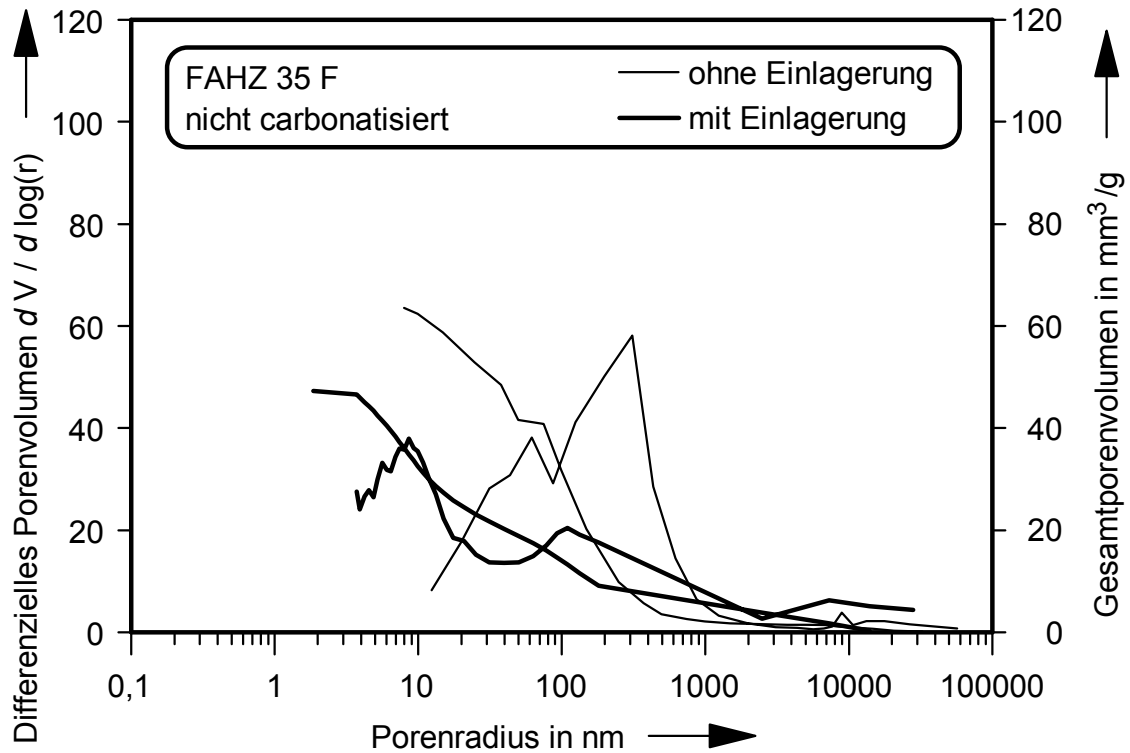


Bild A3.15: Porenradienverteilung für nicht carbonatisierte Betone aus *FAHZ 35 F*

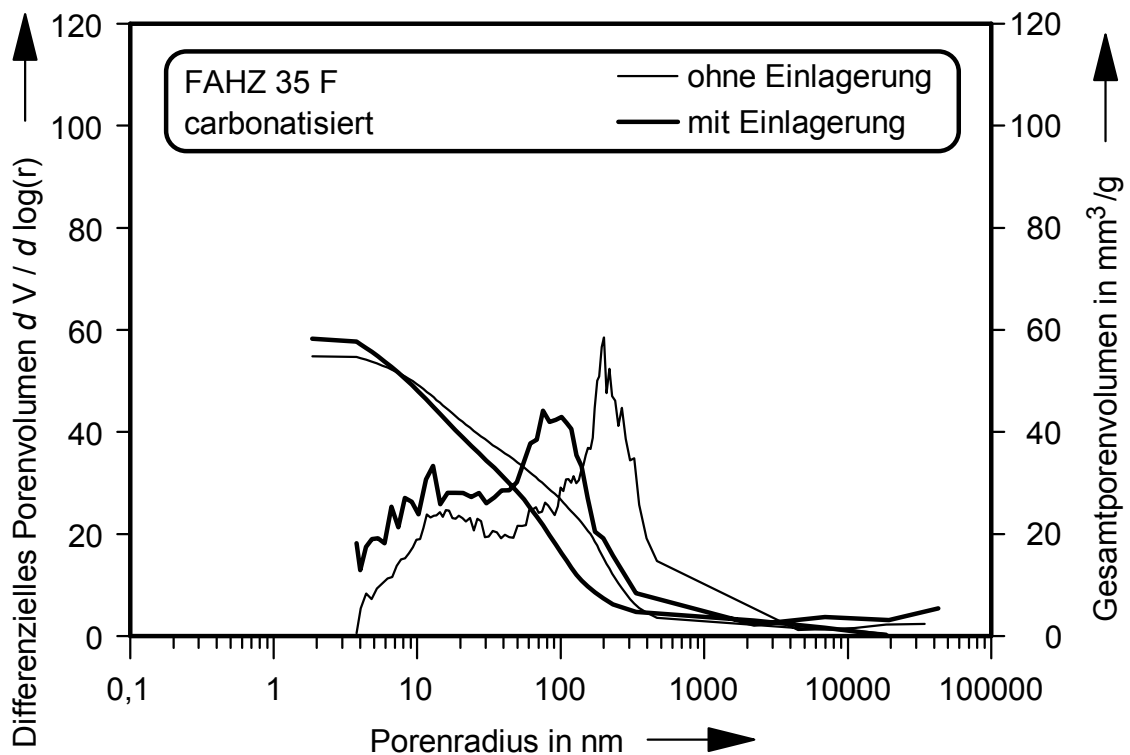


Bild A3.16: Porenradienverteilung für carbonatisierte Betone aus *FAHZ 35 F*

4 Versuchsmaterial zur Alkalikieselsäurereaktion

| | | <i>PZ 35 F</i> | <i>TrZ 35 L</i> | <i>FAHZ 35 F</i> | <i>HOZ 35 L</i> | <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> |
|--|--------------------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------|
| Chemische Zusammensetzung in M.-% | CaO | 63,73 | 48,14 | 49,76 | 52,86 | 43,70 |
| | SiO ₂ | 20,54 | 30,25 | 25,89 | 25,95 | 31,15 |
| | Al ₂ O ₃ | 5,38 | 8,77 | 10,18 | 8,52 | 11,53 |
| | Fe ₂ O ₃ | 2,16 | 3,05 | 3,12 | 1,60 | 0,97 |
| | Mn ₂ O ₃ | 0,05 | 0,09 | 0,13 | 0,12 | 0,13 |
| | TiO ₂ | 0,21 | 0,18 | 0,28 | 0,38 | 0,56 |
| | MgO | 0,98 | 0,93 | 3,75 | 3,99 | 7,24 |
| | K ₂ O | 1,18 | 0,85 | 1,03 | 0,93 | 1,09 |
| | Na ₂ O | 0,49 | 1,20 | 0,32 | 0,26 | 0,51 |
| | SO ₃ | 3,01 | 2,35 | 3,10 | 2,28 | 1,39 |
| Sonstige Analyse- werte in M.-% | Glühverlust | 1,68 | 3,40 | 1,54 | 2,47 | 1,17 |
| | unl. Rückst. | 0,69 | 14,07 | 10,70 | 1,07 | 0,47 |
| | CO ₂ | 1,40 | 1,74 | 2,56 | 2,06 | 0,94 |
| | Cl ⁻ | 0,07 | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,02 |
| | S ²⁻ | - | - | 0,17 | 0,44 | 0,85 |
| Klinkerzu- sammen- setzung in M.-% | C ₃ S | 56 | - | - | - | - |
| | C ₂ S | 17 | - | - | - | - |
| | C ₃ A | 11 | - | - | - | - |
| | C ₄ AF | 7 | - | - | - | - |
| Anteil der Haupt- bestandteile in M.-% | PZ-Klinker | 100 | 60 | 66 | 60 | 18 |
| | Hüttensand | - | - | 18 | 40 | 82 |
| | Traß | - | 40 | - | - | - |
| | Flugasche | - | - | 16 | - | - |

n.b. = nicht bestimmt

Tabelle A4.1: Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Zemente

| Bindemittelvariante | w/z-Wert | Mischungsanteile in kg / m ³ | | |
|-----------------------|----------|---|-----------------------------|--------|
| | | Zement | Zuschlag Duran/Rheinkies | Wasser |
| <i>PZ 35 F</i> | 0,60 | 375 | 1680 | 225 |
| <i>TrZ 35 L</i> | 0,60 | 375 | 1680 | 225 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 0,60 | 375 | 1680 | 225 |
| <i>HOZ 35 L</i> | 0,60 | 375 | 1680 | 225 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 0,60 | 375 | 1680 | 225 |

Tabelle A4.2: Mischungszusammensetzung der Betone bei w/z=0,60

| Bindemittelvariante | w/z-Wert | Mischungsanteile in kg / m ³ | | |
|-----------------------|----------|---|-----------------------------|--------|
| | | Zement | Zuschlag Duran/Rheinkies | Wasser |
| <i>PZ 35 F</i> | 0,80 | 300 | 1715 | 240 |
| <i>TrZ 35 L</i> | 0,80 | 300 | 1715 | 240 |
| <i>FAHZ 35 F</i> | 0,80 | 300 | 1715 | 240 |
| <i>HOZ 35 L</i> | 0,80 | 300 | 1715 | 240 |
| <i>HOZ 35 L-NW/HS</i> | 0,80 | 300 | 1715 | 240 |

Tabelle A4.3: Mischungszusammensetzung der Betone bei w/z=0,80

Lebenslauf

Susanne Thoke-Weidlich, geb. Thoke

| | |
|---------------|---|
| geboren | 27.08.1966 in Hameln |
| Familienstand | verheiratet |
| Eltern | Friedrich Thoke Doris Thoke, geb. Gaenicke |

Schulbildung

| | |
|---------------|-----------------------------------|
| 1973 bis 1977 | Pestalozzi-Schule, Hameln |
| 1977 bis 1983 | Sertürner-Realschule, Hameln |
| 1983 bis 1986 | Albert-Einstein-Gymnasium, Hameln |
| 05.06.1986 | Abitur |

Berufsausbildung und berufliche Tätigkeit

| | |
|---------------|---|
| 1986 bis 1989 | Ausbildung zur Rechtsanwalts- und Notargehilfin |
| 1989 | Rechtsanwalts- und Notargehilfin |

Studium

| | |
|---------------|--|
| 1989 bis 1995 | Universität Hannover, Studiengang Mineralogie |
| 06.12.1995 | Diplom Mineralogie |
| 1992 bis 1995 | Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Fertigungstechnik und Spanende Werkzeugmaschinen der Universität Hannover |

Berufliche Tätigkeit

| | |
|---------------|--|
| 1996 bis 2002 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Baustoffe der Universität Hannover |
|---------------|--|