

**Zur Wechselwirkung zementgebundener Werkstoffe mit Wässern  
unterschiedlicher Zusammensetzung am Beispiel von  
Trinkwasserbehälterbeschichtungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für  
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften  
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)  
genehmigte

DISSERTATION

von  
Dipl.-Min. Matthias Schwotzer  
aus Buchholz in der Nordheide

Tag der mündlichen  
Prüfung: 21.05.2008

Referent: Prof. Dr. Heinz-Günter Stosch  
Korreferent: PD Dr. Jörg-Detlef Eckhardt

Karlsruhe 2008

Für die Familie Nüesch-Haas  
im Gedenken an Prof. Dr. Rolf Nüesch

## Danksagung

Sehr viel habe ich Herrn Prof. Dr. Rolf Nüesch zu verdanken, der mich durch seine unerschöpfliche Kreativität und Kompetenz stets motiviert, gefördert und geprägt hat. Ich bin dankbar, dass ich ihn kennen lernen durfte.

Bei Herrn Prof. Dr. Heinz-Günter Stosch und Herrn PD Dr. Jörg-Detlef Eckhardt möchte ich mich für die Bereitschaft zur Übernahme des Hauptreferats und Korreferats herzlich bedanken. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller für die Unterstützung der Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Andreas Gerdes möchte ich mich für die unterstützende und prägende Begleitung der Arbeit in der Abteilung Chemie mineralischer Grenzflächen/Sensorik am Institut für Technische Chemie - Wasser und Geotechnologie bedanken. Ich danke ihm für die vielen Dinge, die ich von ihm lernen durfte.

Besonderer Dank gebührt Julia Scheiber, Julia Süßmuth, Thomas Rehberg, Immanuel Schäufele, Jens Heinrichs, Kathrin Uibelhöhr, Hans-Jörg Imle und Thomas Sollich, die mir durch ihre uneingeschränkte Hilfsbereitschaft und Unterstützung das Schreiben dieser Arbeit erst ermöglichten.

Torsten Scherer und Dr. Fabian Pérez-Willard danke ich für viele spannende Einblicke in die Nanowelt mit der FIB und Herrn Dr. Utz Kramar für die Unterstützung bei den RFA-Messungen. Danken möchte ich Herrn Dr. Gerald Dehne und Herrn Dr. Peter Weidler, die mich immer wohlmeinend und unterstützend auf meinem Weg begleitet haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Jeffrey J. Thomas und Prof. Susanta Chatterji für die anregenden Diskussionen. Dank gebührt auch Herrn Dr. Dominik Dannheim, auf dessen selbstlose Unterstützung ich immer bauen konnte. Für unermüdliche Ermutigungen und die wirklich aufopferungsvolle Korrekturarbeit gilt meiner lieben Frau.

Bedanken möchte ich mich auch bei den vielen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Technische Chemie - Wasser und Geotechnologie am Forschungszentrum Karlsruhe, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern für die grenzenlose Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg.

## Kurzfassung

Zementgebundene Werkstoffe in ständigem Kontakt mit Wasser unterliegen chemischen Veränderungen, welche die Dauerhaftigkeit beeinträchtigen, auch wenn es sich um Wässer handelt, die als nicht betonaggressiv gelten. Speziell bei zementgebundenen Werkstoffen, die in der Trinkwasserspeicherung ständigem Kontakt mit Wasser ausgesetzt sind, konnten in der Vergangenheit Schäden festgestellt werden, die sich typischerweise durch einen lokal ausgeprägten, schnell voranschreitenden Werkstoffabbau auszeichneten. Die geschädigten Stellen waren in vielen Fällen regelmäßig, z. T. in orthogonalen Mustern auf der Oberfläche angeordnet. Die Ursachen dieser Schädigung und vor allem die Art der auslösenden Vorschädigung werden bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher detaillierte Untersuchungen zu Reaktionen und Transportprozessen an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser durchgeführt, wobei die in Trinkwasserbehältern verwendeten Werkstoffe im Vordergrund standen.

Zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen wurden Expositionsversuche im Labormaßstab sowohl mit frisch freigelegten Zementsteinoberflächen, als auch mit handelsüblichen Werkstoffsystemen unter Berücksichtigung praxisrelevanter Randbedingungen durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich in Kontakt mit hartem Trinkwasser innerhalb weniger Stunden eine deckende und transporthemmende Schicht aus Calciumcarbonat an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser ausbildet, die das unterliegende Material vor reaktiven Transportprozessen schützt. Die Ausbildung dieser Schicht erfolgt ohne signifikante Beeinträchtigung des Gefüges und der chemischen Zusammensetzung des unterliegenden Materials. Im Gegensatz dazu dominieren in Kontakt mit vollentsalztem Wasser (z. B. Kondenswasser) in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  Lösungs- und Kristallisationsprozesse, solange Calcium und Kohlensäurespezies verfügbar sind. Die damit einhergehende Veränderung der Porenwasserzusammensetzung erhält Diffusionsprozesse aufrecht. Somit schreitet die Reaktion im Gefüge des Werkstoffs von der wasserberührten Oberfläche in die Tiefe fort. Es konnte gezeigt werden, dass Gefügeschädigungen (z. B. Rissbildungen und Ablösungen von Calciumcarbonatdeckschichten) als Folge der Verarmung der CSH-Phasen an Calcium diesen Prozess unterstützen können. Dieser Prozess muss zukünftig bei der Untersuchung von Schadensmechanismen berücksichtigt werden.

In durch Reaktion mit Kondenswasser während der Nachbehandlungsphase vorgeschädigten Bereichen erfolgen präferenziell Werkstoffveränderungen durch reaktiven Transport. Die in vielen Fällen beobachteten orthogonalen Anordnungen der geschädigten Bereiche können auf Inhomogenitäten in der Oberflächentemperatur zurückgeführt werden, die auch im Zusammenhang mit der Lage der Bewehrung stehen können.

Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell erklärt die in der Praxis bislang beobachteten typischen Erscheinungsformen der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Trinkwasserbehälterbeschichtungen und trägt damit zu einem allgemeinen Modell für die Beschreibung dieses Schadensmechanismus bei.

## Abstract

Cement-based materials in permanent water contact are subject to chemical changes affecting their durability. This holds also for water that is considered not to be aggressive to cement-based materials. In the past damages have been observed in particular for cement-based materials used in drinking water reservoirs, which typically resulted in locally severe and quickly progressing deterioration of the materials. In many cases the damaged locations showed a regular, sometimes orthogonal, pattern on the surface. To date the causes of the damage and in particular the type of the pre-existing inducing damage are debatable.

In this work detailed investigations have been performed concerning the reactions and transport processes at the material-water boundary, with emphasis on the materials used in drinking-water reservoirs.

Exposition experiments have been performed on a laboratory scale, both with freshly excavated surfaces of cement based materials and with commercially available material systems, in order to clarify the reaction mechanisms.

The results show that, in contact with hard drinking water, a covering and transport-inhibiting layer of calcium carbonate develops within a few hours at the material-water boundary, which protects the underlying material from reactive transport processes. The formation of this layer proceeds without significantly affecting the structure and the chemical composition of the underlying material. In contrast to this, dissolution and crystallisation processes dominate in contact with demineralized water (e.g. condensation water) in presence of  $\text{CO}_2$ , as long as calcium and species of carbonic acid are available. The associated change of the pore solution composition holds up diffusion processes. Therefore the reaction progresses inside the material, from the water-exposed boundary deep into the material. It was shown that structural damage (e.g. cracks and delamination of the calcium carbonate coating) due to a decalcification of the CSH-phases can support this process. This process has to be taken into account in future investigations of damage mechanisms.

In areas previously damaged from condensation water during the curing phase, material damage proceeds preferentially by reactive transport. The orthogonal pattern of the damaged areas, which has been observed in many cases, can be ascribed to inhomogeneities of the surface temperature, which can also be related to the placement of the reinforcement.

The model developed in this work explains the typical appearances of hydrolytic corrosion of cement-based drinking-water reservoir coatings observed to date. It is therefore an important contribution to a universal model of this damage mechanism.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zementgebundene Werkstoffe</b> .....	<b>3</b>
2.1	Vorbemerkungen .....	3
2.2	Komponenten zementgebundener Werkstoffe .....	4
2.2.1	Zement .....	4
2.2.2	Zugabewasser. ....	5
2.2.3	Gesteinskörnung. ....	5
2.2.4	Zusatzmittel und -stoffe. ....	6
2.3	Herstellung und Erhärtung zementgebundener Werkstoffe .....	7
2.3.1	Chemische Reaktionen bei der Erhärtung zementgebundener Werkstoffe .....	7
2.3.1.1	<i>Vorbemerkungen</i> .....	7
2.3.1.2	<i>Hydratation der silikatischen Zementbestandteile <math>C_3S</math> und <math>\beta</math>-<math>C_2S</math></i> .....	7
2.3.1.3	<i>Hydratation der Zementbestandteile <math>C_3A</math> und <math>C_4AF</math></i> .....	8
2.3.1.4	<i>Zeitlicher Verlauf der Hydratationsreaktion von Zement</i> .....	9
2.3.2	Modelle zur Entwicklung des Gefüges von Zementstein .....	10
2.3.2.1	<i>Vorbemerkungen</i> .....	10
2.3.2.2	<i>Modell zur Entwicklung des Kapillarporengefüges von Zementstein</i> .....	12
2.3.2.3	<i>Modelle zur Entwicklung des Mikrogefüges der Hydratphasen</i> .....	13
2.3.2.4	<i>Gefügebraufbau des Zementsteins</i> .....	16
2.4	Eigenschaften zementgebundener Werkstoffe.....	19
2.4.1	Zusammenhang zwischen dem Feuchtehaushalt von Zementstein und der relativen Luftfeuchtigkeit .....	19
2.4.2	Zusammensetzung der Porenlösung .....	21
2.4.3	Transportprozesse in zementgebundenen Systemen. ....	22
2.4.3.1	<i>Feuchtetransport im Porengefüge zementgebundener Systeme</i> .....	22
2.4.3.2	<i>Transportprozesse im wassergesättigten Porenraum zementgebundener Systeme</i> .....	24
2.5	Chemische Stabilität des Zementsteins .....	26
2.5.1	Prinzipien der chemischen Stabilität des Zementsteins .....	26
2.5.2	Eintrag von Ionen in das Porengefüge des Zementsteins: Sulfatangriff .....	26
2.5.3	Auslaugung durch weiches Wasser .....	27
2.5.4	Angriff durch Säuren .....	29
2.5.5	Angriff durch kalklösende Kohlensäure. ....	30
2.5.6	Hydrolytische Korrosion .....	33

2.6	Das zusammengesetzte Gefüge zementgebundener Werkstoffe .....	34
2.6.1	Vorbemerkungen. ....	34
2.6.2	Werkstoffrandzone .....	34
2.6.3	Gefügeinhomogenitäten an der Grenzfläche Gesteinskörnung/Zementstein . . .	36
<b>3</b>	<b>Zementgebundene Werkstoffe in der Trinkwasserspeicherung.....</b>	<b>37</b>
3.1	Materialien.....	37
3.2	Applikation.....	37
3.2.1	Erstellung einer Beschichtung. ....	37
3.2.2	Nachbehandlung. ....	38
<b>4</b>	<b>Hydrolytische Korrosion.....</b>	<b>40</b>
4.1	Erscheinungsbild der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Trinkwasserbehälterbeschichtungen.....	40
4.1.1	Vorbemerkungen. ....	40
4.1.2	Optisches Erscheinungsbild .....	40
4.1.3	Mechanisches Verhalten. ....	44
4.1.4	Chemische Charakterisierung der hydrolytischen Korrosion .....	44
4.2	Modelle zur Hydrolyse zementgebundener Werkstoffe.....	45
4.2.1	Vorbemerkungen. ....	45
4.2.2	Lokale Reaktionsbeschleunigung durch elektrische Felder .....	46
4.2.3	Werkstoffzerstörung durch saure Reinigungsmittel .....	47
4.2.4	Materialzerstörung durch mikrobielle Aktivität. ....	47
4.2.5	Reaktionsbeschleunigung durch hydraulische Druckschwankungen .....	49
<b>5</b>	<b>Untersuchungsmethoden .....</b>	<b>50</b>
5.1	Qualitative Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie .....	50
5.1.1	Beschreibung der Messmethode .....	50
5.1.2	Messbedingungen. ....	50
5.1.3	Probenvorbereitung. ....	50
5.1.4	Auswertung .....	51
5.2	Röntgenfluoreszenzanalyse .....	51
5.2.1	Beschreibung der Messmethode .....	51
5.2.2	Messbedingungen. ....	51

5.2.3	Probenvorbereitung . . . . .	51
5.2.4	Auswertung . . . . .	52
5.3	Thermogravimetrische Analyse . . . . .	52
5.3.1	Beschreibung der Messmethode . . . . .	52
5.3.2	Probenvorbereitung . . . . .	54
5.3.3	Messbedingungen . . . . .	54
5.3.4	Auswertung . . . . .	54
5.4	Bestimmung der Gesamtporosität und der Porenradienverteilung . . . . .	54
5.4.1	Beschreibung der Messmethode . . . . .	54
5.4.2	Messbedingungen . . . . .	56
5.4.3	Probenvorbereitung . . . . .	56
5.4.4	Auswertung . . . . .	56
5.5	Lichtmikroskopie . . . . .	57
5.6	Elektronenmikroskopische Methoden . . . . .	57
5.6.1	Beschreibung der Untersuchungsmethode . . . . .	57
5.6.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen mittels ESEM . . . . .	57
5.6.3	Ortsaufgelöste Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mit EDX . . . . .	58
5.7	Focused Ion Beam . . . . .	58
5.7.1	Beschreibung der Methode . . . . .	58
5.7.2	Einsatz der FIB in dieser Arbeit . . . . .	59
5.7.3	Probenvorbereitung . . . . .	61
5.8	Bestimmung der wasserchemischen Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit . . . . .	61
5.8.1	pH-Wert . . . . .	61
5.8.2	Leitfähigkeit . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Eingesetzte Materialien . . . . .</b>	<b>62</b>
6.1	Feststoffe . . . . .	62
6.1.1	Eingesetzte Materialien . . . . .	62
6.1.2	Herstellung von Zementsteinprismen für die Expositionsversuche mit Zementstein . . . . .	62
6.1.3	Materialien für die Versuche in E-Feld-Prüfzellen . . . . .	62
6.1.4	Herstellung von Probekörpern für Expositionsversuche an frisch hergestellten, nachbehandelten Beschichtungsmaterialien . . . . .	63

6.2	Charakterisierung der eingesetzten Wässer .....	65
<b>7</b>	<b>Experimentelle Vorgehensweise.....</b>	<b>66</b>
7.1	Expositionsversuche zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Zementstein aus Weißzement .....	66
7.1.1	Versuchsaufbau .....	66
7.1.2	Vorbereitung von Probekörpern .....	67
7.1.3	Versuchsdurchführung und Beprobung .....	67
7.1.4	Ergänzende Oberflächenuntersuchungen unter verschiedenen Expositionsbedingungen .....	68
7.2	Experimentelle Untersuchung der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe mit E-Feld-Prüfzellen.....	68
7.2.1	Funktionsprinzip der E-Feld-Prüfzellen.....	68
7.2.2	Aufbau der E-Feld-Prüfzellen .....	69
7.2.3	Betrieb der E-Feld-Prüfzellen .....	70
7.2.4	Beprobung der Probekörper .....	71
7.2.5	Untersuchungsprogramm .....	72
7.3	Expositionsversuche an frisch hergestellten nachbehandelten Beschichtungsmaterialien.....	73
7.3.1	Einführung.....	73
7.3.2	Versuchsaufbau und -durchführung .....	73
7.3.3	Beprobung .....	74
7.3.4	Untersuchungsprogramm .....	75
<b>8</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>76</b>
8.1	Chemisch-mineralogische Charakterisierung der hydrolytischen Korrosion an Praxisbeispielen .....	76
8.1.1	Vorbemerkungen.....	76
8.1.2	Untersuchung des optischen Erscheinungsbildes .....	76
8.1.3	Elektronenmikroskopische Untersuchung der wasserberührten Flächen.....	78
8.1.4	Mineralogische Charakterisierung des Schadensbildes .....	80
8.1.5	Chemische Charakterisierung des Schadensbildes im Tiefenprofil .....	81
8.1.6	Charakterisierung des Porengefüges von Materialproben des Wand- und Bodenbereichs .....	83
8.1.7	Charakterisierung der Grenzfläche Wasser/zementgebundener Werkstoff .....	84

8.2	Expositionsversuche mit Zementstein .....	86
8.2.1	Zeitliche Entwicklung der Leitfähigkeit und des pH-Werts der Reaktionslösungen .....	86
8.2.2	Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Gehalte bei den Zementsteinscheiben .....	88
8.2.3	Elektronenmikroskopische Untersuchungen der wasserberührten Oberflächen der Zementsteinscheiben .....	89
8.2.4	Ergebnisse der EDX-Untersuchungen der wasserberührten Zementsteinoberflächen .....	92
8.2.5	Ergebnisse der EDX-Untersuchungen über die Probenquerschnitte .....	94
8.2.6	Mineralogische Zusammensetzung des Grenzflächenbereichs Zementstein/Wasser und der Gesamtprobe .....	98
8.2.7	Untersuchung des Porengefüges der Zementsteinscheiben .....	101
8.2.8	Gefügeuntersuchungen an der Grenzfläche Zementstein/Wasser an FIB-Präparaten der Zementsteinoberflächen .....	103
8.2.9	Untersuchung der Schichtdicke der kristallinen Aufwachsungen .....	106
8.2.10	Kurzzeitexposition von Zementsteinscheiben in Wasser und bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit .....	107
8.2.11	Zyklische Exposition von Zementsteinscheiben in Leitungswasser und HCl ..	108
8.3	Hydrolyseversuche in E-Feld-Prüfzellen .....	110
8.3.1	Vorbemerkungen .....	110
8.3.2	Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Tiefenprofile .....	110
8.3.3	Zeitliche Entwicklung der Calcium-Gehalte im Tiefenprofil .....	112
8.3.4	Tiefenaufgelöste Untersuchung der Porengefüges .....	114
	8.3.4.1 Charakterisierung des Porengefüges der Gesamtproben .....	114
	8.3.4.2 Tiefenaufgelöste Untersuchung des Porengefüges der wasserberührten Seite (Kathode) der E-Feld-Prüfzellen .....	114
8.4	Expositionsversuche frisch hergestellter nachbehandelter Beschichtungsmaterialien .....	118
8.4.1	Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Oberflächen .....	118
	8.4.1.1 Vorbemerkungen .....	118
	8.4.1.2 Elektronenmikroskopische Untersuchung von Material $A_1$ und $A_2$ .....	119
	8.4.1.3 Elektronenmikroskopische Untersuchung von Material $B_1$ und $B_2$ .....	119
	8.4.1.4 Elektronenmikroskopische Untersuchung des Materials C .....	120
	8.4.1.5 Elektronenmikroskopische Untersuchung des Materials D .....	120
8.4.2	Zeitliche Entwicklung der Gehalte von $\text{Ca(OH)}_2$ und $\text{CaCO}_3$ .....	127
	8.4.2.1 Vorbemerkungen .....	127
	8.4.2.2 $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Profile des Materials $A_1$ .....	127
	8.4.2.3 $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Profile des Materials $A_2$ .....	128

8.4.2.4	<i>Ca(OH)<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Profile des Materials B<sub>1</sub></i> .....	130
8.4.2.5	<i>Ca(OH)<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Profile des Materials B<sub>2</sub></i> .....	131
8.4.2.6	<i>Ca(OH)<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Profile des Materials C</i> .....	133
8.4.2.7	<i>Ca(OH)<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Profile des Materials D</i> .....	134
8.4.3	Untersuchung der Gesamtporosität und der Porenradienverteilung. ....	136
8.4.4	Porositäten im Profil der Proben B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> und C .....	138
8.4.5	Elektrische Leitfähigkeit der Expositionswässer .....	139
<b>9</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>141</b>
9.1	Einführung .....	141
9.2	Reaktionen an der Grenzfläche Zementstein/Wasser.....	142
9.3	Reaktiver Transport.....	148
9.4	Wechselwirkung zwischen Wasser und nachbehandelten zementgebundenen Beschichtungsmaterialien jungen Alters .....	158
9.5	Zusammenhang zwischen Porengefüge und Auslaugung .....	161
9.6	Modell zur hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe in der Trinkwasserspeicherung .....	166
9.7	Einflussfaktoren auf die hydrolytische Korrosion zementgebundener Werkstoffe in der Nutzungsphase der Trinkwasserbehälter.....	174
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>176</b>
<b>11</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>180</b>

## Anhang

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	Zeitlicher Verlauf der Wärmefreisetzung bei der Hydratation eines Portlandzements nach Odler (1998).....	9
<b>Abbildung 2:</b>	Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Hydratphasen bei der Hydratation eines alkalireichen Zements nach Stark et al. (2001a, b).....	10
<b>Abbildung 3:</b>	(a) ESEM-Aufnahme der Verwachsung nadeliger CSH-Phasen und (b) Modell des Zementsteingefüges nach Stark et al. (2001a, b).....	11
<b>Abbildung 4:</b>	Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Zement bei unterschiedlichen w/z-Werten nach Zementtaschenbuch 2002 (2002).....	13
<b>Abbildung 5:</b>	Längenänderungsverhalten des Zementsteins bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten nach dem Münchner Modell, nach Wittmann (1991).....	14
<b>Abbildung 6:</b>	Modell für hydratisierten Zement und die Wasseraufnahme und -abgabe des CSH-Gels, nach Feldmann und Sereda (1968) .....	14
<b>Abbildung 7:</b>	Schematische Darstellung des Modells zur Ausbildung des nanoskaligen Gefüges bei der Hydratation von Zement, nach Jennings (2000).....	15
<b>Abbildung 8:</b>	Modellierung der relativen Volumenanteile der bei der Hydratation beteiligten Phasen eines Portlandzements durchschnittlicher Zusammensetzung (w/z=0,5), nach Tennis und Jennings (2000) .....	16
<b>Abbildung 9:</b>	Schematische Darstellung des Modells zweier CSH-Gel-Typen (Low-Density und High-Density CSH) als Reaktionsprodukt der Hydratation bei w/z-Werten von (a) 0,5 und (b) 0,35, nach Tennis und Jennings (2000).....	17
<b>Abbildung 10:</b>	Porenradienverteilung bestimmt mit Quecksilberdruckporosimetrie.....	17
<b>Abbildung 11:</b>	Röntgenmikrotomographie einer 3 d alten Zementsteinprobe (w/z 0,5), nach Gallucci et al. (2007) .....	18
<b>Abbildung 12:</b>	Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Feuchtegehalt zementgebundener Werkstoffe und der relativen Luftfeuchte, nach Kießl (1983) .....	19
<b>Abbildung 13:</b>	Messung und Berechnung (Ink Bottle Pore-Modell) von Sorptions- und Desorptionsisothermen für Zementstein eines w/z-Werts von 0,5, aus Espinosa und Franke (2006) .....	20
<b>Abbildung 14:</b>	Zeitliche Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung einer Zementsteinprobe bei Hydratationstemperaturen von 5°C, 20°C und 50°C, nach Lothenbach et al. (2007).....	21
<b>Abbildung 15:</b>	Wasserdurchlässigkeit von Zementstein in Abhängigkeit von der Kapillarporosität, vom w/z-Wert und vom Hydratationsgrad, nach Powers (1958) .....	24
<b>Abbildung 16:</b>	Ca-Gehalte (log. Skalierung) und pH-Wert in Abhängigkeit des molaren Ca/Si-Verhältnisses von synthetischem CSH-Gel, nach Harris et al. (2002).....	28
<b>Abbildung 17:</b>	Gleichgewichte zwischen den Ca-Gehalten der Porenlösung und dem jeweiligen molaren Ca/Si-Verhältnis der Festphasen in Zementstein (CSH und Calciumhydroxid), nach Le Bellégo et al. (2000) auf Basis der Arbeiten von Berner (1992) und Gérard (1996) .....	28

<b>Abbildung 18:</b>	Schematische Darstellung der Korrosionsstadien und des zeitlichen Korrosionsverlaufs zementgebundener Werkstoffe, nach Herold (1999) .....	30
<b>Abbildung 19:</b>	Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante für CO <sub>2</sub> und der CO <sub>2</sub> -Löslichkeit bei verschiedenen CO <sub>2</sub> -Partialdrücken, berechnet nach Stumm und Morgan (1996) .....	31
<b>Abbildung 20:</b>	Anteile der Kohlensäurespezies an der Gesamtkohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert sowie der Sättigungsindex für Calcit .....	32
<b>Abbildung 21:</b>	Schematische Darstellung der Betonrandzone, nach Kreijger (1971) .....	34
<b>Abbildung 22:</b>	(a) Zusammensetzung eines zementgebundenen Werkstoffs als Funktion des Abstands von der Schalungsseite nach Bentur und Jaegermann (1991) und (b) Dichte, Porosität und Wasseraufnahme im Tiefenprofil, ausgehend von der Betonoberfläche, nach Kreijger (1971) .....	35
<b>Abbildung 23:</b>	(a) Schematische Darstellung der Übergangszone zwischen Gesteinskörnung und Zementstein und (b) Dichte und w/z-Wert in der Grenzfläche Gesteinskörnung/Zementstein und als Funktion des Abstandes von der Gesteinskörnung, nach Van Breugel und Koenders (2000) .....	36
<b>Abbildung 24:</b>	Erscheinungsbild der hydrolytischen Korrosion .....	41
<b>Abbildung 25:</b>	Regelmäßige vertikale Anordnung der Flecken auf Behälterwänden .....	41
<b>Abbildung 26:</b>	Anordnungsmuster der Flecken im Bereich der Hohlkehle eines Trinkwasserbehälters .....	42
<b>Abbildung 27:</b>	Bogenartige Anordnung der Flecken im Bodenbereich eines Trinkwasserbehälters .....	42
<b>Abbildung 28:</b>	Linear angeordnete weiße und unregelmäßig angeordnete braun gefärbte geschädigte Bereiche einer Trinkwasserbehälterwand .....	43
<b>Abbildung 29:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme von weißen Flecken der Beschichtung einer Trinkwasserbehälterwand .....	43
<b>Abbildung 30:</b>	Großaufnahme des Erscheinungsbildes der hydrolytischen Korrosion .....	44
<b>Abbildung 31:</b>	Schematische Darstellung des Verlaufes und der zeitlichen Entwicklung von Ca(OH) <sub>2</sub> - und CaCO <sub>3</sub> -Profilen in einer zementgebundenen Beschichtung mit dem Schadensbild der hydrolytischen Korrosion .....	45
<b>Abbildung 32:</b>	Bestimmung der durch thermische Zersetzung von Ca(OH) <sub>2</sub> und CaCO <sub>3</sub> erzeugten Gewichtsverluste .....	53
<b>Abbildung 33:</b>	(a) Prinzip der Manipulation von Probenoberflächen mit FIB und (b) FIB-Präparation von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie .....	60
<b>Abbildung 34:</b>	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Probekörpern aus Weißzement .....	66
<b>Abbildung 35:</b>	Schematische Darstellung des Aufbaus der E-Feld-Prüfzellen .....	69
<b>Abbildung 36:</b>	Modellrechnung des elektrischen Feldes in den E-Feld-Prüfzellen bei 5 V .....	70
<b>Abbildung 37:</b>	Versuchsaufbau eines Kreislaufs der E-Feld-Prüfzellen .....	71

<b>Abbildung 38:</b>	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Expositionsversuche mit frischen Beschichtungssystemen .....	73
<b>Abbildung 39:</b>	Erscheinungsbild der Schädigung durch hydrolytische Korrosion in einem Trinkwasserbehälter im Kanton St. Gallen, Schweiz .....	77
<b>Abbildung 40:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme eines braun verfärbten Bereichs einer Probe aus dem Wandbereich des Trinkwasserbehälters .....	77
<b>Abbildung 41:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Proben aus dem Wandbereich des Trinkwasserbehälters, (a) intakter Bereich, (b) geschädigter Bereich, (c) geschädigter Bereich in 1000-facher und 8000-facher Vergrößerung .....	78
<b>Abbildung 42:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahme des geschädigten Bereichs einer Probe aus dem Behälterboden .....	79
<b>Abbildung 43:</b>	XRD-Untersuchung im Tiefenprofil durch Proben des Bodenbereichs, (a) intakt erscheinender Bereich und (b) geschädigter Bereich.....	80
<b>Abbildung 44:</b>	Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung von Beschichtungsproben aus dem Wand- und Bodenbereich des Trinkwasserbehälters in St. Gallen .....	82
<b>Abbildung 45:</b>	Prozentualer Gewichtsverlust bei der Thermoanalyse (105-300°C) von Proben aus dem Wand- und Bodenbereich des Trinkwasserbehälters in St. Gallen .....	82
<b>Abbildung 46:</b>	Gemittelte Ergebnisse der Untersuchung der Gesamtporosität und Porenradienverteilung an augenscheinlich intakten Proben aus dem Wand- und dem Bodenbereich des Behälters.....	83
<b>Abbildung 47:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme eines weißen Flecks (geschädigter Bereich) auf der Oberfläche einer grauen Trinkwasserbehälterbeschichtung (intakter Bereich)....	84
<b>Abbildung 48:</b>	FIB-Schnitt senkrecht zur wasserberührten Oberfläche eines intakten Bereichs (grau) der zementgebundenen Beschichtung (rechts) .....	85
<b>Abbildung 49:</b>	FIB-Schnitt senkrecht zur wasserberührten Oberfläche eines geschädigten Bereichs (weiß) der zementgebundenen Beschichtung (rechts).....	85
<b>Abbildung 50:</b>	Zeitliche Entwicklung der Leitfähigkeit der Reaktionslösungen der Expositionsversuche mit Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten bei 11°C und 30°C.....	87
<b>Abbildung 51:</b>	Zeitliche Entwicklung des pH-Werts der Reaktionslösungen der Expositionsversuche mit Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten bei 11°C .....	87
<b>Abbildung 52:</b>	Zeitliche Entwicklung der Ca(OH) <sub>2</sub> -Gehalte der Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten bei 11°C und 30°C .....	88
<b>Abbildung 53:</b>	Zeitliche Entwicklung der CaCO <sub>3</sub> -Gehalte der Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten, bei 11°C und bei 30°C .....	89
<b>Abbildung 54:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der bei 11°C unter verschiedenen Bedingungen in VE-Wasser und Leitungswasser exponierten Zementsteinproben .....	90
<b>Abbildung 55:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der bei 30°C unter verschiedenen Bedingungen in VE-Wasser und Leitungswasser exponierten Zementsteinproben .....	91

<b>Abbildung 56:</b>	Gehalte an C, Si und Ca, bestimmt an den Oberflächen der unter verschiedenen Versuchsbedingungen in VE-Wasser ausgelagerten Zementsteinproben.....	93
<b>Abbildung 57:</b>	Gehalte an C, Si und Ca, bestimmt an den Oberflächen der unter verschiedenen Versuchsbedingungen in Leitungswasser ausgelagerten Zementsteinproben.....	93
<b>Abbildung 58:</b>	EDX-Mappings bezüglich Ca im Querschnitt für die unter verschiedenen Bedingungen über 10 d ausgelagerten Zementsteinscheiben, .....	95
<b>Abbildung 59:</b>	EDX-Tiefenprofile für Ca, bestimmt an den über 10 d unter verschiedenen Bedingungen exponierten Zementsteinscheiben, gelagert in VE-Wasser und Leitungswasser bei 11°C und 30°C.....	96
<b>Abbildung 60:</b>	Tiefenprofile der Ca/Si-Verhältnisse für die über 10 d unter verschiedenen Bedingungen exponierten Zementsteinscheiben, gelagert in VE-Wasser und Leitungswasser bei 11°C und 30°C.....	97
<b>Abbildung 61:</b>	Mineralogische Zusammensetzung der Grenzfläche Zementstein/Wasser unter verschiedenen Expositionsbedingungen, bestimmt an den in Leitungswasser ausgelagerten Zementsteinscheiben, 10 d bei 11°C .....	98
<b>Abbildung 62:</b>	Mineralogische Zusammensetzung der Grenzfläche Zementstein/Wasser unter verschiedenen Expositionsbedingungen, bestimmt an den in VE-Wasser ausgelagerten Zementsteinscheiben, 10 d bei 11°C .....	99
<b>Abbildung 63:</b>	Mineralogische Gesamtzusammensetzung der unter verschiedenen Expositionsbedingungen in Leitungswasser (oben) und VE-Wasser (unten) ausgelagerten Zementsteinscheiben, 10 d bei 11°C .....	100
<b>Abbildung 64:</b>	Gesamtporosität und Porengrößenverteilung für die Zementsteinscheiben, gelagert bei 11°C bzw. 30°C unter verschiedenen Expositionsbedingungen.....	102
<b>Abbildung 65:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mittels FIB erstellten Profilquerschnitts für den oberflächennahen Bereich einer Zementsteinscheibe nach Exposition in Leitungswasser (2 d, 11°C).....	103
<b>Abbildung 66:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Ausschnittsvergrößerungen) eines mittels FIB erstellten Profilquerschnitts für den oberflächennahen Bereich einer Zementsteinscheibe nach Exposition in Leitungswasser (2 d, 11°C), (a) Grenze kristalliner Überzug der Oberfläche/Zementstein (b) Pore mit nadeligen Kristallen auf der inneren Oberfläche der Poren.....	104
<b>Abbildung 67:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mittels FIB erstellten Profilquerschnitts des oberflächennahen Bereichs einer Zementsteinscheibe nach Exposition in VE-Wasser (2 d, 11°C).....	105
<b>Abbildung 68:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Zementsteinscheibe, Exposition über 10 d, gerührt in 0,5 L VE-Wasser (11°C).....	106
<b>Abbildung 69:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von Zementsteinscheiben, die über einen Zeitraum von 12 h bei einer Temperatur von 11°C (a) in Leitungswasser, (b) in VE-Wasser und (c) bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95-98% ausgelagert wurden.....	107
<b>Abbildung 70:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Zementsteinoberflächen im Expositionsversuch mit HCl (30%ig) und Leitungswasser in zeitlicher Abfolge.....	108

<b>Abbildung 71:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile der Materialien C-0,43 (a, b), C-0,48 (c, d) und C-0,52 (e, f) nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung .....	111
<b>Abbildung 72:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{CaCO}_3$ -Profile der Materialien C-0,43 (a, b), C-0,48 (c, d) und C-0,52 (e, f) nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung .....	112
<b>Abbildung 73:</b>	Zeitliche Entwicklung des Calciumgehalts (Gew.% CaO) der Materialien C-0,43 (a, b), C-0,48 (c, d) und C-0,52 (e, f) nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung .....	113
<b>Abbildung 74:</b>	Gesamtporosität und Porenradienverteilung für die Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52, bestimmt an 15 mm dicken Probekörpern .....	114
<b>Abbildung 75:</b>	Tiefenprofile für die Porosität nach 70 d Versuchsdauer der Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52 nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung .....	115
<b>Abbildung 76:</b>	Tiefenprofile für die Porenradienverteilung der Materialien C-0,43 (a, b, c), C-0,48 (d, e, f) und C-0,52 (g, h, i) nach 70 d Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung .....	117
<b>Abbildung 77:</b>	Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme (links) und Ausschnittsvergrößerung (rechts) der Oberfläche des Materials D .....	118
<b>Abbildung 78:</b>	Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials $A_1$ .....	121
<b>Abbildung 79:</b>	Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials $A_2$ .....	122
<b>Abbildung 80:</b>	Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials $B_1$ .....	123
<b>Abbildung 81:</b>	Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials $B_2$ .....	124
<b>Abbildung 82:</b>	Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials C .....	125
<b>Abbildung 83:</b>	Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials D .....	126
<b>Abbildung 84:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material $A_1$ .....	127
<b>Abbildung 85:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{CaCO}_3$ -Profile für das Material $A_1$ .....	128
<b>Abbildung 86:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material $A_2$ .....	129
<b>Abbildung 87:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{CaCO}_3$ -Profile für das Material $A_2$ .....	129
<b>Abbildung 88:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material $B_1$ .....	130
<b>Abbildung 89:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{CaCO}_3$ -Profile für das Material $B_1$ .....	131
<b>Abbildung 90:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material $B_2$ .....	132
<b>Abbildung 91:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{CaCO}_3$ -Profile für das Material $B_2$ .....	132
<b>Abbildung 92:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material C .....	133

<b>Abbildung 93:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{CaCO}_3$ -Profile für das Material C .....	134
<b>Abbildung 94:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material D .....	135
<b>Abbildung 95:</b>	Zeitliche Entwicklung der $\text{CaCO}_3$ -Profile für das Material D .....	135
<b>Abbildung 96:</b>	Gesamtporosität und Porenradienverteilung für die Materialien $A_1$ , $A_2$ , $B_1$ , $B_2$ , C und D nach 28 d Exposition bei 5 Expositionsarten und einer Temperatur von $11^\circ\text{C}$ .	137
<b>Abbildung 97:</b>	Ergebnisse der Bestimmung der Porenradienverteilung und der Gesamtporosität der Materialien $B_1$ , $B_2$ und C nach 72 d Exposition bei 95% RH und $11^\circ\text{C}$ im Tiefenprofil.....	138
<b>Abbildung 98:</b>	Leitfähigkeiten der Wässer in den Auslagerungsversuchen mit den Materialien $A_1$ , $A_2$ , $B_1$ , $B_2$ , C und D bei $11^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Expositionsarten .....	139
<b>Abbildung 99:</b>	Ternäre Darstellung der mittels EDX-Flächenscans ermittelten molaren Gehalte der Elemente C, Ca und Si auf den Oberflächen der bei $11^\circ\text{C}$ exponierten Zementsteinscheiben nach 3 d und 10 d, $11^\circ\text{C}$ Versuchstemperatur .....	145
<b>Abbildung 100:</b>	Schematische Darstellung der Transportprozesse bei Exposition von Zementstein in VE-Wasser im offenen System, (a) ständige Umspülung aus einem 25-L-Reservoir, (b) statische Exposition und (c) gerührtes System .....	149
<b>Abbildung 101:</b>	Schematische Darstellung der Calciumcarbonatschicht auf Zementstein in Kontakt mit einem auf der Oberfläche durch Kondensation gebildeten Wassertropfen ....	154
<b>Abbildung 102:</b>	Schematische Darstellung der Calciumcarbonatschicht auf Zementstein in Kontakt mit Leitungswasser .....	155
<b>Abbildung 103:</b>	(a) Aufwölbung der Calciumcarbonatschicht und (b) Loch in der Calciumcarbonatschicht nach Ablösung eines aufgewölbten Bereichs auf der Oberfläche einer Zementsteinscheibe nach 10 d Auslagerung bei $30^\circ\text{C}$ unter kontinuierlicher Umspülung mit Leitungswasser.....	156
<b>Abbildung 104:</b>	Schematische Darstellung der Entstehung von Abplatzungen der Calciumcarbonatschicht auf Zementstein durch sekundäre Auslaugung in Kontakt mit Leitungswasser.....	157
<b>Abbildung 105:</b>	Oberfläche des Materials C nach Exposition über 14 d in (a) Leitungswasser und (b) VE-Wasser, $11^\circ\text{C}$ .....	158
<b>Abbildung 106:</b>	Kugelige Calciumcarbonatpartikel auf der Oberfläche von Material $A_2$ nach 28 d Exposition in VE-Wasser .....	160
<b>Abbildung 107:</b>	Differenzen der molaren Massenanteile der exponierten Proben und der Referenzprobe (0 d) an Calcium, gebunden in $\text{Ca(OH)}_2$ , $\text{CaCO}_3$ , des CaO-Gesamtgehalts sowie der Gesamtporosität im Tiefenprofil, jeweils nach 28 d bzw. 70 d Exposition in E-Feld-Prüfzellen, ohne elektrisches Feld (0 V) und unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes (5 V) für das Material C-0,43.....	164
<b>Abbildung 108:</b>	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der wasserberührten Oberflächen der über 70 d in E-Feld-Prüfzellen exponierten Probekörper (a) ohne angelegte Spannung (0 V) und (b) mit angelegter Spannung (5 V).....	165
<b>Abbildung 109:</b>	Beprobung der geschädigten und der intakten Bereiche einer zementgebundenen Trinkwasserbehälterbeschichtung, geschädigt durch den Mechanismus der hydrolytischen Korrosion.....	167

- Abbildung 110:** Schematische Darstellung der Ergebnisse der chemisch-mineralogischen Untersuchung (a) eines durch hydrolitische Korrosion geschädigten Bereichs und (b) eines intakten Bereichs einer zementgebundenen Trinkwasserbehälterbeschichtung.. 167
- Abbildung 111:** Schematische Darstellung der Vorschädigung frischer Oberflächen zementgebundener Werkstoffe durch lokale Benetzung mit Kondenswasser infolge einer inhomogenen Temperaturverteilung auf Oberflächen zementgebundener Beschichtungen in Trinkwasserbehältern ..... 172
- Abbildung 112:** Schematische Darstellung des lokal ausgeprägten Reaktionsfortschritts der hydrolytischen Korrosion von der wasserberührten Oberfläche hin zu tieferen Bereichen des Werkstoffs an einer durch Reaktion mit Kondenswasser vorgeschädigten Stelle..... 173

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b>	Zusammensetzung des Zementklinkers in Portlandzement nach Tennis (1999) .....	4
<b>Tabelle 2:</b>	Ausgangszemente für zementgebundene Werkstoffe nach EN 197-1 (2004) .....	5
<b>Tabelle 3:</b>	Klassifizierung der Poren in einem zementgebundenen Werkstoff mit ergänzenden Angaben zu den betontechnologischen Maßnahmen, nach Setzer (1991) und IUPAC (1972) .....	12
<b>Tabelle 4:</b>	Technische Anforderungen an Zementmörtelauskleidungen in Trinkwasserbehältern nach Boos et al. (2004) .....	37
<b>Tabelle 5:</b>	Maßnahmen zum Schutz vor frühzeitiger Austrocknung nach Zement-Merkblatt Betontechnik B8 (2002) .....	38
<b>Tabelle 6:</b>	Messparameter für die Röntgendiffraktometrie .....	50
<b>Tabelle 7:</b>	Messparameter für die RFA .....	51
<b>Tabelle 8:</b>	Messparameter für die thermogravimetrische Analyse .....	54
<b>Tabelle 9:</b>	Auswahl an Trocknungstechniken zur Probenvorbereitung bei der Quecksilberdruckporosimetrie .....	55
<b>Tabelle 10:</b>	Eingesetzte FIB-Systeme .....	61
<b>Tabelle 11:</b>	Zusammenstellung der untersuchten Materialien .....	62
<b>Tabelle 12:</b>	Wasserzugabemengen bei der Herstellung der Beschichtungsproben des Materials C für die Versuche in E-Feld-Prüfzellen .....	63
<b>Tabelle 13:</b>	Probenbezeichnungen und Wasserzugabemengen der Materialien für die Expositionsversuche an frisch hergestellten Beschichtungsmaterialien .....	64
<b>Tabelle 14:</b>	Wasseranalyse des VE-Wassers und Leitungswassers .....	65
<b>Tabelle 15:</b>	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Feststoffproben der Expositionsversuche .....	67
<b>Tabelle 16:</b>	Zeitliche Abfolge der Exposition in HCl und Leitungswasser im zyklischen Wechsel	68
<b>Tabelle 17:</b>	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Werkstoffveränderungen in E-Feld-Prüfzellen .....	72
<b>Tabelle 18:</b>	Expositionsarten und Bezeichnungen der Probenahmen .....	74
<b>Tabelle 19:</b>	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Feststoffproben - Expositionsversuche der Mörtelsysteme .....	75
<b>Tabelle 20:</b>	Ergebnisse der Bestimmung der Schichtdicken der kristallinen Aufwachsungen auf den Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten und Versuchstemperaturen .....	106

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen für Methoden

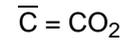
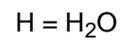
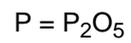
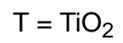
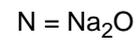
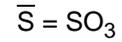
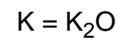
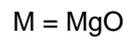
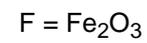
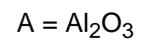
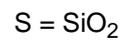
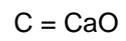
BSE	back scattered electrons
FIB	focused ion beam
DTG	Differenzielle Thermogravimetrie
EDX	energy dispersive X-ray analysis
EsB	energy selective back scattered electron detection
ESEM	environmental scanning electron microscopy
GSE	gaseous secondary electron detector
LMIS	liquid metal ion source
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SE	Sekundärelektronen
TG	Thermogravimetrie
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence
ZAF	mathematische Korrektur von EDX-Spektren unter Berücksichtigung von Z = Ordnungszahl, A = Absorption, F = Fluoreszenz

### Weitere in dieser Arbeit verwendete Abkürzungen

At.%	Atomprozent
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
CAH	Calcium Aluminat Hydrat
cps	counts per second
CSH	Calcium Silikat Hydrat
d	Tage
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V.
Gew.%	Gewichtsprozent
h	Stunden
HD CSH	„high density“ Calcium Silikat Hydrat
LW	Leitungswasser
LD CSH	„low density“ Calcium Silikat Hydrat
OPC	ordinary portland cement
SI	Sättigungsindex
VE-Wasser	voll entsalztes Wasser
Vol.%	Volumenprozent
WPC	white portland cement
w/z-Wert	Wasser/Zement-Wert

## Chemische Nomenklatur

In der zementchemischen Literatur werden die im Folgenden zusammengestellten Kurzbezeichnungen für chemische Verbindungen verwendet:



## 1 Einleitung und Zielsetzung

In vielen Anwendungen sind zementgebundene Werkstoffe des Bauwesens in ständigem Kontakt mit Wasser. Neben Brücken, Hafenanlagen oder Kläranlagen gehören dazu auch Bauwerke, die in der Trinkwasserspeicherung eingesetzt werden. Moderne Trinkwasserbehälter werden überwiegend in Stahlbetonbauweise erstellt. Aus hygienischen und optischen Gründen werden die wasserberührten Innenflächen dieser Behälter mit zementgebundenen Beschichtungen versehen.

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass Wässer, die gemäß DIN 4030-1 (1991) als nicht betonangreifend gelten, trotz ständigen Kontakts den Werkstoff nicht schädigen. In den vergangenen Jahren wurde bei diesen zementgebundenen Beschichtungen jedoch ein charakteristisches Schadensbild beobachtet, das diese Erfahrungen in Frage stellt. In einer größeren Zahl von Fällen traten an diesen Beschichtungen lokal kreisförmige, z. T. braun verfärbte Erweichungen an den Wänden der Trinkwasserbehälter auf. In der Regel wird bei chemischen Angriffen auf zementgebundene Werkstoffe die gesamte in Kontakt mit dem aggressiven Milieu stehende Fläche geschädigt. Chemische Untersuchungen des Materials der visuell auf den Werkstoffoberflächen erkennbaren Schadstellen zeigten, dass sich die Schädigungen typischerweise durch die lokale Abnahme der Gehalte von Calciumhydroxid, verbunden mit der Zunahme der Gehalte von Calciumcarbonat auszeichnen. Im fortgeschrittenen Stadium dieser Schädigung ist in den aufgeweichten Bereichen das Bindemittel der zementgebundenen Beschichtungen vollständig abgebaut. Besonders erwähnenswert ist, dass diese Schädigungen teilweise bereits wenige Monate nach der Erstellung einer Beschichtung beobachtet werden. Ungewöhnlich an dem als hydrolytische Korrosion bezeichneten Schaden (z. B. Wittmann, 1996) ist die häufig beobachtete Anordnung der geschädigten Bereiche in regelmäßigen, z. T. orthogonalen Mustern.

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt wurden verschiedene Forschungsprojekte durchgeführt, um die Ursachen dieses Schadens aufzuklären. Die im Rahmen dieser Projekte entwickelten Modelle zum Schadensmechanismus sind aber derzeit in der Fachwelt noch umstritten, unter anderem weil bisher eine allgemein akzeptierte, detaillierte Charakterisierung dieser Schäden fehlt. Voraussetzung für die Entwicklung eines Modells zum Mechanismus der hydrolytischen Korrosion ist weiterhin die Erfassung der grundlegenden Prozesse, die beim Kontakt zementgebundener Werkstoffe mit Wasser an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser ablaufen.

Zementgebundene Werkstoffe sind chemisch reaktive, poröse Systeme, die in chemisch-physikalischen Wechselwirkungen mit der Umgebung stehen. Das ist vor allem in ständigem Kontakt mit Wasser der Fall. Bedingt durch Transportprozesse und chemische Reaktionen kön-

nen chemische Gleichgewichte verschoben werden. Konsequenz ist, dass das System versucht, einen neuen Gleichgewichtszustand zu erreichen, wozu dann z. T. längerfristige werkstoffschädigende Reaktionen ablaufen müssen. Diese Prozesse beginnen an der Kontaktfläche Werkstoff/Wasser. Die Reaktionen im Bereich dieser Grenzfläche sind somit von zentraler Bedeutung für den weiteren Reaktionsverlauf und somit ausschlaggebend für die Dauerhaftigkeit.

Zielsetzungen der Arbeit waren daher die grundlegende Charakterisierung der mineralischen Grenzflächen sowie der dort ablaufenden Reaktionen und Transportprozesse. Dies ist die Voraussetzung für das Verständnis der Mechanismen, die zur hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe in ständigem Kontakt mit Wasser führen.

Zur Untersuchung der reaktiven Transportprozesse im Bereich der Grenzfläche Werkstoff/Wasser wurden daher - besonders im Hinblick auf die in Trinkwasserbehältern herrschenden speziellen Randbedingungen wie z. B. Temperaturen in der Größenordnung von 10°C bei relativen Luftfeuchtigkeiten von nahezu 100% - verschiedene Expositionsarten berücksichtigt. Durch grundlegende Untersuchungen der Wechselwirkungen frischer Oberflächen zementgebundener Systeme in Kontakt mit Wässern unterschiedlicher Zusammensetzung sollten die Mechanismen der werkstoffschädigenden Reaktionen in Abhängigkeit von verschiedenen physikalisch-chemischen Randbedingungen aufgeklärt werden. Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von in der Praxis eingesetzten Beschichtungsmaterialien sollten in Abhängigkeit von Werkstoffeigenschaften wie z. B. der Porosität und von unterschiedlichen Expositionsbedingungen durchgeführt werden, um auch Ansatzpunkte für die Konzeption dauerhafterer Beschichtungsmaterialien in der Praxis zu schaffen.

Ausgehend von den Ergebnissen der Laboruntersuchungen und der detaillierten chemisch-mineralogischen Charakterisierung der Schädigungen an Praxisbeispielen sollte ein Modell entwickelt werden, welches den ursächlichen Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung der in der Praxis beobachteten Erscheinungsbilder der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe erklären kann.

## 2 Zementgebundene Werkstoffe

### 2.1 Vorbemerkungen

Zementgebundene Werkstoffe wie Beton und Mörtel sind Kompositwerkstoffe, die sich aus Zementstein - einem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Zement mit Wasser - und der Gesteinskörnung zusammensetzen. Durch Variation von eingesetzter Zementart, der Art und Zusammensetzung der Gesteinskörnung und durch Zusätze von chemisch reaktiven Additiven können die Eigenschaften zementgebundener Werkstoffe den jeweiligen Anforderungen gezielt angepasst werden. Die eingesetzte Gesteinskörnung ist in der Regel chemisch inert und beeinflusst im Wesentlichen nur das mechanische Verhalten des Werkstoffs.

Der Herstellung zementgebundener Werkstoffe ist ein prinzipieller Reaktionsverlauf gemein: Die Zugabe von Wasser führt zu einer chemischen Reaktion der Bestandteile des Zements. Diese führt zur Ausbildung des Zementsteins, welcher die Gesteinskörnung zu einem mechanisch stabilen Kompositwerkstoff verbindet. Der Zementstein besteht aus einer Vielfalt an verschiedenen, chemisch sehr komplex aufgebauten Hydratphasen. Das Werkstoffverhalten zementgebundener Materialien wird wesentlich durch das Gefüge der Hydratphasen sowie durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften bestimmt (Henning und Knöfel, 1997). Prinzipiell lässt sich dieser Reaktionsverlauf als Hydratationsreaktion auffassen. Jedoch ist der Zementstein ein nano- und mikroporöses Multikomponentensystem und chemisch sehr reaktiv. Struktur, Gefüge und Reaktivität dieses Materials sind jedoch bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht im Detail verstanden. Dies ist jedoch Voraussetzung, um Fragestellungen bezüglich der Dauerhaftigkeit, im Speziellen der chemischen Beständigkeit, beantworten zu können, die gerade bei Werkstoffen des Bauwesens eine zentrale Rolle spielen. Die chemischen Reaktionen in diesem Multikomponentensystem, aber auch dessen struktureller Aufbau sind bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten. Auf den Modellen der chemischen Reaktionen basieren wiederum Modelle, die sowohl die Erhärtung als auch die Ursachen für die mechanische Stabilität des Werkstoffs zu beschreiben suchen und die ihrerseits Rückschlüsse auf den strukturellen Aufbau (Gefüge) und damit auch auf die Reaktivität zulassen. In den folgenden Kapiteln 2.2 bis 2.6 werden die Prinzipien der Reaktionen, die bei der Herstellung zementgebundener Werkstoffe ablaufen, skizziert und Modelle, die chemische und strukturelle Charakteristika des Zementsteines beschreiben, vorgestellt.

## 2.2 Komponenten zementgebundener Werkstoffe

### 2.2.1 Zement

Zement wird durch thermische Umsetzung eines Gemischs aus Kalkstein und Ton sowie weiterer Rohstoffe, welche eine vergleichbare Gesamtzusammensetzung haben, bei ca. 1450°C hergestellt (Taylor, 1997). Dabei entsteht ein als Zementklinker bezeichnetes Mineralgemisch, welches sich im Wesentlichen aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Klinkermineralen zusammensetzt. Die Mengenanteile der verschiedenen Klinkerminerale können variieren. In Tabelle 1 sind Ergebnisse einer statistischen Erhebung aus dem Jahr 1998 zusammengestellt (Tennis, 1999).

**Tabelle 1:** Zusammensetzung des Zementklinkers in Portlandzement nach Tennis (1999)

Klinkerkomponente	Chemische Formel	Zementchemische Bezeichnung	Mittl. Anteil in Portlandzement [Gew.%]
Tricalciumsilikat	$3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	56 (min: 42, max: 66)
Dicalciumsilikat	$2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	17 (min: 9, max: 30)
Tricalciumaluminat	$3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	9 (min: 6, max: 14)
Tetracalciumaluminatferrit	$4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	8 (min: 1, max: 12)

Neben den Klinkermineralien enthält Zementklinker untergeordnete Anteile an Erdalkali- und Alkalimetallverbindungen, welche nicht in den Klinkermineralen strukturell gebunden sind. Der Gehalt der freien Erdalkalioxide liegt für  $\text{CaO}_{\text{frei}}$  bei ~ 1 Gew.% und für  $\text{MgO}_{\text{frei}}$  bei Mg-reichen Klinkern in der Größenordnung von ~ 2-3 Gew.%. Der Alkaligehalt wird über Zementrohstoffe und beim Klinkerbrand eingesetzte Brennstoffe eingetragen. In der Regel liegen die Alkalien im Zementklinker als Sulfate vor. Der Anteil an Alkalien liegt für  $\text{K}_2\text{O}$  zwischen 0,1 und 1,5 Gew.% sowie für  $\text{Na}_2\text{O}$  zwischen 0,1 und 0,8 Gew.% (Stark und Wicht, 2000). Die leichtlöslichen Alkali- und Erdalkaliverbindungen beeinflussen das chemische Reaktionsverhalten des Zementklinkers mit Wasser und sind bei der Einstellung chemischer Gleichgewichte zwischen der Porenlösung und Festphasen zementgebundener Werkstoffe von Bedeutung.

Nach der thermischen Herstellung der Klinkerminerale werden diese mit einem Anteil von bis zu 5 Gew.% Calciumsulfat (Anhydrit/Gips) vermengt und gemahlen. Durch den Zusatz der sulfatischen Komponenten lässt sich das Erhärtungsverhalten des Zementes steuern (vgl. Kapitel 2.3.1).

In der Praxis kommen verschiedene Zementarten zum Einsatz, die sich in Art und Menge weiterer Bestandteile unterscheiden. In Tabelle 2 ist eine Übersicht der zur Herstellung zementgebundener Werkstoffe nach EN 197-1 (2004) üblichen Zemente dargestellt.

**Tabelle 2:** Ausgangszemente für zementgebundene Werkstoffe nach EN 197-1 (2004)

Zementart	Bezeichnung	Klinkeranteil [Gew.%]	Zusatzstoffe
<b>CEM I</b>	<b>Portlandzement</b>	95-100	
	<b>Portlandkompositzement</b>		
	Portlandkalksteinzement		Kalkstein
	Portlandhüttenzement		Hüttersand
<b>CEM II</b>	Portlandflugaschezement	65-94	Flugasche
	Portlandpuzzolanzement		Puzzolan
	Portlandschieferzement		gebrannter Schiefer
	Portlandsilicastaubzement		Silicastaub
	Portlandkompositzement		Diverse
<b>CEM III</b>	<b>Hochofenzement</b>	5-35	Hüttersand
<b>CEM IV</b>	<b>Puzzolanzement</b>	64-89	Flugasche Puzzolan
<b>CEM V</b>	<b>Kompositzement</b>	20-64	Hüttersand und Puzzolan und/oder Flugasche

Unterschieden werden bei den Portlandzementen der in der englischen Literatur als ordinary portland cement (OPC) bezeichnete graue Zement und weiße Portlandzemente (WPC). Diese beiden Portlandzementtypen werden nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt (Stark und Wicht, 2000). Bezüglich ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich im Wesentlichen hinsichtlich ihres Gehalts an der Klinkerphase  $C_4AF$ , dessen Anteil sich beim Weißzement mit ca. 1 Gew.% deutlich von dem der grauen OPCs mit maximal 12 Gew.% unterscheidet (z. B. Thomas et al., 2003).

### 2.2.2 Zugabewasser

Zur Herstellung zementgebundener Werkstoffe gilt Trinkwasser sowie im Allgemeinen in der Natur vorkommendes Wasser als geeignet, soweit es nicht Bestandteile enthält, die das Erhärten oder andere Eigenschaften des Betons ungünstig beeinflussen oder den Korrosionsschutz der Bewehrung beeinträchtigen. Technische Regelungen bezüglich der Wasserzusammensetzung finden sich in DIN EN 1008 (2002) sowie im DBV-Merkblatt Zugabewasser für Beton (DBV, 1996)

### 2.2.3 Gesteinskörnung

Die Gesteinskörnungen, die als Zuschlagstoff für zementgebundene Werkstoffe Einsatz finden, müssen ausreichend verwitterungsbeständig sein. Darüber hinaus dürfen sie nur geringe Mengen an Bestandteilen enthalten, die unter Nutzungsbedingungen des Werkstoffs chemisch bzw. physikalisch instabil sind (z. B. quellfähige Tone, Eisensulfide, Sulfatminerale). Technische Regelungen bezüglich der Anforderungen an Gesteinskörnungen für zementgebundene

Werkstoffe wie Mörtel bzw. Betone finden sich in DIN EN 12620 (2003) sowie in DIN EN 13139 (2002). In der Regel kommen hier Fraktionen natürlicher Gesteine (z. B. Granit, Basalt, Gneis, Kalkstein) oder Kiese und Sande zur Verwendung. Für die Herstellung spezieller Werkstoffe wie z. B. Leichtbetone werden Materialien wie Bims, Blähton, geblähte Schlacken, aber auch organische Stoffe wie Styropor oder Holz eingesetzt. Trockenmörteln, wie sie auch bei Trinkwasserbehältern eingesetzt werden, wird in der Regel eine Gesteinskörnung aus Quarz und/oder Calcit zugesetzt.

### **2.2.4 Zusatzmittel und -stoffe**

In der Beton- und Mörteltechnologie findet eine Vielfalt von Zusatzmitteln und -stoffen Verwendung, die durch Beeinflussung der Reaktionen bei der Erhärtung Eigenschaften des Frisch- oder Festbetons beeinflussen. Durch gezielten Einsatz dieser Substanzen werden beispielsweise das Abbindeverhalten, die Verarbeitbarkeit und die Dauerhaftigkeit des Werkstoffs beeinflusst. Unterschieden werden Zusatzmittel und Zusatzstoffe. Zusatzmittel werden dem System in Form von wässrigen Lösungen zugegeben. Üblicherweise handelt es sich bei Beton-zusatzmitteln um Substanzen, die während der Erhärtungsphase des zementgebundenen Werkstoffs die rheologischen Eigenschaften (Fließmittel, Betonverflüssiger) oder den zeitlichen Verlauf der Erhärtung beeinflussen (Verzögerer, Beschleuniger). Unter dem Begriff Zusatzstoffe subsumiert man in der Regel Feststoffe, die dem System als feindisperse Suspension zugegeben werden. Diese Stoffe werden üblicherweise zur Modifikation der Gefügeeigenschaften des erhärteten oder erhärtenden Werkstoffs eingesetzt. Inaktive Zusatzstoffe erfüllen ihre Funktion aufgrund von Korngröße oder -form (z. B. Fasern, Quarzmehl oder Pigmente), reaktive Zusatzstoffe beeinflussen das Werkstoffgefüge durch chemische Reaktionen (z. B. Silicafume oder puzzolane Komponenten). Einen Überblick über Funktionsweise der verschiedenen Zusatzmittel und -stoffe gibt das Zement-Merkblatt Betontechnik, Betonzusätze Zusatzmittel und Zusatzstoffe (Kampen, 2005). Trockenmörteln für die Erstellung von dünnen Beschichtungen wird beispielsweise oft Methylzellulose zugesetzt. Dadurch lassen sich Eigenschaften des Mörtels wie Wasserrückhaltung, Viskosität oder Adhäsion zu den Oberflächen verbessern, was wiederum hilft, eine schwindinduzierte Rissbildung zu vermeiden.

## 2.3 Herstellung und Erhärtung zementgebundener Werkstoffe

### 2.3.1 Chemische Reaktionen bei der Erhärtung zementgebundener Werkstoffe

#### 2.3.1.1 Vorbemerkungen

Zur Herstellung zementgebundener Werkstoffe werden die Komponenten Zement, Gesteinskörnung, Zugabewasser, Zusatzmittel und -stoffe intensiv gemischt. Die Erhärtung dieses Gemenges verläuft prinzipiell nach dem im Folgenden skizzierten Reaktionsschema. Die Klinkerkomponenten des Zements, d. h. die Calciumsilikate, -aluminat- und -aluminatferri- te, reagieren mit dem Zugabewasser zu komplex zusammengesetzten Hydratphasen. Im Allgemeinen werden diese Reaktionen als Lösungs- und Fällungsreaktionen aufgefasst. Die Hydratationsreaktionen sind sehr komplex, so dass bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt kein einheitliches Reaktionsmodell existiert. Aktuelle Forschungsarbeiten versuchen, die komplexen Reaktionsmechanismen durch thermodynamische Modellierungen zu fassen (Lothenbach und Winnefeld, 2006). Insbesondere eine Beeinflussung der Hydratationsreaktion durch weitere Bestandteile des Zements (z. B. durch Kalkmehl als Füller) wird derzeit in der Literatur intensiv diskutiert (Matschei et al., 2007). Im Folgenden werden daher die prinzipiellen Reaktionen der Klinkerminerale mit dem Zugabewasser vereinfacht vorgestellt.

#### 2.3.1.2 Hydratation der silikatischen Zementbestandteile $C_3S$ und $\beta$ - $C_2S$

Die Reaktionen der silikatischen Komponenten  $C_3S$  (Gleichung 1) und  $\beta$ - $C_2S$  (Gleichung 2) sind durch allgemeine Reaktionsgleichungen beschrieben, da sich in Abhängigkeit von den Rahmenbedingungen (z. B. der Wasserverfügbarkeit) als Reaktionsprodukte Calcium-Silikat-Hydrate (CSH) variabler Zusammensetzung bilden (Stark und Wicht, 2000).



Aus diesem Grund wird die Zusammensetzung der Calcium-Silikat-Hydrate üblicherweise durch die molaren Verhältnisse von  $CaO/SiO_2$  und  $H_2O/SiO_2$  charakterisiert. Als durchschnittliche Zusammensetzung der CSH-Phasen gilt nach Stark und Wicht (2000)  $C_3S_2H_4$ . Die CSH-Phasen sind weitgehend amorph und werden deshalb in der Regel als CSH-Gele aufgefasst (Taylor, 2000). In ihrem strukturellen Aufbau ähneln sie den natürlichen Mineralphasen Tobermorit ( $C_5S_6H_9$ ) und Jennit ( $C_9S_6H_{11}$ ). Detaillierte Untersuchungen zur mineralogischen Struktur der CSH-Phasen wurden beispielsweise von Garbev (2004) durchgeführt.

Bei der Hydratation von  $C_3S$  und  $\beta$ - $C_2S$  werden erhebliche Mengen an Calciumhydroxid gebildet. Dieser Bestandteil des Zementsteins ist neben den im Zement in untergeordneter Menge enthaltenen Alkalien  $Na_2O$  und  $K_2O$  für die Ausbildung eines alkalischen Milieus im Zementstein verantwortlich. Dieses basische Milieu ist von großer Bedeutung für den Korrosionsschutz von Stahlbewehrungen in zementgebundenen Werkstoffen und für die Stabilität des Zementsteins gegen Hydrolyse (Wittmann, 1996).

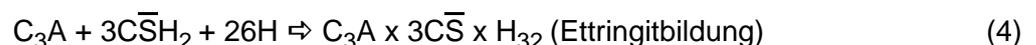
### 2.3.1.3 Hydratation der Zementbestandteile $C_3A$ und $C_4AF$

Dem Hydratationsmechanismus des Tricalciumaluminats und Tetracalciumaluminatferrits liegen sehr komplexe, zum Teil noch nicht vollständig aufgeklärte Reaktionsmechanismen zugrunde.

Der Verlauf der Hydratation der  $C_3A$ -Komponente des Zements ist nach Stark und Wicht (2000) wesentlich von der chemischen Zusammensetzung des Systems abhängig. Die Geschwindigkeit der Reaktion sowie die Zusammensetzung der Aluminathydratphasen wird durch die Anwesenheit von Sulfat im System gesteuert. In Abwesenheit von Sulfat hydratisiert  $C_3A$  sehr schnell zu Calciumaluminathydraten (Gleichung 3).



Um das damit verbundene schnelle Erstarren (flash-set) zu verhindern, werden dem Zementklinker bis zu 5 Gew.% Calciumsulfat (Gips/Anhydrit) zugemahlen. Auf den Oberflächen der  $C_3A$ -Partikel erfolgt die Ausbildung von Ettringit ( $C_3A \times 3\bar{C}\bar{S} \times H_{32}$ ), die im weiteren Verlauf zu einer Reduktion der Hydratationsgeschwindigkeit führt (Gleichung 4).



Infolge der Ettringitbildung sinkt die Verfügbarkeit von Sulfat, und Ettringit wandelt sich in Monosulfat ( $C_3A \times \bar{C}\bar{S} \times H_{12}$ ) um (Gleichung 5). Die Reaktion verläuft bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Ettringit, Monosulfat und Calciumhydroxid.

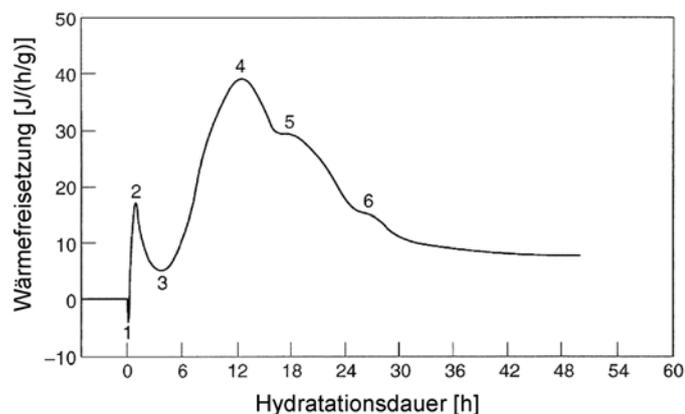


Die Hydratationsreaktion der Komponente  $C_4AF$  ist prinzipiell mit der Hydratation des  $C_3A$  vergleichbar. Die Reaktion verläuft über mehrere Stufen. Welche Reaktionsprodukte gebildet werden, hängt von der Sulfatverfügbarkeit im System ab. Da darüber hinaus die Zusammen-

setzung der  $C_4AF$ -Komponente zwischen  $C_4(A_{1,4}F_{0,6})$  und  $C_4(A_{0,6}F_{1,4})$  variieren kann, ist eine Vielzahl von Reaktionen möglich. Jedoch sind unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen die durch Hydratation von  $C_4AF$  gebildeten Reaktionsprodukte denen der  $C_3A$ -Hydratation prinzipiell ähnlich. In Abwesenheit von Sulfat bilden sich Reaktionsprodukte der Zusammensetzung  $C_y(A,F)H_x$  die sich im weiteren Verlauf in einen eisenhaltigen Hydrogranat der Zusammensetzung  $C_3(A,F)H_6$  umsetzen. Bei Anwesenheit von Sulfat im System ist das hauptsächliche Reaktionsprodukt  $C_6(A,F)\bar{S}_3H_{32}$ , aus welchem sich im weiteren Verlauf der Reaktion stabilere Phasen bilden (Odler, 1998). Die Reaktion des  $C_4AF$  verläuft langsamer als die Hydratation von  $C_3A$ , muss aber ebenfalls durch Zugabe von Sulfatträgern (Gips/Anhydrit) verzögert werden (Stark und Wicht, 2000).

#### 2.3.1.4 Zeitlicher Verlauf der Hydratationsreaktion von Zement

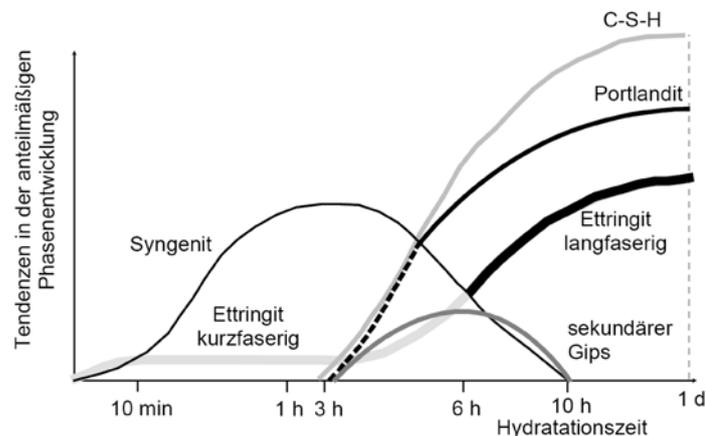
Die Gesamtheit der Hydratationsreaktionen von Zement ist ein Prozess, der sich über einen langen Zeitraum erstreckt. Eine Vielzahl komplexer Reaktionen läuft innerhalb der ersten Tage ab. Thermodynamische Modellierungen zeigen, dass die Reaktionen selbst nach einem Zeitraum in der Größenordnung von Jahren keinen Gleichgewichtszustand erreichen (Lothenbach und Winnefeld, 2006). Da die Hydratationsreaktionen der Klinkerminerale exotherme Prozesse sind, kann der Reaktionsverlauf über die Messung der freigesetzten Wärme verfolgt werden. Ein aus dem zeitlichen Verlauf der Wärmefreisetzung abgeleitetes Modell des Hydratationsmechanismus findet sich beispielsweise bei Odler (1998). Abbildung 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Wärmefreisetzung bei der Hydratation eines Portlandzements (Odler, 1998). Durch Mischen des Zements mit einer entsprechenden Menge Wasser, d. h. in einem Massenverhältnis Wasser/Zement von 0,3-0,7 (w/z-Wert), wird eine homogene Suspension der Zementbestandteile hergestellt.



**Abbildung 1:** Zeitlicher Verlauf der Wärmefreisetzung bei der Hydratation eines Portlandzements nach Odler (1998)

Zu Beginn der Reaktion erfolgt die endotherme Lösung leicht löslicher Komponenten (z. B. Kaliumsulfat) (Peak 1). Nach wenigen Minuten wird Wärme durch die exotherme Hydratationsreaktion an den Oberflächen der Zementklinkerpartikel freigesetzt (Peak 2). Dem folgenden von Odler (1998) als dormante Phase bezeichneten Zeitraum (Bereich 3), in welchem die Hydratation scheinbar nahezu zum Erliegen kommt, schließt sich die exotherme Bildung des CSH-Gels aus den silikatischen Klinkerkomponenten an (Bereich 4). Im weiteren Verlauf der Zementhydratation führen die in Kapitel 2.3.1.3 skizzierten Reaktionen der Aluminatphasen und Aluminatferritphasen zu den weiteren exothermen Peaks (Peaks 5 und 6).

Ein von Locher et al. (1976) vorgestelltes Modell der zeitlichen Entwicklung der Festphasenzusammensetzung von Zementstein während der Hydratation wurde auf Basis detaillierter ESEM-Untersuchungen (Environmental Scanning Electron Microscope, vgl. Kapitel 5.6) der Hydratation der einzelnen Klinkerkomponenten durch Stark et al. (2001a, b) verfeinert (Abbildung 2). Die Entwicklung der Phasenzusammensetzung korreliert mit der Wärmefreisetzung im zeitlichen Verlauf der Hydratation. Des Weiteren konnten Stark et al. (2001a, b) in ihren Untersuchungen zeigen, dass die Entwicklung sowohl der Phasenzusammensetzung als auch des Zementsteingefüges von der Zusammensetzung, der Mahlfeinheit der Zementklinker sowie insbesondere von Transportvorgängen im Gefüge des hydratisierenden Zements abhängt.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Hydratphasen bei der Hydratation eines alkalireichen Zements nach Stark et al. (2001a, b)

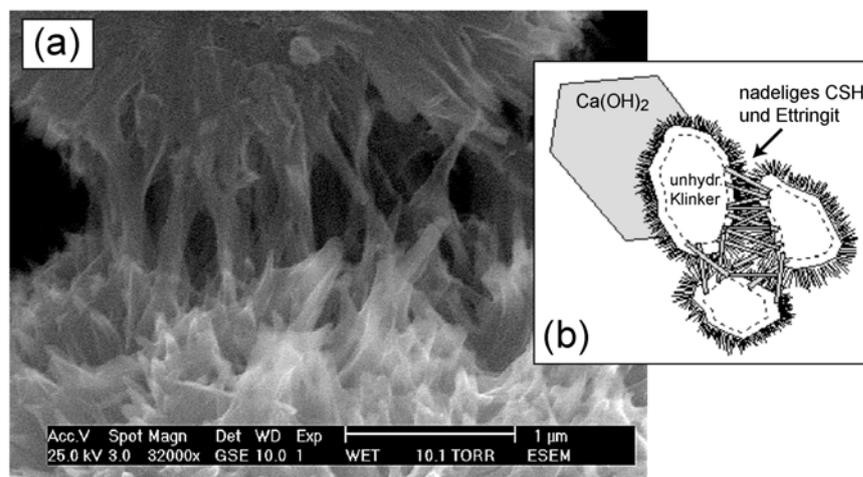
## 2.3.2 Modelle zur Entwicklung des Gefüges von Zementstein

### 2.3.2.1 Vorbemerkungen

Die Hydratation der Klinkerkomponenten des Zements führt zur Ausbildung eines mechanisch stabilen Geflechts der Hydratphasen. Neben der chemischen Zusammensetzung der Festphasen spielt für die Charakteristika zementgebundener Werkstoffe, insbesondere bezüg-

lich ihrer chemischen Beständigkeit, das Porengefüge des Festkörpers Zementstein eine zentrale Rolle. Die Mechanismen chemischer Angriffe sind untrennbar mit den Eigenschaften des Porengefüges verbunden, da die chemische Stabilität des Systems durch chemische Gleichgewichte bestimmt ist, die zwischen den Festphasen und der in den Poren enthaltenen wässrigen Phase bestehen. Den Zusammenhängen zwischen der im Gefüge des Zementsteins enthaltenen Wassermenge und den physikalischen Rahmenbedingungen wie Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit kommt daher eine zentrale Bedeutung zu. Durch die vorgestellten Modelle wird neben dem Verständnis mechanischer Effekte, wie z. B. der mit einer Reduktion des Wassergehalts verbundene Volumenverlust (Schwinden), die Grundlage zum Verständnis des Wasserhaushalts in zementgebundenen Werkstoffen gegeben.

Das Gefüge des Zementsteins wird als intensive Verwachsung der nanoskaligen Hydratationsprodukte aufgefasst. Stark et al. (2001a,b) konnten den Gefügebau durch ESEM-Untersuchungen visualisieren und nannten als einen Grund für die mechanische Stabilität des Zementsteins die millionenfache Verzahnung der Hydratationsprodukte. Abbildung 3a zeigt eine ESEM-Aufnahme der Verwachsung der Hydratphasen und Abbildung 3b ein schematisches Gefügemodell des Zementsteins nach einer 24-stündigen Hydratation.



**Abbildung 3:** (a) ESEM-Aufnahme der Verwachsung nadeliger CSH-Phasen und (b) Modell des Zementsteingefüges nach Stark et al. (2001a, b)

Das Porengefüge zementgebundener Systeme umfasst ein Porenspektrum von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Millimetern. Der Ausbildung von Poren in verschiedenen Porengrößenbereichen liegen unterschiedliche Bildungsmechanismen zugrunde. Eine scharfe Abgrenzung ist allerdings nicht möglich. In Tabelle 3 ist eine Zusammenstellung der Klassifizierung der Poren in einem zementgebundenen Werkstoff mit ergänzenden Angaben zu den betontechnologischen Maßnahmen, die mit deren Ausbildung in Zusammenhang stehen, nach

Setzer (1991) und IUPAC (1972) dargestellt. Im Folgenden werden Modelle und Mechanismen vorgestellt, die zur Ausbildung des Porengefüges mit einem Kapillarporen- und einem Gelporenbereich im Zementstein führen. Die Ausbildung der größeren Luft- und Verdichtungsporen sind nicht durch den Reaktionsverlauf des Systems Zement-Wasser gesteuert, sondern im Rahmen der Werkstoffherstellung durch betontechnologische Maßnahmen erzeugt.

**Tabelle 3:** Klassifizierung der Poren in einem zementgebundenen Werkstoff mit ergänzenden Angaben zu den betontechnologischen Maßnahmen, nach Setzer (1991) und IUPAC (1972)

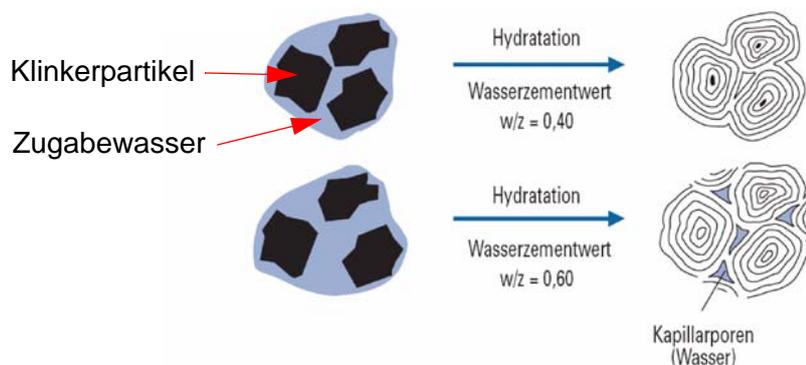
Betontechnologische Maßnahmen	Porenart		Poreneinteilung nach Setzer (1991)	Poreneinteilung nach IUPAC (1972)
Verdichten	Verdichtungs-poren	Grobporen	> 2 mm	-
Luftporenbildner	Luftporen	Makrokapillaren	50 µm - 2 mm	50 µm - 2 mm
w/z-Wert	Kapillarporen	Kapillaren	2 µm - 50 µm	2 µm - 50 µm
		Mikrokapillaren	50 nm - 2 µm	50 nm - 2 µm
Hydratation und Zementart	Gelporen	Mesogelporen	2 nm - 50 nm	2 nm - 50 nm
		Mikrogelporen	<2 nm	<2 nm

### 2.3.2.2 Modell zur Entwicklung des Kapillarporengefüges von Zementstein

Direkt nach dem ersten Kontakt des Zements mit dem Zugabewasser tritt eine Steigerung der Viskosität der Suspension auf. Strubble (1991) benennt als Ursache dafür eine Koagulation der Zementpartikel auf Grund von schwachen Van-der-Waals-Kräften und unterschiedlichen Zetapotenzialen. Mit Einsetzen der Hydratation der Klinkerkomponenten beginnt die weitere Erstarrung der Suspension. Infolge der Hydratation ändert sich das Verhältnis von Festphasen zur Flüssigphase. Dieser Umstand führt über ein anfängliches Ansteifen zum Erstarren des Systems. Mit der Zunahme des Anteils der Hydratphasen steigt auch die Zahl an möglichen Berührungspunkten. Daher ist eine Ursache für das Erstarren der Suspension nach Odler (1998) in der Ausbildung von Bindungskräften zwischen sich berührenden Hydratphasen zu sehen. Der Aufbau des Porengefüges der Kapillarporen in Zementstein ist im Wesentlichen durch das Verhältnis der Menge des Zugabewassers zur Zementmenge (w/z-Wert) bedingt. In Abbildung 4 ist in einem vereinfachten Modell die Gefügeentwicklung des Zementsteins bei unterschiedlichen Mengen an Zugabewasser veranschaulicht. Bei einem w/z-Wert von 0,4 ist eine ausreichende Menge Wasser vorhanden, um die Hydratationsreaktion der Klinkerkomponenten vollständig ablaufen zu lassen. Das sich ausbildende Porengefüge wird im Wesentlichen durch die sich bei der Hydratationsreaktion ausbildenden Gelporen aufgebaut. Bei einer

Zugabewassermenge, die über der theoretisch benötigten Menge liegt, bleibt am Ende der Hydratationsreaktion ungebundenes Wasser im System. Das durch dieses Wasser ausgefüllte Volumen bildet den Raum für Kapillarporen aus.

Bei Untersuchungen der Hydratation von Klinkerpartikeln in Suspension des Zugabewassers wurde festgestellt, dass die Reaktion durch die Ausbildung von Schichten hydratisierten Materials auf den Klinkerpartikeln stark gehemmt werden kann (z. B. Jennings und Pratt, 1979; Sujata und Jennings, 1992), so dass im Kernbereich der Partikel noch unhydratisierter Klinker vorliegt. Das überschüssige Wasser kann ebenfalls zur Ausbildung von Kapillarporen führen.



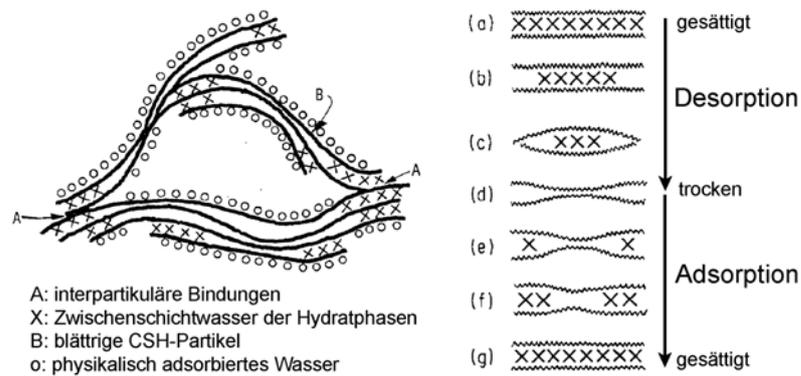
**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Zement bei unterschiedlichen  $w/z$ -Werten nach Zementtaschenbuch 2002 (2002)

### 2.3.2.3 Modelle zur Entwicklung des Mikrogefüges der Hydratphasen

Powers und Brownard (1948) schlugen ein Modell vor, welches die Entwicklung des Porengefüges des Zementsteins auf Basis der kolloidalen Größe der bei der Hydratation gebildeten Hydratphasen beschreibt. Da der Volumenanspruch der Hydratphasen geringer ist als der der Reaktionsedukte, postulierten sie die Entwicklung eines nanoskaligen Porensystems im Zuge der Hydratationsreaktion.

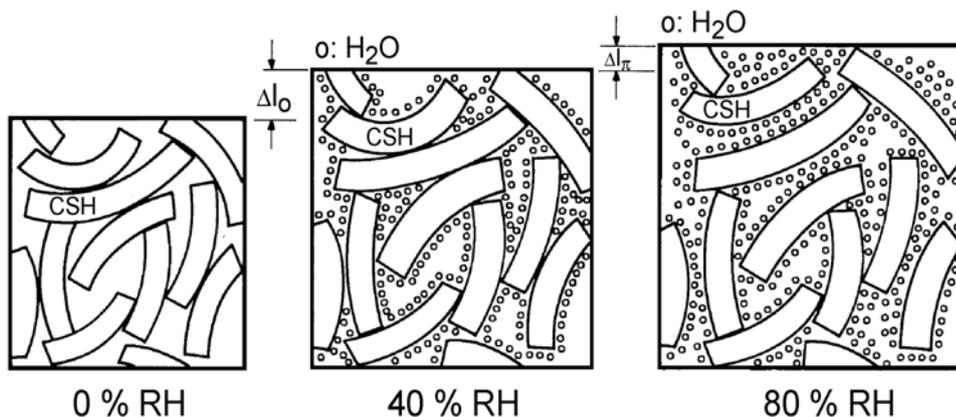
Feldmann und Sereda (1968) erweiterten die Modellvorstellung. In ihrem Modell, dargestellt in Abbildung 5, wird das CSH-Gel als Agglomerat aus blättrigen Hydratpartikeln aufgefasst, welche nur wenige Moleküllagen dick sind. Sie unterschieden zwischen Zwischenschichtwasser, welches Bestandteil der chemischen Struktur der CSH-Phasen ist, und Wasser, welches physikalisch auf den Partikeloberflächen gebunden ist. Die Zwischenschichten der Hydrate können in Abhängigkeit von Wasserdampfpartialdruck und Temperatur mehr oder weniger Wasser enthalten. Infolge einer Änderung dieser Rahmenbedingungen ändert sich ihr Volumenanspruch.

In den Arbeiten von Setzer und Wittmann (1974), Wittmann (1976), Uebelhack und Wittmann (1976), Wittmann (1977) und Wittmann (1991) wurde das so genannte Münchner Modell



**Abbildung 5:** Modell für hydratisierten Zement und die Wasseraufnahme und -abgabe des CSH-Gels, nach Feldmann und Sereda (1968)

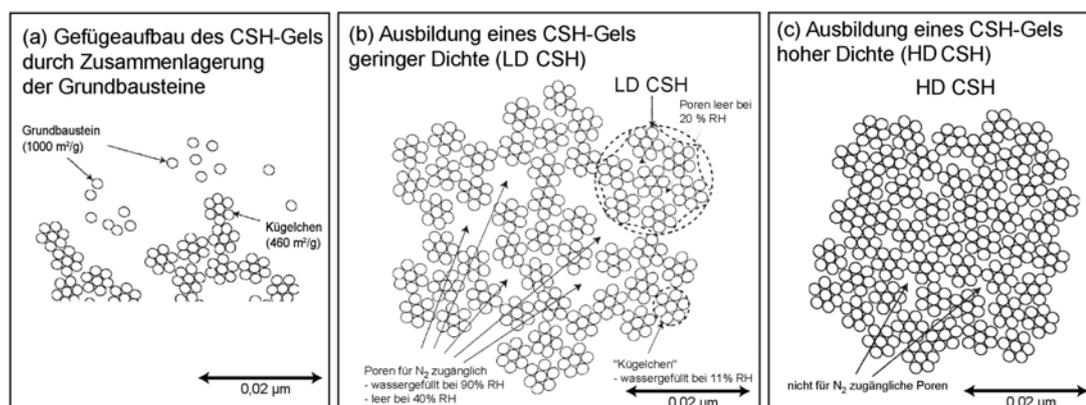
entwickelt. Nach diesem Modell werden sowohl die Art als auch die Stärke der Bindungskräfte zwischen den Hydratphasen erhärtenden Zementleims von Oberflächeneffekten bestimmt. Danach wird das CSH-Gel des Zementsteins als Xerogel aufgefasst, d. h. als poröser Feststoff mit einer netzwerkartigen Struktur, der aus der Trocknung eines Gels hervorgegangen ist. Die Kohäsion des CSH-Gels wird durch die freie Oberflächenenergie der Hydratpartikel und den Spaltdruck bestimmt, der sich zwischen Partikeln in Abhängigkeit von der Adsorption von Wasser auf deren Oberflächen ausbildet. Mit diesem Modell ließen sich makroskopische Werkstoffeigenschaften erfassen wie z. B. der vom Feuchtegehalt abhängige Volumenanspruch des Zementsteins (Abbildung 6). Bei zementgebundenen Beschichtungssystemen, die z. T. nur in einer Stärke von wenigen Millimetern appliziert werden, sind diese Zusammenhänge von großer Bedeutung, da es infolge der Kontraktion durch eine Reduktion des Wassergehalts dieser Systeme zu Rissbildungen kommen kann.



**Abbildung 6:** Längenänderungsverhalten des Zementsteins bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten nach dem Münchner Modell, nach Wittmann (1991)

Diesen Modellvorstellungen fügte Chappuis (1999) die Bilanzierung von anziehenden Van-der-Waals-Kräften und abstoßenden Wechselwirkungen der elektrischen Doppelschichten auf den Oberflächen der Partikel hinzu. Zentral für die Kohäsion der Hydratpartikel in zementgebundenen Systemen ist die Anwesenheit interpartikulärer Wasserfilme zwischen den einzelnen Partikeln.

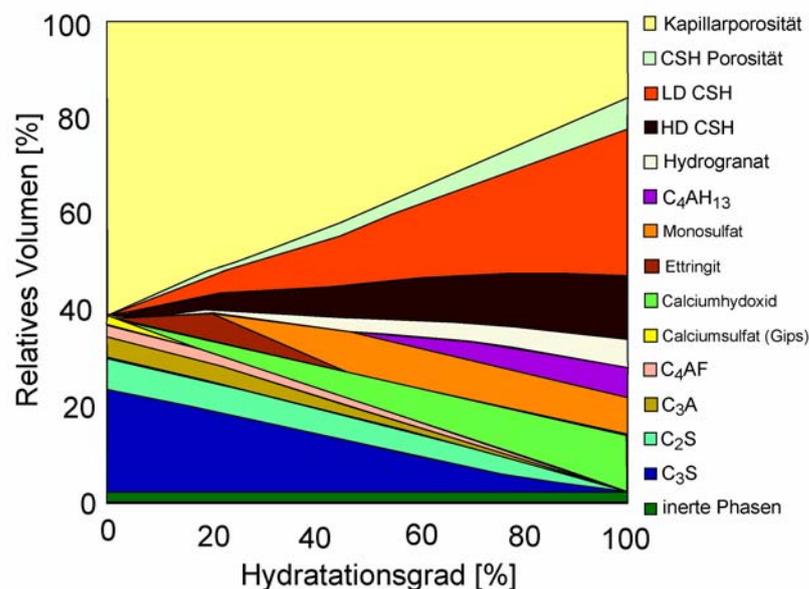
Jennings (2000) schlug ein Modell zum Aufbau der Nano- und Mikrostruktur des CSH-Gels vor. Der Fokus seiner Betrachtungsweise liegt auf der Erfassung der strukturellen Charakteristika des Gefüges in der Größenordnung  $<0,1 \mu\text{m}$ , welches quantitativ die Oberflächeneigenschaften sowie Art, Struktur und Dichte der gefügeaufbauenden Einheiten beschreibt. In Abbildung 7 ist das von Jennings (2000) vorgestellte Modell schematisch dargestellt. Dem Modell liegt die Verbindung von als kugelförmig betrachteten Hydratphasen als kleinste Baueinheiten zugrunde (Abbildung 7a). Auf Basis von Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen dem Mikrogefüge der Hydratationsprodukte und dem Hydratationsgrad postuliert er die Existenz von zwei verschiedenen CSH-Gel-Typen, die sich in der Packungsdichte ihrer Baueinheiten unterscheiden. Nach Jennings (2000) wird ein weniger dichtes CSH-Gel (LD CSH) in einer früheren Phase der Hydratation gebildet, in welcher das hydratisierende System zu einem größeren Anteil aus freiem Wasser besteht (Abbildung 7b). Das dichtere CSH-Gel (HD CSH) bildet sich in einer späten Phase der Hydratation, in welcher dem Wachstum der Hydratphasen nur noch ein geringer Raum zur Verfügung steht (Abbildung 7c). Die differenzierte Betrachtungsweise des CSH-Gels mit den Bestandteilen eines CSH-Gels hoher Dichte und eines CSH-Gels niedriger Dichte steht im Einklang mit Gefügeuntersuchungen und gestattet die Modellierung der spezifischen Oberfläche, der Dichte und des Porengefüges der Strukturen  $<0,1 \mu\text{m}$  des Zementsteins.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung des Modells zur Ausbildung des nanoskaligen Gefüges bei der Hydratation von Zement, (a) Mechanismus des Gefügebauens, (b) Ausbildung eines CSH-Gels niedriger Dichte (LD CSH) und (c) Ausbildung eines CSH-Gels hoher Dichte (HD CSH), nach Jennings (2000)

### 2.3.2.4 Gefügebau des Zementsteins

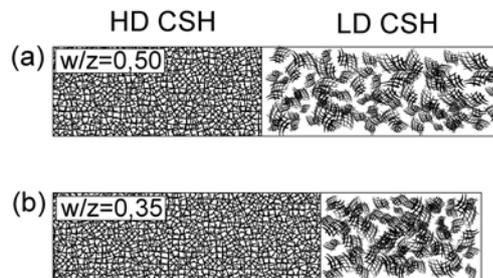
Abbildung 8 zeigt die Entwicklung der Volumenanteile des Porengefüges und der an den Hydratationsreaktionen beteiligten Festphasen in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad - dem Verhältnis von Hydratphasen und den Reaktionsedukten - nach Tennis und Jennings (2000). Dargestellt sind die Ergebnisse von Modellierungen des Reaktionsverlaufs eines Portlandzements durchschnittlicher Zusammensetzung mit einem w/z-Wert von 0,5. Der Volumenanteil der Hydratphasen und der Anteil der als CSH-Porosität gekennzeichneten Gelporen steigt mit zunehmendem Hydratationsgrad des Systems. Die Kapillarporosität nimmt mit zunehmendem Hydratationsgrad ab.



**Abbildung 8:** Modellierung der relativen Volumenanteile der bei der Hydratation beteiligten Phasen eines Portlandzements durchschnittlicher Zusammensetzung (w/z=0,5), nach Tennis und Jennings (2000)

Die Entwicklung der Phasenzusammensetzung und des Porengefüges des Zementsteins wird neben Einflussgrößen wie der Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung des Zements durch den w/z-Wert beeinflusst (Matsushita et al., 2007). Eine differenzierte Betrachtung des Aufbaus des CSH-Gels - als wesentlichem Bestandteil des Zementsteins - in Abhängigkeit vom w/z-Wert erarbeiteten Tennis und Jennings (2000) auf Basis von Untersuchungen des N<sub>2</sub>-Sorptionsverhaltens an CSH-Gelen gleichen Hydratationsgrads. In Abbildung 9 ist schematisch der Zusammenhang zwischen dem w/z-Wert und den Anteilen der von Jennings (2000) beschriebenen CSH-Gel-Typen (LD CSH und HD CSH) dargestellt. Die Hydratation bei hohen w/z-Werten führt zu einem großen Volumenanspruch der Gesamtheit der Festphasen

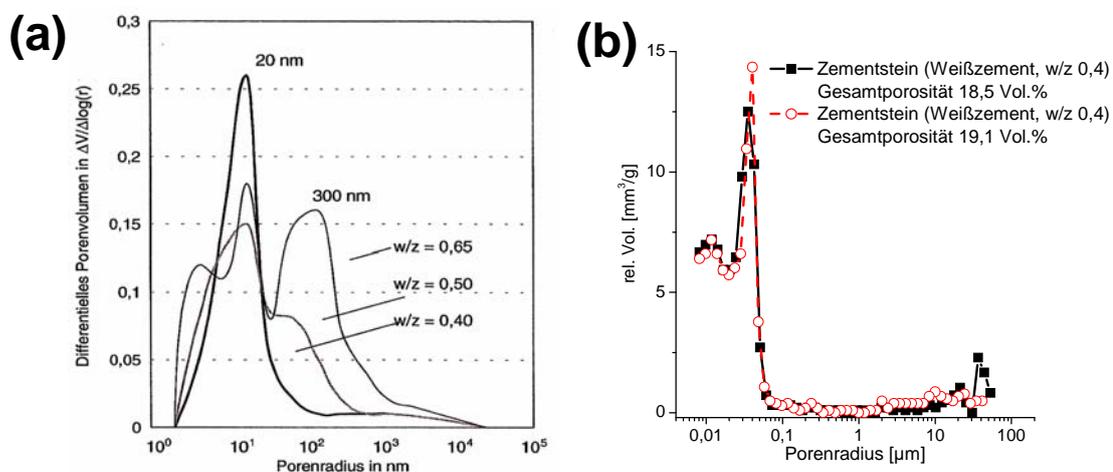
aber auch einem höheren Anteil eines weniger dicht gepackten CSH-Gels als die Hydratation bei einem niedrigeren w/z-Wert.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung des Modells zweier CSH-Gel-Typen (Low-Density und High-Density CSH) als Reaktionsprodukt der Hydratation bei w/z-Werten von (a) 0,5 und (b) 0,35, nach Tennis und Jennings (2000)

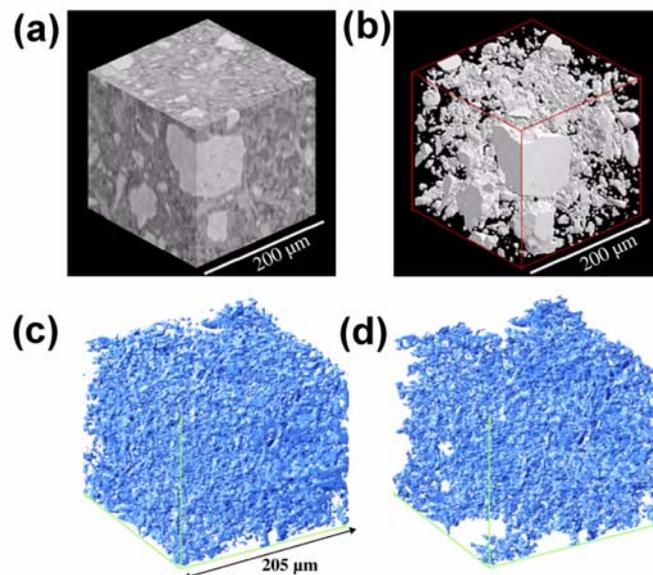
Eine quantitative Charakterisierung des Porengefüges zementgebundener Systeme hinsichtlich einer Porengrößenverteilung (Tabelle 3) ist für Betrachtungen des chemischen Reaktionsverhaltens - speziell im Hinblick auf Mechanismen chemischer Angriffe - von zentraler Bedeutung (Haga et al., 2005b). Dafür spielt neben der Nanoporosität, deren Charakterisierung sich aktuelle Forschungsarbeiten unter Einsatz indirekter Methoden wie der Untersuchung des Gasadsorptionsverhaltens und der Kleinwinkelstreuung von Neutronen (SANS) (z. B. Jennings et al., 2007) nähern, das Porengefüge der Kapillarporen eine zentrale Rolle.

Die Porengrößenverteilung des Kapillarporensystems wird ebenfalls durch eine indirekte Methode, die Quecksilberdruckporosimetrie (vgl. Kapitel 5.4), erfasst. In Abbildung 10 sind typische, mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilungen dargestellt (Abbildung 10a nach Stark und Wicht (2000) und Abbildung 10b Ergebnisse eigener Untersuchungen).



**Abbildung 10:** Porenradienverteilung bestimmt mit Quecksilberdruckporosimetrie (a) nach Stark und Wicht (2000) und (b) Ergebnisse eigener Untersuchungen

Neben der Charakterisierung der Porengrößenverteilung des Zementsteins ist dabei auch die Erfassung der Vernetzung des Porensystems von zentraler Bedeutung. Die Charakterisierung über Intrusionstechniken wie Quecksilberdruckporosimetrie (Kapitel 5.4) oder Galliumintrusionstechniken (Kurumisawa und Tanaka, 2006) birgt methodisch bedingte Schwächen (z. B. Olson et al., 1997). Gefügecharakterisierungen mittels Röntgenmikrotomographie mit Synchrotronstrahlung und numerischen Bildauswertungen vermitteln einen Eindruck der komplexen Struktur des Porengefüges (Abbildung 11), sind aber durch das Auflösungsvermögen der Methode (Größenordnung  $\mu\text{m}$ ) beschränkt (Gallucci et al., 2007). Aus den Daten des in Abbildung 11a dargestellten Volumensegments wurden die Volumina nicht hydratisierten Klinkers (Abbildung 11b), des gesamten Porenraums (Abbildung 11c) sowie die miteinander direkt in Verbindung stehenden Porenräume (Abbildung 11d) errechnet.



**Abbildung 11:** Röntgenmikrotomographie einer 3 d alten Zementsteinprobe (w/z 0,5), (a) untersuchtes Volumensegment, (b) Modell des Volumens nicht hydratisierten Klinkers, (c) gesamtes Porenvolumen und (d) System miteinander in Verbindung stehender Poren, nach Gallucci et al. (2007)

Diese Untersuchungen sowie auch die Ergebnisse aus Modellierungen der Konnektivität des Porensystems führen Navi und Pignat (1996) zu dem Schluss, dass ein großer Anteil der Kapillarporen ein verbundenes Netzwerk bildet.

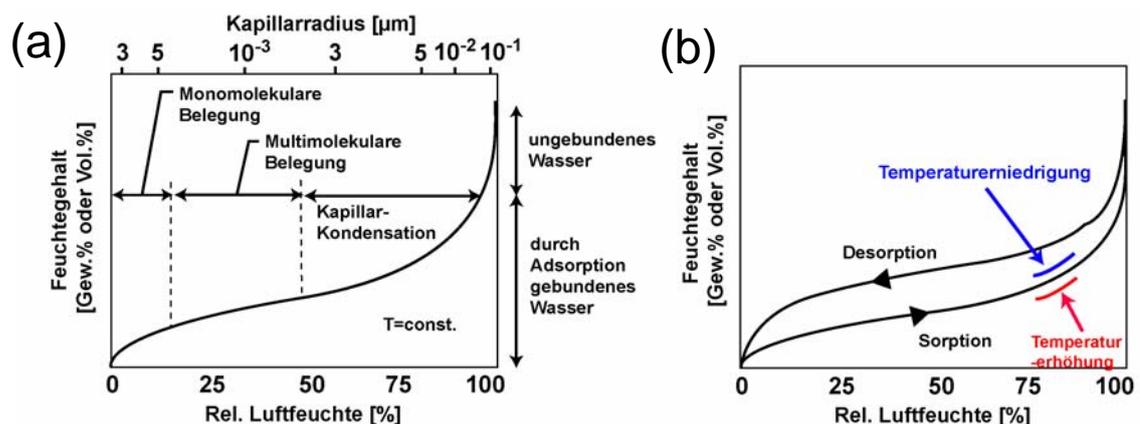
Durch den Wasserhaushalt in diesem Porensystem - bestehend aus Nanoporesität und Kapillarporesität - wird wesentlich das Reaktionsverhalten zementgebundener Werkstoffe bestimmt. Das Porensystem ist der Transportraum, über welchen Eintrag sowie Austrag chemischer Verbindungen in zementgebundene Werkstoffe ablaufen können. Daher ist es in Bezug auf ihr chemisches Verhalten und ihre Reaktivität der limitierende Faktor.

## 2.4 Eigenschaften zementgebundener Werkstoffe

### 2.4.1 Zusammenhang zwischen dem Feuchtehaushalt von Zementstein und der relativen Luftfeuchtigkeit

Auf Basis der skizzierten Modellvorstellungen des Porengefüges von CSH-Gel und Zementstein lassen sich Aussagen bezüglich des Wassergehalts im Porenraum in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte treffen.

Bei einer Veränderung der relativen Luftfeuchte unter isothermen Bedingungen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Zwischen dem Feuchtegehalt des Zementsteins und der relativen Luftfeuchte besteht ein komplexer Zusammenhang. Er ist unter anderem abhängig davon, ob sich der Zementstein in einer Austrocknungsphase (Desorption) oder einer Befeuchtungsphase (Sorption, Kapillarkondensation) befindet. Die Hysterese - schematisch dargestellt in Abbildung 12b nach Kießl (1983) - ist auf die Geometrie der Poren zurückzuführen (Sosoro, 1995).



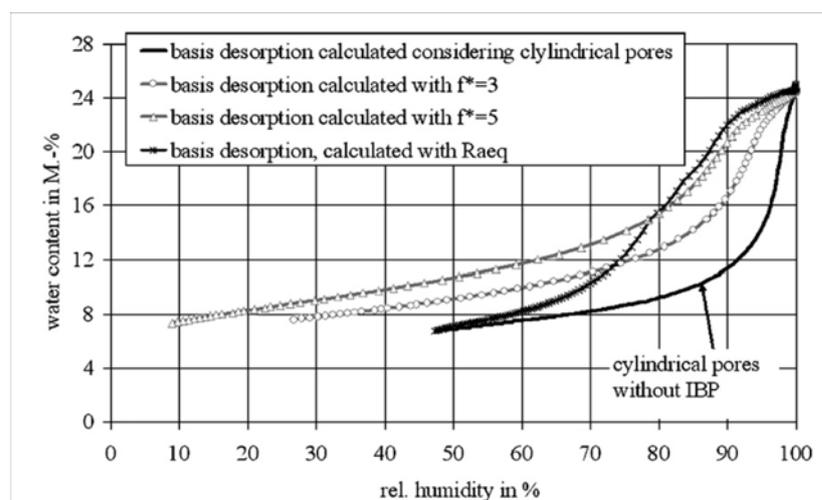
**Abbildung 12:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Feuchtegehalt zementgebundener Werkstoffe und der relativen Luftfeuchte, (a) Zusammenhang zwischen Feuchteaufnahme und Porengröße (nach Zylinderporenmodell), (b) Hystereseeffekt und Temperatureinfluss auf die Lage der Sorptionsisotherme, nach Kießl (1983)

Im Bereich einer relativen Luftfeuchtigkeit bis 95%, dem Bereich der Sorptionsfeuchte, wird der Wassergehalt des Porenraums durch die in Abbildung 12 skizzierten Mechanismen der Sorption bzw. Kapillarkondensation bestimmt. Im Kapillarwasserbereich, d. h. bei relativen Luftfeuchtigkeiten  $> 95\%$  nimmt die Wasseraufnahme deutlich zu. In diesem Bereich können kapillarporöse Systeme aus der Atmosphäre Wasser bis zum Erreichen der freien Wassersättigung aufnehmen (Krus, 1995). Die freie Wassersättigung eines Materials ist der Feuchtezustand, der sich durch freies Saugen ohne Einwirkung äußerer Kräfte unter Normaldruck einstellt. Im Zustand freier Wassersättigung kapillarporöser Baustoffe ist nicht der gesamte Porenraum mit Wasser gefüllt, da Gaseinschlüsse Teile des Porenvolumens belegen können. Eine Über-

schreitung der freien Wassersättigung (Übersättigungsbereich) ist nach Krus (1995) nur durch Änderung des äußeren Drucks oder durch lange Kontaktzeiten mit Wasser möglich, in denen eingeschlossene Gasvolumina in Lösung gehen können.

Der Temperatureinfluss auf die Lage der Sorptionsisothermen nach Kießl (1983) ist in Abbildung 12b dargestellt. Bei einer Temperaturerniedrigung steigt bei konstanter relativer Luftfeuchte der Feuchtegehalt.

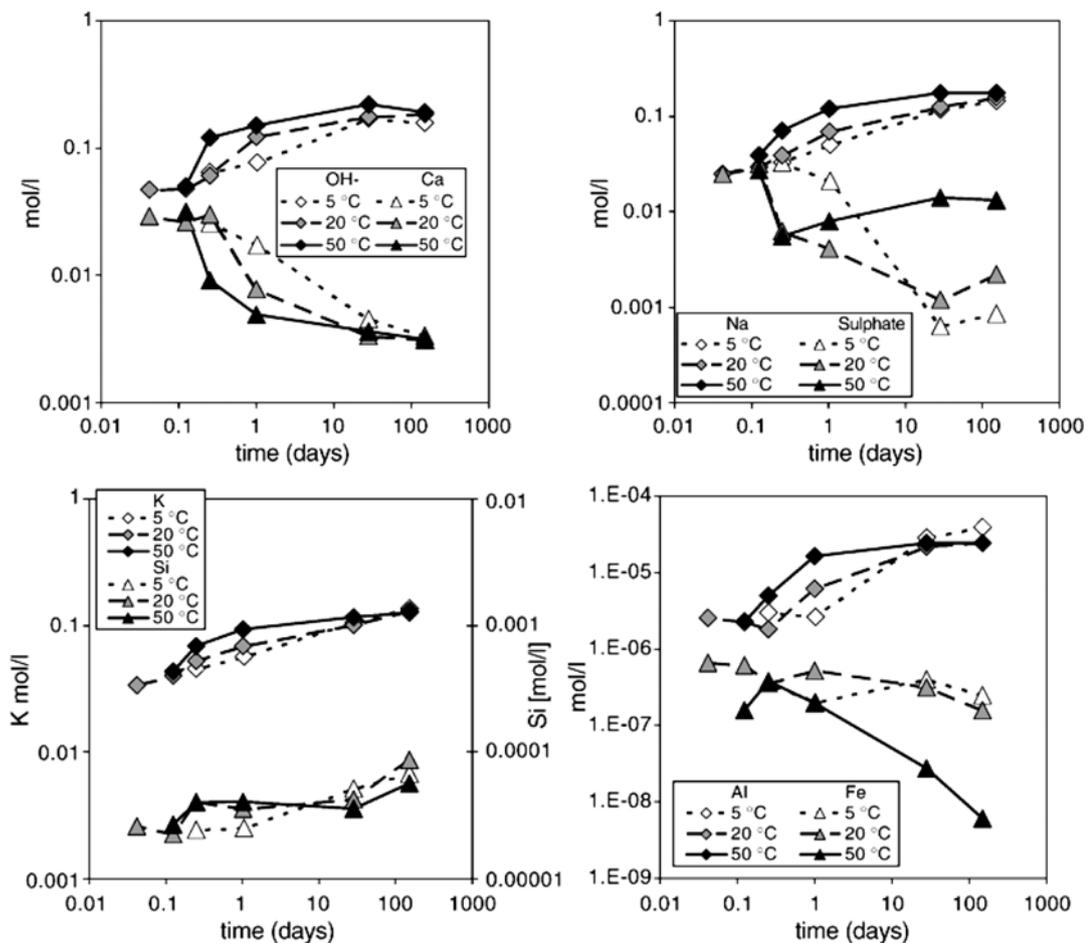
Espinosa und Franke (2006) formulierten ein Modell (Ink Bottle Pore-Modell) zur quantitativen Beschreibung des Feuchtezustands von Zementstein unter Verwendung eines verfeinerten Porenmodells, welches lokale Verengungen im Porennetzwerk berücksichtigt (Flaschenhalsporen). Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse experimentell verifizierter Berechnungen von Espinosa und Franke (2006) des isothermen Desorptionsverhaltens eines Zementsteins ( $w/z=0,5$ ) unter Variation der Radienverteilung der Flaschenhalsporen. Die mit  $f^*=3$  gekennzeichnete Isotherme stellt die Annahme größerer Porenradien in der Porengrößenverteilung der Flaschenhalsporen dar als die mit  $f^*=5$  gekennzeichnete Isotherme. Durch die von Espinosa und Franke (2006) vorgenommene Verfeinerung des Porenmodells im Vergleich zum Zylinderporenmodell zeigte sich, dass der Gleichgewichtsfeuchtegehalt mit steigendem Anteil kleiner Flaschenhalsporen im Porengrößenspektrum steigt. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass bezüglich des Feuchtehaushalts zementgebundener Werkstoffe bei Luftfechtigkeiten der Größenordnung von 90% noch kein einheitliches Bild bezüglich des Feuchtehaushalts existiert. So berichten Snyder und Bentz (2004) von negativen Beeinträchtigungen des Hydratationsverlaufs frischer zementgebundener Systeme aufgrund geringer Verfügbarkeit von Wasser bei relativen Luftfechtigkeiten von 90%.



**Abbildung 13:** Messung und Berechnung (Ink Bottle Pore-Modell) von Sorptions- und Desorptionsisothermen für Zementstein eines  $w/z$ -Werts von 0,5 (Trocknung: Reduktion der Luftfeuchtigkeit bei 23°C), aus Espinosa und Franke (2006)

### 2.4.2 Zusammensetzung der Porenlösung

Im Zuge der Lösungs- und Ausfällungsreaktionen bei der Hydratation der Bestandteile des Zements verändert sich die mit Reaktionsprodukten und -edukten interagierende wässrige Phase hinsichtlich ihres Volumenanteils am Gesamtsystem und ihrer Zusammensetzung. Prinzipiell sind im Porenwasser Ca, Na, K, Si, Al und Fe sowie  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{OH}^-$  gelöst. Für die Alkalien und Erdalkalien sowie für die anionischen Bestandteile liegen die Konzentrationen in der Größenordnung von mmol/L, wohingegen für Si, Al und Fe Gehalte in der Größenordnung  $\mu\text{mol/L}$  und kleiner festgestellt wurden. Detaillierte Untersuchungen der zeitlichen Entwicklung der Porenwasserzusammensetzung in Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen bei der Hydratation wurden von Lothenbach et al. (2007) und Thomas et al. (2003) vorgestellt. In Abbildung 14 sind die Ergebnisse von Lothenbach et al. (2007) dargestellt.



**Abbildung 14:** Zeitliche Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung einer Zementsteinprobe bei Hydratationstemperaturen von 5°C, 20°C und 50°C, nach Lothenbach et al. (2007)

Rothstein et al. (2002) bzw. Thomas et al. (2003) stellten die Untersuchungsergebnisse für grauen Portlandzement den Resultaten für weißen Portlandzement (OPC und WPC) gegenüber. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigten, dass die Entwicklung der Porenwasserchemie im Verlauf der Hydratation von der Ausgangszusammensetzung des Zements abhängt.

Betrachtet man den Zementstein nach vollständiger Hydratation als geschlossenes System, so ist der Zementstein ein poröser Festkörper, dessen feste Bestandteile in einem chemischen Gleichgewicht mit der Porenlösung stehen. Insbesondere durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen Calciumhydroxid und dem Porenwasser mit den gelösten weiteren Bestandteilen (Alkalien) stellt sich im Porenwasser ein pH-Wert von 12-13,5 ein (Thomas et al., 2003). Rothstein et al. (2002) stellten fest, dass die Porenlösung von OPC und WPC nach einer Hydratationsdauer >10 h bezüglich Calciumhydroxid übersättigt ist.

Die Zusammensetzung der Porenlösung bezüglich Calcium wird nach Untersuchungen von Duchesne und Reardon (1995) auch vom Alkaligehalt beeinflusst. Mit zunehmendem Alkaligehalt beobachteten sie einen verminderten Calciumgehalt in der Lösung im Gleichgewicht mit den Festphasen.

Die chemischen Gleichgewichte zwischen Porenlösung und Festphasen bestimmen wesentlich die chemische Stabilität und das Reaktionsverhalten des Gesamtsystems Zementstein.

### **2.4.3 Transportprozesse in zementgebundenen Systemen**

#### 2.4.3.1 Feuchtetransport im Porengefüge zementgebundener Systeme

Der Feuchtetransport kann im Porennetzwerk des Zementsteins in Form von flüssigem Wasser oder als Wasserdampf erfolgen. Der Wasserdampftransport wird in der Regel als Diffusionsprozess infolge eines Gradienten im Wasserdampfpartialdruck als treibende Kraft aufgefasst und kann durch die Diffusionsgesetze der physikalischen Chemie (Ficksche Gesetze) beschrieben werden.

Der Fluidtransport in porösen Körpern wird durch das Porengefüge, die Transportmechanismen wie Diffusion, kapillares Saugen sowie die Durchströmung unter einem Druckgradienten und durch die Wechselwirkungen zwischen Fluid und porösem Körper bestimmt (Jacobs, 1994). Das Porengefüge des Zementsteins ist in der Lage, aktiv flüssiges Wasser in sich aufzunehmen. Der Mechanismus des sogenannten kapillaren Saugens lässt sich an der Modellvorstellung von in Glaskapillaren aufsteigendem Wasser veranschaulichen. Dieser Effekt wird durch die Oberflächenspannung des Wassers und die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und der festen Oberfläche der Glaskapillaren hervorgerufen. Das kapillare Saugverhalten zementgebundener Systeme ist jedoch aufgrund der Komplexität des Porengefüges und der

chemischen Heterogenität der Poreinnenwände nicht physikalisch fundiert analytisch zu beschreiben (Sasse und Riecken, 1996). Die aktive Wasseraufnahme durch kapillares Saugen führt jedoch zum Zustand der freien Sättigung des Porenraums mit flüssigem Wasser (Krus, 1995). Für weiterführende Betrachtungen sei auf die Literatur verwiesen (z. B. Sosoro, 1995 und Krus, 1995).

Der durch Druckdifferenz erzwungene Flüssigkeitstransport durch poröse Materialien kann mit dem Darcyschen Gesetz für inkompressible Fluide beschrieben werden. Basierend auf der Modellvorstellung eines homogen von Zylinderkapillaren durchzogenen Körpers wird es in differenzieller Schreibweise durch die Gleichungen 6 und 7 wiedergegeben (Jacobs, 1994).

$$Q = k \cdot \frac{A}{\eta} \frac{dp}{dl} \quad (6)$$

$$\text{mit } k = \frac{R^2 \varepsilon}{8} \quad (7)$$

*Q*: spez. Fluss [ $m^3/s$ ]

$\eta$ : dynamische Viskosität [ $Ns/m^2$ ]

*p*: Druck [ $Pa$ ]

*R*: Radius (der Zylinderkapillaren) [ $m$ ]

*A*: Querschnittsfläche senkrecht zum Fluss [ $m^2$ ]

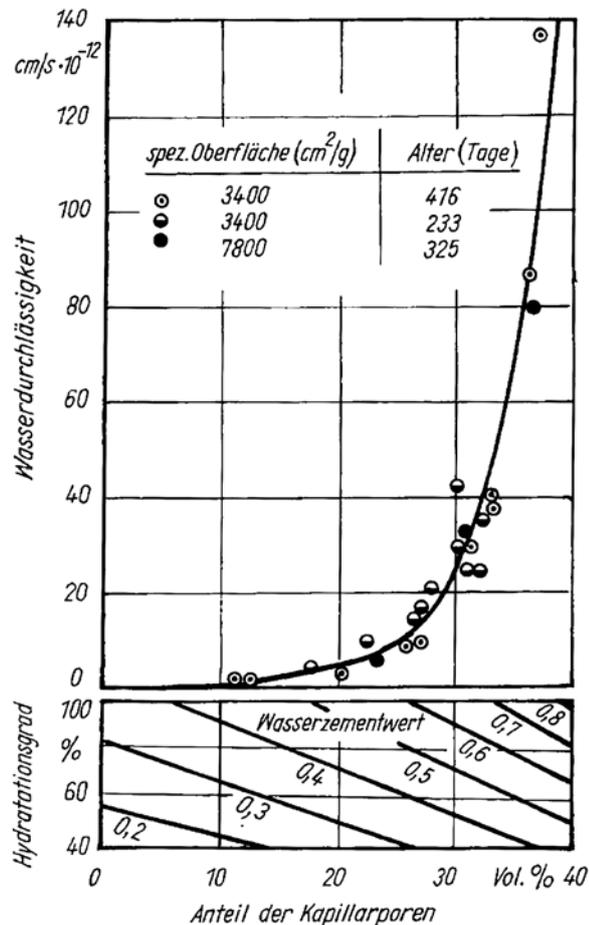
*l*: Länge, in Flussrichtung [ $m$ ]

$\varepsilon$ : Porosität [Vol. %]

*k*: Permeabilität(skoeffizient) [ $m^2$ ]

Der durch eine Druckdifferenz getriebene Fluidtransport durch poröse Systeme wird in der Regel durch Angabe der Permeabilität *k* oder des Durchlässigkeitsbeiwerts *K* [ $m/s$ ], einer material- und fluidspezifischen Größe, die funktionell mit der Permeabilität *k* zusammenhängt, charakterisiert. Die in Abbildung 15 dargestellten Zusammenhänge zwischen dem Durchlässigkeitsbeiwert, der Kapillarporosität und dem w/z-Wert zementgebundener Systeme nach Powers (1958) zeigen, welchen sensiblen Einfluss die Herstellungsbedingungen (w/z-Wert) auf die Werkstoffeigenschaften haben.

Cui und Cahyad (2001) stellten bei Untersuchungen an Zementsteinproben unterschiedlicher w/z-Werte und Hydratationszeiten ebenfalls einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Porosität bzw. Porengrößenverteilung und der Permeabilität von Zementstein fest. In Ergänzung zu den Zusammenhängen zwischen Kapillarporosität und der Permeabilität (z. B. Powers, 1958) wiesen sie darauf hin, dass insbesondere bei sehr dichtem Zementstein (niedriger w/z-Wert, lange Hydratationszeiten) neben der Kapillarporosität auch Poren in der Größenordnung der Gelporen für die Permeabilität von Bedeutung sind. Ihre aus Ergebnissen der Quecksilberdruckporosimetrie berechneten Werte für die Permeabilität korrelierten mit experimentell bestimmten Permeabilitäten.



**Abbildung 15:** Wasserdurchlässigkeit von Zementstein in Abhängigkeit von der Kapillarporosität, vom w/z-Wert und vom Hydratationsgrad, nach Powers (1958)

Nach Jacobs (1994) ist die Gaspermeabilität immer gleich groß oder größer als die Wasserpermeabilität. Mit abnehmender Permeabilität nimmt dieser Unterschied auf bis zu vier Zehnerpotenzen zu. Der Sättigungszustand des Porensystems mit Wasser hat nach Jacobs (1994) einen dominanten Einfluss auf die Permeabilität (Wasserpermeabilität aber auch Gaspermeabilität). Ein wassergesättigtes Porensystem schränkt den Wasser- oder Gasfluss stark ein.

Demgegenüber können diffusive Transportprozesse mit steigendem Feuchtegehalt des Porengefüges stark zunehmen.

#### 2.4.3.2 Transportprozesse im wassergesättigten Porenraum zementgebundener Systeme

Transportprozesse im Porenwasser gelöster Wasserinhaltsstoffe erfolgen in der Regel durch Diffusion. Prinzipiell ist die Triebfeder für diffusive Transportprozesse ein Konzentrationsgradient bezüglich der betrachteten gelösten Spezies im Porenwasser des Zementsteins.

Stark vereinfacht können diffusive Transportprozesse in porösen Systemen - unter der Annahme isothermer Verhältnisse und eines vollständig wassergefüllten Porenraums - durch

die Fickschen Diffusionsgesetze (Gleichung 8, eindimensionales 2. Ficksches Gesetz) nachvollzogen werden.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (8)$$

$c_i$ : Konzentration der Spezies  $i$       $D_i$ : Diffusionskoeffizient  
 $x$ : Ortskoordinate                              $t$ : Zeit

Für die Beschreibung von Transportprozessen ist diese Betrachtungsweise jedoch nicht ausreichend. Zur Modellierung der Transportprozesse in zementgebundenen Werkstoffen müssen die Charakteristika des Porengefüges sowie die chemischen Gleichgewichte der Festphasen mit der Porenlösung Berücksichtigung finden (Samson et al., 2000). Diesen komplexen Zusammenhängen versuchen sich zahlreiche numerische Modellansätze zu nähern. Speziell dem diffusiven Eintrag von in Wasser gelösten Substanzen wie z. B. Chloriden, die zu werkstoffschädigenden Reaktionen führen können, oder der Auslaugung von Bestandteilen der Festphasen (z. B. Kamali et al. 2003) widmet sich eine große Zahl von Forschungsarbeiten. Erschwerend kommt noch hinzu, dass die Auflösungsreaktionen des überwiegenden Teils der Festphasen des Zementsteins (z. B. CSH-Phasen) keine kongruenten Lösungsreaktionen sind (Harris et al., 2002). Somit ist die Reaktion des Systems auf eine Verschiebung der Gleichgewichtslage, beispielsweise durch Veränderung der Porenwasserzusammensetzung, nicht durch einfache Löslichkeitsbetrachtungen zu erfassen. Einen weiterführenden Überblick geben beispielsweise Samson et al. (2000).

Diffusive Transportprozesse von im Porenwasser gelösten Ionen können außer durch Konzentrationsgradienten auch durch äußere Einflüsse wie z. B. elektrische Felder erzwungen werden. Technisch macht man sich diese Einflussmöglichkeit bei der elektrochemischen Entsalzung von chloridbelasteten Betonteilen zu Nutze, wobei durch den Einfluss elektrischer Felder Chloride aus dem Porengefüge der Werkstoffe entfernt werden (z. B. Swamy und McHugh, 2006). Gerdes und Wittmann (1992) wiesen auf die mögliche Bedeutung dieser elektrophoretischen Effekte im Porenwasser zementgebundener Werkstoffe bezüglich der chemischen Beständigkeit dieser Materialien hin.

## 2.5 Chemische Stabilität des Zementsteins

### 2.5.1 Prinzipien der chemischen Stabilität des Zementsteins

Chemische Veränderungen der Zusammensetzung und des Gefüges durch Lösung und Kristallisationsprozesse im Zementstein führen zwangsläufig zur Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften zementgebundener Werkstoffe und in vielen Fällen zu Schädigungen, die die Funktionalität der Werkstoffe einschränken oder aufheben. Im Allgemeinen sind die Mechanismen chemischer Angriffe auf zementgebundene Werkstoffe auf die im Folgenden beschriebenen Prinzipien zurückzuführen.

Ist der Porenraum des Zementsteins wassergesättigt und im chemischen Gleichgewicht, können durch die Veränderung der äußeren Randbedingungen Transportprozesse erzwungen werden. Kommt das Porenwasser des Zementsteins in direkten Kontakt mit Wässern anderer Zusammensetzung, stellen sich Konzentrationsgradienten ein, die Diffusionsprozesse verursachen. Die Transportprozesse - sei es ein Eintrag von ionischen Bestandteilen der Wässer, welchen der Zementstein ausgesetzt ist oder ein diffusiver Austrag von ionischen Bestandteilen der Porenwässer - verändern die chemischen Gleichgewichte im Zementstein (Adenot, 1992). Das System Zementstein reagiert auf diese äußere Einwirkung mit dem Streben nach einer neuen Gleichgewichtseinstellung zwischen Porenwasser und Festphase (Moranville et al., 2004). Diese Zusammenhänge spielen für alle durch reaktive Transportprozesse verursachten chemischen Werkstoffveränderungen eine zentrale Rolle. In der Regel sind die chemischen Angriffe flächig und entwickeln sich ausgehend von der Werkstoffoberfläche, die in Kontakt mit dem angreifenden Agens steht, in die Tiefe.

### 2.5.2 Eintrag von Ionen in das Porengefüge des Zementsteins: Sulfatangriff

Der diffusive Eintrag von ionischen Bestandteilen einer wässrigen Lösung, die in Kontakt mit Zementstein ist, kann zu Fällungsreaktionen im Porenraum führen, die einerseits die Gleichgewichte zwischen Porenlösung und Festphasen beeinflussen und andererseits das Werkstoffgefüge durch den Aufbau von Kristallisationsdrücken schädigen können. Gegenstand intensiver Untersuchungen sind bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt Reaktionen, welche durch den Eintrag von Sulfat in das Porenwasser des Zementsteins ausgelöst werden. So kann beispielsweise die sekundäre Kristallisation von Ettringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \times 26\text{H}_2\text{O}$ ) unter Auflösung der Aluminathydratphasen (vgl. Kapitel 2.3.1.3) durch dessen hohen Volumenanspruch zu einer starken Schädigung des Werkstoffgefüges führen (Stark und Wicht, 2001). Insbesondere bei niedrigen Temperaturen ( $<15^\circ\text{C}$ ) und in Gegenwart von Carbonaten können hohe Sulfatkonzentrationen zur Ausbildung des Minerals Thaumazit ( $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6[\text{CO}_3][\text{SO}_4] \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) führen. Bei dieser Mineralreaktion wird das Gefüge neben auftretenden Kristallisationsdrücken durch

z. T. weitgehenden chemischen Abbau der CSH-Phasen geschädigt (Stark und Wicht, 2001). Weiterführende Informationen finden sich beispielsweise in Arbeiten von Crammond (2002) und Neville (2004).

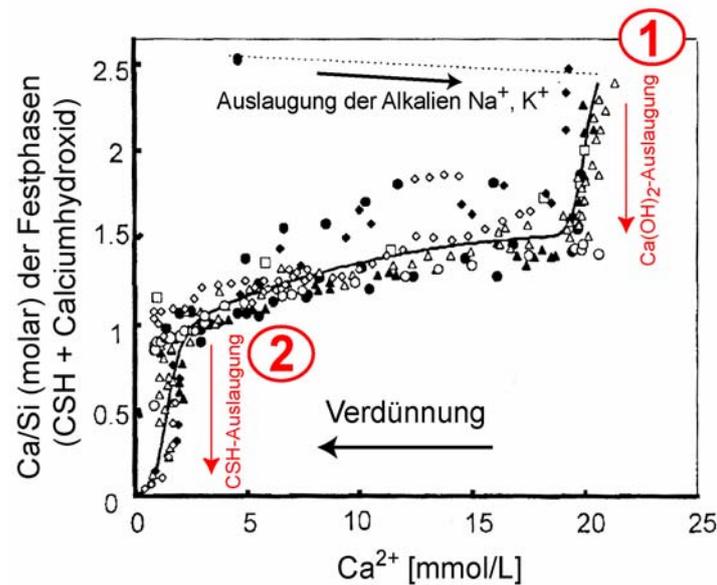
### 2.5.3 Auslaugung durch weiches Wasser

Die Summe der Gehalte an Erdalkalitionen eines Wassers wird in der Praxis mit dem Begriff der Gesamthärte beschrieben. In der Praxis werden Wässer häufig nach einer Klassifizierung in Härtegraden beurteilt, einer Einteilung, die historisch etabliert und in Europa daher nicht vereinheitlicht ist. So wird die Wasserhärte - mit der Einheit mol/m<sup>3</sup> - in Deutschland üblicherweise in °dH angegeben wobei 1°dH der Menge von 10 g CaO/m<sup>3</sup> entspricht (Sontheimer et al., 1980). Ein sehr weiches Wasser hat eine Härte von 0-4 °dH, wohingegen Wässer mit Härtegraden >30 °dH als sehr hart bezeichnet werden.

Ein diffusiver Austrag von Bestandteilen der Porenlösung des Zementsteins durch Kontakt mit weichen Wässern führt zu Auflösungsreaktionen an den Festphasen. Die Mechanismen werden anhand des Reaktionsverhaltens von Zementstein mit deionisiertem Wasser diskutiert. In Kontakt mit einem Wasser geringer Ionenstärke stellt sich gegenüber der Porenlösung des Zementsteins ein Konzentrationsgefälle ein. Die Diffusion der im Porenwasser gelösten Ionen (Ca<sup>2+</sup> und OH<sup>-</sup>, aber auch Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) in das deionisierte Wasser führt zu einer Ungleichgewichtssituation zwischen Festphasen und Porenwasser, was zu einer Lösung von Ionen aus den Festphasen führt.

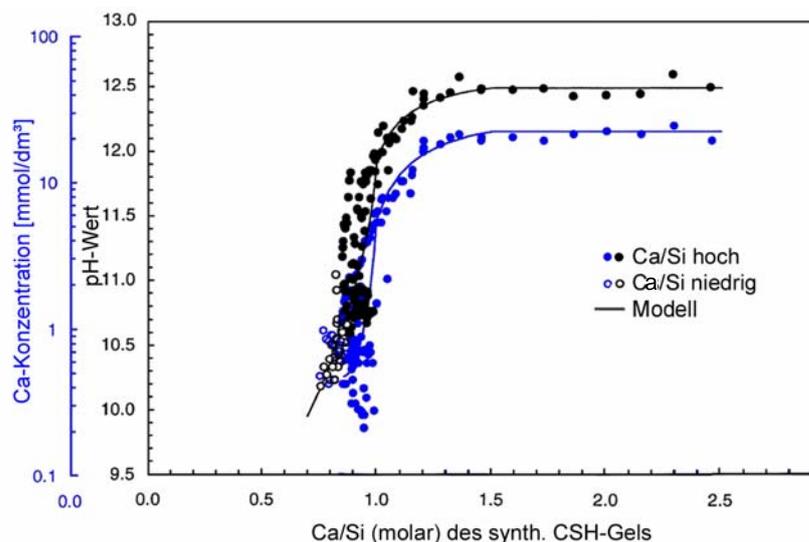
In Abbildung 16 ist der Ca-Gehalt der Porenlösung gegen das jeweilige Ca/Si-Verhältnis unter Gleichgewichtsbedingungen nach Le Bellégo et al. (2000) auf Basis von Daten aus Arbeiten von Berner (1992) und Gérard (1996) dargestellt. Bei hohen Ca-Gehalten der Porenlösung sind sowohl die CSH-Phasen als auch Calciumhydroxid stabil. Die erste Gleichgewichtsfront (1) bei Ca-Gehalten des Porenwasser von >20 mmol/L kennzeichnet den Bereich, in welchem durch Ca-Diffusion Calciumhydroxid aus dem Zementstein eluiert wird. Erst wenn das verfügbare Calciumhydroxid vollständig aufgelöst ist, wird die Gleichgewichtslage durch die CSH-Phasen kontrolliert. Im Zuge der Reduktion des Ca-Gehalts der Porenlösung von ca. 20 mmol/L auf ca. 2-3 mmol/L ist eine tendenzielle Abnahme des Ca/Si-Verhältnisses zu verzeichnen, welche durch partielles Auslaugen des CSH-Gels verursacht wird. Bei einer Ca-Konzentration unterhalb von 2 mmol/L sinkt das Ca/Si-Verhältnis auf Null ab (2). Zurück bleibt ein SiO<sub>2</sub>-Gel, welches - in dieser Form ausgelaugt - zur mechanischen Stabilität des Werkstoffes keinen Beitrag mehr leisten kann.

Der Ca-Verlust durch eine Auslaugung der CSH-Phasen wird in der Literatur als inkongruenter Lösungsprozess mit einer kontinuierlichen Erniedrigung des Ca/Si-Verhältnisses



**Abbildung 16:** Gleichgewichte zwischen den Ca-Gehalten der Porenlösung und dem jeweiligen molaren Ca/Si-Verhältnis der Festphasen in Zementstein (CSH und Calciumhydroxid), nach Le Bellégo et al. (2000) auf Basis der Arbeiten von Berner (1992) und Gérard (1996)

beschrieben (z. B. Harris et al., 2002). In Abbildung 17 ist der Zusammenhang zwischen dem Ca/Si-Verhältnis von synthetischem CSH-Gel und den Ca-Konzentrationen sowie den pH-Werten der Lösungen während der Auslaugung nach Harris et al. (2002) dargestellt. Das Ca/Si-Verhältnis und somit die Stabilität der CSH-Phasen steht in funktionellem Zusammenhang mit der Ca-Konzentration und dem pH-Wert der Lösung.



**Abbildung 17:** Ca-Gehalte (log. Skalierung) und pH-Wert in Abhängigkeit des molaren Ca/Si-Verhältnisses von synthetischem CSH-Gel, nach Harris et al. (2002)

Der damit einhergehende Materialverlust hat neben der Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Festphasen auch eine Vergrößerung des Porenraums zur Folge und erleichtert so weitere Transportprozesse (Mainguy et al., 2000) bzw. führt auf diesem Weg zur Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften des Zementsteins (Carde und Francois, 1997a, b).

Darüber hinaus hat ein diffusiver Austrag weitere Diffusionsprozesse im gesamten Porennetzwerk zur Folge, welche lokal entstandenen Konzentrationsgradienten entgegenwirken. Wird beispielsweise eine Zementsteinoberfläche einem Wasser geringer Ionenstärke ausgesetzt, so schreitet die Auslaugungsfront mit der in Gleichung 9 dargestellten zeitlichen Abhängigkeit von der wasserberührten Oberfläche hin zu größeren Tiefen vor (z. B. Le Bellégo et al., 2000 oder Haga et al., 2005b).

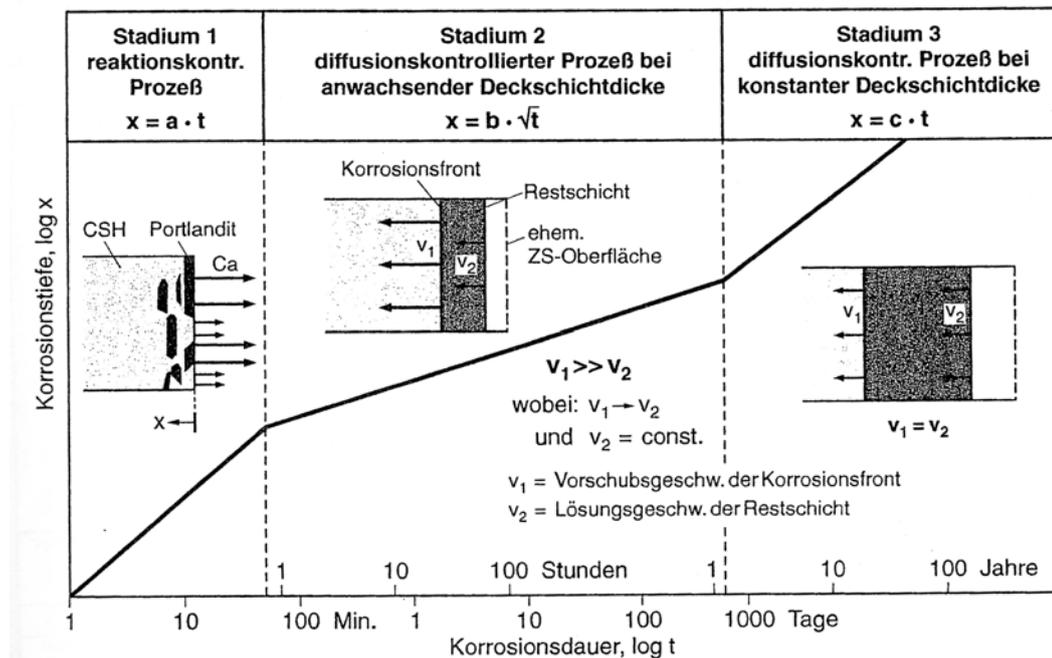
$$x = a\sqrt{t} \quad (9)$$

*x: Ortskoordinate (Eindringtiefe), t: Zeit, a: Proportionalitätskonstante*

#### 2.5.4 Angriff durch Säuren

In Kontakt mit sauren Wässern wird der pH-Wert der Porenlösung erniedrigt. Bei sauren pH-Werten sind die Festphasen des Zementsteins (Calciumhydroxid und CSH) nicht mehr stabil. Calciumhydroxid wird aufgelöst und das CSH-Gel verarmt sukzessive an Calcium, bis nur noch amorphes SiO<sub>2</sub> übrig bleibt. Prinzipiell sind die Reaktionsmechanismen denen der Auslaugung durch weiche Wässer vergleichbar (vgl. Kapitel 2.5.3). Herold (1999) beschrieb die Mechanismen und die Kinetik von Säureangriffen auf zementgebundene Werkstoffe mit dem in Abbildung 18 dargestellten Modell. Bei Kontakt mit Säure wird aus den Feststoffen des Zementsteins Calcium gelöst und diffundiert aus (Stadium 1). Dies führt zum Aufbau einer Silikatgelschicht an der Grenzfläche Zementstein/Säure, durch welche weitere Diffusionsprozesse gehemmt werden (Stadium 2). Nach Zeiträumen in der Größenordnung von Jahren ist der Fortschritt der chemischen Materialveränderungen in die Tiefe des Werkstoffes ein rein diffusionskontrollierter Prozess (Stadium 3).

Nach Herold (1999) hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Faktoren wie z. B. pH-Wert, Temperatur und den durch den w/z-Wert gegebenen Werkstoffeigenschaften ab. Prinzipiell kann der Reaktionsfortschritt nur bei schwach saurem Angriff (pH 5 und pH 7) durch einen reinen  $\sqrt{t}$ -Ansatz (vgl. Kapitel 2.5.3) erfasst werden. Herold (1999) beschrieb das Auftreten einer bräunlich gefärbten Schicht im oberflächennahen Bereich der einem sauren Angriff ausgesetzten Zementsteinproben.



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung der Korrosionsstadien und des zeitlichen Korrosionsverlaufs zementgebundener Werkstoffe, nach Herold (1999)

Die Ursache für das Auftreten dieser Schicht kann nach Faucon et al. (1996) in der Mobilisierung von Fe-Verbindungen durch den chemischen Abbau des CSH-Gels und den von Herold (1999) postulierten pH-Wert-Bedingungen im Bereich der Grenzfläche Zementstein/Säure gesehen werden.

Da die  $\text{SiO}_2$ -Gelschichten in der Praxis durch Abrasion entfernt werden können, müssen Überlegungen bezüglich Kinetik dieser Reaktionen und damit auch der Dauerhaftigkeit zementgebundener Werkstoffe deren Nutzungsbedingungen im Detail berücksichtigen.

Beddoe und Dorner (2005) stellten fest, dass die Porosität zementgebundener Werkstoffe durch Einwirkung von Säuren stark ansteigt. In ihren Untersuchungen bestimmten sie für Mörtelproben einer Porosität von 15 Vol.% nach 16 h Exposition in Essigsäure eine Porosität von 33 Vol.%. Sie wiesen darauf hin, dass die Korrosionsraten bei sauren Angriffen auf Zementstein durch die räumliche Verteilung der Gesteinskörnung und des Zementsteins - im Speziellen in der Werkstoffrandzone - beeinflusst werden.

### 2.5.5 Angriff durch kalklösende Kohlensäure

In Kontakt mit Wässern, die kalklösende Kohlensäure enthalten, können aus zementgebundenen Werkstoffen carbonatische Bestandteile gelöst werden. Die Aggressivität dieser Wässer gegenüber Carbonaten in zementgebundenen Werkstoffen hängt von ihrer Zusammensetzung ab. In natürlichen Wässern finden sich neben gelösten Inhaltsstoffen wie Alkali- und Erdalkali-

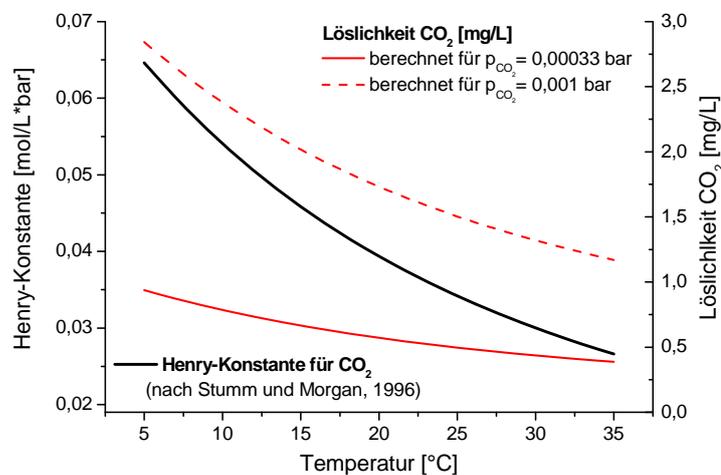
kationen, anionischen Bestandteilen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$  auch die Kohlensäurespezies  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Für die Löslichkeit von Gasen in Wasser gilt nach Sontheimer et al. (1980) mit einer für die praktischen Belange hinreichenden Genauigkeit das Gesetz von Henry-Dalton (Gleichung 10), wonach die im Wasser gelöste Gasmenge von dem Partialdruck des Gases über dem Wasser und der temperaturabhängigen Henry-Konstante abhängt:

$$C_i = K_H \cdot p_i \quad (10)$$

- $C_i$  : Konzentration des Gases i im Wasser [mol/L]  
 $p_i$  : Partialdruck des Gases i in der Gasphase [bar]  
 $K_H$  : Henry-Konstante [mol/L\* bar]

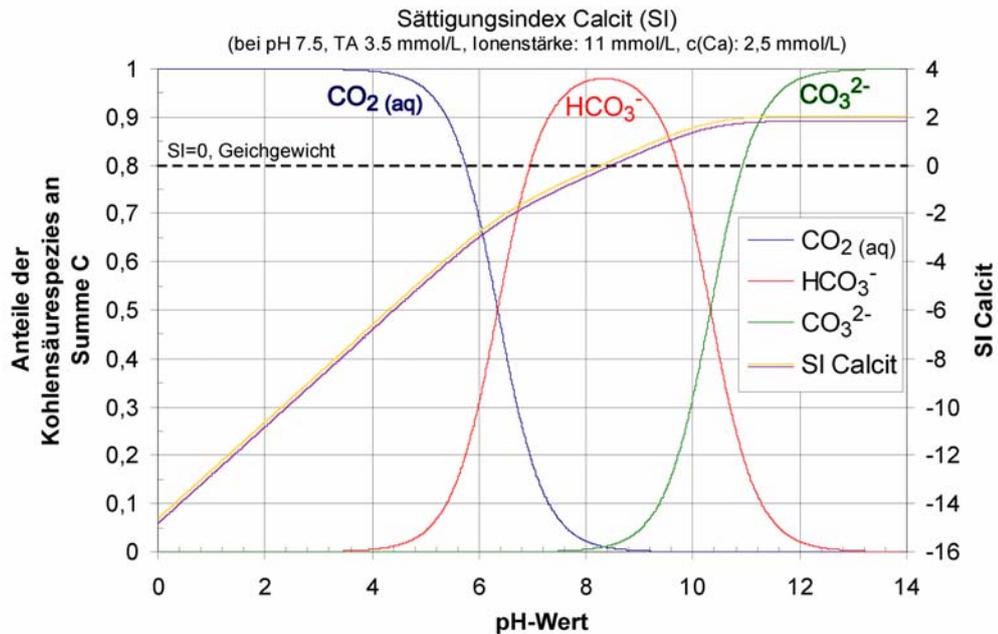
Die Henry-Konstante nimmt in der Regel mit steigender Temperatur ab, wohingegen die im Wasser gelöste Gasmenge mit steigendem Partialdruck des entsprechenden Gases zunimmt. In Abbildung 19 ist die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante sowie der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit für zwei unterschiedliche  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke in reinem Wasser dargestellt, berechnet nach Stumm und Morgan (1996).



**Abbildung 19:** Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante für  $\text{CO}_2$  und der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit bei verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken, berechnet nach Stumm und Morgan (1996)

In wässrigen Lösungen bildet sich ein chemisches Gleichgewicht der Kohlensäurespezies  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  aus. Welche der Spezies überwiegend vorliegt, wird primär durch den pH-Wert der Lösung gesteuert. Bei pH-Werten  $>11$  liegt überwiegend  $\text{CO}_3^{2-}$  vor und bei pH-Werten  $<5$  überwiegt in Wasser gelöstes  $\text{CO}_2$ . Bei pH-Werten um 8,2 liegt die Kohlensäure

fast ausschließlich als  $\text{HCO}_3^-$  vor. In Abbildung 20 ist eine Modellrechnung der Verteilung der Kohlensäurespezies in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt (geschlossenes System). Darüber hinaus zeigt die Grafik die pH-Wert-abhängige Entwicklung des Sättigungsindex bezüglich Calcit, modelliert am Beispiel eines harten Wassers.



**Abbildung 20:** Anteile der Kohlensäurespezies an der Gesamtkohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert sowie der Sättigungsindex für Calcit, berechnet für ein hartes Wasser

Ausschlaggebend für das Reaktionsverhalten bezüglich kalklösender Kohlensäure ist der Sättigungsindex (SI) des Wassers bezüglich Calcit (Gleichung 11) (Frimmel, 1999).

$$SI = \log \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{L} \quad (11)$$

$a_i$ : Aktivitätskoeffizient der Spezies  $i$ ,  $L$ : Löslichkeitsprodukt

- SI < 0 : Wasser ist kalklösend
- SI = 0 : Wasser ist im Gleichgewicht
- SI > 0 : Wasser ist kalkabscheidend

Die Reaktion des Systems auf eine Veränderung der Parameter Druck, Temperatur und pH-Wert lässt sich anhand des in Gleichung 12 beschriebenen chemischen Gleichgewichts erklären.



Bei Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks über einer Lösung reagiert das System auf die Veränderung, indem die in Gleichung 12 dargestellte Reaktion von rechts nach links abläuft, d. h. mit der Auflösung von  $\text{CaCO}_3$  unter Bildung von gelöstem  $\text{HCO}_3^-$ . Bei Verminderung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration reagiert im Wasser gelöstes  $\text{HCO}_3^-$  (pH-Wert-Erhöhung, Erhitzung) unter Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$  (Sontheimer et al., 1980).

Der Mechanismus des Angriffs kalklösender Kohlensäure auf zementgebundene Werkstoffe sei am Beispiel eines kalklösenden Wassers ( $\text{SI} < 0$ ) veranschaulicht. In Kontakt mit diesem Wasser mischt es sich mit der hoch alkalischen Porenlösung des Zementsteins. Durch die damit einhergehende pH-Wert-Erhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht der Kohlensäure in Richtung des  $\text{CO}_3^{2-}$ . Die Folge ist eine Kristallisation von Calcit ( $\text{SI} > 0$ ) und eine Abnahme des pH-Werts der Porenlösung unter Aufzehrung des Calciumhydroxids (vgl. Abbildung 20 und Gleichung 12).

Bei weiterer Einwirkung des kalklösenden Wassers ( $\text{SI} < 0$ ) auf die bereits neutralisierte Randzone erfolgt auf Grund des Wegfalls der alkalischen Pufferung ein Angriff auf alle Festphasen des Zementsteins prinzipiell nach den in Kapitel 2.5.4 beschriebenen Mechanismen des sauren Angriffs. Die Zersetzung des Zementsteins, die in der Randzone begonnen hat, kann in größere Tiefe des Materials voranschreiten. Als Reaktionsprodukt des Angriffs kalklösender Kohlensäure bleibt ein amorphes Silikat-Gel auf der Oberfläche zurück, welches als Diffusionsbarriere die Korrosionsgeschwindigkeit im weiteren Verlauf reduziert (z. B. Grube und Rechenberg, 1987a, b).

### 2.5.6 Hydrolytische Korrosion

Die hydrolytische Korrosion ist eine Korrosionsform, die bei zementgebundenen Werkstoffen auftritt, die sich in ständigem Kontakt mit Wasser befinden. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen chemischen Angriffen, bei welchen generell ein flächiger Angriff erfolgt, zeichnet sich die hydrolytische Korrosion - auch wenn die gesamte Werkstoffoberfläche in Kontakt mit Wasser steht - durch eine lokal kleinräumige, scharf umgrenzte Zersetzung des Werkstoffs aus. Im Fall der hydrolytischen Korrosion befindet sich das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ( $\text{SI} = 0$ ) und weist einen neutralen pH-Wert auf (z. B. Gerdes und Wittmann, 2003).

Ebenso wie bei Angriffen durch saures, kalklösendes und durch weiches Wasser führt diese Korrosionsform zu einer weitgehenden Zersetzung des Zementsteins. Sowohl Calciumhydroxid als auch das CSH-Gel sind davon betroffen. In der Regel konnte in geschädigten Bereichen eine Zunahme des  $\text{CaCO}_3$ -Gehalts festgestellt werden (z. B. Gerdes und Wittmann, 2003). Erscheinungsform und chemische Charakteristika sowie Modelle zum Reaktionsmechanismus werden in Kapitel 4.1 bzw. 4.2 detailliert beschrieben.

## 2.6 Das zusammengesetzte Gefüge zementgebundener Werkstoffe

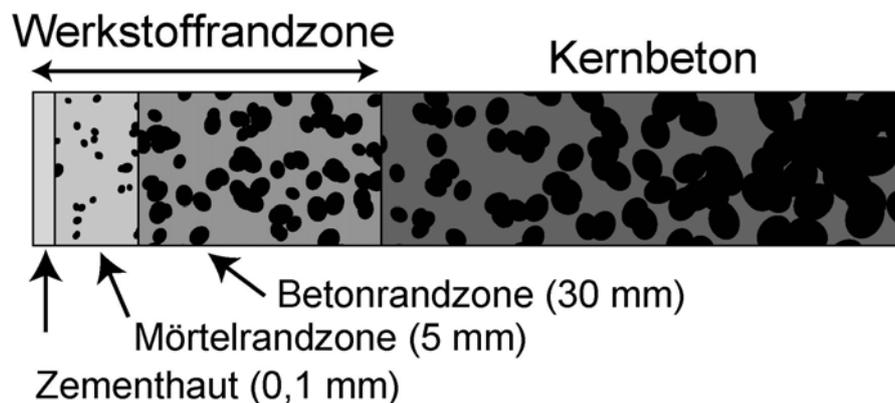
### 2.6.1 Vorbemerkungen

Der Gefügebau zementgebundener Werkstoffe beinhaltet herstellungsbedingte Inhomogenitäten, die für Fragen der chemischen Beständigkeit eine wichtige Rolle spielen.

Zementgebundene Werkstoffe sind Kompositmaterialien aus porösem, chemisch reaktivem Zementstein und Gesteinskörnung. Die Gesteinskörnung ist in der Regel als verwitterungsresistent und chemisch inert zu betrachten. Es ist davon auszugehen, dass die Gesteinskörnung keine Kapillarporosität und einen hohen Wasserdampfdiffusionswiderstand aufweist. Daher können Transportprozesse - z. B. Feuchtigkeitstransport - nur in der Zementsteinmatrix erfolgen.

### 2.6.2 Werkstoffrandzone

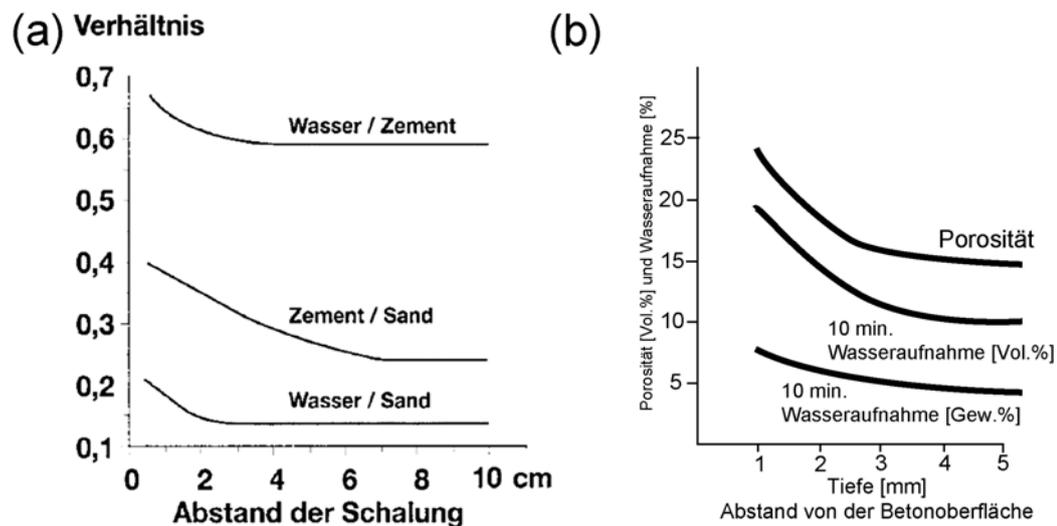
Zementgebundene Werkstoffe zeigen über den gesamten Querschnitt unterschiedliche Werkstoffeigenschaften. Insbesondere die oberflächennahen Bereiche zeigen deutliche Unterschiede in Zusammensetzung und Gefügebau im Vergleich zu tieferliegenden Bereichen. Auf Basis von Korngrößenuntersuchungen unterteilt Kreijger (1971) die Randzone eines Betons in drei Bereiche: Die Zementhaut, die ca. 0.1 mm dick ist, die Mörtelrandzone (ca. 5 mm dick) und die Betonrandzone mit einer Dicke von bis zu 30 mm. Der Aufbau der Werkstoffrandzone von Beton ist schematisch in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung der Betonrandzone, nach Kreijger (1971)

In Betonen und Mörteln zeigt die Randzone, die in Kontakt mit der Schalung stand, andere Mengenverhältnisse von Zuschlag zu Zementstein als tieferliegende Bereiche des Werkstoffs. In Abbildung 22a ist das Verhältnis von Wasser/Zement, Zement/Sand und Wasser/Sand als Funktion des Abstands von der Schalungsseite nach Bentur und Jaegermann (1991) dargestellt. Kreijger (1971) untersuchte die damit zusammenhängenden Variationen in den Werkstoff-

feigenschaften Dichte, Porosität und Wasseraufnahme im Profil von der Randzone zu tieferliegenden Bereichen (Abbildung 22b). Er stellte fest, dass die Porosität der Randzone im Vergleich zu tieferen Bereichen deutlich erhöht ist. Dies zeigt sich auch in der tiefenaufgelösten Untersuchung der Wasseraufnahme.



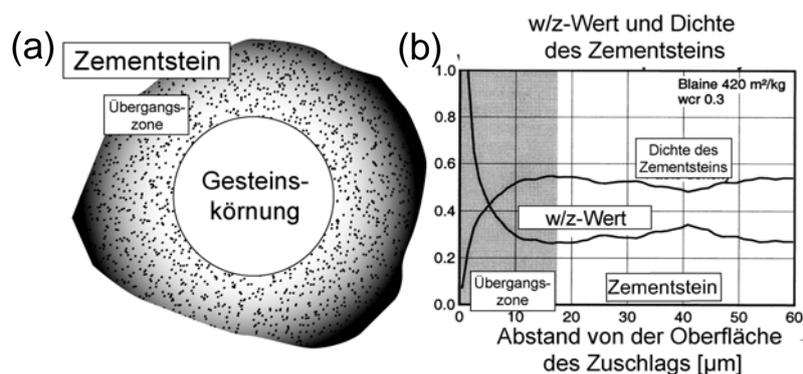
**Abbildung 22:** (a) Zusammensetzung eines zementgebundenen Werkstoffs als Funktion des Abstands von der Schalungsseite nach Bentur und Jaegermann (1991) und (b) Dichte, Porosität und Wasseraufnahme im Tiefenprofil, ausgehend von der Betonoberfläche, nach Kreijger (1971)

Die Ausbildung der Betonrandzone ist nach Kreijger (1971) herstellungsbedingt und kann ihre Inhomogenitäten beispielsweise beim Verdichten des Betons durch Sedimentationserscheinungen oder Wandeffekte an der Schalung ausprägen. Vergleichbare Effekte können bei zementgebundenen Werkstoffen auch nach mechanischen Behandlungen der Oberfläche (z. B. durch einen Glattstrich) auftreten.

Die Randzone bestimmt infolge ihrer Werkstoffeigenschaften - wie z. B. ihrer hohen Porosität - die Aufnahme von Flüssigkeiten in zementgebundene Werkstoffe und ihre Eindringtiefe (Kaufmann und Studer, 1995). Die in der Randzone ablaufenden Prozesse müssen daher bei Betrachtungen des Werkstoffverhaltens bei chemischen Angriffen besonders berücksichtigt werden. Chrisp et al. (2002) diskutieren die Frage der Dauerhaftigkeit zementgebundener Werkstoffe vor dem Hintergrund des Feuchtetransports durch die Randzone, in welcher der erste Kontakt mit aggressiven Lösungen erfolgt. Sie schlagen daher ein in situ-Überwachungssystem zur Messung des Feuchtezustands über ein tiefenaufgelöstes Monitoring des elektrischen Widerstands in der Randzone vor.

### 2.6.3 Gefügeinhomogenitäten an der Grenzfläche Gesteinskörnung/Zementstein

Eine weitere Inhomogenität des Beton- oder Mörtelgefüges befindet sich im Bereich der Grenzfläche zwischen Gesteinskörnung und Zementstein. Die Ergebnisse von ESEM-Untersuchungen der Gefügeentwicklung während der Hydratation (vgl. Kapitel 5.6) führten Zampini et al. (1998) zu dem Schluss, dass der Zementleim in der Grenzfläche zur Gesteinskörnung wasserreicher ist als der Zementleim in größeren Entfernungen von Partikeln der Gesteinskörnung. Daher bildet sich (bis in eine Entfernung von 40  $\mu\text{m}$  von der Gesteinskörnung) aufgrund des lokal erhöhten w/z-Werts ein im Vergleich zum ungestörten Zementstein um den Faktor 3 poröres Gefüge aus (Abbildung 23) (z. B. Scrivener und Gardener, 1988). In dieser Übergangszone können verstärkt Transportprozesse ablaufen (Van Breugel und Koenders, 2000). Diese Bereiche stellen auch Schwächezonen bezüglich mechanischer Belastung dar (Xie und Beau-quin, 1992).



**Abbildung 23:** (a) Schematische Darstellung der Übergangszone zwischen Gesteinskörnung und Zementstein und (b) Dichte und w/z-Wert in der Grenzfläche Gesteinskörnung/Zementstein und als Funktion des Abstandes von der Gesteinskörnung, nach Van Breugel und Koenders (2000)

### 3 Zementgebundene Werkstoffe in der Trinkwasserspeicherung

#### 3.1 Materialien

Zementgebundene Beschichtungen, die als Oberflächenschutzsysteme im Trinkwasserbereich eingesetzt werden sind üblicherweise Werk trockenmörtel mit carbonatischer und/oder quarzitischer Gesteinskörnung. Als Bindemittel werden in der Regel graue und weiße Portlandzemente eingesetzt. Organische Zusatzmittel und -stoffe sind in diesen Werkstoffen nur in beschränkter Menge zugelassen. Zur Innenbeschichtung von Trinkwasserbehältern mit zementgebundenen Werkstoffen sind nur Materialien zugelassen, die einem speziellen Anforderungsprofil entsprechen. Eine Zusammenstellung dieser Anforderungen, die auch Bestandteil der entsprechenden Regelwerke sind, nach Boos et al. (2004) ist in Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4:** Technische Anforderungen an Zementmörtelauskleidungen in Trinkwasserbehältern nach Boos et al. (2004)

Hygienische Anforderungen: DVGW-Arbeitsblatt W 270 (1990) und W 347 (1999)
Äquivalenter Wasserzementwert des applizierten Mörtels: $(w/z)_{eq} \leq 0,5$
Frischmörtel-Luftporengehalt: $PL < 5 \text{ Vol.}\%$ (soweit mit Druckausgleichsverfahren messbar)
Gesamtporenvolumen: $P_{28d} \leq 12 \text{ Vol.}\%$ bzw. $P_{90d} \leq 10 \text{ Vol.}\%$ (gemessen mit der Quecksilberdruckporosimetrie nach 28- bzw. 90-tägiger Wasserlagerung und 24-stündiger Vakuumtrocknung)
Als Richtwert für die Druckfestigkeit gilt $R_{D 28} \geq 45 \text{ N/mm}^2$
Abreißfestigkeit des Untergrunds: Einzelwert $\leq 1,0 \text{ N/mm}^2$ und Mittelwert $\geq 1,5 \text{ N/mm}^2$ (Für Untergründe, die den Anforderungen nicht genügen, sind bauwerksbezogene gesonderte Überlegungen im Instandsetzungskonzept anzustellen.)

#### 3.2 Applikation

##### 3.2.1 Erstellung einer Beschichtung

Die Erstellung von zementgebundenen Beschichtungen auf den Innenflächen von Trinkwasserbehältern kann händisch (gespachtelt oder geputzt) und maschinell erfolgen (Breit, 2004). Üblicherweise erfolgt die Applikation der Materialien an den Behälterwänden maschinell im Trockenspritzverfahren (Förderung von Material und Zugabewasser durch getrennte Schläuche, Mischung an der Düse) oder Nassspritzverfahren (vorgängige Mischung von Wasser und Material, Förderung durch einen Schlauch). In der Regel wird die Beschichtung des Behälterbodens im Estrichverfahren erstellt. Dabei wird der maschinell gemischte Frischmörtel auf den zu beschichtenden Boden aufgebracht, glattgezogen und danach händisch durch Reiben und Glätten oder maschinell mit Flügelglättern verdichtet und egalisiert.

### 3.2.2 Nachbehandlung

Unter Nachbehandlung werden alle Maßnahmen verstanden, die frisch erstellte zementgebundene Werkstoffe bis zur ausreichenden Erhärtung vor schädlichen Einwirkungen schützen. Eine zentrale Bedeutung kommt dabei der Vermeidung frühzeitiger Austrocknung des jungen zementgebundenen Materials zu. Die Folgen eines verfrühten Wasserverlusts sind eine geringere Festigkeit an der Oberfläche, die Neigung zum Absanden, eine größere Wasserdurchlässigkeit, eine verminderte Witterungsbeständigkeit, eine geringere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe, die Entstehung von Fröhschwindrissen sowie die erhöhte Gefahr späterer Schwindrissbildung (Zement-Merkblatt Betontechnik B8, 2002). In Tabelle 5 sind geeignete Nachbehandlungsmaßnahmen nach Zement-Merkblatt Betontechnik B8 (2002) zusammengestellt. Darüber hinaus ist zu vermeiden, dass junge Oberflächen des zementgebundenen Werkstoffs Atmosphären einer relativen Luftfeuchtigkeit <85% ausgesetzt werden.

**Tabelle 5:** Maßnahmen zum Schutz vor frühzeitiger Austrocknung nach Zement-Merkblatt Betontechnik B8 (2002)

Maßnahme
Belassen in der Schalung
Abdecken mit Folie
Aufbringen wasserspeichernder Abdeckungen
Aufbringen flüssiger Nachbehandlungsmittel
Kontinuierliches Besprühen mit Wasser bzw. Unterwasserlagerung

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Untersuchungen zur Charakterisierung des Einflusses erstellt, den ein frühzeitiger Wasserverlust auf die Hydratation des Zements und die damit verbundene Entwicklung der Werkstoffeigenschaften hat. Adam (2006) sieht eine zentrale Aufgabe der Nachbehandlungsmaßnahmen in der Vermeidung der Austrocknung der Randzone (vgl. Kapitel 2.6.2).

In ihren Untersuchungen zum Trocknungsverhalten hydratisierenden Zements in kleinräumigen Schalungen (8 mm Tiefe), welcher einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% bei 23°C ausgesetzt war, konnten Bentz et al. (2001) zeigen, dass der Zementstein nach ca. 20 h bis zu 60% seines Wassers verlor. In tomografischen Untersuchungen stellten sie fest, dass bereits nach wenigen Stunden Exposition unter den o. g. Bedingungen die Poren in Tiefen bis zu 100 µm weitgehend ausgetrocknet waren.

Nach Untersuchungen von Patel et al. (1988) kontrolliert die relative Luftfeuchtigkeit in der Nachbehandlungsphase zementgebundener Werkstoffe das Hydratationsverhalten des Zements. Schon im Intervall der relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 97% und 70% zeigte sich in

ihren Untersuchungen eine Abnahme der Hydratationsgeschwindigkeit. Bezüglich der Entwicklung des Porengefüges stellten sie fest, dass sich der Anteil an Kapillarporen bei Erniedrigung der relativen Luftfeuchtigkeit deutlich erhöht und die Gelporosität, die durch die Ausbildung des CSH-Gels bei der Hydratation entsteht, signifikant reduziert ist. Bei einer Nachbehandlung unterhalb der relativen Luftfeuchtigkeit von 80% beobachteten Patel et al. (1988) eine Vergrößerung der Kapillarporosität, die um einen Faktor 3 gegenüber bei gesättigten Bedingungen nachbehandelten Proben erhöht war.

Nolan et al. (1997) verglichen die Effektivität der praxisrelevanten Nachbehandlungsmethoden (Tabelle 5) hinsichtlich der Entwicklung der Werkstoffeigenschaften der Randzone und stellten fest, dass sich bei den atmosphärisch nachbehandelten Materialien im Vergleich zu Materialien, die in ständigem Kontakt mit Wasser standen, eine deutlich erhöhte Gaspermeabilität und gesteigerte Wasseraufnahme in der Randzone ausbildete.

Adam (2006) erarbeitete einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Wasserentzug durch Verdunstung und der Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit und zeigte, dass hydratisierender Zementleim bis zu 33% seines Wassers an die Umgebung abgeben kann, bevor die Hydratationsgeschwindigkeit gegenüber der Hydratation ohne Verdunstungseinfluss beeinträchtigt wird. Der verbleibende Wassergehalt beträgt ca. 2/3 des Mischungswassers und entspricht dem von Kern (1998) definierten Grenzwassergehalt.

Ballim (1993) stellte in seinen Untersuchungen fest, dass der Einfluss einer Nachbehandlung junger zementgebundener Werkstoffe auf ihre Dauerhaftigkeit durch Wasserlagerung und einer damit einhergehenden Reduktion der Permeabilität und Wasseraufnahmekapazität der Werkstoffrandzone größer ist als der Einfluss durch eine Reduktion des w/z-Werts.

Bezüglich des Einflusses der Umgebungstemperatur auf die Hydratationsreaktionen der Klinkerkomponenten des Zements stellten Matsushita et al. (2007) durch Untersuchungen der Phasenzusammensetzung an hydratisierenden Zementleimen bei 10°C, 20°C und 30°C fest, dass die Hydratationsgeschwindigkeit von tiefen zu hohen Temperaturen zunimmt. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch Zhang und Zhang (2006). Sie beschrieben Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung des Hydratationsgrads und der Porosität bei verschiedenen Temperaturen (20°C und 35°C), stellten allerdings bei der Untersuchung von über einen Zeitraum von 28 d nachbehandelten Proben keine signifikanten Unterschiede mehr fest. Der Einfluss der Temperatur im Intervall von 20°C bis 35°C ist nach Zhang und Zhang (2006) von geringer Bedeutung für die Werkstoffeigenschaften.

## 4 Hydrolytische Korrosion

### 4.1 Erscheinungsbild der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Trinkwasserbehälterbeschichtungen

#### 4.1.1 Vorbemerkungen

Moderne Trinkwasserbehälter werden überwiegend in Stahlbetonbauweise erstellt. Aus hygienischen und optischen Gründen werden die wasserberührten Innenflächen dieser Behälter mit zementgebundenen Beschichtungen versehen. In den vergangenen Jahren wurde an diesen Beschichtungen ein charakteristisches Schadensbild beobachtet. In manchen Fällen traten bereits einige Monate nach Inbetriebnahme des Behälters lokal kreisförmige Erweichungen an den Wänden der Trinkwasserbehälter auf. In vielen Fällen zeigen diese in der Literatur beschriebenen Erweichungen eine bräunliche Verfärbung auf der Oberfläche (Gerdes und Wittmann, 1999).

Im Folgenden werden die Charakteristika des Schadensbildes an ausgewählten Fallbeispielen vorgestellt.

#### 4.1.2 Optisches Erscheinungsbild

In Abbildung 24 ist das Erscheinungsbild dieses als hydrolytische Korrosion bezeichneten Schadens dargestellt. Eine besonders ausgeprägte Schädigung zeigt sich in Bereichen des Behälters, die nutzungsbedingt in ständigem Kontakt mit Wasser sind. In Abbildung 24a ist eine diskrete Grenzlinie, verdeutlicht durch die gestrichelte Linie, erkennbar. Oberhalb dieser Linie tritt die Schädigung in geringerem Ausmaß auf als darunter. Sehr häufig unterscheidet sich das Erscheinungsbild der Flecken im Boden und im Wandbereich. In der Regel werden Boden und Wand mit dem gleichen Mörtelsystem erstellt, aber mit unterschiedlichen Applikationstechniken ausgeführt. Die Beschichtungen im Wandbereich werden üblicherweise im Nass- oder Trockenspritzverfahren appliziert, wohingegen der Boden in der Regel im Estrichverfahren erstellt wird. Edelstahlbauten wie z. B. Ab- und Zulaufrohre sowie Drucktüren sind direkt in die Stahlbetonwände eingelassen (Abbildung 24b).

In einigen Fällen sind die Schadstellen nicht statistisch über die beschichteten Flächen verteilt, sondern regelmäßig angeordnet. Abbildung 25 zeigt Aufnahmen von beschichteten Behälterwänden aus zwei Fallbeispielen, auf welchen sich die Flecken perlschnurartig vertikal anordnen. Dieses Erscheinungsbild legt einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Schadstellen und den im Hintergrundbeton unter der Beschichtung lokalisierten Bewehrungsseisen nahe. Die Fleckenanordnung in Abbildung 25a ist streng vertikal, wohingegen in dem in Abbildung 25b dargestellten Fall vertikale Linien nur angedeutet zu beobachten sind.

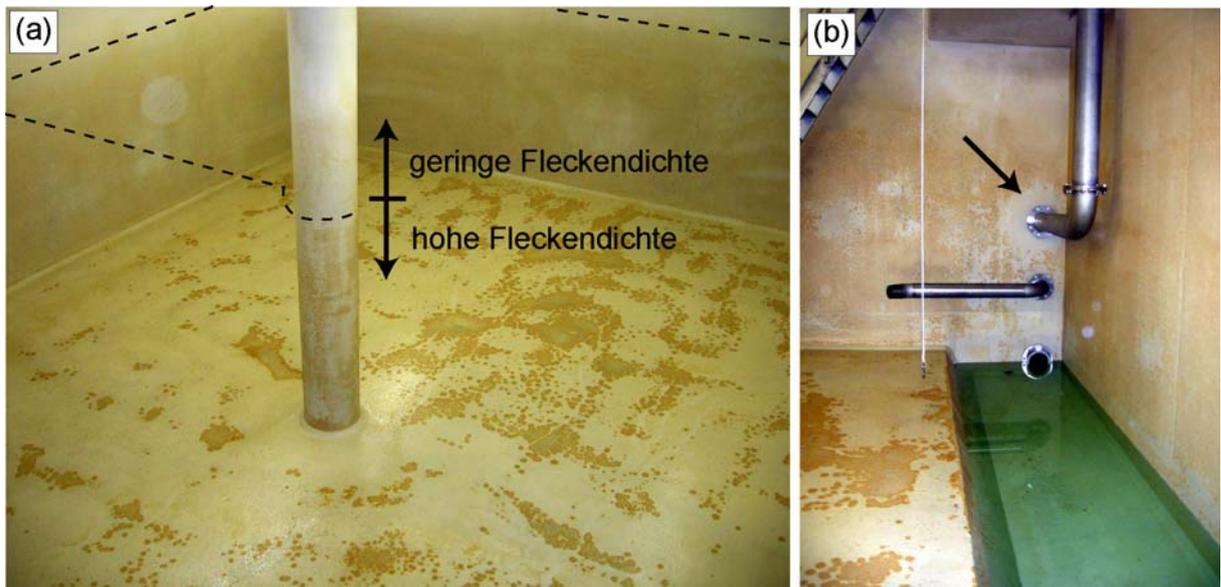


Abbildung 24: Erscheinungsbild der hydrolytischen Korrosion

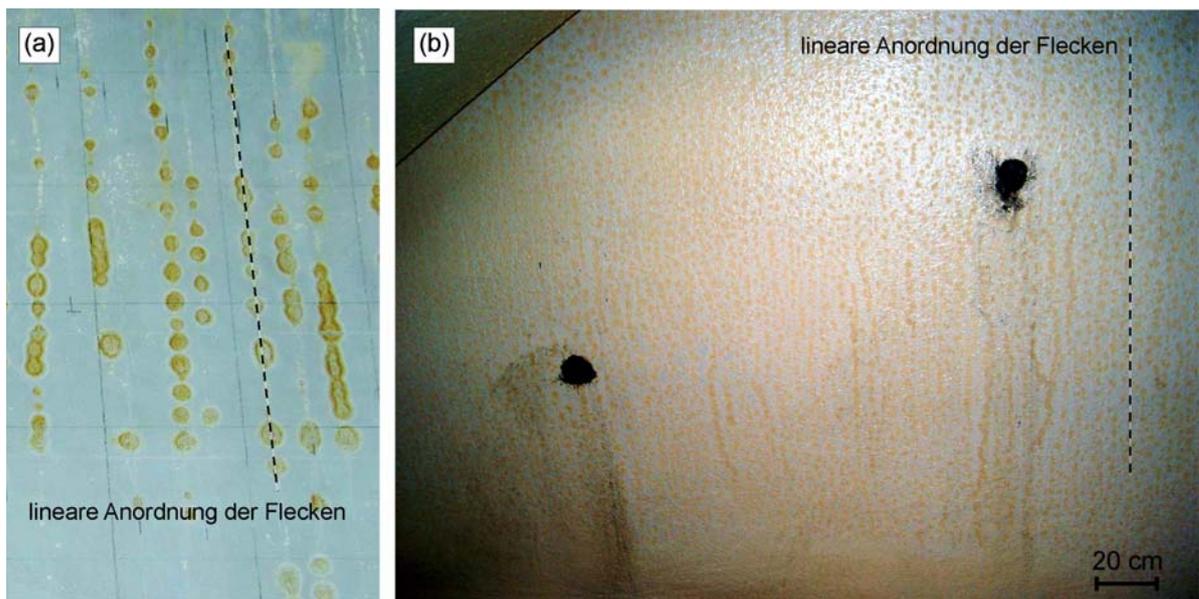
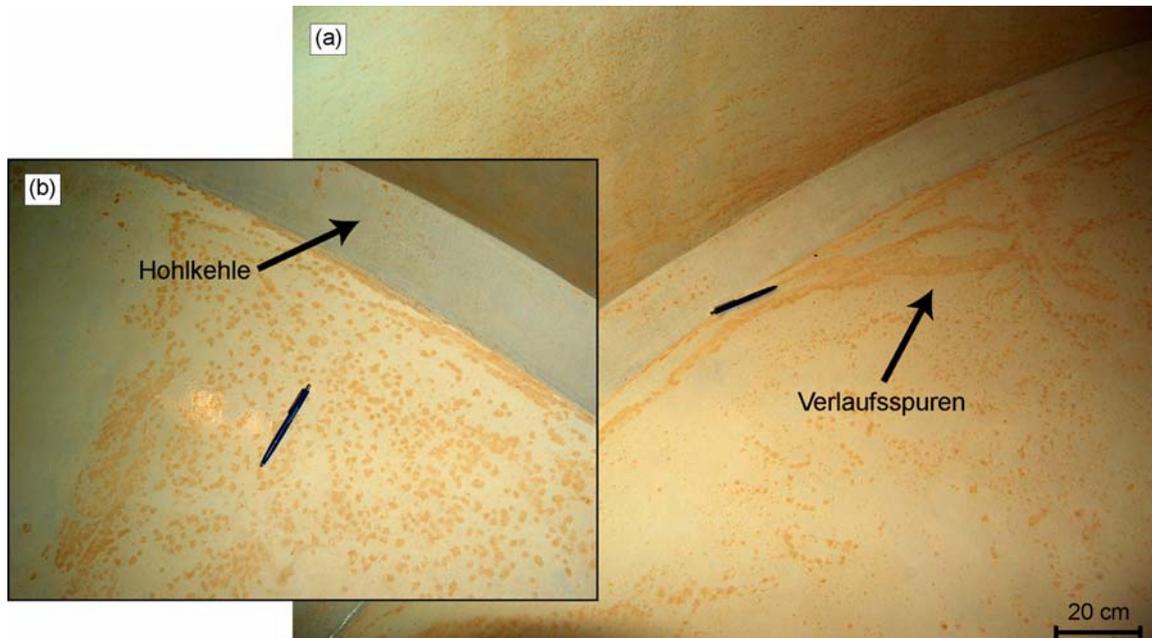


Abbildung 25: Regelmäßige vertikale Anordnung der Flecken auf Behälterwänden

In dem in Abbildung 26 dargestellten Fallbeispiel scheint die Anordnung der Flecken Verlaufsspuren von Wasser nachzuzeichnen (Abbildung 26a, Pfeil). Boden- und Wandbereiche dieses Behälters sind stark betroffen, die Hohlkehle zeigt kaum eine Schädigung (Abbildung 26b, Pfeil).



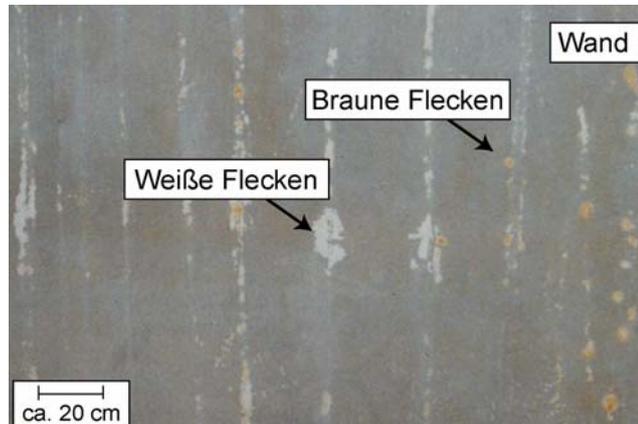
**Abbildung 26:** Anordnungsmuster der Flecken im Bereich der Hohlkehle eines Trinkwasserbehälters

In Abbildung 27 ist das Schadensbild der hydrolytischen Korrosion im Bereich eines Behälterbodens dargestellt. Die Flecken sind präferenziell bogenartig angeordnet.



**Abbildung 27:** Bogenartige Anordnung der Flecken im Bodenbereich eines Trinkwasserbehälters

Nicht immer sind die lokalen Aufweichungen auf Trinkwasserbehälterwänden braun verfärbt. Abbildung 28 zeigt ein Foto einer Trinkwasserbehälterwand, auf welcher linear angeordnete, weiß gefärbte und - unregelmäßig verteilt - braun gefärbte geschädigte Bereiche festgestellt wurden.



**Abbildung 28:** Linear angeordnete weiße und unregelmäßig angeordnete braun gefärbte geschädigte Bereiche einer Trinkwasserbehälterwand

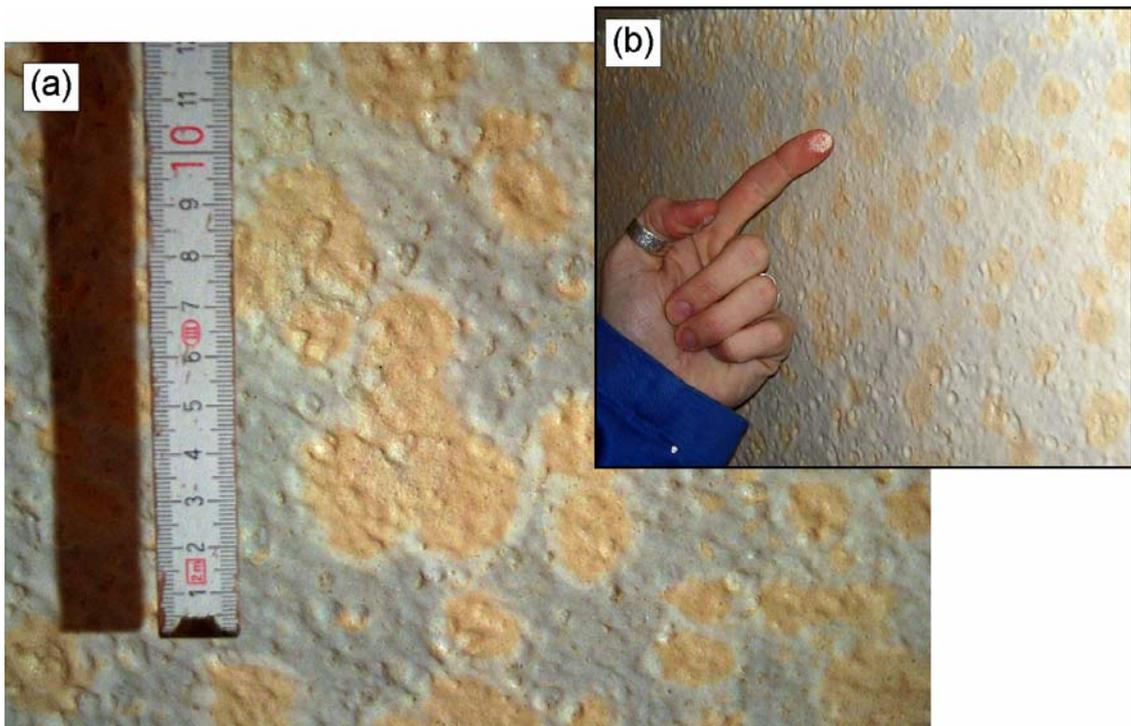
In einigen Behältern wurden unregelmäßig verteilte, lokal scharf umgrenzte Aufweichungen festgestellt, welche keine bräunliche Verfärbung zeigten. Abbildung 29 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Trinkwasserbehälterbeschichtung, welche mit sehr scharf umgrenzten weißen Aufweichungen durchsetzt ist. Innerhalb der weißen Bereiche hat das Material nahezu vollständig seine mechanische Festigkeit verloren. An den mit Pfeilen markierten Stellen sind bereits Materialbereiche ausgebrochen bzw. ausgewaschen.



**Abbildung 29:** Lichtmikroskopische Aufnahme von weißen Flecken der Beschichtung einer Trinkwasserbehälterwand

### 4.1.3 Mechanisches Verhalten

Abbildung 30a zeigt in einer Großaufnahme das Erscheinungsbild der hydrolytischen Korrosion. Die Flecken sind rund und haben einen Durchmesser von mehreren Zentimetern. Sie sind sehr scharf abgegrenzt. Das Material im Bereich der Flecken hat seine mechanische Festigkeit nahezu vollständig verloren und lässt sich leicht entfernen (Abbildung 30b). Die unverfärbten Bereiche weisen keinen beobachtbaren Festigkeitsverlust auf.

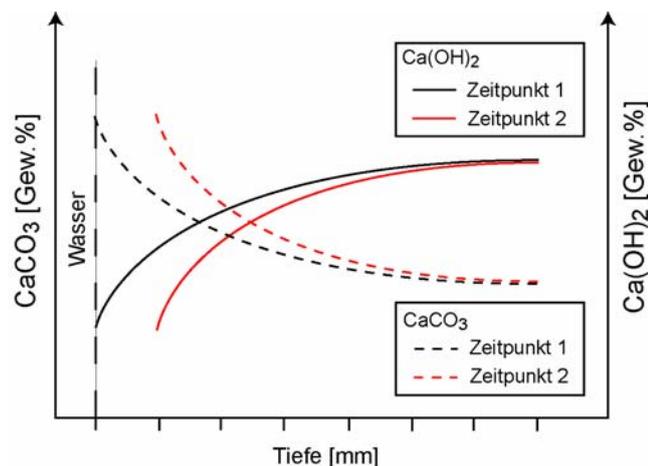


**Abbildung 30:** Großaufnahme des Erscheinungsbildes der hydrolytischen Korrosion

### 4.1.4 Chemische Charakterisierung der hydrolytischen Korrosion

Eine chemische Charakterisierung der Schädigung durch hydrolytische Korrosion wurde von Gerdes und Wittmann (1999) durchgeführt. Der Abbau der Beschichtung ist durch die lokale Abnahme von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und Zunahme von  $\text{CaCO}_3$  gekennzeichnet. Boos (2003) stellte fest, dass in geschädigten Bereichen die Massenanteile von Kalium, Natrium und Calcium gegenüber ungeschädigten Bereichen erniedrigt und die Gehalte an Eisen, Mangan, Aluminium und Silicium erhöht sind. Bei Untersuchungen an Bohrkernen aus Probeflächen geschädigter Beschichtungen in Trinkwasserbehältern zeigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und  $\text{CaCO}_3$ -Profile nach Gerdes und Wittmann (2003) den in Abbildung 31 schematisiert dargestellten Verlauf. Zur wasserberührten Seite der Beschichtung nimmt der Gehalt von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ab und der Gehalt von  $\text{CaCO}_3$  zu. Im zeitlichen Verlauf verändern sich die Profile von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaCO}_3$ . Im Laufe der Nutzung des Trinkwasserbehälters verlagert sich der Profilverlauf zu tieferen Bereichen der

Beschichtung hin. Die von Gerdes und Wittmann (2003) vorgestellten Untersuchungsergebnisse wurden an Gesamtproben von zementgebundenen Beschichtungen, die von hydrolytischer Korrosion betroffen waren, bestimmt. Eine detaillierte Gegenüberstellung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung geschädigter und ungeschädigter Stellen im Tiefenprofil liegt bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vor.



**Abbildung 31:** Schematische Darstellung des Verlaufes und der zeitlichen Entwicklung von  $\text{Ca(OH)}_2$ - und  $\text{CaCO}_3$ -Profilen in einer zementgebundenen Beschichtung mit dem Schadensbild der hydrolytischen Korrosion (schematisiert nach Gerdes und Wittmann, 2003)

## 4.2 Modelle zur Hydrolyse zementgebundener Werkstoffe

### 4.2.1 Vorbemerkungen

Mögliche Ursachen für das eingangs beschriebene Schadensbild wurden seit Anfang der 1990er Jahre in der Literatur kontrovers diskutiert (z. B. Gerdes und Wittmann, 1992; Schönen, 1994; Herb, 1999; Boos, 2003). Im Folgenden werden die bisher aufgestellten Modelle vorgestellt.

Prinzipiell liegt allen vorgeschlagenen Modellen ein vergleichbares Reaktionsschema zugrunde. Transportprozesse sowie Lösungs- und Kristallisationsprozesse spielen bei der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe eine zentrale Rolle.

Der Kontakt mit Wasser führt zwar durch Transportprozesse und chemische Reaktionen im Porengefüge der zementgebundenen Beschichtungsmaterialien zu einer chemischen Veränderung des Werkstoffs. Zu erwarten ist unter diesen Voraussetzungen jedoch eine flächige chemische Umsetzung des Materials und nicht eine derart lokal begrenzte.

Um ein derartiges Schadensbild zu erzeugen, muss die treibende Kraft der Reaktion lokal sehr unterschiedlich ausgeprägt sein. In den vergangenen Jahren wurden von den Autoren Schönen (1994), Herb (1999), Gerdes (1999), Gerdes und Wittmann (1992; 1995; 1999), Witt-

mann (1996) und Boos (2003) Modelle zur Erklärung der lokalen Unterschiede in der Geschwindigkeit der Schädigungsreaktion vorgestellt. Schönen (1994), Herb (1999) und Boos (2003) stellten in ihren Arbeiten Modelle vor, die alle auf der Annahme basieren, dass sich lokale Fehlstellen aufgrund äußerer Einflüsse in hydrolytischer Korrosion zu größeren Schadensbereichen erweitern. Das von Gerdes und Wittmann (1992) vorgeschlagene Modell kommt prinzipiell ohne diese Annahme aus. Wittmann (1996) benennt lokale Unterschiede in der Porosität jedoch auch als einen wichtigen Faktor. Alle Autoren beschreiben das Porengefüge der Beschichtungen als eine zentrale Größe für den Reaktionsfortschritt der hydrolytischen Korrosion.

Des Weiteren müssen die Ursachen für die Ausbildung des oben beschriebenen Schadensbildes mit den Gegebenheiten bei der Beschichtungserstellung und/oder der Nutzung zusammenhängen. Auf diese möglichen Zusammenhänge wird in Berichten aus der Praxis, z. B. in Kollmann und Wolf (2001) hingewiesen. Kollmann und Wolf (2001) erwähnen als mögliche Einflussfaktoren die Schichtdicke der Beschichtungsmörtel sowie eine Empfindlichkeit der Beschichtungen gegenüber Wasserfilmen, welche sich in Unebenheiten im Bodenbereich oder durch Kondenswasserbildung im Wandbereich bilden können. Diese Wasserfilme könnten die Ursache für ein lokales Auslaugen der Beschichtungen darstellen.

#### **4.2.2 Lokale Reaktionsbeschleunigung durch elektrische Felder**

Nach dem von Gerdes und Wittmann (1992, 1995), Wittmann (1996) und Gerdes (1999) entwickelten Ansatz ist die treibende Kraft für die lokale Ausprägung der hydrolytischen Korrosion der zementgebundenen Trinkwasserbehälterbeschichtungen die Beschleunigung der Transportprozesse im Porengefüge des Werkstoffs durch elektrische Felder. Bei Untersuchungen an geschädigten Trinkwasserbehältern wurden Potenzialdifferenzen gemessen, die über den Bewehrungen des Stahlbetons der Behälterwände und Edelstahleinbauten - wie Rohrdurchführungen oder Drucktüren - anlagen. Die gemessenen Spannungen lagen in der Größenordnung von 200 - 500 mV. Darüber hinaus konnten Gerdes und Wittmann (1995) auf dem Bewehrungsstahl eines Trinkwasserbehälters Streuströme nachweisen, deren Ursache im Zusammenhang mit elektrischen Einrichtungen wie z. B. Sendemasten und Transformatoren stehen könnte, die in unmittelbarer Nähe standen. Sie wiesen z. B. die charakteristische Wechselspannung des Verkehrsnetzes der Schweizer Bundesbahn von 16 2/3 Hz auf der Bewehrung eines Behälters nach.

Der Zusammenhang zwischen Transportprozessen in zementgebundenen Werkstoffen und elektrischen Feldern ist aus anderen baustofftechnologischen Bereichen bekannt. Ionen in wässriger Lösung erfahren in elektrischen Feldern eine Kraftwirkung. Als Folge wird das Diffu-

sionsverhalten der im Porenwasser zementgebundener Werkstoffe gelösten Ionen durch die Anwesenheit elektrischer Felder beeinflusst (z. B. Saito und Deguchi, 2000 oder Castellote et al., 2004). Gerdes (1999) gibt als mögliche Ursache für die lokale Ausprägung des Schadensbildes die durch elektrische Felder verursachte Beschleunigung der Transportprozesse der gelösten Wasserinhaltsstoffe, insbesondere des Eintrags von  $\text{HCO}_3^-$  in das Porengefüge der Beschichtung, an. Die Gleichgewichtslage der in die Beschichtung eingetragenen Kohlendäurespezies passt sich den veränderten pH-Wert-Bedingungen an. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei den hohen pH-Werten (~pH 12-13) der Porenwässer zugunsten von  $\text{CO}_3^{2-}$ . Dieser Umstand fördert die Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$  im Porenraum des Werkstoffs. Diese Reaktion führt ursächlich durch eine Verschiebung der chemischen Gleichgewichte zwischen Porenwasser und Feststoff zu einem Voranschreiten des Angriffs auf die Bestandteile des Zementsteins  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und CSH-Gel des Zementsteins.

#### 4.2.3 Werkstoffzerstörung durch saure Reinigungsmittel

Schönen (1994) diskutierte die Möglichkeit, dass der Einsatz von sauren Reinigungsmitteln im Betrieb der Trinkwasserbehälter ursächlich mit dem Schadensbild der Fleckenbildung in Zusammenhang steht. In der Praxis werden die zementgebundenen Beschichtungssysteme mit sauren Reinigern gereinigt. Die pH-Werte handelsüblicher Reinigungsmittel liegen z. T. bei pH 1. Schönen (1994) zeigte experimentell, dass die Applikation von sauren Reinigern zu einer heftigen chemischen Reaktion führt, die eine signifikante Materialzerstörung zur Folge hat. Speziell bei Beschichtungsproben mit einer von ihm als porzellanartig beschriebenen, glatten Oberfläche beobachtete Schönen die Ausbildung von Löchern an der Oberfläche, die er als Primärschaden bezeichnet.

In diese neugebildeten Schadstellen kann das Reinigungsmittel eindringen und somit lokal auch tiefer zu einer Schädigung des Beschichtungsmaterials führen. Organische Bestandteile der Reinigungslösungen können als Nährstoffquelle für Mikroorganismen dienen, die ihre Präsenz durch die bräunliche Farbveränderung des Beschichtungsmaterials zeigen.

Bei den übrigen Versuchsmaterialien, die keine porzellanartig, glatte Oberflächenstruktur aufwiesen, ebenso wie bei unbeschichtetem Beton beschrieb Schönen (1994) nur einen flächigen Angriff, eine Zerstörung des Bindemittels mit der Konsequenz des Absandens. Schönen (1994) formuliert daher einen Zusammenhang zwischen der porzellanartigen Oberflächenstruktur und dem Auftreten der braunen Flecken.

#### 4.2.4 Materialzerstörung durch mikrobielle Aktivität

Mikroorganismen können durch stoffwechselbedingte Veränderung des chemischen Milieus chemische Angriffe auf zementgebundene Werkstoffe erheblich fördern (Flemming, 1999). In

der Arbeit von Herb (1999) wird als Ursache für die lokale Reaktionsbeschleunigung ein Modell vorgestellt, welches mikrobielle Aktivität als Ursache für das Auftreten lokaler Materialveränderungen zementgebundener Beschichtungen nennt. Vorgeschlagen wurde ein dreistufiger Reaktionsverlauf.

In einem ersten Reaktionsschritt verändert die zementgebundene Beschichtung in Wechselwirkung mit dem Trinkwasser ihre chemische Zusammensetzung durch Lösungs- und Kristallisationsprozesse. Die Beschichtung verarmt im Kontaktbereich mit dem Trinkwasser an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und wird reicher an  $\text{CaCO}_3$ . Bevorzugt läuft dieser primäre Reaktionsschritt in Bereichen ab, in welchen die Sinterhaut - eine Deckschicht aus Calciumcarbonat, die sich im Zuge der Nachbehandlung auf zementgebundenen Werkstoffen ausbildet - der Beschichtung bereits vorgeschädigt ist und somit für Transportprozesse in und aus dem Wasserkörper des Behälters leicht zugänglich ist. Des Weiteren besteht nach Herb (1999) auch ein direkter Zusammenhang zwischen der Beschleunigung dieser Transportprozesse und durch Hebungen und Senkungen des Wasserspiegels verursachte Strömungen.

Der zweite Reaktionsschritt ist die mikrobielle Besiedelung der Oberfläche. Die chemische Umwandlung des Beschichtungsmaterials führt zu einer Veränderung der chemischen Gleichgewichte in der Porenlösung. Der pH-Wert der Porenlösung und somit auch der pH-Wert an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser der Beschichtung sinkt. In einem derart veränderten Milieu finden Mikroorganismen attraktivere Lebensbedingungen und siedeln bevorzugt an solchen Stellen. Mit der chemischen Materialveränderung geht die Mobilisierung organischer Beschichtungsbestandteile einher, die für die Mikrobiologie eine Nahrungsquelle darstellen können.

Die Wechselwirkungen des Metabolismus der Mikroorganismen mit dem Beschichtungsmaterial stellen die dritte Reaktionsstufe in dem von Herb (1999) vorgeschlagenen Modell dar. Saure Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen führen zu einer Erniedrigung des pH-Werts im Porenwasser des zementösen Bindemittels der Beschichtung. Durch die Erniedrigung des pH-Werts wird die Lösung der basischen Komponenten des zementösen Bindemittels, das CSH-Gel und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , forciert. Mit den im Wasser enthaltenen Kohlensäurespezies kann gelöstes  $\text{Ca}^{2+}$  als Calciumcarbonat kristallisieren. Durch die mikrobielle Aktivität lässt sich auch die bei diesem Schadensbild häufig zu beobachtende bräunliche Verfärbung der betroffenen Oberflächenbereiche erklären. Im Wasser gelöstes zweiwertiges Eisen  $\text{Fe}^{2+}$  kann durch mikrobielle Aktivität zu dreiwertigem Eisen  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert werden und sich, als Oxid oder Hydroxid gebunden, im näheren Umfeld der Mikroorganismen auf der Oberfläche von Beschichtungen anlagern. Derartige Fe-Verbindungen - Pigmente - wurden von Herb (1999) als eine Ursache der bräunlichen Verfärbungen der Trinkwasserbehälterbeschichtungen vermutet.

In der geologischen Fachliteratur wird beispielsweise berichtet, so bei Sanz-Rubio et al. (2001), dass es infolge mikrobieller Aktivität zu Erhöhungen des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks in Porenwässern von natürlichen Gesteinen kommen kann, die Ausfällungen von Carbonatmineralen zur Folge haben.

Nach Flemming (1996) sind die Voraussetzungen für mikrobielle Aktivität eine Energiequelle, eine C-Quelle, ein Elektronendonator und ein Elektronenakzeptor. Herb (1999) nennt als mögliche C- und Energiequellen organische Inhaltsstoffe der Beschichtungsmaterialien wie z. B. Methylcellulose oder organische Mahlhilfen aus der Zementherstellung. Als weitere potenzielle Nährstoffquelle werden auch Organika aus dem hinter der Beschichtung liegenden Beton diskutiert.

#### **4.2.5 Reaktionsbeschleunigung durch hydraulische Druckschwankungen**

Boos (2003) sieht die Ursache der Reaktionsbeschleunigung in einer Art „Pumpeffekt“, welcher durch Wasserstandswechsel im Zusammenhang mit der Behälternutzung hervorgerufen wird. Voraussetzung für lokale Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit sollen lokale Unterschiede in der Mörtelqualität sein. Durch Wasserstandswechsel induzierte Druckschwankungen führen nach Boos zu einer Veränderung der Füllung des Porenraums mit Wasser in der Beschichtung. Ein hoher hydrostatischer Druck als Folge eines hohen Füllstands des Trinkwasserbehälters führt wegen der Kompressibilität der noch im Porengefüge enthaltenen Luft zu einer zusätzlichen Wasseraufnahme des Werkstoffs. Dies führt zu einer Verdünnung der Porenlösung und zur Verschiebung der chemischen Gleichgewichte. Weitere mobilisierbare Bestandteile der Beschichtung können in Lösung gehen. Bei einer folgenden Erniedrigung des Wasserstands im Behälter nimmt der hydrostatische Druck ab und ein Teil der Porenlösung wird durch die Entlastung der „gespannten“ Luft aus den Poren herausgedrückt.

Dieser Auswaschungsmechanismus kann nach Boos (2003) zu den in Kapitel 4.1 beschriebenen Materialveränderungen führen. Der Einfluss dieser vom hydrostatischen Druck induzierten Auswaschung hängt mit den Charakteristika des Porengefüges zusammen. Derartige Auswaschungen können in porösen Bereichen der Beschichtung effektiver ablaufen als in dichteren. Die lokale Beschleunigung der Schadensreaktion ist demzufolge auf eine „mechanische“ Beschleunigung der Transportprozesse im Porengefüge der Beschichtung zurückzuführen.

In seinen Untersuchungen stellte Boos (2003) auch fest, dass ein Einfluss elektrischer Felder auf den Reaktionsfortschritt nachweisbar ist. Er zeigte diesen Zusammenhang über eine durch ein elektrisches Feld gesteigerte Aulagungsrate von Mörtelproben. Dieser Einfluss spielt jedoch nach Boos et al. (2004) in Relation zu dem Einfluss hydrostatischer Druckwechsel eine untergeordnete Rolle.

## 5 Untersuchungsmethoden

### 5.1 Qualitative Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie

#### 5.1.1 Beschreibung der Messmethode

Die mineralogische Zusammensetzung des Probenmaterials wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmt. Röntgenstrahlung wird an kristallinen Bestandteilen der Probensubstanz auf charakteristische Art gebeugt. Das Beugungsmuster, welches durch Abstände der Netzebenen in den Kristallstrukturen der Probenbestandteile bestimmt ist, wird durch ein Detektorsystem aufgezeichnet. Durch den Vergleich des Beugungsmusters der Probe mit Referenzdaten wird die mineralogische Zusammensetzung der Probe ermittelt. Für vertiefende Betrachtungen der Röntgendiffraktometrie sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (z. B. Spieß et al., 2005).

#### 5.1.2 Messbedingungen

Die Messungen wurden mit einem D5000-Diffraktometer der Firma Siemens und einer Guinierkamera der Firma Huber durchgeführt. In Tabelle 6 sind die jeweiligen Messparameter aufgeführt. Untersuchungen, bei welchen eine sehr geringe Probenmenge zur Verfügung stand, wurden mit einer Guinierkamera (Huber G670) mit einem Imaging-Plate-Detektor gemessen. Die übrigen Untersuchungen wurden mit einem D5000 der Fa. Siemens mit Bragg-Brentano-Geometrie gemessen.

**Tabelle 6:** Messparameter für die Röntgendiffraktometrie

	Siemens D5000	Huber G670
Strahlung	Cu - $K\alpha_{1,2}$	Cu - $K\alpha_1$
Wellenlänge	$\lambda_{K\alpha_{1,2}} = 0,15406 \text{ nm}$	$\lambda_{K\alpha_1} = 0,154056 \text{ nm}$
Röhrenstrom	40 mA	30 mA
Anodenspannung	40 kV	40 kV

#### 5.1.3 Probenvorbereitung

Das Probenmaterial wurde zur Analyse in einem Achatmörser analysenfein aufgemahlen und in den gerätespezifischen Probenträgern gemessen.

Zur Untersuchung der mineralogischen Zusammensetzung der Oberfläche von Probekörpern (Zementsteinscheiben) wurden diese direkt nach der Entnahme aus der jeweiligen Versuchsanordnung in dem Probenträger mit einem Knetgummi fixiert und in der für die Messung erforderlichen Position im Probenträger ausgerichtet.

### 5.1.4 Auswertung

Die Auswertung der Röntgendiffraktometrie wurde mit der Software EVA 8.0 der Fa. Bruker durchgeführt. Die Identifizierung der kristallinen Bestandteile der Proben erfolgte durch den Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit der Datenbank JCPDS-PDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-Powder Diffraction File).

## 5.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

### 5.2.1 Beschreibung der Messmethode

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) werden die Atome der Probe durch eine Bestrahlung mit Röntgenstrahlung zur Emission einer Röntgenfluoreszenzstrahlung angeregt. Die Energieverteilung in dieser Fluoreszenzstrahlung ist charakteristisch für die betreffenden Elemente. Zur Quantifizierung des jeweiligen Elements werden bestimmte Energieniveaus untersucht. Die Intensität dieser Linien ist der Konzentration des entsprechenden Elements in der Probe proportional und kann daher zur Quantifizierung des betreffenden Elements genutzt werden. Weiterführende Betrachtungen zur Röntgenfluoreszenzanalyse finden sich in der Fachliteratur (z. B. Beckhoff et al., 2006).

Die Messung des Spektrums erfolgt je nach Gerätetyp wellenlängendispersiv oder energiedispersiv. Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen wurden mit einem wellenlängendispersiven Gerät durchgeführt. Die Messungen wurden nach EN ISO 12677 (2003) durchgeführt. Für weiterführende Details sei auf diese Norm verwiesen.

### 5.2.2 Messbedingungen

Die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden mit einem Gerät des Typs Bruker AXS S4 Explorer durchgeführt. In Tabelle 7 sind die Messparameter für die Röntgenfluoreszenzanalyse aufgeführt.

**Tabelle 7:** Messparameter für die RFA

	Bruker AXS S4 Explorer
Röhre	Rhodium
Röhrenstrom	40 mA bzw. 50 mA
Anodenspannung	max. 50 kV

### 5.2.3 Probenvorbereitung

Zur Herstellung von Schmelztabletten wurden die Proben analysenfein aufgemahlen und danach mit dem Schmelzmittel Spectromelt® A 12 der Fa. Merck, einer Mischung aus  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und  $\text{LiBO}_2$  im Verhältnis 66:34, versetzt. Das Verhältnis Probe:Schmelzmittel betrug 1:10.

### 5.2.4 Auswertung

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte auf Basis der fundamentalen Parameter mit der geräteeigenen Software. Zugrunde gelegt wurde eine Kombination aus 30 internationalen Standards.

## 5.3 Thermogravimetrische Analyse

### 5.3.1 Beschreibung der Messmethode

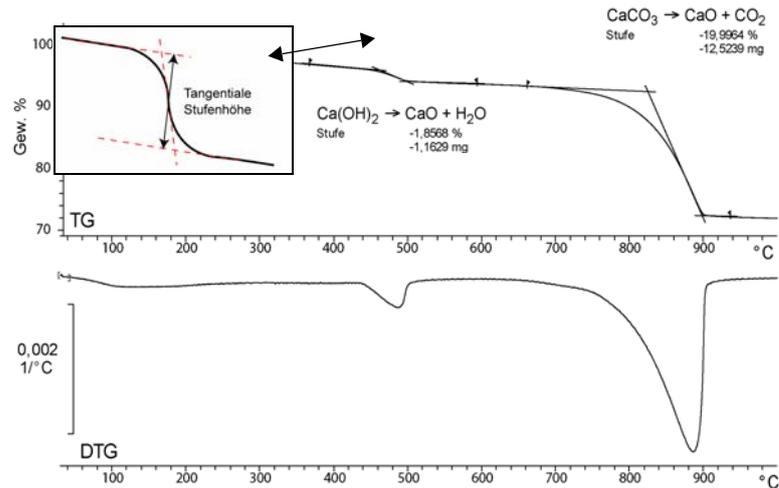
Die Messung des Massenverlusts einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe, da thermische Zersetzungsreaktionen verschiedener chemischer Verbindungen in einem charakteristischen Temperaturbereich ablaufen. Wenn keine Überschneidungen vorliegen (d. h. mehrere Verbindungen in der Probe in dem gleichen Temperaturintervall einer Zersetzungsreaktion unterliegen) und die Reaktion, welche zum Gewichtsverlust geführt hat, bekannt ist, können über diese Gewichtsverluste Quantifizierungen durchgeführt werden. Für vertiefende Betrachtungen der thermischen Analysemethoden sei auf die Fachliteratur verwiesen (z. B. Smykatz-Kloss, 1974).

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen der Gehalte von  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  aus den Gewichtsverlusten innerhalb des entsprechenden Temperaturintervalls wurden die folgenden Reaktionsgleichungen zugrunde gelegt (Gleichung 13 bzw. 14).



An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der thermogravimetrisch erfasste Massenverlust bei 600°C-950°C durch  $\text{CO}_2$ -Freisetzung seine Ursache auch in der thermischen Zersetzung weiterer Carbonatminerale (z. B. Dolomit) haben kann. Die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Proben wurde mit anderen Methoden überprüft (XRD, vgl. Kapitel 5.1), so dass die Umrechnung des  $\text{CO}_2$ -Verlusts in Gew.%  $\text{CaCO}_3$  statthaft ist. In Abbildung 32 sind exemplarisch die ausgewerteten Ergebnisse einer thermogravimetrischen Messung dargestellt. Die Bestimmung der Gewichtsverluste erfolgte wegen der möglichen Überlagerung verschiedener Reaktionen nach einem Tangentenverfahren der Auswertesoftware zur isolierten Betrachtung von Einzelreaktionen bei Überlagerungen sowie durch Integration des entsprechenden Peaks in der ersten Ableitung der Funktion des Gewichtsverlusts in Abhängigkeit von der Temperatur (DTG) (vgl. Valenti und Cioffi, 1985; Vedalakshmi et al., 2003; Tsvilis et al., 1998). Mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmte Werte des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts in zem-

entgebundenen Systemen liegen tendenziell niedriger als durch nasschemische Bestimmung nach der Extraktionsmethode von Franke (1941) ermittelte Werte (Valenti und Cioffi, 1985). Bezüglich eines materialinternen Vergleichs (z. B. der Bestimmung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte im Tiefenprofil eines Werkstoffs) spielen diese Diskrepanzen jedoch eine untergeordnete Rolle. Insbesondere zur Bestimmung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte an kleinen Probenmengen  $<0,1$  g ist nur die thermogravimetrische Methode praktikabel.



**Abbildung 32:** Bestimmung der durch thermische Zersetzung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaCO}_3$  erzeugten Gewichtsverluste

Der Gewichtsverlust im Temperaturbereich unterhalb der Dehydroxilierung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kann auf eine Entwässerung der im Zementstein enthaltenen Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (CSH) und Sulfathydrate zurückgeführt werden (Alarcon-Ruiz et al., 2005; Tsivilis et al., 1998). Eine Abschätzung über den Anteil der in der Probe enthaltenen CSH-Phasen erfolgte durch Betrachtung des Gewichtsverlusts im Temperaturintervall von  $105$ - $300^\circ\text{C}$ , in welchem der überwiegende Teil der Entwässerungsreaktionen stattfindet. Nach Stepkowska et al. (2004) sind auch bei höheren Temperaturen Gewichtsverluste durch eine Wasserfreisetzung aus CSH-Phasen zu erwarten. Da bei unterschiedlichen zementgebundenen Werkstoffen nicht von einer direkt vergleichbaren Zusammensetzung der Hydratphasen ausgegangen werden kann, werden mit dieser Vorgehensweise nur relative Vergleiche in der chemischen Zusammensetzung einer Materialart durchgeführt. Um derartige Vergleiche anstellen zu können, sollte des Weiteren durch mineralogische Charakterisierungen (XRD, vgl. Kapitel 5.1) der Proben ausgeschlossen werden können, dass sie Mineralphasen enthalten, die ebenfalls im Temperaturintervall von  $105$ - $300^\circ\text{C}$  Reaktionen unterliegen (z. B. Entwässerungsreaktionen von Sulfatmineralen wie Ettringit, Thaumasil oder Gips), die zu signifikanten Gewichtsverlusten führen.

### 5.3.2 Probenvorbereitung

Das Probenmaterial wurde zur Analyse in einem Achatmörser analysenfein aufgemahlen und in den gerätespezifischen Probenträgern gemessen. Vor der Analyse wurden die Proben im Trockenschrank über 24 h bei 50°C vorgetrocknet.

### 5.3.3 Messbedingungen

Die thermogravimetrische Analyse wurde mit Geräten der Firma Seiko Instruments (SSC 5200 SII) und Mettler-Toledo (TGA/SDTA 851) durchgeführt. Die jeweiligen Messbedingungen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

**Tabelle 8:** Messparameter für die thermogravimetrische Analyse

	Mettler-Toledo TGA/SDTA 851	SSC 5200 SII
Tiegelmaterial	AlOx	Platin
Inertgas	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Temperaturintervall	30 - 1000°C	30 - 1000°C
Aufheizrate	10°C/min	10°C/min

### 5.3.4 Auswertung

Die Auswertungen der thermogravimetrischen Messungen erfolgte mit der jeweiligen geräteigenen Software.

## 5.4 Bestimmung der Gesamtporosität und der Porenradienverteilung

### 5.4.1 Beschreibung der Messmethode

Mit der Quecksilberdruckporosimetrie lassen sich Gefügeanalysen sowohl an Pulvern als auch an festem Material im Bereich von Makro- und Mesoporen durchführen.

Die Quecksilberdruckporosimetrie arbeitet nach dem Prinzip der druckabhängigen Quecksilberintrusion. Quecksilber ist eine nicht benetzende Flüssigkeit mit einem Kontaktwinkel größer 90° zu dem zu untersuchenden Feststoff. Insofern kann Quecksilber nur unter Druck in die Poren einer porösen Probe eindringen. Für jede Druckstufe wird das von der Probe aufgenommene Quecksilbervolumen als Funktion des aufgewendeten Drucks registriert. Der Porenradius - unter der Annahme eines zylindrischen Porenmodells - kann aus der Gleichung von Washburn (Washburn, 1921) ermittelt werden (Gleichung 15):

$$p = \frac{-2\gamma \cos\Theta}{r} \quad (15)$$

mit dem Porenradius  $r$ , der Oberflächenspannung des Quecksilbers  $\gamma$ , dem Benetzungswinkel  $\Theta$  und dem Druck  $p$ . Für zementgebundene Werkstoffe wurde ein Benetzungswinkel  $\Theta$  von  $140^\circ$  angenommen (DIN 66133, 1993).

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Porengrößenverteilung, die sich aufgrund der Berechnung der Messergebnisse des Quecksilberdruckporosimeters ergibt, nicht der tatsächlichen Porengrößenverteilung entspricht. Man erhält mit dieser Methode eine „Poreneingangsgrößenverteilung“. Bei einer Porengeometrie, die einer Flasche vergleichbar ist, wird nach dieser Methode das Flaschenvolumen der Porengröße des Flaschenhalses zugeordnet. Daher kann auf Basis dieser Ergebnisse nicht uneingeschränkt auf das kapillare Eindringverhalten von Flüssigkeiten in zementgebundene Werkstoffe geschlossen werden. Dennoch ist die Ermittlung dieser Verteilungsfunktion in Fällen sinnvoll, in denen es darum geht, zementgebundene Systeme miteinander zu vergleichen (Sosoro, 1995).

In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluss der Probenvorbereitung auf die Messergebnisse der Methode intensiv diskutiert (Rübner et al., 2001). Durch eine Trocknung vor der Messung wird der Porenraum entleert. Zur Trocknung werden in der Praxis verschiedenste Techniken eingesetzt. Eine Auswahl dieser Methoden ist in Tabelle 9 zusammengestellt.

**Tabelle 9:** Auswahl an Trocknungstechniken zur Probenvorbereitung bei der Quecksilberdruckporosimetrie

Trocknungstechnik	
Thermisch 105°C	Witzer und Lang (1999), Gallé (2001)
Thermisch 50-60°C	Gallé (2001)
Trocknung durch Austausch der Porenlösung	Gallé (2001)
Trocknung durch Austausch der Porenlösung mit organischen Lösemitteln (und ggf. anschließender thermischer Trocknung)	Witzer und Lang (1999)
Vakuumtrocknung (0,05 bar, Raumtemperatur)	Witzer und Lang (1999)
Vakuumtrocknung (1 Pa = $1 \cdot 10^{-5}$ bar, Raumtemperatur)	DIN 66133 (1993)
Gefriertrocknung	Gallé (2001)

So weist Gallé (2001) auf Gefügeschädigungen durch thermische Behandlung der zementgebundenen Proben hin. Sowohl das CSH-Gel als auch Sulfathydratphasen des Zementsteins zeigen bei Temperaturen der Größenordnung von  $100^\circ\text{C}$  schon thermische Veränderungen, welche sich signifikant auf das Gefüge auswirken. Tendenziell zeigten in den vergleichenden Untersuchungen von Gallé (2001) bzw. Witzer und Lang (1999) Proben, die einer Ofentrocknung ausgesetzt waren, eine höhere Gesamtporosität als Proben, die durch Vakuumtrocknung

oder Gefriertrocknung vorkonditioniert wurden. Gallé sieht eine starke Beeinflussung durch Ofentrocknung im Bereich der Porenradien  $<0,5 \mu\text{m}$ , bei welchen unter diesen Bedingungen eine deutliche Zunahme zu verzeichnen war. Korpa und Trettin (2006) schlussfolgern, dass es infolge aller in der Praxis üblichen Trocknungstechniken - insbesondere bei Poren in der Größenordnung der Gelporen - zu Gefügeveränderungen kommt und schlagen die Prüfung alternativer Trocknungsmethoden wie die kritische Punkt-Trocknung vor.

Inwiefern das Porengefüge zementgebundener Materialien durch das unter Druck eingebrachte Quecksilber geschädigt wird, wurde von Olson et al. (1997) diskutiert. Nach ihrer Einschätzung ist daher die Quecksilberdruckporosimetrie zur absoluten Charakterisierung des Gefüges zementgebundener Systeme nur eingeschränkt geeignet. Aufgrund der oben diskutierten Schwierigkeiten beschränkt sich die Aussagekraft dieser Methode bei der Untersuchung zementgebundener Systeme auf vergleichende Fragestellungen (Sosoro, 1995). Durch regelmäßig von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführte Ringversuche zur Charakterisierung zementgebundener Systeme konnte auf Basis einer geringen Ergebnisstreuung gezeigt werden, dass die Quecksilberdruckporosimetrie eine zuverlässige Methode zur Charakterisierung zementgebundener Werkstoffe ist (Witzer und Lang, 1999).

#### **5.4.2 Messbedingungen**

Die Untersuchungen wurden mit der Gerätekombination Pascal 140 (bis 3,5 bar) und Pascal 440 (bis 2000 bar) der Firma POROTEC durchgeführt. Den Berechnungen der Porosität und Porenradienverteilung liegt ein zylindrisches Porenmodell zugrunde. Bei diesen Messbedingungen werden Porenradien bis zu einer Größenordnung von 2-4 nm erfasst.

#### **5.4.3 Probenvorbereitung**

Vor der Analyse wurden die Proben 48 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet.

#### **5.4.4 Auswertung**

Die Berechnung der Porengrößenverteilung und der Gesamtporosität erfolgte durch die geräteeigene Software. Die Darstellung der Ergebnisse mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmter Porenradienverteilung erfolgte in dieser Arbeit in differenzieller, halblogarithmischer Darstellung des von der Probe aufgenommenen spezifischen Volumens von Quecksilber [ $\text{mm}^3/\text{g}$ ] bei der jeweiligen Druckstufe, welche nach Washburn (1921) (vgl. Gleichung 15) in den Porenradius einer zylindrischen Pore [ $\mu\text{m}$ ] umgerechnet wurde. Die Ergebnisse der Bestimmung der Gesamtporosität werden in Vol.% angegeben.

## 5.5 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Auflichtmikroskop des Typs SteReo Discovery V.12 der Fa. Zeiss (Vergrößerungsbereich 8x-100x) durchgeführt. Die Bildaufzeichnung und Bildauswertung erfolgte mit der systemeigenen Kamera und Software.

## 5.6 Elektronenmikroskopische Methoden

### 5.6.1 Beschreibung der Untersuchungsmethode

Elektronenmikroskopische Untersuchungen basieren auf den Wechselwirkungen eines fein fokussierten Elektronenstrahls mit der Oberfläche der Probe. Diese Wechselwirkungen erzeugen in der Probenoberfläche Sekundärelektronen (SE) oder Rückstreuielektronen (BSE). Der Elektronenstrahl rastert die Probenoberfläche ab und die lokal entstehenden Elektronen (SE, BSE) werden detektiert. Durch SE wird ein Abbild der Probenoberfläche erzeugt. Die Detektion der BSE liefert darüber hinaus Informationen über lokale Variationen der chemischen Zusammensetzung der Probe, da die Menge der von der Probenoberfläche zurückgestreuten Elektronen von der chemischen Beschaffenheit - bezüglich der Gehalte schwerer und leichter Elemente der Probe - abhängt.

### 5.6.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen mittels ESEM

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) der Firma Philips (ESEM XL 30 FEG) durchgeführt. Die Analysen erfolgten im sogenannten ESEM-Modus, d. h. unter einer dünnen Wasserdampf-atmosphäre (üblicherweise ca. 1 Torr). Unter diesen Bedingungen können nicht vakuumstabile oder ausgasende Proben bei erhöhtem Restgasdruck in der Probenkammer untersucht werden. Die Beeinflussung der Proben durch Evakuieren der Probenkammer wird reduziert. Speziell bei der Untersuchung zementgebundener Werkstoffe ist der Einsatz der ESEM-Technologie im Gegensatz zur konventionellen Elektronenmikroskopie von großem Vorteil, da Proben ohne Vorschädigungen durch die Probenpräparation untersucht werden können (Neubauer und Jennings, 1996). Mit dieser Technologie ist es darüber hinaus auch möglich, Proben in feuchtem Zustand und somit das Reaktionsverhalten mit flüssigem Wasser in situ zu untersuchen (Lange et al., 1991).

Bei dieser Betriebsart ist keine weitere Präparation nichtleitender Proben notwendig wie z. B. das Aufbringen einer leitfähigen Schicht (Gold, Kohlenstoff) zur Vermeidung von Aufladungen der Probenoberfläche durch den Elektronenstrahl. Die Entladung der Probe erfolgt z. T. über die Wasserdampf-atmosphäre. Die Messung der SE unter diesen Bedingungen erfolgt über ein spezielles Detektorsystem (GSE-Detektor).

Die Betriebsbedingungen (Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls, Wasserdampfdruck in der Probenkammer) können den Legenden der einzelnen Bilder entnommen werden. In der Regel wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV gearbeitet.

### **5.6.3 Ortsaufgelöste Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mit EDX**

Durch Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche wird eine Röntgenstrahlung erzeugt, deren Energieverteilung charakteristisch für die chemische Zusammensetzung des Materials im oberflächennahen Bereich ist. Diese energiedispersive Röntgenanalyse - EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) wird zur ortsaufgelösten Untersuchung der chemischen Zusammensetzung eingesetzt (halbquantitativ).

Bei üblichen Beschleunigungsspannungen von 10-20 kV liegt der durch den Elektronenstrahl angeregte Bereich im untersuchten Probenmaterial in der Größenordnung von wenigen  $\mu\text{m}$ . Die Größe des angeregten Bereichs hängt wesentlich von der Zusammensetzung der Probe sowie von der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls ab. Stark et al. (2001a, 2001b) zeigten, dass die Ortsauflösung der Anregung durch Reduktion der Beschleunigungsspannung auf 2,5 kV auf die Größenordnung von  $\sim 0,1 \mu\text{m}$  verbessert werden kann, allerdings unter Inkaufnahme des Verlusts der Nachweismöglichkeit von Elementen, die bei diesen geringen Elektronenstrahlenergien nicht mehr zur Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung angeregt werden.

Da bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche neben den charakteristischen Röntgenstrahlen auch unerwünschte Streueffekte auftreten, welche die Messergebnisse beeinflussen können, werden die Ergebnisse nach der in die Auswertesoftware implementierten ZAF-Korrektur-Methode berechnet. Dies ist eine iterative Matrixkorrektur, welche Ordnungszahleffekt (Z) sowie die Effekte Absorption (A) und Fluoreszenz (F) berücksichtigt. Die quantifizierende Auswertung erfolgt standardlos unter ZAF-Korrektur. Die Ergebnisse sind daher als halbquantitativ anzusehen.

Die EDX-Untersuchungen wurden mit einem System der Firma EDAX durchgeführt, welches an das Elektronenmikroskop des Typs ESEM XL 30 FEG, Fa. Philips, gekoppelt ist.

## **5.7 Focused Ion Beam**

### **5.7.1 Beschreibung der Methode**

Prinzipiell ist die Focused Ion Beam-Technologie (FIB) eine Methode zur mikroskopischen Abbildung von Oberflächen, vergleichbar der Rasterelektronenmikroskopie. Darüber hinaus bietet die FIB die Möglichkeit, das Probenmaterial gezielt zu manipulieren. Eine detaillierte Beschreibung dieser Technologie findet sich beispielsweise bei Volkert und Minor (2007).

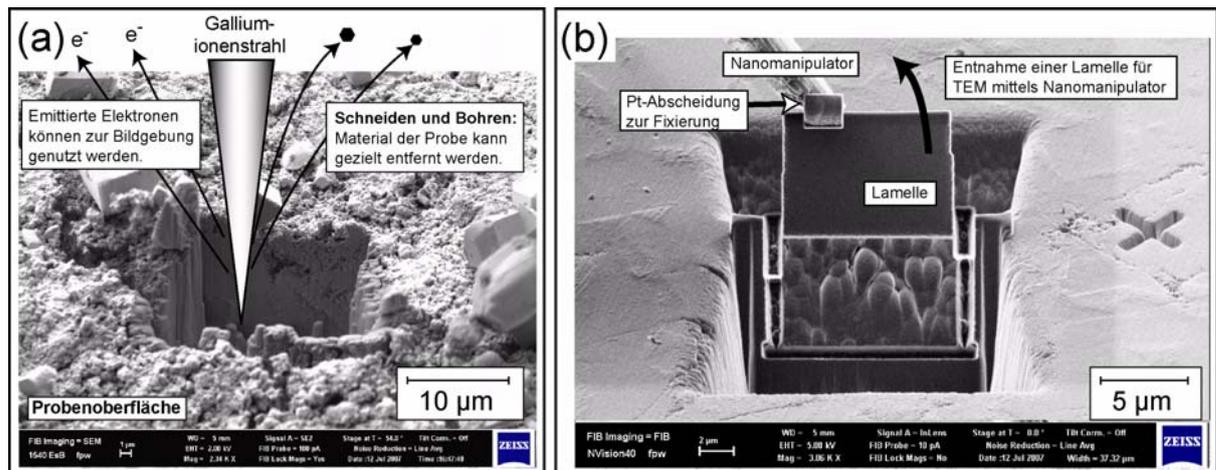
Als abbildender Strahl wird im Unterschied zur Elektronenmikroskopie kein Elektronenstrahl, sondern ein Strahl aus Galliumionen genutzt. Der Galliumionenstrahl wird mit einer Flüssigmetall-Ionen-Quelle (LMIS, liquid metal ion source) erzeugt. Gallium hat einen niedrigen Schmelzpunkt (30°C), geringe Flüchtigkeit und einen niedrigen Dampfdruck. Eine Wolframnadel wird mit flüssigem Gallium benetzt. Über die Wolframnadel und eine Extraktionselektrode wird ein starkes elektrisches Feld angelegt. Durch an den Nadelspitzen auftretende Feldstärken von  $\sim 10^{10}$  V/m wird aus dem flüssigen Gallium ein Ionenstrom aus Galliumionen extrahiert (Feldemissionstechnik). Diese Ionen werden mit Spannungen von 5-50 kV beschleunigt. In der FIB werden damit Stromstärken von 2 pA bis zu 20 nA erzeugt. Dieser Ionenstrahl wird durch elektrostatische Linsen auf eine Fläche mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern fokussiert und kann, wie auch der Elektronenstrahl in einem Rasterelektronenmikroskop, zeilenweise über die Oberfläche geführt werden. Der auf diesem Weg erzeugte Galliumionenstrahl tritt in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche. Aus dieser Wechselwirkung resultieren nach Volkert und Minor (2007) die folgenden Effekte:

- Reflexion und Rückstreuung der Ionen
- Emission von Sekundärelektronen
- Emission elektromagnetischer Strahlung
- Herausschleudern von Atomen und Ionen der Probe
- Beschädigung der Probenoberfläche
- Erhitzung der Probenoberfläche

Diese Wechselwirkungen werden in der modernen Materialforschung im Wesentlichen zur Modifikation von Probenmaterialien eingesetzt. Mit dem Galliumionenstrahl ist es möglich, nanoskalige Modifikationen der Proben wie z. B. Schnitte und Strukturierungen zu erzeugen (Abbildung 33a). Darüber hinaus können durch das Einbringen gasförmiger organometallischer Verbindungen im Bereich des Strahlfokus (z. B.  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_9\text{Pt}$ ) gezielt Metalle wie z. B. Platin auf der Oberfläche abgeschieden werden. Daher ist ein zentrales Einsatzgebiet dieser Methode beispielsweise die Präparation von Präzisionsschnitten für die Transmissionselektronenmikroskopie. Die unter einem Mikrometer dicken Scheibchen werden durch Abscheidung von Platin an einem Nanomanipulator fixiert und können der Probe entnommen werden (Abbildung 33b).

### 5.7.2 Einsatz der FIB in dieser Arbeit

Bei den Untersuchungen in dieser Arbeit wurde die FIB eingesetzt, um anhand von Schnitten mit einer Präzision von wenigen Nanometern Informationen über die Verhältnisse in dem wenige  $\mu\text{m}$  dicken, oberflächennahen Bereich zementgebundener Materialien zu erhalten.



**Abbildung 33:** (a) Prinzip der Manipulation von Probenoberflächen mit FIB und (b) FIB-Präparation von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie

Neben der Untersuchung des Werkstoffgefüges direkt unter der Oberfläche können mittels EDX und der Aufnahme von Rückstreuerelektronenbildern Informationen über die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials gewonnen werden. Der Einsatz dieser Technologie ist in der Forschung über Werkstoffe des Bauwesens noch nicht sehr weit verbreitet. Untersuchungen des Porengefüges zementgebundener Werkstoffe werden üblicherweise mittels Quecksilberdruckporosimetrie durchgeführt. Mit dieser Technik lassen sich jedoch keine Informationen über den räumlichen Aufbau des Porengefüges zementgebundener Werkstoffe erarbeiten (vgl. Kapitel 5.4). Über röntgentomographische Methoden lässt sich das Porengefüge zementgebundener Werkstoffe nur bis in die Größenordnung von µm visualisieren (z. B. Gallucci et al., 2004). Gefügeinformationen über Poren in der Größenordnung von nm, welche für das Reaktionsverhalten zementgebundener Werkstoffe ebenso von zentraler Bedeutung sind, können mittels Röntgentomographie nicht hinreichend gut erfasst werden. Durch Focused Ion Beam-Präparationstechniken ist es möglich, das Porengefüge zementgebundener Werkstoffe in der Größenordnung von Nanometern zu untersuchen und darüber hinaus dreidimensionale Modelle des Porengefüges zu erstellen (Kaufmann et al., 2003).

Moderne Geräte sind in der Regel mit einer zusätzlichen Elektronensäule ausgestattet, so dass Abbildungen der Probenoberfläche auch mit der Technik konventioneller Elektronenmikroskopie gemacht werden können. Die jeweiligen Betriebsbedingungen können der Legende der einzelnen Abbildungen entnommen werden. In Tabelle 10 sind die verwendeten Systeme mit den jeweiligen Gerätespezifikationen aufgeführt. Das Gerät XBeam 1540 - EsB war mit einem EsB-Detektorsystem (Energy selective Backscattered Electron Detection) ausgestattet. Mit dieser Detektionsmethode können im Gegensatz zu herkömmlichen Rückstreuerelektronen-

detektoren auch sehr geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Probe kontrastiert werden.

**Tabelle 10:** Eingesetzte FIB-Systeme

Hersteller	Gerätetyp	Besondere Ausstattung
FEI	Nova Nanolab 200	-
Zeiss	XBeam 1540 - EsB	EsB-Detektor (Energy selective Backscattered Electron Detection)

### 5.7.3 Probenvorbereitung

Zur Bearbeitung der Proben mit der FIB mussten deren Oberflächen mit einer elektrisch leitenden Schicht belegt werden. Die Proben wurden mit Gold oder Platin bedampft.

## 5.8 Bestimmung der wasserchemischen Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

### 5.8.1 pH-Wert

Die Kontrolle des pH-Werts in den Reaktionslösungen der Experimente erfolgte mittels pH-Schnellteststäbchen der Fa. Merck.

### 5.8.2 Leitfähigkeit

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (20°C) wässriger Lösungen erfolgte konduktometrisch mit einem Sensor des Typs LF 90, WTW. Die Kalibrierung vor der Messung erfolgte messtäglich mit zertifizierten KCl-Lösungen.

## 6 Eingesetzte Materialien

### 6.1 Feststoffe

#### 6.1.1 Eingesetzte Materialien

In Tabelle 11 ist eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit untersuchten verwendeten Ausgangsmaterialien zur Herstellung der in Expositionsversuchen ausgelagerten Probekörper dargestellt. Die Materialien A, B, C und D waren handelsübliche Werk trockenmörtel, Material E war ein handelsüblicher Weißzement.

**Tabelle 11:** Zusammenstellung der untersuchten Materialien<sup>a</sup>

Bezeichnung	Materialtyp	Carbonatanteil	Zementanteil
A	Dickschichtmörtel (Silikatische und carbonatische Gesteinskörnung)	~ 50-75 Gew.%	grauer Portlandzement ca. 5-25 Gew.%
B	Dickschichtmörtel (Carbonatische und silikatische Gesteinskörnung)	~ 75-100 Gew.%	weißer Portlandzement ca. 5-25 Gew.%
C	Dünnschichtmörtel (Silikatische und carbonatische Gesteinskörnung)	~ 50-75 Gew.%	weißer Portlandzement 25 - 50 Gew.%
D	Dünnschichtmörtel (Silikatische Gesteinskörnung)	~ 5 Gew.%	grauer Portlandzement 25 - 50 Gew.%
E	Weißzement CEM I 42,5 R	~ 3 Gew.%	ca. 97 Gew.%

a. detaillierte Angaben der Produktzusammensetzung liegen vor und wurden zur Einstellung der w/z-Wert der jeweiligen Probekörper herangezogen.

#### 6.1.2 Herstellung von Zementsteinprismen für die Expositionsversuche mit Zementstein

Für die Expositionsversuche mit Zementstein wurden aus Material E, einem handelsüblichen Weißzement (CEM I 42,5 R), Prismen mit einem w/z-Wert von 0,4 hergestellt. Dazu wurden die entsprechend abgewogenen Mengen Zement und Wasser in einem Labormischer homogenisiert und danach in Prismenschalungen (4x4x16 cm) aus Styropor abgegossen. Der Zementleim wurde in der Schalung auf einer Rüttelplatte verdichtet. Die Prismenschalungen wurden mit einer Folie abgedeckt und in einem Klimaraum bei 20°C und 65% RH über einen Zeitraum von 24 h gelagert. Nach der Ausschalung wurden sie 100 Tage unter Leitungswasser bei Labortemperatur (~20°C-25°C) gelagert.

### 6.1.3 Materialien für die Versuche in E-Feld-Prüfzellen

Für die Expositionsversuche in E-Feld-Prüfzellen wurden aus Material C, einem handelsüblichen Werk trockenmörtel für Trinkwasserbehälterbeschichtungen, zylindrische Probekörper mit den Dicken 8 mm und 15 mm hergestellt. Dazu wurden Mörtelmischungen mit drei verschiedenen Mengenanteilen an Zugabewasser hergestellt. In Tabelle 12 sind die Probenbezeichnungen sowie die jeweils eingestellten w/z-Werte zusammengestellt.

**Tabelle 12:** Wasserzugabemengen bei der Herstellung der Beschichtungsproben des Materials C für die Versuche in E-Feld-Prüfzellen

Bezeichnung	w/z-Wert	Bemerkungen
C-0,43	0,43	minimale Zugabewassermenge (nach Angaben des Herstellers)
C-0,48	0,48	maximale Zugabewassermenge (nach Angaben des Herstellers)
C-0,52	0,52	überhöhte Zugabewassermenge (leichtes „Bluten“ beim Verdichten auf dem Rütteltisch)

Nach dem Einstreuen der Mörtel in das Zugabewasser wurden die Suspensionen mit einem Labormischer homogenisiert und in Schalungen der Dimension 50x50 cm eingefüllt. Nach der Verdichtung auf einem Rütteltisch wurden die Proben unter Folie 24 h im Labor gelagert. Nach dem Ausschalen fand eine Nachbehandlung durch 28 d Wasserlagerung in Leitungswasser statt. Aus den Platten wurden mit einem Kernbohrgerät Scheiben mit einem Durchmesser von 9 cm entnommen.

### 6.1.4 Herstellung von Probekörpern für Expositionsversuche an frisch hergestellten, nachbehandelten Beschichtungsmaterialien

Die Materialien A und B wurden im Trockenspritzverfahren, die Materialien C und D im Nassspritzverfahren auf eine Betonunterplatte appliziert. Die Betonplatten wurden auf einem festen Untergrund fixiert, um eine Beeinflussung des Porengefüges durch Vibrationen bei der Ausführung zu vermeiden. Nach der maschinellen Applikation des Beschichtungsmaterials wurden die Beschichtungen händisch geglättet. Die durch die Zugabewassermenge bei der Beschichtungserstellung eingestellten w/z-Werte sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Bei zwei der Materialien (A und B) erfolgte nach der Applikation auf den Betonuntergrund eine spezielle Behandlung der Oberfläche. Auf die Oberfläche wurde der Zement, der auch Bestandteil des jeweiligen Beschichtungsmörtels ist, aufgeblasen (ca. 100 g/m<sup>2</sup>) und durch Verreiben in die frische Beschichtung eingearbeitet. Die Probenbezeichnung der auf diese Art

hergestellten Materialien sind durch den Index 2 gekennzeichnet ( $A_2$  und  $B_2$ ). Die auf herkömmliche Art hergestellten Proben sind mit dem Index 1 gekennzeichnet ( $A_1$  und  $B_1$ ).

**Tabelle 13:** Probenbezeichnungen und Wasserzugabemengen der Materialien für die Expositionsversuche an frisch hergestellten Beschichtungsmaterialien

Probenbezeichnung	w/z-Wert	Bemerkungen
$A_1$	0,41	normale Oberflächenherstellung
$A_2$	0,41	Oberflächenbehandlung mit Zement
$B_1$	0,41	normale Oberflächenherstellung
$B_2$	0,41	Oberflächenbehandlung mit Zement
C	0,45	normale Oberflächenherstellung
D	0,43	normale Oberflächenherstellung

Nach einer Hydratationszeit von 24 h unter einer Folie wurden die Probplatten zerteilt und während der weiteren Bearbeitungsphase (Kapitel 7.3) weitere 48 h bei 95% RH und 11°C aufbewahrt.

Die Applikation der Beschichtungen auf den Betonplatten wurde von einer DVGW-zertifizierten Fachfirma ausgeführt.

## 6.2 Charakterisierung der eingesetzten Wässer

Das Wasser für die Durchführung der Versuche wurde dem Versorgungsnetz des Forschungszentrums Karlsruhe entnommen. Die Versuche wurden mit Leitungswasser aus der betriebseigenen Trinkwasserversorgung, im Folgenden bezeichnet mit Leitungswasser, sowie mit demineralisiertem Wasser aus der betriebseigenen zentralen Versorgung, im Folgenden mit VE-Wasser (voll-entsalztes-Wasser) bezeichnet, durchgeführt. In Tabelle 14 sind Analyseergebnisse für beide Wässer zusammengestellt, welche vom Labor für Wasser und Umwelt des Forschungszentrums Karlsruhe zur Verfügung gestellt wurden. Die Proben wurden der Wasserversorgung des Laborgebäudes, in welchem alle Versuche durchgeführt wurden, entnommen.

**Tabelle 14:** Wasseranalyse des VE-Wassers und Leitungswassers

Parameter	VE-Wasser	Leitungswasser	Einheit
pH	5,96	7,47	-
elektr. Leitfähigkeit bei 20°C	0,00052	0,533	mS/cm
Härte	k. A.	14,9	°dH
Sättigungsindex (CaCO <sub>3</sub> , 25°C)	-7,5 <sup>a</sup>	0,32 <sup>a</sup>	-
Sättigungsindex (Ca(OH) <sub>2</sub> , 25°C)	-17,5 <sup>a</sup>	-10,7 <sup>a</sup>	-
Calcium	<0,01	89,1	mg/L
Magnesium	<0,01	10,8	mg/L
Natrium	<0,01	17,0	mg/L
Kalium	<0,01	3,2	mg/L
Chlorid	<0,01	30,0	mg/L
Nitrat	<0,01	1,8	mg/L
Sulfat	<0,03	56,7	mg/L

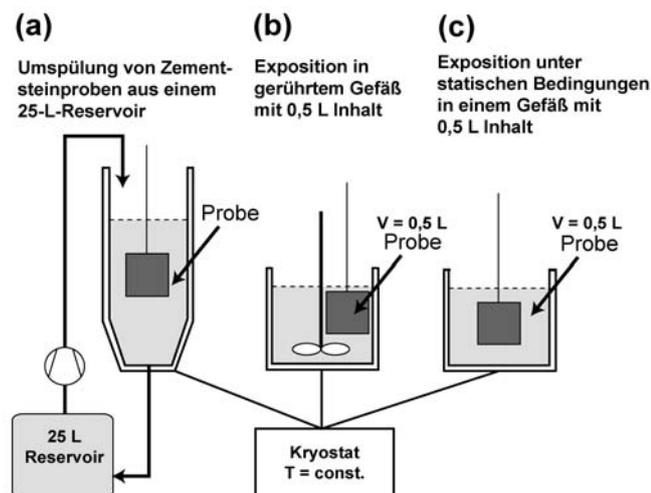
a. Berechnet mit PHREEQC (Parkhurst, 1995)

## 7 Experimentelle Vorgehensweise

### 7.1 Expositionsversuche zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Zementstein aus Weißzement

#### 7.1.1 Versuchsaufbau

Die Expositionsversuche von Zementsteinscheiben wurden gemäß des in Abbildung 34 schematisch dargestellten Versuchsaufbaus durchgeführt. Die Probekörper wurden in ständigem Kontakt mit Wasser unter verschiedenen Randbedingungen exponiert. Als Reaktionsgefäße wurden doppelwandige Glasreaktoren eingesetzt, in welchen die Versuchstemperatur über einen Kühlmittelkreislauf eines Kryostaten in allen Versuchsanordnungen konstant eingestellt werden konnte. Die Zementsteinproben wurden jeweils im offenen System in drei verschiedenen Versuchsanordnungen in verschiedenen Wässern ausgelagert. Zur Vermeidung von Verdunstungseffekten wurden die Reaktionsgefäße mit Aluminiumfolie abgedeckt. Die Probekörper wurden, befestigt an einem dünnen Nylonfaden, zentral im Wasservolumen der Reaktionsgefäße positioniert.



**Abbildung 34:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Probekörpern aus Weißzement

In der ersten Versuchsanordnung (Abbildung 34a) wurden die Zementsteinscheiben mit dem jeweiligen Wasser aus einem 25-L-Reservoir kontinuierlich umspült (Durchfluss ca. 0,5 L/min). Die Exposition fand in einem temperierten Glasreaktor mit einem Fassungsvermögen von ca. 4 L statt.

In der zweiten Versuchsanordnung wurden die Probekörper unter Rühren in einem Wasservolumen von 0,5 L exponiert (Flocculator, Blattrührer mit Durchmesser 5 cm, Rührerabstand zum Reaktorboden 5 mm, Rührgeschwindigkeit 40 U/min) (Abbildung 34b).

Bei der dritten Versuchsserie wurden Probekörper unter statischen Bedingungen (Abbildung 34c) in dem jeweiligen Wasser ausgelagert.

### 7.1.2 Vorbereitung von Probekörpern

Die Probekörper (Zementsteinscheiben einer Dicke von ca. 1 mm) wurden direkt vor Versuchsbeginn mit einer Präzisionsdiamantsäge aus der Mitte von Prismen, hergestellt aus Weißzement (Material E, w/z-0,4, vgl. Kapitel 6.1.2) entnommen, um Materialproben vergleichbarer Zusammensetzung mit frisch freigelegten Oberflächen in den Versuchsaufbau einbringen zu können. Als Kühlmittel wurde beim Sägen Ethanol eingesetzt, um das Herauslösen wasserlöslicher Bestandteile aus oberflächennahen Bereichen zu vermeiden. Danach wurden die Scheiben mit VE-Wasser gründlich abgespült und direkt in die Versuchsanlage eingebracht, um vorzeitige Reaktionen, beispielsweise eine Carbonatisierung durch  $\text{CO}_2$  der Raumluft, zu vermeiden.

### 7.1.3 Versuchsdurchführung und Beprobung

Die Zementsteinscheiben wurden über eine Dauer von 10 d in VE-Wasser und Leitungswasser bei Temperaturen von  $11^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$  exponiert. Die Expositionsversuche mit VE-Wasser und Leitungswasser wurden in zwei Versuchsserien bei je einer der beiden Temperaturen durchgeführt.

Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur der Reaktionslösungen wurden kontinuierlich überprüft. An den Feststoffen wurden die in Tabelle 15 zusammengestellten Untersuchungen durchgeführt. Zur Probenahme wurde den Zementsteinscheiben jeweils ein Bruchstück mit Hilfe einer Pinzette entnommen.

**Tabelle 15:** Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Feststoffproben der Expositionsversuche

Methode	Analyse
TG	Bestimmung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Gehalts
XRD	Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung - an Pulverproben von Gesamtproben der Probekörper - der Probenoberfläche durch direkte Analyse der Probekörper
ESEM/EDX	- Untersuchung von Kristallisationsprodukten an der Oberfläche der Probekörper - Halbquantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probescheiben im Profil
FIB	- Präparation von nanoskaligen Schnitten zur elektronenmikroskopischen Untersuchung des Gefüges und der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Bereiche der Zementsteinproben
Quecksilberdruckporosimetrie	Bestimmung der Porosität und der Porenradienverteilung

### 7.1.4 Ergänzende Oberflächenuntersuchungen unter verschiedenen Expositionsbedingungen

Frisch gesägte Zementsteinscheiben wurden über einen Zeitraum von 12 h unter statischen Bedingungen bei 11°C in Leitungswasser, VE-Wasser und atmosphärisch einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95-98% ausgesetzt. Nach dieser Exposition wurden die Oberflächen elektronenmikroskopisch untersucht.

In einem weiteren zeitabhängigen Expositionsversuch wurden Zementsteinscheiben, die ca. 30 d in Leitungswasser exponiert waren, 1 min lang einem stark sauren Milieu (HCl, 30%ig) ausgesetzt. Die auf diese Art vorbehandelten Zementsteinscheiben wurden nach dem in Tabelle 16 dargestellten Schema im zyklischen Wechsel der Säure ausgesetzt und darauf folgend in Leitungswasser ausgelagert.

**Tabelle 16:** Zeitliche Abfolge der Exposition in HCl und Leitungswasser im zyklischen Wechsel

Exposition	Expositionsdauer
HCl (30%ig)	1 min
Leitungswasser	10 d
HCl (30%ig)	1 min
Leitungswasser	30 min
Leitungswasser	2 d

## 7.2 Experimentelle Untersuchung der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe mit E-Feld-Prüfzellen

### 7.2.1 Funktionsprinzip der E-Feld-Prüfzellen

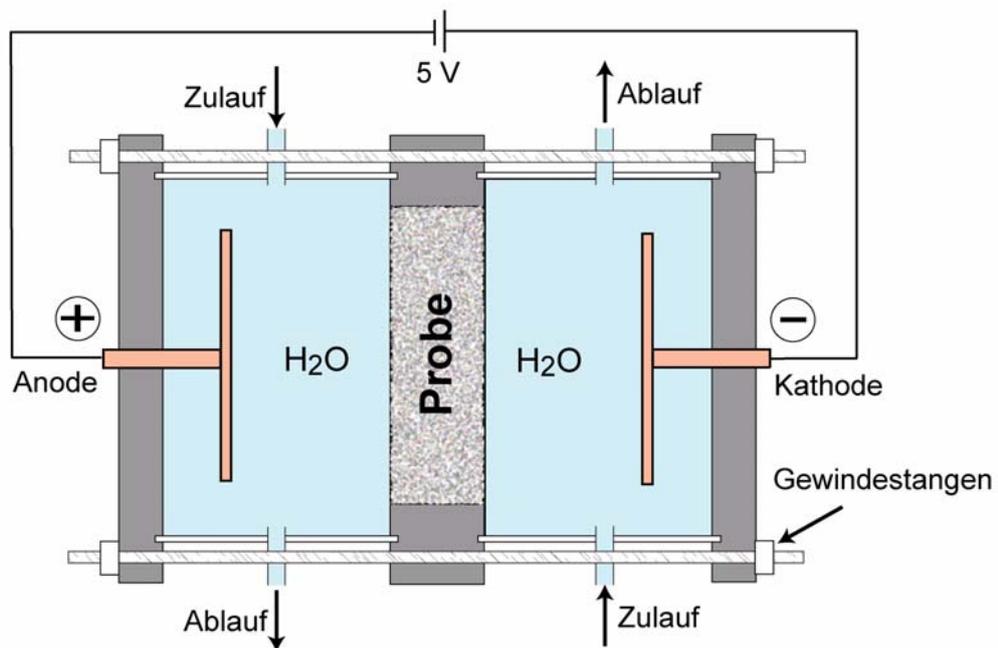
In dieser Arbeit durchgeführte Versuche zur chemischen Stabilität zementgebundener Werkstoffe in ständigem Kontakt mit Wasser wurden mit einem nach Gerdes und Wittmann (1992) und Wittmann (1996) modifizierten Versuchsaufbau durchgeführt.

Nach der elektrochemischen Theorie migrieren bei Anlegen einer Potenzialdifferenz über einen Elektrolyten tendenziell in dem elektrischen Feld Kationen in Richtung der Kathode und Anionen in Richtung der Anode. Dieses aus der physikalischen Chemie als elektrophoretischer Effekt bei der Ionenwanderung in wässrigen Lösungen bekannte Phänomen (Atkins, 1990) kann nach Saito et al. (1992) zur Beschleunigung chemischer Korrosionsprozesse in zementgebundenen Werkstoffen eingesetzt werden. Gerdes und Wittmann (1992) formulierten auf Basis von Versuchen mit E-Feld-Prüfzellen ein Modell zum elektrochemischen Abbau zementgebundener Werkstoffe und entwickelten diese Prüfmethode für Fragestellungen der Dauer-

haftigkeit zementgebundener Systeme in ständigem Kontakt mit Wasser (z. B. Wittmann, 1996).

### 7.2.2 Aufbau der E-Feld-Prüfzellen

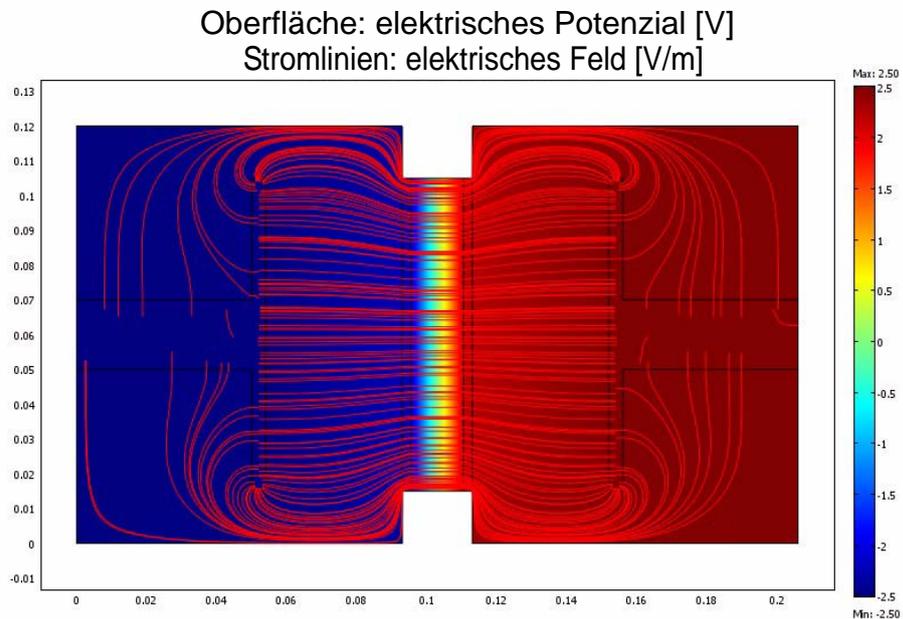
In Abbildung 35 ist der Aufbau der E-Feld-Prüfzellen schematisch dargestellt. Die Zellen bestanden aus zwei zylindrischen PVC-Rohrstücken (Länge 12 cm, Durchmesser 10 cm). Zwischen die Rohrstücke wurde eine PVC-Platte positioniert, in welcher mittig eine kreisförmige Aussparung mit einem Durchmesser von 9 cm eingearbeitet war. In diese Aussparung wurden zylindrische Scheiben der Probenmaterialien (Durchmesser 9 cm) mit einem handelsüblichen Silikonkleber wasserdicht eingeklebt. Auf diese Art waren die beiden Zylinder nicht direkt miteinander verbunden. Die Außenseiten der PVC-Zylinder wurden durch PVC-Platten verschlossen, welche mit einer Durchföhrung für den Einbau von Elektroden versehen waren. An zwei in die Prüfwelle integrierte Elektroden (V4A-Stahl-Scheiben, Durchmesser 8 cm), die im Abstand von ca. 4 cm von der Probenoberfläche positioniert wurden, konnte eine Gleichspannung angelegt werden, die über eine Regelelektronik konstant gehalten wurde.



**Abbildung 35:** Schematische Darstellung des Aufbaus der E-Feld-Prüfzellen

Die Elektrodengeometrie (vergleichbar einem Plattenkondensator) wurde gewählt, um durch das Anlegen der Gleichspannung ein weitgehend homogenes elektrisches Feld zu erzeugen. In Abbildung 36 ist eine Modellrechnung (durchgeföhrt mit FEMLAB) der Potenzialverteilung in den Prüfwellen bei einer angelegten Spannung von 5 V unter Annahme realitäts-

naher Parameter für die Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der eingesetzten Materialien.



**Abbildung 36:** Modellrechnung des elektrischen Feldes in den E-Feld-Prüfzellen bei 5 V

In die Seitenflächen der PVC-Rohre waren jeweils 2 Rohranschlüsse eingearbeitet (Zulauf, Ablauf), durch welche das Zylindervolumen mit Wasser durchströmt werden konnte. Auf diese Art wurden Expositionsbedingungen geschaffen, die bezüglich der hydraulischen Gegebenheiten, den Bedingungen in Trinkwasserbehältern angenähert sind.

Das gesamte System wurde durch eine Verschraubung mit Gewindestangen fixiert. Zusätzlich abgedichtet wurden die Prüfzellen durch O-Ringe, die an den Kontaktstellen zwischen PVC-Rohr und PVC-Platten in Vertiefungen der Platten positioniert wurden.

### 7.2.3 Betrieb der E-Feld-Prüfzellen

Zwischen den zwei kontinuierlich mit Wasser durchströmten (ca. 0,5 L/min) Kammern der Prüfzellen wurden Mörtelproben des Materials C (C-0,43, C-0,48 und C-0,52, vgl. Kapitel 6.1.3) so eingeklebt, dass ein unkontrollierter Durchgang an der Grenzfläche Mörtel/PVC-Ring nicht mehr möglich war. Die Proben wurden so orientiert, dass die Seite, die mit dem Schalungsboden bei der Probenherstellung in Kontakt war, dem Minuspol (Kathode) zugewandt war. Die Durchströmung der Zellen wurde im Kreislauf betrieben und durch ein 50-L-Reservoir gespeist. Abbildung 37 zeigt ein Foto des Versuchsaufbaus.



**Abbildung 37:** Versuchsaufbau eines Kreislaufs der E-Feld-Prüfzellen

Für die Versuchsdurchführung wurden 2 getrennt voneinander durchströmte Versuchskreisläufe eingerichtet. In einem Kreislauf wurde eine konstante Spannung von 5 V angelegt. Als Referenz wurde ein zweiter Kreislauf ohne eine angelegte Spannung (0 V) betrieben.

Die Versuche wurden mit Leitungswasser des Versorgungsnetzes des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt (vgl. Tabelle 14). Das zur Durchströmung der Versuchszellen eingesetzte Wasser wurde in regelmäßigen Zeitabständen (ca. 7-10 d) vollständig durch Frischwasser ersetzt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur (in der Regel 25°C) durchgeführt. Für die Beprobung wurde der Versuchsbetrieb für 2 d eingestellt.

#### **7.2.4 Beprobung der Probekörper**

Die Beprobung der Probekörper fand nach Versuchszeiten von 28 d und 70 d statt. Zur Beprobung wurden die Prüfzellen demontiert und die Probekörper entnommen. Nach der ersten Probenahme (28 d) wurden die Prüfkörper wieder in die Versuchszellen eingebaut und der Versuchsbetrieb wurde fortgeführt.

Für die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung wurde den Probekörpern mittels einer modifizierten Fräse mit diamantbesetzten Fräsworkzeugen (Stifte mit einem Durchmesser von 8 mm) beidseitig pulverisiertes Material im Tiefenprofil entnommen. Beprobt wurden jeweils die ersten 3 mm. Da die Probekörper nach der Probenahme (28 d) wieder in die Prüfzellen eingebaut wurden, wurde nur eine Fläche von wenigen cm<sup>2</sup> beprobt, um durch die Beprobung eine geringstmögliche Störung des Versuchsablaufs zu gewährleisten (Probenmenge <1 g).

Zur Untersuchung des Porengefüges im Tiefenprofil wurden den Probekörpern nach 70 d Versuchsdauer mittels einer langsamdrehenden Diamant-Präzisionssäge in Profilschritten von 1 mm, 2 mm und 3 mm Scheiben einer Dicke von ca. 1 mm entnommen.

### 7.2.5 Untersuchungsprogramm

An den Proben der Versuche zur hydrolytischen Korrosion in den E-Feld-Prüfzellen wurden die in Tabelle 17 zusammengestellten Untersuchungen durchgeführt.

**Tabelle 17:** Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Werkstoffveränderungen in E-Feld-Prüfzellen

Methode	Analyse
TG	Bestimmung der $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Gehalte im Tiefenprofil (1 mm, 2 mm, 3 mm) nach 0 d, 28 d und 70 d Versuchsdauer
RFA	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung im Tiefenprofil (1 mm, 2 mm, 3 mm) nach 0 d, 28 d und 70 d Versuchsdauer
Quecksilberdruckporosimetrie	Bestimmung der Porosität und der Porenradienverteilung im Tiefenprofil (1 mm, 2 mm, 3 mm) nach einer Versuchsdauer von 70 d

### 7.3 Expositionsversuche an frisch hergestellten nachbehandelten Beschichtungsmaterialien

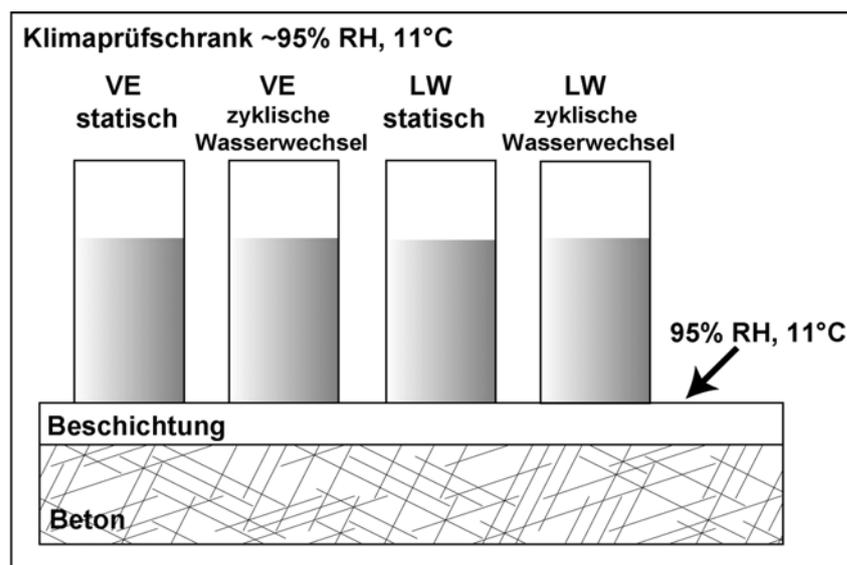
#### 7.3.1 Einführung

Zur Untersuchung der Prozesse, die in zementgebundenen Trinkwasserbehälterbeschichtungen direkt nach der Erstellung ablaufen, wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt. Handelsübliche Beschichtungssysteme wurden in frisch hergestelltem Zustand (Probenalter 3 d) verschiedenen Expositionsbedingungen ausgesetzt und ihr Reaktionsverhalten untersucht.

#### 7.3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

In Abbildung 38 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. In die auf eine Betonplatte aufgetragenen Beschichtungsmaterialien (6 verschiedene Beschichtungstypen, vgl. Kapitel 6.1.4) wurden je Platte 16 ca. 3 mm tiefe Vorbohrungen mit einem Kernbohrgerät vorgenommen. Danach wurden die Platten in 4 Teilsegmente mit je 4 Vorbohrungen geschnitten. In diese Vertiefungen wurden PVC-Rohre geklebt und mit Silikonkleber abgedichtet.

Die innerhalb der PVC-Rohre liegenden Oberflächen der Beschichtungsmaterialien wurden in Kontakt mit Wasser gebracht (Befüllung mit 0,5 L). Die auf diese Art vorbereiteten Probeplatten wurden in einem Klimaprüfschrank (11°C, 95% RH) über einen Zeitraum von 7 d, 14 d und 28 d exponiert. Die Exposition der Proben begann, als die Beschichtungsproben ein Alter von 3 d erreicht hatten. Das Alter von 3 d wird im Folgenden als Ausgangszustand (Referenz) betrachtet.



**Abbildung 38:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Expositionsversuche mit frischen Beschichtungssystemen

Die PVC-Rohre wurden mit 0,5 L VE-Wasser bzw. Leitungswasser befüllt. Die Proben wurden der jeweiligen Wasserart statisch (in ständigem Kontakt mit Wasser) und unter zyklischen Nass/Trocken-Wechseln ausgesetzt.

Bei den Versuchen, in welchen die Proben ständig in Kontakt mit Wasser standen, wurde - im wöchentlichen Rhythmus - über einen Zeitraum von 4 d ein täglicher Wasserwechsel durchgeführt (Standzeit 1 d). In den darauf folgenden 3 d wurde das Wasser nicht gewechselt (Standzeit 3 d).

Bei den Versuchen mit zyklischen Nass/Trocken-Wechseln wurde der Versuchsablauf wie folgt modifiziert: Zum Zeitpunkt jeder zweiten Wasserwechselperiode wurde kein Wasser in die PVC-Rohre gefüllt. Während der Trockenphase war die Beschichtungsoberfläche somit den atmosphärischen Bedingungen des Klimaprüfschranks ausgesetzt (Wechsel Nassexposition-Exposition bei 95% RH). Die Bezeichnungen der verschiedenen Expositionsarten sind in Tabelle 18 dargestellt.

**Tabelle 18:** Expositionsarten und Bezeichnungen der Probenahmen

Bezeichnung	Expositionsart
LW	ständiger Kontakt mit Leitungswasser, 11°C, regelmäßiger Wasserwechsel
LW tr.	Trocken-Nass-Zyklus mit Leitungswasser, 11°C, regelmäßiger Wasserwechsel
VE	ständiger Kontakt mit VE-Wasser, 11°C, regelmäßiger Wasserwechsel
VE tr.	Trocken-Nass-Zyklus mit VE-Wasser, 11°C, regelmäßiger Wasserwechsel
95% RH	95% relative Luftfeuchte, 11°C

### 7.3.3 Beprobung

Die Beprobung erfolgte nach Expositionszeiten von 7 d, 14 d und 28 d. Zur Beprobung wurden die PVC-Rohre von den Probekörpern entfernt und an der betreffenden Stelle in der Vorbohrung ein Bohrkern entnommen. Die Proben bezüglich der Expositionsart 95% RH wurden aus Reststücken der exponierten Beschichtungsmaterialien entnommen.

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung im Tiefenprofil wurde den Bohrkernen bzw. Stücken mit einer modifizierten Fräse mittels diamantbesetzten Schleifscheiben pulverförmiges Material der Tiefen 1 mm, 2 mm und 3 mm entnommen. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden aus den jeweiligen Probenoberflächen Bruchstücke entnommen. Die Untersuchung des Porengefüges wurde an Materialbruchstücken durchgeführt, die mit einem Meißel den obersten 1-4 mm entnommen wurden.

### 7.3.4 Untersuchungsprogramm

Die elektrische Leitfähigkeit der Wässer und ihre Temperatur wurden kontinuierlich überwacht. An den Proben wurden die in Tabelle 19 zusammengestellten Untersuchungen durchgeführt.

**Tabelle 19:** Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Feststoffproben - Expositionsversuche der Mörtelsysteme

Methoden	Analyse
ESEM/EDX	- Untersuchung von Kristallisationsprodukten an der Oberfläche der Probekörper - Halbquantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probenoberflächen
TG	Bestimmung von Tiefenprofilen der $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Gehalte
Quecksilberdruckporosimetrie	Bestimmung der Porosität und der Porenradienverteilung an oberflächennah (2-3 mm) entnommenen Proben der jeweiligen Expositionsart

## **8 Ergebnisse**

### **8.1 Chemisch-mineralogische Charakterisierung der hydrolytischen Korrosion an Praxisbeispielen**

#### **8.1.1 Vorbemerkungen**

Im Folgenden wird das Schadensbild der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Trinkwasserbeschichtungsmörtel exemplarisch an der detaillierten Untersuchung eines Praxisfalls charakterisiert. Vorgestellt werden die Ergebnisse der Untersuchung eines Trinkwasserbehälters im Kanton St. Gallen, Schweiz, der das Schadensbild der hydrolytischen Korrosion in der typischen Ausprägung aufwies (Kapitel 8.1.2 bis 8.1.6). Dem Behälter wurden Bohrkerne entnommen und nachfolgend im Labor untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf eine differenzierte Analyse des Materials im Bereich der braunen Verfärbungen und der weißen, intakt erscheinenden Bereiche gelegt. Boden und Wandbereich wurden gesondert beprobt. Untersucht wurde die chemische und mineralogische Zusammensetzung des Materials im Tiefenprofil.

Mikroanalytische Untersuchungen an FIB-Schnitten wurden am Beschichtungsmaterial eines Behälters aus dem süddeutschen Raum durchgeführt (Kapitel 8.1.7).

Die hier vorgestellte chemische und mineralogische Charakterisierung des Schadensbildes der hydrolytischen Korrosion konnte prinzipiell bei zahlreichen Zustandsanalysen zementgebundener Beschichtungen in Trinkwasserbehältern bestätigt werden, und zwar unabhängig vom jeweils applizierten zementgebundenen Beschichtungsmaterial.

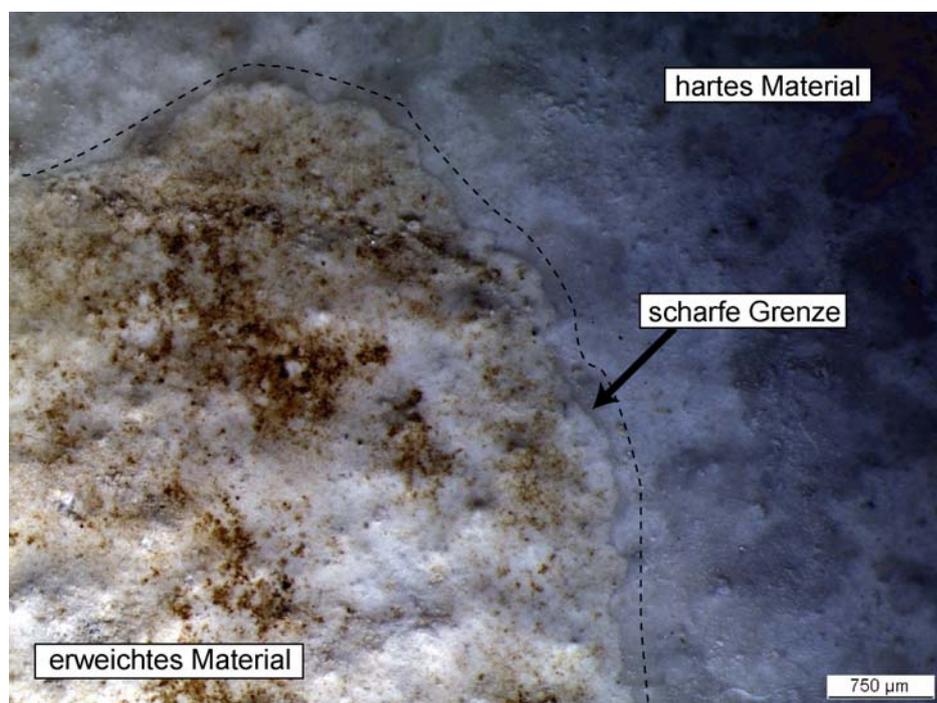
#### **8.1.2 Untersuchung des optischen Erscheinungsbildes**

Abbildung 39 zeigt eine Aufnahme des Schadensbildes in dem Trinkwasserbehälter im Kanton St. Gallen. Boden und Wand zeigten eine starke Schädigung. In diesem Fall waren die Korrosionsflecken im Wandbereich verhältnismäßig klein (Durchmesser <1cm) gegenüber denen, die am Behälterboden beobachtet wurden. Im Bereich der Hohlkehle waren sie z. T. regelmäßig angeordnet und schienen Verlaufsspuren von Wasser nachzuzeichnen (vgl. auch Kapitel 4.1.2, Abbildung 26).

Abbildung 40 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines braun verfärbten Bereichs einer Probe, die dem Wandbereich des Behälters entnommen wurde. Durch die gestrichelte Linie ist die Abgrenzung des geschädigten vom ungeschädigten Bereich skizziert. Im geschädigten Bereich hatte das Material seine mechanische Festigkeit verloren und war leicht mechanisch zu entfernen. Auf der Oberfläche des erweichten Bereichs waren bräunliche Verfärbungen sichtbar. Im intakt erscheinenden Bereich wies das Material eine höhere mechanische Festigkeit auf.



**Abbildung 39:** Erscheinungsbild der Schädigung durch hydrolytische Korrosion in einem Trinkwasserbehälter im Kanton St. Gallen, Schweiz

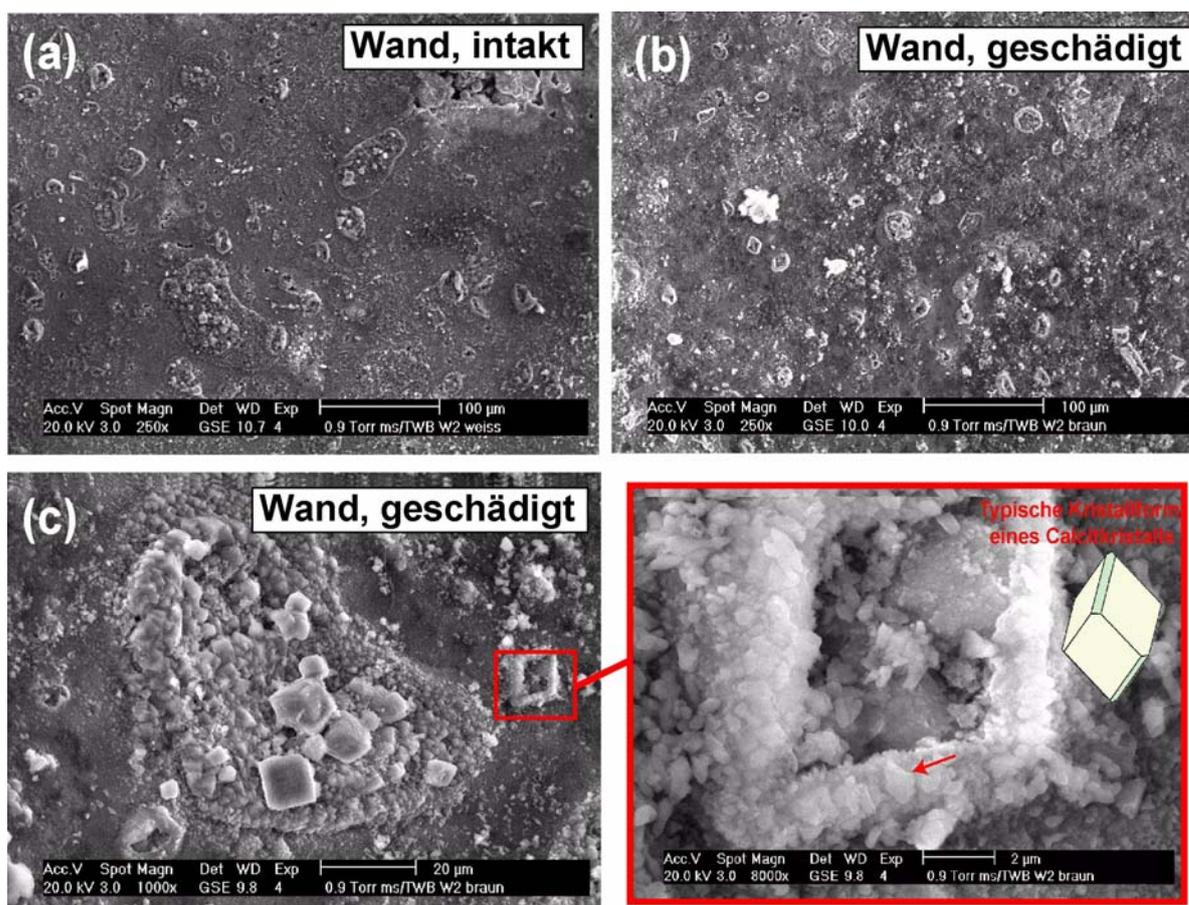


**Abbildung 40:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines braun verfärbten Bereichs einer Probe aus dem Wandbereich des Trinkwasserbehälters

### 8.1.3 Elektronenmikroskopische Untersuchung der wasserberührten Flächen

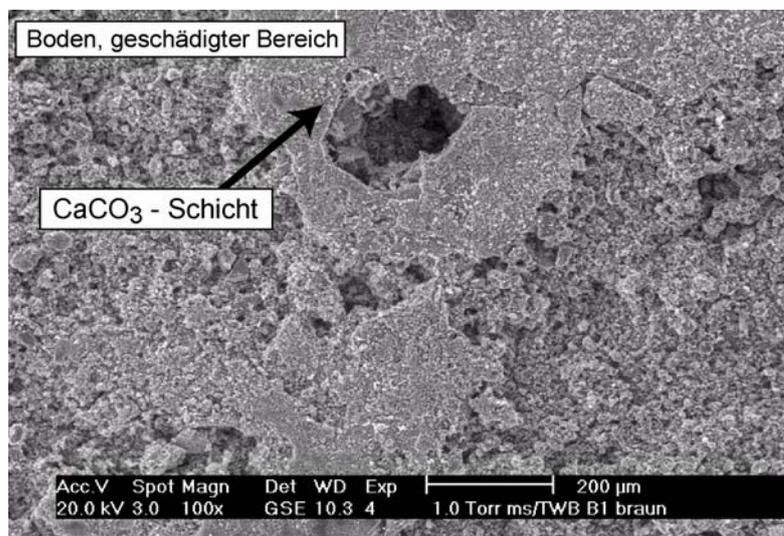
In Abbildung 41 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen braun verfärbter Bereiche der wasserberührten Flächen des Wandbereichs des Trinkwasserbehälters dargestellt. Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung konnte kein prinzipiell unterschiedliches Erscheinungsbild der Oberflächen geschädigter und ungeschädigter Bereiche beobachtet werden.

Sowohl in geschädigten als auch in ungeschädigten Bereichen konnten carbonatische Ausfällungen auf den Oberflächen beobachtet werden. In beiden Fällen fanden sich Bereiche, in welchen die Oberfläche mit einer Schicht aus  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen belegt war (Abbildung 41a und Abbildung 41b). In diesen Bereichen wurden auf der feinkristallin mit  $\text{CaCO}_3$ -Kristalliten belegten Oberfläche Aggregate z. T. größerer, idiomorpher  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle gefunden (Abbildung 41c). In einigen Fällen hatten sich  $\text{CaCO}_3$ -Aggregate in einer Form zusammengelagert, deren äußere Umrandung die Morphologie von  $\text{CaCO}_3$ -Kristallen nachzeichnet (Ausschnittsvergrößerung Abbildung 41c).



**Abbildung 41:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Proben aus dem Wandbereich des Trinkwasserbehälters, (a) intakter Bereich, (b) geschädigter Bereich, (c) geschädigter Bereich in 1000-facher und 8000-facher Vergrößerung

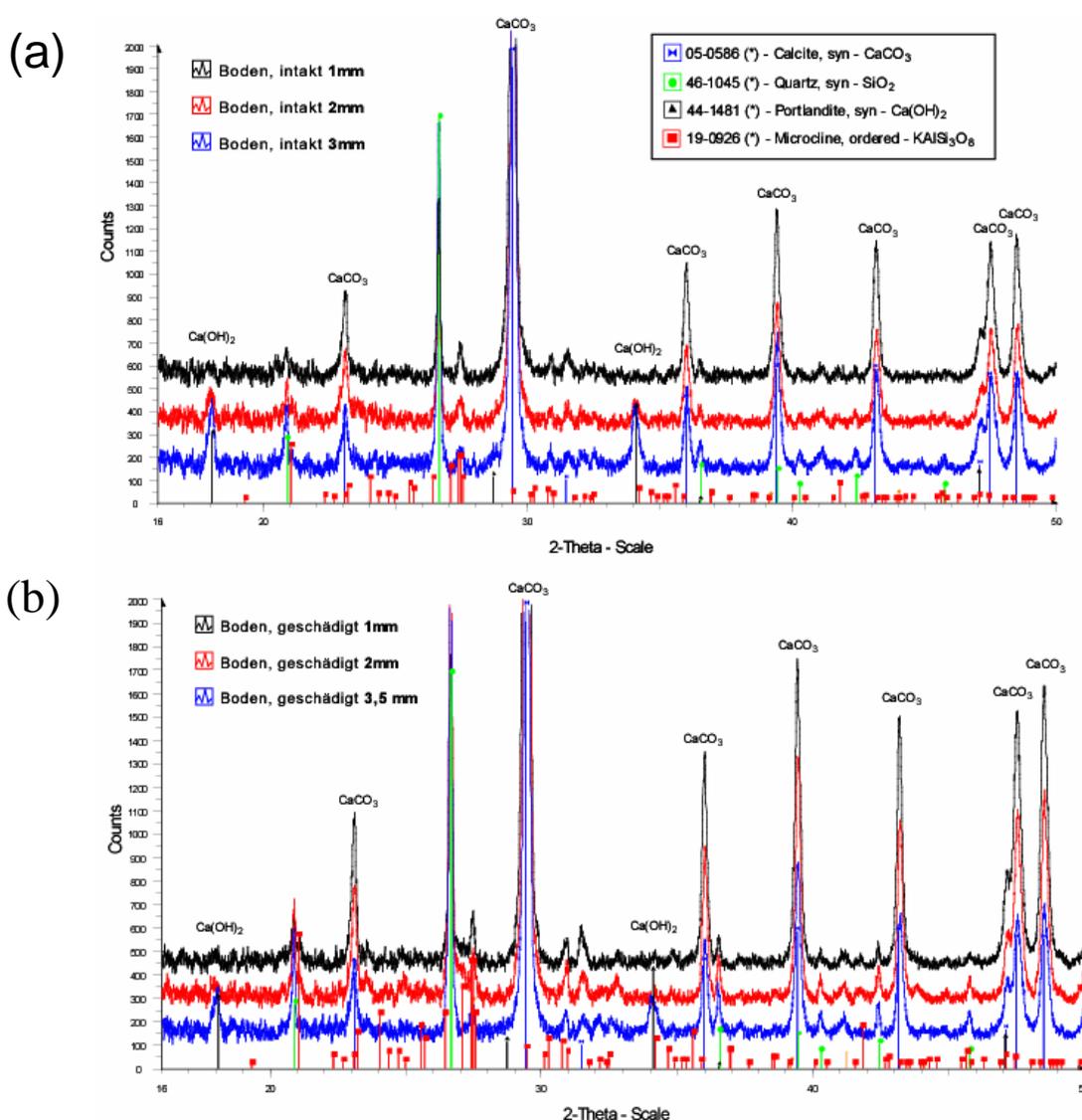
Bei der Untersuchung der geschädigten Bereiche von Proben aus dem Behälterboden wurden Bereiche gefunden, in welchen die Schicht aus  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen an vielen Stellen herausgebrochen war. Nur an wenigen Stellen waren isolierte Schollen dieser Ausfällungen zu beobachten (Abbildung 42).



**Abbildung 42:** Elektronenmikroskopische Aufnahme des geschädigten Bereichs einer Probe aus dem Behälterboden

### 8.1.4 Mineralogische Charakterisierung des Schadensbildes

In Abbildung 43 sind die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung von Proben aus dem Behälterboden dargestellt. Untersucht wurden im Tiefenprofil Proben aus einem unverfärbten, intakt erscheinenden Bereich (Abbildung 43a) und einem geschädigten, braun verfärbten Bereich (Abbildung 43b). Nachweisbar waren die Mineralphasen Quarz, Feldspat, Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). In beiden Proben war eine Abnahme der Intensitäten der  $\text{CaCO}_3$ -Reflexe vom ersten Millimeter in größere Tiefen zu verzeichnen. Im intakt erscheinenden Material wurde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in 2 mm und 3 mm Tiefe nachgewiesen. Im geschädigten Bereich konnte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  erst bei der Probe aus 3,5 mm Tiefe detektiert werden.



**Abbildung 43:** XRD-Untersuchung im Tiefenprofil durch Proben des Bodenbereichs, (a) intakt erscheinender Bereich und (b) geschädigter Bereich

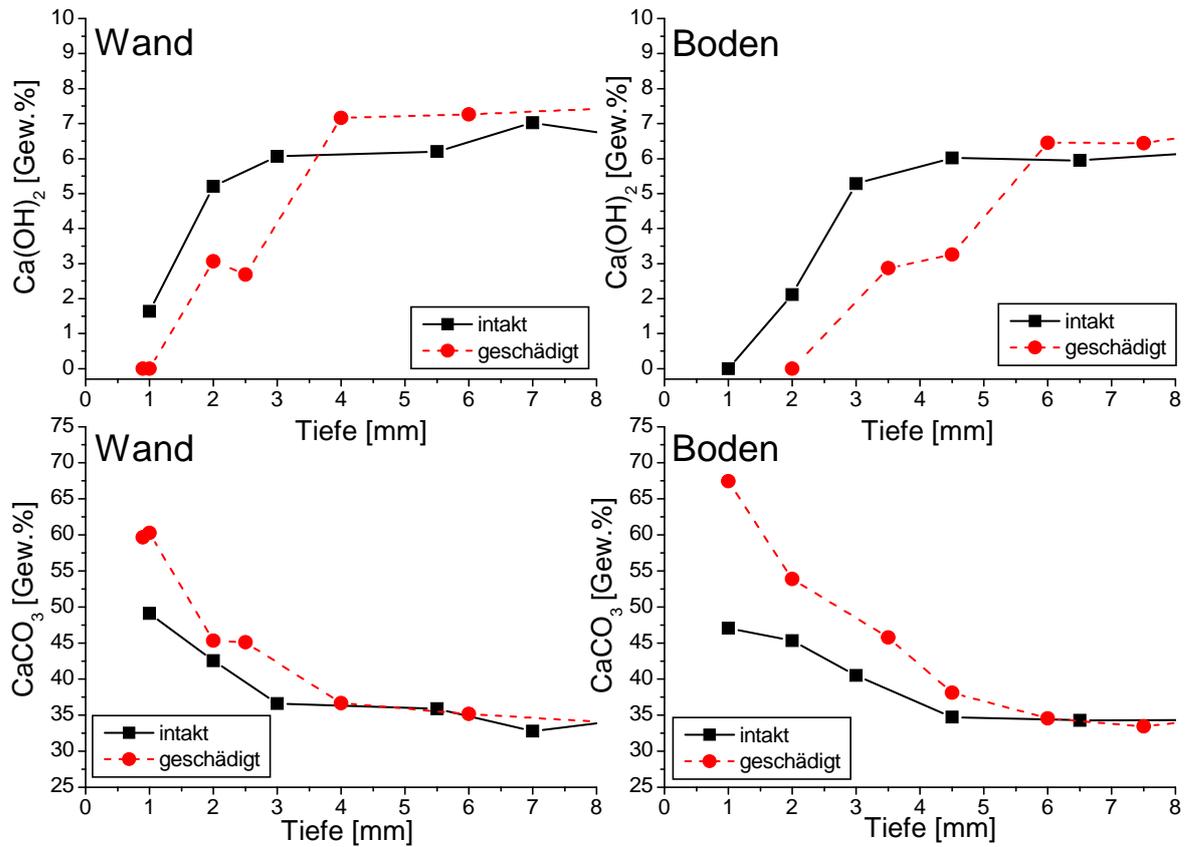
### 8.1.5 Chemische Charakterisierung des Schadensbildes im Tiefenprofil

In Abbildung 44 sind  $\text{Ca(OH)}_2$ - und  $\text{CaCO}_3$ -Profile von Beschichtungsproben aus dem Wand- und Bodenbereich des Trinkwasserbehälters dargestellt. Untersucht wurden Materialproben, die einem geschädigten, erweichten Bereich entnommen wurden und Proben aus einem mechanisch stabilen, intakt erscheinenden Bereich. In beiden Fällen wurde eine Abnahme des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts und eine Zunahme des  $\text{CaCO}_3$ -Gehalts von tieferen Bereichen der Beschichtung hin zur wasserberührten Oberfläche festgestellt.

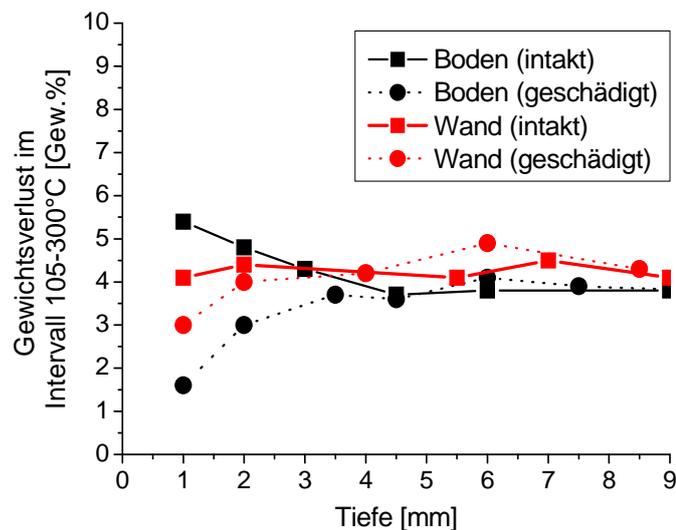
Die Gegenüberstellung der Profile von geschädigten und intakt erscheinenden Bereichen zeigte signifikante Unterschiede. Die Profile der geschädigten Bereiche zeigten in den ersten 3 mm (Wand) bzw. ersten 5 mm (Boden) eine kontinuierliche Abnahme des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts zur wasserberührten Seite (oberster Millimeter). Während die Gehalte von  $\text{Ca(OH)}_2$  in einer Profiltiefe von 3 bzw. 5 mm bei 6-7 Gew.% lagen, konnte direkt an der wasserberührten Oberfläche des Wandbereichs (1 mm) kein  $\text{Ca(OH)}_2$  mehr nachgewiesen werden. Im Bodenbereich war schon bei einer Profiltiefe von 2 mm kein  $\text{Ca(OH)}_2$  mehr nachweisbar. Mit dem Trend der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Abnahme ging eine Zunahme der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte einher. Ausgehend von einer Profiltiefe von ca. 4 mm (Wand) bzw. 6 mm (Boden) nahm der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt bis zur wasserberührten Oberfläche auf 60 Gew.% bzw. 70 Gew.% zu.

Die Profile des intakten Materials zeigen einen vergleichbaren Trend, wobei die Abnahme des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts im Wandbereich nur in den äußeren 2 mm bzw. im Bodenbereich in den äußeren 3 mm festzustellen war. Bei diesen Profiltiefen war eine Zunahme des  $\text{CaCO}_3$ -Gehalts in Richtung zur wasserberührten Oberfläche nachweisbar, die jedoch mit einem Anstieg in Wand und Boden auf ca. 50 Gew.%  $\text{CaCO}_3$  geringer war als in den entsprechenden Proben geschädigter Bereiche.

In Abbildung 45 ist der prozentuale Gewichtsverlust des Probenmaterials im Temperaturintervall von 105°C bis 300°C dargestellt. In diesem Temperaturintervall entwässern die Hydratphasen (CSH, CAH, Sulfathydrate), welche neben  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  die Hauptbestandteile des Zementsteins darstellen (Alarcon-Ruiz et al., 2005). Die Gegenüberstellung der Gewichtsverluste von Material aus geschädigten und intakt erscheinenden Bereichen aus dem Boden- und dem Wandbereich erlaubte eine vergleichende Abschätzung der relativen Anteile an Hydratphasen im zementösen Bindemittel (vgl. Kapitel 5.3). In den obersten 3-4 Millimetern der geschädigten Bereiche lag der Gewichtsverlust infolge der thermischen Entwässerung der Hydratphasen im Temperaturintervall von 105°C und 300°C tendenziell unter dem Gewichtsverlust der entsprechenden Proben intakter Bereiche.



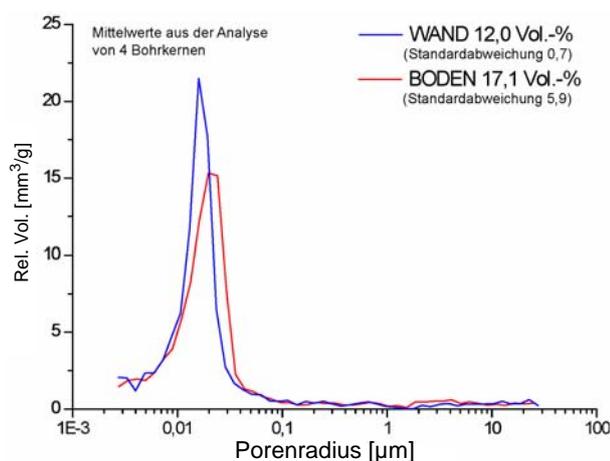
**Abbildung 44:** Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung von Beschichtungsproben aus dem Wand- und Bodenbereich des Trinkwasserbehälters in St. Gallen



**Abbildung 45:** Prozentualer Gewichtsverlust bei der Thermoanalyse (105-300°C) von Proben aus dem Wand- und Bodenbereich des Trinkwasserbehälters in St. Gallen

### 8.1.6 Charakterisierung des Porengefüges von Materialproben des Wand- und Bodenbereichs

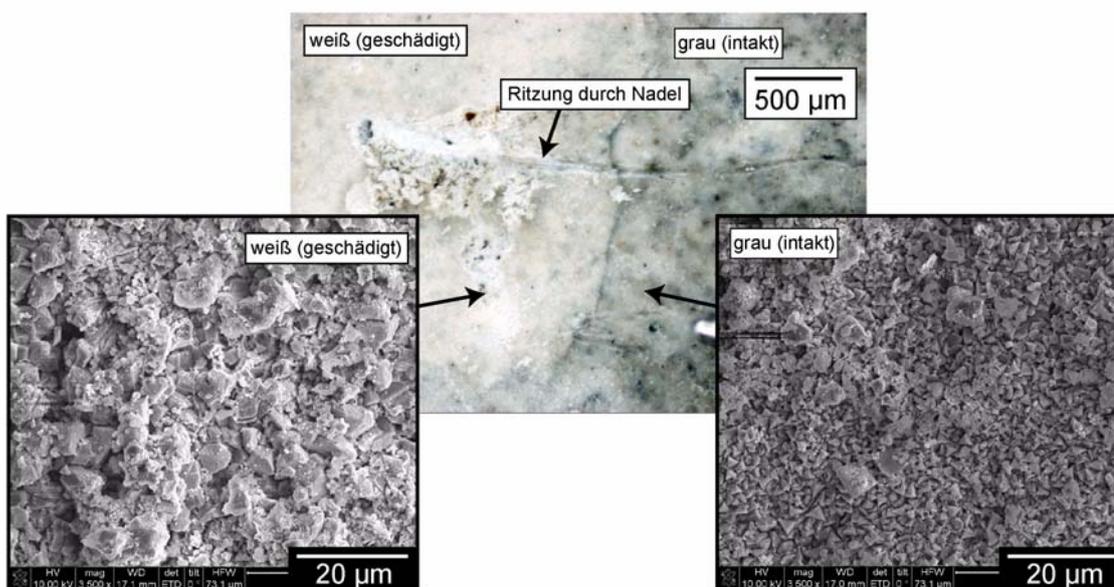
In Abbildung 46 sind die gemittelten Ergebnisse der Untersuchung der Gesamtporosität und der Porenradienverteilung an jeweils 4 augenscheinlich intakten Proben aus dem Wand- und dem Bodenbereich des Behälters dargestellt. Die Gesamtporosität der Proben aus dem Bodenbereich lag mit 17,1 Vol.% signifikant über der Porosität der Proben aus dem Wandbereich mit 12,0 Vol.%. Bei den Proben aus dem Wandbereich lag das Maximum in der Porenradienverteilung bei 0,015  $\mu\text{m}$ , bei den Proben aus dem Bodenbereich bei 0,02  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 46:** Gemittelte Ergebnisse der Untersuchung der Gesamtporosität und Porenradienverteilung an augenscheinlich intakten Proben aus dem Wand- und dem Bodenbereich des Behälters

### 8.1.7 Charakterisierung der Grenzfläche Wasser/zementgebundener Werkstoff

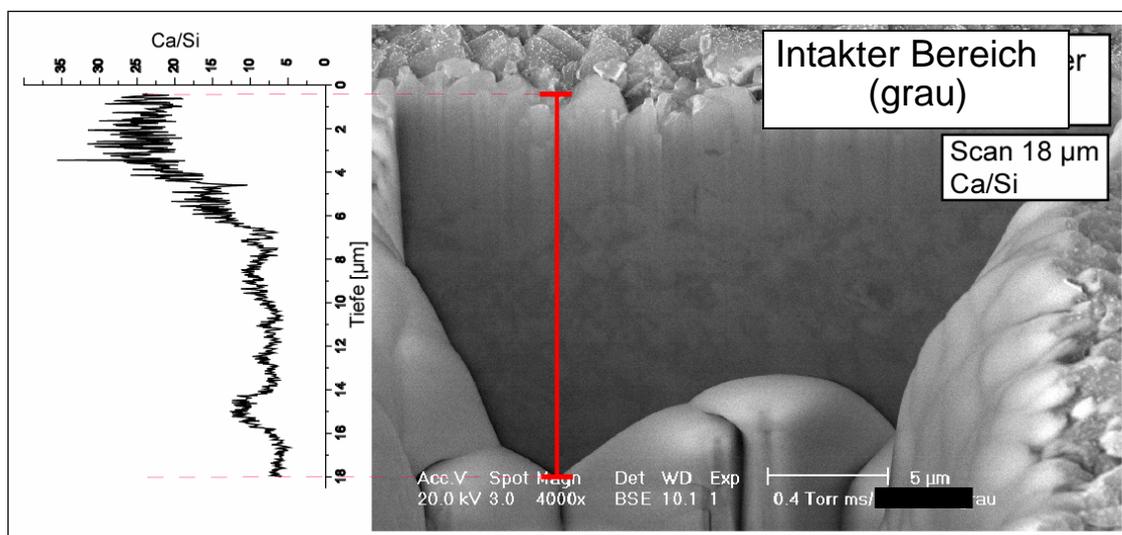
Abbildung 47 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer zementgebundenen Beschichtung, welche den in Kapitel 4.1.2, Abbildung 29 skizzierten Schadenstyp aufweist. Die Oberfläche des weißen Bereichs wies im Vergleich zur Oberfläche des grauen Bereichs eine signifikant geringere Festigkeit auf. Sie ließ sich mit einer Nadel leicht entfernen. Der geschädigte weiße Bereich war vom intakt erscheinenden grauen Bereich durch eine scharfe Grenze getrennt. In den Teilabbildungen sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche des weißen (Abbildung 47 links) und des grauen Bereichs (Abbildung 47 rechts) dargestellt. Beide Oberflächen waren mit kristallinen Aufwachsungen belegt, wobei die weiße geschädigte Oberfläche einen gröberen, unregelmäßiger aufgebauten Bewuchs zeigte als die graue intakte Oberfläche.



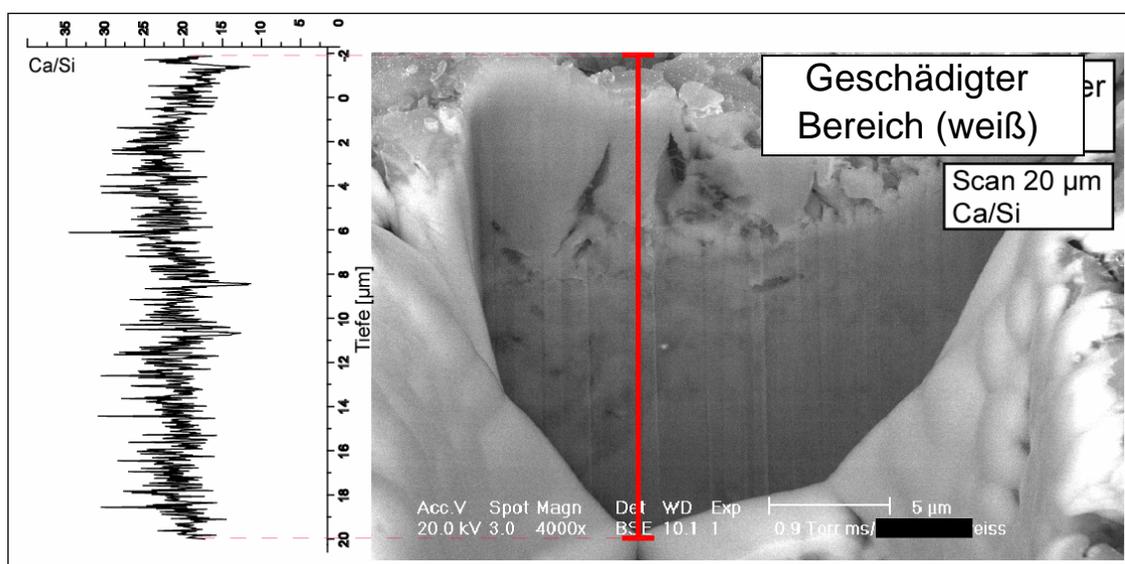
**Abbildung 47:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines weißen Flecks (geschädigter Bereich) auf der Oberfläche einer grauen Trinkwasserbehälterbeschichtung (intakter Bereich). Die Oberfläche wurde mit einer Nadel angeritzt. Bilder rechts und links: elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen beider Bereiche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der obersten µm des intakten Bereichs (grau) und des geschädigten Bereichs (weiß) vorgestellt. Bei der Untersuchung waren die folgenden Trends festzustellen: Abbildung 48 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit FIB erstellten Profilschnitts der oberen 20 µm im grauen, intakt erscheinenden Bereich der Beschichtungsoberfläche. Die Oberfläche war mit einer dichten Schicht aus  $\text{CaCO}_3$ -Kristallen belegt. In den obersten 5 µm lag das molare Ca/Si-Verhältnis bei 20. In Tiefen >5 µm wurde ein Ca/Si-Verhältnis zwischen 5 und 10

bestimmt. Entsprechende Untersuchungen an der Oberfläche des weißen, geschädigten Bereichs zeigten einen deutlich weniger dichten Bewuchs an  $\text{CaCO}_3$ -Kristallen (Abbildung 49). Das Ca/Si-Verhältnis blieb über das gesamte untersuchte Profil, von der wasserberührten Oberfläche bis in eine Tiefe von ca. 20  $\mu\text{m}$ , mit durchschnittlich ca. 20 relativ konstant.



**Abbildung 48:** FIB-Schnitt senkrecht zur wasserberührten Oberfläche eines intakten Bereichs (grau) der zementgebundenen Beschichtung (rechts). Die rote Linie kennzeichnet die Lage des EDX-Linien-Scans (Tiefenprofil über 18  $\mu\text{m}$ ) zur Bestimmung des Ca/Si-Verhältnisses, welches links dargestellt ist.



**Abbildung 49:** FIB-Schnitt senkrecht zur wasserberührten Oberfläche eines geschädigten Bereichs (weiß) der zementgebundenen Beschichtung (rechts). Die rote Linie kennzeichnet die Lage des EDX-Linien-Scans (Tiefenprofil über 20  $\mu\text{m}$ ) zur Bestimmung des Ca/Si-Verhältnisses, welches links dargestellt ist.

## 8.2 Expositionsversuche mit Zementstein

### 8.2.1 Zeitliche Entwicklung der Leitfähigkeit und des pH-Werts der Reaktionslösungen

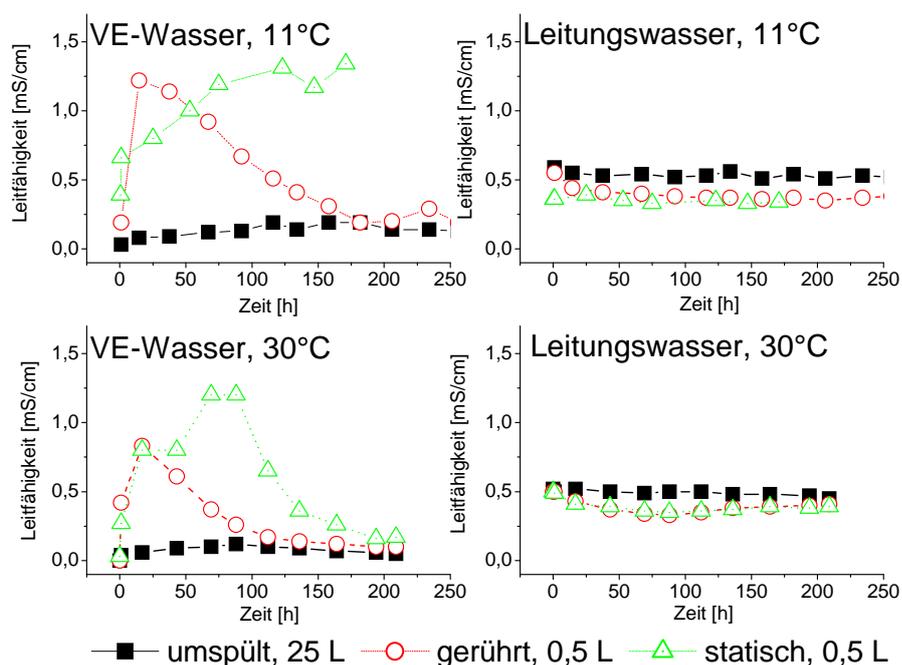
Während der Versuche wurden die mit den Probekörpern in Kontakt stehenden Wässer (Reaktionslösungen) hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Werts untersucht. In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der zeitlichen Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit der Reaktionslösungen dargestellt.

Während die elektrische Leitfähigkeit der Leitungswässer, welchen die Zementsteinscheiben ausgesetzt waren, sowohl bei 11°C als auch bei 30°C Versuchstemperatur mit der Größenordnung von 0,5 mS/cm nahezu konstant blieb, zeigten sich bei den mit VE-Wasser durchgeführten Versuchen je nach Expositionsart signifikante Unterschiede der Leitfähigkeitsentwicklung. Unter gerührten Bedingungen (0,5 L) war ein sprunghafter Anstieg der Leitfähigkeit von <0,1 mS/cm auf 1,2 mS/cm bei einer Temperatur von 11°C bzw. auf 0,8 mS/cm bei einer Temperatur von 30°C bereits am ersten Versuchstag messbar. Im weiteren Verlauf des Versuchs nahm die Leitfähigkeit jedoch in beiden Versuchsansätzen kontinuierlich auf einen Wert <0,2 mS/cm nach 190 h (11°C) bzw. 140 h (30°C) ab.

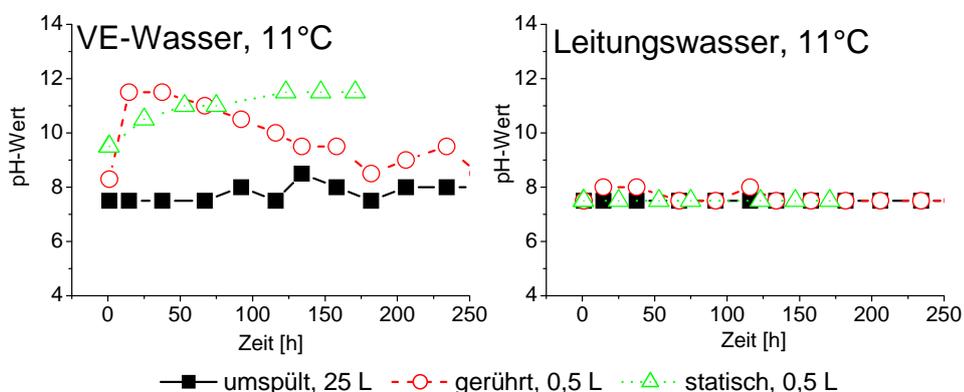
Unter statischen Bedingungen war ein Anstieg der Leitfähigkeit von <0,1 mS/cm auf bis zu 1,3 mS/cm in 140 h im 11°C temperierten VE-Wasser zu beobachten. Unter den gleichen Expositionsbedingungen bei 30°C stieg die Leitfähigkeit von <0,1 mS/cm auf maximal 1,2 mS/cm nach ca. 90 h und nahm im Folgenden wieder kontinuierlich auf <0,2 mS/cm nach 190 h ab. Die Leitfähigkeit des VE-Wassers bei den Versuchen mit permanentem Wasseraustausch aus einem 25-L-Reservoir zeigte bei einer Temperatur von 11°C nur einen leichten Anstieg von <0,1 mS/cm auf maximal 0,2 mS/cm. Bei einer Temperatur von 30°C blieb die Leitfähigkeit dagegen mit ~ 0,1 mS/cm nahezu konstant.

In Abbildung 51 sind exemplarisch die Ergebnisse der pH-Kontrolle in den Reaktionslösungen für die Expositionsversuche in VE-Wasser und Leitungswasser bei 11°C dargestellt.

Die pH-Wert-Kontrolle zeigte, dass der pH-Wert bei den mit Leitungswasser durchgeführten Versuchen nahezu konstante Werte um 8 über die gesamte Versuchslaufzeit für alle Expositionsarten aufwies.



**Abbildung 50:** Zeitliche Entwicklung der Leitfähigkeit der Reaktionslösungen der Expositionsversuche mit Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten bei 11°C und 30°C



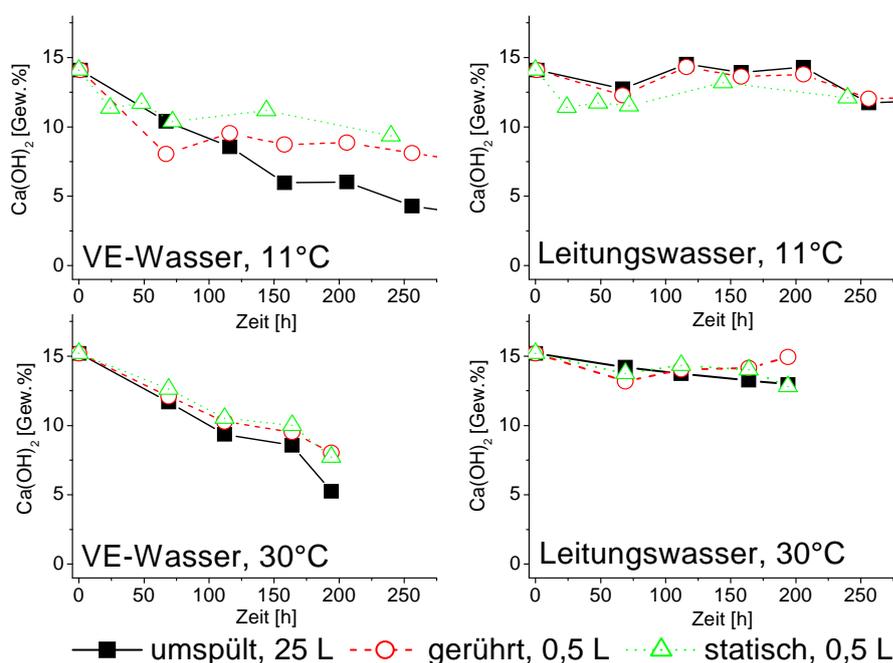
**Abbildung 51:** Zeitliche Entwicklung des pH-Werts der Reaktionslösungen der Expositionsversuche mit Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten bei 11°C

Im Gegensatz dazu zeigten sich in den mit VE-Wasser durchgeführten Versuchen vergleichbar zur zeitlichen Entwicklung der Leitfähigkeit deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der jeweiligen Expositionsart. Während sich bei den Versuchen mit kontinuierlichem Wasseraustausch aus dem 25-L-Reservoir über die Versuchslaufzeit nur ein leichter Anstieg des pH-Werts abzeichnete, stieg der pH-Wert in den gerührten bzw. statischen Ansätzen deutlich auf pH-Werte der Größenordnung 12 an. Die zeitliche Entwicklung der pH-Werte in diesen Versuchen korrelierte mit der entsprechenden Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit.

### 8.2.2 Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Gehalte bei den Zementsteinscheiben

Im Folgenden ist die zeitliche Entwicklung der  $\text{CaCO}_3$ - und  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte der Zementsteinscheiben für verschiedene Expositionsarten dargestellt.

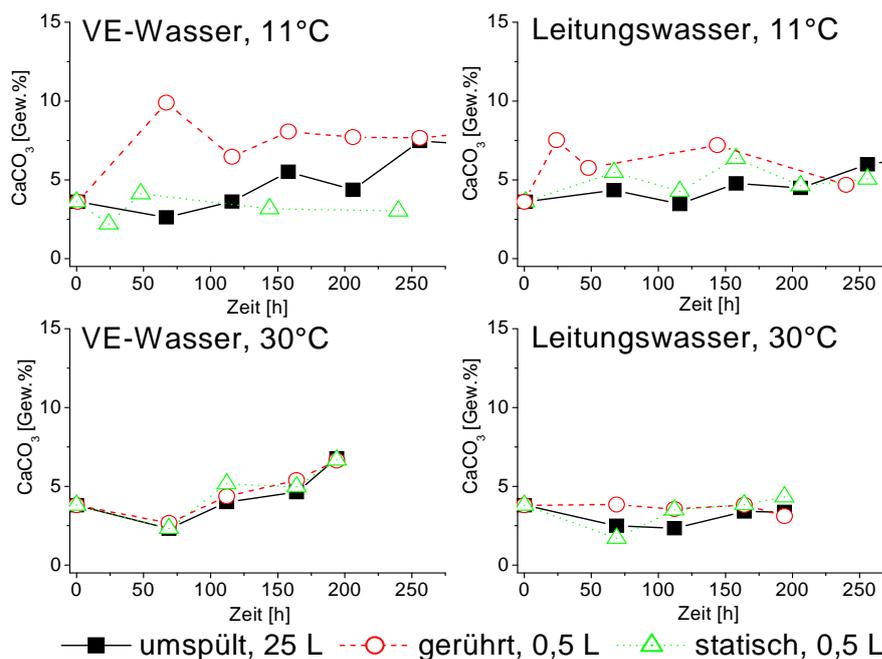
Abbildung 52 zeigt die Veränderung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte der bei 11°C und bei 30°C ausgelagerten Zementsteinscheiben. In den mit Leitungswasser durchgeführten Versuchen war bei beiden Versuchstemperaturen keine signifikante Veränderung im  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt festzustellen. Die Gehalte schwankten geringfügig zwischen 12 und 14 Gew.%. Bei den mit VE-Wasser durchgeführten Versuchen nahm der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt über die Versuchsdauer von ca. 15 Gew.% auf ca. 5 - 10 Gew.% (11°C) bzw. 5 - 8 Gew.% (30°C) ab. Tendenziell zeigte der Versuchsansatz, bei welchem die Proben kontinuierlich mit VE-Wasser umspült wurden, die stärkste Abnahme von  $\text{Ca(OH)}_2$ . In den bei 30°C durchgeführten Versuchen waren die zeitlichen Entwicklungen des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalts der drei verschiedenen Expositionsarten vergleichbar. Bei den auf 11°C temperierten Versuchen wurde dagegen für die gerührte und die statisch ausgelagerte Probe im Vergleich zur kontinuierlich umspülten Probe über die Versuchszeit eine geringere Abnahme der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte ermittelt.



**Abbildung 52:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte der Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten bei 11°C und 30°C

In Abbildung 53 ist die zeitliche Entwicklung der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte der exponierten Zementsteinscheiben dargestellt. Während in den Experimenten, die bei 30°C durchgeführt wurden,

bei jeder Expositionsart ein ähnlicher  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt festgestellt wurde, zeigten die bei  $11^\circ\text{C}$  exponierten Proben deutliche Unterschiede im  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt für die verschiedenen Expositionsarten: Bei  $11^\circ\text{C}$  wiesen die im offenen System unter gerührten Bedingungen exponierten Proben eine Zunahme des  $\text{CaCO}_3$ -Gehalts von ca. 4 Gew.% auf 8-10 Gew.% in VE-Wasser bzw. auf maximal 7,5 Gew.% in Leitungswasser auf. Bei allen weiteren Proben -  $11^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$  - war keine ausgeprägte Tendenz in der zeitlichen Entwicklung des  $\text{CaCO}_3$ -Gehalts feststellbar.



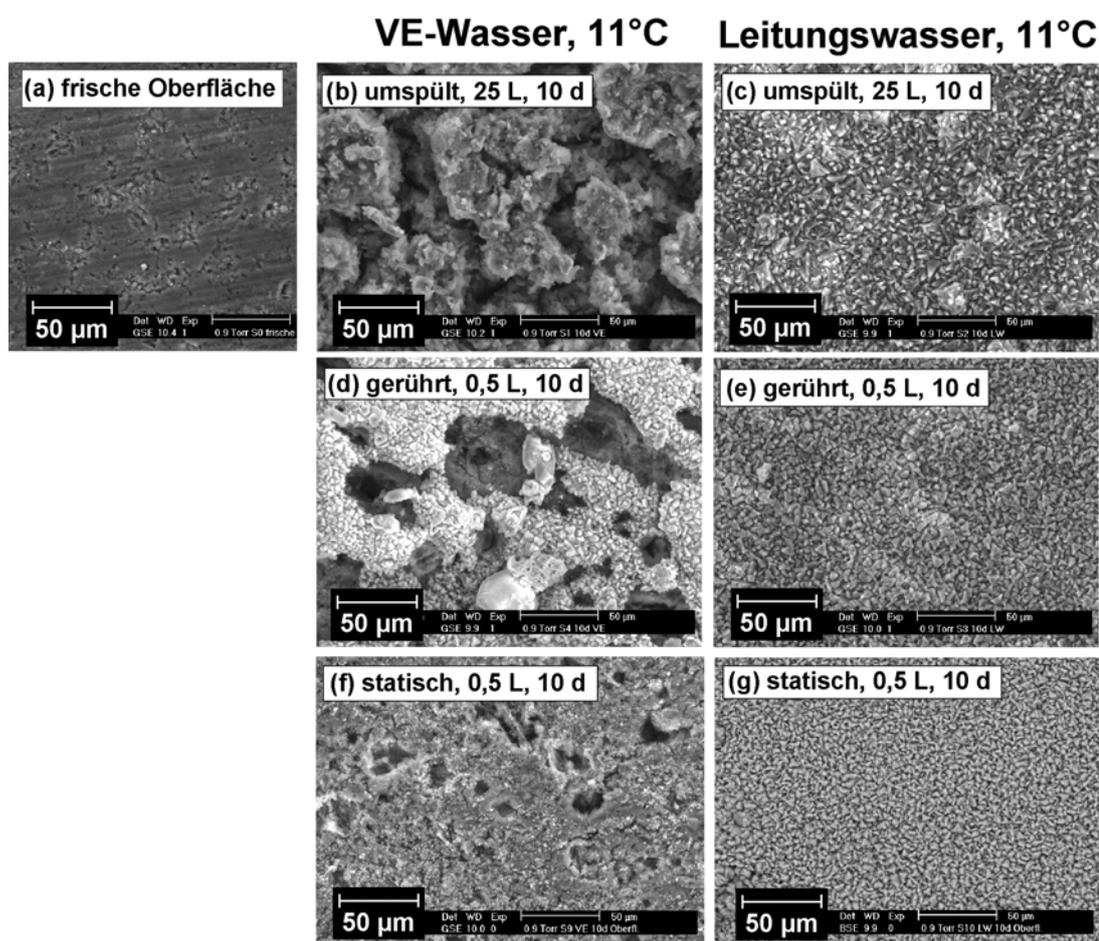
**Abbildung 53:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte der Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten, bei  $11^\circ\text{C}$  und bei  $30^\circ\text{C}$

### 8.2.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der wasserberührten Oberflächen der Zementsteinscheiben

Die Abbildungen 54 und 55 zeigen Ergebnisse elektronenmikroskopischer Untersuchungen der Oberflächen der Proben nach 10 d Exposition unter den in den jeweiligen Teilbildern a-g beschriebenen Bedingungen bei 500facher Vergrößerung. Eine umfassende Zusammenstellung der Aufnahmen dieser Proben findet sich in Anhang I-i. Abbildung 54a ( $11^\circ\text{C}$ ) sowie Abbildung 55a ( $30^\circ\text{C}$ ) zeigen eine Aufnahme der frisch gesägten Oberfläche einer Zementsteinscheibe. Abgesehen von den durch das Sägen verursachten Rillenstrukturen und kleinen Vertiefungen durch freigelegte Poren war die Oberfläche glatt.

Die Oberflächen der Zementsteinproben, die Leitungswasser einer Temperatur von  $11^\circ\text{C}$  ausgesetzt waren, zeigten unabhängig von der Expositionsart einen dichten, feinkristallinen Belag (Abbildung 54 c, e, g).

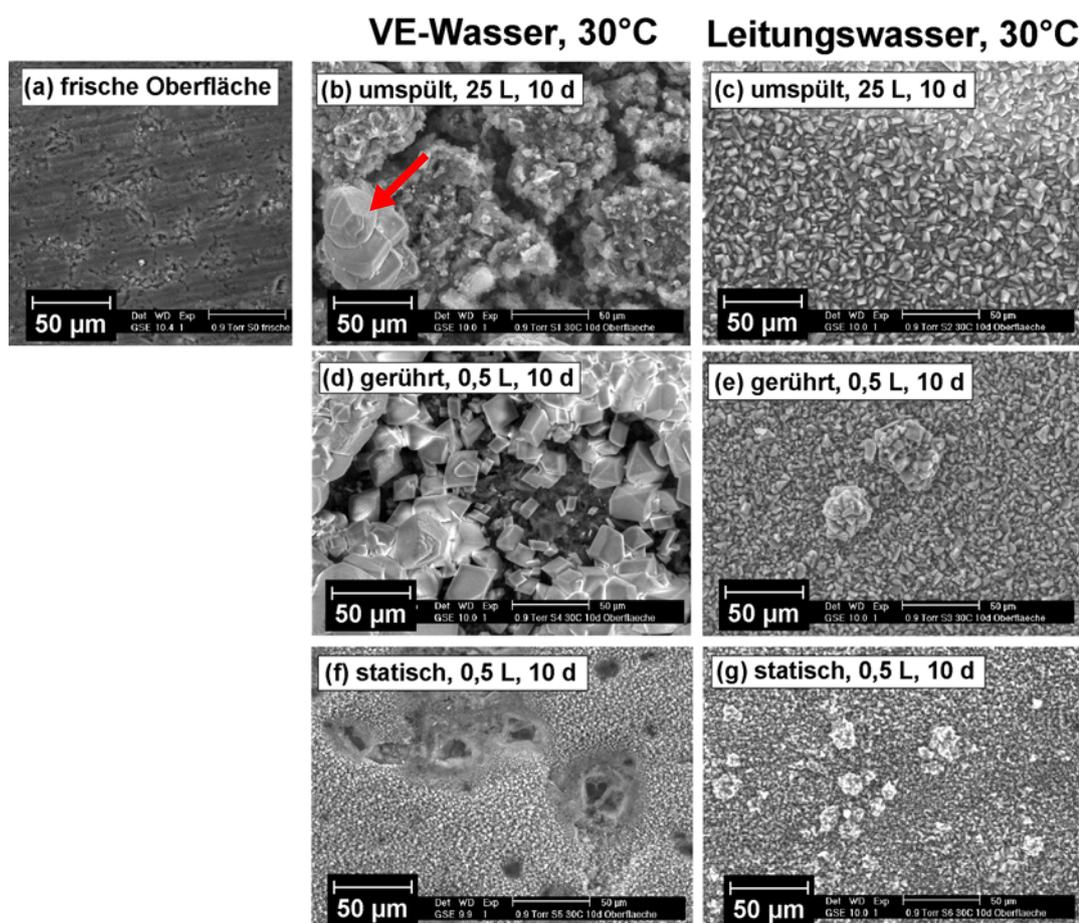
Bei den in VE-Wasser bei einer Temperatur von 11°C ausgelagerten Proben waren nach der Exposition deutliche Veränderungen der Oberflächenmorphologie festzustellen (Abbildung 54 b, d, f). Die Oberfläche der von VE-Wasser kontinuierlich umspülten Probe war von netzartig zusammenhängenden Vertiefungen durchsetzt. Die Probe, die in VE-Wasser unter gerührten Bedingungen ausgelagert war, zeigte eine ähnliche Oberflächenmorphologie. Jedoch waren die an die Vertiefungen angrenzenden erhöhten Bereiche von feinkristallinen Ablagerungen überzogen. Die Probenoberfläche, die dem VE-Wasser unter statischen Bedingungen ausgesetzt war, zeigte ebenfalls die Ausbildung von Vertiefungen, die jedoch weniger stark ausgeprägt waren. Feinkristalline Aufwachsungen auf der Probenoberfläche konnten auch beobachtet werden (Abbildung 54 d), jedoch in einem geringeren Ausmaß als bei der Probenoberfläche, die im gerührten System exponiert wurde (Abbildung 54 f).



**Abbildung 54:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der bei 11°C unter verschiedenen Bedingungen in VE-Wasser und Leitungswasser exponierten Zementsteinproben

Die in Leitungswasser bei einer Temperatur von 30°C ausgelagerten Proben zeigten analog den bei 11°C exponierten Proben feinkristalline mineralische Aufwachsungen, z. T. mit größeren Kristallaggregaten (Abbildung 55c, e, g).

Die in VE-Wasser bei 30°C ausgelagerten Proben zeigten nach 10 d ebenso wie die bei niedrigeren Temperaturen exponierten Proben (11°C) gegenüber der Referenzprobe eine deutlich erkennbar veränderte Oberflächenmorphologie. Tendenziell waren die expositionsabhängigen Veränderungen mit denen der bei 11°C exponierten Proben vergleichbar. Jedoch wurden im Fall der mit VE-Wasser umspülten Probe auf der Oberfläche vereinzelt große Kristallaggregate (20-50 µm) beobachtet (Abbildung 55b, Pfeil). Des Weiteren zeigte die Probe, die in VE-Wasser unter gerührten Bedingungen ausgelagert war, im Gegensatz zur Probenoberfläche des entsprechenden Versuchs bei 11°C einen nicht flächendeckenden Bewuchs aus idiomorphen Calcitkristallen (ca. 5-50 µm). Die Probenoberfläche, die VE-Wasser unter statischen Bedingungen bei 30°C ausgesetzt war, unterschied sich von der äquivalenten Probenoberfläche (11°C) durch einen dichteren Überzug feinkristalliner Aufwachsungen.



**Abbildung 55:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der bei 30°C unter verschiedenen Bedingungen in VE-Wasser und Leitungswasser exponierten Zementsteinproben

#### 8.2.4 Ergebnisse der EDX-Untersuchungen der wasserberührten Zementsteinoberflächen

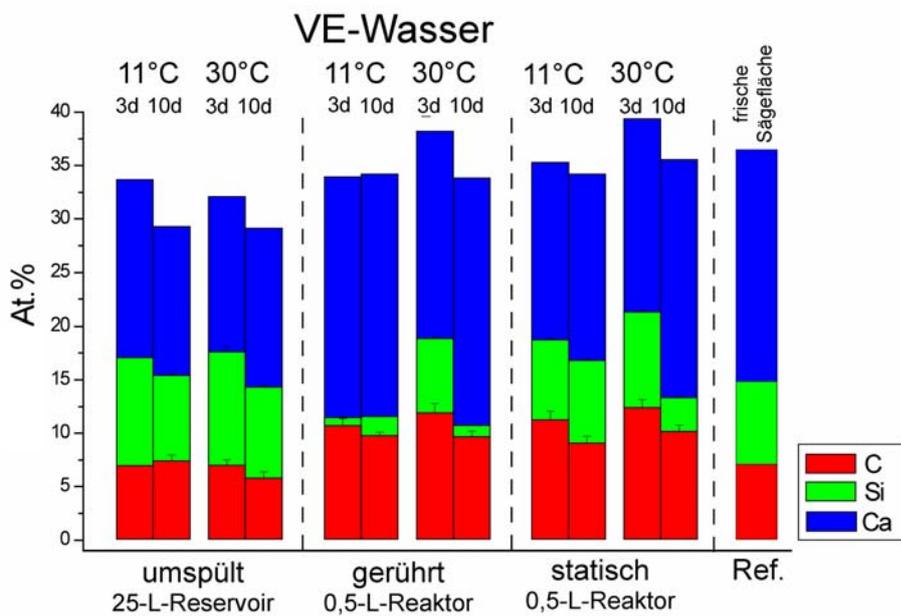
In den Abbildungen 56 und 57 sind die Ergebnisse von EDX-Flächenscans auf ca. 500  $\mu\text{m}^2$  großen Bereichen der untersuchten Probenoberflächen dargestellt. Dabei wird zwischen den Proben, die in VE-Wasser (Abbildung 56) und denen, die in Leitungswasser (Abbildung 57) ausgelagert wurden, unterschieden. Vergleichend gegenübergestellt werden die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Gehalte für die Elemente C, Si und Ca in At.%. Diese wurden in Abhängigkeit von der Expositionsart und -temperatur nach einer Versuchsdauer von jeweils 3 d bzw. 10 d dargestellt. Die Ergebnisse für eine Referenzprobe (frisch gesägte Zementsteinoberfläche) sind in die Darstellungen mit aufgenommen.

Bei in VE-Wasser unter ständigem Wasseraustausch ausgelagerten Proben konnte in Relation zur Referenz ein geringerer Gehalt an Ca festgestellt werden. Die Oberflächenzusammensetzung bezüglich der Elemente Si und C war den für die Referenzprobe ermittelten Werten in etwa vergleichbar. Sowohl bei den auf 11°C als auch bei den auf 30°C temperierten Versuchen wurden nach 10 d Versuchsdauer jeweils niedrigere Si-Gehalte gemessen als nach 3 d.

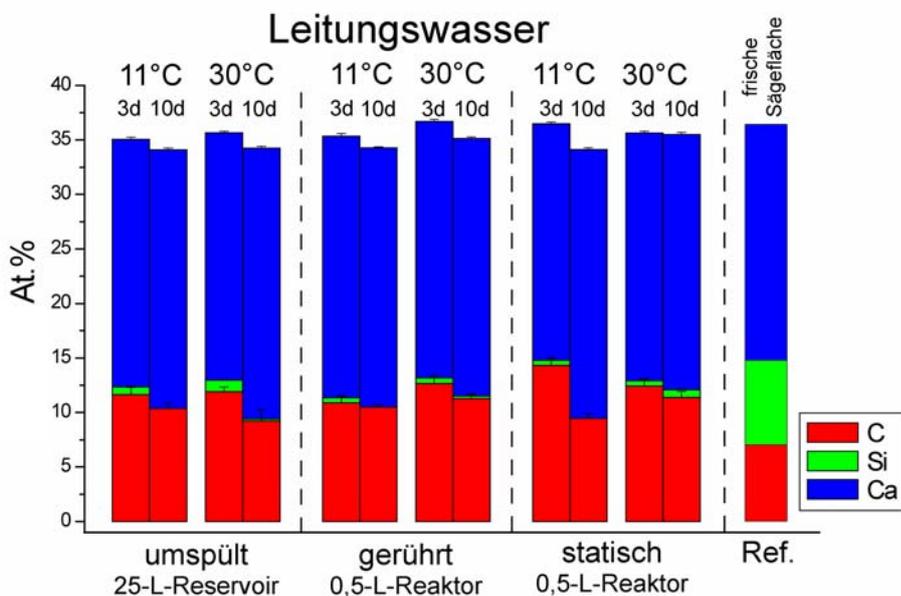
Die Probe, die unter Rühren bei 11°C exponiert wurde, zeigte zu beiden Untersuchungszeitpunkten (3 d und 10 d) im Vergleich zur Referenzprobe deutlich erniedrigte Si-Gehalte. Bei der Versuchstemperatur von 30°C konnte eine Abnahme des Si-Gehalts der Probenoberfläche nur bei der Untersuchung nach 10 d festgestellt werden. Bezüglich des Gehalts an C war bei allen Proben eine Zunahme im Vergleich zum C-Gehalt der Referenz zu verzeichnen.

Die Oberflächenzusammensetzung der Proben, die dem VE-Wasser bei 11°C unter statischen Bedingungen ausgesetzt waren, zeigten bezüglich des C-Gehalts eine Erhöhung sowie hinsichtlich des Ca-Gehalts eine Erniedrigung in Relation zu den Gehalten der Referenzprobe. Darüber hinaus war auf der Oberfläche der bei 30°C temperierten Probe nach 10 d Versuchsdauer ein deutlich geringerer Gehalt an Si zu detektieren.

Im Gegensatz dazu zeigten die Probenoberflächen, die einer Exposition in Leitungswasser ausgesetzt waren, unabhängig von der Versuchstemperatur im Vergleich zur Referenzprobe aber auch in Relation zu den Proben der Auslagerungsversuche in VE-Wasser deutlich geringere Si-Gehalte sowie erhöhte C-Gehalte (Abbildung 57).



**Abbildung 56:** Gehalte an C, Si und Ca, bestimmt an den Oberflächen der unter verschiedenen Versuchsbedingungen in VE-Wasser ausgelagerten Zementsteinproben



**Abbildung 57:** Gehalte an C, Si und Ca, bestimmt an den Oberflächen der unter verschiedenen Versuchsbedingungen in Leitungswasser ausgelagerten Zementsteinproben

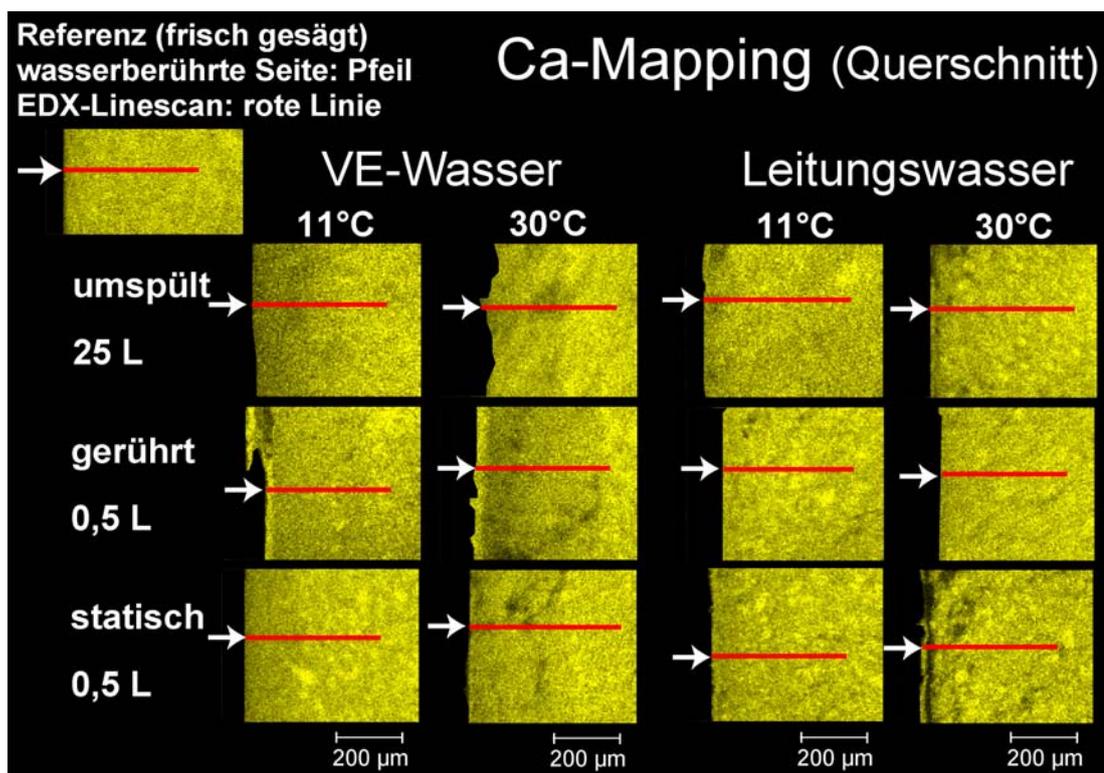
### 8.2.5 Ergebnisse der EDX-Untersuchungen über die Probenquerschnitte

An Bruchflächen der unter verschiedenen Bedingungen über einen Zeitraum von 10 d exponierten Zementsteinscheiben wurden mittels EDX-Untersuchungen Elementverteilungen im Profil über den Querschnitt der Probekörper gemessen. Für eine umfassende Zusammenstellung der Ergebnisse der Untersuchung für die Elemente C, Ca, Al, S und Si und eine Dokumentation der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Bruchflächen sei auf Anhang I-ii verwiesen.

Die ermittelten Verteilungen des Elements Calcium sind in Abbildung 58 dargestellt. Durch den Farbton in den Teilabbildungen wird die Intensität des gemessenen Ca-Signals abgebildet. In den untersuchten Querschnitten aller Probekörper wurde eine inhomogene Verteilung für das Element Calcium beobachtet. Lokal begrenzte Variationen in der Farbintensität weisen auf strukturbedingte Unterschiede in den Ca-Gehalten hin. So sind Ca-reichere Partikel in der Zementsteinmatrix durch helle Bereiche erkennbar. Insbesondere bei den Proben, die unter gerührten Bedingungen in 0,5 L VE-Wasser ausgelagert wurden, ist an der wasserberührten Seite ein heller Saum sichtbar, in dem Ca besonders angereichert wurde. Im Gegensatz dazu zeigen lokal begrenzte dunkle Bereiche niedrigere Gehalte an Ca an (z. B. Poren oder Frakturen). So war beispielsweise bei der Probe, welche unter statischen Bedingungen in 0,5 L Leitungswasser gelagert wurde, ein Zwischenraum zwischen der wasserberührten Ca-reichen Seite und dem übrigen Probekörper als dunkle Linie erkennbar.

Graduelle Veränderungen der chemischen Zusammensetzung, in diesem Fall bezüglich Ca, sind anhand kontinuierlicher Änderungen der Farbintensität erkennbar. Besonders deutlich zeigte sich dies am Beispiel der Probe, die einer kontinuierlichen Umspülung mit VE-Wasser der Temperatur von 11°C aus einem 25-L-Reservoir ausgesetzt war.

Der detaillierte Verlauf der Ca-Gehalte im Profil von der wasserberührten Seite (Pfeil) zu tieferen Bereichen der Proben war den Mappings nicht zu entnehmen. Aus diesem Grund wurden die im Folgenden beschriebenen EDX-Linienscans durchgeführt (Bereiche sind in Abbildung 58 jeweils durch eine rote Linie markiert).



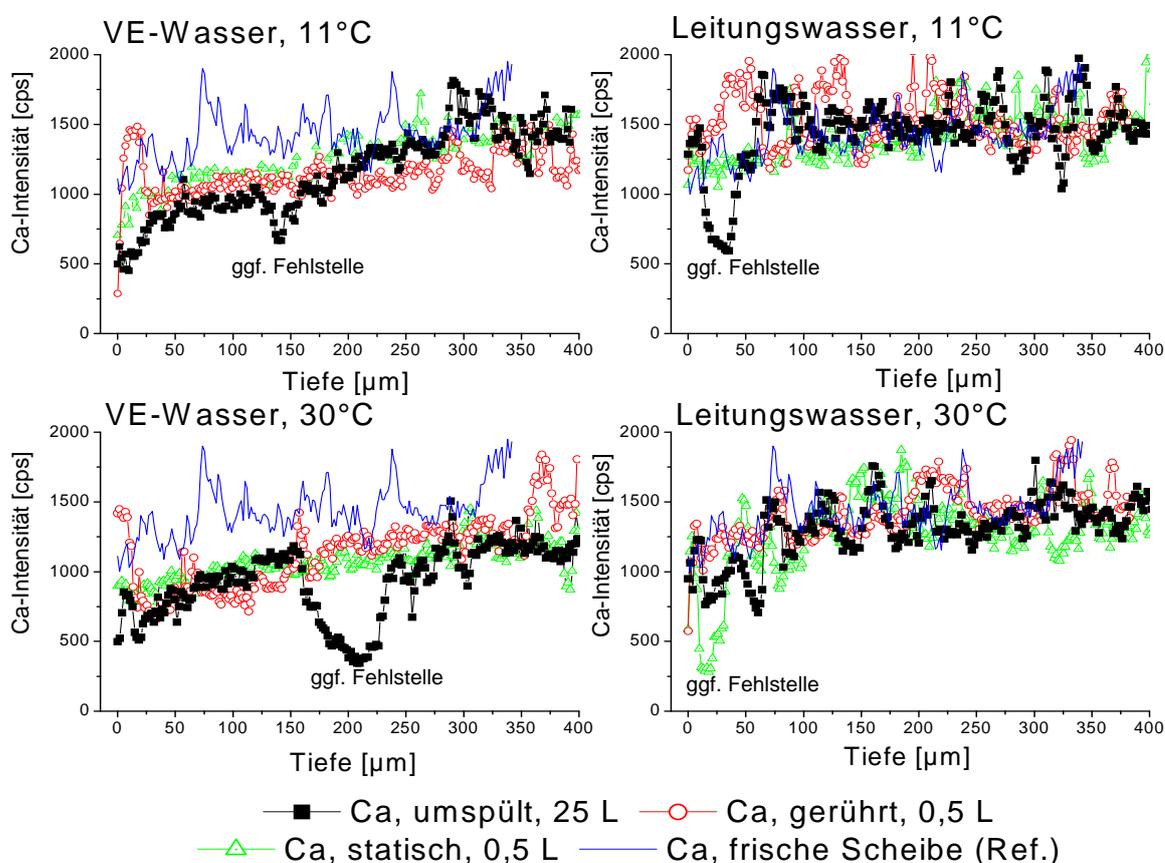
**Abbildung 58:** EDX-Mappings bezüglich Ca im Querschnitt für die unter verschiedenen Bedingungen über 10 d ausgelagerten Zementsteinscheiben, weiße Pfeile: wasserberührte Oberfläche, rote Linie: Lage des EDX-Linescans (vgl. Abbildung 59 und 60)

In Abbildung 59 sind die Ergebnisse der EDX-Profile für die Zementsteinscheiben (vgl. Abbildung 58, rote Linien) dargestellt, die unter verschiedenen Bedingungen 10 d exponiert wurden. Bei der Erstellung der EDX-Profile wurden Bereiche mitanalysiert, die Fehlstellen im Materialgefüge enthielten (Poren, Risse). In diesen Bereichen kann es zur Detektion deutlich niedrigerer Ca-Intensitäten kommen. Entsprechende Bereiche sind in Abbildung 59 mit „Fehlstelle“ gekennzeichnet (vgl. Abbildung 58). Als Referenz sind EDX-Profile für eine frisch gesägte Zementsteinoberfläche in die Darstellungen mit aufgenommen. Die Ergebnisse der Referenzprobe zeigten deutliche Schwankungen bezüglich der Ca-Intensität über den Profilquerschnitt.

Die in VE-Wasser exponierten Proben wiesen unabhängig von der Temperatur eine Intensitätsabnahme des Ca-Signals von 400 µm Tiefe bis zur wasserberührten Oberfläche in Relation zur Referenz auf. Tendenziell zeigten die kontinuierlich von VE-Wasser umspülten Proben einen deutlicheren Abfall in der Ca-Intensität als die Proben der übrigen Expositionsarten, wobei bei der Probe, die bei 11°C ausgelagert war, dieser Abfall besonders steil im Bereich der obersten 40 µm ausgeprägt war. Abgesehen davon zeigte das Ca-Tiefenprofil für die Probe, welche in einem gerührten System mit 0,5 L Volumen exponiert wurde, nach einer kontinuierli-

chen Abnahme der Ca-Intensität erhöhte Intensitäten im oberflächennahen Bereich (0-25  $\mu\text{m}$ ) auf.

Die in Leitungswasser exponierten Proben zeigten vergleichbar zu der Referenzprobe, jedoch im Gegensatz zu den in VE-Wasser ausgelagerten Proben, tendenziell größere Schwankungen in der Ca-Intensität über die Profiltiefe. Eine signifikante Abnahme der Ca-Intensität im Bereich von 0-400  $\mu\text{m}$  konnte unabhängig von der Temperatur nicht festgestellt werden. Die ermittelten Ergebnisse waren prinzipiell mit denen der Referenzprobe vergleichbar.

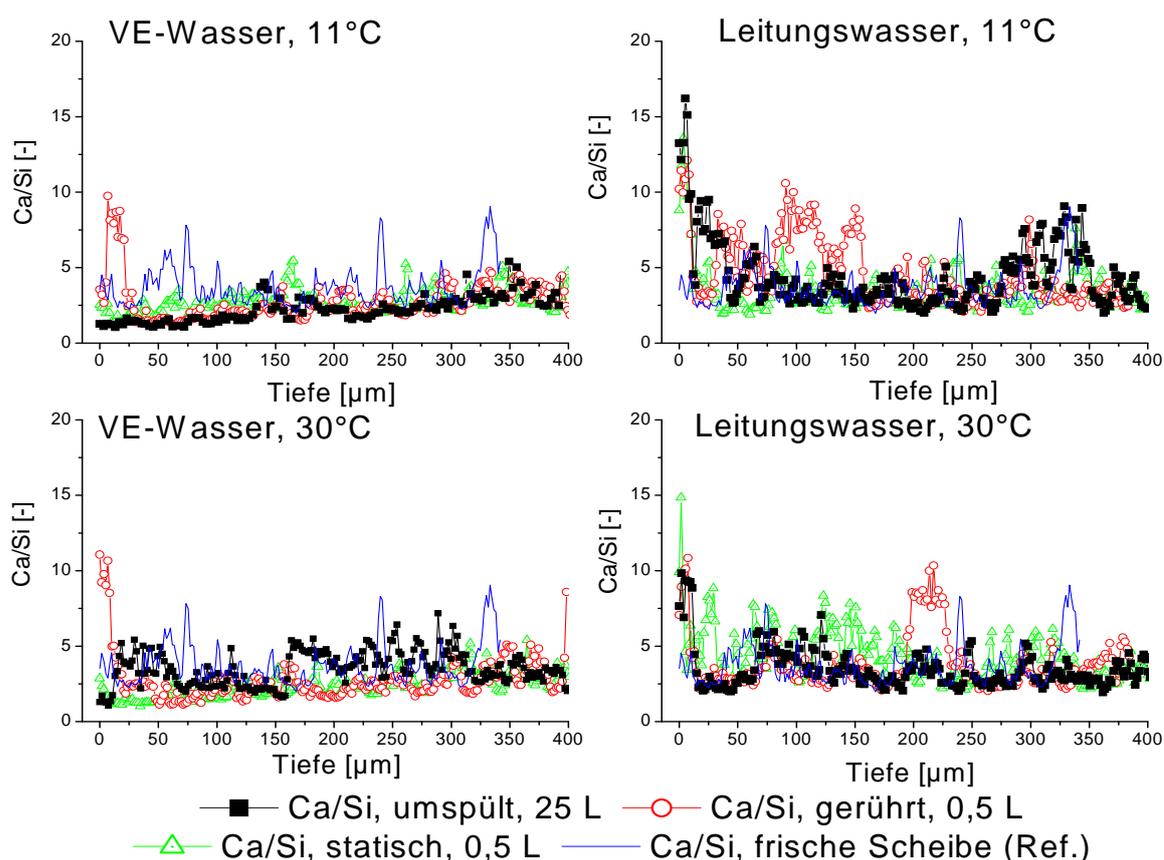


**Abbildung 59:** EDX-Tiefenprofile für Ca, bestimmt an den über 10 d unter verschiedenen Bedingungen exponierten Zementsteinscheiben, gelagert in VE-Wasser und Leitungswasser bei 11°C und 30°C

In Abbildung 60 sind die aus EDX-Linienscans berechneten molaren Ca/Si-Verhältnisse für den Bereich von 0-400  $\mu\text{m}$  Tiefe dargestellt. Zum Vergleich sind die Ca/Si-Verhältnisse eingefügt, welche für ein Profil über den Querschnitt einer frisch gesägten Zementsteinprobe ermittelt wurden. Die Ergebnisse der Referenzprobe zeigten deutliche Schwankungen.

Bei den in VE-Wasser ausgelagerten Proben war im Vergleich zur Referenzprobe tendenziell eine leichte Abnahme des Ca/Si-Verhältnisses ausgehend von größeren Abständen von der Oberfläche (Ca/Si ~ 3-5) hin zur wasserberührten Oberfläche (Ca/Si ~ 1-3) zu verzeichnen - abgesehen von den Ergebnissen der Probe, die bei 30°C einem permanenten Wasseraustausch ausgesetzt war. Diese wies starke Schwankungen der Ca/Si-Verhältnisse auf. Bei den Proben, die unter gerührten Bedingungen im 0,5-L-Reaktor exponiert wurden, war im Bereich von 0-25 µm - vergleichbar den Ergebnissen der Tiefenprofile bezüglich Ca - jeweils ein signifikanter Anstieg des Ca/Si-Verhältnisses festzustellen.

Die in Leitungswasser ausgelagerten Proben zeigten prinzipiell starke Schwankungen, die in der Größenordnung der Schwankungsbreite der Referenz lagen. Ausgehend von einem mittleren Ca/Si-Verhältnis von ca. 3-5, war zur wasserberührten Probenoberfläche hin ein Anstieg des Ca/Si-Verhältnisses bis auf ca. 10-15 zu verzeichnen.

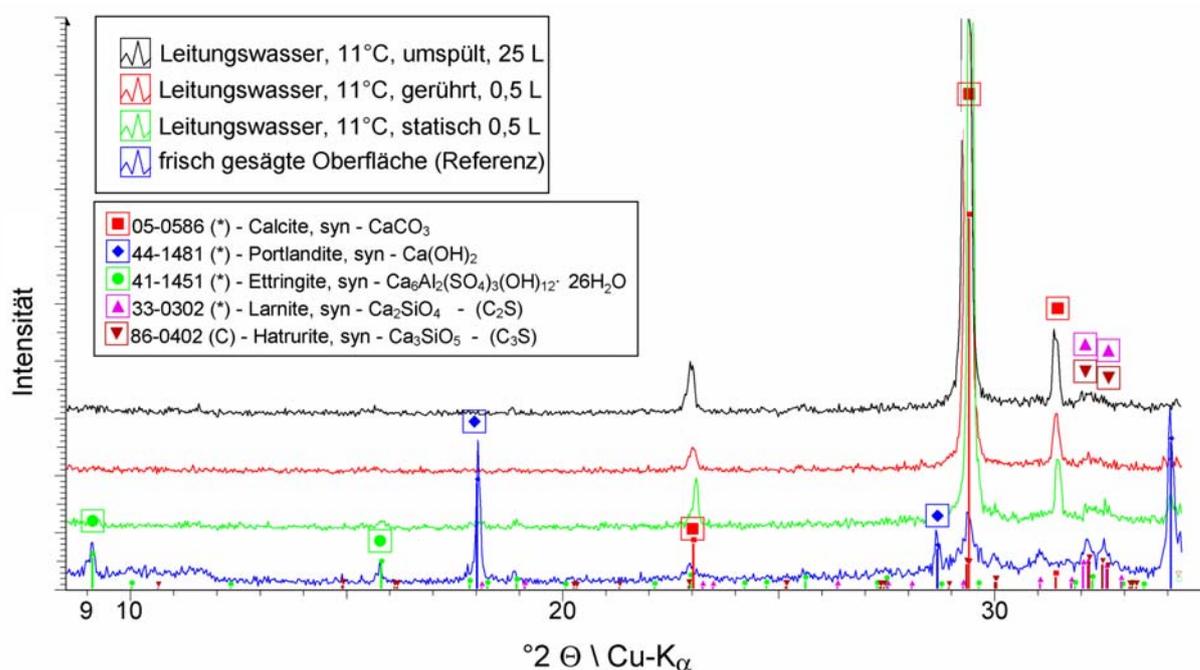


**Abbildung 60:** Tiefenprofile der Ca/Si-Verhältnisse für die über 10 d unter verschiedenen Bedingungen exponierten Zementsteinscheiben, gelagert in VE-Wasser und Leitungswasser bei 11°C und 30°C

### 8.2.6 Mineralogische Zusammensetzung des Grenzflächenbereichs Zementstein/Wasser und der Gesamtprobe

Die Charakterisierung der mineralogischen Zusammensetzung des Grenzflächenbereichs Zementstein/Wasser der Zementsteinproben, die über einen Zeitraum von 10 d bei einer Temperatur von 11°C unterschiedlichen Expositionsarten ausgesetzt waren, erfolgte mittels röntgendiffraktometrischer Untersuchungen der Feststoffoberfläche. Die an den Oberflächen der Proben gemessenen Diffraktogramme sind den Ergebnissen für eine frisch gesägte Oberfläche als Referenz gegenübergestellt (Abbildung 61 und 62). Auf der Oberfläche dieser Referenzprobe konnten die Mineralphasen Calciumhydroxid und in geringen Mengen Calcit, Ettringit sowie die Klinkerminerale  $C_2S$  (Larnit) und  $C_3S$  (Hatrurit) identifiziert werden.

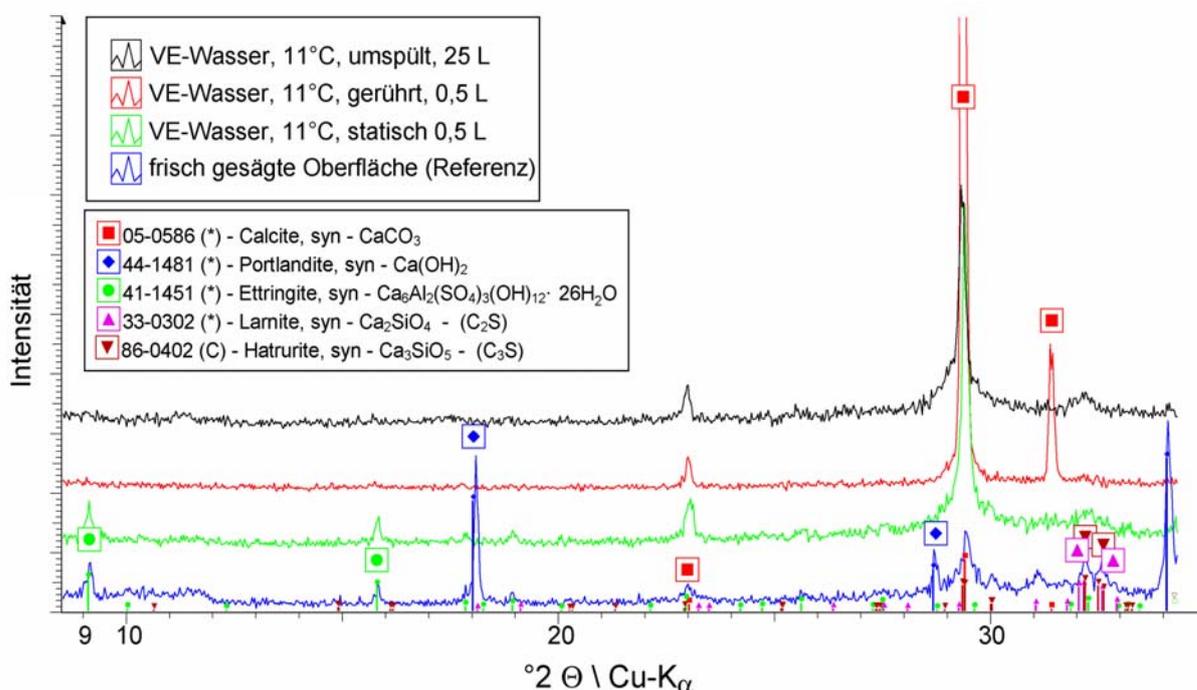
Abbildung 61 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen an den Oberflächen der in Leitungswasser ausgelagerten Proben. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Referenzprobe wurde unabhängig von der Expositionsart auf den Oberflächen Calcit als Hauptbestandteil festgestellt. Die Mineralphasen Portlandit (Calciumhydroxid) und Ettringit konnten nicht detektiert werden. Peaks, die den Klinkermineralen  $C_2S$  und  $C_3S$  zugeordnet werden können, waren nur noch andeutungsweise nachweisbar.



**Abbildung 61:** Mineralogische Zusammensetzung der Grenzfläche Zementstein/Wasser unter verschiedenen Expositionsbedingungen, bestimmt an den in Leitungswasser ausgelagerten Zementsteinscheiben, 10 d bei 11°C (Basislinien der Diffraktogramme jeweils verschoben)

Die Ergebnisse der Oberflächenuntersuchung an den Zementsteinprobekörpern, die VE-Wasser bei einer Temperatur von 11°C über einen Zeitraum von 10 d ausgesetzt waren, sind in Abbildung 62 dargestellt. Bei der Untersuchung der Grenzfläche Wasser/Zementstein der Probe, die bei ständigem Wasseraustausch (umspült aus 25-L-Reservoir) ausgelagert wurde, konnte eine im Vergleich zur Referenzprobe geringfügig erhöhte Intensität der Calcitreflexe gemessen werden. Peaks, die den Mineralphasen  $C_2S$  und  $C_3S$  zugeordnet werden können, zeichneten sich nur noch andeutungsweise ab. Ettringit und Calciumhydroxid konnten nicht nachgewiesen werden.

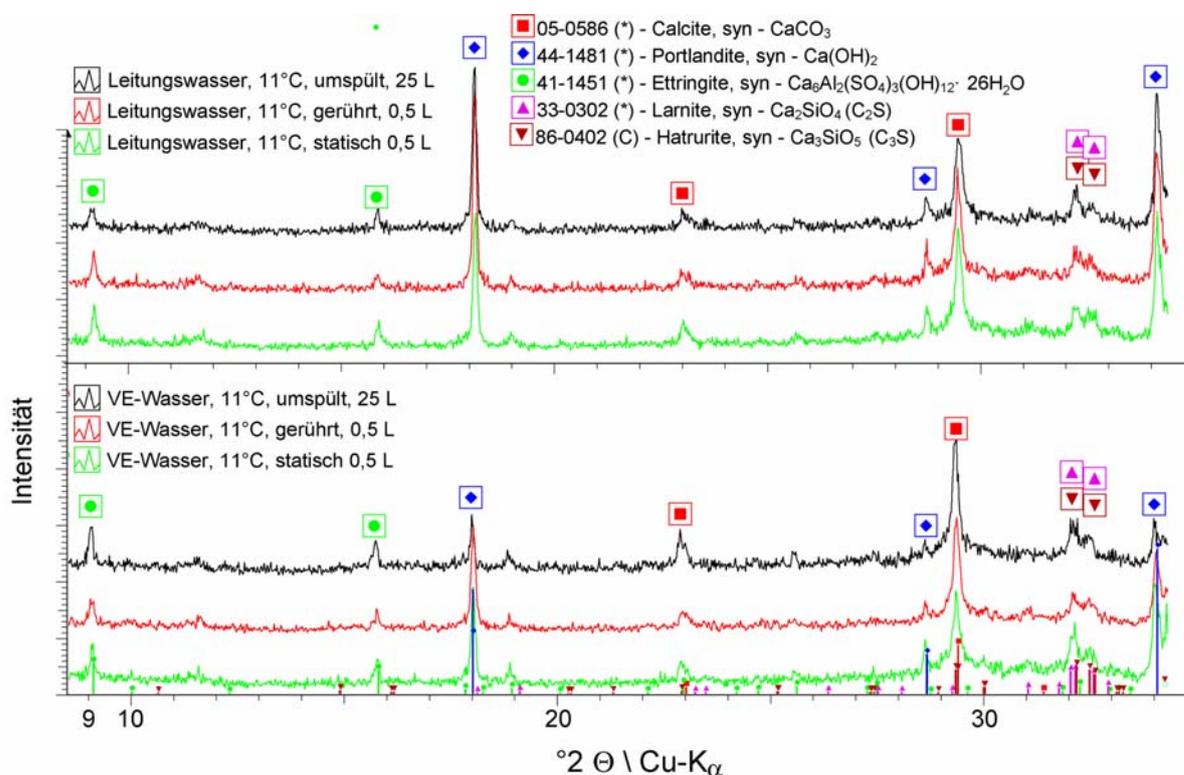
Auf der Oberfläche der Probe, die in einem Volumen von 0,5 L gerührten VE-Wassers ausgelagert wurde, konnte nur das Mineral Calcit nachgewiesen werden. Die gemessenen Intensitäten waren signifikant höher als bei den Messungen der übrigen Proben sowie der Referenzprobe. Bei der Untersuchung der Oberfläche der Probe, die unter statischen Bedingungen in einem Volumen von 0,5 L ausgelagert wurde, wurden die Minerale Calcit und Ettringit nachgewiesen. Reflexe, die den Phasen  $C_2S$ ,  $C_3S$  sowie Calciumhydroxid zugeordnet werden können, zeichneten sich nur noch andeutungsweise ab.



**Abbildung 62:** Mineralogische Zusammensetzung der Grenzfläche Zementstein/Wasser unter verschiedenen Expositionsbedingungen, bestimmt an den in VE-Wasser ausgelagerten Zementsteinscheiben, 10 d bei 11°C (Basislinien der Diffraktogramme jeweils verschoben)

Die Ergebnisse für die mineralogische Gesamtzusammensetzung der Probekörper (Pulverpräparate) sind in Abbildung 63 dargestellt. In allen Proben wurden die Minerale Calcit, Calciumhydroxid, Ettringit sowie die Klinkerminerale  $C_2S$  und  $C_3S$  nachgewiesen.

Der halbquantitative Vergleich der gemessenen Intensitäten weist auf Unterschiede in den Calciumhydroxidgehalten der unterschiedlichen Proben hin (vgl. Kapitel 8.2.2). Bei der Untersuchung der Proben, die in Leitungswasser ausgelagert wurden (Abbildung 63, oben), wurden im Vergleich zu den in VE-Wasser ausgelagerten Proben (Abbildung 63, unten) höhere Intensitäten für Calciumhydroxidreflexe gemessen.



**Abbildung 63:** Mineralogische Gesamtzusammensetzung der unter verschiedenen Expositionsbedingungen in Leitungswasser (oben) und VE-Wasser (unten) ausgelagerten Zementsteinscheiben, 10 d bei  $11^\circ C$  (Basislinien der Diffraktogramme jeweils verschoben)

### 8.2.7 Untersuchung des Porengefüges der Zementsteinscheiben

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse des Porengefüges mittels Quecksilberdruckporosimetrie der Zementsteinscheiben nach 10 d Auslagerung bei den verschiedenen Expositionsarten vorgestellt (Abbildung 64).

Bezüglich der Gesamtporosität zeigten die Proben, die Leitungswasser ausgesetzt waren, gegenüber den Referenzen eine minimal erhöhte Porosität. Während die Werte für die Gesamtporosität der Referenzproben bei 19 Vol.% lagen, wurden für die Zementsteinscheiben nach 10 d Auslagerung in Leitungswasser Porositäten zwischen 20 Vol.% und 22 Vol.% bestimmt.

Die Proben, die in VE-Wasser ausgelagert wurden, zeigten im Verhältnis zu den Referenzproben deutlich erhöhte Werte für die Gesamtporosität. Bei den Proben, die ständig mit VE-Wasser umspült wurden, konnten unabhängig von der Versuchstemperatur die höchsten Gesamtporositäten mit 35 Vol.% bestimmt werden. Nach statischer Auslagerung in einem Volumen von 0,5 L VE-Wasser wurde für Zementsteinscheiben beider Versuchstemperaturen (11°C und 30°C) eine Porosität von 26 Vol.% ermittelt. Nur die Proben, die unter VE-Wasser im gerührten System (0,5 L) exponiert wurden, zeigten bei den Versuchstemperaturen 11°C und 30°C unterschiedliche Resultate für die Gesamtporosität. Die Bestimmung der Porositäten ergab 25 Vol.% (11°C) und 32 Vol.% (30°C).

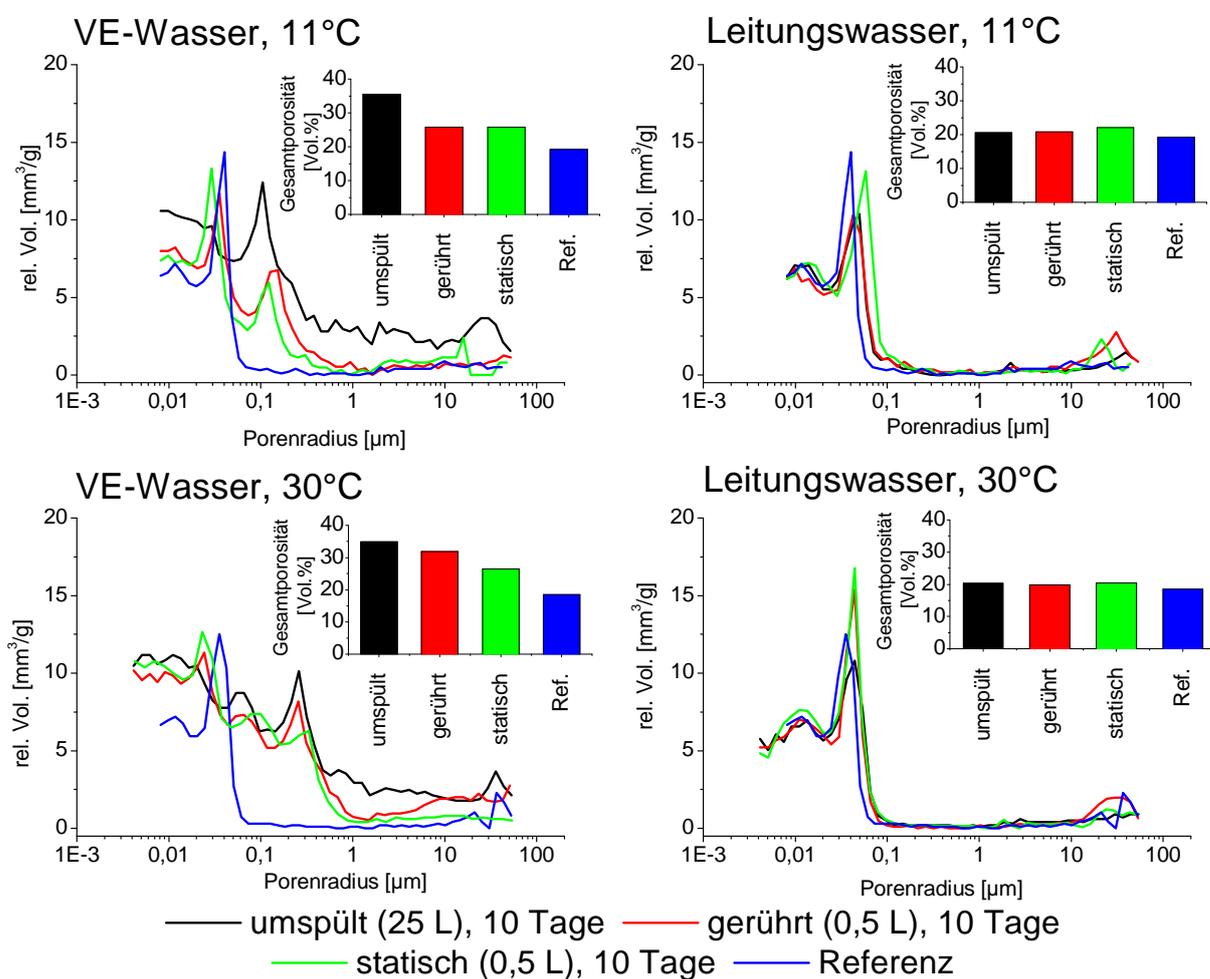
Bezüglich der Porenradienverteilung zeigten die Proben der Versuche, die mit Leitungswasser durchgeführt wurden, gegenüber der Referenzprobe keine signifikanten Unterschiede. Im Wesentlichen wurden bei diesen Untersuchungen Porenvolumina für Porenradien  $<0,1 \mu\text{m}$  detektiert. Es zeigte sich ein Maximum in der Porenradienverteilung zwischen  $0,04 \mu\text{m}$  und  $0,06 \mu\text{m}$ . Ein signifikanter Anteil an Poren mit Porenradien  $<0,02 \mu\text{m}$  wurde festgestellt.

Die Zementsteinproben, die in VE-Wasser exponiert wurden, zeigten im Vergleich zu der Referenzprobe hinsichtlich der Porenradienverteilung deutliche Unterschiede. Insbesondere im Bereich von Porenradien  $<1 \mu\text{m}$  konnte im Vergleich mit der Referenzprobe die Existenz erhöhter Porenvolumina nachgewiesen werden.

Bei den Zementsteinscheiben, die bei einer Versuchstemperatur von 11°C in VE-Wasser ausgelagert wurden, wurde neben dem Maximum zwischen  $0,03 \mu\text{m}$  und  $0,06 \mu\text{m}$ , welches auch die Referenzprobe zeigte, ein weiteres Maximum in der Porenradienverteilung zwischen  $0,1 \mu\text{m}$  und  $0,15 \mu\text{m}$  beobachtet. Das Maximum zwischen  $0,03 \mu\text{m}$  und  $0,06 \mu\text{m}$  war bei der Probe, die ständig mit VE-Wasser umspült wurde, schwächer ausgeprägt als bei den Proben, die in einem 0,5-L-Reaktor unter gerührten bzw. statischen Bedingungen ausgelagert wurden.

Allerdings wurden bei dieser Probe höhere Porenvolumina für Porenradien  $<0,02 \mu\text{m}$  bestimmt.

Bei den Zementsteinscheiben, die in VE-Wasser bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  ausgelagert wurden, konnte - im Unterschied zu den unter entsprechenden Bedingungen bei  $11^\circ\text{C}$  ausgelagerten Proben - unabhängig von der Expositionsart eine prinzipiell vergleichbare Porenradienverteilung festgestellt werden. Es zeigte sich bei allen in auf  $30^\circ\text{C}$  temperiertem VE-Wasser ausgelagerten Zementsteinscheiben ein im Vergleich zur Referenzprobe erhöhtes Volumen für Porenradien  $<1 \mu\text{m}$  mit einem Maximum in der Porenradienverteilung zwischen  $0,25 \mu\text{m}$  und  $0,3 \mu\text{m}$ .

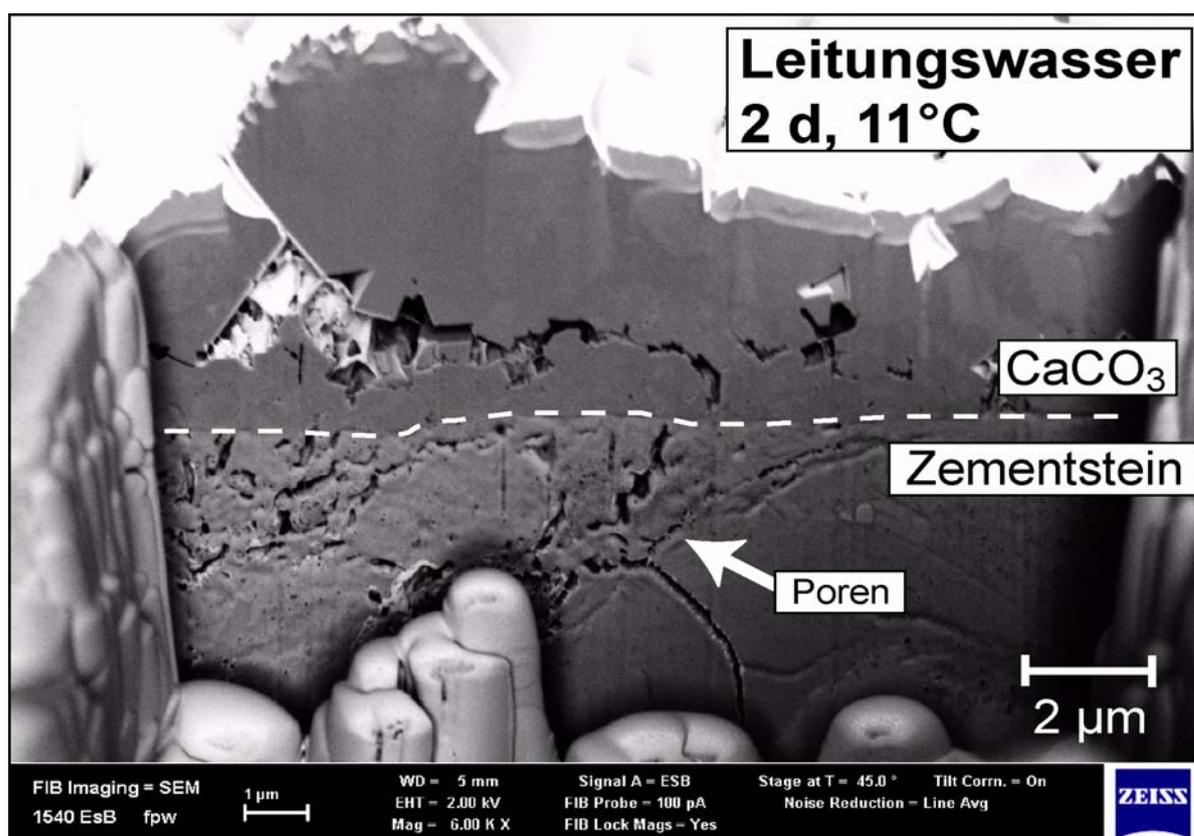


**Abbildung 64:** Gesamtporosität und Porengrößenverteilung für die Zementsteinscheiben, gelagert bei  $11^\circ\text{C}$  bzw.  $30^\circ\text{C}$  unter verschiedenen Expositionsbedingungen

### 8.2.8 Gefügeuntersuchungen an der Grenzfläche Zementstein/Wasser an FIB-Präparaten der Zementsteinoberflächen

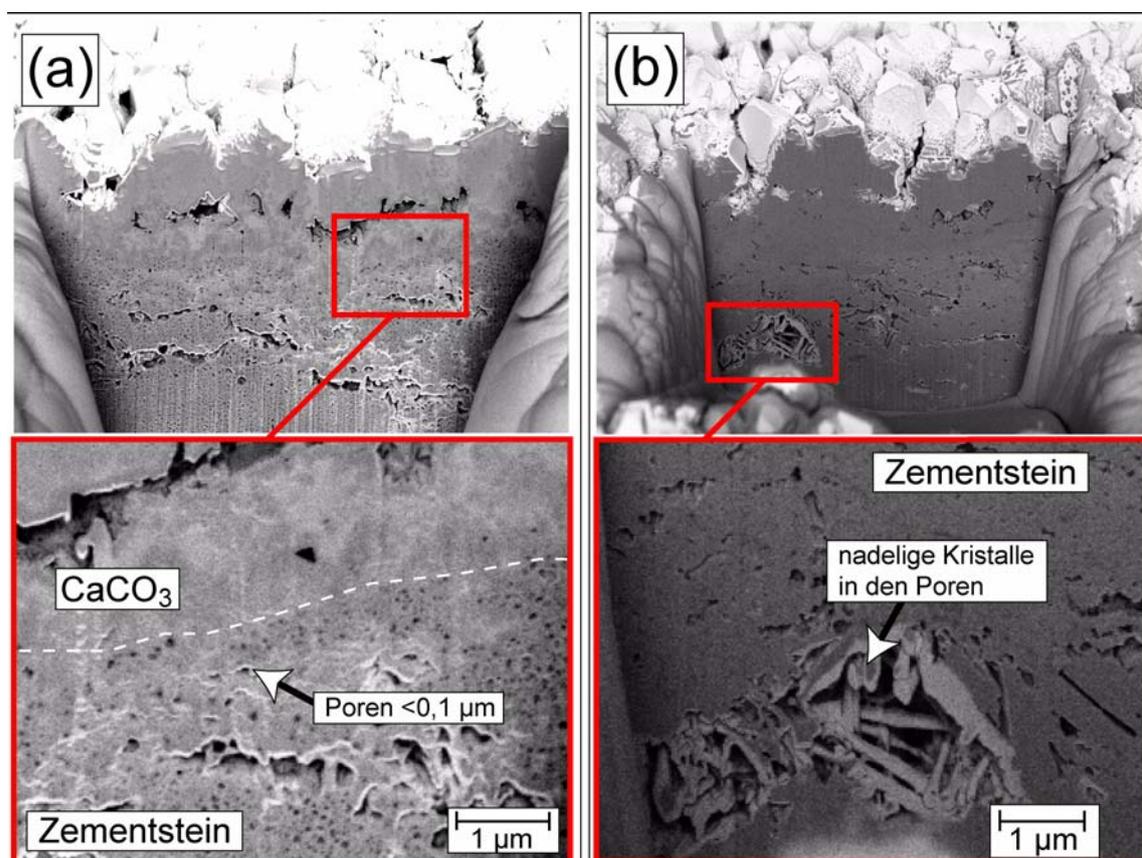
In den Abbildungen 65, 66 und 67 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen (EsB-Bilder) von FIB-Präparaten dargestellt, die Profilquerschnitte von Zementsteinscheiben bis in eine Tiefe von ca. 15 µm senkrecht zur wasserberührten Oberfläche zeigen. Die Proben waren Leitungswasser (Abbildung 65 und 66) und VE-Wasser (Abbildung 67) einer Temperatur von 11°C über einen Zeitraum von 2 d ausgesetzt.

Bei der in Leitungswasser exponierten Probe war an der wasserberührten Oberfläche eine ca. 5-10 µm starke Schicht zu beobachten, welche sich aus einem dichten Verbund zum Teil idiomorpher Calcitkristalle zusammensetzte (Abbildung 65, vgl. auch Abbildung 66). Der einheitliche Grauton der EsB-Aufnahme der Schicht weist auf eine hohe Homogenität hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung hin. Unter dieser Schicht lag scharf abgegrenzt der Zementstein (in Abbildung 65 gekennzeichnet durch eine gestrichelte Linie). Dieser Bereich war von einem verzweigten System länglicher Poren der Größenordnung <0,3 µm durchsetzt.



**Abbildung 65:** Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mittels FIB erstellten Profilquerschnitts für den oberflächennahen Bereich einer Zementsteinscheibe nach Exposition in Leitungswasser (2 d, 11°C)

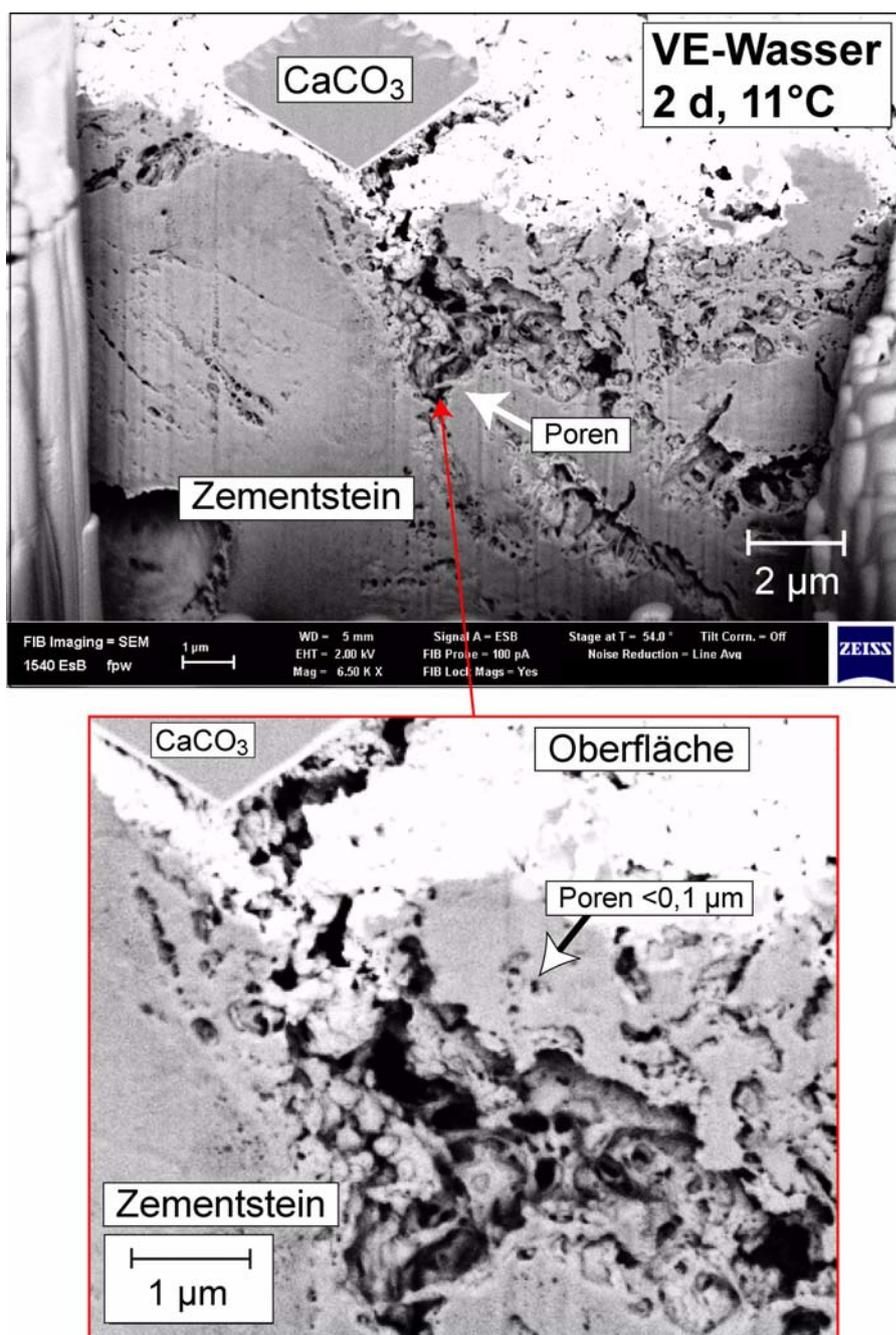
Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung zeigte sich in Ausschnittsvergrößerungen, dass der Zementstein der in Leitungswasser ausgelagerten Probe von nanoskaligen Poren ( $<0,1 \mu\text{m}$ ) durchsetzt war. Poren dieser Größenordnung waren im Anschnitt der kristallinen Schicht, mit welcher die Oberfläche überwachsen war, nicht zu beobachten (Abbildung 66a). Gelegentlich auftretende größere Poren ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) waren in der Regel mit nadeligen Kristallen verfüllt. Der hellere Grauton dieser Kristalle in der EsB-Aufnahme ist ein Hinweis darauf, dass sie sich in ihrer chemischen Zusammensetzung von dem umgebenden Material unterschieden (Abbildung 66b).



**Abbildung 66:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Ausschnittsvergrößerungen) eines mittels FIB erstellten Profilquerschnitts für den oberflächennahen Bereich einer Zementsteinscheibe nach Exposition in Leitungswasser (2 d,  $11^\circ\text{C}$ ), (a) Grenze kristalliner Überzug der Oberfläche/Zementstein (b) Pore mit nadeligen Kristallen auf der inneren Oberfläche der Poren

Im Gegensatz zu der in Leitungswasser ausgelagerten Probe war die wasserberührte Oberfläche der in VE-Wasser ausgelagerten Probe nicht von einer Kristallschicht überzogen (Abbildung 67). Nur vereinzelt konnten auf der Oberfläche Calcitkristalle beobachtet werden. Im Profilquerschnitt zeigte sich unter der wasserberührten Oberfläche ein vernetztes Porensystem. Zum Teil erstreckte sich das Porensystem beginnend mit einer Öffnung in der Oberfläche bis in

Tiefen der Größenordnung von ca. 10  $\mu\text{m}$ . Die Größenordnung der freigelegten Poren umfasste ein Spektrum von einigen nm bis hin zu einigen  $\mu\text{m}$  (Abbildung 67, Ausschnittsvergrößerung). Porenfüllungen aus nadeligen Kristallisationsprodukten, wie sie bei der Untersuchung der Porenräume der in Leitungswasser exponierten Probe auftraten, wurden nicht in dieser Ausprägung festgestellt.



**Abbildung 67:** Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mittels FIB erstellten Profilquerschnitts des oberflächennahen Bereichs einer Zementsteinscheibe nach Exposition in VE-Wasser (2 d, 11°C), unten: Ausschnittsvergrößerung

### 8.2.9 Untersuchung der Schichtdicke der kristallinen Aufwachsungen

In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Schichtdicke der kristallinen Aufwachsungen auf den Zementsteinscheiben für die bei 11°C und 30°C bei unterschiedlichen Expositionsarten zusammengestellt. Bei der Probe, die bei 11°C unter Rühren in VE-Wasser ausgelagert wurde sowie bei der Probe, die unter statischen Bedingungen in Leitungswasser (30°C) ausgelagert wurde, wurden Ablösungserscheinungen der kristallinen Aufwachsungen beobachtet (Abbildung 68). Die Schichtdicken wurden mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen abgeschätzt, an welchen die Elementverteilungen (vgl. Kapitel 8.2.3) ermittelt wurden (Anhang I-ii).

**Tabelle 20:** Ergebnisse der Bestimmung der Schichtdicken der kristallinen Aufwachsungen auf den Zementsteinscheiben bei verschiedenen Expositionsarten und Versuchstemperaturen

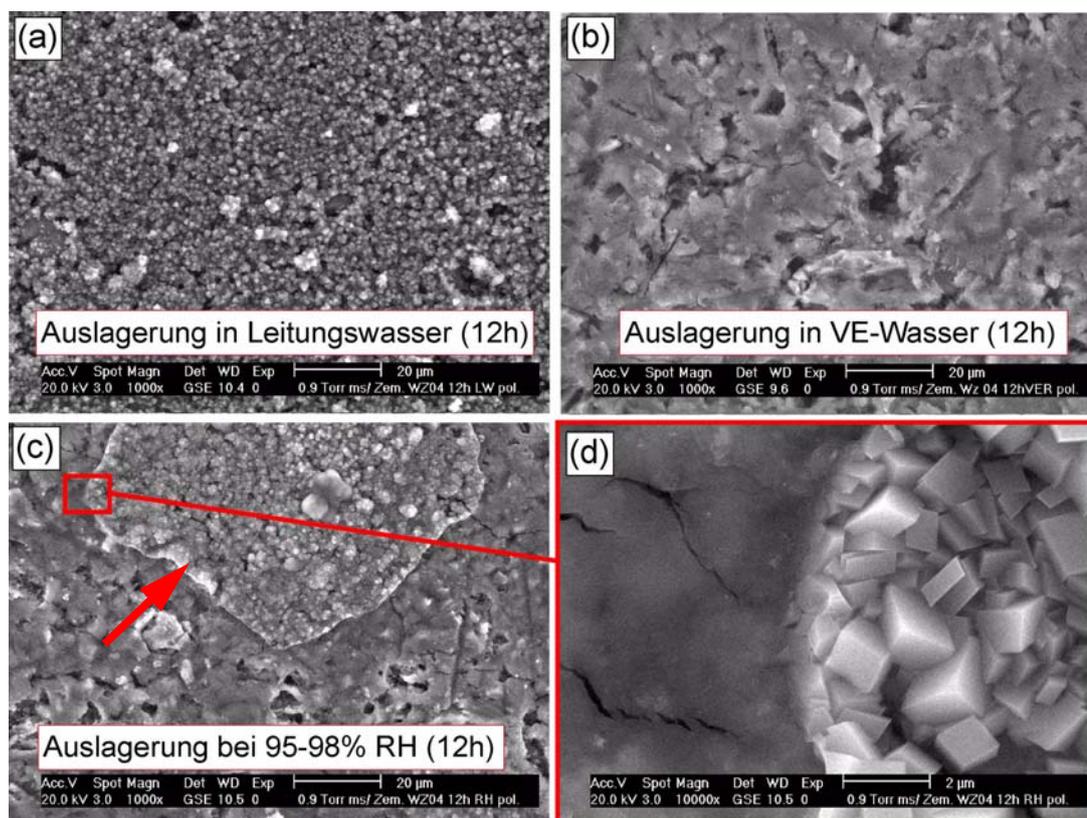
Wasser	Expositionsart	Schichtdicke bei 11°C [ $\mu\text{m}$ ]	Schichtdicke bei 30°C [ $\mu\text{m}$ ]
<b>VE-Wasser</b>	kont. umspült	keine Schicht	keine Schicht
	gerührt	~20-40	~25-30
	statisch	keine Schicht	~5
<b>Leitungswasser</b>	kont. umspült	~10-15	~8-10
	gerührt	~5-8	~8-10
	statisch	~8-10	~15-20



**Abbildung 68:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Zementsteinscheibe, Exposition über 10 d, gerührt in 0,5 L VE-Wasser (11°C)

### 8.2.10 Kurzzeitexposition von Zementsteinscheiben in Wasser und bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit

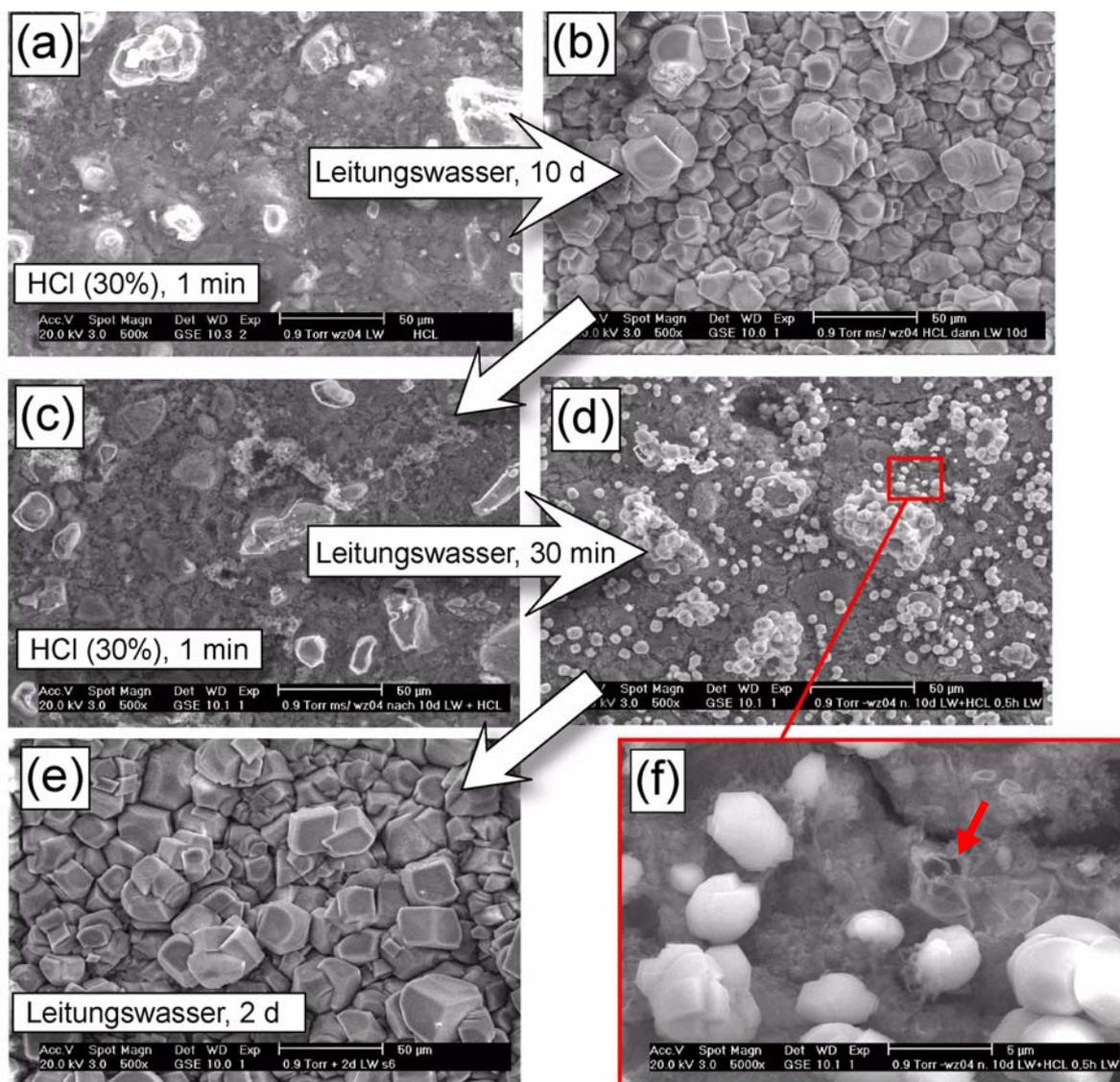
In Abbildung 69 sind die Ergebnisse von elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Oberflächen von Zementsteinscheiben dargestellt, die über einen Zeitraum von 12 h unter verschiedenen Expositionsbedingungen ausgelagert wurden. Auf der Oberfläche der Probe, die in Leitungswasser ausgelagert wurde (Abbildung 69a), konnte ein dichter Bewuchs aus Calcitkristallen festgestellt werden. Auf der Oberfläche der in VE-Wasser ausgelagerten Probe waren keine kristallinen Aufwachsungen zu beobachten (Abbildung 69b). Auf der Probenoberfläche, die einer Atmosphäre mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95-98% exponiert war, zeigten sich isolierte Bereiche, die mit einer dichten Schicht aus Calcitkristallen belegt waren (Abbildung 69c, Pfeil), wohingegen die angrenzenden Oberflächenbereiche eine Morphologie zeigten, die der Oberfläche der in VE-Wasser ausgelagerten Probe vergleichbar war. Bei der Untersuchung der Grenze in hoher Vergrößerung zeigte sich, dass die isolierten Bereiche mit idiomorphen Calcitkristallen (Abbildung 69d) scharf von den angrenzenden Bereichen der Zementsteinoberfläche abgegrenzt waren.



**Abbildung 69:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von Zementsteinscheiben, die über einen Zeitraum von 12 h bei einer Temperatur von 11°C (a) in Leitungswasser, (b) in VE-Wasser und (c) bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95-98% ausgelagert wurden, (d) Ausschnittsvergrößerung eines Bereichs aus (c)

### 8.2.11 Zyklische Exposition von Zementsteinscheiben in Leitungswasser und HCl

In Abbildung 70 sind die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Oberflächen von Zementsteinscheiben in zyklischer Exposition in Salzsäure (HCl 30%ig) und Leitungswasser dargestellt.



**Abbildung 70:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Zementsteinoberflächen im Expositionsversuch mit HCl (30%ig) und Leitungswasser in zeitlicher Abfolge, (a) Oberfläche nach 1 min in HCl, (b) nach weiteren 10 d in Leitungswasser, (c) nach 1 min in HCl, (d) nach weiteren 30 min in Leitungswasser und (e) nach weiteren 2 d in Leitungswasser; (f) Ausschnittsvergrößerung aus (d)

Abbildung 70a zeigt eine Zementsteinoberfläche, auf welcher durch einminütige Einwirkung von HCl kristalline Ablagerungen entfernt wurden. Nach einer Exposition in Leitungswasser über den Zeitraum von 10 d war die Oberfläche mit z. T. idiomorphen Calcitkristallen überwacht

sen (Abbildung 70b). Nach erneutem Kontakt mit HCl (1 min) konnten keine kristallinen Ablagerungen auf der Oberfläche festgestellt werden (Abbildung 70c). Nach der einminütigen HCl-Exposition wurde die Scheibe nach Lagerung über 30 min in Leitungswasser erneut untersucht. Auf der Oberfläche waren unregelmäßig über die Oberfläche verteilte vereinzelte oder zu Aggregaten zusammengelagerte Kristallite der Größenordnung 2-5  $\mu\text{m}$  zu beobachten (Abbildung 70d). Bei höheren Vergrößerungen (Abbildung 70f) waren auf der Zementsteinoberfläche neben dem kristallinen Bewuchs z. T. blättrige Partikel (Pfeil) festzustellen. Nach der darauf folgenden Lagerung über 2 d in Leitungswasser war die Oberfläche wieder vollständig mit einem Kristallbewuchs überzogen (Abbildung 70e) (vgl. auch Abbildung 70b).

### 8.3 Hydrolyseversuche in E-Feld-Prüfzellen

#### 8.3.1 Vorbemerkungen

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse der Hydrolyseversuche in E-Feld-Prüfzellen vorgestellt. Die Versuche wurden mit Prüfkörpern, hergestellt mit handelsüblichen Mörteln und Probekörperabmessungen (Dicke) von 8 mm bzw. 15 mm durchgeführt. Da sich bei der Untersuchung keine prinzipiellen Unterschiede im Reaktionsverhalten der unterschiedlich dimensionierten Probekörper gezeigt haben, beschränkt sich die Vorstellung der Ergebnisse nur auf die Versuche mit 15-mm-Prüfkörpern. Die Ergebnisse der Versuche mit 8-mm-Prüfkörpern finden sich in Anhang II.

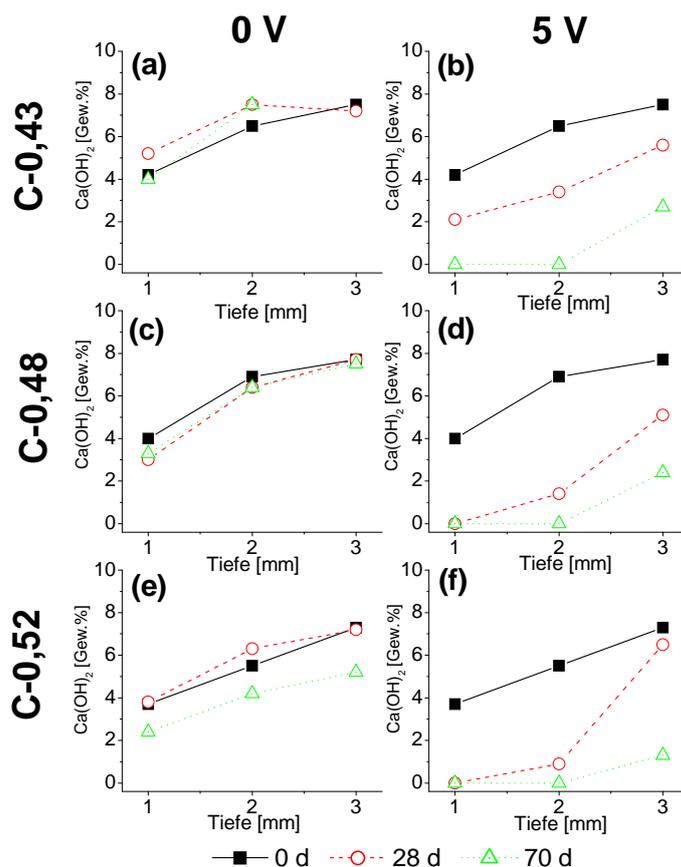
#### 8.3.2 Zeitliche Entwicklung der $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Tiefenprofile

In Abbildung 71 und 72 sind die Ergebnisse der Bestimmung der  $\text{Ca(OH)}_2$ - bzw.  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte im Tiefenprofil - ausgehend vom obersten mm der wasserberührten Oberfläche (Minuspol) bis in eine Tiefe von 3 mm - der in E-Feld-Prüfzellen ausgelagerten Proben der Materialien C-0,43 (Abbildung 71 und 72, a und b), C-0,48 (Abbildung 71 und 72, c und d) und C-0,52 (Abbildung 71 und 72, e und f) in ihrer zeitlichen Entwicklung dargestellt. Die Ergebnisse der Expositionsversuche ohne (0 V) und mit angelegter Spannung (5 V) sind einander gegenübergestellt. Als Referenz wurden die Ergebnisse der Untersuchungen an Vergleichsproben zu Versuchsbeginn in die Darstellung aufgenommen.

Die im Tiefenprofil bestimmten  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte (Abbildung 71) der Materialien, welche ohne angelegte Spannung in den E-Feld-Prüfzellen ausgelagert wurden, zeigten prinzipiell unabhängig von der Versuchsdauer keine signifikanten Unterschiede zu den  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalten der entsprechenden Referenzproben. In der Regel wiesen die Proben des obersten mm mit  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalten von ca. 4 Gew.% deutlich niedrigere Werte auf als die entsprechenden Proben, die bei einer Profiltiefe von 3 mm entnommen wurden (ca. 7,5 Gew.% bis 8 Gew.%  $\text{Ca(OH)}_2$ ). Lediglich die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte der Probe C-0,52 (Abbildung 71e) lagen nach 70 d Expositionszeit unabhängig von der Profiltiefe um ca. 2 Gew.% niedriger als die für die Referenz bzw. für die 28 d exponierte Probe bestimmten Werte.

Im Gegensatz dazu zeigten die Untersuchungsergebnisse der mit einer Spannung von 5 V beaufschlagten Proben eine deutliche Veränderung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte aller Proben innerhalb der Expositionszeit von 70 d. Generell wurden kontinuierlich mit zunehmendem Abstand von der Probenoberfläche (Minuspol) höhere  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte gemessen. Ebenso zeigten die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte in ihrer zeitlichen Entwicklung eine kontinuierliche Abnahme. Nach 28 d Expositionszeit zeigten sich für die Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52 unterschiedliche Profile. So konnten für den obersten mm und in einer Profiltiefe von 3 mm für das Material C-

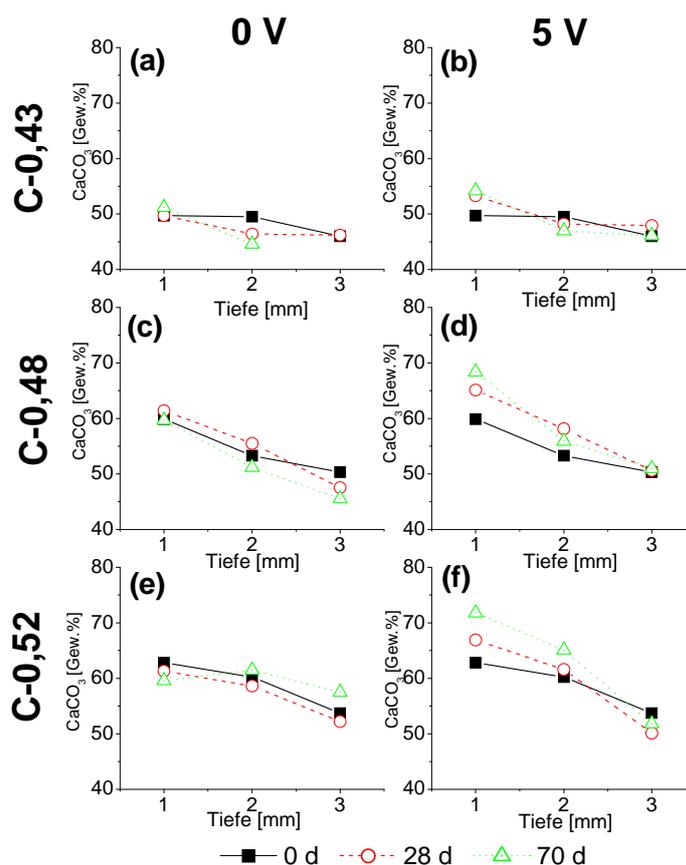
0,43 (Abbildung 71b) Werte von 2,1 Gew.% bzw. 5,6 Gew.% ermittelt werden, wohingegen für die Profilstufe 3 mm der Materialien C-0,48 (Abbildung 71d) und C-0,52 (Abbildung 71f) ein Wert von 5,1 Gew.% bzw. 6,5 Gew.% bestimmt wurde und im obersten mm kein  $\text{Ca(OH)}_2$  nachgewiesen werden konnte. Nach 70 d Expositionszeit war bei allen Materialtypen  $\text{Ca(OH)}_2$  nur noch in der Profilstufe 3 mm mit einem Massenanteil von minimal 1 Gew.% (Material C-0,52) bis 2 Gew.% (Material C-0,43 und C-0,48) detektierbar.



**Abbildung 71:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile der Materialien C-0,43 (a, b), C-0,48 (c, d) und C-0,52 (e, f) nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung, Referenz: Untersuchung des jeweiligen Materials zu Versuchsbeginn (0 d)

In Abbildung 72 sind analog zu Abbildung 71 die Ergebnisse der  $\text{CaCO}_3$ -Bestimmungen dargestellt. Bei allen Proben - eingeschlossen der Referenz - konnte ein tendenzieller Anstieg der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte aus einer Tiefe von 3 mm hin zur wasserberührten Oberfläche festgestellt werden. Die nicht mit einer Spannung beaufschlagten Proben zeigten bezüglich der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte unabhängig vom Beprobungszeitpunkt und der Profiltiefe keine signifikanten Unterschiede gegenüber den entsprechenden Referenzproben. Bei den Versuchen mit einer angelegten Spannung von 5 V zeigte sich ein tendenzielle Erhöhung der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte im ober-

sten mm und weniger stark ausgeprägt bei der Profilstufe 2 mm. Bei den Proben des Materials C-0,43 (Abbildung 72 b) wurden für den obersten mm zu den Untersuchungszeitpunkten nach 28 d und 70 d mit ca. 54 Gew.%  $\text{CaCO}_3$  vergleichbare Werte bestimmt (Referenz 50 Gew.%). Für die Materialien C-0,48 (Abbildung 72 d) und C-0,52 (Abbildung 72 f) wurden nach 28 d Versuchsdauer mit 65 Gew.% bzw. 67 Gew.% niedrigere  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte ermittelt als für die entsprechenden Proben nach 70 d (68 Gew.% bzw. 72 Gew.%).



**Abbildung 72:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{CaCO}_3$ -Profile der Materialien C-0,43 (a, b), C-0,48 (c, d) und C-0,52 (e, f) nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung, Referenz: Untersuchung des jeweiligen Materials zu Versuchsbeginn (0 d)

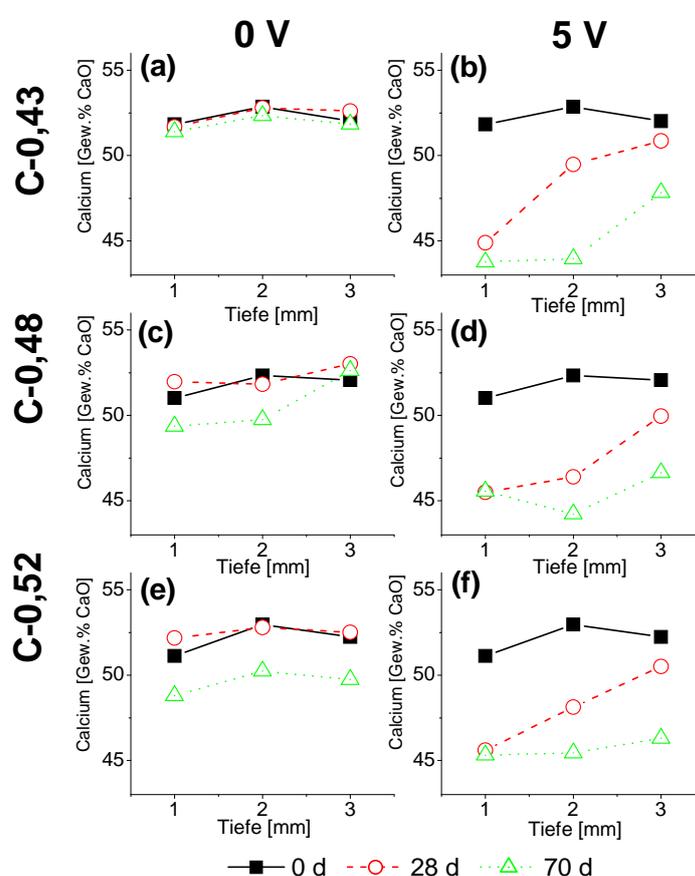
### 8.3.3 Zeitliche Entwicklung der Calcium-Gehalte im Tiefenprofil

Die Ergebnisse der Bestimmung der Calciumgehalte - angegeben in Gew.% CaO - der mit (5 V) und ohne Spannung (0 V) in E-Feld-Prüfzellen exponierten Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52 zeigen in Abbildung 73 in ihrer zeitlichen Entwicklung signifikante Abweichungen von der Referenzprobe.

Ohne angelegte Spannung konnten für die Probe des Materials C-0,43 unabhängig von der Expositionsdauer keine signifikanten Abweichungen der Ca-Gehalte von denen der Referenz-

probe festgestellt werden. Bei den Materialien C-0,48 und C-0,52 wurde jedoch nach 70 d Expositionszeit eine Abnahme des Ca-Gehalts von ca. 52 Gew.% CaO (Referenz) auf Werte von ca. 49 Gew.% CaO in den obersten beiden mm des Tiefenprofils gemessen.

Bei einer Spannung von 5 V konnte in der zeitlichen Entwicklung (0 d, 28 d und 70 d) eine signifikante Abnahme der Ca-Gehalte festgestellt werden. Bereits nach 28 d war eine deutliche Abnahme der Ca-Gehalte insbesondere im obersten mm von ca. 51-52 Gew.% CaO auf ca. 45-46 Gew.% CaO zu verzeichnen. Nach 70 d war diese Entwicklung bis in eine Profiltiefe von 2 mm zu beobachten. Eine Abnahme des Ca-Gehalts in Proben des dritten mm war in der Probe C-0,52 stärker ausgeprägt als in den Proben C-0,43 und C-0,48.

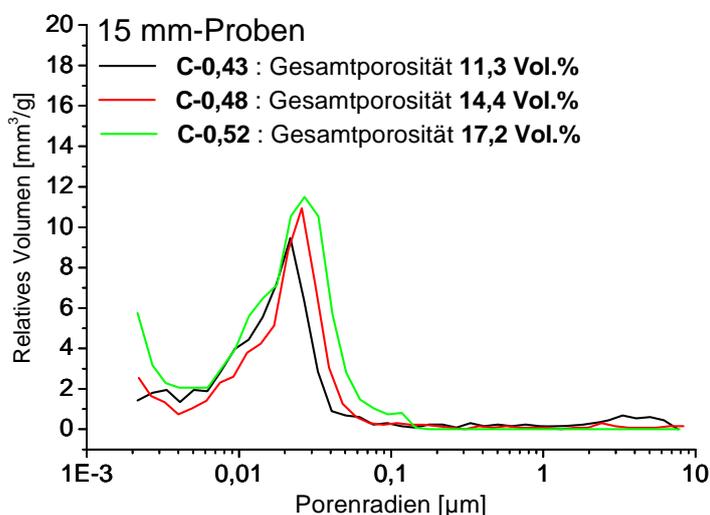


**Abbildung 73:** Zeitliche Entwicklung des Calciumgehalts (Gew.% CaO) der Materialien C-0,43 (a, b), C-0,48 (c, d) und C-0,52 (e, f) nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung, Referenz: Untersuchung des jeweiligen Materials zu Versuchsbeginn (0 d)

### 8.3.4 Tiefenaufgelöste Untersuchung der Porengefüges

#### 8.3.4.1 Charakterisierung des Porengefüges der Gesamtproben

Abbildung 74 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung der Porosität und der Porenradienverteilung der mit unterschiedlichen Mengen an Zugabewasser hergestellten Probekörper des Beschichtungsmaterials C. Für die Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52 (in Reihenfolge steigender Wasserzugabemengen) konnten Porositäten von 11,3 Vol.%, 14,3 Vol.% bzw. 17,2 Vol.% gemessen werden. Die Bestimmung der Porenradienverteilung ergab jeweils signifikante Porenvolumina für Porenradien  $<0,1 \mu\text{m}$  mit einem Maximum zwischen  $0,2 \mu\text{m}$  und  $0,27 \mu\text{m}$ .



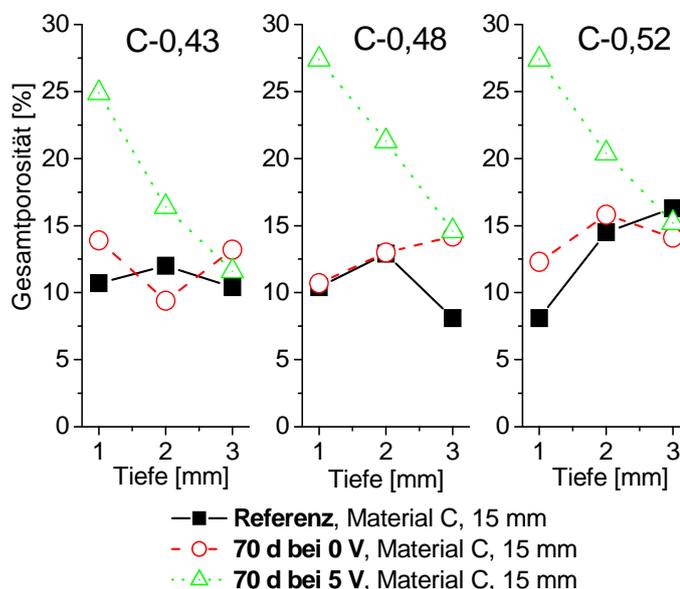
**Abbildung 74:** Gesamtporosität und Porenradienverteilung für die Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52, bestimmt an 15 mm dicken Probekörpern

#### 8.3.4.2 Tiefenaufgelöste Untersuchung des Porengefüges der wasserberührten Seite (Kathode) der E-Feld-Prüfzellen

Abbildung 75 zeigt die Ergebnisse der tiefenaufgelösten Bestimmung der Gesamtporosität von der wasserberührten Seite (Minuspol der E-Feld-Prüfzellen) im Tiefenprofil. Die Ergebnisse der Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52 unter verschiedenen Expositionsbedingungen - mit und ohne Anlegen einer elektrischen Potenzialdifferenz in der Prüfzelle nach 70 d Expositionszeit - sind einer Referenzprobe (Beprobung zu Beginn der Versuchs) gegenübergestellt.

Alle Probekörper, die bei einer Spannung von 5 V in den Prüfzellen exponiert wurden, zeigten eine deutliche Zunahme der Porosität ausgehend von 3 mm Tiefe, für welche Porositäten 11,6 Vol.% (C-0,43), 14,2 Vol.% (C-0,48) und 15,2 Vol.% (C-0,52) bestimmt wurden, hin zum obersten mm, für welchen Porositäten zwischen 25 Vol.% und 27,5 Vol.% ermittelt wurden.

Die Porositäten der Proben, die in den Prü fzellen ohne angelegte Spannung exponiert wurden, zeigten im Tiefenprofil keine signifikanten Unterschiede zu denen der entsprechenden Referenzproben.



**Abbildung 75:** Tiefenprofile für die Porosität nach 70 d Versuchsdauer der Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52 nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung, Referenz: Untersuchung des jeweiligen Materials zu Versuchsbeginn (0 d)

Die für die Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52 nach Exposition über einen Zeitraum von 70 d in E-Feld-Prüfzellen bestimmten Porenradienverteilungen, jeweils mit (5 V) und ohne (0 V) eine angelegte Spannung, sind in Abbildung 76 denen des Probenmaterials zum Zeitpunkt des Versuchsbeginns (Referenz) gegenübergestellt. In den entsprechenden Teilabbildungen sind die jeweils ermittelten Porenradienverteilungen für die Tiefenprofilschritte der ersten 3 mm, ausgehend von der wasserberührten Seite (Minuspol), zusammengestellt. Der Ermittlung der Porenradienverteilung lagen die Messungen zugrunde, mit welchen auch die in Abbildung 75 gezeigten Porositäten bestimmt wurden.

Die Referenzproben C-0,43, C-0,48 und C-0,52 zeigten in ihrer Porenradienverteilung, die im Wesentlichen Poren der Größenordnung  $<2 \mu\text{m}$  umfasste, ein ausgeprägtes Maximum zwischen  $0,02 \mu\text{m}$  und  $0,03 \mu\text{m}$ .

Bei den Proben, die in E-Feld-Prüfzellen ohne angelegte Spannung exponiert wurden, konnte unabhängig vom Materialtyp eine den Referenzproben prinzipiell vergleichbare Porenradienverteilung mit einem Maximum bei Porenradien von ca.  $0,03 \mu\text{m}$  beobachtet werden. Allerdings war das Maximum in der Porenradienverteilung dieser Proben deutlich stärker aus-

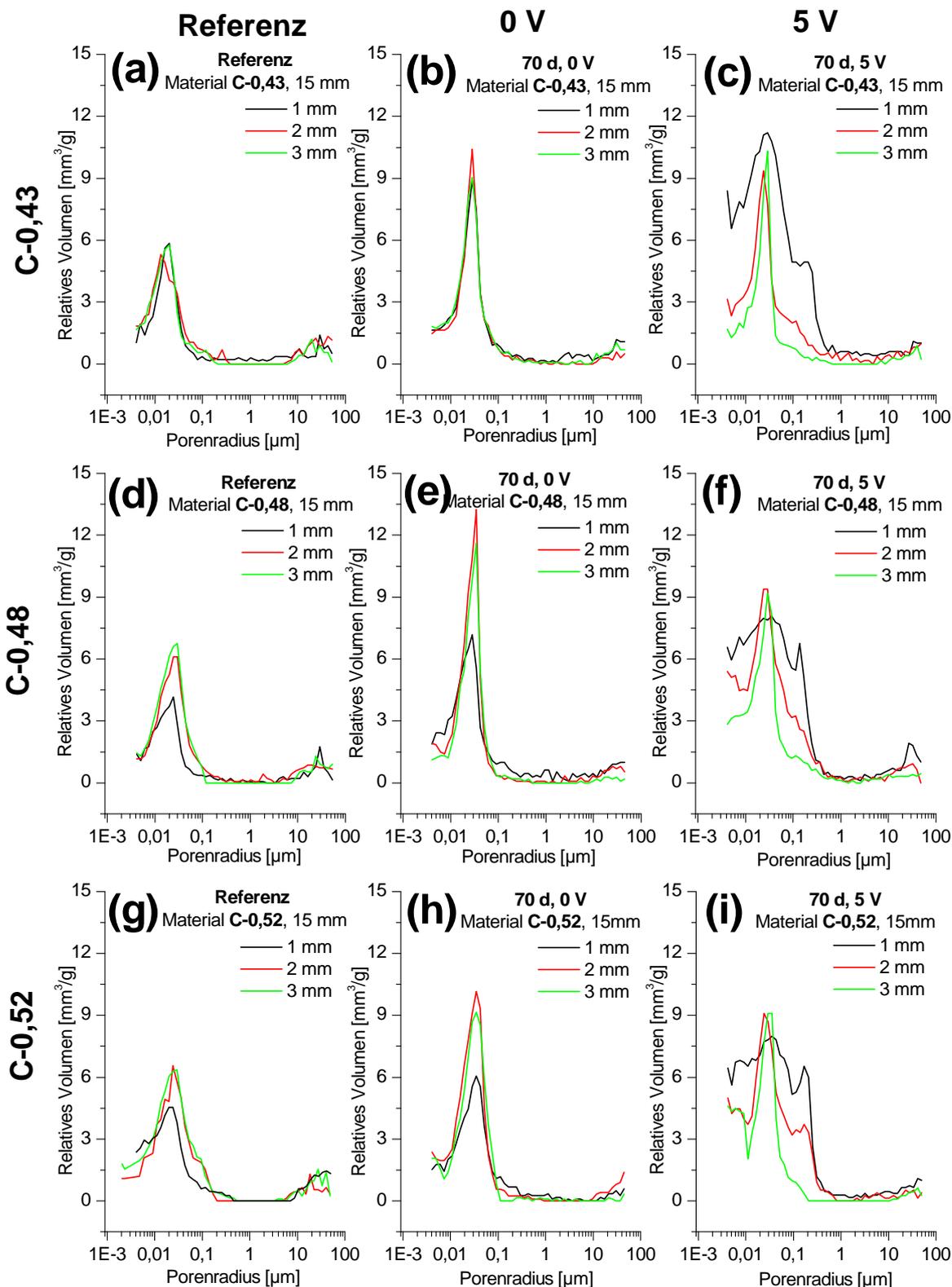
geprägt, als die Maxima der entsprechenden Referenzproben. Bei den Probekörpern C-0,48 (Abbildung 76e) und C-0,52 (Abbildung 76h), welche ohne angelegte Spannung exponiert wurden, war ebenso wie bei den Referenzproben (Abbildung 76d bzw. Abbildung 76 g) das Maximum der Porenradienverteilung des obersten mm signifikant schwächer ausgeprägt als das der tieferen Profilstufen.

Demgegenüber wiesen die Porenradienverteilungen der Proben, die unter angelegter Spannung (5 V) exponiert wurden (Abbildung 76c, f und i) deutliche Unterschiede zu den Porenradienverteilungen der entsprechenden Referenzproben (Abbildung 76a, d und g) bzw. zu denen der Proben der Versuche ohne angelegte Spannung (Abbildung 76b, e und h) auf.

Generell zeigten diese Proben für Porenvolumina der Größenordnung  $<0,8 \mu\text{m}$  höhere Volumenanteile als die entsprechenden Referenzproben bzw. die Proben der Versuche ohne angelegte Spannung.

Die Porenradienverteilungen in einer Profiltiefe von 3 mm waren unabhängig vom eingesetzten Materialtyp prinzipiell denen vergleichbar, die für nicht mit einer Spannung beaufschlagte Proben ermittelt wurden. Demgegenüber konnte für die Proben des obersten mm und in der Profiltiefe von 2 mm eine signifikante Zunahme von Porenvolumina  $<0,4 \mu\text{m}$  sowie die Ausbildung eines weiteren Maximums bei ca.  $0,2 \mu\text{m}$  festgestellt werden.

Bei diesen Versuchen (5 V) zeigten die Ergebnisse bezüglich der Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52 Unterschiede hinsichtlich der Porenradienverteilung, besonders ausgeprägt für die Proben des obersten mm und der Profiltiefe von 2 mm. Das Maximum bei  $0,2 \mu\text{m}$  für diese Profiltiefen war bei den Materialien C-0,48 und C-0,52 (Abbildung 76f bzw. Abbildung 76i) deutlich stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden Proben des Materials C-0,43 (Abbildung 76c). Demgegenüber zeigte die Porenradienverteilung des obersten mm der Probe C-0,43 eine stärkere Ausprägung des Maximums bei  $0,03 \mu\text{m}$  als die äquivalenten Proben der Materialien C-0,48 und C-0,52.



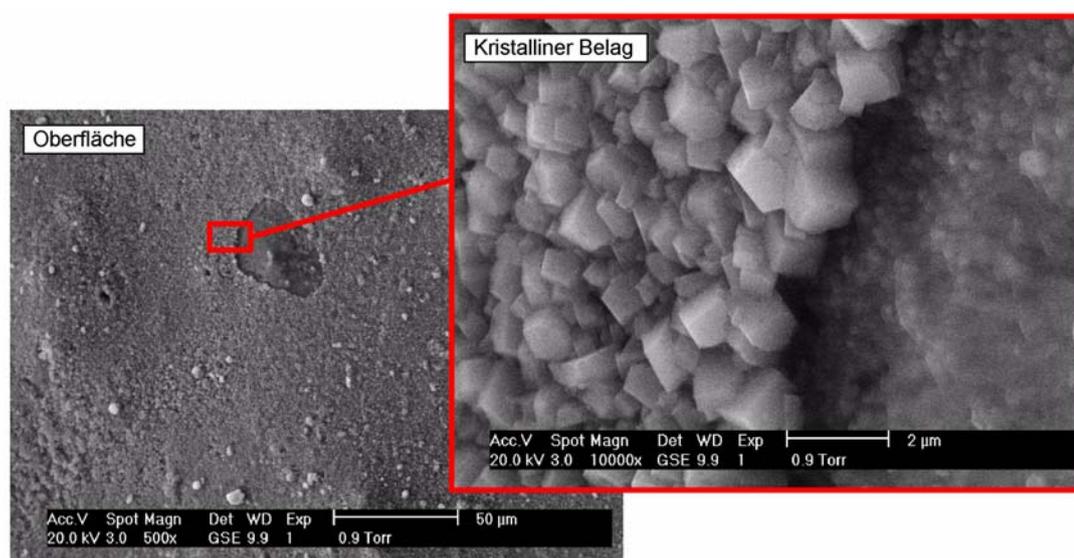
**Abbildung 76:** Tiefenprofile für die Porenradienverteilung der Materialien C-0,43 (a, b, c), C-0,48 (d, e, f) und C-0,52 (g, h, i) nach 70 d Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung, Referenz: Untersuchung des jeweiligen Materials zu Versuchsbeginn (0 d)

## 8.4 Expositionsversuche frisch hergestellter nachbehandelter Beschichtungsmaterialien

### 8.4.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Oberflächen

#### 8.4.1.1 Vorbemerkungen

Mittels elektronenmikroskopischer Übersichtsaufnahmen wurde das Reaktionsverhalten frisch hergestellter zementgebundener Werkstoffe in Kontakt mit Wasser untersucht. Die Abbildungen 78 bis 83 der folgenden Kapitel zeigen die Untersuchungsergebnisse der Oberflächen der Materialien A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C und D (vgl. Kapitel 6.1.4) nach einer Versuchslaufzeit von 8 bzw. 28 d. Die Proben wurden bei 11°C in Leitungswasser und VE-Wasser ausgelagert bzw. einer Atmosphäre mit der relativen Luftfeuchtigkeit von 95% ausgesetzt. Diesen Daten wurden die Ergebnisse der Oberflächenuntersuchung einer Probe - im Folgenden als Referenz bezeichnet - gegenübergestellt, die nach einer Nachbehandlungsphase bei 95% RH gelagert wurde und im Alter von 3 d untersucht wurde. Abbildung 77 zeigt eine elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme sowie eine Ausschnittsvergrößerung. Bei dieser detaillierten Untersuchung zeigte sich, dass die Oberfläche, die bei geringer Vergrößerung glatt erschien, von einem feinkristallinen Bewuchs überzogen war. Diese Beobachtung wurde bei allen untersuchten Materialien gemacht.



**Abbildung 77:** Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme (links) und Ausschnittsvergrößerung (rechts) der Oberfläche des Materials D

#### 8.4.1.2 Elektronenmikroskopische Untersuchung von Material A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub>

Auf der Oberfläche der 3 d alten Referenzprobe des Materials A<sub>1</sub> (Abbildung 78) waren bereits unregelmäßig verteilte, kristalline Aufwachsungen festzustellen. Nach 8 d bzw. 28 d Exposition in Leitungswasser konnte auf der Oberfläche des Materials A<sub>1</sub> die Ausbildung größerer Kristallaggregate bis zu einer Größenordnung von ca. 100 µm beobachtet werden. Bei den entsprechenden Versuchen bei Auslagerung in VE-Wasser wurde erst nach 28 d die Ausbildung von zum Teil isoliert auf der Oberfläche aufgewachsenen Kristallen (~20 µm), aber auch die Bildung von größeren Aggregaten (50-100 µm) detektiert. Bei atmosphärischer Exposition (11°C, 95% RH) konnte die Ausbildung von Kristallisationsprodukten nicht festgestellt werden.

Demgegenüber zeigte die Referenz bezüglich des Materials A<sub>2</sub> (Abbildung 79) eine glatte Oberfläche ohne signifikante kristalline Aufwachsungen. Auch hier war in Leitungswasser ein über die Versuchsdauer stärker werdender, jedoch inhomogener Bewuchs der Oberflächen mit Kristallisationsprodukten festzustellen. Bei der Auslagerung in VE-Wasser war die Oberfläche des Materials A<sub>2</sub> analog zu Material A<sub>1</sub> (Abbildung 78) mit kristallinen Aufwachsungen belegt. Nach einer Versuchsdauer von 28 d wurden auf der Oberfläche große Aggregate (~100 µm) beobachtet, die idiomorphe, aber auch kugelige Ausprägungen aufwiesen. Im Vergleich zur Referenz waren auch auf den Oberflächen, die einer Atmosphäre von 95% RH exponiert wurden - allerdings in deutlich geringerem Umfang als bei den unter Wasser ausgelagerten Proben - kristalline Ablagerungen vorhanden.

#### 8.4.1.3 Elektronenmikroskopische Untersuchung von Material B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub>

Die Oberfläche der 3 d alten Materialien B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> (Abbildung 80 und 81) zeigten wie auch die Oberfläche des Referenzmaterials A<sub>1</sub> locker verteilte kristalline Aufwachsungen.

Das Material B<sub>1</sub> zeigte nach der 8 d und 28 d Auslagerung in Leitungswasser neben grobkristallinen Aggregaten (>100 µm) regelmäßig über die Oberfläche verteilte Aufwachsungen kleinerer Kristalle (5-10 µm). Nach 28 d Exposition konnten größere Verbünde von Kristallen der Größenordnung 10 µm festgestellt werden. Auf der Oberfläche der in VE-Wasser exponierten Probe zeigte sich nach 8 d ein lokal unterschiedlich ausgeprägter, flacher Belag aus feinkristallinen Kristallaggregaten. Nach 28 d Exposition war die Oberfläche mit kristallinen Ablagerungen und Aggregaten zum Teil bis in die Größenordnung von 50 µm belegt. Die ohne direkten Kontakt zu Wasser bei 95% RH ausgelagerte Probe zeigte keine auffälligen Unterschiede hinsichtlich Art und Größe der auf der Oberfläche befindlichen Aufwachsungen.

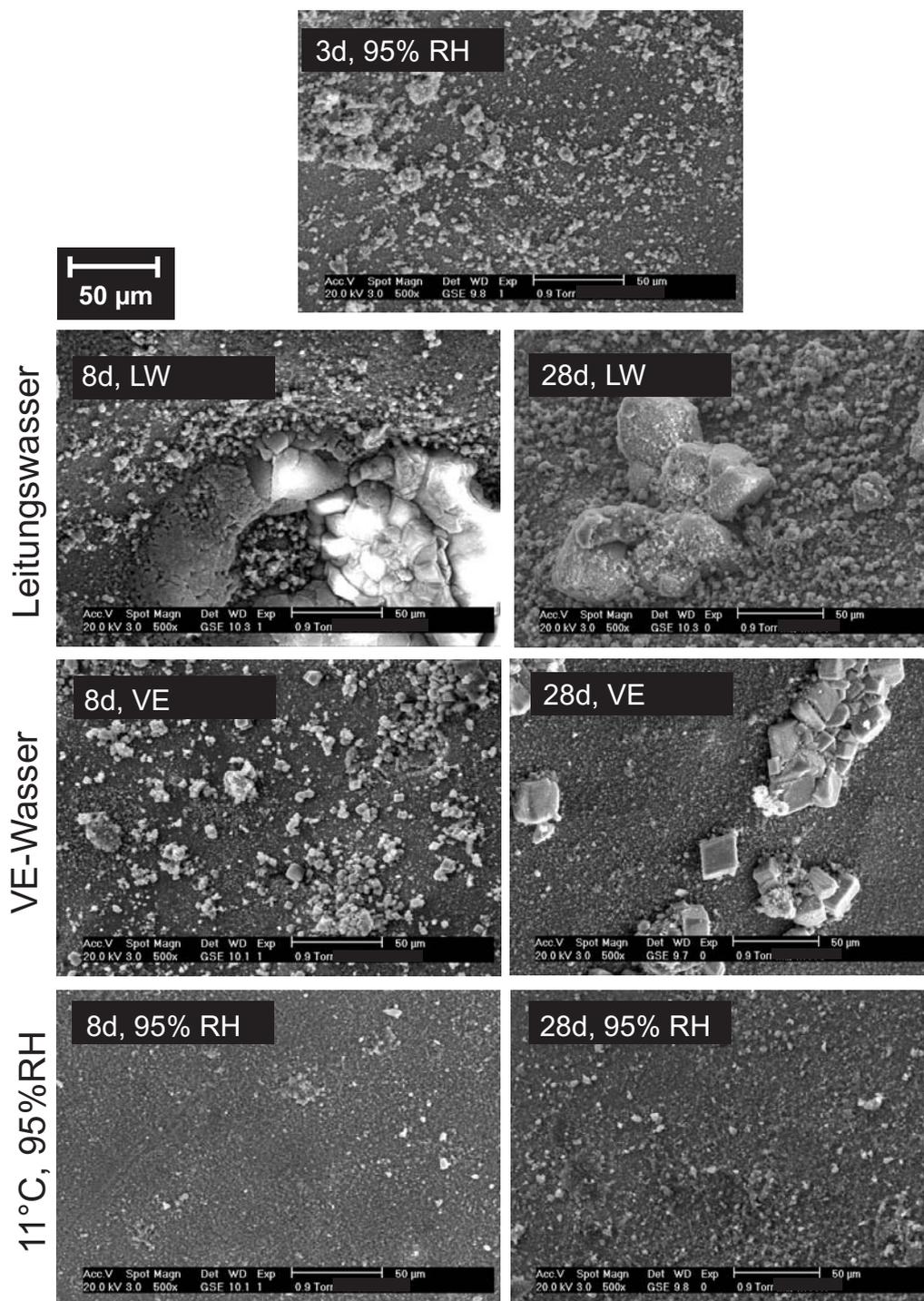
Zwischen der Ausprägung der Aufwachsungen auf den Oberflächen des Materials B<sub>1</sub> und des Materials B<sub>2</sub> (Abbildung 81) waren keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

#### 8.4.1.4 Elektronenmikroskopische Untersuchung des Materials C

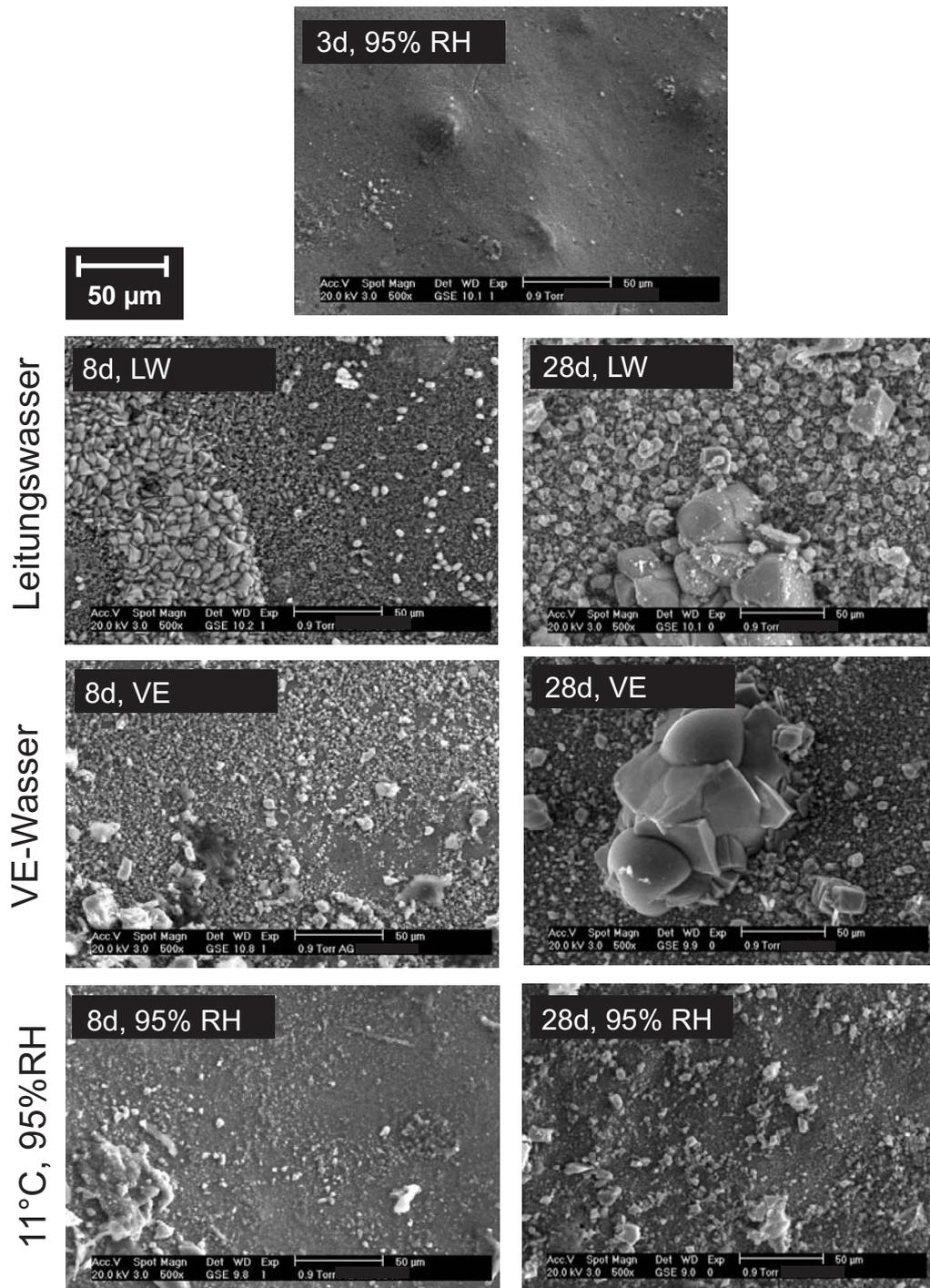
Die Oberfläche der Referenzprobe des Materials C zeigte nach 3 d Auslagerung bei 95% RH und 11°C eine mit flachen, feinkristallinen Aggregaten überzogene Oberfläche (Abbildung 82). Die zum Teil idiomorphen Kristallite waren größtenteils  $<5\ \mu\text{m}$  groß. Es war bei den Untersuchungen festzustellen, dass sich unabhängig von der Expositionsart die kristallinen Aufwachsungen auf den Probenoberflächen deutlich verdichteten. Das Auftreten von Aggregaten der Größenordnung von  $50\ \mu\text{m}$  war jedoch nur bei der in Leitungswasser ausgelagerten Probe nach einer Expositionszeit von 28 d festzustellen.

#### 8.4.1.5 Elektronenmikroskopische Untersuchung des Materials D

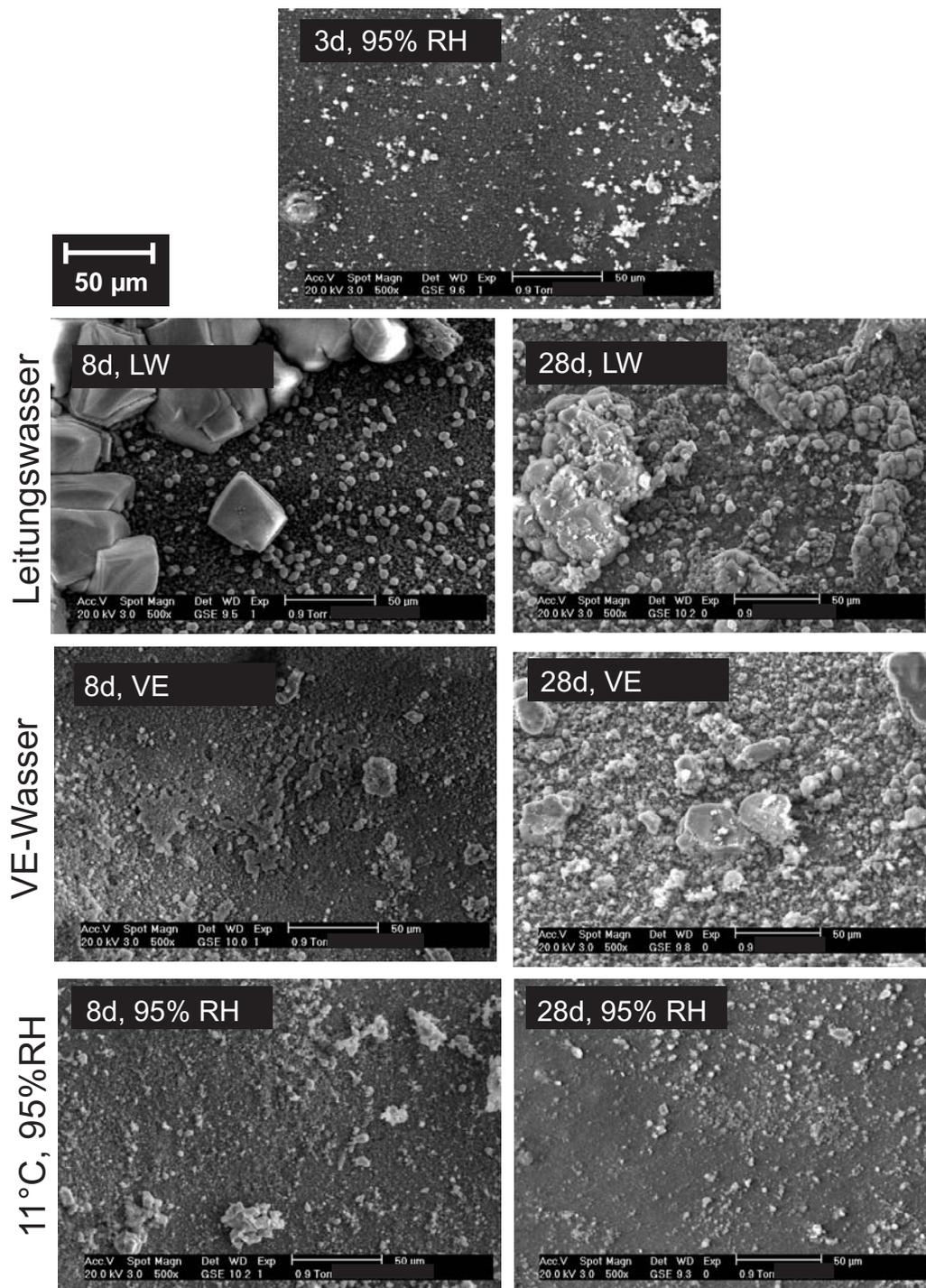
Bei der Untersuchung der Oberflächen des Materials D konnten im Vergleich zu den Ergebnissen für die bisher vorgestellten Materialien die deutlichsten Zusammenhänge zwischen Expositionsart und -dauer festgestellt werden. Die Referenzprobe zeigte in der Übersichtsaufnahme ein ebenes Erscheinungsbild. Auf der mikrokristallin überwachsenen Oberfläche waren kaum größere Aufwachsungen zu beobachten (Abbildung 83). Bei den Proben, die in Leitungswasser ausgelagert wurden, zeigte sich auf der Oberfläche nach 8 d ein dichter Bewuchs aus Kristalliten und Kristallaggregaten von Größen zwischen  $5\ \mu\text{m}$  und  $40\ \mu\text{m}$ . Nach 28 d fanden sich auf der Oberfläche Aggregate einer Größe von mehreren  $100\ \mu\text{m}$ , welche z. T. mit nadelförmigen Kristallen verwachsen waren. Bei der Exposition in VE-Wasser traten nach 8 d statistisch über die Oberfläche verteilte kristalline Aufwachsungen und Aggregate der Größenordnung  $5\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$  auf. Nach 28 d waren flächige Zusammenschlüsse von Kristallen verschiedenster Größe festzustellen, die in vielen Fällen gerundete Formen aufwiesen. Bei den nur atmosphärisch exponierten Oberflächen konnten keine signifikanten Unterschiede zur Oberfläche der Referenzprobe festgestellt werden.



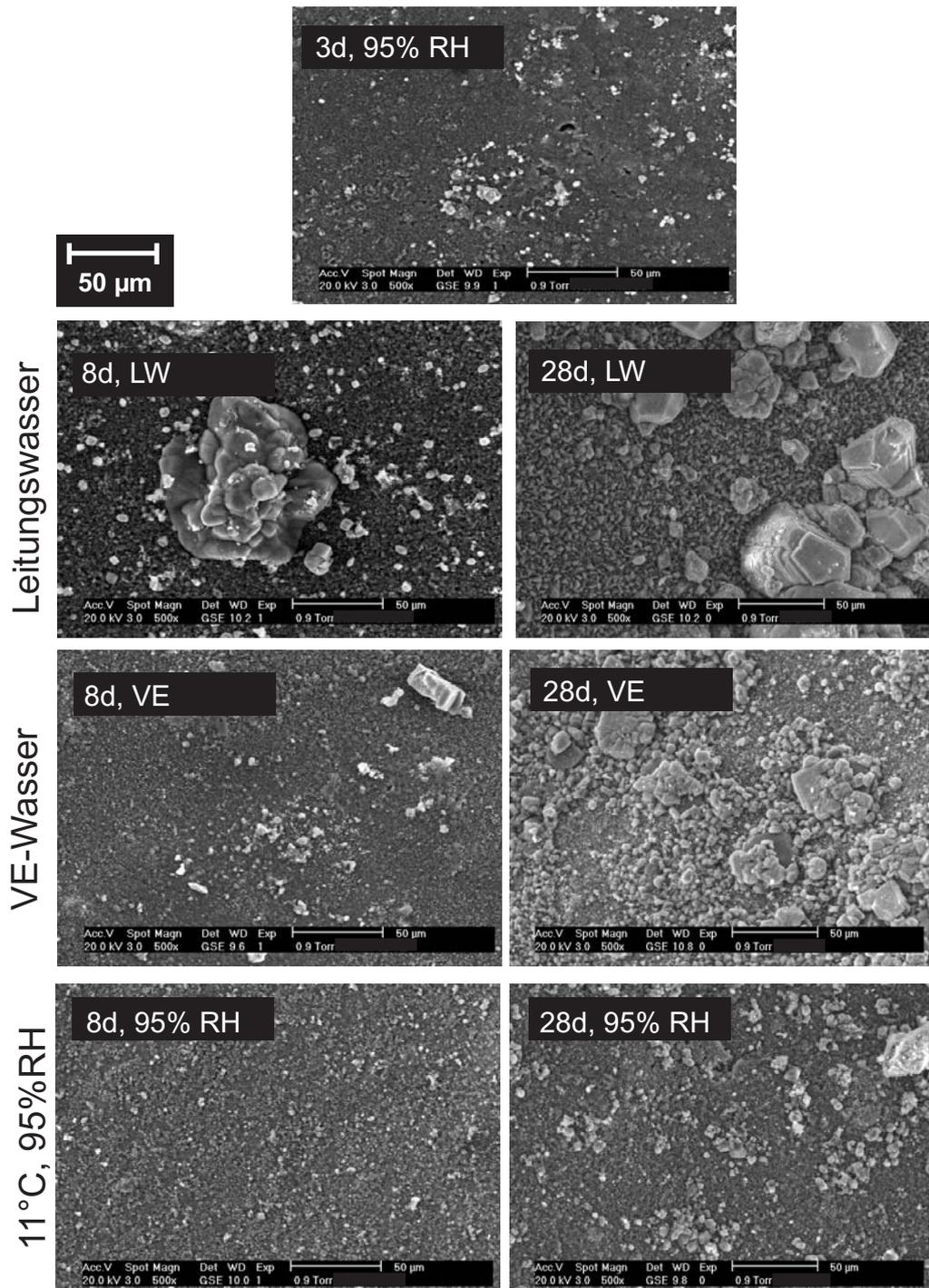
**Abbildung 78:** Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials A<sub>1</sub> nach 3, 8 und 28 d unter Leitungswasser, VE-Wasser und bei 95% RH, jeweils bei 11°C



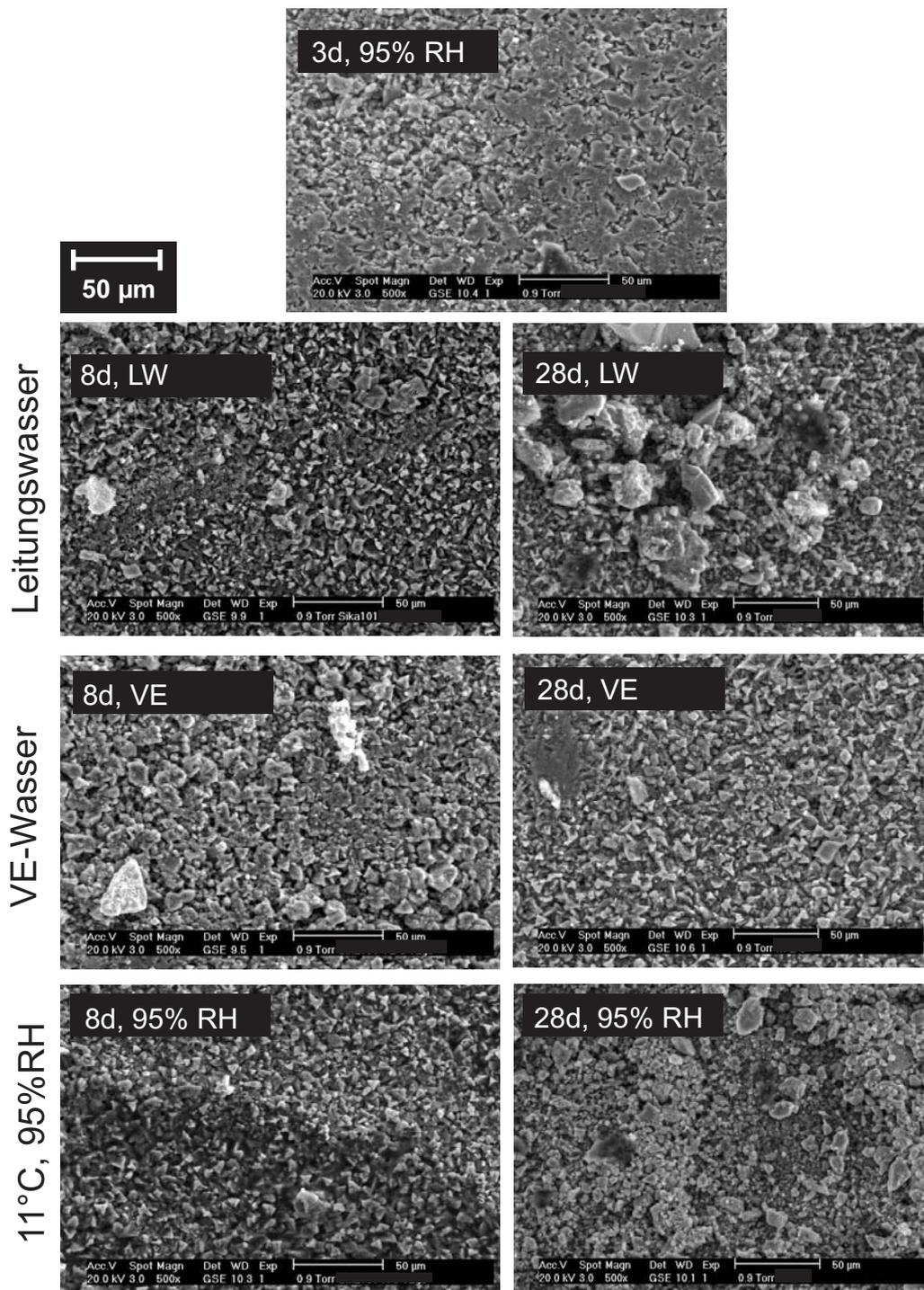
**Abbildung 79:** Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials  $A_2$  nach 3, 8 und 28 d unter Leitungswasser, VE-Wasser und bei 95% RH, jeweils bei 11°C



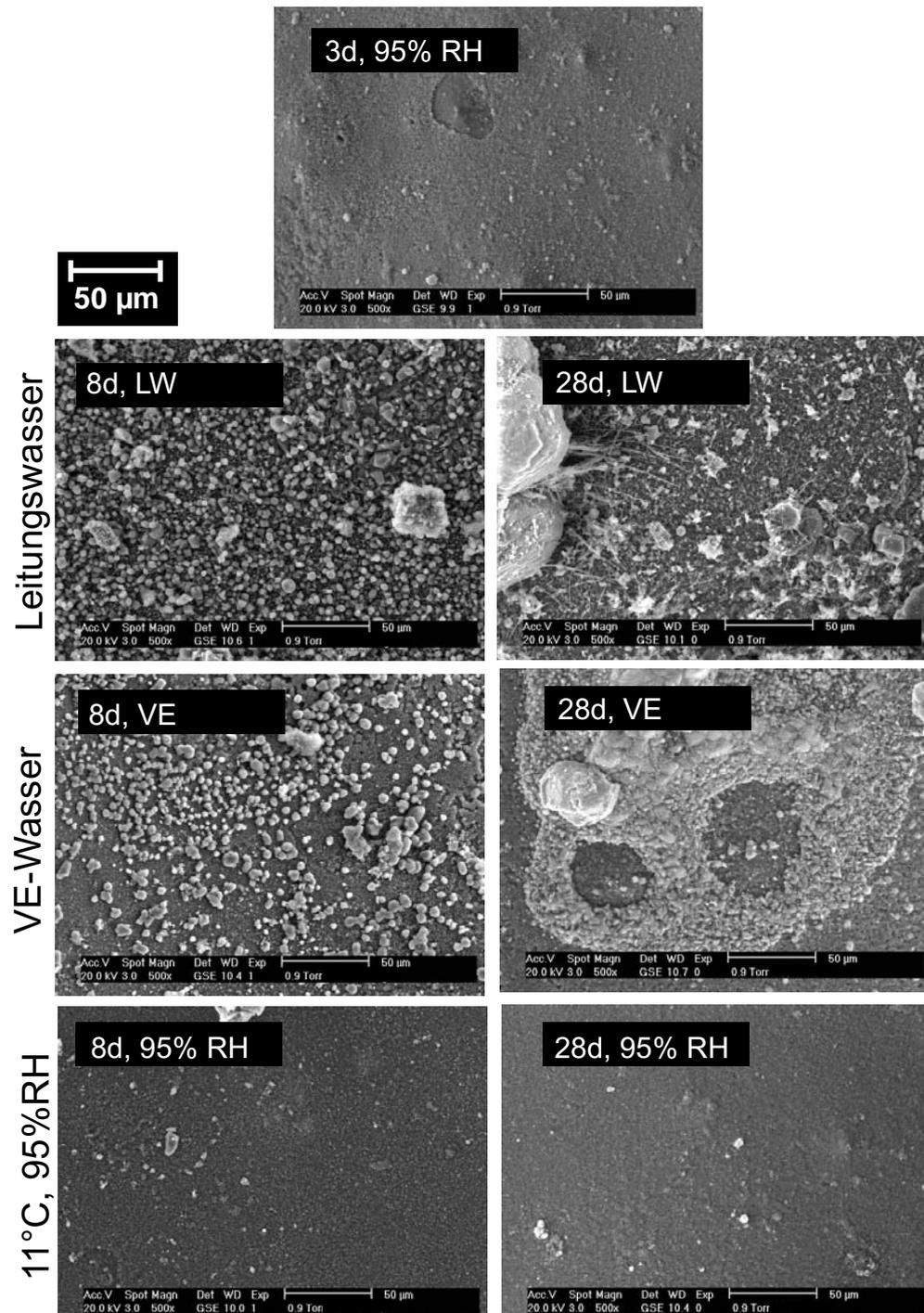
**Abbildung 80:** Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials B<sub>1</sub> nach 3, 8 und 28 d unter Leitungswasser, VE-Wasser und bei 95% RH, jeweils bei 11°C



**Abbildung 81:** Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials  $B_2$  nach 3, 8 und 28 d unter Leitungswasser, VE-Wasser und bei 95% RH, jeweils bei 11°C



**Abbildung 82:** Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials C nach 3, 8 und 28 d unter Leitungswasser, VE-Wasser und bei 95% RH, jeweils bei 11°C



**Abbildung 83:** Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an der Oberfläche des Materials D nach 3, 8 und 28 d unter Leitungswasser, VE-Wasser und bei 95% RH, jeweils bei 11°C

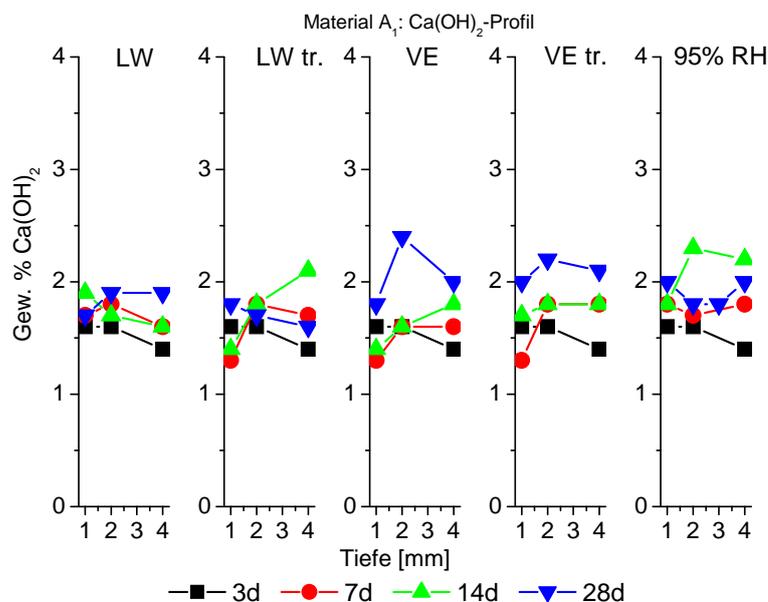
### 8.4.2 Zeitliche Entwicklung der Gehalte von $\text{Ca(OH)}_2$ und $\text{CaCO}_3$

#### 8.4.2.1 Vorbemerkungen

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Bestimmung der  $\text{Ca(OH)}_2$ - und  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte für die Materialien  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ , C und D im Tiefenprofil, d. h. beginnend von der Probenoberfläche bis in eine Tiefe von 4 mm, in ihrer zeitlichen Entwicklung zwischen 3 d und 28 d vorgestellt. Die Abbildungen 84 bis 95 zeigen die Untersuchungsergebnisse für 5 verschiedene Expositionsarten bei jeweils 11°C (vgl. Kapitel 6.1.4).

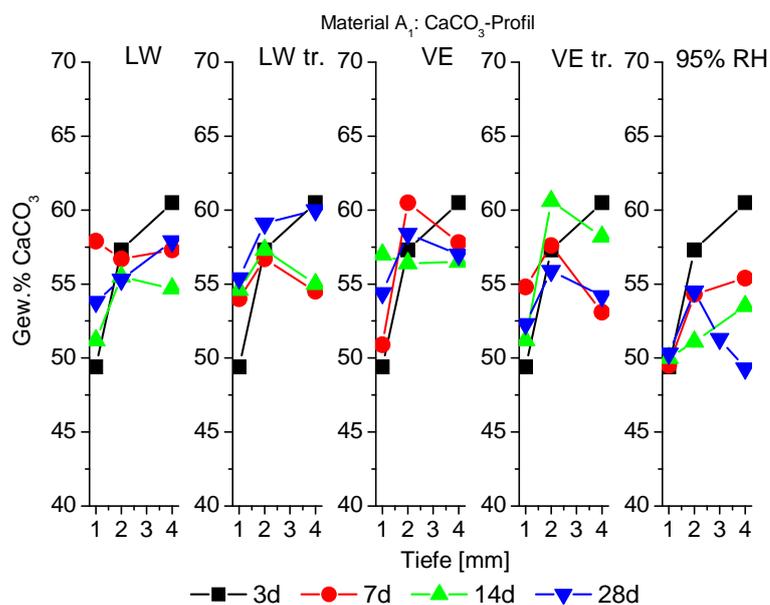
#### 8.4.2.2 $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Profile des Materials $A_1$

Die Proben des Materials  $A_1$  wiesen unabhängig von Profiltiefe und Expositionsart über den gesamten Versuchszeitraum prinzipiell vergleichbare  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte der Größenordnung zwischen 1 Gew.% und 2 Gew.%  $\text{Ca(OH)}_2$  auf (Abbildung 84).



**Abbildung 84:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material  $A_1$  bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

Hinsichtlich des  $\text{CaCO}_3$ -Gehalts wurden für die Proben des Materials  $A_1$  Werte zwischen 50 Gew.% und 60 Gew.% ermittelt (Abbildung 85). Bezüglich des Profilverlaufs, beginnend von der exponierten Oberfläche bis in eine Tiefe von 4 mm, war zu beobachten, dass in der Regel im obersten mm signifikant niedrigere  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte vorlagen als in tiefer liegenden Bereichen des Materials. Tendenzen der  $\text{CaCO}_3$ -Profile in der zeitlichen Entwicklung im Zusammenhang mit den verschiedenen Expositionsarten konnten nicht festgestellt werden.



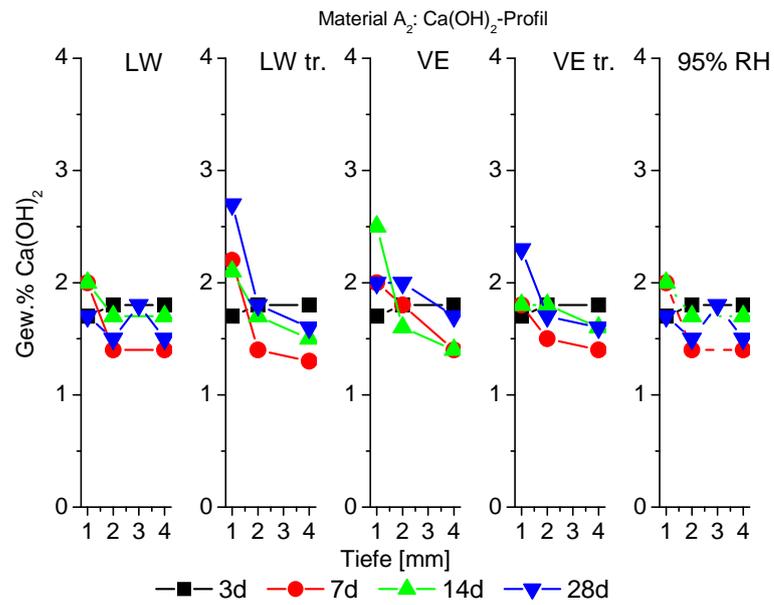
**Abbildung 85:** Zeitliche Entwicklung der CaCO<sub>3</sub>-Profile für das Material A<sub>1</sub> bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

#### 8.4.2.3 Ca(OH)<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Profile des Materials A<sub>2</sub>

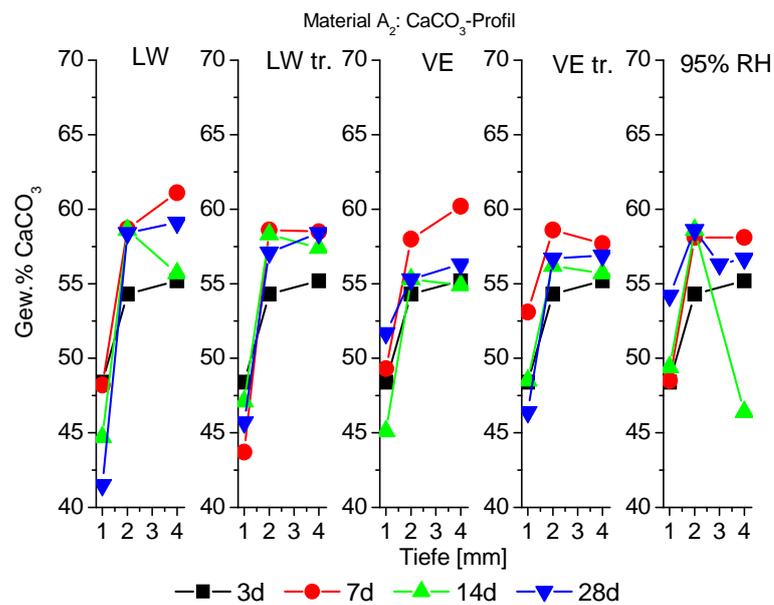
Hinsichtlich der unterschiedlichen Expositionsarten konnten keine signifikanten Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung der Ca(OH)<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Profile festgestellt werden (Abbildung 86 und 87).

Die Ergebnisse der Bestimmung der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalte im Tiefenprofil des Beschichtungsmaterials A<sub>2</sub> lagen mit ca. 1 Gew.% bis 2 Gew.% im Allgemeinen in der Größenordnung wie die entsprechenden Werte für das Material A<sub>1</sub> (Abbildung 86). Im Unterschied zu den Profilverläufen des Materials A<sub>1</sub> zeigten die Profile des Materials A<sub>2</sub> tendenziell im obersten mm gegenüber größeren Profiltiefen leicht erhöhte Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalte. Am stärksten ausgeprägt war dieser Trend bei den Expositionsarten LW tr. (28 d) und VE (14 d) mit 2,7 Gew.% bzw. 2,5 Gew.% zu beobachten.

Die CaCO<sub>3</sub>-Gehalte für das Material A<sub>2</sub> lagen zwischen 45 Gew.% und 60 Gew.% (Abbildung 87). Für die Proben des obersten mm im Tiefenprofil wurden Werte zwischen 45 Gew.% und 50 Gew.% ermittelt. Dahingegen lagen die gemessenen Gehalte für tiefere Profildabschnitte zwischen 55 Gew.% und 60 Gew.%. Im zeitlichen Verlauf lagen die CaCO<sub>3</sub>-Gehalte der Proben nach 7 d, 14 d bzw. 28 d tendenziell ca. 5 Gew.% über den CaCO<sub>3</sub>-Gehalten der Referenzprobe (3 d).



**Abbildung 86:** Zeitliche Entwicklung der Ca(OH)<sub>2</sub>-Profile für das Material A<sub>2</sub> bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

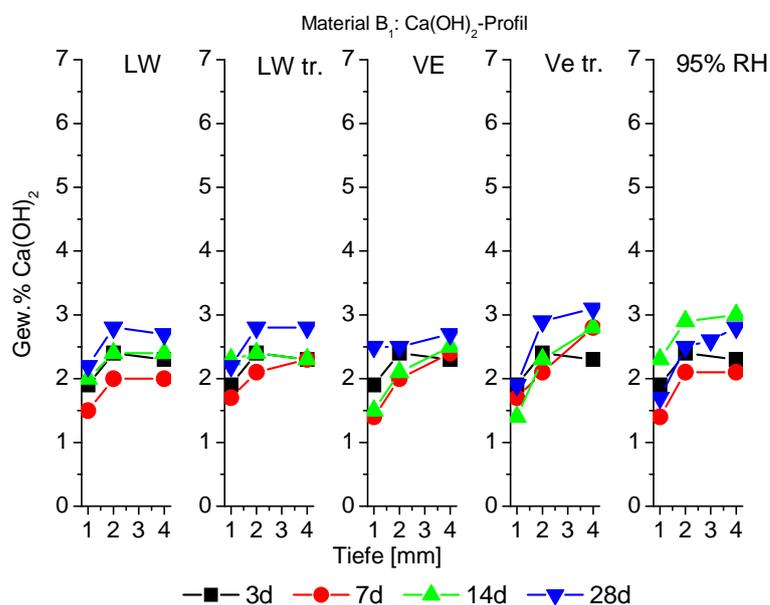


**Abbildung 87:** Zeitliche Entwicklung der CaCO<sub>3</sub>-Profile für das Material A<sub>2</sub> bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

#### 8.4.2.4 $\text{Ca(OH)}_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Profile des Materials $B_1$

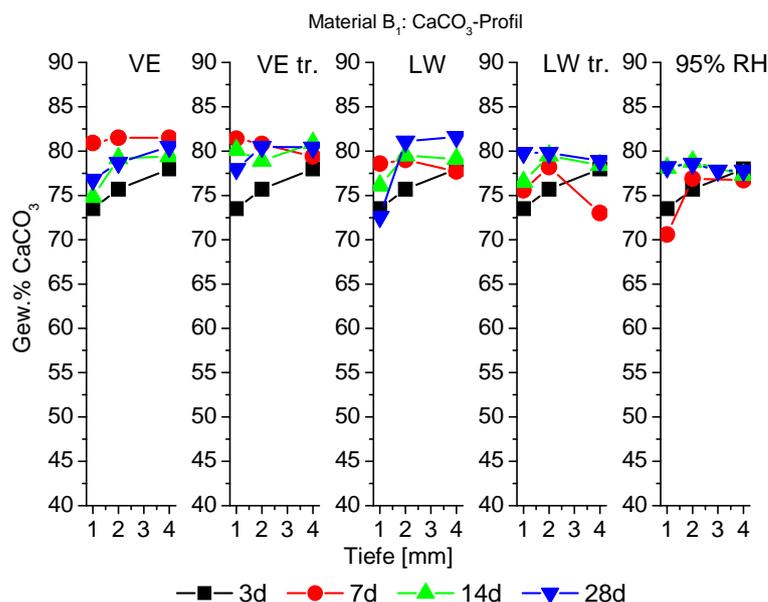
Die Ergebnisse der Bestimmung der  $\text{Ca(OH)}_2$ - und  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte im Tiefenprofil durch das Beschichtungsmaterial  $B_1$  bei unterschiedlichen Expositionsarten sind in ihrer zeitlichen Entwicklung in Abbildung 88 dargestellt. Die Untersuchungsergebnisse der Proben verschiedener Expositionsarten waren miteinander vergleichbar.

Für die Proben des obersten mm der Materialien wurden  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte zwischen 1,5 Gew.% bis maximal 2,5 Gew.% ermittelt. Zu größeren Profiltiefen hin lagen die Ergebnisse der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Bestimmung mit Werten zwischen 2 Gew.% und 3 Gew.% deutlich höher. Die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte, die bei den Untersuchungen nach 14 d bzw. 28 d Exposition gemessen wurden, lagen tendenziell über denen, die nach 3 d (Referenz) bestimmt wurden.



**Abbildung 88:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material  $B_1$  bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

Die  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte des Materials  $B_1$  lagen zwischen 70 Gew.% und 82 Gew.% (Abbildung 89), wobei festzustellen war, dass tendenziell die für den obersten mm ermittelten Werte geringer waren als die für tiefere Bereiche bestimmten Werte. Bei Betrachtung der zeitlichen Entwicklung zeigte sich, dass der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von Beschichtungsproben nach 7 d, 14 d und 28 d in der Regel über dem entsprechenden Wert der Probe nach 3 d lag.

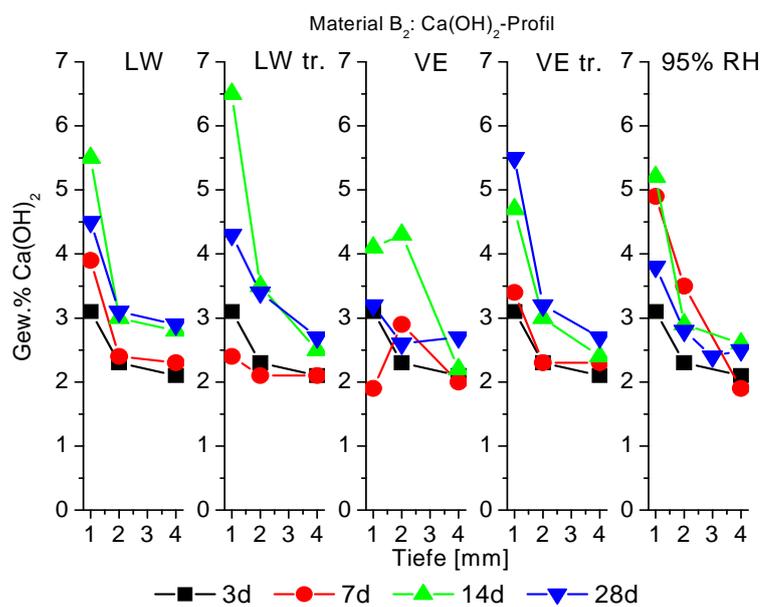


**Abbildung 89:** Zeitliche Entwicklung der CaCO<sub>3</sub>-Profile für das Material B<sub>1</sub> bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

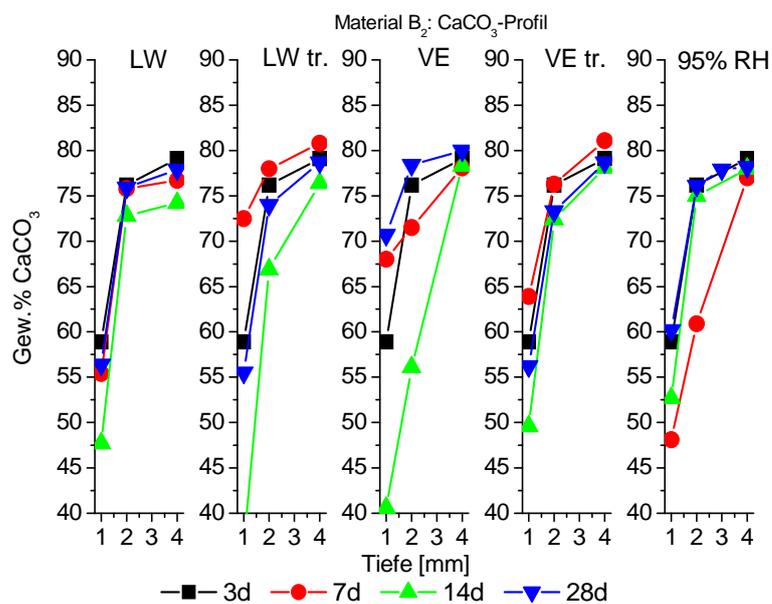
#### 8.4.2.5 Ca(OH)<sub>2</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Profile des Materials B<sub>2</sub>

Die zeitabhängigen Ergebnisse für die Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltsbestimmungen des Materials B<sub>2</sub> sind für die 5 Expositionsarten in Abbildung 90 dargestellt. Prinzipiell zeigte sich, dass die Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalte in den ersten 1-2 mm signifikant über den für tiefere Profilbereiche bestimmten Gehalten lagen. Dieser Trend war bei Proben, die nach einer Auslagerungsdauer von 14 d bzw. 28 d untersucht wurden, stärker ausgeprägt als bei Proben, die zu Beginn der Expositionszeit (3 d) untersucht wurden. So betrug beispielsweise die Differenz im Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt zwischen dem ersten und dem vierten mm der Referenzprobe (3 d) ca. 1 Gew.%. Dagegen konnte zu späteren Zeitpunkten eine maximale Differenz von ca. 4 Gew.% festgestellt werden (Expositionsart LW tr., 14 d). Dieser Trend zeichnete sich unabhängig von der Expositionsart ab.

Die CaCO<sub>3</sub>-Gehalte des Materials B<sub>2</sub> lagen zwischen ca. 40 Gew.% und 82 Gew.% (Abbildung 91). In den Proben des obersten mm wurden signifikant geringere Massenanteile an CaCO<sub>3</sub> als in den tieferliegenden Bereichen des Beschichtungsmaterials detektiert.



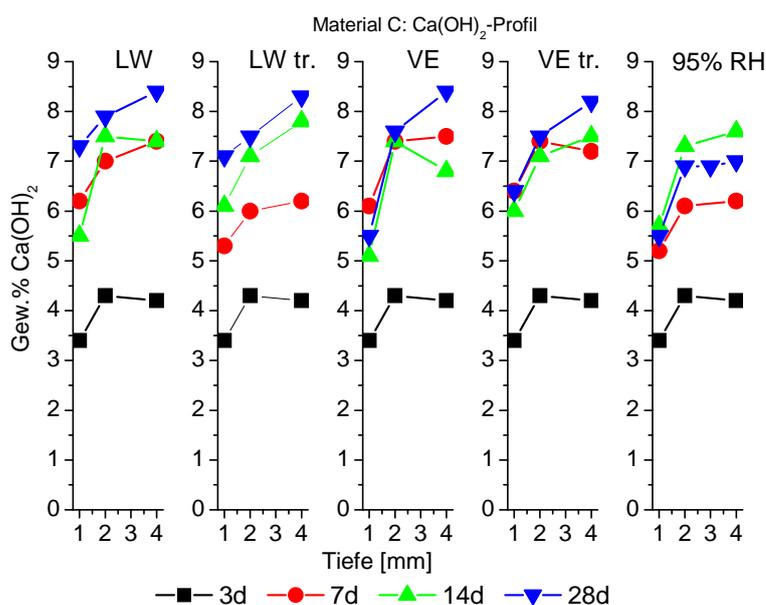
**Abbildung 90:** Zeitliche Entwicklung der Ca(OH)<sub>2</sub>-Profile für das Material B<sub>2</sub> bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH



**Abbildung 91:** Zeitliche Entwicklung der CaCO<sub>3</sub>-Profile für das Material B<sub>2</sub> bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

8.4.2.6  $\text{Ca(OH)}_2$ - und  $\text{CaCO}_3$ -Profile des Materials C

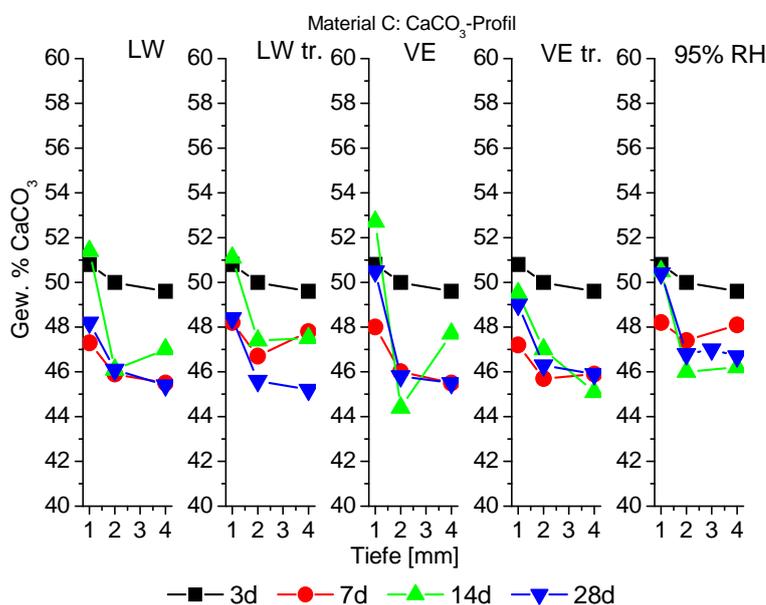
In Abbildung 92 sind zeitabhängig die tiefenaufgelösten Ergebnisse der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte für das Beschichtungsmaterial C für verschiedene Expositionsarten dargestellt. Bei allen untersuchten Proben war festzustellen, dass in Proben des obersten Millimeters im Vergleich zu Proben tieferer Bereiche des Profils signifikant niedrigere  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte bestimmt wurden. In Bezug auf die zeitliche Entwicklung war festzustellen, dass mit zunehmender Versuchsdauer höhere  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte bestimmt wurden. Während für den obersten mm und in 4 mm Tiefe der Referenzprobe (3 d) ein  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt von ca. 3,5 Gew.% bzw. 4,2 Gew.% bestimmt wurden, lagen die Werte für entsprechende Profiltiefen nach 28 d zwischen 5,5 Gew.% und 7,3 Gew.% (je oberster mm) bzw. zwischen 7 Gew.% und 8,4 Gew.% (je 4 mm). Im Vergleich der unterschiedlichen Expositionsarten war festzustellen, dass die für ein Probenalter von 28 d bestimmten Werte bei der Expositionsart 95% RH in einer Profiltiefe von 2-4 mm mit ca. 7 Gew.% unter denen der übrigen Proben gleichen Alters (28 d) lagen, welche  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte von ca. 7,5 Gew.% bis 8,5 Gew.% aufwiesen.



**Abbildung 92:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material C bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

Für die  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte der 3 d alten Referenzprobe wurden für die Proben des obersten mm und die Profiltiefe von 4 mm Werte von 50,8 Gew.% bzw. 49,6 Gew.% ermittelt. Die mit fortschreitender Versuchsdauer (7 d, 14 d, 28 d) ermittelten Massenanteile an  $\text{CaCO}_3$  lagen tendenziell unter denen der Referenzprobe. In der Regel war die Differenz zwischen den  $\text{CaCO}_3$ -Gehalten des obersten mm und den in einer Tiefe von 4 mm ermittelten  $\text{CaCO}_3$ -Gehalten nach

14 d und 28 d signifikant größer als die entsprechenden Differenz der Werte der Referenzprobe mit ca. 1,5 Gew.% (Abbildung 93).



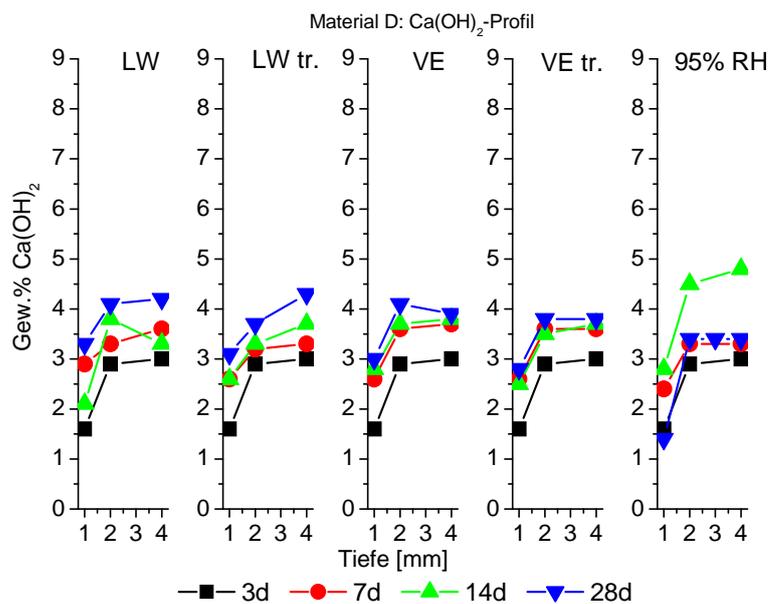
**Abbildung 93:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{CaCO}_3$ -Profile für das Material C bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

#### 8.4.2.7 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{CaCO}_3$ -Profile des Materials D

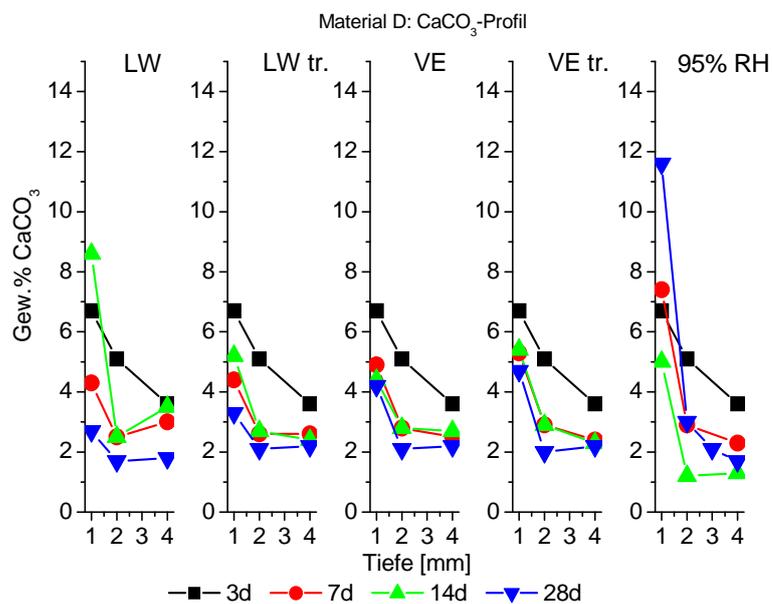
Bei den  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalten des Materials D wurden hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung und der verschiedenen Expositionsarten (Abbildung 94) - analog zu den Ergebnissen für Material C - signifikant niedrigere  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte im obersten mm im Vergleich zu tieferen Bereichen ermittelt. Bei der 3 d alten Referenzprobe wurde für den obersten mm sowie für eine Probe aus einer Tiefe von 4 mm  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte von 1,6 Gew.% bzw. 3 Gew.% ermittelt. Tendenziell wurden für die entsprechenden Proben der Expositionsarten LW, LW tr., VE und VE tr. Werte ermittelt, die jeweils um ca. 1 Gew.% höher lagen. Bei der Untersuchung der Probe der Expositionsart 95% RH zeigte sich, dass die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte der 14 d alten Probe signifikant höher waren als die der 28 d alten Probe.

Die Massenanteile von  $\text{CaCO}_3$  des Materials D (Abbildung 95) zeigten analog zu den Ergebnissen für das Material C (Abbildung 93) eine tendenzielle Abnahme vom obersten mm hin zu tieferen Bereichen des Beschichtungsmaterials. In der zeitlichen Entwicklung wurden im Vergleich zur 3 d alten Referenzprobe tendenziell niedrigere  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte detektiert.

Eine Ausnahme bildeten in diesem Zusammenhang die  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte der unter 95% RH über einen Zeitraum von 28 d ausgelagerten Proben, bei welchen im Vergleich zur 14 d alten Probe höhere Massenanteile von  $\text{CaCO}_3$  festgestellt werden konnten.



**Abbildung 94:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile für das Material D bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH



**Abbildung 95:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{CaCO}_3$ -Profile für das Material D bei den Expositionsarten LW, LW tr., VE, VE tr. und 95% RH

### 8.4.3 Untersuchung der Gesamtporosität und der Porenradienverteilung

In Abbildung 96 sind die Untersuchungsergebnisse für die Gesamtporosität und die Porenradienverteilung der Materialien  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ , C und D nach Auslagerung bei fünf Expositionsarten und einer Temperatur von 11°C dargestellt. Eine Übersicht der Bezeichnungen dieser Expositionsarten findet sich in Kapitel 6.1.4. Die Ergebnisse der Untersuchungen nach einer Versuchsdauer von 28 d sind denen der jeweiligen Referenzprobe (3 d, 11°C, 95% RH) gegenübergestellt. Die Gesamtporositäten sowie die Porenradienverteilungen wurden an Bruchstücken der obersten 1-4 mm der Beschichtungsmaterialien bestimmt.

Bezüglich der Gesamtporosität der Probe  $A_1$  konnten nach der Exposition leichte Differenzen im Vergleich zur Porosität der Referenzprobe festgestellt werden. In diesem Fall lagen die ermittelten Porositäten zwischen 11 Vol.% (Expositionsart VE tr.) und maximal 18 Vol.% (Expositionsart VE), wohingegen für die Referenzprobe eine Porosität von 10,5 Vol.% bestimmt wurde.

Die für die Proben des Materials  $A_2$  gemessenen Porositäten zeigten bei den Expositionsarten LW und 95% RH mit 12 Vol.% keinen Unterschied zur Porosität der Referenzprobe (12 Vol.%). Die Porositäten des Materials  $A_2$  nach der Exposition VE bzw. VE tr. lagen mit 8,2 bzw. 10,5 Vol.% etwas niedriger als die Porosität der Referenzprobe.

Bei der Untersuchung des Materials  $B_1$  lagen die Porositäten zwischen minimal 14,2 Vol.% (95% RH) und maximal 19,1 Vol.% (VE tr.). Die Proben der übrigen Expositionsarten wiesen mit Porositätswerten zwischen 16 Vol.% und 16,3 Vol.% vergleichbare, jedoch gegenüber der Referenz (17,7 Vol.%) leicht erniedrigte Werte auf.

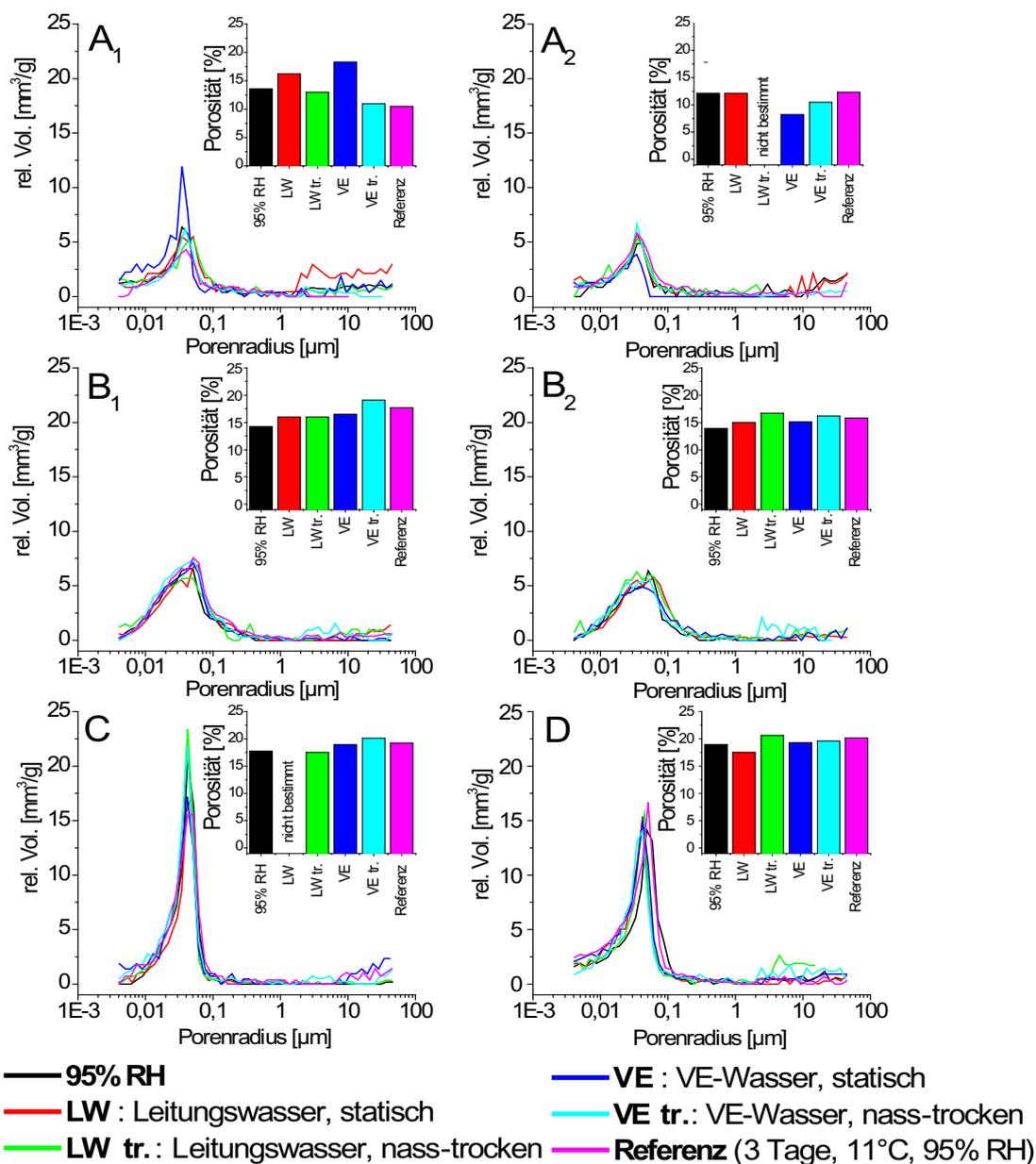
Die Proben des Materials  $B_2$  wiesen Porositäten zwischen 15 Vol.% und 16,7 Vol.%, welche in der Größenordnung der mit 15,8 Vol.% bestimmten Porosität der Referenzprobe lagen. Lediglich die Porositätsmessung der Probe, die bei 95% RH ausgelagert wurde, ergab mit 13,9 Vol.% einen signifikant unter der Porosität der Referenzprobe liegenden Wert.

Die für Material C ermittelten Porositäten schwankten zwischen 17,8 Vol.% und 20,1 Vol.% und lagen damit in der Größenordnung der Porosität der entsprechenden Referenz, für welche eine Porosität von 19,2 Vol.% bestimmt wurde.

Ebenso konnte bezüglich der Porositäten der exponierten Proben des Materials D, für welche Werte zwischen 18 Vol.% und 20,6 Vol.% ermittelt wurden, kein signifikanter Unterschied zur Gesamtporosität der Referenzprobe mit 20,2 Vol.% bestimmt werden.

Innerhalb eines Materialtyps ( $A_{1,2}$ ,  $B_{1,2}$ , C, D) konnten außer in einem Fall keine signifikanten Unterschiede in der Porenradienverteilung festgestellt werden. So zeigte lediglich die Probe des Materials  $A_1$ , die unter VE-Wasser ausgelagert wurde, signifikante Unterschiede im

Vergleich zu den Proben der übrigen Expositionsarten des Materials A<sub>1</sub>. Im Bereich der Porenradien <0,05 µm wurde ein erhöhter Volumenanteil sowie ein stärker ausgeprägtes Maximum in der Porenradienverteilung bei ca. 0,03 µm detektiert.

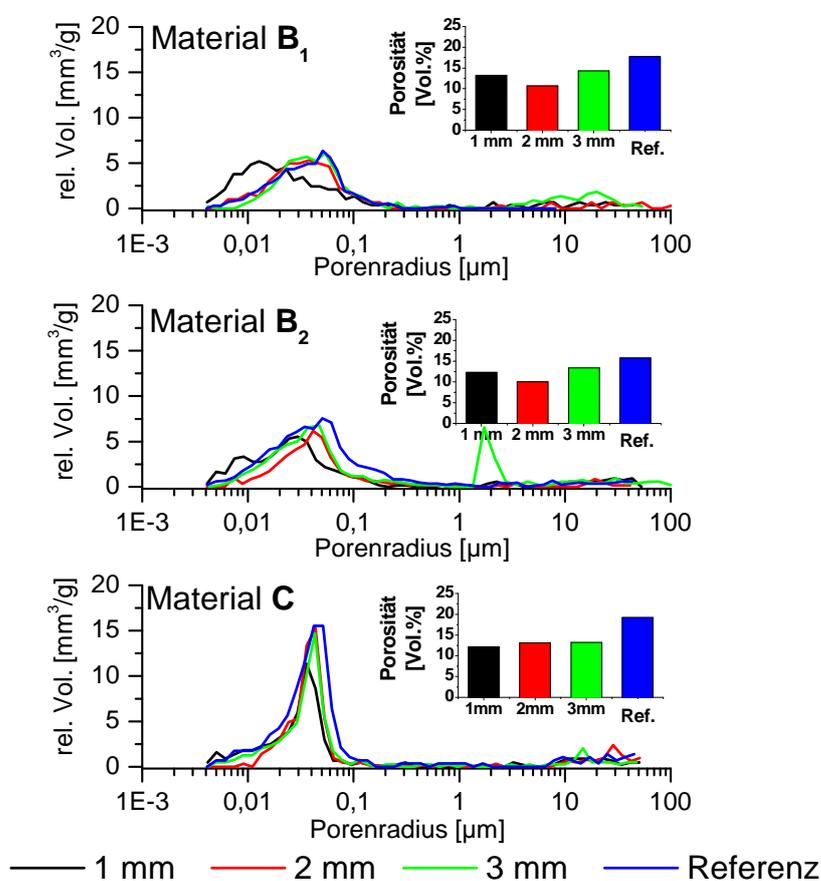


**Abbildung 96:** Gesamtporosität und Porenradienverteilung für die Materialien A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C und D nach 28 d Exposition bei 5 Expositionsarten und einer Temperatur von 11°C. Referenz des jeweiligen Materialtyps: 3 d alt, bei 95% RH ausgelagert

#### 8.4.4 Porositäten im Profil der Proben B1, B2 und C

In Abbildung 97 sind die Ergebnisse der Untersuchung der Porenradienverteilung und der Gesamtporosität der über 72 d bei 95% RH und 11°C ausgelagerten Proben der Materialien B1, B2 und C im Tiefenprofil dargestellt. Die Untersuchungsergebnisse für Proben der obersten 3 mm sind den Ergebnissen der bei gleichen Bedingungen über einen Zeitraum von 3 d ausgelagerten Proben (Referenz) gegenübergestellt.

Die Gesamtporositäten aller Proben der Werkstoffrandzone lagen nach einer Expositionsdauer von 72 d mit minimal 10 Vol.% und maximal 14 Vol.% signifikant unter denen der 3 d alten Referenzproben (minimal 16 Vol.% und maximal 19 Vol.%).



**Abbildung 97:** Ergebnisse der Bestimmung der Porenradienverteilung und der Gesamtporosität der Materialien B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> und C nach 72 d Exposition bei 95% RH und 11°C im Tiefenprofil, Referenz des jeweiligen Materialtyps: 3 d alt, bei 95% RH ausgelagert

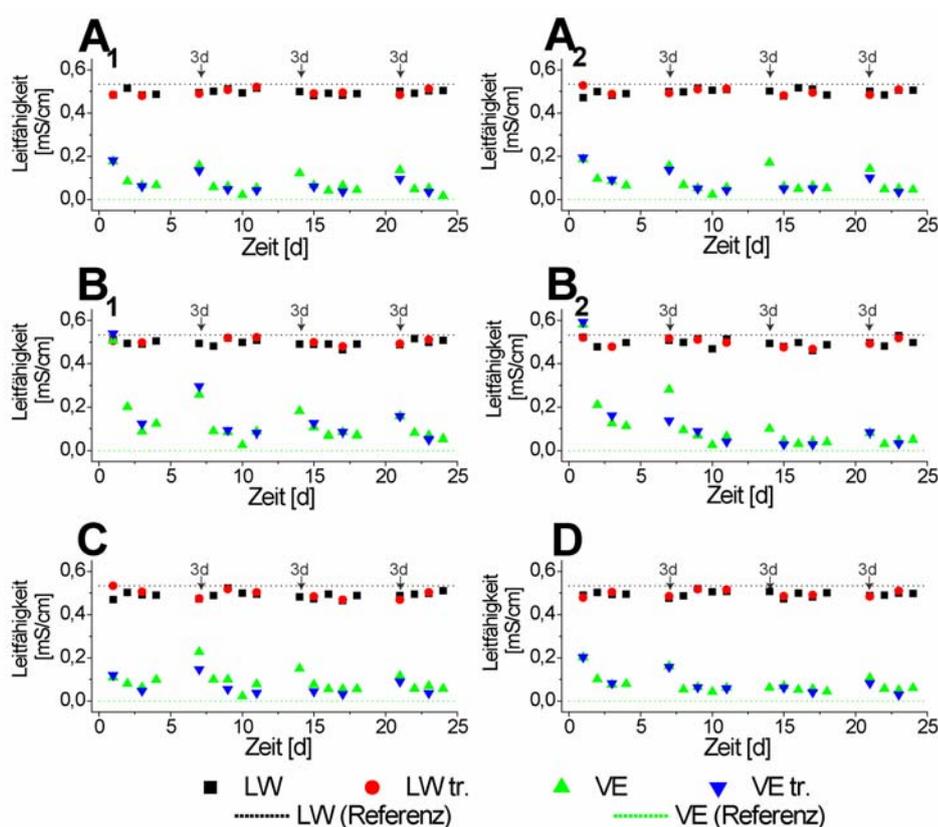
Bezüglich der Porenradienverteilung der Probe B<sub>1</sub> konnte festgestellt werden, dass die Probe des obersten mm ein Maximum bei ca. 0,01 µm aufwies, wohingegen bei tieferen Profilstufen (2 mm und 3 mm) ein Maximum bei 0,03 µm bis 0,04 µm festgestellt wurde. Auch bei Material B<sub>2</sub> war das Maximum in der Porenradienverteilung des obersten mm mit ca. 0,03 µm

gegenüber der Probe aus 3 mm Tiefe mit ca.  $0,05 \mu\text{m}$  leicht zu kleineren Porenradien verschoben. Dieser Trend zeigte sich auch bei der tiefenaufgelösten Untersuchung des Materials C, bei welcher die Lage des Maximums des obersten mm mit ca.  $0,03 \mu\text{m}$  jedoch nur geringfügig um ca.  $0,01 \mu\text{m}$  in Richtung kleinerer Porenradien verschoben war.

#### 8.4.5 Elektrische Leitfähigkeit der Expositionswässer

In Abbildung 98 sind die Ergebnisse für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Wässer, die in Kontakt mit den Beschichtungsmaterialien A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C und D standen, in zeitlicher Entwicklung bei verschiedenen Expositionsarten dargestellt. Die Messungen erfolgten nach Kontaktzeiten von 1 d bzw. 3 d (markiert durch Pfeile) in dem auf 11°C temperierten VE- und Leitungswasser.

Die Leitfähigkeiten des Wassers aus den mit Leitungswasser durchgeführten Versuchen wiesen unabhängig von der Expositionsart keine signifikanten Unterschiede in Relation zur Referenz (0,53 mS/cm) auf.



**Abbildung 98:** Leitfähigkeiten der Wässer in den Auslagerungsversuchen mit den Materialien A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C und D bei 11°C und unterschiedlichen Expositionsarten

Die Leitfähigkeiten der Wässer der mit VE-Wasser durchgeführten Versuche waren tendenziell höher als die der entsprechenden Referenz (0,00052 mS/cm). Zu Beginn des Versuchs

bzw. nach Kontaktzeiten von 3 d waren die Leitfähigkeiten signifikant höher als die Leitfähigkeiten nach einer Kontaktzeit von 1 d. Besonders ausgeprägt war dieser Trend bei der Exposition der Materialien  $B_1$  und  $B_2$  in VE-Wasser zu beobachten. Zu Beginn dieser Versuche wurden Leitfähigkeiten von jeweils ca. 0,53 mS/cm gemessen, was der Größenordnung der Referenzleitfähigkeit von Leitungswasser entspricht. Nach der ersten und zweiten Kontaktzeit von je 3 d wurden jedoch Leitfähigkeiten von 0,25 mS/cm bzw. 0,18 mS/cm bestimmt, wohingegen die für Kontaktzeiten von je 1 d bestimmten Leitfähigkeiten zwischen 0,03 mS/cm und 0,1 mS/cm schwankten.

## 9 Diskussion

### 9.1 Einführung

Als dauerhaft wird ein Werkstoff bezeichnet, der unter Nutzungsbedingungen seine Funktionalität über einen möglichst langen Zeitraum beibehält. Die Praxis zeigt, dass zementgebundene Werkstoffe in ständigem Kontakt mit Wasser chemischen Veränderungen unterliegen können, auch wenn dieses Wasser nach DIN 4030-1 (1991) als nicht betonangreifend einzuordnen ist.

So kommt es bei zementgebundenen Werkstoffen, die in Bauwerken zur Trinkwasserspeicherung eingesetzt werden und nutzungsbedingt in ständigem Kontakt mit Wasser stehen, zu Schädigungen, die sich durch eine streng lokal ablaufende Werkstoffersetzung auszeichnen und in vielen Fällen in regelmäßigen, z. T. orthogonalen Mustern auf den wasserberührten Oberflächen der Werkstoffe angeordnet sind (Kapitel 4.1). In Trinkwasserbehältern liegt aufgrund der dort herrschenden niedrigen Temperaturen um  $\sim 10^{\circ}\text{C}$  bei relativen Luftfeuchtigkeiten von nahezu 100% eine besondere Situation vor. Bei diesen Randbedingungen kommen Werkstoffe, die zur Beschichtung der Behälterinnenflächen eingesetzt werden, nicht nur in Kontakt mit Trinkwasser, sondern auch mit Kondenswasser. Der Einwirkung dieser Wässer sind zementgebundene Beschichtungssysteme während ihrer Erstellung sowie in der Nutzungsphase der Trinkwasserbehälter ausgesetzt.

Der Zementstein als wesentlicher Bestandteil zementgebundener Werkstoffe ist ein poröses System, dessen feste Bestandteile sich im chemischen Gleichgewicht mit der Porenlösung befinden. Sowohl durch den Kontakt mit Trinkwasser als auch mit Kondenswasser erfolgt eine Verschiebung der chemischen Gleichgewichte durch die Veränderung der Zusammensetzung der Porenlösung. Zur Untersuchung der dadurch initiierten Reaktionen und Transportprozesse wurden Expositionsversuche mit entsprechenden Wässern - hartes Leitungswasser und VE-Wasser - durchgeführt (Kapitel 6.2). Beide Wässer unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von den Porenwässern zementgebundener Werkstoffe (Kapitel 2.4.2). Ein Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchungen war die detaillierte Betrachtung der Wechselwirkungen zementgebundener Systeme mit diesen beiden Wässern. Grundlegend werden daher in den Kapiteln 9.2 und 9.3 Reaktionen und Transportprozesse diskutiert, die an frischen Oberflächen zementgebundener Systeme in Kontakt mit diesen Wässern ablaufen. Diese Oberflächen standen noch nicht in reaktivem Kontakt mit der Umgebung. Dabei werden Einflussfaktoren aufgezeigt, die zu Werkstoffveränderungen führen und damit ihre Dauerhaftigkeit beeinträchtigen.

Die Kapitel 9.4 und 9.5 widmen sich der Betrachtung des Reaktionsverhaltens von Werkstoffsystemen, die in der Praxis Einsatz finden. Diskutiert wird der Zusammenhang zwischen den reaktiven Transportprozessen und den Werkstoffeigenschaften wie Porosität sowie den Charakteristika der Grenzfläche Werkstoff/Wasser.

In Kapitel 9.6 wird auf Basis der in Laboruntersuchungen erarbeiteten Zusammenhänge mit Untersuchungsergebnissen an Praxisfällen zu einem Modell zusammengeführt, welches die Ursachen der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe in der Trinkwasserspeicherung benennt und die vielfältigen Erscheinungsformen des Schadensbildes in der Praxis erklären kann.

## 9.2 Reaktionen an der Grenzfläche Zementstein/Wasser

Das Reaktionsverhalten einer frischen, noch nicht durch Reaktionen mit der Umgebung veränderten Oberfläche eines zementgebundenen Werkstoffs, dessen wesentliche Bestandteile CSH-Phasen und Calciumhydroxid sind, wird maßgeblich durch die chemisch-physikalischen Randbedingungen bestimmt. In Expositionsversuchen frisch gesägter Oberflächen eines aus Weißzement hergestellten Zementsteins wurde durch die Auslagerung in Leitungswasser und VE-Wasser das chemische Gleichgewicht an der Grenzfläche Werkstoffoberfläche/Wasser verändert.

In Wässern mit pH-Werten um 7, z. B. Leitungswasser, welches sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet oder leicht kalkabscheidend ist (z. B. Tabelle 14), liegen Kohlensäurespezies überwiegend als  $\text{HCO}_3^-$  vor. Gelangt  $\text{HCO}_3^-$  an die Grenzfläche Werkstoff/Wasser, die sich durch ein stark alkalisches Milieu (pH 12-13,5) auszeichnet, dissoziiert  $\text{HCO}_3^-$  infolge der pH-Wert-abhängigen Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts (Abbildung 20) zu  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{H}^+$ . Mit gelöstem Calcium erfolgt an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser die Kristallisation von Calciumcarbonat (z. B. Gerdes, 1999; Dow und Glasser, 2003). Bei Expositionsversuchen in Leitungswasser konnten Ausfällungen von Calciumcarbonat auf den Oberflächen beobachtet werden (Abbildung 54 und 55). Es bildete sich ein feinkristalliner Belag auf der wasserberührten Oberfläche der Zementsteinproben aus. Das bei diesen Versuchen beobachtete Erscheinungsbild der Carbonatschicht wurde beispielsweise auch von Jauberthie und Rendell (2003) festgestellt. Diese Kristallisationsprozesse sind auf eine starke Übersättigung bezüglich Calcit an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser zurückzuführen. Die Untersuchungen zeigten, dass die Kristallisationsprozesse unter den gegebenen Bedingungen schon in Zeiträumen von Minuten bis Stunden ablaufen (Abbildung 69 und 70). Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung an FIB-Schnitten konnte festgestellt werden, dass diese kristallinen Auf-

wachungen scharf vom unterliegenden porösen Zementstein abgegrenzt waren (Abbildung 65). Sie wiesen ein - bei elektronenmikroskopischer Betrachtung - porenfreies, chemisch homogenes Gefüge auf. Dies zeigt, dass die Kristallisationsprozesse an der Grenzfläche Werkstoff/Leitungswasser durch den grenzflächennahen hohen pH-Wert mit einer derart hohen Geschwindigkeit erfolgen, dass tieferliegende Bereiche nicht mehr vom Einfluss der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts erfasst werden können. Das Erscheinungsbild der bei Exposition in Leitungswasser beobachteten flächendeckenden Schicht mikrokristalliner Kristalle deutet auf eine schnelle Kristallisation aus einer hohen Übersättigung hin. Die Aktivierung der Kristallisation kann durch heterogene Keimbildung an der Grenzfläche erleichtert worden sein. Auf die Bedeutung der heterogenen Keimbildung bei Kristallisationsprozessen an Oberflächen weisen z. B. Stumm und Morgan (1996) und Lioliou et al. (2007) hin.

Im Gegensatz dazu zeigten die mit VE-Wasser unter kontinuierlicher Umspülung aus einem 25-L-Reservoir und damit unter stark eingeschränktem Gasaustausch mit der Umgebungsluft durchgeführten Versuche, dass derartige Kristallisationsprozesse in Kontakt mit Wässern, die arm an Kohlensäurespezies sind, nur untergeordnet auftreten. Vielmehr bringt der Kontakt leicht sauren Wassers geringer Ionenstärke mit der stark alkalischen Porenlösung das System Werkstoff/Porenlösung aus dem chemischen Gleichgewicht. Bei der Untersuchung der mineralogischen Zusammensetzung der Grenzflächen zeigte sich, dass nach dieser Exposition in VE-Wasser lösliche Komponenten wie Calciumhydroxid, aber auch nicht hydratisierte Klinkerminerale ( $C_2S$ ,  $C_3S$ ) sowie Sulfatminerale (Ettringit) nicht mehr nachweisbar waren (Abbildung 62). Faucon et al. (1997) kamen bei Untersuchungen der Reaktionen von grauem Portlandzement in VE-Wasser zu vergleichbaren Ergebnissen. Die neu mit der Werkstoffoberfläche in Kontakt tretende wässrige Lösung ist bezüglich der Festphasen untersättigt. Daher strebt das System nach einer Wiederherstellung des Gleichgewichts durch Auflösungsreaktionen (z. B. Harris et al., 2002). Dabei erfolgt nach anfänglicher Auflösung des Calciumhydroxids eine sukzessive Verarmung der CSH-Phasen an Calcium (z. B. Le Bellégo et al., 2000). Die Calciumhydroxidauflösung stellt eine kongruente Auflösung dar. Der Angriff auf die CSH-Phasen wird im Allgemeinen als inkongruente Lösungsreaktion aufgefasst (z. B. Herold, 1999), die zu einer sukzessiven Erniedrigung des Ca/Si-Verhältnisses der CSH-Phasen führt. Erst bei Ca/Si-Verhältnissen von ca.  $<0,8-0,9$  geht nach Harris et al. (2002) der Angriff auf das CSH-Gel in eine kongruente Auflösungsreaktion über.

Bei der Exposition in VE-Wasser zeigte sich nur dann eine Kristallisation von Calcit auf der Werkstoffoberfläche, wenn durch mechanische Durchmischung in Wasser gelöste Kohlensäure-

respezies in den Bereich der Grenzfläche Werkstoff/Wasser transportiert wurden (vgl. Kapitel 9.3).

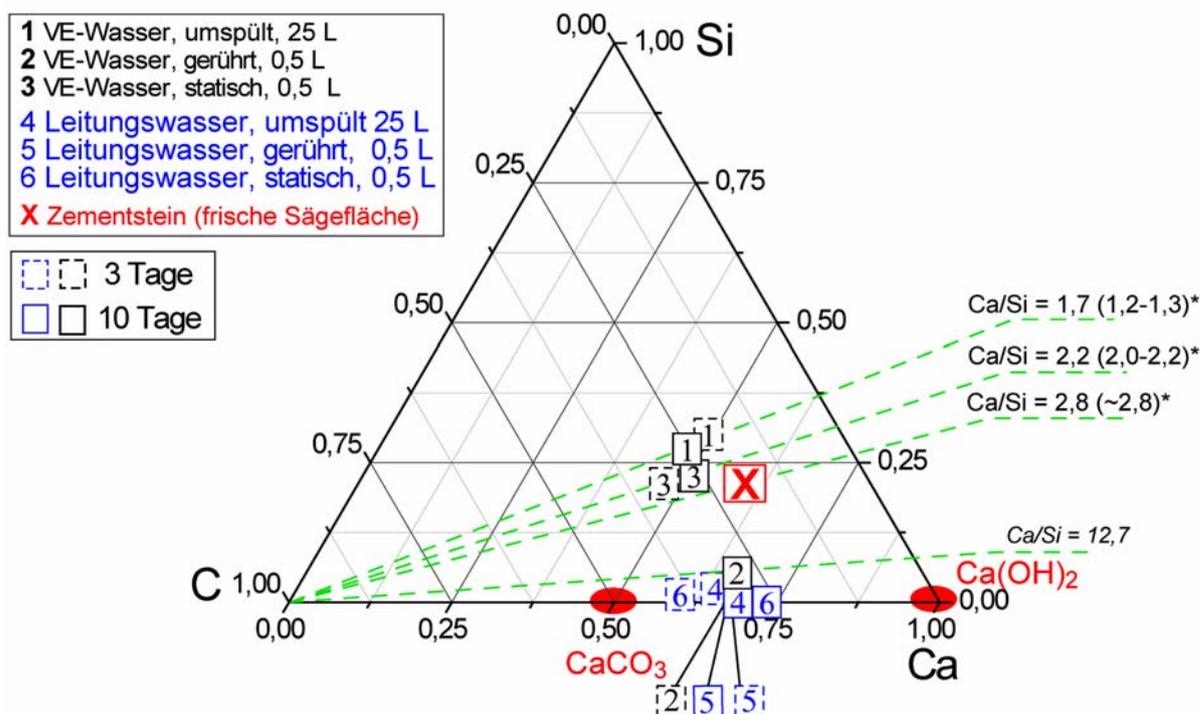
Durch die flächige Überwachung mit Calciumcarbonat der in Leitungswasser ausgelagerten Probe waren die Mineralphasen  $C_2S$ ,  $C_3S$ , Ettringit und Calciumhydroxid zwar auf der Oberfläche röntgenographisch nicht mehr nachweisbar (Abbildung 61), jedoch konnten bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung an FIB-Schnitten (Abbildung 66) gut ausgebildete, z. T. tafelige oder nadelige Kristalle auf den Innenflächen von Poren in einer Tiefe von wenigen  $\mu\text{m}$  unter den auf der Oberfläche aufgewachsenen Calcitkristallen festgestellt werden. Dies ist typisch für Calciumhydroxid oder Sulfatminerale, welche häufig sekundär im Porenraum zementgebundener Werkstoffe kristallisieren (Stark und Wicht, 2001). Das deutet darauf hin, dass Transportprozesse nur in geringem Umfang ablaufen.

Um die zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung der oberflächennahen Schicht (wenige  $\mu\text{m}$ ) zu verdeutlichen, wurden die Ergebnisse der EDX-Analysen (vgl. Abbildung 56 und 57) in einem ternären Diagramm dargestellt (Abbildung 99). Die genaue Tiefe, deren Zusammensetzung durch die EDX-Untersuchung erfasst wird, ist nicht abschätzbar. Daher wurden zu Vergleichszwecken Ca/Si-Verhältnisse des oberflächennahen Bereichs, die durch EDX-Untersuchungen an Querschnitten ermittelt wurden, in die Darstellung mit aufgenommen (in Klammern, vgl. Anhang Abbildung A-20 und A-21). Die Grafik zeigt die molaren Gehalte der Elemente Calcium, Silicium und Kohlenstoff (normiert auf 1) der wasserberührten Oberflächen der bei  $11^\circ\text{C}$  exponierten Zementsteinproben (vgl. Abbildung 56). Die Zusammensetzung einer frisch gesägten Zementsteinoberfläche als Referenzprobe wurde durch ein X in der Grafik gekennzeichnet.

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen konnten bei den durchgeführten Versuchen zwei Häufungspunkte unterschieden werden. Die Oberflächen der Proben 1 und 3 zeigten gegenüber der Referenz eine Verarmung an Ca, wobei die Probe 1 unter geringfügiger Änderung des C/Si-Verhältnisses Ca verlor, und sich bei der Probe 3 durch eine Kristallisation von Calcit das C/Si-Verhältnis deutlicher zugunsten von C verlagerte. Bei der Untersuchung der Oberflächen der übrigen Proben konnten nur noch sehr geringe Si-Gehalte festgestellt werden, da ihre Oberfläche mit Calciumcarbonat bewachsen war. Ihre Zusammensetzung lag zwischen den Positionen von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Aufgrund der oben ausgeführten Zusammenhänge wäre eine Zusammensetzung zu erwarten gewesen, die näher an der theoretischen Zusammensetzung von  $\text{CaCO}_3$  liegt. Aufgrund der z. T. geringen Schichtdicken der Calciumcarbonatbeläge von nur wenigen  $\mu\text{m}$  (vgl. Tabelle 20 oder Abbildung 65) können durch

den Elektronenstrahl auch tieferliegende Calciumphasen erfasst und in das Analyseergebnis mit einbezogen werden.

Eine ausgeprägte Kristallisation von Calciumcarbonat konnte bei den in Kontakt mit Leitungswasser stehenden (Proben 4-6) - aber auch bei den Versuchen mit VE-Wasser (Kapitel 7.1.1), bei welchen  $\text{HCO}_3^-$  durch Rühren an die Werkstoffoberfläche gelangte (Probe 2) - festgestellt werden. In diesen Fällen war daher praktisch kein Silicium mehr nachweisbar.



**Abbildung 99:** Ternäre Darstellung der mittels EDX-Flächenscans ermittelten molaren Gehalte der Elemente C, Ca und Si auf den Oberflächen der bei 11°C exponierten Zementsteinscheiben nach 3 d und 10 d, 11°C Versuchstemperatur; \*Werte in Klammern wurden an EDX-Tiefenprofilen nach 10 d bestimmt (vgl. Anhang Abbildung A-20 und A-21)

Die Erniedrigung des Ca/Si-Verhältnisses an den Oberflächen, die unter eingeschränkter Zutrittsmöglichkeit von  $\text{HCO}_3^-$  (Proben 1 und 3) dem chemischen Angriff des VE-Wassers (Umspülung bzw. statische Auslagerung) ausgesetzt waren, belegt im Vergleich zur Referenzprobe, dass die dominierende chemische Reaktion die Herauslösung von Calcium aus der Zementsteinoberfläche (aus Calciumhydroxid und CSH-Phasen) ist. Nach Harris et al. (2002) läuft im Intervall des Ca/Si-Verhältnisses von  $<2,5$  bis 1 die Auflösung von Calciumhydroxid sowie die inkongruente Auslaugung von Calcium aus den CSH-Phasen ab, wobei die Porenlösung pH-Werte  $>12$  aufweist. Die bei Ca/Si-Verhältnissen  $<1$  erfolgende weitere Zersetzung des CSH-Gels bis zum Endglied  $\text{SiO}_2$  der Reaktion beginnt bei pH-Werten  $<12$ .

Bei der Untersuchung der oberflächennahen Bereiche mit EDX ist eine präzise Aussage über die in der Analyse erfasste Werkstofftiefe nicht möglich. Aufgrund dieser methodisch bedingten Unschärfe ist eine quantitative Interpretation der bestimmten Ca/Si-Verhältnisse der Probenoberfläche auf Basis der von Harris et al. (2002) beschriebenen Reaktionsabfolge nur eingeschränkt möglich. Dennoch zeigen die Untersuchungsergebnisse, dass sich an der Grenzfläche - an welcher röntgenographisch kein Calciumhydroxid mehr nachweisbar war (Abbildung 62) - das Ca/Si-Verhältnis in einem Zeitraum zwischen 3 d und 10 d nicht signifikant änderte. Dies bedeutet, dass die chemische Umsetzung im Bereich der Grenzfläche bei Exposition in VE-Wasser sehr schnell (<3 d) einen Zustand erreichte, der im weiteren Verlauf des Versuchs (3 d bis 10 d) stabil blieb. Da die Gesamtzusammensetzung des Probematerials sowie dessen Porosität weiterhin Veränderungen unterlag, muss sich die Ebene, in welcher Reaktionen ablaufen, über den Versuchszeitraum hin zu tieferen Bereichen des Werkstoffs verlagert und sich im oberflächennahen Bereich eine Gleichgewichtssituation zwischen wässriger Lösung und Festphasen eingestellt haben. Dies deutet darauf hin, dass die gesamte exponierte Oberfläche von der Reaktion betroffen war.

Bei den Untersuchungen des lösenden Angriffs von VE-Wasser auf Zementstein konnte festgestellt werden, dass das Gefüge auf zwei verschiedene Arten beeinträchtigt wird. Nach der Auflösung eines Calciumhydroxidpartikels aus dem Verbund des Zementsteins bleibt eine Hohlstelle zurück. Die Porosität der Zementsteinscheiben aus Weißzement vergrößert sich durch die Auslaugung um den Volumenanteil, welcher durch das Calciumhydroxid eingenommen wurde (Abbildung 64). Allen et al. (2007) ermittelten die Partikelgrößenverteilung von in CSH-Gel eingebettetem Calciumhydroxid, die nach ihren Ergebnissen ein Maximum für Partikelgrößen von 1-3  $\mu\text{m}$  aufweist. Haga et al. (2005a) ordnen eine Zunahme von Porenradien >0,2  $\mu\text{m}$  in der mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmten Porenradienverteilung der Auflösungsreaktion von Calciumhydroxid zu. Dies korreliert mit den Ergebnissen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

Die zweite festgestellte gefügeverändernde Reaktion ist eine Veränderung der Nanostruktur des CSH-Gels. Bei den Expositionsversuchen in VE-Wasser zeigte sich die Ausbildung von Poren der Größenordnung <0,03  $\mu\text{m}$  (Abbildung 64). Thomas et al. (2004) beschrieben einen Zusammenhang zwischen der Verarmung der CSH-Phasen an Calcium und Veränderungen der Nanostruktur des CSH-Gels. Sie stellten eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des CSH-Gels infolge der Herauslösung von Calcium aus den CSH-Zwischenschichten fest. Dies korreliert mit der mittels Quecksilberdruckporosimetrie erfassten Veränderung der Mikrostruktur der Proben der Expositionsversuche (Kapitel 8.2.7).

Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass das CSH-Gel in Kontakt mit VE-Wasser komplexen strukturellen Veränderungen unterliegt. Würde es einfach zerstört werden, käme es tendenziell zu einer Erniedrigung der spezifischen Oberfläche bzw. zu einer Abnahme der Feinstruktur. Die Hypothese von Thomas et al. (2004), dass das dichtere HD CSH, welches im Ausgangszustand eine niedrige spezifische Oberfläche aufweist, sich durch die Abgabe von Calcium durch einen VE-Wasser-Angriff „öffnet“ und somit dem LD CSH vergleichbare Charakteristika (Abbildung 7 und Kapitel 2.3.2.4) bezüglich der spezifischen Oberfläche und Nanostruktur erhält, wird durch diese Ergebnisse untermauert.

Der Angriff auf das CSH-Gel durch den Kontakt mit VE-Wasser an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser wurde durch einen besonders ausgeprägten Abfall der Calciumgehalte in den obersten 40  $\mu\text{m}$  (Abbildung 59) (vgl. Kapitel 9.3) dokumentiert. Ein Zusammenhang zwischen dieser chemischen Veränderung und der Veränderung des Gefüges ergibt sich auch aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie der Bestimmung von Elementverteilungen mittels EDX-Analysen an Querschnitten exponierter Proben. Bereiche der untersuchten Probenquerschnitte, welche in den EDX-Mappings (Abbildung 58, vgl. Anhang I-ii) deutliche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung als Folge der Wechselwirkungen mit Wasser aufweisen, zeigen in der Regel auch deutliche elektronenmikroskopisch sichtbare Gefügeschädigungen (Anhang I-ii).

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der wasserberührten Oberfläche zeigten sich nach Exposition in VE-Wasser Risse (Abbildung 54 und 55). Nach einem von Chen et al. (2006) postulierten Mechanismus kommt es in Folge einer Entfernung von Calcium aus den Zwischenschichten der CSH-Phasen (vgl. Abbildung 5) zu einer Volumenveränderung des CSH-Gels. Der oberflächennahe, calciumhydroxidfreie Bereich erfuhr durch einen weiteren Calciumverlust der CSH-Phasen einen größeren Volumenverlust als tieferliegende Bereiche. Chen et al., 2006 stellten die Hypothese auf, dass dies als differenzielles Schwinden bezeichnete Phänomen zur Ausbildung von Rissen in einer Oberfläche führen kann. Die vorliegenden Untersuchungen der Oberflächenmorphologie, des Gefüges und der chemischen Veränderungen von der wasserberührten Oberfläche hin zu tieferen Bereichen des Werkstoffs untermauern diese von Chen et al. (2006) formulierte Hypothese. Dieser Mechanismus bietet einen Erklärungsansatz für die Beobachtung, dass sich Calciumcarbonatablagerungen durch die Kontraktion des Untergrunds in größeren Schollen ablösen (Kapitel 8.2.9 und Anhang I-iii). Bisher wurde ein derartiger Mechanismus bei der Untersuchung chemischer Angriffe auf zementgebundene Werkstoffe in der Praxis nicht berücksichtigt.

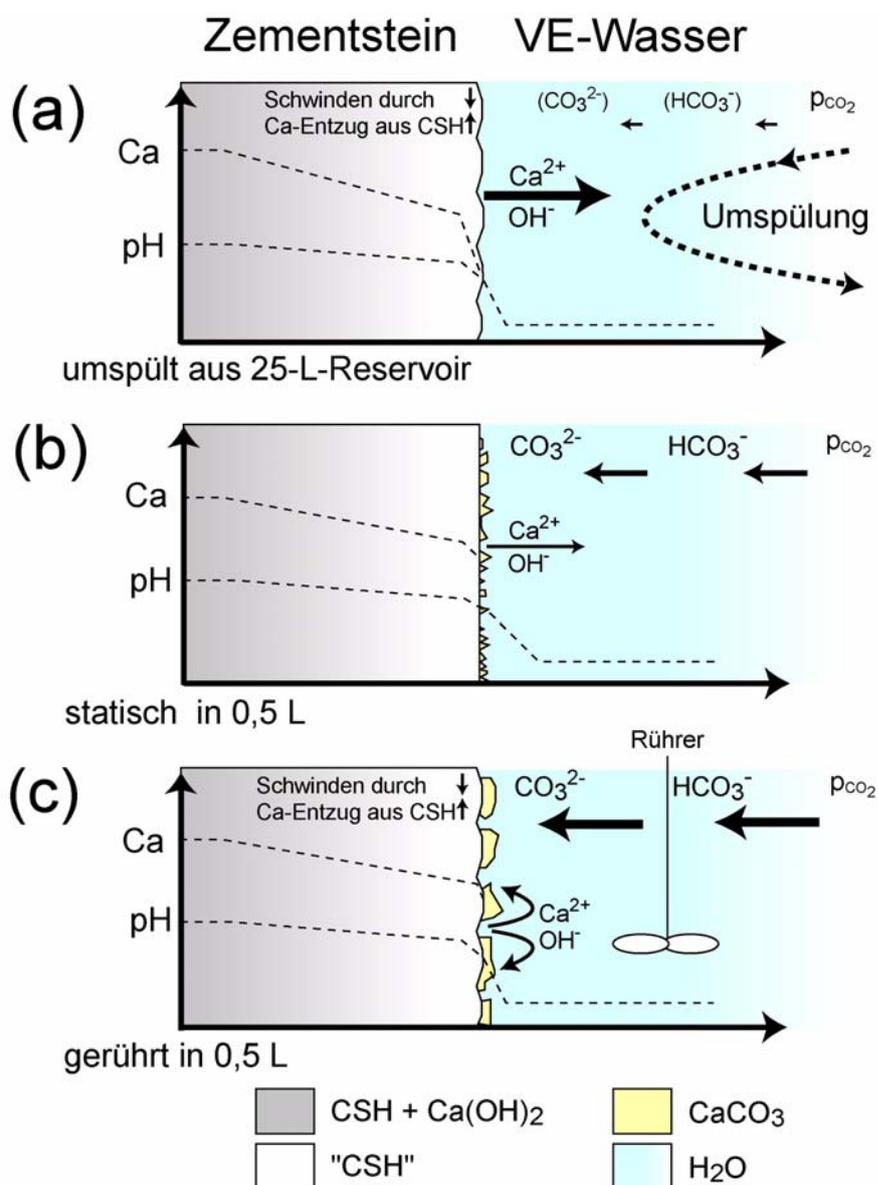
### 9.3 Reaktiver Transport

Für die Aufrechterhaltung der in Kapitel 9.2 beschriebenen Reaktionen spielen Transportprozesse eine zentrale Rolle. Steht das Porengefüge des Zementsteins in ständigem Kontakt mit Wasser, ist davon auszugehen, dass der Porenraum wassergesättigt ist (Krus, 1995). Kommt die Porenlösung in Kontakt mit einem Wasser, das eine andere Zusammensetzung aufweist als die Porenlösung, werden durch den Aufbau von Konzentrationsgradienten Diffusionsprozesse initiiert.

Der Kontakt mit VE-Wasser führt zu einem diffusiven Austrag der im Porenwasser gelösten Ionen (Kapitel 2.4.2) in den angrenzenden Wasserkörper. Da das System gegenüber dem anstehenden Wasser offen ist, bleibt der Konzentrationsgradient und somit der diffusive Transport bestehen. Diese kontinuierliche Auslaugung führte zu Beginn der Expositionsversuche mit Zementsteinproben aus Weißzement zu einem Anstieg des pH-Werts und damit korrelierend auch zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 50 und 51). Besonders ausgeprägt zeigte sich dies bei Versuchen in kleinvolumigen Reaktionsgefäßen (0,5 L). Die Störung des chemischen Gleichgewichts zwischen Festphasen und Porenwasser durch den diffusiven Austrag und die damit einhergehende „Verdünnung“ der Porenlösung sowie eine pH-Wert-Erniedrigung hatte eine sukzessive Auflösung von Calciumhydroxid sowie die Auslaugung von Calcium aus dem CSH-Gel zur Folge. Die Konsequenz war die Zunahme der Gesamtporosität (Abbildung 64) und die allgemeine Abnahme des Calciumhydroxidgehalts der Probekörper (Abbildung 52). Der kontinuierliche Austrag von Calcium machte sich in einer signifikanten Abnahme des Calciumgehalts im Tiefenprofil in den obersten 400 µm bemerkbar. Vor allem bei permanent mit VE-Wasser umspülten und damit unter sehr geringer Zutrittsmöglichkeit von CO<sub>2</sub> ausgelagerten Proben war die Ca-Abnahme im Bereich der oberflächennahen 40 µm besonders stark ausgeprägt. Durch die ständige Umspülung mit VE-Wasser konnten aus dem Porengefüge des Zementsteins austretende Ionen schnell aus dem Bereich der Grenzfläche entfernt werden, was wiederum eine weitere Auflösung förderte. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 100a dargestellt (vgl. Abbildung 54 und 55 sowie Anhang I).

Nach Carde und Francois (1997a, b) und Haga et al. (2005a) ist die Abnahme der Calciumgehalte in tieferen Bereichen des Profils auf die Auflösung von Calciumhydroxid zurückzuführen, wohingegen der starke Abfall der Ca-Gehalte in der wasserberührten Grenzfläche mit einer darauf folgenden Ca-Auslaugung aus dem CSH-Gel erklärt werden kann. Die stärkere Auslaugung oberflächennaher gegenüber tieferen Bereichen führte zur Ausbildung eines Gradienten hinsichtlich des Calciumgehaltes des Zementsteins. Die tiefenabhängige Calcium-Verarmung der CSH-Phasen verursachte nach dem von Chen et al. (2006) vorgeschlagenen

Mechanismus durch differenzielles Schwinden die gerissene Oberflächenmorphologie (vgl. Kapitel 9.2). Das zeitliche Voranschreiten dieser Reaktionsfront kann für diesen Fall mit einem  $\sqrt{t}$ -Ansatz beschrieben werden (Kapitel 2.5.3). Weiterführend haben beispielsweise Samson und Marchand (2007a) ein numerisches Modell vorgestellt, mit welchem sich die Transportprozesse in zementgebundenen Systemen erfassen lassen. Allerdings werden durch die derzeitigen numerischen Modelle in der Regel nur die Transportprozesse erfasst. Einflüsse von Kristallisationsprozessen auf die chemischen Gleichgewichte sowie von komplexen Veränderungen des Porengefüges auf den reaktiven Transport werden durch Modellierungen zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht hinreichend erfasst.



**Abbildung 100:** Schematische Darstellung der Transportprozesse bei Exposition von Zementstein in VE-Wasser im offenen System, (a) ständige Umspülung aus einem 25-L-Reservoir, (b) statische Exposition und (c) gerührtes System

Bei Zutritt von  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre kommt es an der stark alkalischen Oberfläche des Zementsteins zur Kristallisation von Calciumcarbonat (vgl. Kapitel 9.2). Die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Wasser hängt vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck an der Grenzfläche Atmosphäre/Wasser ab (Gleichung 10, Kapitel 2.5.5). Die Ausbildung der Kristallisationsprodukte wird von der Zutrittsmöglichkeit von Kohlensäurespezies zur reaktiven Oberfläche des Zementsteins gesteuert.

Bei einer statischen Exposition (Abbildung 100b) kann die bei dem jeweiligen pH-Wert vorliegende Kohlensäureform nur durch Diffusion zur Zementsteinoberfläche gelangen. Ebenso ist infolge der statischen Bedingungen der Austrag der Ionen des Porenwassers diffusionskontrolliert. Die eingeschränkte Verfügbarkeit von Kohlensäurespezies sowie der vergleichsweise geringe Austrag von Ionen an der reaktiven Zementsteinoberfläche führte zur Ausbildung einer sehr dünnen, z. T. nicht flächendeckenden Calciumcarbonatschicht (Abbildung 54 und 55, Tabelle 20, Anhang I-i).

Im durch Rühren durchmischten System (Abbildung 100c) wurde einerseits der Transport der gelösten Kohlensäurespezies stark erleichtert (Eddy-Diffusion) sowie eine kontinuierliche Lösung von  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre durch diese Durchmischung ermöglicht. Andererseits wurde die beginnende Auslaugung durch die infolge der Durchmischung effektive Entfernung der aus dem Zementstein herausdiffundierenden Ionen so lange gefördert, bis eine Kristallisation durch heterogene Keimbildung an der Grenzfläche Zementstein/Wasser einsetzte. Die durch Auslaugung gebildete Oberflächenmorphologie, vergleichbar der von Rissen durchzogenen Oberfläche nach Auslaugung in VE-Wasser ohne  $\text{CO}_2$ -Zutritt (vgl. Abbildung 100a), wurde in einem darauf folgenden Kristallisationsschritt von Calciumcarbonat überwachsen. Dies belegt, dass es sich bei den beobachteten Oberflächenmorphologien nicht um Resultate eines oberflächennahen Schwindens beispielsweise infolge der Trocknungsprozesse im Vakuum bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung (Kapitel 5.6) handelt, sondern dass die gerissene Oberfläche (Anhang I-i oder Abbildung 54d) durch die beschriebenen Gefügeveränderungen als Konsequenz der chemischen Reaktionen (Kapitel 9.2) entstanden ist.

Der zeitliche Verlauf der Kristallisationsprozesse wurde durch die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit der Reaktionslösung bzw. des pH-Werts angezeigt. In den Versuchen wurde nach einer anfänglichen Zunahme durch diffusives Auslaugen des Zementsteins im Zusammenhang mit der beginnenden Kristallisation von Calciumcarbonat auf den Oberflächen der Zementsteinscheiben eine Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des pH-Werts festgestellt (Abbildung 50 und 51). Dies ging - speziell bei den niedrigtemperierten Versuchsansätzen ( $11^\circ\text{C}$ ) - mit einer Verringerung der zeitlichen Abnahme des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gesamtgehalts der Probekörper einher (Abbildung 52). In Korrelation zur Abnahme des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gesamtge-

halts konnte eine Zunahme der Gesamtporosität durch die Entwicklung von Poren einer Größe von ca.  $>0,1 \mu\text{m}$  und  $<0,03 \mu\text{m}$  festgestellt werden (Abbildung 64). Die Reduktion von Leitfähigkeit und pH-Wert hatte einerseits ihre Ursache darin, dass der Lösung durch die Dissoziation von  $\text{HCO}_3^-$  in  $\text{H}^+$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  OH<sup>-</sup>-Ionen entzogen wurden. Andererseits konnten zwar weiterhin Transportprozesse durch nicht deckend mit Kristallisationsprodukten belegten Oberflächenbereiche ablaufen. Sie trugen jedoch nicht mehr zu einer Leitfähigkeitserhöhung in der freien Lösung bei, da die mobilisierten Ionen durch die Kristallisationsprozesse an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser der Lösung sofort entzogen wurden (Abbildung 100c, vgl. Abbildung 54 und 55 sowie Anhang I). Dies zeigte sich an dem sehr starken Wachstum der Calcitschicht in den in gerührtem VE-Wasser exponierten Proben (Tabelle 20), die sogar dicker war als die Schicht auf den in Leitungswasser exponierten Proben. Die Anwesenheit dieser Schicht machte sich in diesem Fall auch substanziiell im Gesamtgehalt von  $\text{CaCO}_3$  der Probekörper (Abbildung 53) bemerkbar. Die Kristallisation von Calciumcarbonat und der durch sie aufrecht erhaltene Konzentrationsgradient erzwingt die weitergehende Verarmung des unterliegenden Zementsteins an Calcium. Unter der Voraussetzung uneingeschränkter Zutrittsmöglichkeit von Kohlensäurespezies führt dieser Mechanismus zwangsläufig zu einer weitgehenden chemischen Umsetzung des Zementsteins.

Die Ausbildung von Kristallisationsprodukten auf der Werkstoffoberfläche kann prinzipiell einen hemmenden Einfluss auf die Transportprozesse haben, die zur Auslaugung des Zementsteins führen, da Diffusionswege verlängert werden. Koelliker (1986a, b) wies bereits auf eine mögliche Bedeutung einer Schicht aus Calciumcarbonat für die zeitliche Entwicklung der Zementsteinkorrosion in ständigem Kontakt mit Wasser hin, die sich als Diffusionsbarriere den Transportprozessen entgegenstellt.

Die Auswirkungen der Anwesenheit von Kohlensäurespezies bei Auslaugungsprozessen zementgebundener Systeme wird gegenwärtig im Zusammenhang mit Fragen der Mobilisierbarkeit von anorganischen Schadstoffen in der Literatur diskutiert. So stellten Andac und Glasser (1998, 1999) fest, dass die Ausbildung einer komplex zusammengesetzten Randzone bei Elutionstests an zementgebundenen Werkstoffen in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  - unter anderem durch die Kristallisation von Carbonaten - die Reproduzierbarkeit dieser Prüfungen stark einschränkt. Andac und Glasser (1998, 1999) schlussfolgern, dass eine modellhafte Erfassung der Transportprozesse mit auf Diffusionsgesetzen basierenden Ansätzen nur sehr eingeschränkt praktikabel ist. Demgegenüber berichten Van Gerven et al. (2004), dass bei Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  beobachtete Effekte im Wesentlichen auf die Erniedrigung des pH-Werts durch  $\text{CO}_2$ -Eintrag zurückzuführen sind und Umwandlungsreaktionen von Hydroxiden nur

einen untergeordneten Einfluss auf die Auslaugungsprozesse haben (vgl. Kapitel 2.5.5). Die vorliegenden Ergebnisse weisen darauf hin, dass Kristallisationsreaktionen von Calciumcarbonat bei Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  im System mit der damit verbundenen Beeinflussung der Porenwasserchemie Lösungsreaktionen maßgeblich beeinflusst. Das Ausmaß der Reaktionen wird durch die Zutrittsmöglichkeit von  $\text{CO}_2$  gesteuert. Diese Ergebnisse unterstützen die Aussagen von Andac und Glasser (1998, 1999). Die Rolle des pH-Werts für die Zersetzungsgeschwindigkeit von Zementstein wurde von Koelliker (1986a) durch Auslaugungsversuche bei konstanten pH-Werten und unter Ausschluss von  $\text{CO}_2$  untersucht. Er stellte fest, dass Zementstein auch noch bei einem pH-Wert von 11 signifikant angegriffen wird. Für die Zersetzungsgeschwindigkeit im Intervall von pH 5 bis pH 11 stellte er einen linearen Zusammenhang fest, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit von pH 5 zu pH 11 um nur 10% abnahm. Dies ist nach Untersuchungen von Harris et al. (2002) plausibel, wonach bei pH-Werten der Porenwässer  $<12$  das CSH-Gel beginnt, instabil zu werden und mit weiter sinkendem pH-Wert an Calcium zu verarmen (Abbildung 17).

Wie in den vorliegenden Untersuchungen gezeigt werden konnte, hängt die Effizienz der schützenden Wirkung der Kristallisationsprodukte aus Calciumcarbonat stark von ihrem Gefügebau ab. Besteht weiterhin ein Konzentrationsgradient als Triebkraft der Transportprozesse, sei es durch einen Kontakt mit einer Lösung anderer Zusammensetzung oder durch Kristallisationsprozesse an der Oberfläche, werden Transportprozesse ablaufen. Dies zeigte sich auch in dem Ergebnis, dass die Tiefenprofile der Calciumgehalte zumindest in Tiefen  $>40 \mu\text{m}$  - d. h. im Zusammenhang mit dem Herauslösen von Calciumhydroxid - unabhängig von der Expositionsart vergleichbare Verläufe zeigten (Abbildung 59). Ist das Gefüge der Kristallisationsprodukte an der Grenzfläche Zementstein/Wasser noch durchlässig, hängt es von der Übersättigung bezüglich Calciumcarbonat im Bereich der Grenzfläche ab, ob Freiräume durch Kristallisation geschlossen werden können. Andernfalls wird tendenziell bei hinreichend langer Reaktionszeit der Austrag von Calcium solange zu einer Kristallisation auf der Oberfläche führen, bis sich ein Gleichgewichtszustand bezüglich der Mobilisierbarkeit von Calcium eingestellt hat. Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich dann ein, wenn kein Calciumhydroxid mehr vorhanden ist und das CSH-Gel weitgehend an Calcium verarmt ist.

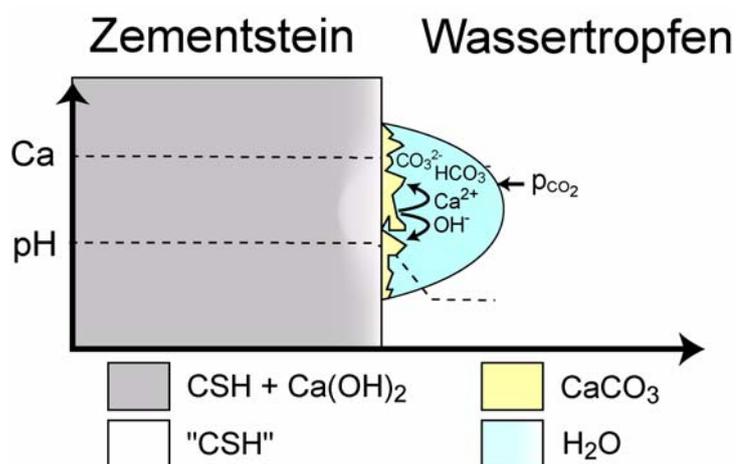
Diffusive Transportprozesse werden durch die Umgebungstemperatur beeinflusst. In der Regel werden bei hohen Temperaturen Transportprozesse von Ionen und chemische Reaktionen schneller ablaufen als bei tieferen Temperaturen (Samson und Marchand, 2007b). Darüber hinaus nehmen sowohl die Löslichkeit von Calciumhydroxid als auch die von Calciumcarbonat mit steigender Temperatur ab (Stumm und Morgan, 1996; Thomas et al., 2003). Ebenso

erniedrigt sich die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Wasser mit steigender Temperatur (Abbildung 19). Es konnte gezeigt werden, dass neben der  $\text{CO}_2$ -Verfügbarkeit auch die Umgebungstemperatur einen Einfluss auf den Calciumaustrag hat. Sowohl die zeitliche Änderung der Calciumhydroxidgehalte als auch die Entwicklung des Porengefüges durch die Einwirkung von VE-Wasser zeigten bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  auffälligere Veränderungen als bei  $11^\circ\text{C}$  (Abbildung 52 und 64).

Bezüglich der Kristallisationsprozesse zeigten sich temperaturbedingte Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Reaktion und dem morphologischen Erscheinungsbild der Kristallisationsprodukte. Ein durch die Kristallisation bedingter Abfall der elektrischen Leitfähigkeit in der Reaktionslösung fand bei  $30^\circ\text{C}$  für alle Expositionsarten früher statt als bei  $11^\circ\text{C}$  (Abbildung 50). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  mit steigender Temperatur sinkt. Da die aus dem Porenwasser des Zementsteins ausdiffundierenden Ionen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$  sofort in Fällungsreaktionen involviert wurden, kam es in der freien Lösung zu einem geringeren Anstieg der Leitfähigkeit als bei  $11^\circ\text{C}$ . Auffällig war die Morphologie der Kristallisationsprodukte bei gerührter Exposition ( $30^\circ\text{C}$ ), die sich von der bei allen anderen Versuchen beobachteten durch das Auftreten verhältnismäßig großer idiomorpher Calcitkristalle unterschied (Abbildung 55d). Dies ist im Allgemeinen ein Anzeichen für eine langsame Kristallisation bei geringen Übersättigungen bezüglich Calciumcarbonat. Eine mögliche Erklärung ist die Limitierung der Verfügbarkeit von Kohlensäurespezies durch verringerte  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit bei erhöhten Temperaturen.

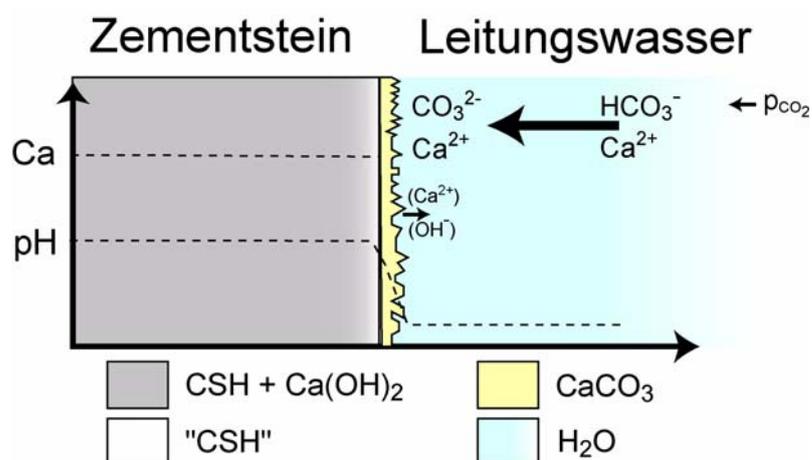
Ist eine frische Zementsteinoberfläche mit einem dünnen Wasserfilm belegt, beispielsweise durch Kondensationsprozesse auf der Werkstoffoberfläche, so sind die Transportwege für Kohlensäurespezies von der Grenzfläche Atmosphäre/Wasser zur Grenzfläche Werkstoff/Wasser sehr kurz. Maßgeblich hängen die Transportprozesse von gelösten Wasserinhaltsstoffen in dünnen Wasserfilmen oder Tropfen davon ab, ob das System statisch ist oder eine mechanische Durchmischung stattfinden kann (Zappe, 1997). Diese Zusammenhänge sind besonders für die Betrachtung von zementgebundenen Werkstoffen in Trinkwasserbehältern von Bedeutung, da dort in der Regel niedrige Temperaturen ( $\sim 10^\circ\text{C}$ ) und relative Luftfeuchtigkeiten von nahezu 100% gegeben sind und Kondenswasser an den Wandflächen herablaufen bzw. sich zu größeren Tropfen vereinigen kann. Bei diesen Bedingungen ist eine Trocknung des Porenraums in der Werkstoffrandzone nicht möglich (Kapitel 2.4.1). Infolge der niedrigen Temperaturen können sich vergleichsweise große Mengen an  $\text{CO}_2$  in einem durch Kondensation gebildeten Wasserfilm bzw. Tropfen lösen (Abbildung 19). Elektronenmikroskopische Untersuchungen einer frischen Zementsteinoberfläche, die bei  $11^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von

~98% über 12 h exponiert war, belegen, dass sich durch Tropfen auf der Oberfläche lokal sehr scharf abgegrenzte Bereiche ausbilden können, die infolge der in Kapitel 9.2 beschriebenen Reaktionen mit einer Calciumcarbonatschicht überzogen sind (Abbildung 69c und d). Da Kondenswasser bezüglich seiner Zusammensetzung VE-Wasser sehr ähnlich ist und es sich durch eine hohe Verfügbarkeit von Kohlensäurespezies an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser auszeichnet, kann ein Reaktionsmechanismus angenommen werden (Abbildung 101), der dem für in VE-Wasser unter Rühren ausgelagerten Zementsteinoberflächen beschriebenen (vgl. Abbildung 100c) vergleichbar ist. In Konsequenz der lokal ablaufenden Kristallisationsreaktionen, die einen Calciumaustrag aus dem Zementstein forcieren, ist davon auszugehen, dass es direkt unter einem Kondenswasserfilm neben den Veränderungen der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung auch dadurch zu einer lokalen Schädigung des Gefüges kommt.



**Abbildung 101:** Schematische Darstellung der Calciumcarbonatschicht auf Zementstein in Kontakt mit einem auf der Oberfläche durch Kondensation gebildeten Wassertropfen

Eine transporthemmende Wirkung der Calciumcarbonatschicht zeigte sich bei Expositionsversuchen der frischen Zementsteinoberflächen in Kontakt mit hartem Leitungswasser (Kapitel 6.2). In Kontakt mit Leitungswasser baute sich aufgrund der hohen Verfügbarkeit von  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{Ca}^{2+}$ , welche als Bestandteile des Wassers sofort in Wechselwirkung mit der Zementsteinoberfläche treten konnten, und der pH-Wert-abhängigen Reaktionen (vgl. Kapitel 9.2) eine flächendeckende Schicht aus Calciumcarbonat auf (schematisch dargestellt in Abbildung 102). Diese Carbonatschicht stellte eine Diffusionsbarriere dar, die den Austrag von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$  in angrenzende wässrige Lösungen behinderte. Bei den Versuchen konnte weder eine deutliche Veränderung der Zusammensetzung der Reaktionslösung (Abbildung 50 und 51), noch eine signifikante Veränderung des Zementsteins bezüglich der chemischen Zusammensetzung (Abbildung 52) und des Porengefüges (Abbildung 64) festgestellt werden.



**Abbildung 102:** Schematische Darstellung der Calciumcarbonatschicht auf Zementstein in Kontakt mit Leitungswasser

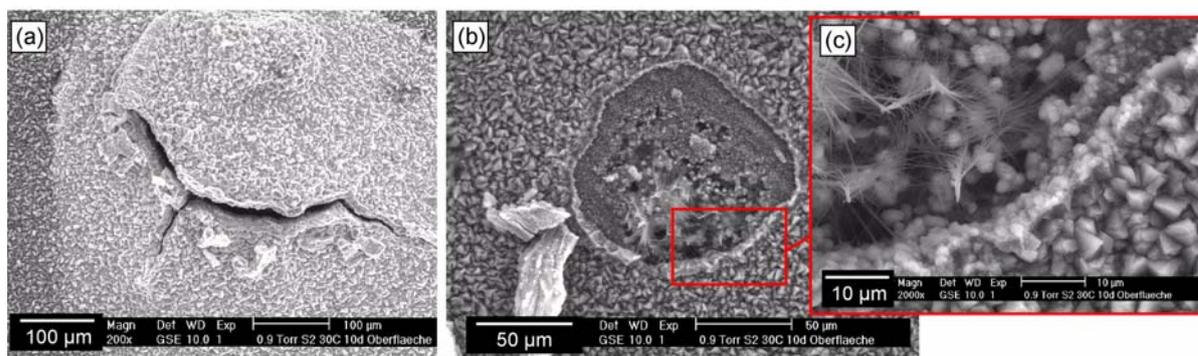
Die transporthemmende Wirkung der Calciumcarbonatschicht nach Leitungswassereexposition frischer Zementsteinoberflächen zeigte sich auch in den tiefenaufgelösten Untersuchungen der Calciumverteilung und des Ca/Si-Verhältnisses, da im Vergleich zu den in VE-Wasser ausgelagerten Proben keine signifikante, in die Tiefe voranschreitende Veränderung der chemischen Zusammensetzung festzustellen war (Abbildung 58, 59 und 60).

Die Untersuchungen zeigen, dass die Effizienz hinsichtlich der Behinderung von Transportprozessen eines kristallinen Bewuchses der Grenzfläche Zementstein/Wasser durch strukturelle Eigenschaften seines Aufbaus bestimmt wird. Bei Studien einer Beeinflussung des Lösungsverhaltens von Calciumcarbonatkristallen durch kristalline Überzüge aus Cadmiumcarbonat postulieren Cubillas et al. (2005), dass die Effizienz einer Schutzwirkung infolge kristalliner Aufwachsungen von den jeweiligen Kristallisationsmechanismen abhängig ist. So können auch extrem dünne Schichten eine sehr effektive Diffusionsbarriere darstellen, wenn die kristallographischen Strukturen von Substrat und Aufwachsung derart kompatibel sind, dass sich durch epitaktische Verwachsungen ein dichter Verbund ausbilden kann. Wenn sich eine kristalline Deckschicht durch mehr oder weniger zufällige Keimbildung aufbaut, ist die Effektivität der Passivierung der Grenzfläche zur wässrigen Lösung sehr viel geringer (Cubillas et al., 2005). Von epitaktischem Aufwachsen ist bei der Ausbildung von Calciumcarbonatschichten auf zementgebundenen Systemen schon aufgrund der stark heterogenen Zusammensetzung des Zementsteins nicht auszugehen.

Weitgehend dichte Calciumcarbonatschichten haben sich auf den Oberflächen zementgebundener Werkstoffe in Versuchen gezeigt, in welchen die reaktive Oberfläche des Zementsteins in Kontakt mit hartem und auch leicht calcitabscheidendem Leitungswasser stand. Dennoch können sich derartige Schichten durch differenzielles Schwinden der obersten  $\mu\text{m}$  des

CSH-Substrates ablösen, wenn beispielsweise durch Fehlstellen wie z. B. Abplatzungen oder Risse weiterhin die Transportwege für eine weitere Calciumauslaugung bestehen. Abbildung 103a zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer durch differenzielles Schwinden infolge der Calciumauslaugung aufgewölbten Calcitschicht auf einer Zementsteinscheibe. Das in Abbildung 103b dargestellte Loch in der Calcitschicht der gleichen Probe ist durch eine Ablösung eines aufgewölbten Bereichs entstanden. Die durch derartige Ablösungen freigelegte Oberfläche steht weiterhin in Kontakt mit Leitungswasser und kann erneut durch Transportprozesse und Kristallisationsreaktionen überwachsen werden (Abbildung 103b und c). Auf dem neu gebildeten Belag von Calciumcarbonatkristallen sind nadelige Kristalle - vermutlich Sulfatminerale, für welche dieser Kristallhabitus im Gefüge zementgebundener Systeme typisch ist - gewachsen (Abbildung 103c). Dies deutet darauf hin, dass im Bereich der neu gebildeten Calciumcarbonatschicht weiterhin Transportprozesse möglich sind. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 104 schematisch dargestellt.

Die Neubildung einer Calciumcarbonatdeckschicht konnte in Versuchen beobachtet werden, in welchen die Deckschichten durch kurzzeitigen Kontakt mit Mineralsäuren entfernt wurden, sich jedoch innerhalb kurzer Zeiträume durch den Kontakt mit Leitungswasser wieder aufbauten (Abbildung 70).



**Abbildung 103:** (a) Aufwölbung der Calciumcarbonatschicht und (b) Loch in der Calciumcarbonatschicht nach Ablösung eines aufgewölbten Bereichs auf der Oberfläche einer Zementsteinscheibe nach 10 d Auslagerung bei 30°C unter kontinuierlicher Umspülung mit Leitungswasser, (c) Ausschnittsvergrößerung aus (b)

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass es durch lokal begrenzt ablaufende Transportprozesse mit der dadurch ermöglichten Schädigung der Carbonatdeckschichten auch in ständigem Kontakt mit hartem Trinkwasser zu lokal ausgeprägten Schädigungen zementgebundener Werkstoffe kommen kann.

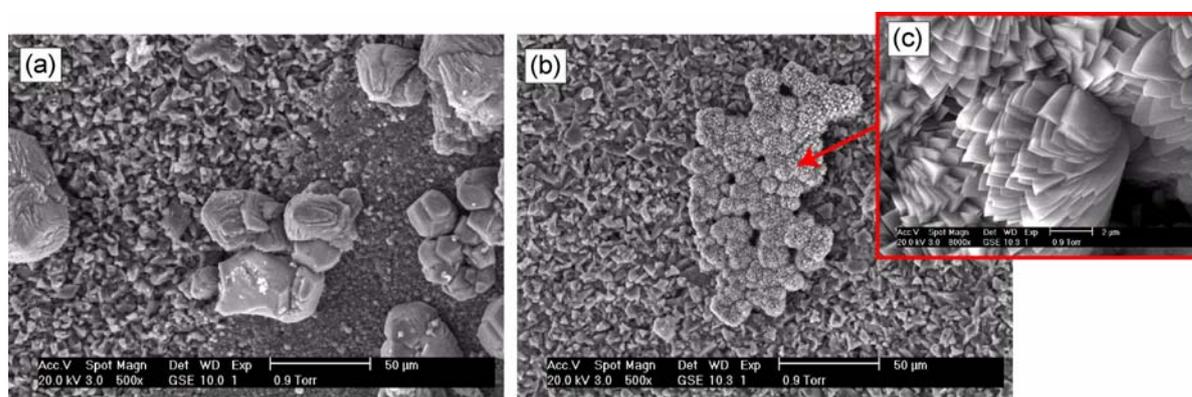


sene oder lückenhafte Calciumcarbonataufwachsungen keine effektive Schutzwirkung gegen die Auslaugung durch reaktiven Transport gegeben war. Die in der Literatur beschriebene Schutzwirkung von Calciumcarbonatausfällungen auf Oberflächen zementgebundener Werkstoffe (z. B. Koelliker 1986a, b; Guillon und Moranville, 2004) muss vor dem Hintergrund ihres strukturellen Aufbaus und ihres chemischen Verbunds mit dem Substrat in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen betrachtet werden. Nicht jede in der Praxis beobachtete Carbonatabscheidung hat eine schützende Wirkung. Geht die Ausfällung von Carbonaten mit einer Aufweitung des Porengefüges einher, ist von einer Beschleunigung des chemischen Angriffes auf zementgebundene Systeme auszugehen.

#### 9.4 Wechselwirkung zwischen Wasser und nachbehandelten zementgebundenen Beschichtungsmaterialien jungen Alters

In der Regel sind zementgebundene Werkstoffe schon nach der Nachbehandlungsphase (Kapitel 3.2.2) mit einer deckend erscheinenden Calciumcarbonatschicht überwachsen (Abbildung 77 oder Anhang III) (z. B. Koelliker, 1986b). Bei den untersuchten Werkstoffproben, deren Exposition im Alter von 3 d begann, waren die Hydratationsreaktionen noch nicht vollständig abgeschlossen (Kapitel 2.3.1.4).

Die vorliegenden Untersuchungen belegen, dass bei zementgebundenen Werkstoffen, die in diesem Zustand einem statischen Kontakt mit Wasser ausgesetzt werden, im Allgemeinen weiterhin Transportprozesse ablaufen können, die zu Kristallisationsreaktionen auf den wasserberührten Oberflächen führen (Abbildungen 78 bis 83). Dabei sind diese sekundären Kristallisationsprodukte auf der bestehenden Calciumcarbonatdeckschicht meist nicht regellos auf den Oberflächen verteilt, sondern lokal zu Kristallaggregaten zusammengelagert. Derartige Aggregate treten sowohl bei Kontakt mit Leitungswasser (Abbildung 105a) als auch in Kontakt mit VE-Wasser auf (Abbildung 105b und c).

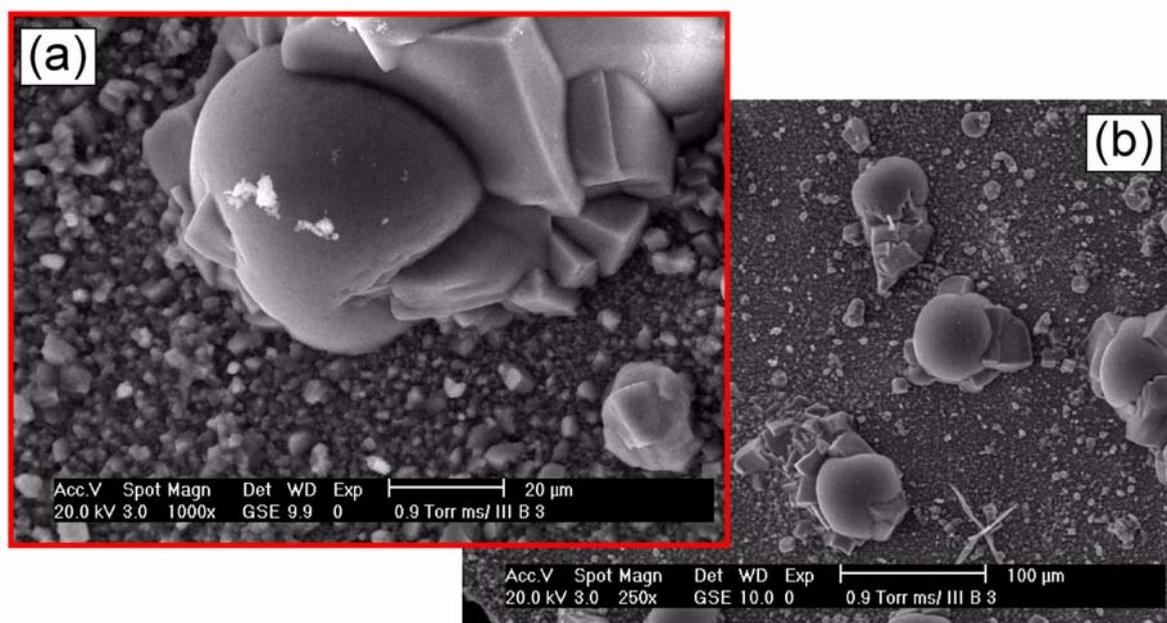


**Abbildung 105:** Oberfläche des Materials C nach Exposition über 14 d in (a) Leitungswasser und (b) VE-Wasser, 11°C, (c) Ausschnittsvergrößerung aus (b)

Das alkalische Milieu der Grenzfläche fördert das Calciumcarbonatwachstum bei Auslagerung in Leitungswasser, wobei gelöste Kohlensäurespezies sowie Calcium durch das Wasser bereitgestellt werden können. Dass auch gelöste Ionen aus dem Werkstoff durch Diffusion für Kristallisationsprozesse zur Verfügung gestellt werden, zeigt das Auftreten der Calciumcarbonatkristallisation bei der Exposition in VE-Wasser, durch welches kein Calcium für die Reaktion bereitgestellt wird. Prinzipiell kann das Wachstum von größeren Kristallaggregaten auf den untersuchten Oberflächen auch durch die Hypothese erklärt werden, dass durch das leicht saure und bezüglich Calciumcarbonat untersättigte VE-Wasser die Calciumcarbonatschicht angelöst wird und sich die Auflösung von kleineren Kristallen zugunsten des Wachstums größerer Aggregate auswirkt. Bei Untersuchungen der Wachstumsmechanismen von Calciumcarbonat ist dieser Zusammenhang - insbesondere bei Kristallisationsprozessen in einer Gelmatrix - bekannt (Grassmann und Löbmann, 2004). Jedoch belegt der tendenzielle Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des in Kontakt mit der Werkstoffoberfläche stehenden VE-Wassers, insbesondere nach einem auf eine Kontaktzeit von 3 d folgenden Wasserwechsel (Abbildung 98), dass generell Transportprozesse aus dem zementgebundenen Werkstoff ablaufen, die zu Kristallisationsreaktionen auf der wasserberührten Oberfläche führen.

Auf Transportprozesse aus dem zementgebundenen Werkstoff weist auch die zeitliche Veränderung bezüglich der Menge und der morphologischen Ausprägung der Calciumcarbonataggregate auf den Oberflächen hin, die bei allen untersuchten Werkstoffarten in ständigem Kontakt mit Wasser festgestellt wurde (Abbildungen 78 bis 83). Bemerkenswert war die Vielfalt der morphologischen Ausprägungen der sekundären Kristallisationsprodukte (Kapitel 8.4.1). So konnten beispielsweise auf Oberflächen des Materials A<sub>2</sub> nach 28 d Exposition in VE-Wasser kugelig ausgebildete Calciumcarbonataggregate (chemisch durch EDX-Analyse identifiziert) festgestellt werden (Abbildung 106; vgl. Abbildung 79).

Tracy et al. (1998a, b) berichten über Wachstumsmechanismen von kugelig ausgebildeten Calciumcarbonatkristallen in der Anwesenheit von Mg<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Derartige Ausprägungen der Kristallisationsprodukte lassen die Vermutung zu, dass durch lokal ablaufende Transportprozesse Inhomogenitäten auf der Werkstoffoberfläche bezüglich der chemischen Randbedingungen einstellen können. Da beide Ionen prinzipiell in zementgebundenen Systemen mobilisierbar sind, ist ein derartiger Mechanismus für die Ausbildung der in Abbildung 106 dargestellten carbonatischen Aufwachsungen denkbar. Für weiterführende Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen Kristallmorphologie, Wachstumsgeschwindigkeiten und den chemisch-physikalischen Randbedingungen sei auf die Literatur verwiesen (z. B. Fernández-Díaz et al., 2006).



**Abbildung 106:** Kugelige Calciumcarbonatpartikel auf der Oberfläche von Material A<sub>2</sub> nach 28 d Exposition in VE-Wasser

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass vorhandene Transportwege durch die Kristallisationsprozesse auf der Werkstoffoberfläche nicht derart verschlossen werden, dass der Transport vollständig unterbunden wird.

Demgegenüber zeigten sich bei der Auslagerung der Beschichtungsmaterialien bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95% und 11°C an den Oberflächen nur in geringem Maße Aufwachungen von Calciumcarbonat (Abbildungen 78 bis 83).

Die Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung des Calciumhydroxidgehalts im Tiefenprofil belegen, dass die beobachteten Kristallisationsprozesse auf der Werkstoffoberfläche keinen Einfluss auf das weitere Hydratationsverhalten der jungen Werkstoffe haben (Abbildungen 84 bis 95). Bei allen Expositionsarten in ständigem Kontakt mit Wasser konnte infolge der noch ablaufenden Hydratationsreaktionen (Kapitel 2.3.1) eine zeitliche Zunahme des Calciumhydroxidgehalts über das gesamte Tiefenprofil festgestellt werden, die tendenziell mit dem Zementgehalt des jeweiligen Ausgangsmaterials korrelierte. Beschichtungsproben, deren Ausgangsmaterialien einen hohen Zementgehalt (Materialien C und D, Kapitel 6.1.1) aufwiesen, zeigten erwartungsgemäß im zeitlichen Verlauf eine stärkere Zunahme des Calciumhydroxidgehalts (Abbildung 92 und 94) als Materialien mit einem geringeren Zementgehalt (Materialien A und B, Kapitel 6.1.1) (Abbildung 84 und 86 bzw. Abbildung 88 und 90).

In der Gegenüberstellung der Exposition des jeweiligen Materials in VE-Wasser und Leitungswasser sowie beim Vergleich der Exposition unter ständigem Kontakt mit Wasser mit der

Exposition, bei welcher die Werkstoffoberfläche im zyklischen Wechsel Wasser und einer Atmosphäre mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95% ausgesetzt wurde, konnten im Allgemeinen keine signifikanten Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung der Calciumhydroxidgehalte im Tiefenprofil festgestellt werden. Durch die Expositionsbedingungen wurde in allen Versuchen eine Austrocknung des Probenmaterials unterbunden. Dass die Transportprozesse, die bei Anwesenheit einer weitgehend deckenden Calciumcarbonatschicht ablaufen, nur einen untergeordneten Einfluss auf die Werkstoffzusammensetzung haben, belegen darüber hinaus die Untersuchungen an den Materialien A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>, bei welchen der durch ein zusätzliches Einarbeiten von Zement in die Probenoberfläche in der Grenzfläche Werkstoff/Wasser erhöhte Calciumhydroxidgehalt nach der Exposition in Leitungswasser und VE-Wasser nicht signifikant erniedrigt wurde (Abbildung 86 und 90).

Auch die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Porengefüges zeigte, dass der Hydratationsverlauf durch die Kristallisationsreaktionen und Transportprozesse nicht signifikant beeinflusst wurde. Weder in der Gesamtporosität noch in der Porenradienverteilung konnten signifikante Unterschiede zwischen den über einen Zeitraum von 28 d exponierten Proben und den entsprechenden 3 d alten Referenzproben nachgewiesen werden (Abbildung 96).

Obwohl sich Unterschiede in der Ausbildung von Calciumcarbonataufwachsungen in Abhängigkeit von den Expositionsvarianten zeigten, blieb die Entwicklung des Gefüges und der chemischen Zusammensetzung der zementgebundenen Werkstoffe jungen Alters von diesen Reaktionen und Transportprozessen weitgehend unbeeinflusst.

## 9.5 Zusammenhang zwischen Porengefüge und Auslaugung

Das Porengefüge ist der Raum, in welchem Transportprozesse ablaufen können. Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Eigenschaften des Porengefüges und den reaktiven Transportprozessen, die in zementgebundenen Werkstoffen in ständigem Kontakt mit Wasser ablaufen, wurden Expositionsversuche an Proben des Materials C unterschiedlicher Porositäten (eingestellt durch Variation des w/z-Werts) durchgeführt.

Bei den Versuchen wurden die diffusiven Transportprozesse durch Anlegen eines elektrischen Feldes beschleunigt (Kapitel 7.2) und die Werkstoffveränderungen an der wasserberührten Seite untersucht, die der Kathode in E-Feld-Prüfzellen zugewandt war. In diesem Bereich wird präferenziell der Transport von Kationen wie Ca<sup>2+</sup> aus dem Werkstoff gefördert und tendenziell der Transport von negativ geladenen Kohlensäurespezies in das Porensystem des Materials unterstützt (Gerdes und Wittmann, 1992; Wittmann, 1996).

In der Gegenüberstellung des Reaktionsverhaltens eines handelsüblichen zementgebundenen Beschichtungsmaterials (Material C, Kapitel 6.1.3) unter kontinuierlicher Umspülung mit Leitungswasser in E-Feld-Prüfzellen (Abbildung 35 und 36) - mit und ohne Anlegen eines elektrischen Feldes - zeigten sich deutliche Unterschiede im Auslaugungsverhalten in Abhängigkeit von der zu Versuchsbeginn ermittelten Porosität der Werkstoffprobe (Abbildung 74).

Sowohl der zeitliche Verlust von Calciumhydroxid (Abbildung 71) als auch die Abnahme des Gesamtcalciumgehalts (Abbildung 73) im Profil der obersten 3 mm, ausgehend von der wasserberührten Seite der Probekörper, waren bei Proben hoher Porosität stärker ausgeprägt als bei Proben niedriger Porosität (Abbildung 74). Ein Werkstoff, welcher von vornherein durch einen hohen Volumenanteil an Poren gute Voraussetzungen für Transportprozesse bietet (Kapitel 2.3.2.4 und 2.4.3.1), setzt in ständigem Kontakt mit Wasser einem chemischen Angriff durch reaktive Transportprozesse einen geringeren Widerstand entgegen als ein dichteres Material. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zeigen darüber hinaus, dass die Beschleunigung des reaktiven Transports unter dem Einfluss elektrischer Felder eine praktikable Methode zu vergleichenden Untersuchungen des Hydrolysewiderstands zementgebundener Werkstoffe darstellt.

Prinzipiell ist der Zusammenhang zwischen der Porosität und der zeitlichen Entwicklung lösender Angriffe auf zementgebundene Systeme in vielen Untersuchungen gezeigt worden (z. B. Haga et al., 2005b). Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen wurden meist als reine Elutionsversuche mit VE-Wasser - ohne die Anwesenheit von Calciumcarbonatdeckschichten und damit ohne Berücksichtigung von Kristallisationsprozessen - durchgeführt. Die in Kapitel 9.3 diskutierten Ergebnisse zeigen, dass der Werkstoffrandzone - die in Kontakt mit einem angreifenden Milieu steht - im Hinblick auf die chemische Stabilität des gesamten Werkstoffs eine zentrale Bedeutung zukommt. Da die Oberflächen zementgebundener Werkstoffe infolge einer Nachbehandlung - beispielsweise durch Auslagerung in Leitungswasser - in der Regel mit einer Schicht aus Calciumcarbonat belegt sind (z. B. Koelliker, 1986b), führt die tiefenaufgelöste Untersuchung der Veränderungen der Werkstoffeigenschaften bei einer Exposition zur weitergehenden Aufklärung des Reaktionsverlaufs.

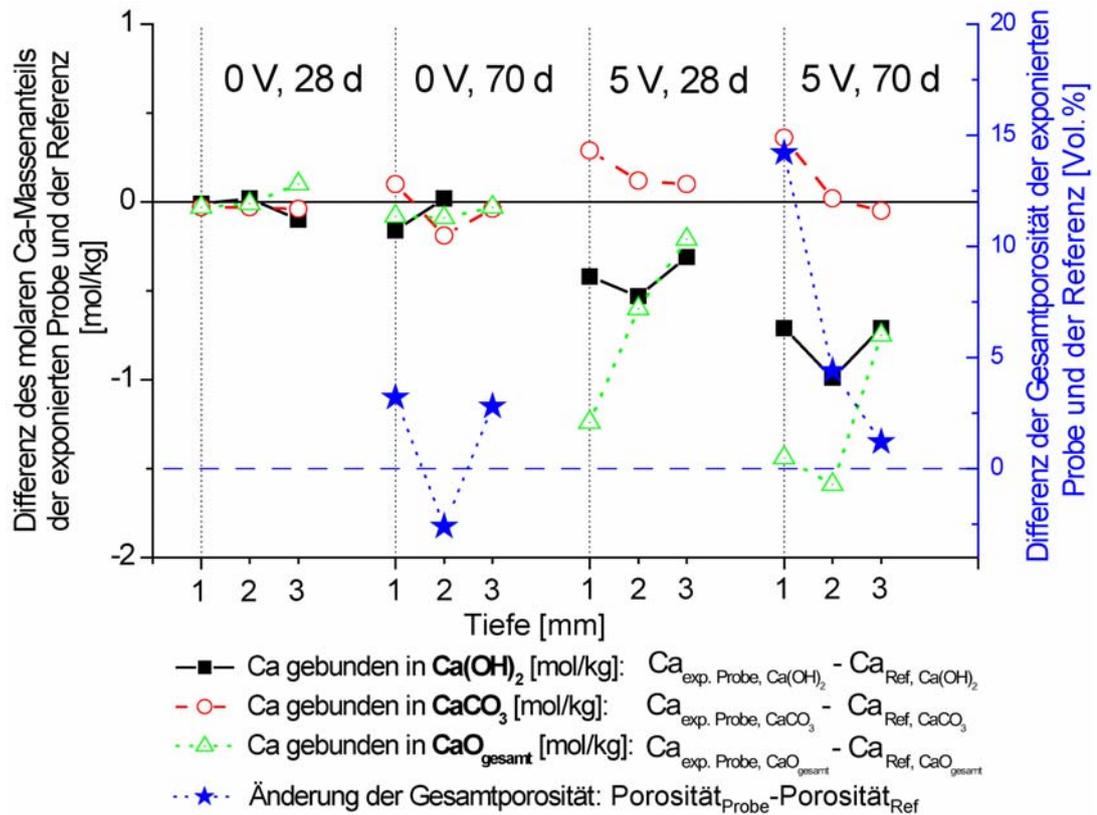
So konnten bei den Expositionsversuchen ohne den Einfluss eines elektrischen Feldes nur geringfügige Änderungen des Calciumhydroxid- und des Gesamtcalciumgehalts im Tiefenprofil (Abbildung 71 und 73) festgestellt werden. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wurden die Transportprozesse derart beschleunigt, dass die transporthemmende Wirkung der unter Leitungswasser ausgebildeten und unter diesen Randbedingungen stabilen Calciumcarbonatschicht (vgl. Kapitel 9.3) aufgehoben wurde. Die mit einem elektrischen Feld beauf-

schlagten Proben zeigten gegenüber den Proben, die ohne Feldeinwirkung ausgelagert wurden, eine wesentlich stärkere zeitliche Abnahme des Calciumhydroxid- und des Gesamtcalciumgehalts (Abbildung 71 und 73). Infolge des kontinuierlichen Austrags gelöster Bestandteile des Werkstoffs wurde das chemische Gleichgewicht an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser dauerhaft gestört, und das System reagierte mit stetiger Auflösung (Kapitel 9.2) und dem Abtransport (Kapitel 9.3) der calciumhaltigen Phasen.

Eine Bilanzierung der chemischen Veränderungen sowie der Veränderungen der Porosität im Tiefenprofil ist exemplarisch für das Material C-0,43 in Abbildung 107 dargestellt. Die analytisch bestimmten Massenanteile von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  sowie der CaO-Gesamtgehalt (vgl. Abbildung 71 und 73) sind in den entsprechenden molaren Anteil umgerechnet. Die Differenz der Ergebnisse für die ausgelagerten Probekörper (28 d und 70 d) zur jeweiligen Referenzprobe (0 d) wurde für jede Profilstufe gebildet. Die in Abbildung 107 dargestellten Werte repräsentieren somit die molaren Änderungen der Massenanteile an Calcium, die den Phasen Calciumhydroxid, Calciumcarbonat bzw. dem Calciumgesamtgehalt zuzuordnen sind. Die Ergebnisse der Versuche mit und ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes nach Versuchsdauern von 28 d und 70 d sind einander gegenübergestellt.

Bei Probekörpern, die keinem elektrischen Feld ausgesetzt waren, zeigte sich nur eine verhältnismäßig geringe Änderung der molaren Calciumanteile bezogen auf die Probenmasse im Vergleich zur Referenzprobe. Demgegenüber konnte bei den Versuchen, bei welchen die Probekörper einem elektrischen Feld ausgesetzt waren, mit zunehmender Versuchsdauer eine deutliche Abnahme des Calciumhydroxidanteils nachgewiesen werden. Darüber hinaus war der Abfall des Gesamtcalciumanteils nach 28 d im obersten mm und nach 70 d in den obersten 2 mm stärker ausgeprägt als die Abnahme des Calciumanteils, welcher in Calciumhydroxid gebunden war. Diese überproportionale Abnahme der Calciumgehalte ist darauf zurückzuführen, dass Calcium nach der weitgehenden Auflösung des Calciumhydroxids (Abbildung 71) aus den CSH-Phasen freigesetzt wird. Daraus kann abgeleitet werden, dass durch Anlegen des elektrischen Feldes stark beschleunigten Transportprozesse schon nach einer verhältnismäßig kurzen Versuchsdauer (~28 d) zu einem Abbau des Calciumhydroxids und zeitlich etwas verzögert zu einem Angriff auf das CSH-Gel führen.

Die Auslaugung zementgebundener Werkstoffe führt zu einer Vergrößerung ihrer Porosität (Haga et al., 2005a). Durch tiefenaufgelöste Untersuchungen der Gefügeveränderungen in der Randzone der Werkstoffproben konnte das Voranschreiten der Auslaugungsfront in die Tiefe experimentell mit der Zunahme der Porosität korreliert werden (Abbildung 107, vgl. Abbildung 75). Chemische Veränderungen sowie Veränderungen des Werkstoffgefüges beginnen bei der



**Abbildung 107:** Differenzen der molaren Massenanteile der exponierten Proben und der Referenzprobe (0 d) an Calcium, gebunden in  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , des CaO-Gesamtgehalts sowie der Gesamtporosität im Tiefenprofil, jeweils nach 28 d bzw. 70 d Exposition in E-Feld-Prüfzellen, ohne elektrisches Feld (0 V) und unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes (5 V) für das Material C-0,43

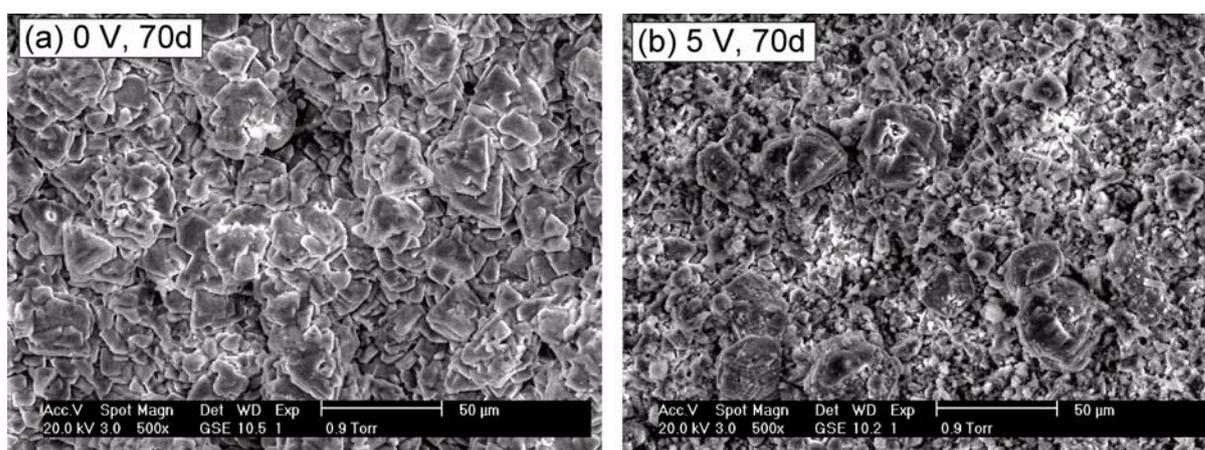
Auslaugung an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser und schreiten mit zunehmender Expositionsdauer in tiefere Bereiche des Werkstoffs voran.

Bei den Untersuchungen der durch reaktiven Transport bedingten Veränderung der Porenradienverteilung zeigte sich weiterführend, dass eine signifikante Gefügeveränderung bezüglich der Porenradien  $<0,03 \mu\text{m}$  nur bei Versuchen detektiert wurde, bei welchen ein Angriff auf die CSH-Phasen auf Basis der Bilanzierung der Calciumgehalte festgestellt werden konnte (Abbildung 107, vgl. Abbildung 76). Diese „Öffnung“ der Mikrostruktur ist auf die in den Kapiteln 9.2 und 9.3 diskutierte Calciumauslaugung des CSH-Gels zurückzuführen. Das mit der Calciumverarmung der CSH-Phasen einhergehende Schwinden kann neben einer Aufweitung des Porengefüges des Zementsteins zu Ablösungserscheinungen der kristallinen Aufwachsungen von Calciumcarbonat führen und begünstigt auf diese Art eine weitere Auslaugung durch reaktiven Transport (vgl. Kapitel 9.2 und 9.3).

Eine derartige Veränderung von Struktur und Zusammensetzung der CSH-Phasen erfolgte über den Versuchszeitraum von 70 d nur bei den Experimenten, in welchen die Transportpro-

zesse durch elektrische Felder beschleunigt wurden. Stand das Probenmaterial - unter kontinuierlicher Umspülung - in ständigem Kontakt mit Leitungswasser, unterlagen sowohl das Porengefüge als auch die chemisch-mineralogische Zusammensetzung nur geringfügigen Veränderungen.

Die bei den Versuchen mit einer transportbeschleunigenden Spannung festgestellte Zunahme des Calciumcarbonatgehalts der obersten mm des wasserberührten Bereichs (Abbildung 72) ging mit einer Auflockerung des Porengefüges (Abbildung 107) einher. So zeigte die Oberfläche der Probe, die ohne eine angelegte Spannung der kontinuierlichen Umspülung mit Leitungswasser in einer E-Feld-Prüfzelle ausgelagert war, einen dicht erscheinenden Bewuchs von Calciumcarbonatkristallen (Abbildung 108a), wohingegen die Oberfläche der Probe, die einer Spannung von 5 V ausgesetzt war, unregelmäßiger aufgebaute kristalline Aufwachsungen aufwies (Abbildung 108b).



**Abbildung 108:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der wasserberührten Oberflächen der über 70 d in E-Feld-Prüfzellen exponierten Probekörper (a) ohne angelegte Spannung (0 V) und (b) mit angelegter Spannung (5 V)

Im Zusammenhang mit der Carbonatisierung zementgebundener Werkstoffe an Luft durch den Eintrag von atmosphärischem  $\text{CO}_2$  in das Porengefüge kommt es durch Calciumcarbonatkristallisation zu einer Verdichtung des Gefüges (z. B. Ngala und Page, 1997; Song und Kwon, 2007). Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht übertragbar auf die Reaktionen zementgebundener Werkstoffe in ständigem Kontakt mit Wasser. Das Ergebnis, dass sich das Porengefüge erweitert und gleichzeitig ein Anstieg des Gehalts an Calciumcarbonat (bis in Tiefen von 2 mm) festzustellen war, belegt die von Andac und Glasser (1998, 1999) formulierte Annahme, dass sich im Zuge der Carbonatbildung im Porenraum zementgebundener Werkstoffe ein komplex zusammengesetztes Gefüge ausbildet, welches eine wichtige Rolle für weitere Transportprozesse spielt.

Mit der zeitlichen Entwicklung des chemischen Angriffs verlagert sich der Bereich, in welchem die Kristallisation von Calciumcarbonat erfolgen kann, in tieferliegende Regionen des Werkstoffs. Die dort ablaufenden Kristallisationsprozesse fördern wiederum durch Erniedrigung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration und des pH-Wertes der Porenlösung den Angriff auf die Ca-haltigen Phasen des Zementsteins. Darüber hinaus wird dadurch die Ausbildung eines transporthemmender Calciumcarbonatbelags auf der wasserberührten Oberfläche unterbunden.

Demzufolge ist eine Änderung der Transporteigenschaften der Werkstoffrandzone der dominierende Faktor in Bezug auf die Widerstandsfähigkeit eines zementgebundenen Systems gegen lösende Angriffe (vgl. Kapitel 9.3).

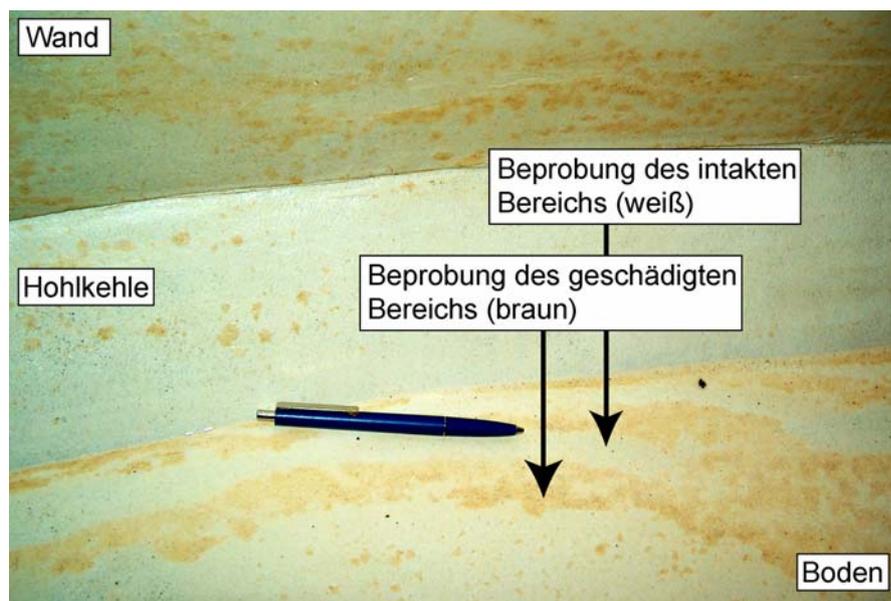
Mit der infolge eines chemischen Angriffs durch reaktiven Transport in ständigem Kontakt mit Wasser auftretenden Veränderung von Zusammensetzung und Gefüge des Werkstoffs geht der Verlust der mechanischen Stabilität des betroffenen Werkstoffbereichs einher (z. B. Carde und Francois, 1997a, b).

## **9.6 Modell zur hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe in der Trinkwasserspeicherung**

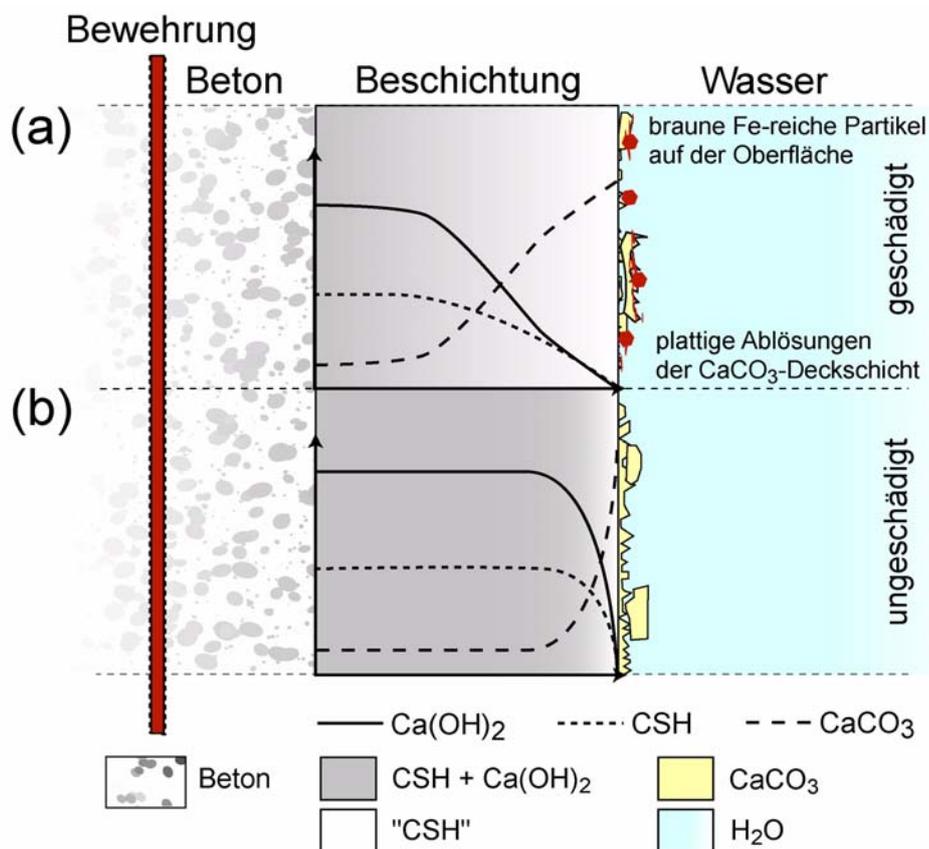
Tiefenaufgelöste Untersuchungen der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung von zementgebundenen Innenauskleidungen von Trinkwasserbehältern, die das in Kapitel 4.1 beschriebene Erscheinungsbild der hydrolytischen Korrosion aufwiesen (Abbildung 109), zeigten, dass sich beim Kontakt des Werkstoffs mit Wasser streng lokal substantielle Unterschiede bezüglich der chemischen Zusammensetzung ausgebildet hatten.

Der Vergleich der Untersuchungsergebnisse geschädigter und ungeschädigter Bereiche im Tiefenprofil einer durch hydrolytische Korrosion angegriffenen zementgebundenen Beschichtung - schematisiert dargestellt in Abbildung 110 - zeigt, dass die Auslaugungsfront bezüglich Calciumhydroxid in den geschädigten Bereichen in größere Profiltiefen vorangeschritten ist als in den ungeschädigten (Abbildung 43 und 44). Eine Zunahme der Calciumcarbonatgehalte von tieferen Bereichen des Beschichtungsmaterials hin zur wasserberührten Oberfläche war bei den geschädigten Bereichen stärker ausgeprägt als bei den ungeschädigten. In den tiefenaufgelösten thermogravimetrischen Untersuchungen zeigte sich, dass der in die Tiefe voranschreitende Verlust an Calciumhydroxid mit einem Abbau der CSH-Phasen einherging (Abbildung 45). Diese tiefenaufgelösten chemisch-mineralogischen Charakteristika der geschädigten Bereiche sind in der Literatur bislang noch nicht beschrieben worden.

Aufgrund streng lokal ausgeprägter Unterschiede der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung im Tiefenprofil zwischen geschädigten und ungeschädigten Bereichen kann abge-



**Abbildung 109:** Beprobung der geschädigten (braun) und der intakten Bereiche (weiß) einer zementgebundenen Trinkwasserbehälterbeschichtung, geschädigt durch den Mechanismus der hydrolytischen Korrosion



**Abbildung 110:** Schematische Darstellung der Ergebnisse der chemisch-mineralogischen Untersuchung (a) eines durch hydrolytische Korrosion geschädigten Bereichs und (b) eines intakten Bereichs einer zementgebundenen Trinkwasserbehälterbeschichtung

leitet werden, dass sich lokal das Ausmaß des reaktiven Transports stark unterschieden haben muss.

Ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Reaktionsfortschritts und der Porosität des Beschichtungsmaterials zeigte sich bei der gesonderten Untersuchung von Proben aus dem Wandbereich und dem Bodenbereich eines Behälters. Herstellungsbedingt (Kapitel 3.2.1) kommt es im Beschichtungsmaterial des Bodenbereichs, welches im Estrichverfahren erstellt wird, im Allgemeinen zur Ausbildung eines poröseren Gefüges als bei dem Material, welches maschinell im Nass- oder Trockenspritzverfahren auf den Behälterwänden appliziert wird (Abbildung 46). Die erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber hydrolytischer Korrosion des dichteren Materials im Wandbereich zeigte sich bei Untersuchungen an Praxisfällen (Abbildung 44 und 45) und konnte in den Untersuchungen des Hydrolyseverhaltens von Probematerialien unterschiedlicher w/z-Werte in E-Feld-Prüfzellen (vgl. Kapitel 9.5) bestätigt werden. Dies spiegelte sich auch in der unterschiedlichen Ausprägung des Schadensbildes im Wand- und Bodenbereich der Trinkwasserbehälter wider. Die Schadstellen im Bodenbereich sind in der Regel größer als die an Behälterwänden beobachteten Stellen (Abbildung 24). Dies rechtfertigt die von Gerdes und Wittmann (1995) formulierte Forderung, dass die Dauerhaftigkeit zementgebundener Werkstoffe in ständigem Kontakt mit Wasser durch Reduktion der Porosität zu erhöhen ist.

Zwar werden durch ein dichteres Gefüge Transportprozesse stark eingeschränkt, aber prinzipiell nicht unterbunden. Die in den Kapiteln 9.2 bis 9.5 diskutierten Zusammenhänge weisen auf die substantielle Bedeutung der Eigenschaften der Grenzfläche Werkstoff/Wasser für reaktive Transportprozesse hin. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Oberflächen geschädigter und ungeschädigter Bereiche an Praxisfällen belegen dies, da die Oberflächen ungeschädigter Bereiche deckend von Calciumcarbonatablagerungen überzogen waren, wohingegen diese kristallinen Aufwachsungen auf Oberflächen geschädigter Bereiche in vielen Fällen nicht vorhanden waren, bzw. einen unregelmäßigen Aufbau aufwiesen (Abbildung 41, 42 und 47; Boos, 2003; Herb, 1999). Untersuchungen des Gefüges und der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche Werkstoff/Wasser - bestehend aus dem kristallinen Bewuchs aus Calciumcarbonat und dem wenige  $\mu\text{m}$  darunter liegenden Material - an FIB-Schnitten belegen, dass ihr Gefügebau in direktem Zusammenhang mit den durch reaktive Transportprozesse verursachten chemischen Veränderungen des Werkstoffs steht. Unter der unregelmäßig aufgebauten Calciumcarbonatdeckschicht eines geschädigten Bereichs wurde bis in eine Tiefe von 20  $\mu\text{m}$  ein sehr hohes Ca/Si-Verhältnis ermittelt ( $\sim 20$ ), welches auf eine weitreichende chemische Umsetzung des Materials in Calciumcarbonat hindeutet (Abbildung

49). Im Vergleich dazu konnten unterhalb der regelmäßiger aufgebauten Calciumcarbonatschicht eines intakten Bereichs in Tiefen von  $>5 \mu\text{m}$  unterhalb der Oberfläche geringere Ca/Si-Verhältnisse bestimmt werden (Abbildung 48), die tendenziell die Zusammensetzung eines unveränderten Mörtels widerspiegeln. In diesen beiden lokal scharf voneinander getrennten Bereichen (Abbildung 47) müssen Transport- und Kristallisationsprozesse mit deutlich unterschiedlichen Geschwindigkeiten abgelaufen sein.

Daher muss die Ursache für dieses Phänomen in einer lokal begrenzten Veränderung dieser Grenzschicht hinsichtlich ihres Widerstands gegenüber Transportprozessen liegen. Ein wichtiger Faktor, der zu einer signifikanten Einschränkung der reaktiven Transportprozesse führt, ist die Anwesenheit der Calciumcarbonatdeckschichten auf den Oberflächen der zementgebundenen Werkstoffe. Die in den Kapiteln 9.4 und 9.5 diskutierten Zusammenhänge belegen, dass bei zementgebundenen Beschichtungsmaterialien deren Oberflächen infolge der Nachbehandlung mit einer deckenden Calciumcarbonatschicht überwachsen sind, reaktive Transportprozesse nur eingeschränkt ablaufen, wenn der Transport nicht durch äußere Einflüsse wie beispielsweise die Anwesenheit elektrischer Felder beschleunigt wird (vgl. Kapitel 9.5).

Weiterführende Anhaltspunkte für die Ursachen der hydrolytischen Korrosion ergeben sich aus dem Erscheinungsbild der Schädigungen. Die Schädigungen treten nur in Bereichen auf, welche im Laufe der Behälternutzung in ständigem oder regelmäßigem Kontakt mit Wasser stehen (Abbildung 24). Die häufig beobachteten bräunlichen Verfärbungen auf den Oberflächen geschädigter Bereiche werden von Herb (1999) beispielsweise auf Fe-Pigmentablagerungen infolge mikrobieller Aktivität zurückgeführt. Denkbar ist allerdings auch, dass Eisen im Zuge des chemischen Angriffs aus den Hydratphasen des Zementsteins mobilisiert wird und über Diffusion zur wasserberührten Oberfläche gelangt, wo es sich in Form schwerlöslicher Fe-Verbindungen ablagert (Faucon et al., 1996). Herold (1999) beschrieb das Auftreten von Fe-Ablagerungen auf den Oberflächen zementgebundener Werkstoffe im Zusammenhang mit sauren Angriffen auf Zementstein.

In vielen Fällen zeigte sich eine regelmäßige Anordnung der geschädigten Bereiche auf den wasserberührten Flächen. Die häufig beobachtete Anordnung der Schädigungen in orthogonalen Mustern (Gerdes und Wittmann, 1995; Gerdes, 1999) legte einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der hydrolytischen Korrosion und dem hinter dem Beschichtungsmaterial im Beton eingebetteten Bewehrungsstahl nahe (Abbildung 25 und 28). In anderen Fällen wurden Anordnungen der geschädigten Stellen beobachtet, die Verlaufsspuren von Wasser nachzu-

zeichnen schienen (Abbildung 26 und 27) oder auf einen Zusammenhang mit herabtropfendem Wasser hindeuteten (Abbildung 24, Kollmann und Wolf, 2001; Schönen, 1994).

Die bisher vorgestellten Modelle zur lokalen Ausprägung des Schadensbildes der hydrolytischen Korrosion basieren alle auf der Annahme, dass in lokal vorgeschädigten Bereichen des Beschichtungsmaterials durch äußere Einflüsse während der Behälternutzung - wie mikrobielle Aktivität (Herb, 1999), hydraulische Druckschwankungen während der Entleerung und Befüllung der Trinkwasserbehälter (Boos, 2003) oder durch die transportbeschleunigende Wirkung elektrischer Felder (z. B. Wittmann, 1996; Gerdes und Wittmann, 1999) - Reaktionen und Transportprozesse initiiert werden, die zur Ausbildung des Schadensbildes führen (Kapitel 4.2). In der Regel werden von allen Autoren (Boos, 2003; Wittmann, 1996; Herb, 1999) herstellungsbedingte Inhomogenitäten im Beschichtungsmaterial - z. B. Poren oder Risse in der wasserberührten Oberfläche - angenommen. Kollmann und Wolf (2001) wiesen im Rahmen einer Zusammenstellung potenzieller Einflussfaktoren auf eine mögliche Bedeutung einer Vorschädigung durch Kondensatbildung auf frisch hergestellten Beschichtungsflächen hin.

Schönen (1994) formulierte eine Hypothese, nach welcher die Anwendung von sauren Reinigungsmitteln im Zusammenhang mit der Ausbildung des Schadensbildes stehen könnte. Da das Schadensbild auch in Behältern auftrat, die nachweislich nicht mit derartigen Reinigungsmitteln gereinigt wurden, ist es als allgemeine Ursache auszuschließen (Herb, 1999). Ebenso zeigte sich das fleckige Schadensbild - zwar nicht in linearer Anordnung - auch in Trinkwasserbehältern, deren Betonkonstruktion keinen Bewehrungsstahl enthielt (Müller und Tanner, 1993; Kollmann und Wolf, 2001). Daher kann die Beschleunigung der Transportprozesse durch elektrische Effekte auf Bewehrungsstahl auch nicht die alleinige Ursache darstellen.

Vorschädigungen, die durch die Erstellung der Beschichtungen entstehen wie z. B. Poren oder Risse sollten statistisch verteilt auf den Werkstoffoberflächen vorliegen. Die regelmäßigen Anordnungen der Schadstellen bei der hydrolytischen Korrosion deuten daher auf eine andere Ursache hin. Im Folgenden wird ein Modell vorgeschlagen, welches die Ausbildung von Vorschädigungen auf Basis der in den Kapiteln 9.2 und 9.3 diskutierten Reaktionen und Transportprozesse in den in der Praxis beobachteten Anordnungsmustern der Schadstellen erklärt.

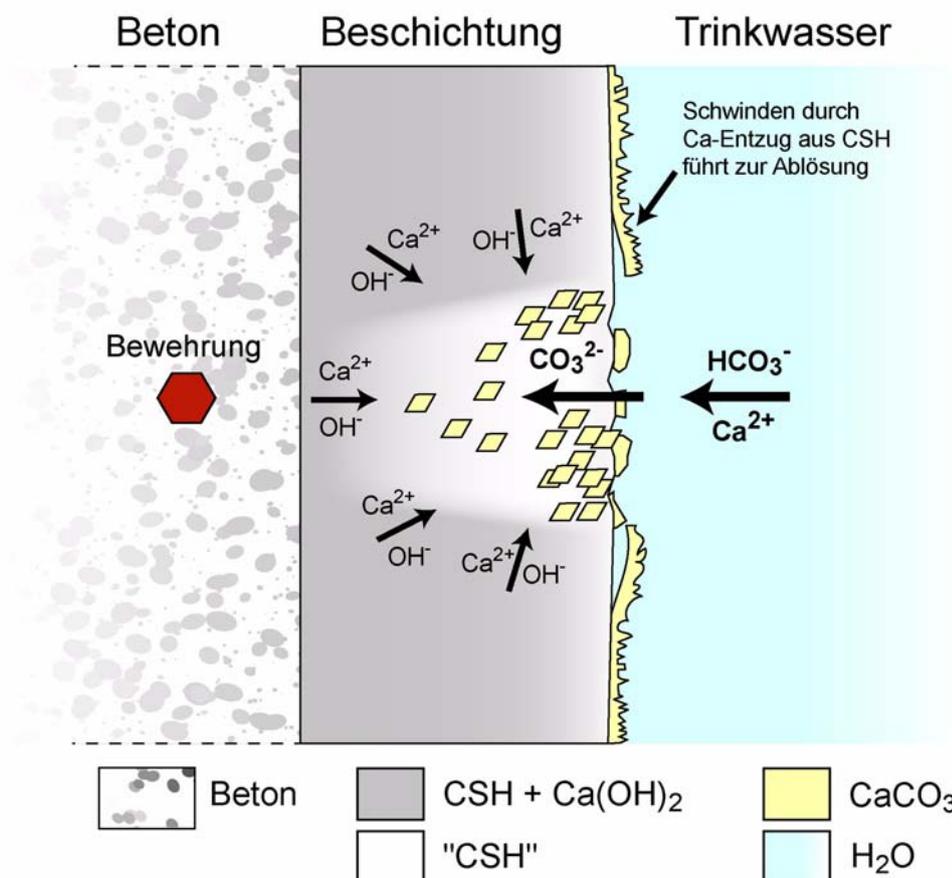
Ob sich auf einer frisch erstellten Oberfläche eines zementgebundenen Werkstoffs ein transporthemmender Bewuchs von Calciumcarbonat ausbilden kann, wird maßgeblich durch die Randbedingungen, denen das Material direkt nach der Erstellung ausgesetzt ist, bestimmt. Kann sich in dieser Phase ein dichter, flächendeckender Calciumcarbonatbelag ausbilden, werden Transportprozesse in der Grenzfläche Werkstoff/Wasser stark eingeschränkt (Kapitel 9.3). Sind in dieser Phase an der Grenzfläche Werkstoff/Wasser beispielsweise durch Benet-

zung der Oberfläche mit Kondenswasser Randbedingungen gegeben, welche die Ausbildung eines abdichtenden Calciumcarbonatbelags verhindern (vgl. Kapitel 9.3), kommt es durch Lösungs- und Transportprozesse zu einer in die Tiefe voranschreitenden Vergrößerung des Porenraums in dem betroffenen Bereich. Bei Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  kann durch die Kristallisation von Calciumcarbonat, die dem Wasser im Bereich der Grenzfläche Werkstoff/Wasser  $\text{Ca}^{2+}$  und Kohlensäurespezies entzieht, diese Calciumauslaugung noch effizient gefördert werden. Auf diesem Weg werden Transportprozesse durch die fehlende Ausbildung einer transporthemmenden Calciumcarbonatschicht und darüber hinaus durch eine Gefügeschädigung des zementösen Bindemittels in den betroffenen Bereichen erleichtert.

Auf den Oberflächen frisch erstellter zementgebundener Beschichtungen kann es in der Praxis aufgrund der niedrigen Temperaturen und der hohen relativen Luftfeuchtigkeiten leicht zur Kondensation von Wasser kommen. Ein Temperaturgradient zwischen der Atmosphäre einer entleerten Wasserkammer, in welcher Beschichtungsarbeiten durchgeführt werden, kann sich beispielsweise ausbilden, wenn die zu beschichtende Wand als Außenwand in Kontakt mit dem Erdreich steht oder eine Trennwand zu einer weiteren Wasserkammer darstellt, die mit kaltem Trinkwasser befüllt ist. Die in Praxisberichten (z. B. Kollmann und Wolf, 2001) erwähnte Hypothese eines möglichen schädigenden Einflusses durch Kondensatbildung kann zwar regelmäßige Anordnungen der Schadstellen, die z. B. Verlaufsspuren von Wasser nachzeichnen (Abbildung 26) oder auf herabtropfendes Wasser hindeuten (Abbildung 24), jedoch nicht die Anordnung der Schadstellen in orthogonalen Mustern erklären (Abbildung 25a).

Fenchel und Müller (2006) zeigten anhand thermographischer Untersuchungen an Betonoberflächen, dass zwischen der Temperatur der Werkstoffoberfläche und der Position des Bewehrungsstahls ein Zusammenhang besteht. Sie stellten fest, dass Oberflächenbereiche direkt über dem Bewehrungsstahl aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit von Stahl gegenüber dem angrenzenden zementgebundenen Material schneller abkühlen als Bereiche, unter welchen kein Stahl lokalisiert ist. Die daraus resultierende inhomogene Temperaturverteilung der Werkstoffoberfläche kann zu einer präferenziellen Kondensation in denjenigen Bereichen führen, in welchen Wärme durch den dahinter liegenden Stahl leichter abgeführt werden kann. In diesen Bereichen können lokal begrenzt die in den Kapiteln 9.2 und 9.3 diskutierten reaktiven Transportprozesse ablaufen (vgl. Abbildung 101), die unter diesen Bedingungen einerseits die Ausbildung einer transporthemmenden, deckenden Calciumcarbonatschicht auf den Werkstoffoberflächen verhindern und andererseits eine Gefügeschädigung des zementösen Bindemittels der Beschichtungsmörtel zur Folge haben. Dieses Reaktionsmodell, welches die Ausbildung lokaler Vorschädigungen in frisch erstellten zementgebundenen Werkstoffen sowie die in





**Abbildung 112:** Schematische Darstellung des lokal ausgeprägten Reaktionsfortschritts der hydrolytischen Korrosion von der wasserberührten Oberfläche hin zu tieferen Bereichen des Werkstoffs an einer durch Reaktion mit Kondenswasser vorgeschädigten Stelle

Voraussetzung für diesen Reaktionsmechanismus ist die kontinuierliche Zutrittmöglichkeit von Kohlensäurespezies aus dem Trinkwasser während der Behälternutzung in den Porenraum des Werkstoffs. Infolge des durch die chemischen Veränderungen verursachten Schwindens durch Calciumentzug aus den CSH-Phasen können sich Calciumcarbonatdeckschichten intakter Oberflächenbereiche ablösen, die an einen vorgeschädigten Bereich angrenzen. Auch durch die Erhöhung der Porosität infolge des lösenden Angriffs auf den Zementstein ist prinzipiell der diffusive Eintrag von Kohlensäurespezies in den Porenraum möglich. Unter diesen Bedingungen wird die Ausbildung einer transporthemmenden Calciumcarbonatschicht - wie sie sich beispielsweise beim Kontakt frischer Zementsteinoberflächen mit hartem, leicht kalkabscheidendem Trinkwasser ausbildet (Kapitel 9.2 und 9.3) - auf der wasserberührten Werkstoffoberfläche erschwert, die einen diffusiven Zutritt von Kohlensäurespezies aus dem Trinkwasser behindern könnte. Der reaktive „Grenzflächenbereich“, in welchem die Kristallisationsprozesse ablaufen, verlagert sich in tiefere Bereiche des Werkstoffs.

Nach dem hier vorgeschlagenen Modell ist die treibende Kraft der Schädigungsreaktion die kontinuierliche Kristallisation von Calciumcarbonat, die durch diffusionskontrollierte Bereitstellung von Kohlendäurespezies in den Porenraum aufrechterhalten wird. Die Reaktion läuft bevorzugt in Bereichen ab, die durch einen Angriff von Kondenswasser durch Lösungs- und Kristallisationsprozesse vorgeschädigt sind. Das Modell steht im Einklang mit den an Praxisfällen ermittelten chemisch-mineralogischen Charakteristika der geschädigten Bereiche und kann alle in der Praxis beobachteten Erscheinungsbilder der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Beschichtungen in Trinkwasserbehältern schlüssig erklären.

### **9.7 Einflussfaktoren auf die hydrolytische Korrosion zementgebundener Werkstoffe in der Nutzungsphase der Trinkwasserbehälter**

Nach dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell kann prinzipiell die hydrolytische Korrosion zementgebundener Werkstoffe ablaufen, ohne dass eine äußere treibende Kraft den reaktiven Transport beschleunigt. Bezüglich der zeitlichen Entwicklung der Schädigung müssen jedoch neben den Randbedingungen, die zur Ausbildung von Vorschädigungen im Werkstoffgefüge zementgebundener Beschichtungen im Zuge ihrer Erstellung führen können, die vielfältigen möglichen Faktoren Berücksichtigung finden, die in der Nutzungsphase die Reaktionsgeschwindigkeit der hydrolytischen Korrosion beeinflussen können.

Der reaktive Transport wird zwangsläufig durch die hydromechanischen Gegebenheiten beeinflusst, die sich aus Befüllung und Entleerung der Behälter ergeben, da sich durch die Wasserwechsel, aber auch durch in einer Phase der Behälterentleerung an den Wänden herablaufendes Kondens- oder Trinkwasser die chemischen Gleichgewichte im Bereich der Grenzfläche Werkstoff/Wasser verschieben können. In diesem Zusammenhang ist auch eine mögliche Beeinflussung der chemischen Gleichgewichte durch die Stoffwechselaktivität von Biofilmen (Herb, 1999) auf den Oberflächen zu berücksichtigen. Der potenzielle Einfluss von Änderungen des hydrostatischen Drucks infolge von Wasserstandsschwankungen auf die Transportprozesse (Boos, 2003) in den unter den Praxisbedingungen in der Regel wassergesättigten Werkstoffen (vgl. Kapitel 2.4.1) muss im Zusammenhang mit dem Werkstoffgefüge gesehen werden (vgl. Kapitel 2.4.3.1). Inwieweit ein von Boos (2003) postulierter gesteigerter Eintrag von Wasser in das Porengefüge durch Druckdifferenzen infolge von Wasserstandsschwankungen von wenigen Metern forciert werden kann, müsste in Abhängigkeit von der Porosität und Porenradienverteilung des Werkstoffs - unter Berücksichtigung der Kompressibilität des Porenwassers und des Anteils von gegebenenfalls im Porengefüge eingeschlossener Luft - beurteilt werden.

Die vorliegenden Untersuchungen belegen (Kapitel 9.5), dass die Anwesenheit elektrischer Felder die Transportprozesse substantiell beeinflusst. Dies wird durch die Untersuchungen von Zhang und Buenfeld (1997, 2000) untermauert, die zeigten, dass sich durch Diffusionsprozesse an der Grenzfläche zementgebundener Werkstoffe Membranpotenziale der Größenordnung von  $\sim 40$  mV ausbilden können. Die Autoren stellten fest, dass die sich durch Diffusion aufbauenden elektrischen Felder wiederum einen signifikanten Einfluss auf den Ionentransport haben. Folglich ist davon auszugehen, dass die deutlich höheren Potenzialdifferenzen, die auf der Bewehrung von Trinkwasserbehältern nachgewiesen wurden (z. B. Gerdes und Wittmann, 1995) die zeitliche Entwicklung der hydrolytischen Korrosion nachhaltig beeinflussen können. Vor diesem Hintergrund sollte die Hypothese der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch elektrische Phänomene auf der Bewehrung (z. B. Gerdes und Wittmann, 1992; Wittmann, 1996; Gerdes und Wittmann, 1995) bei der Konzeption dauerhafter zementgebundener Oberflächenschutzsysteme weiterhin in der Praxis Berücksichtigung finden.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Vor dem Hintergrund, dass zementgebundene Systeme, die in ständigem Kontakt mit Wässern stehen, die nach DIN 4030-1 (1991) als nicht betonangreifend gelten, chemischen Veränderungen unterliegen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Wechselwirkungen zwischen zementgebundenen Werkstoffen und Wässern unterschiedlicher Zusammensetzungen untersucht.

Ein Beispiel für diese werkstoffschädigenden Reaktionen in diesem Zusammenhang ist die hydrolytische Korrosion zementgebundener Beschichtungen auf den Innenflächen von Trinkwasserbehältern. Bei dieser Korrosionsform tritt eine lokal ausgeprägte Werkstoffersetzung infolge eines ständigen Kontakts mit Trinkwasser auf, die sich durch einen sehr schnellen und vollständigen Werkstoffabbau und die Anordnung geschädigter Stellen in regelmäßigen, z. T. orthogonalen Mustern auszeichnet.

Schwerpunkte dieser Arbeit bildeten detaillierte Untersuchungen von Reaktionen und Transportprozessen im Bereich der Grenzfläche Zementstein/Wasser (i) an frisch freigelegten Zementsteinoberflächen sowie (ii) an nachbehandelten Oberflächen von Werkstoffsystemen jungen Alters, wie sie in der Praxis der Trinkwasserspeicherung vorkommen. Ferner wurden (iii) Zusammenhänge zwischen Werkstoffeigenschaften und dem reaktiven Transport unter reaktionsbeschleunigenden Bedingungen untersucht.

Aus den vorliegenden Untersuchungen wurde ein Modell abgeleitet, welches die in der Praxis bislang beobachteten Erscheinungsformen der Schädigung durch hydrolytische Korrosion erklärt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass der Kontakt mit hartem Leitungswasser nur an der Grenzfläche Zementstein/Wasser zu einer Kristallisation von Calciumcarbonat innerhalb von Stunden führt. Es bildet sich eine Deckschicht, die eine Diffusionsbarriere für weitergehende Transportprozesse darstellt. Dies konnte mittels hochaufgelöster Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung (EsB) an FIB-Schnitten gezeigt werden, da der Zementstein selbst wenige  $\mu\text{m}$  unterhalb dieser - bei elektronenmikroskopischer Betrachtung - porenfreien, scharf abgegrenzten Deckschicht keine Anzeichen einer signifikanten Veränderung der Zusammensetzung aufwies.

Vergleichbare Calciumcarbonatschichten bilden sich auch während der Nachbehandlung auf zementgebundenen Werkstoffen aus. Die Untersuchungen zeigen, dass Transportprozesse durch derartige Schichten zwar noch prinzipiell ablaufen können, jedoch bei den durchgeführten Versuchen bis zum Werkstoffalter von 28 d zu keinen signifikanten Veränderungen der chemischen Zusammensetzung im Bereich unterhalb dieser Schichten führten. Dadurch wird belegt, dass die Eigenschaften dieses nur wenige  $\mu\text{m}$  dicken Bereichs der Grenzfläche

Werkstoff/Wasser maßgeblich die Widerstandsfähigkeit des Werkstoffs gegenüber lösenden Angriffen durch Wässer unterschiedlicher Zusammensetzung bestimmen.

In Kontakt mit VE-Wasser, welches eine vergleichbare Zusammensetzung wie Kondenswasser hat, wurden neben Gefügeveränderungen durch Lösung von Calciumhydroxid Veränderungen des Werkstoffgefüges nachgewiesen, die ihre Ursache in mikrostrukturellen Veränderungen des CSH-Gels haben. Es konnte gezeigt werden, dass der Mechanismus des differentiellen Schwindens infolge des Ca-Entzugs der CSH-Phasen zur Rissbildung und sogar zur Ablösung von Calciumcarbonatdeckschichten führen kann. Damit werden Wegsamkeiten erzeugt, die weitergehende lösende Angriffe ermöglichen. Aus diesem Grunde ist dieser Mechanismus von zentraler Bedeutung für die räumliche Weiterentwicklung von derartigen werkstoffschädigenden Reaktionen. Dieses Werkstoffverhalten wurde bislang nicht im Zusammenhang mit Schädigungsreaktionen an zementgebundenen Werkstoffen in der Praxis berücksichtigt.

Es konnte gezeigt werden, dass bei einer VE-Wasser-Exposition von zementgebundenen Werkstoffen in Anwesenheit von Kohlensäurespezies zwar die Kristallisation von Calciumcarbonat einsetzt, diese aber nicht zur Ausbildung deckender, transporthemmender Deckschichten führt. Vielmehr werden durch diese Reaktionen Konzentrationsgradienten aufrecht erhalten und eine weitere Ca-Auslaugung des unterliegenden Zementsteins erzwungen. Die dadurch bedingte Veränderung der Porenwasserchemie bewirkt die Kristallisation von Calciumcarbonat auch in tieferen Bereichen des Werkstoffs. Auf diesem Wege kann sich die chemische Werkstoffveränderung räumlich ausbreiten und sukzessive zur mechanischen Destabilisierung in den von dieser Reaktion erfassten Bereichen führen. Besonders intensiv können diese Reaktionen ablaufen, wenn durch die chemisch-physikalischen Randbedingungen Kohlensäurespezies verfügbar sind. Dies ist beispielsweise der Fall bei Kondenswasserfilmen, die bei niedrigen Temperaturen große Mengen von atmosphärischem  $\text{CO}_2$  lösen können. Aufgrund der kurzen Wege können die gelösten Kohlensäurespezies schnell zum Reaktionsort, d. h. in das Porengefüge zementgebundener Werkstoffe eindringen, wenn es nicht durch diffusionshemmende Deckschichten aus Calciumcarbonat geschützt ist. Besonders anfällig gegenüber diesem sich durch Calciumcarbonatkristallisation selbst erhaltenden Angriff sind frisch hergestellte zementgebundene Werkstoffe, die noch nicht hinreichend durch deckende Calciumcarbonatschichten geschützt sind.

Aus diesen Ergebnissen konnte ein Modell abgeleitet werden, welches die bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt diskutierten Reaktionsmechanismen der hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe in Trinkwasserbehältern ergänzt und dadurch den gesamten Mecha-

nismus nachvollziehbar macht. Nach diesem Modell entwickeln sich die typischen lokalen Schädigungen ausgehend von Vorschädigungen, die bei frisch erstellten Beschichtungen infolge der Reaktion mit Kondenswasser auftreten.

Bei der Herstellung der zementgebundenen Beschichtungen in den geschlossenen Wasserkammern liegt praktisch eine relative Luftfeuchtigkeit von nahezu 100% vor. Durch den Kontakt mit dem angrenzenden Erdreich bzw. mit weiteren Wasserkammern, die mit niedrig temperiertem Trinkwasser befüllt sind, liegen Oberflächentemperaturen vor, die eine Kondensatbildung zulassen. Findet nun lokal eine Kondensation statt, beispielsweise durch lokale Unterschiede in der Oberflächentemperatur, können diese Flächen, wie bereits beschrieben, vorgeschädigt werden. Die in vielen Fällen beobachtete Anordnung der geschädigten Stellen in orthogonalen Mustern hat nach dem in dieser Arbeit entwickelten Modell ihre Ursache in der Inhomogenität bezüglich der Temperaturverteilung auf der Oberfläche der Beschichtungen, welche beispielsweise auch durch die vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit des Bewehrungsstahls verursacht werden kann. In diesen vorgeschädigten Bereichen können während der Nutzungsphase der Trinkwasserbehälter reaktive Transportprozesse bevorzugt ablaufen und nach den aus den vorliegenden Untersuchungen abgeleiteten Mechanismen den Werkstoff weiter schädigen. Damit lassen sich diffusionskontrollierte lokale Schadensprozesse erklären, die teilweise über Jahre oder Jahrzehnte zu einer Schädigung der Beschichtung führen.

Die bisher beschriebenen Modelle zum beschleunigten reaktiven Transport gehen von der Wirkung elektrischer Felder oder eines hydraulischen Gradienten aus. Die vergleichenden Untersuchungen des unter dem Einfluss elektrischer Felder beschleunigten reaktiven Transports zeigen, dass Werkstoffe, die infolge eines niedrigen  $w/z$ -Wertes ein dichtes Gefüge aufweisen, widerstandsfähiger gegenüber reaktiven Transportprozessen sind als porösere Werkstoffe mit höheren  $w/z$ -Werten. In der Praxis bereits nachgewiesene elektrische Felder können daher den reaktiven Transport in durch Kondenswasser vorgeschädigten Bereichen begünstigen. Entsprechendes gilt für die Wirkung von Druckschwankungen.

Aus den vorliegenden Ergebnissen lässt sich ableiten, dass der Einfluss der Transporteigenschaften der wenige  $\mu\text{m}$  dicken Werkstoffrandzone auf die Dauerhaftigkeit zementgebundener Werkstoffe in ständigem Kontakt mit Wasser ebenso eine zentrale Rolle spielt wie die durch den  $w/z$ -Wert bestimmte Entwicklung des Porengefüges des gesamten Werkstoffs. Die Eigenschaften dieser Werkstoffrandzone entwickeln sich während der Nachbehandlungsphase. Für die Praxis bedeutet das auch, dass in Zukunft durch Einsatz geeigneter Monitoring-systeme die Verhältnisse im Trinkwasserbehälter besser überwacht werden sollten, um eine übermäßige Kondensatbildung vermeiden zu können.

Ein Ziel weiterführender Untersuchungen muss daher sein, quantitative Zusammenhänge zwischen den Randbedingungen in der Nachbehandlungsphase und den Transporteigenschaften des Grenzflächenbereichs zu ermitteln. Aus derartigen Untersuchungen sollten Bewertungskonzepte abgeleitet werden, mit deren Hilfe der Erfolg von Nachbehandlungsmaßnahmen gezeigt werden kann bzw. Vorschädigungen, die sich durch Kondensatbildung auf den Werkstoffoberflächen ausgebildet haben, frühzeitig erkannt werden können.

## 11 Literatur

- ADAM T. (2006): Ein Modell zur Beschreibung der Hydratation von Beton in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt, Dissertation TU Darmstadt, 1998.
- ADENOT F. (1992): Durabilité du béton: caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment, Dissertation, Université d'Orléans, Frankreich
- ALARCON-RUIZ L., PLATRET G., MASSIEU E., EHRLACHER A. (2005): The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 609-613
- ALLEN A. J., THOMAS J. J., JENNINGS H. M. (2007): Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement, *Nat. Mater.*, **6**, 311-316
- ANDAC M., GLASSER F. P. (1998): The effect of test conditions on the leaching of stabilised MSWI-fly ash in Portland cement, *Waste Manage.*, **18**, 309-319
- ANDAC M., GLASSER F. P. (1999): Long-term leaching mechanisms of Portland cement-stabilized municipal solid waste fly ash in carbonated water, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 179-186
- ATKINS P. W. (1990): *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2. korr. Nachdruck der 1. Aufl., 890
- BALLIM Y. (1993): Curing and the durability of OPC, fly ash and blast-furnance slag concretes, *Mater. Struct.*, **26**, 238-244
- BECKHOFF B., KANNGIESSER B., LANGHOFF N., WEDELL R., WOLFF H. (2006): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, ISBN 3-540-28603-9
- BEDDOE R. E., DORNER H. W. (2005): Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 2333-2339
- BENTUR A., JAEGERMANN C. (1991): Effect of Curing and Composition on the Properties of the Outer Skin of Concrete, *J. Mater. Civ. Eng.*, **3**, 252-262
- BENTZ D. P., HANSEN K. K., MADSEN H. D., VALLÉE F., GREISEL E. J. (2001): Drying/hydration in cement pastes during curing, *Mater. Struct.*, **34**, 557-565
- BERNER U. R. (1992): Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment, *Waste Manage.*, **12**, 201-219
- BOOS P. (2003): Herstellung dauerhafter zementgebundener Oberflächen im Trinkwasserbereich - Korrosionsanalyse und technische Grundanforderungen. Schriftenreihe der Zementindustrie, **64**, Verlag Bau+Technik, Düsseldorf, Dissertation
- BOOS P., THIELEN G., SCHMITT-RIEGRAF C. (2004): Technische Grundsätze bei der Instandsetzung von Trinkwasserbehältern aus Beton. TI.1, *Betontechnische Berichte 2001-2003*, **29**, 191-203
- BREIT W. (2004): Anforderungen an zementgebundene Baustoffe in Trinkwasserbehältern, *bbr Fachmagazin für Brunnen- und Leitungsbau*, **9**, 46-51
- CARDE C., FRANCOIS R. (1997a): Aging damage model of concrete behavior during the leaching process, *Mater. Struct.*, **30**, 465-472

- CARDE C., FRANCOIS R. (1997b): Physicochemical equilibria of cement based materials in aggressive environments - experiment and modeling, *Cem. Concr. Res.*, **27**, 539-550
- CASTELLOTE M., TURRILLAS X., ANDRADE C., ALONSO C., RODRIGUEZ M. A., KVICK A.. (2004): In situ accelerated leaching of cement paste by application of electrical fields monitored by synchrotron X-ray diffraction, *Appl. Phys. A*, **79**, 661-669
- CHAPPUIS J. (1999): A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials, *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **156**, 223-241
- CHEN J. J., THOMAS J. J., JENNINGS H. M. (2006): Decalcification shrinkage of cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 801-809
- CHRISP T. M., McCARTER W. J., STARRS G., BASHEER P. A. M., BLEWETT J. (2002): Depth-related variation in conductivity to study cover-zone concrete during wetting and drying, *Cement Concrete Comp.*, **24**, 415-426
- CRAMMOND N. (2002): The occurrence of thaumasite in modern construction – a review, *Cem. Concr. Compos.*, **24**, 393-402
- CUBILLAS P., KÖHLER S., PRIETO M., CAUSSERAND C., OELKERS E. H. (2005): How do mineral coatings affect dissolution rates? An experimental study of coupled  $\text{CaCO}_3$  dissolution- $\text{CdCO}_3$  precipitation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 23, 5459-5476
- CUI L., CAHYADI J. H. (2001): Permeability and pore structure of OPC paste, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 277-282
- DBV e. V. (1996): Zugabewasser für Beton, DBV-Merkblatt
- DIN 4030-1 (1991): Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase
- DIN 66133 (1993): Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion
- DIN EN 1008 (2002): Zugabewasser für Beton - Festlegung für die Probenahme, Prüfung und Beurteilung der Eignung von Wasser, einschließlich bei der Betonherstellung ausfallendem Wasser als Zugabewasser für Beton, Ausgabe: 2002-10
- DIN EN 12620 (2003): Gesteinskörnungen für Beton
- DIN EN 13139 (2002): Gesteinskörnung für Mörtel
- DOW C., GLASSER F. P. (2003): Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials, *Cem. Concr. Res.*, **33**, 147-154
- DUCHESNE J., REARDON, E. J. (1995): Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 5, 1043-1053
- EN 197-1 (2004): Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, Deutsche Fassung EN 197-1:2000 + A1:2004
- EN ISO 12677 (2003): Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch Röntgenfluoreszenz, Schmelzaufschluss-Verfahren, Deutsche Fassung
- ESPINOSA R. M., FRANKE L. (2006): Ink-bottle pore-method: Prediction of hygroscopic water content in hardened cement paste at variable climatic conditions, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1954-1968

- FAUCON P., ADENOT F., JORDA M., CABRILLAC R. (1997): Behaviour of crystallized phases of Portland cement upon water attack, *Mater. Struct.*, **30**, 480-485
- FAUCON P., LE BESCOP P., ADENOT F., BONVILLE P., JACQUINOT J. F., PINEAU F., FELIX B. (1996): Leaching of cement: study of the surface layer, *Cem. Concr. Res.*, **26**, 11, 1707-1715
- FELDMANN P. F., SEREDA P. J. (1968): A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, *Matériaux et Constructions*, **1**, 509-520
- FENCHEL M., MÜLLER H. S. (2006): Zerstörungsfreie Ortung von Gefügestörungen in Betonbodenplatten, DGZfP-Berichtsband 100-CD, Vortrag 11, Fachtagung Bauwerksdiagnose - Praktische Anwendungen zerstörungsfreier Prüfungen, Berlin
- FERNÁNDEZ-DÍAS L., ASTILLEROS J. M., PINA C. M. (2006): The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations, *Chem. Geol.*, **225**, 314-321
- FLEMMING H.-C. (1996): Biokorrosion zementgebundener Werkstoffe. - In: Wittmann F. H. und Gerdes A. [Hrsg.]: Zementgebundene Beschichtungen in Trinkwasserbehältern, WTA-Schriftenreihe, **12**, Aedificatio-Verlag, Freiburg i. Br., IRB-Verlag, Stuttgart, 9-26
- FRANKE B. (1941): A new method for determining calcium oxide and calcium hydroxide in the presence of hydrous and anhydrous calcium silicate, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **247**, 180-184
- FRIMMEL F. H. (1999): Trinkwasserversorgung. - In: Frimmel F. H. [Hrsg.]: Wasser und Gewässer: Ein Handbuch, Spektrum, Akad. Verl., ISBN 3-8274-0177-1, 335-368
- GALLÉ C. (2001): Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - A comparative study between oven, vacuum, and freeze-drying, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1467-1477
- GALLUCCI E., SCRIVENER K., GROSO A., MARGARITONDO G., STAMPANONI M. (2004): X-ray microtomography of cementitious materials, *PSI Scientific Report 2003*, **VII**, 46-47
- GALLUCCI E., SCRIVENER K., GROSO A., STAMPANONI M., MARGARITONDO G. (2007): 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography ( $\mu$ CT): *Cem. Concr. Res.*, **37**, 360-368
- GARBEV K. (2004): Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H Phasen), *Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6877*, Dissertation, Universität Heidelberg
- GÉRARD B. (1996): Contribution to the mechanical, chemical, and transport coupling in long-term behavior of radioactive waste repository structures, *Dissertation, Université Laval, Québec, Canada/ École Normale Supérieure de Cachan, Frankreich*
- GERDES A. (1996): Wechselwirkungen zementgebundener Werkstoffe mit Wasser. - In: Wittmann F. H. und Gerdes A. [Hrsg.]: Zementgebundene Beschichtungen in Trinkwasserbehältern, WTA-Schriftenreihe, **12**, Aedificatio-Verlag, Freiburg i. Br., IRB-Verlag, Stuttgart, 9-26
- GERDES A. (1999): Hydrolyse einer zementgebundenen Beschichtung in ständigem Kontakt mit Wasser, 5. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen - „MSR '99“, AEDIFICATIO Publishers, 695-706
- GERDES A., WITTMANN F. H. (1992): Electrochemical Degradation of Cementitious Materials, *Proceedings of 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi*, 409-415

- GERDES A., WITTMANN F. H. (1995): Beständigkeit zementgebundener Beschichtungen unter dem Einfluss elektrischer Felder. *Int. Z. Bauinstandsetzen*, **1**, 73-86
- GERDES A., WITTMANN F. H. (1999): Dauerhafte zementgebundene Beschichtungen in Trinkwasserbehältern - Anforderungen für die Praxis, 5. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen - „MSR '99“, AEDIFICATIO Publishers, 707-718
- GERDES A., WITTMANN F. H. (2003): Langzeitverhalten von zementgebundenen Beschichtungen in Trinkwasserbehältern, 6th International Conference on Materials Science and Restoration, MSR-VI, AEDIFICATIO Publishers, 113-124
- GRASSMANN O., LÖBMANN P. (2004): Biomimetic nucleation and growth of  $\text{CaCO}_3$  in hydrogels-incorporating carboxylate groups, *Biomaterials*, **25**, 277-282
- GRUBE H., RECHENBERG W. (1987a): Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer, *beton*, **11**, 446-451
- GRUBE H., RECHENBERG W. (1987b): Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer, *beton*, **12**, 495-498
- GUILLOE E., MORANVILLE M. (2004): Physical and chemical modeling of Portland cement pastes under seawater attack, ACBM/RILEM Symposium "Advances in Concrete through Science and Engineering"
- HAGA K., SHIBATA M., HIRONAGA M., TANAKA S., NAGASAKI S. (2005a): Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 943-950
- HAGA K., SUTOU S., HIRONAGA M., TANAKA S., NAGASAKI S. (2005b): Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1764-1775
- HARRIS A. W., MANNING M. C., TEARLE W. M., TWEED C. J. (2002): Testing of models of the dissolution of cements-leaching of synthetic CSH gels, *Cem. Concr. Res.*, **32**, 731-746
- HENNING O., KNÖFEL D. (1997): *Baustoffchemie – eine Einführung für Bauingenieure und Architekten*, Verlag für Bauwesen, Berlin, und Bauverlag, Wiesbaden
- HERB S. (1999): Biofilmbildung auf mineralischen Oberflächen in Trinkwasserbehältern. *Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft*, Technische Universität München, **149**, Dissertation
- HEROLD G. (1999): Korrosion zementgebundener Werkstoffe in mineralsauren Wässern. Heft 36 der Schriftenreihe des Institutes für Massivbau und Baustofftechnologie, Dissertation, Universität Karlsruhe
- IUPAC (1972): *Manual of Symbols and Terminology*, App. 2, Part I, Coll. Surface Chem., Pure and Appl. Chem., **31**, 578
- JACOBS F. (1994): *Permeabilität und Porengefüge zementgebundener Werkstoffe*, Dissertation, ETH Zürich, No. 10818
- JAUBERTHIE R., RENDELL F. (2003): Physicochemical study of the alteration surface of concrete to ammonium salts, *Cem. Concr. Res.*, **33**, 85-91
- JENNINGS H. M. (2000): A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 101-116

- JENNINGS H. M., PRATT P. L. (1979): An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction period, *Cem. Concr. Res.*, **9**, 501-506
- JENNINGS H. M., PRATT P. L. (1991): Formation of a Protective Layer During the Hydration of Cement, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, No. 6, 1669-1673
- JENNINGS H. M., THOMAS J. J., GEVRENOV J. S., CONSTANTINIDES G., ULM F.-J. (2007): A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 329-336
- KAMALI S., GÉRARD B., MORANVILLE M. (2003): Modelling the leaching kinetics of cement-based materials-influence of materials and environment, *Cem. Concr. Compos.*, **25**, 451-458
- KAMPEN R. (2005): Betonzusätze Zusatzmittel und Zusatzstoffe, *Zement-Merkblatt Betontechnik B3*, Hrsg.: Verein Deutscher Zementwerke e. V., Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf
- KAUFMANN J., HOLZER L., INDUTNYI F., GASSER PH., MÜNCH B. (2003): The 3D pore structure of cement paste investigated with DualBeam FIB (Focused Ion Beam), *GDCh Monographie, Bauchemie von der Forschung bis zur Praxis*, **27**, 202-208
- KAUFMANN J., STUDER W. (1995): One dimensional water transport in covercrete - application of nondestructive methods, *Mater. Struct.*, **28** (176), 115-124
- KERN R. (1998): Der Einfluss der Austrocknung auf die Wasserbindung und Eigenschaften der Betone, Dissertation TU Darmstadt
- KIESSL K. (1983): Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen, Dissertation, Universität Essen Gesamthochschule
- KOELLIKER E. (1986a): Zur hydrolytischen Zersetzung von Zementstein und zum Verhalten von Kalkzuschlag bei der Korrosion von Beton durch Wasser, *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, **4**, 234-239
- KOELLIKER E. (1986b): Skins of calciumcarbonate and their significance for the corrosion of concrete, 8th Int. Congr. Chem. Cement, Rio de Janeiro
- KOLLMANN H., WOLF H.-D. (2001): Gestreut oder aufgereiht - Fleckige Farbveränderungen an Innenbeschichtungen von Trinkwasserbehältern, *B + B*, **5**, 36 - 41
- KORPA A., TRETTIN R. (2006): The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 634-649
- KREIJGER P. C. (1971): The Skin of Concrete – Composition and Properties, *Matériaux et Constructions*, **4**, No. 20, 107-114
- KRUS M. (1995): Feuchtetransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe - Theoretische Grundlagen und neue Meßtechniken, Dissertation, Universität Stuttgart
- KURUMISAWA K., TANAKA K. (2006): Three-dimensional visualization of pore structure in hardened cement paste by the gallium intrusion technique, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 330-336
- LANGE D. A., SUJATA K., JENNINGS H. M. (1991): Observation of wet cement using electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **37**, 243-238

- LE BELLÉGO C., GÉRARD B., PIJAUDIER-CABOT G. (2000): Chemo-Mechanical Effects in Mortar Beams Subjected to Water Hydrolysis, *J. Eng. Mech.*, **März 2000**, 266-272
- LIOLIOU M. G., PARASKEVA C. A., KOUTSOUKOS P. G., PAYATAKES A. C. (2007): Heterogeneous nucleation and growth of calcium carbonate on calcite and quartz, *J. Colloid Interface Sci.*, **308**, 421-428
- LOCHER F. W., RICHARTZ W., SPRUNG S. (1976): Erstarren von Zement, Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung, *Zement-Kalk-Gips*, **29**, 435-442
- LOTHENBACH B., WINNEFELD F. (2007): Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 209-226
- LOTHENBACH B., WINNEFELD F., ALDER C., WIELAND E., LUNK P. (2006): Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 483-491
- MAINGUY M., TOGNAZZI C., TORRENTI J.-M., ADENOT F. (2000): Modelling of leaching in pure cement paste and mortar, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 83-90
- MATSCHER T., LOTHENBACH B., GLASSER F. P. (2007): The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 551-558
- MATSUSHITA T., HOSHINO S., MARUYAMA I., NOGUCHI T., YAMADA K. (2007): Effect of Curing Temperature and Water to Cement Ratio on Hydration of Cement Compounds, *Proc. of Int. Cong. on Chem. of Cem.*, TH2-07.3, 2007.7
- MORANVILLE M., KAMALI S., GUILLON E. (2004): Physicochemical equilibria of cement based materials in aggressive environments - experiment and modeling, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1569-1678
- MÜLLER R. O., TANNER F. E. (1993): Betonschäden in Trinkwasserreservoirs: Sind Ausgleichsströme von Makroelementen die Ursache?, *GWA Gas Wasser Abwasser*, **73**, 10, 795-802
- NAVI P., PIGNAT C. (1996): Simulation of Cement Hydration and the Connectivity of the Capillary Pore Space, *Adv. Cement Base. Mater.*, **4**, 58-67
- NEUBAUER C. M., JENNINGS H. M. (1996): The role of Environmental Scanning Electron Microscope in the Investigation of Cement-Based Materials, *Scanning*, **18**, 515-521
- NEVILLE A. (2004): The confused world of sulfate attack on concrete, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1275-1296
- NGALA V. T., PAGE C. L. (1997): Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **27**, no. 7, 995-1007
- NOLAN É. ALI M. A., BASHEER P. A. M., MARSH B. K. (1997): Testing the effectiveness of commonly used site curing regimes, *Mater. Struct.*, **30**, 53-60
- ODLER I. (1998): Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. - In: Hewlett P. C. [ed.]: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Edition, Arnold, London, 241-297
- OLSON R. A., NEUBAUER C. M., JENNINGS H. M. (1997): Damage to the Pore Structure of Hardened Cement Paste by Mercury Intrusion, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2454-2458

- PARKHURST D. L. (1995): User's Guide to PHREEQC - A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations, Water-Resources Investigations Report 95-4227, United States Geological Survey
- PATEL R. G., KILLOH D. C., PARROT L. J., GUTTERIDGE W. A. (1988): Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in Portland cement paste, *Mater. Struct.*, **21**, 192-197
- POWERS T. C. (1958): Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 1-6
- POWERS T. C., BROWNYARD T. L. (1948): Studies of the physical properties of hardened portland cement paste, *Research Laboratories of the Portland Cement Association Bulletin*, **22**, 381-391
- ROTHSTEIN D., THOMAS J. J., CHRISTENSEN B. J., JENNINGS H. M. (2002): Solubility behaviour of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time, *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1663-1671
- RÜBNER K., FRITZ T., JACOBS F. (2001): Ringversuch zur Quecksilberporosimetrie an Zementmörtel, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM Forschungsbericht **250**, ISBN 3-89701-656-7
- SAITO H., DEGUCHI A. (2000): Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 1815-1825
- SAITO H., NAKANE S., IKARIO S., FUJIWARA A. (1992): Preliminary experimental study on the deterioration of cementitious materials by an acceleration method, *Nucl. Eng. Des.*, **138**, 151-155
- SAMSON E., MARCHAND J. (2007a): Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials, *Comput. Struct.*, doi10.1016/j.compustruc.2007.04.008, Artikel im Druck
- SAMSON E., MARCHAND J. (2007b): Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 455-468
- SAMSON E., MARCHAND J., BEAUDOIN J. J. (2000): Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials - An overview, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 1895-1902
- SANZ-RUBIO E., SÁNCHEZ-MORAL S., CAÑÁVERAS J. C., CALVO J. P., ROUCHY J. M. (2001): Calcitization of Mg - Ca carbonate and Ca sulphate deposits in a continental Tertiary basin (Calatayud Basin, NE Spain): *Sedimentary Geology*, **140**, 123-142
- SASSE H. R., RIEKEN, B. (1996): Zum Kapillartransport in porösen Festkörpern. - In: Gerdes A. [Hrsg.]: *Advances in Building Materials Science, Aedificatio-Verlag, Freiburg i. Br.*, 317-344
- SCHÖNEN D. (1994): Fleckige Farbveränderungen und Zerstörung von weißer Zementmörtelaukleidung in Trinkwasserbehältern, *gwf Wasser - Abwasser*, **155**, 669-676
- SCRIVENER K. L., GARDENER E. M. (1988): Microstructural Gradients in Cement Paste around Aggregate Particles, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **114**, 77-85
- SETZER M. J. (1991): Interaction of Water with Hardened Cement Paste. - In: Mindness S. [ed.]: *Advances in Cementitious Materials, Ceram. Trans.*, **16**, American Ceramic Society, 415 -440

- SETZER M. J., WITTMANN F. H. (1974): Surface energy and Mechanical Behaviour of Hardened Cement Paste, *Appl. Phys.*, **3**, 403-409
- SMYKATZ-KLOSS, W. (1974): Differential Thermal Analysis, Wyllie P. J. [ed.]: Minerals, Rocks and Inorganic Materials, Springer-Verlag, Berlin, 185
- SNYDER K. A., BENTZ D. P. (2004): Suspended hydration and loss of freezable water in cement pastes exposed to 90% relative humidity, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 2045-2056
- SONG H.-W., KWON S.-J. (2007): Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 909-915
- SONTHEIMER H., SPINDLER P., ROHMANN U. (1980): Wasserchemie für Ingenieure, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), ZfGW-Verlag, Frankfurt am Main, ISBN 3-922671-00-4
- SOSORO M. (1995): Modell zur Vorhersage des Eindringverhaltens von organischen Flüssigkeiten in Beton, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton [Hrsg.], **446**, Beuth-Verlag, Berlin, 1-85
- SPIESS L., SCHWARZER R., BEHNKEN H., TEICHERT G. (2005): Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, Teubner, Wiesbaden, ISBN 3519005220, 523
- STARK J., MÖSER B., ECKART A. (2001a): Neue Ansätze zur Zementhydratation Teil 1, *ZKG INTERNATIONAL*, **54**, 1, 52-60
- STARK J., MÖSER B., ECKART A. (2001b): Neue Ansätze zur Zementhydratation Teil 2, *ZKG INTERNATIONAL*, **54**, 2, 114-119
- STARK J., WICHT B. (2000): Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuser Verlag, Basel
- STARK J., WICHT B. (2001): Dauerhaftigkeit von Beton - Der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuser Verlag, Basel
- STEPKOWSKA E. T., BLANES J. M., FRANCO F., REAL C., PÉREZ-RODRÍGUEZ J. L. (2003): Phase transformation on heating of an aged cement paste, *Thermochim. Acta*, **420**, 79-87
- STRUBBLE L. J. (1991): The Rheology of Fresh Cement Paste. - In: Mindness S. [ed.]: Advances in Cementitious Materials, *Ceramic Transaction*, **16**, The American Society of Ceramics, Westerville, Ohio, 7-26
- SUJATA K., JENNINGS H. M. (1992): Formation of a Protective Layer During the Hydration of Cement, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, No. 6, 1669-1673
- STUMM W., MORGAN J. (1996): Aquatic chemistry, 3. Auflage, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, 1002 pages
- SWAMY R. N., McHUGH S. (2006): Effectiveness and structural implications of electrochemical chloride extraction from reinforced concrete beams, *Cem. Concr. Compos.*, **28**, 722-733
- TAYLOR H. F. W. (1997): Cement Chemistry, 2. Auflage, Thomas Telford Services Ltd., London
- TENNIS P. D. (1999): Portland Cement Characteristics - 1998, *Concrete Technology Today*, **20**, No. 2, Hrsg.: Portland Cement Association, 1-7

- TENNIS P. D., JENNINGS H. M. (2001): A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 855-863
- THOMAS J. J., CHEN J. J., ALLEN A. J., JENNINGS H. M. (2004): Effects of the decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 2297-2307
- THOMAS J. J., ROTHSTEIN D., JENNINGS H. M., CHRISTENSEN B. J. (2003): Effect of hydration temperature on the solubility behaviour of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **33**, 2037-2047
- TRACY S. L., FRANCOIS C. J. P., JENNINGS H. M. (1998a): The growth of calcite spherulites from solution I. Experimental design techniques, *J. Cryst. Growth*, **193**, 374-381
- TRACY S. L., FRANCOIS C. J. P., JENNINGS H. M. (1998b): The growth of calcite spherulites from solution II. Kinetics of formation, *J. Cryst. Growth*, **193**, 382-388
- TSIVILIS S., KAKALI G., CHANOTAKIS E., SOUVARIDOU A. (1998): A study on the hydration of Portland limestone cement by means of TG, *J. Therm. Anal.*, **52**, 863-870
- UEBELHACK H., WITTMANN F. H. (1976): Dynamics of the Development of Structures in Colloids and Brownian Motion, *J. Phys.*, **37**, (C 6), 269-271
- VALENTI G. L., CIOFFI R. (1985): Quantitative determination of calcium hydroxide in the presence of calcium silicate hydrates, Comparison between chemical extraction and thermal analysis, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 475-478
- VAN BREUGEL K., KOENDERS E. A. B. (2000): Numerical simulation of hydration-driven moisture transport in bulk and interface paste in hardening concrete, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 1911-1914
- VAN GERVEN T., MOORS J., DUTRÉ V., VANDECASTEELE C. (2004): Effect of CO<sub>2</sub> on leaching from a cement-stabilized MSWI fly ash, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1103-1109
- VEDALAKSHMI A., SUNDARA RAJ A., SRINIVASAN S. GANESH BABU K. (2003): Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique, *Thermochim. Acta*, **407**, 49-60
- VOLKERT C. A., MINOR A. M. (2007): Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining, *MRS BULLETIN*, **32**, 389-399
- W270 (1990): Vermehrung von Mikroorganismen auf Materialien für den Trinkwasserbereich – Prüfung und Bewertung. Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW [Hrsg.], Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW, (DVGW-Regelwerk: Technische Regel, Arbeitsblatt W 270)
- W311 (1998): Planung und Bau von Wasserbehältern; Grundlagen und Ausführungsbeispiele. Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW [Hrsg.], Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW, (DVGW-Regelwerk: Technische Regel, Arbeitsblatt W 311)
- WASHBURN E. W. (1921): Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **7**, 115-116
- WITTMANN F. H. (1976): Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties, Cement and Concrete Association, Slough, U.K
- WITTMANN F. H. (1977): Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton [Hrsg.], **290**, Beuth-Verlag, Berlin, 43-101

- WITTMANN F. H. (1991): On the Interaction of Gel Particles in Hydrating Portland Cement. - In: Nonat A. and Mutin J. C. [eds.]: Hydration and Setting of Cements, RILEM Proceedings 16, E & FN Spon, London, 235-244
- WITTMANN F. H. (1996): Zur hydrolytischen Korrosion zementgebundener Werkstoffe. - In: Wittmann F. H. und Gerdes A. [Hrsg.]: Zementgebundene Beschichtungen in Trinkwasserbehältern, WTA-Schriftenreihe Heft 12, Aedificatio-Verlag, Freiburg i. Br., IRB-Verlag, Stuttgart, 27-52
- WITZER H., LANG W. (1999): Ringversuch zu Hg-Porosimetrie an Zementmörtel, Report des Forschungsinstituts, Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e. V. [Hrsg.], **2**, 12-16
- XIE P., BEAUDOIN J. J. (1992): Effects of Transition Zone Microstructure on Bond Strength of Aggregate-Portland Cement Paste Interfaces, *Cem. Concr. Res.*, **22**, 23-26
- ZAMPINI D., SHAH S. P., JENNINGS H. M. (1998): Early age microstructure of the paste-aggregate interface and its evolution, *J. Mater. Res.*, **13**, no. 7, 1888-1896
- ZAPPE J. (1997): Phasengleichgewichtsberechnungen und Untersuchungen zum Stoffübergang an Einzeltropfen im System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5990, Dissertation, Universität Heidelberg
- ZEMENT-MERKBLATT BETONTECHNIK B8 (2002): Nachbehandlung von Beton, **B8**, 11.2002, Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e. V. (BDZ) [Hrsg.], Berlin und Düsseldorf
- ZEMENTTASCHENBUCH 2002 (2002): 50. Auflage, Verein Deutscher Zementwerke e. V. [Hrsg.], Düsseldorf
- ZHANG J.-Z., BUENFELD N. R. (1997): Presence and possible implications of a membrane potential in concrete exposed to chloride solution, *Cem. Concr. Res.*, **27**, 853-859
- ZHANG J.-Z., BUENFELD N. R. (2000): Measuring the membrane potential across cement-based materials, *Mater. Struct.*, **33**, 492-498
- ZHANG S., ZHANG M. (2006): Hydration of cement and pore structure of concrete cured in tropical environment, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1947-1953

## Anhang I Expositionsversuche mit Weißzementscheiben

### Anhang I-i ESEM-Untersuchung der Expositionsversuche mit Weißzementscheiben

Weisszement, w/z 04, frischer Schnitt

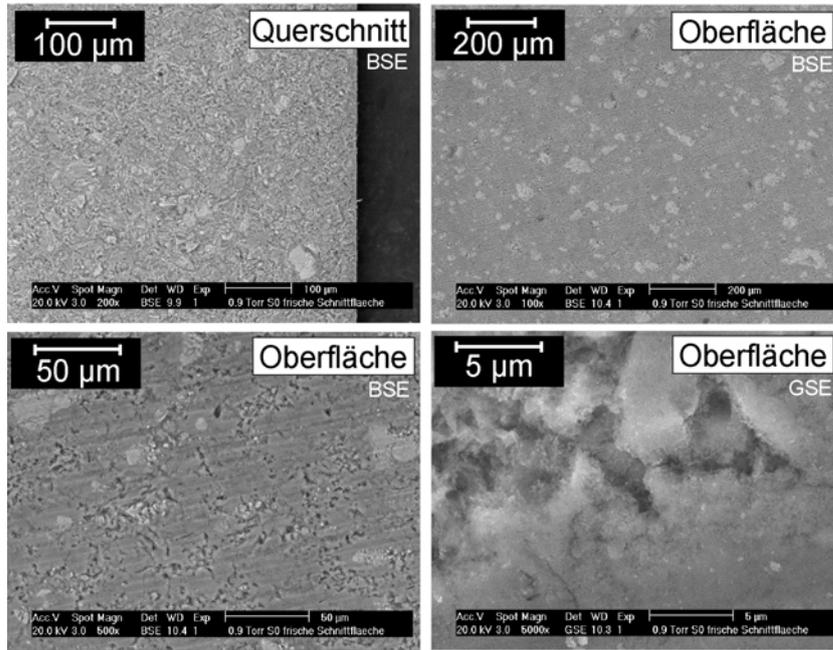
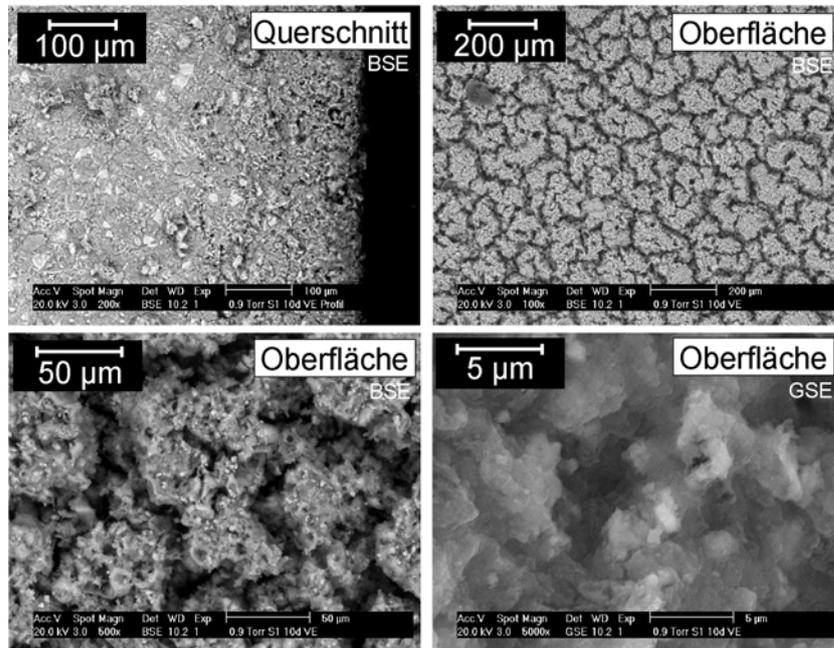


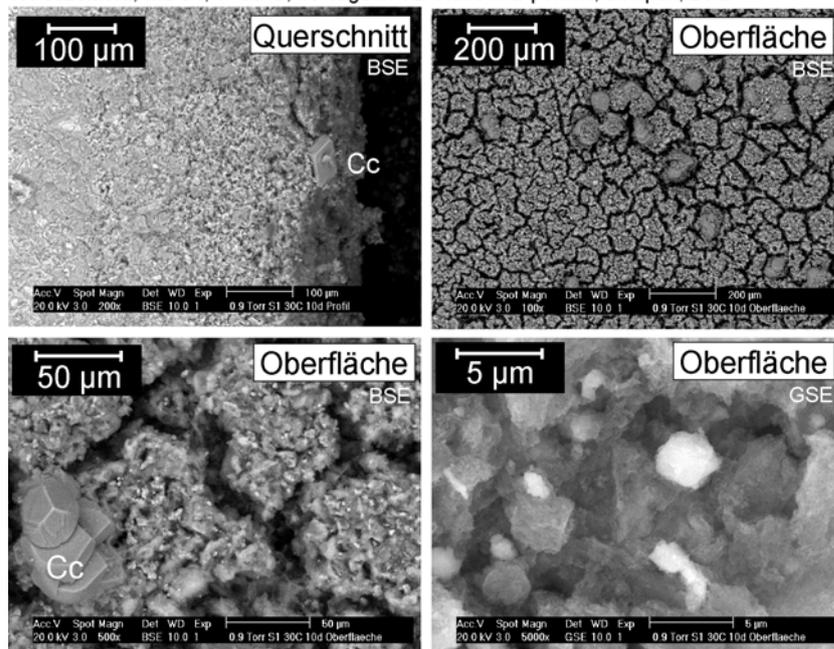
Abbildung A - 1: ESEM Aufnahmen einer frisch gesägten Weißzementscheibe

Weisszement, w/z 04, T=11°C, 10 Tage in VE-Wasser exponiert, umspült, 25 L



**Abbildung A - 2:** ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=11°C, 10 d in VE-Wasser, umspült aus einem 25-L-Reservoir

Weisszement, w/z 04, T=30°C, 10 Tage in VE-Wasser exponiert, umspült, 25 L



**Abbildung A - 3:** ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=30°C, 10 d in VE-Wasser, umspült aus einem 25-L-Reservoir

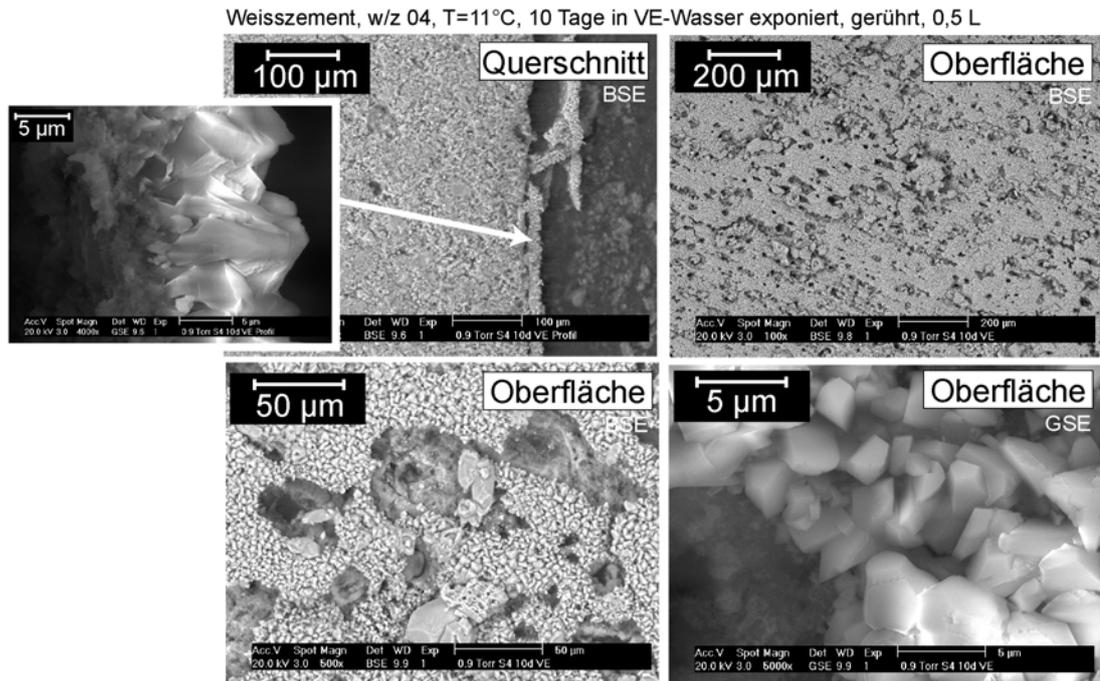


Abbildung A - 4: ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=11°C, 10 d in VE-Wasser, gerührt in einem 0,5-L-Reaktor

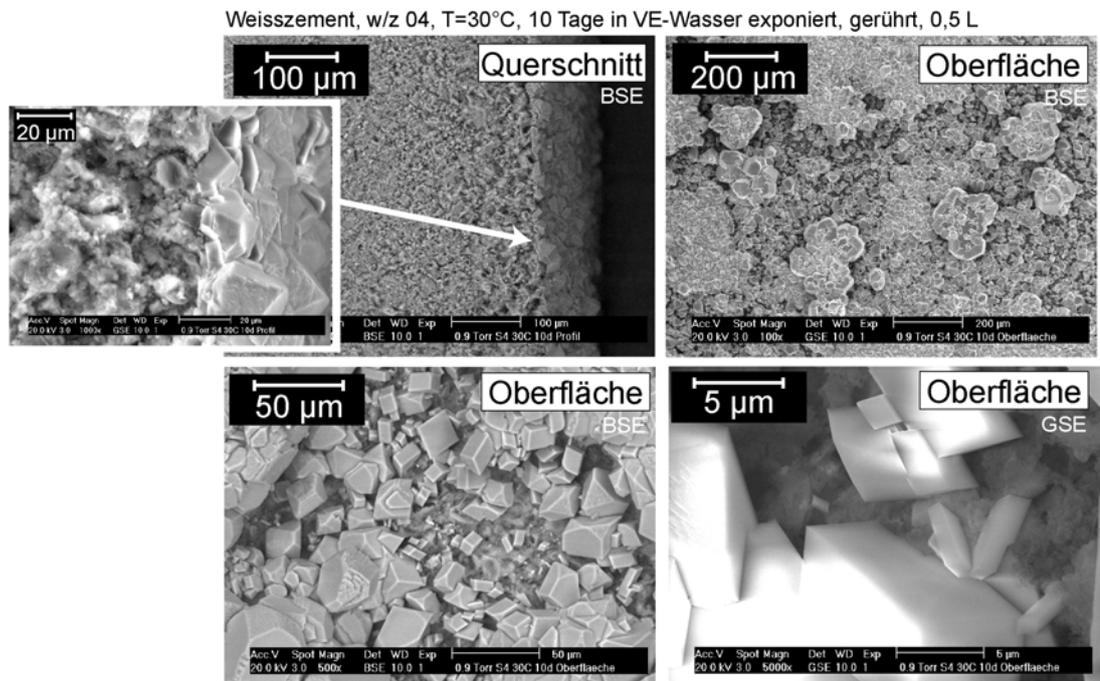


Abbildung A - 5: ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=30°C, 10 d in VE-Wasser, gerührt in einem 0,5-L-Reaktor

Weisszement, w/z 04, T=11°C, 10 Tage in VE-Wasser exponiert, statisch, 0,5 L

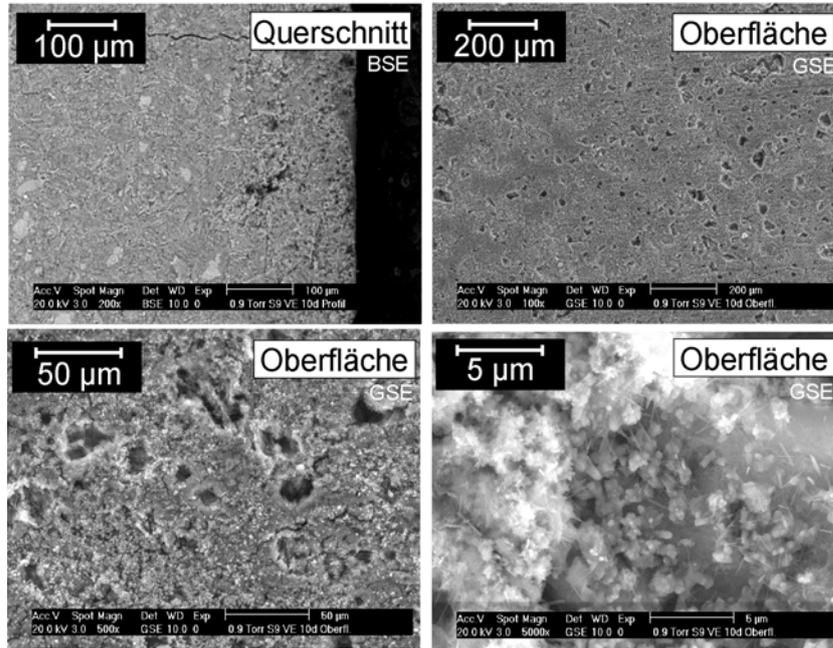


Abbildung A - 6: ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=11°C, 10 d in VE-Wasser, statisch in einem 0,5-L-Reaktor

Weisszement, w/z 04, T=30°C, 10 Tage in VE-Wasser exponiert, statisch, 0,5 L

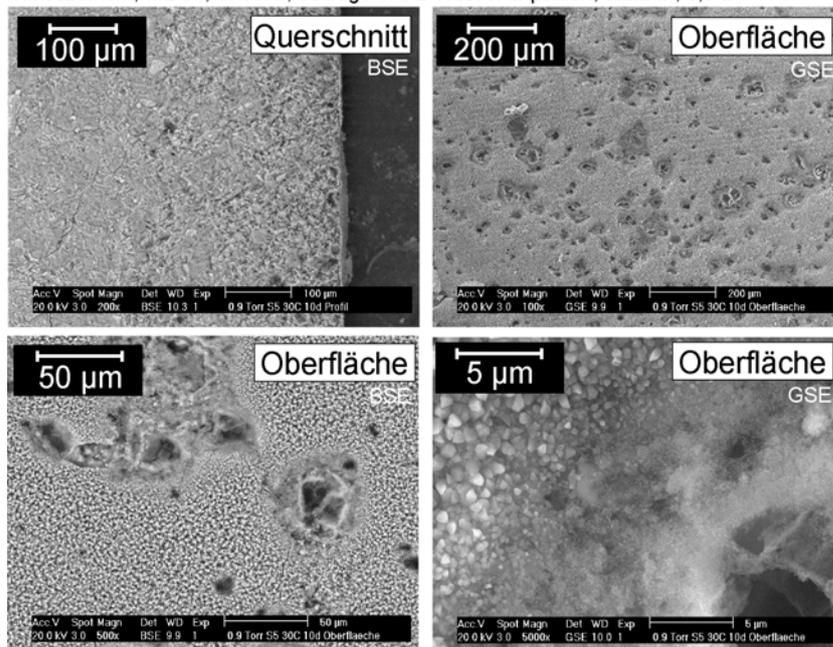
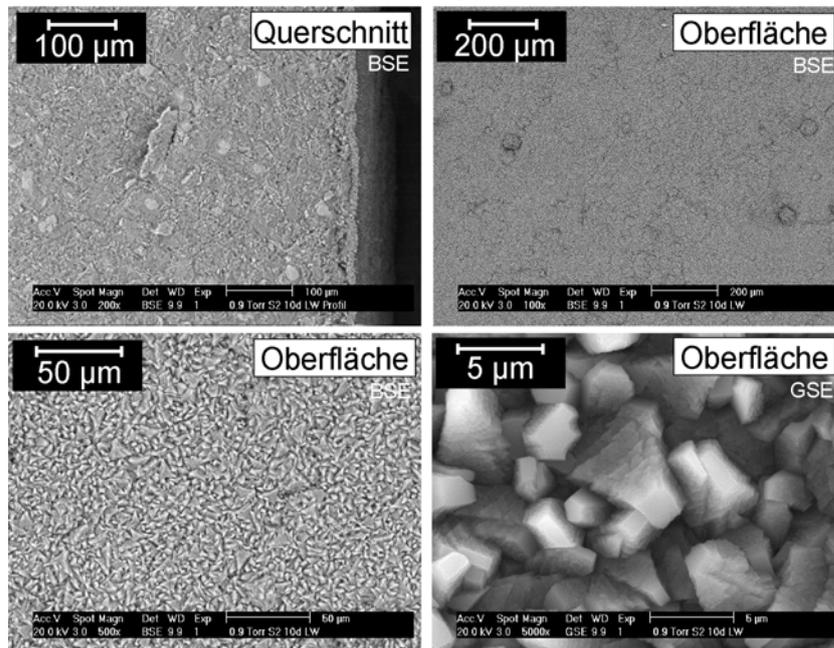


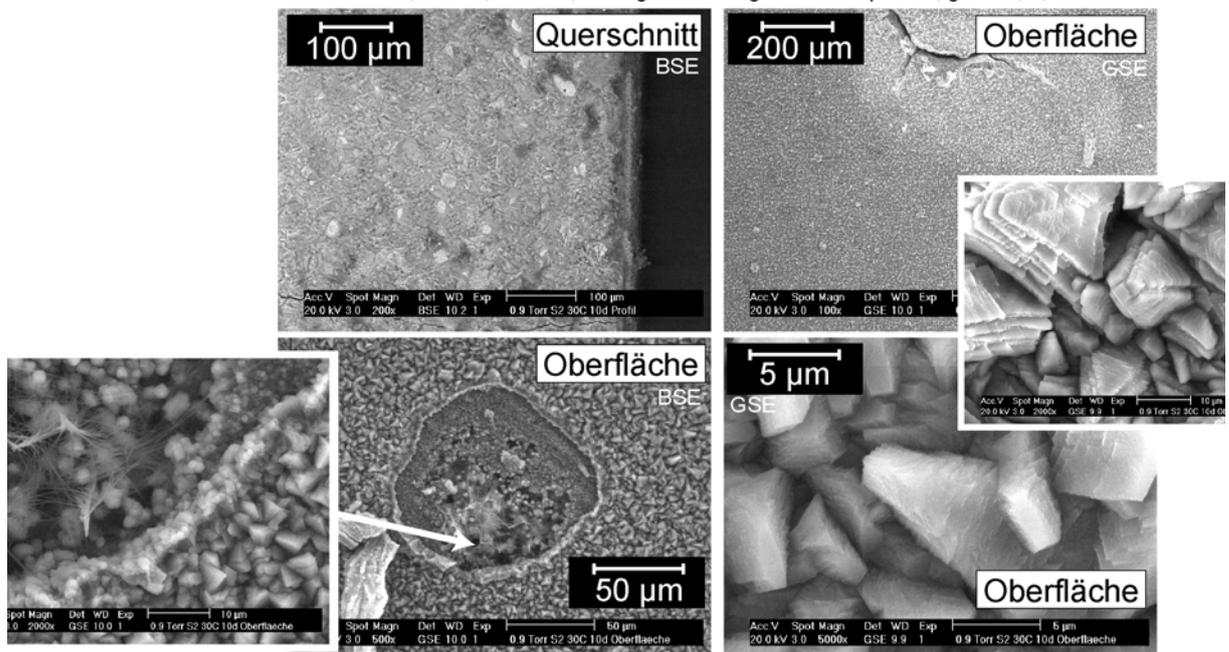
Abbildung A - 7: ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=30°C, 10 d in VE-Wasser, statisch in einem 0,5-L-Reaktor

Weisszement, w/z 04, T=11°C, 10 Tage in Leitungswasser exponiert, umspült, 25 L



**Abbildung A - 8:** ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=11°C, 10 d in Leitungswasser, umspült aus einem 25-L-Reservoir

Weisszement, w/z 04, T=30°C, 10 Tage in Leitungswasser exponiert, gerührt, 0,5 L



**Abbildung A - 9:** ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=30°C, 10 d in Leitungswasser, umspült aus einem 25-L-Reservoir

Weisszement, w/z 04, T=11°C, 10 Tage in Leitungswasser exponiert, gerührt, 0,5 L

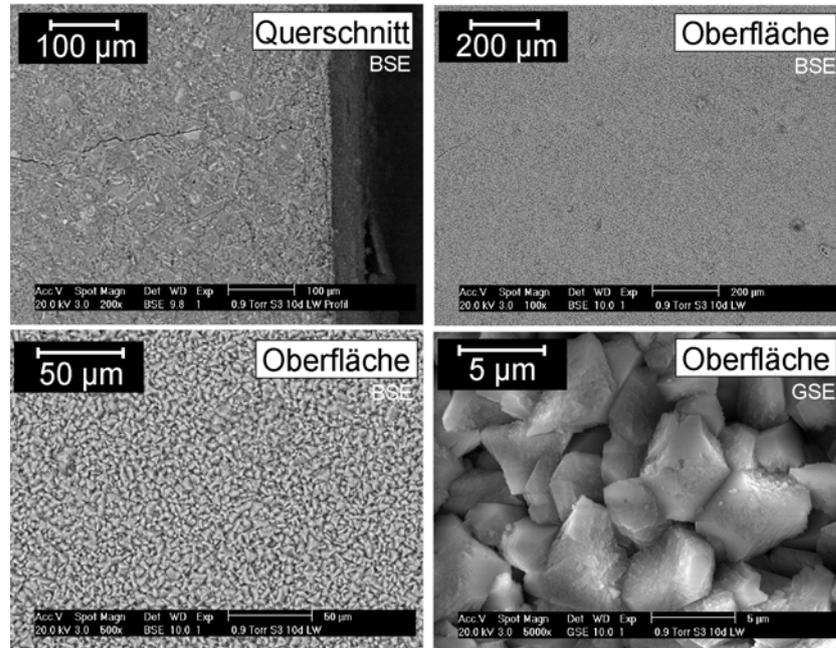


Abbildung A - 10: ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=11°C, 10 d in Leitungswasser, gerührt in einem 0,5-L-Reaktor

Weisszement, w/z 04, T=30°C, 10 Tage in Leitungswasser exponiert, gerührt, 0,5 L

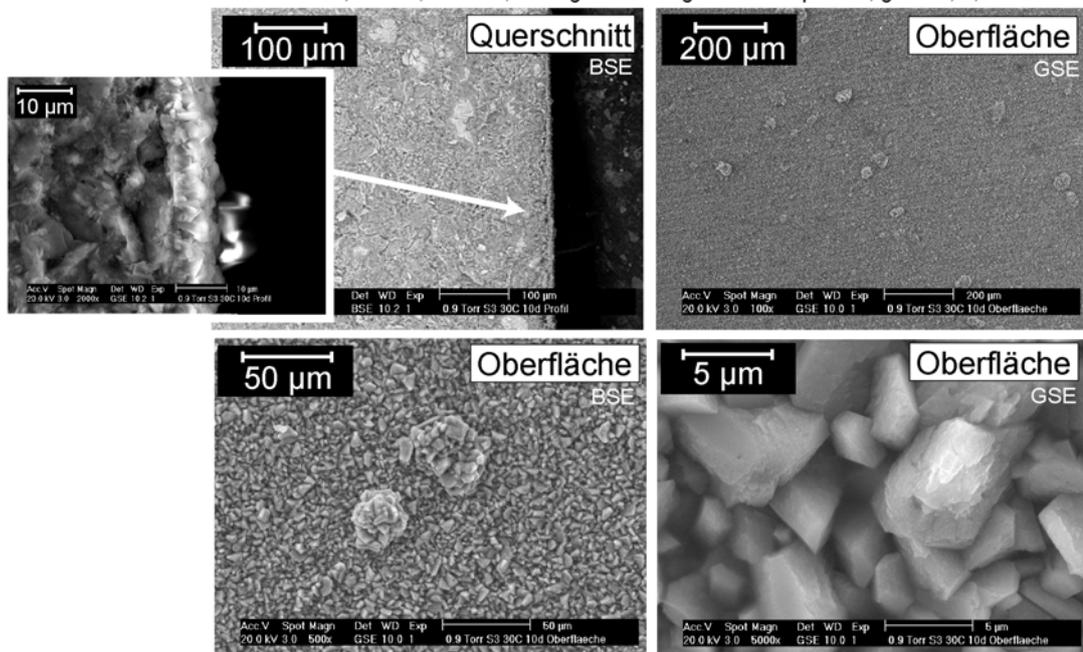
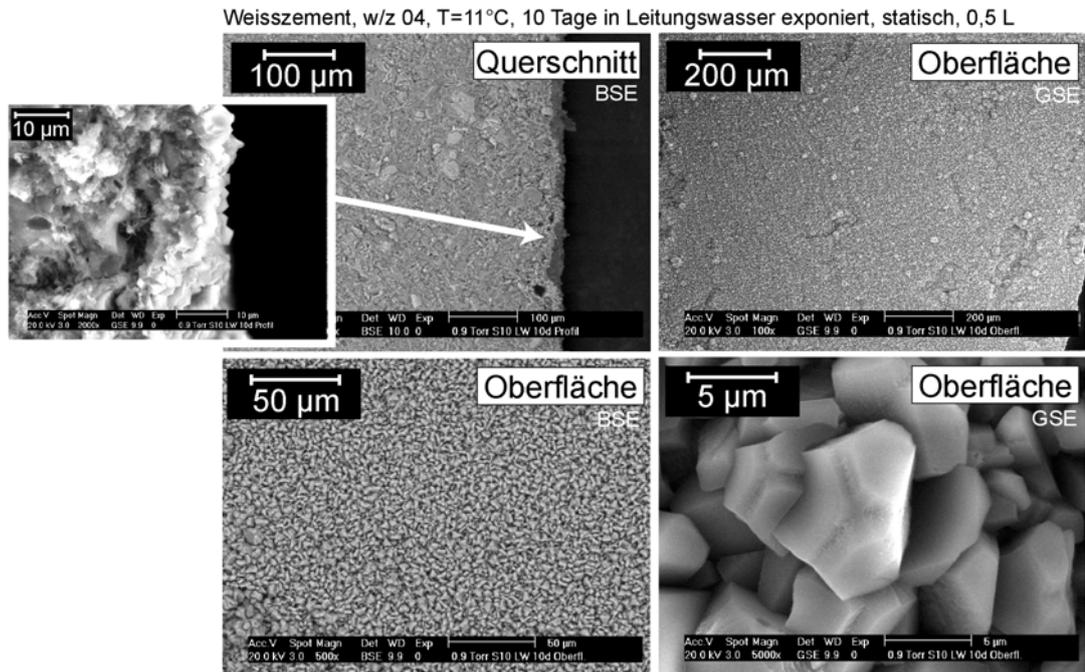
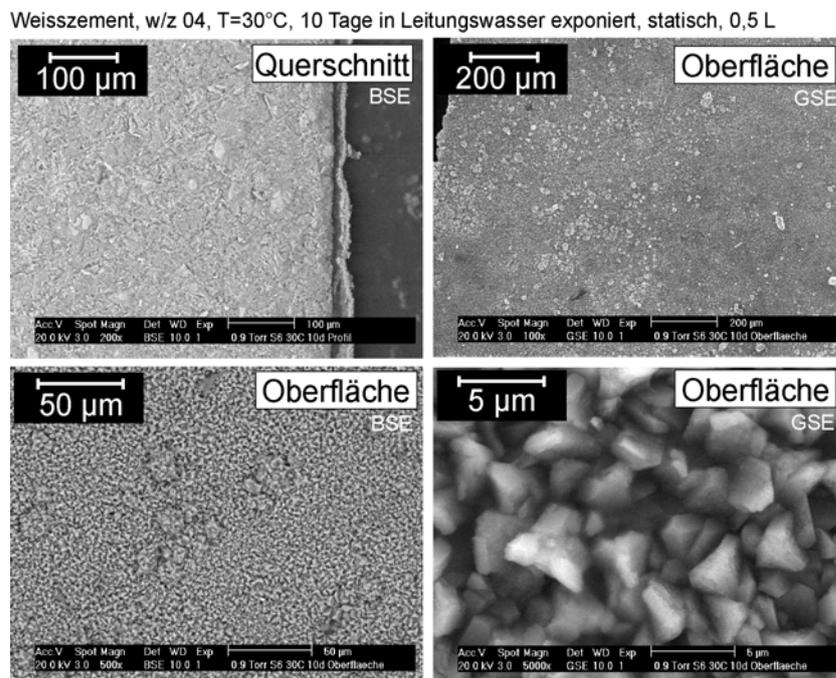


Abbildung A - 11: ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=30°C, 10 d in Leitungswasser, gerührt in einem 0,5-L-Reaktor



**Abbildung A - 12:** ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=11°C, 10 d in Leitungswasser, statisch in einem 0,5-L-Reaktor



**Abbildung A - 13:** ESEM Aufnahmen einer Weißzementscheibe, T=30°C, 10 d in Leitungswasser, statisch in einem 0,5-L-Reaktor

Anhang I-ii Querschnitte der Weißzementscheiben - EDX Mappings

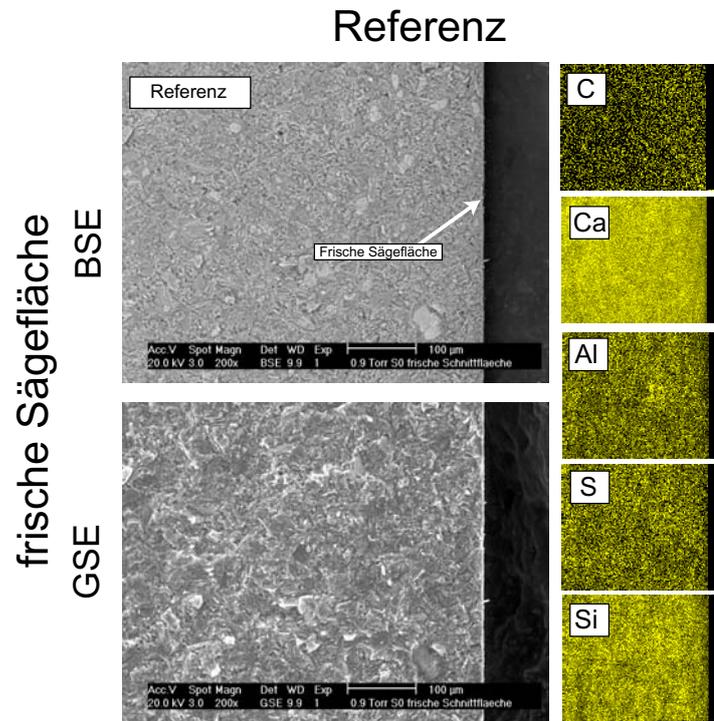
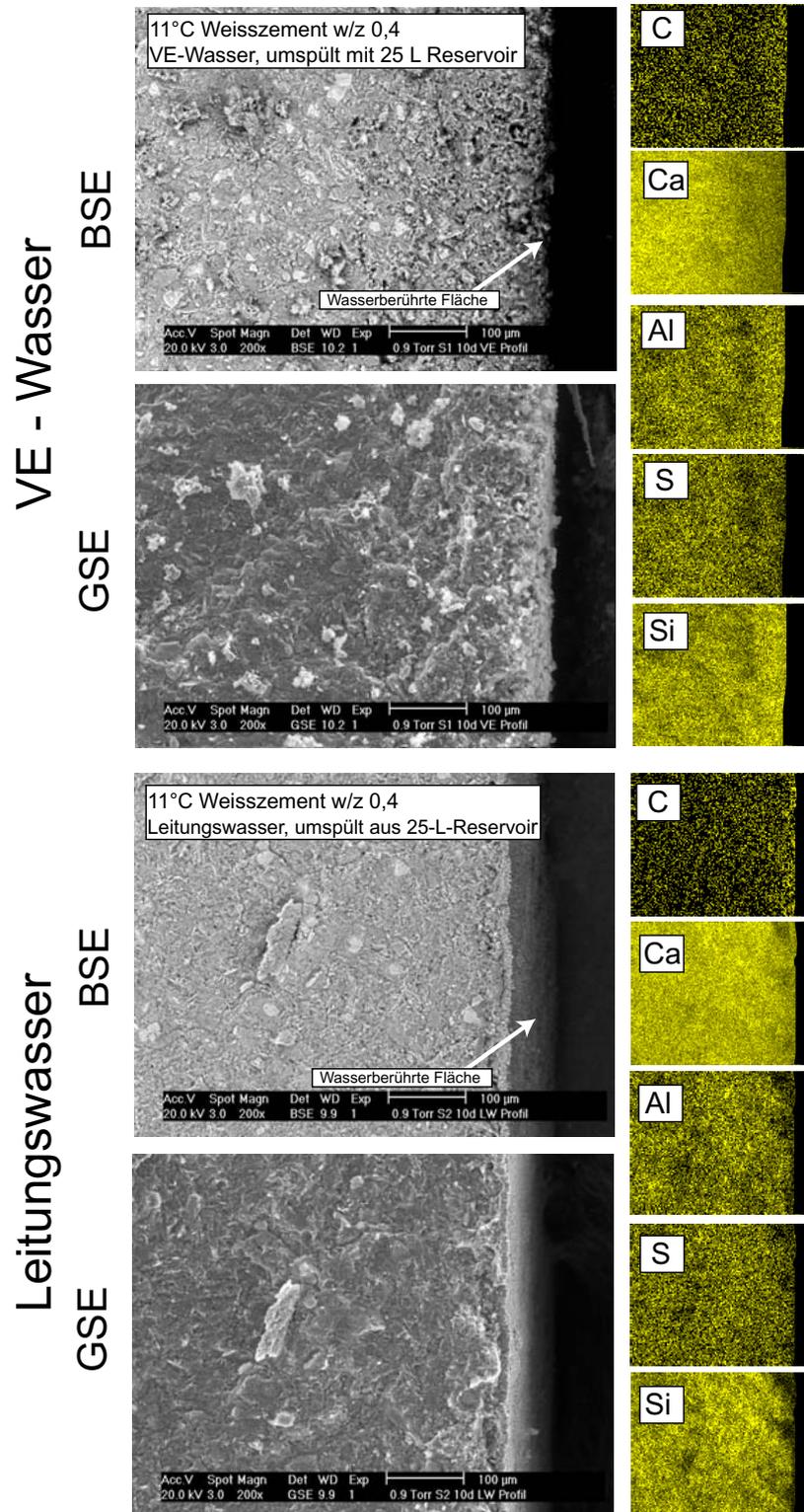


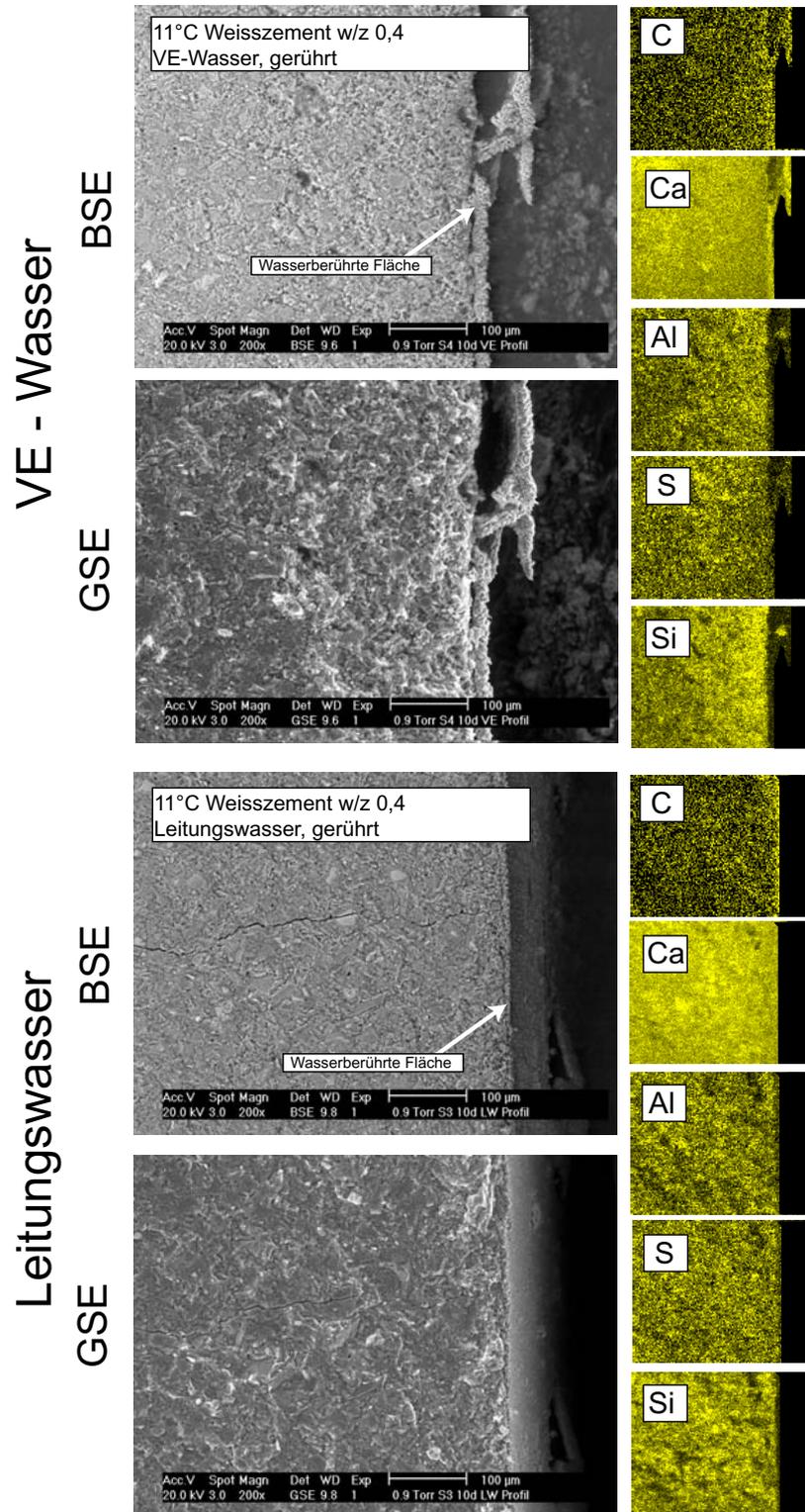
Abbildung A - 14: BSE- und GSE-Aufnahmen und Ergebnisse der EDX-Mappings bezüglich der Elemente C, Ca, Al, S und Si des Querschnitts einer frisch gesägten Weißzementscheibe

## Ständig umspült



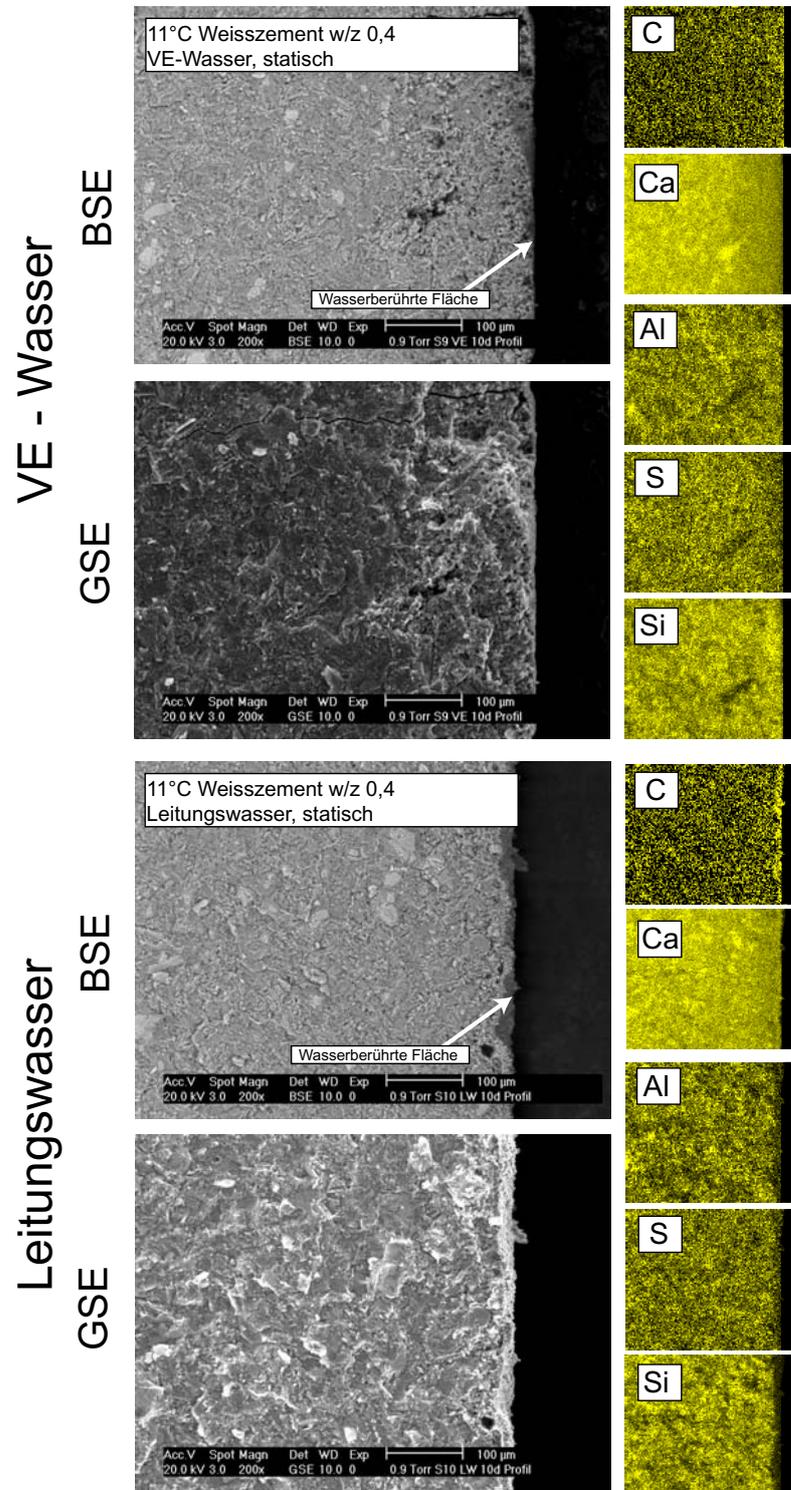
**Abbildung A - 15:** BSE- und GSE-Aufnahmen und Ergebnisse der EDX-Mappings bezüglich der Elemente C, Ca, Al, S und Si des Querschnitts einer in VE-Wasser (oben) und einer in Leitungswasser (unten) exponierten Weißzementscheibe, 11°C, 10 d, umspült aus 25-L-Reservoir

## Gerührt



**Abbildung A - 16:** BSE- und GSE-Aufnahmen und Ergebnisse der EDX-Mappings bezüglich der Elemente C, Ca, Al, S und Si des Querschnitts einer in VE-Wasser (oben) und einer in Leitungswasser (unten) exponierten Weißzementscheibe, 11°C, 10 d, gerührt in 0,5-L-Reaktor

## Statische Exposition



**Abbildung A - 17:** BSE- und GSE-Aufnahmen und Ergebnisse der EDX-Mappings bezüglich der Elemente C, Ca, Al, S und Si des Querschnitts einer in VE-Wasser (oben) und einer in Leitungswasser (unten) exponierten Weißzementscheibe, 11°C, 10 d, statische Exposition in 0,5-L-Reaktor

Anhang I-iii Abplatzungserscheinungen

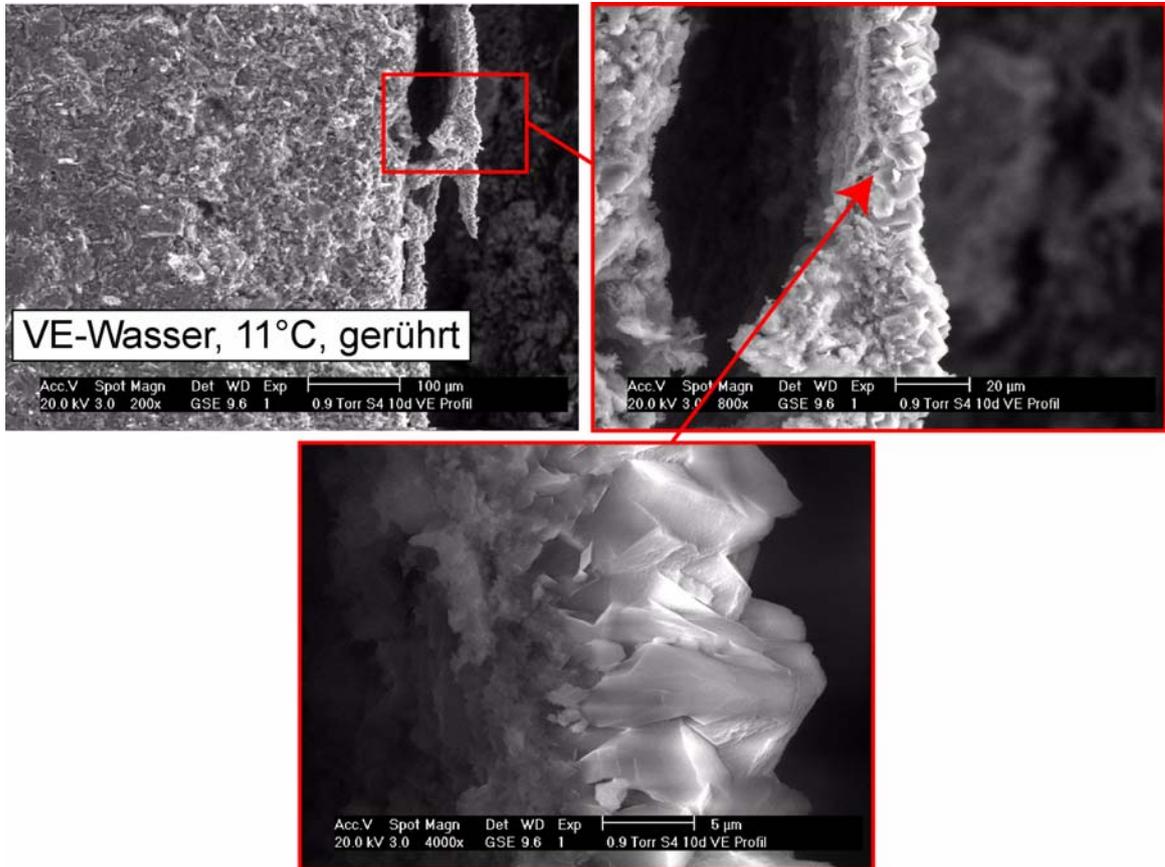


Abbildung A - 18: Abplatzungserscheinungen bei den Expositionsversuchen mit Zementstein aus Weißzement

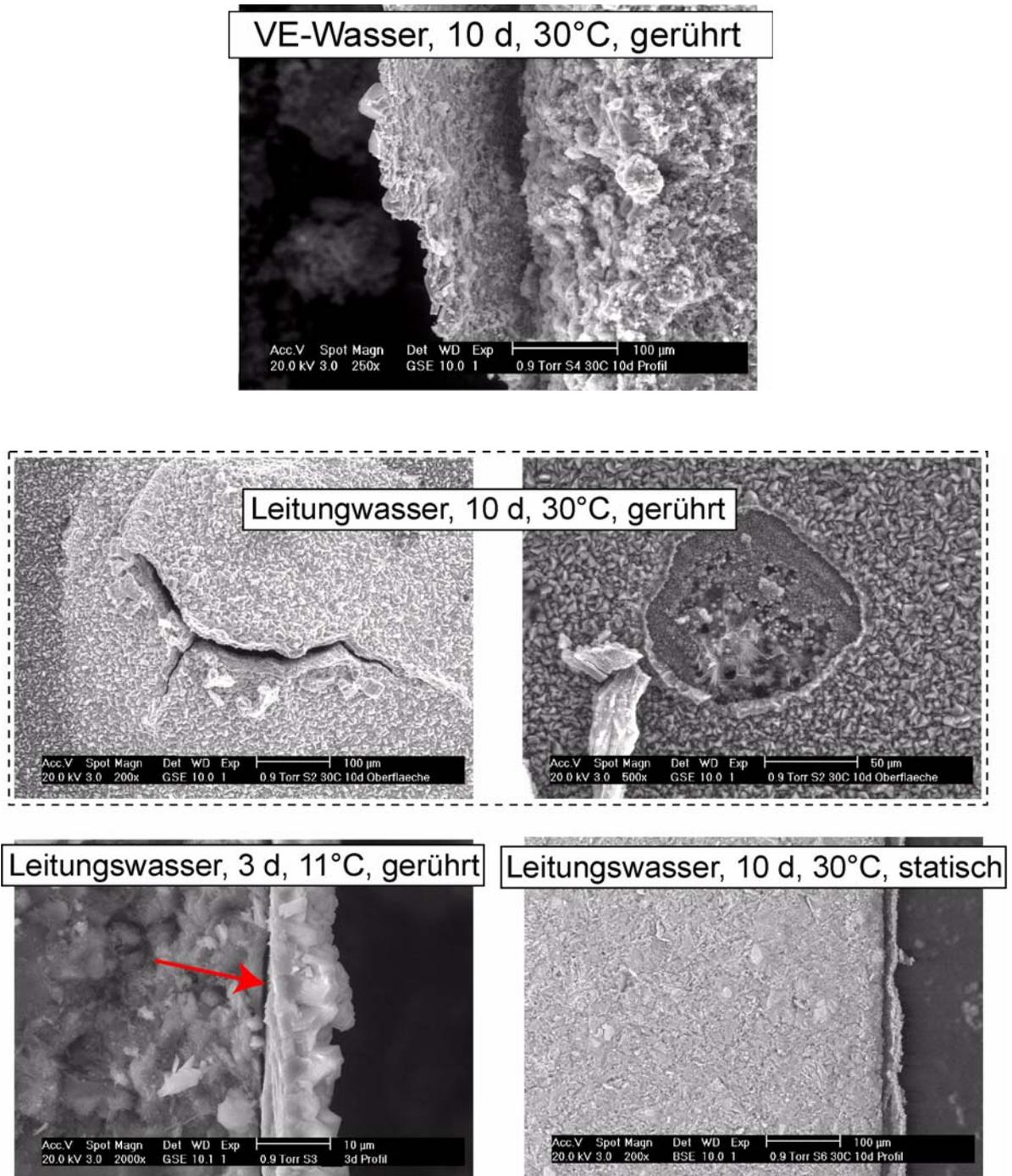


Abbildung A - 19: Abplatzungserscheinungen bei den Expositionsversuchen mit Zementstein aus Weißzement

Anhang I-iv Tiefenprofile des Ca/Si-Verhältnisses

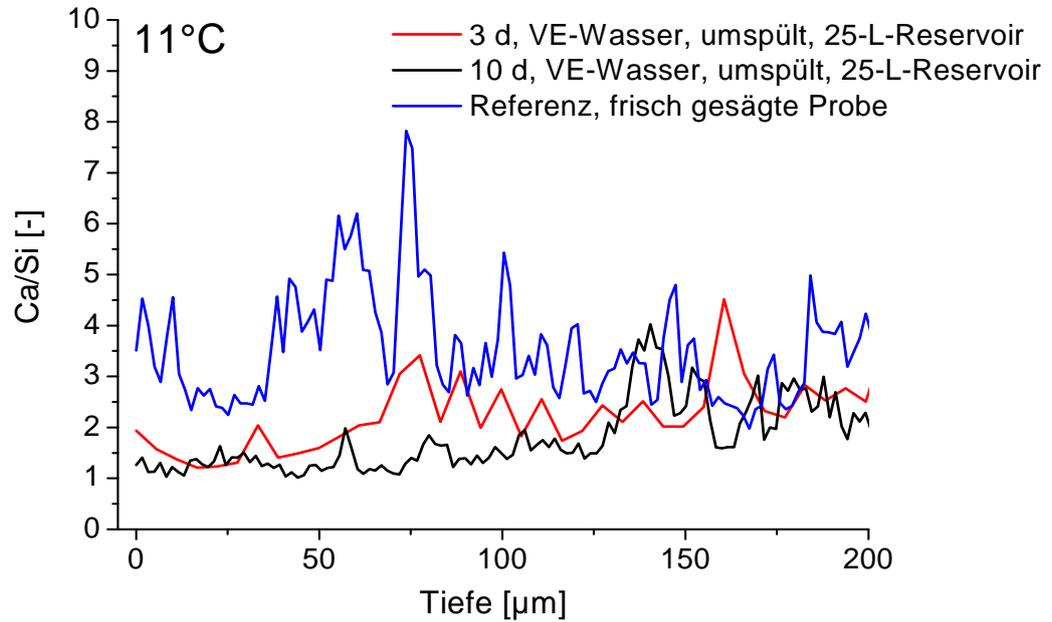


Abbildung A - 20: Tiefenprofile der Ca/Si-Verhältnisse für die über 3 d und 10 d unter kontinuierlicher Umspülung mit VE-Wasser (aus einem 25-L-Reservoir) exponierten Zementsteinscheiben bei 11°C

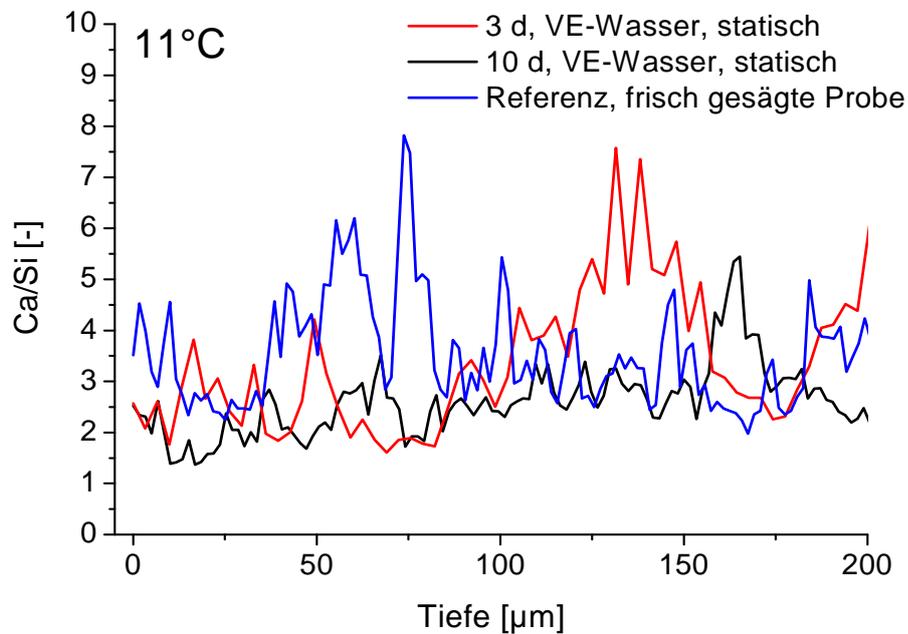
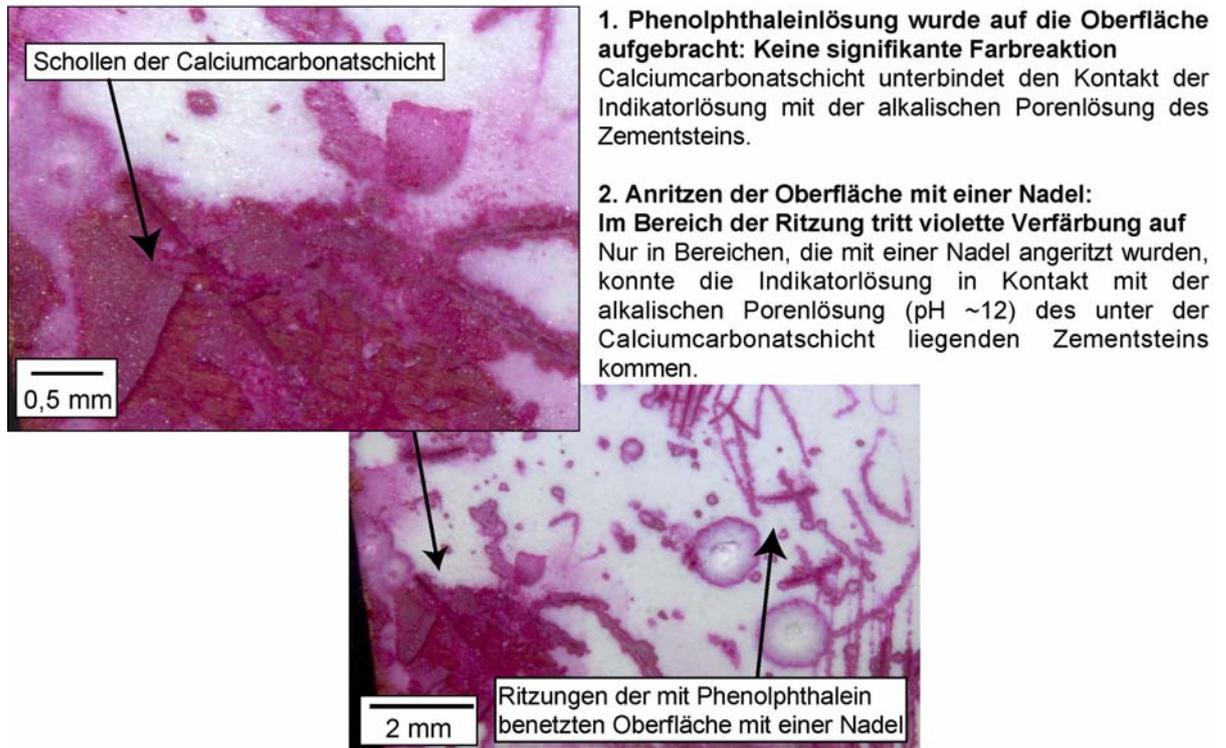


Abbildung A - 21: Tiefenprofile der Ca/Si-Verhältnisse für die über 3 d und 10 d unter statischen Bedingungen der Einwirkung von VE-Wasser ausgesetzten Zementsteinscheiben bei 11°C

## Anhang I-v Benetzung von Zementsteinscheiben nach Leitungswasserexposition mit Phenolphthaleinlösung



**Abbildung A - 22:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer in Leitungswasser exponierten Zementsteinprobe, mit einer Phenolphthaleinlösung benetzt

## Anhang II Expositionsversuche mit E-Feld-Prüfzellen

### Anhang II-i Untersuchungen des Porengefüges der 8 mm dicken Proben

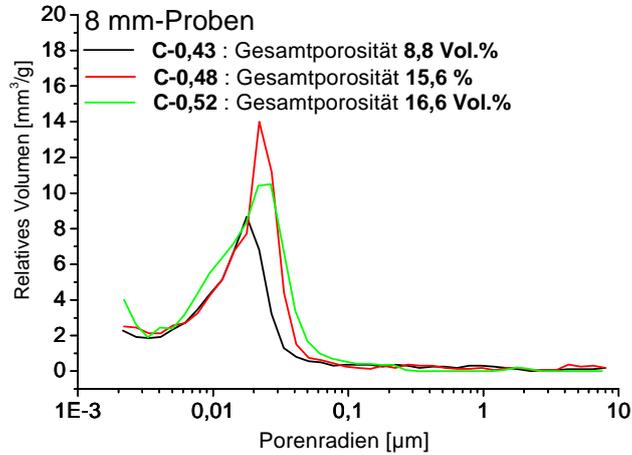


Abbildung A - 23: Gesamtporosität und Porenradienverteilung der Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52

I

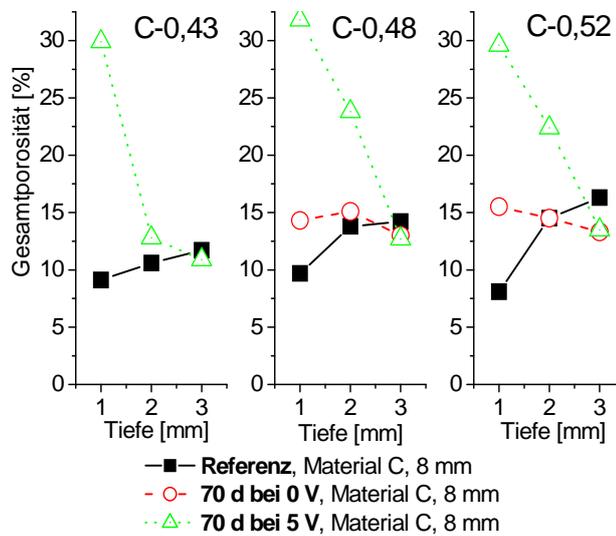
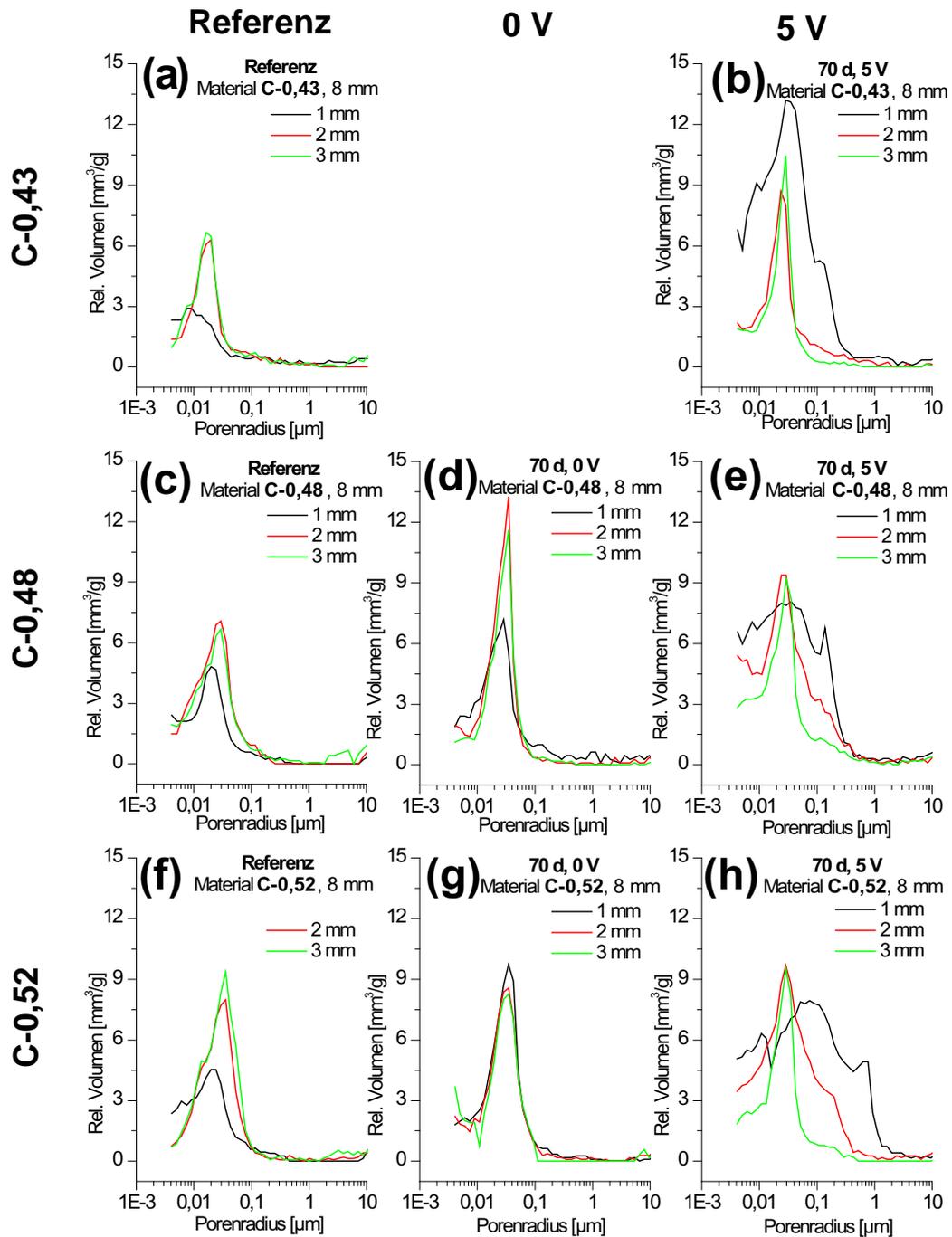
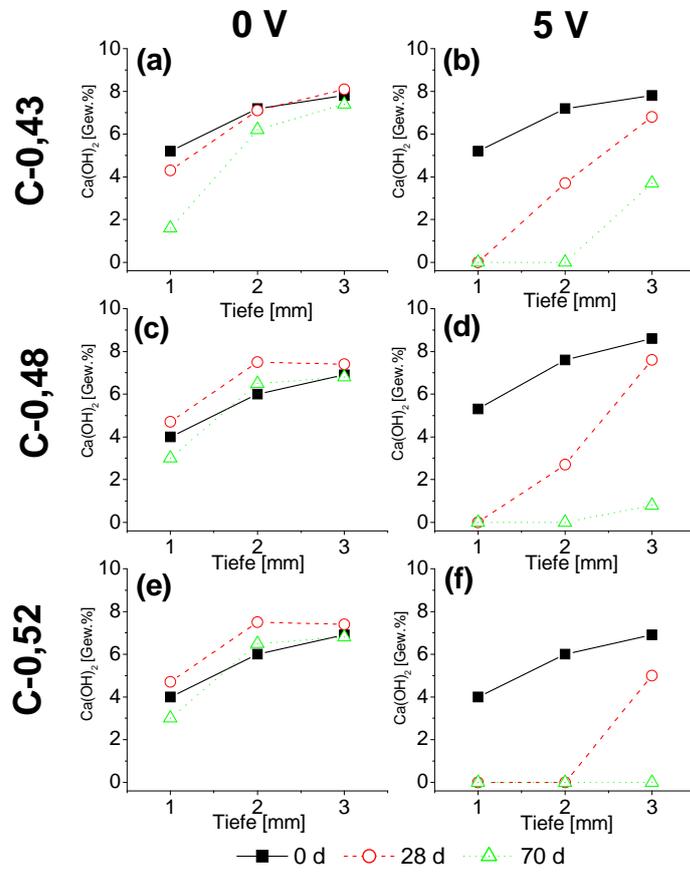


Abbildung A - 24: Gesamtporosität im Tiefenprofil - ausgehend von der Minuspol-Seite der E-Feld-Prüfzellen - der Materialien C-0,43, C-0,48 und C-0,52 (8 mm) mit und ohne angelegte Spannung, Referenz: Untersuchung des jeweiligen Materials zu Versuchsbeginn

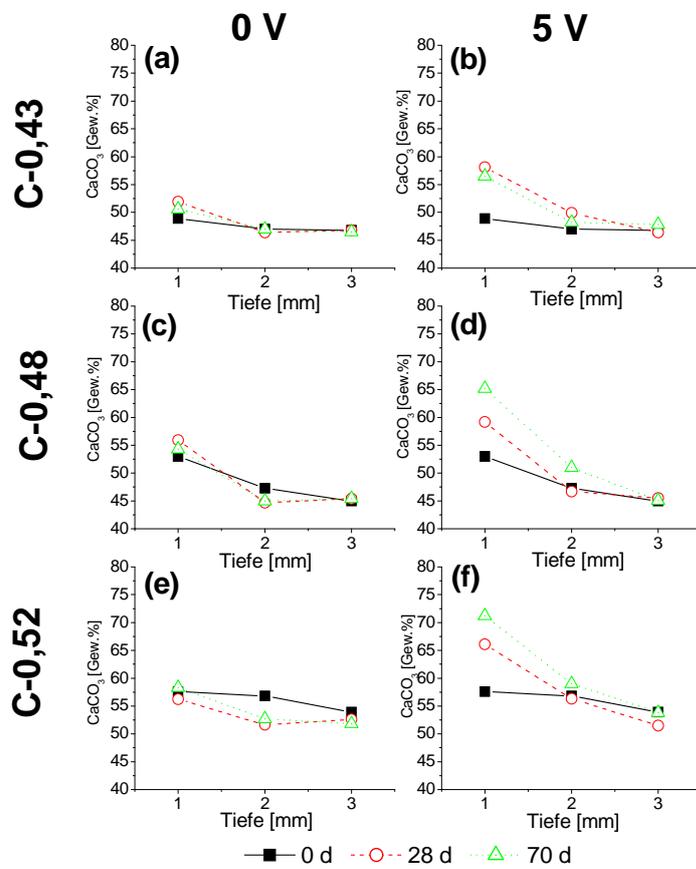


**Abbildung A - 25:** Porenradienverteilung im Tiefenprofil der wasserberührten Seite (Minuspol) der 8 mm-Materialien C-0,43 (a, b, c), C-0,48 (d, e, f) und C-0,52 (g, h, i, ) nach 70 d Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit (5 V) und ohne angelegte Spannung (0 V), Referenz: Porenradienverteilungen der jeweiligen Materialien zu Versuchsbeginn (0 d)

Anhang II-ii Tiefenprofile von  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{CaCO}_3$



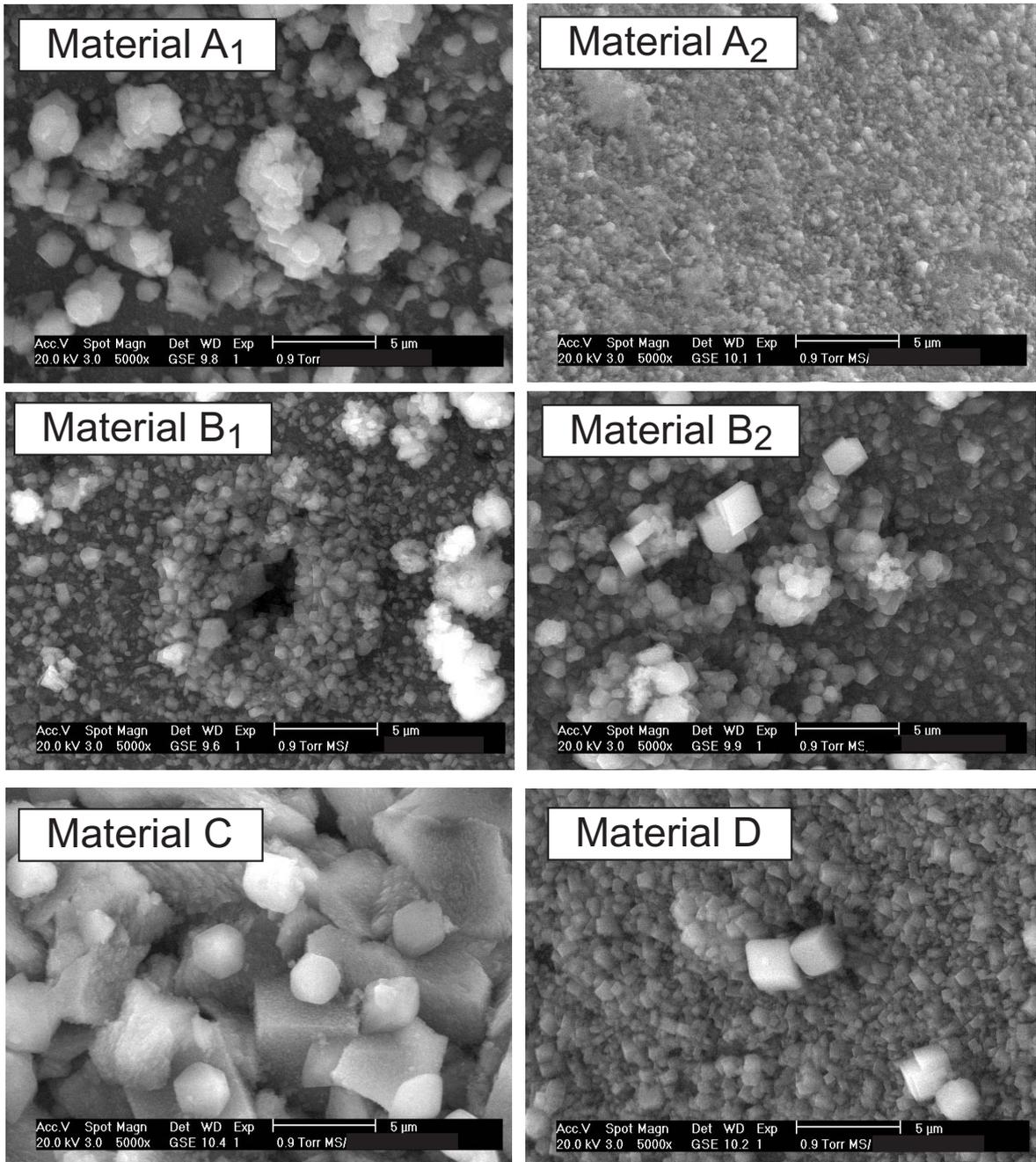
**Abbildung A - 26:** Zeitliche Entwicklung der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Profile der Materialien C-0,43 (a, b), C-0,48 (c, d) und C-0,52 (e, f) nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung, Referenz: Untersuchung des jeweiligen Materials zu Versuchsbeginn (0 d), Probendicke 8 mm



**Abbildung A - 27:** Zeitliche Entwicklung der CaCO<sub>3</sub>-Profile der Materialien C-0,43 (a, b), C-0,48 (c, d) und C-0,52 (e, f) nach Exposition in E-Feld-Prüfzellen mit 5 V und ohne E-Feld-Einwirkung, Referenz: Untersuchung des jeweiligen Materials zu Versuchsbeginn (0 d), Proben dicke 8 mm

## Anhang III Expositionsversuche mit frischen nachbehandelten Beschichtungsmaterialien

### Oberflächen der Beschichtungsproben im Probenalter von 3 d



**Abbildung A - 28:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Oberflächen der Beschichtungsmaterialien A, B, C und D nach der Nachbehandlung im Probenalter von 3 d