

Osmotische Prozesse in mineralischen Baustoffen

**Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg**
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

David Schulenberg

aus

Berlin

2024

1. Gutachter

Prof. Dr.-Ing. Frank Schmidt-Döhl
Technische Universität Hamburg
Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie

2. Gutachterin

Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg
Bauhaus-Universität Weimar
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde

Vorsitzender des Prüfungsausschusses

Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst
Technische Universität Hamburg
Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung

Tag der mündlichen Prüfung

17.11.2023

DOI <https://doi.org/10.15480/882.9144>

ORCID <https://orcid.org/0000-0002-5944-6360>

Creative Commons Lizenz

Diese Arbeit steht unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung 4.0 (CC BY 4.0). Das bedeutet, dass sie vervielfältigt, verbreitet und öffentlich zugänglich gemacht werden darf, auch kommerziell, sofern dabei stets der Urheber, die Quelle des Textes und o.g. Lizenz genannt werden. Die genaue Formulierung der Lizenz kann unter <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.de> aufgerufen werden.

Zusammenfassung

Seit den 1970er Jahren sind Schäden durch Blasenbildung an Beschichtungssystemen auf mineralischen Baustoff-Untergründen bekannt. Bisherige Veröffentlichungen zu diesem Thema beschäftigten sich hauptsächlich mit den Ursachen der Blasenbildung. Es bleibt umstritten, ob osmotische Prozesse den Auslöser solcher Schäden darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, ob ein mineralischer Baustoff selbst eine semipermeable Membran ausbildet und sich osmotische Drücke aufbauen. Weiterhin soll geklärt werden, wo und unter welchen Bedingungen die Membran entsteht.

Für die Untersuchungen wurden Apparaturen (sog. Osmometer) entwickelt, in welchen Mörtelscheiben als Membran zwischen zwei druckdichten Kammern eingesetzt werden. Jeweils eine der beiden Kammern wird mit einer konzentrierten Lösung und die andere mit entionisiertem Wasser gefüllt. Zuvor werden die Proben - mit Ausnahme von definierten Bereichen für den Stofftransport - mit Epoxidharz versiegelt. Mithilfe von Druck-, Temperatur- und Leitfähigkeitssensoren sowie anschließender RFA-Messung werden die Veränderungen der beiden Lösungen über die Zeit gemessen. Die Zementmörtel werden hinsichtlich ihrer Frisch- und Festmörteleigenschaften charakterisiert. Aus den Ergebnissen der Osmometer-Versuche und den charakteristischen Eigenschaften der Proben sollen Rückschlüsse über die Ausbildung und Wirkungsweise einer semipermeablen Membran und die Bedingungen für den Aufbau osmotischer Drücke geschlossen werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich bereits bei einfachen Zementmörteln (CEM I Zement; CEN Normsand; $w/z = 0,45$) und 2M $NaCl$ bzw. KBr Lösung nach wenigen Monaten Drücke von bis zu $0,1 \text{ N/mm}^2$ aufbauen. Bei Versuchen an Zementmörteln mit höheren w/z -Werten und bei einem Versuch mit einem kommerziellen Polymersilikatmörtel wurden diese Drücke bereits nach kürzerer Zeit erreicht. In der Kammer mit reinem Lösungsmittel wurden nach Versuchsende geringe Konzentrationen der Elemente aus der konzentrierten Lösung nachgewiesen, während die Ionen-Konzentration in der Kammer der konzentrierten Lösung über die Versuchsdauer abgesunken ist. Da die Ionen Cl^- und Br^- keine Bestandteile der Probe darstellen, können sie ausschließlich aus der konzentrierten Lösung stammen. Neben der Diffusion von Wassermolekülen in Richtung der konzentrierten Lösung findet also auch ein (deutlich langsamerer) Transport von gelösten Ionen in die entgegengesetzte Richtung durch die Probe hindurch statt. Dies entspricht nicht der klassischen Definition einer semipermeablen Membran, welche lediglich das Lösungsmittel hindurchlässt. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass es sich in den Versuchen um osmotische Prozesse handelt.

Abstract

Damage due to the formation of bubbles in coating systems on mineral building material substrates has been known since the 1970s. Previous publications on this topic have mainly dealt with the causes of bubble formation. It remains controversial whether osmotic processes are the cause of such damage. This thesis investigates whether a mineral building material itself forms a semipermeable membrane and leads to the build-up of osmotic pressures. Furthermore, it should be clarified where and under what conditions the membrane is created.

Apparatuses (so-called osmometers) were developed for the investigations in which mortar disks are used as a membrane between two pressure-tight chambers. One of the two chambers is filled with a concentrated solution and the other with deionized water. Before the experiments start, the samples are sealed with epoxy resin, except for defined areas for the mass transport. With the help of pressure, temperature and conductivity sensors as well as subsequent XRF measurement, the changes in the two solutions are measured over time. The cement mortars are characterized in terms of their properties as green mortar and hydrated mortar. From the results of the osmometer experiments and the characteristic properties of the samples, conclusions should be drawn about the formation and the functionality of a semipermeable membrane and the conditions for the formation of osmotic pressures.

The investigations have shown that even with simple cement mortars (CEM I cement; CEN Normsand; $w/c = 0,45$) and 2M $NaCl$ or KBr solution, pressures up to $0,1 \text{ N/mm}^2$ formed after only a few months. In tests on cement mortars with higher w/c ratios and in a test with a commercial polymer silicate mortar, these pressures were reached after a shorter time. After finishing the experiment, ion concentrations of the elements from the concentrated solution increased in the chamber with pure solvent, while the ion concentration in the chamber of the concentrated solution decreased. Since the ions Cl^- and Br^- are not part of the sample, they can only derive from the concentrated solution. In addition to the diffusion of water molecules in the direction of the concentrated solution, there is also a (significantly slower) transport of dissolved ions in the opposite direction through the sample. This does not correspond to the classic definition of a semipermeable membrane, which is only permeable for the solvent. Nevertheless, the results confirm that the transport processes in the experiments are osmosis.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XIV
Abkürzungsverzeichnis	XVII
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	3
2.1 Zementgebundene, mineralische Baustoffe	3
2.1.1 Grundlagen	3
2.1.2 Hydratation des Bindemittels	5
2.1.2.1 Hydraulische Stoffe	5
2.1.2.2 Latent hydraulische Stoffe und Puzzolane	7
2.1.3 Porensysteme	8
2.1.4 Einfluss der Carbonatisierung	12
2.2 Grundlagen des Stofftransportes	13
2.2.1 Chemisches Potential und Antrieb	13
2.2.1.1 Temperaturabhängigkeit	14
2.2.1.2 Druckabhängigkeit	15
2.2.1.3 Gleichzeitige Temperatur- und Druckabhängigkeit	16
2.2.1.4 Konzentrationsabhängigkeit	16
2.2.1.5 Aktivität	17
2.2.2 Diffusion	18
2.2.3 Kapillartransport	23
2.2.4 Permeation	24
2.2.5 Osmose	25
2.3 Blasenbildung	31
2.3.1 Formen der Hohlraumbildung	31
2.3.2 Osmotische Blasenbildung bei Beschichtungssystemen auf mineralischen Untergründen	33
2.3.2.1 WOLFF et al.	33
2.3.2.2 BODE et al.	36
2.3.2.3 ENGELFRIED & EISENKREIN-KREKSCH	37
2.3.2.4 IGNOUL et al.	37
2.3.2.5 GÜNTER	38

Inhaltsverzeichnis

2.3.2.6	KLOPPER	39
2.3.2.7	HENSEL	41
2.3.2.8	FUNKE	42
2.3.2.9	FRICK	42
2.3.3	Kriterien der osmotischen Blasenbildung	43
3	Methodik	45
3.1	Osmometer-Versuche	45
3.1.1	Geräte- und Versuchsaufbau	45
3.1.2	Qualitätsmanagement	46
3.2	Diffusionsversuche	47
3.3	Elektrische Leitfähigkeit	48
3.3.1	Grundlagen	48
3.3.2	Geräte	49
3.3.3	Qualitätsmanagement	49
3.4	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	52
3.4.1	Grundlagen	52
3.4.2	Geräte	52
3.4.3	Quantitative Lösungsanalyse	53
3.4.3.1	Analysemethode ohne internen Standard	53
3.4.3.2	Analysemethode mit internem Standard	56
3.4.4	Elementverteilungsmapping	60
3.5	Quecksilberdruckporosimetrie (MIP)	61
3.5.1	Grundlagen	62
3.5.2	Proben und Gerät	63
3.6	Trockenrohichte und Porosität mittels Wasseraufnahme	63
3.7	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FTIR)	64
3.8	Druck- und Biegezugfestigkeit	65
3.9	Dehnungsmessungen	65
3.10	Modellierung mit Transreac	66
3.10.1	Grundlagen zur Funktion von Transreac	66
3.10.1.1	Phasenbestand	67
3.10.1.2	Stofftransport	69
3.10.2	Simulationsszenarien	70
4	Material	72
4.1	Membranen	72
4.1.1	Herstellung	72
4.1.1.1	Rezepturen	72
4.1.1.2	Ausgangsstoffe	73
4.1.1.3	Schalung	74
4.1.1.4	Mischen und Verdichten	75

Inhaltsverzeichnis

4.1.2	Frishmörteleigenschaften	75
4.1.3	Lagerung und Nachbehandlung	76
4.1.4	Festmörteleigenschaften	77
4.1.4.1	Trockenrohdichte, Porenradienverteilung, Porosität und kapillarer Wasser- aufnahmekoeffizient	77
4.1.4.2	Carbonatisierung	81
4.1.4.3	Biegezug- und Druckfestigkeit	83
4.2	Lösungen	84
5	Experimentelle Ergebnisse	85
5.1	Osmometer-Versuche	85
5.1.1	Druck- und Leitfähigkeitsmessung	85
5.1.1.1	Ionensorte ($w/z = 0,45$)	86
5.1.1.2	Bindemittelanteil	87
5.1.1.3	Grenzflächeneffekte	88
5.1.1.4	Wasserzementwert	90
5.1.1.5	Zusatzstoffe	91
5.1.1.6	Polymersilikatmörtel	92
5.1.1.7	Zusammenfassung	94
5.1.2	Elementanalyse der Lösungen	97
5.1.2.1	Versuche mit Natriumchlorid-Lösung	97
5.1.2.2	Versuche mit Kaliumbromid-Lösung	98
5.1.2.3	Zusammenfassung	100
5.1.3	Elementverteilungsmapping	100
5.1.3.1	R045(1-3)	100
5.1.3.2	R045(1-3)g	103
5.1.3.3	R045(1-1)	105
5.1.3.4	R045(1-3)c	106
5.1.3.5	R060(1-3)	107
5.1.3.6	F045(1-3)	109
5.1.3.7	H045(1-3)	110
5.1.3.8	PSMp	111
5.1.3.9	Zusammenfassung	114
5.1.4	Kontrollversuche	114
5.1.4.1	Druck- und Leitfähigkeitsmessung	114
5.1.4.2	RFA-Mapping	118
5.2	Diffusionsversuche	120
5.2.1	$w/z = 0,45$	120
5.2.2	$w/z = 0,35$	122
5.2.3	$w/z = 0,60$	122
5.2.4	Zusatzstoffe	123
5.2.5	Auswertung	124

Inhaltsverzeichnis

5.3	Dehnungsmessungen	127
5.3.1	Messergebnisse	127
5.3.2	Zusammenfassung	129
6	Modellierung mit Transreac	130
6.1	Ergebnisse der Diffusionssimulation	130
6.1.1	$w/z = 0,45$	130
6.1.2	$w/z = 0,60$	132
6.1.3	$w/z = 0,35$	133
6.1.4	Zusammenfassung	134
6.2	Vergleich: Simulation und Diffusionsversuche	134
6.3	Vergleich: Simulation und Osmometerversuche	136
6.3.1	Lösungsanalyse	136
6.3.2	RFA-Mapping	137
6.3.3	Osmotischer Druck	138
7	Diskussion	140
7.1	Wassermwert	140
7.2	Bindemittel	142
7.3	Grenzflächeneffekte	142
7.4	Polymersilikatmörtel	143
7.5	Fragen, Hypothesen und Ziele	144
8	Fazit	147
	Literaturverzeichnis	149
	Anhang	157
	Elektrische Leitfähigkeit	157
	Quecksilberdruckporosimetrie	159
	Röntgenfluoreszenzanalyse - Lösungen	162
	Röntgenfluoreszenzanalyse - Mapping	164
	Simulation - Eingangsparameter	169
	Simulation - Diffusion	177

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zeitabhängige Bildung der Hydratationsprodukte bei der Zementhydratation in einem hypothetischen CO_2 -freien System nach [98].	6
2.2	Volumenanteile von Feststoffen und Poren im Zementstein mit einem Hydratationsgrad von $\alpha = 1,0$ in Abhängigkeit des w/z -Wertes nach [98]. Mit der Bezeichnung Luftporen sind luftgefüllte Gelporen gemeint.	11
2.3	Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials mit der logarithmischen Näherung (gepunktet) zur tatsächlichen Kurve (durchgängig) nach JOB & RÜFFLER (2011) [53, S. 144].	17
2.4	Konzentrationsverteilung bei eindimensionaler stationärer (links) und instationärer Diffusion (rechts) nach GRÄF & GRUBE (1986) [41, S. 222]. Veränderung der Konzentration c über den Diffusionsweg x und in Abhängigkeit der Zeit t (rechts).	20
2.5	Auflösung eines NaCl -Kristalls und Hydratation der dissoziierten Ionen nach RIEDEL (2008) [83, S. 190].	22
2.6	Schematische Darstellung eines Osmose-Versuches mit Steigrohr (links) als Manometer nach JOB & RÜFFLER (2011) [53, S. 297].	28
2.7	Formen der Hohlräumbildung nach ENGELFRIED UND EISENKREIN (2012) [30].	31
2.8	Schematischer Querschnitt einer Blasenbildung zwischen Grundierung (b) und hauptsächlich wirksamer Oberflächenschutzschicht (a) auf einem mineralischen Untergrund (c) nach [104]. In der Blasenflüssigkeit können zumeist Ionen aus dem Beton bzw. dessen Porenflüssigkeit (rot) und organische Bestandteile aus der Grundierung (hellblau) oder Beschichtung (dunkelblau) nachgewiesen werden.	34
2.9	Vergleich zwischen Zug- (links) und Schälbeanspruchung (rechts) mit der Kraft F auf ein Beschichtungssystem nach [103].	35
2.10	Verlauf der Normalspannungen σ und Scherspannungen τ im Bereich einer Fehlstelle einer Beschichtung nach [58, S. 85].	40
3.1	Versuchsstand mit vier Osmometer-Apparaturen.	45
3.2	Schematischer Aufbau eines Osmometers mit konzentrierter Lösung (linke Halbzelle, blau), entionisiertem Wasser (rechte Halbzelle mit gefülltem Standrohr, blau), Membran (dunkelgrau), Dichtungen (orange), Ventilen (oben und unten an den Halbzellen), Drucksensor (grün) und Temperatur- sowie teilweise Leitfähigkeitssensor (rot).	46
3.3	Schematischer Aufbau eines kleinen Osmometers für Diffusionsversuche mit konzentrierter Lösung (linke Halbzelle, blau), entionisiertem Wasser (rechte Halbzelle, blau), Membran (dunkelgrau), Dichtungen (orange) und Parafilm an den Öffnungen der Halbzellen (grün) sowie Leitfähigkeitselektrode (schwarz, beispielhaft in der linken Halbzelle) mit Halterung.	47
3.4	Elektrische Leitfähigkeit gemessen mit Elektroden für die Osmometer-Versuche in Abhängigkeit der Konzentration der NaCl -Lösung (schwarz) und KBr -Lösung (blau) sowie Messungen mit einer Elektrode für die Diffusionsversuche in Abhängigkeit der Konzentration der NaCl -Lösung (grün).	50

Abbildungsverzeichnis

3.5	Einfluss der Calciumhydroxid-Konzentration auf die elektrische Leitfähigkeit von Verdünnungsreihen einer Kaliumbromid-Lösung. Es wurden Lösungen mit 0,0 mol/l (schwarz), 0,1 mol/l (blau) und 0,5 mol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (grün) und jeweils 0,0, 0,1, 0,5, 1,0 und 2,0 mol/l KBr angesetzt und mithilfe einer Leitfähigkeitselektrode gemessen.	51
3.6	Kalibrier- (links) und Analysenkurven (rechts) für Chlor (oben), Brom (Mitte) und Kalium (unten). . .	54
3.7	Einfluss der Lösungsmatrix auf die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse von Brom (links) und Kalium (rechts). Zum Vergleich wurde als Matrix 0,0 mol/l (blau, Referenzlösungen), 0,1 mol/l (rot) und 0,5 mol/l (grün) Calciumhydroxidlösung verwendet. Als Analyt dient eine 0,0, 0,1, 0,5, 1,0 und 2,0 molare Kaliumbromidlösung.	55
3.8	Kalibrier- (links) und Analysenkurven (rechts) für Chlor (oben), Brom (Mitte) und Kalium (unten) unter Verwendung des internen Standards <i>NaI</i>	57
3.9	Einfluss der Lösungsmatrix auf die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse von Brom (links) und Kalium (rechts) unter Einsatz eines Internen Standards. Zum Vergleich wurde als Matrix 0,0 mol/l (blau, Referenzlösungen) 0,1 mol/l (rot) und 0,5 mol/l (grün) Calciumhydroxidlösung verwendet. Als Analyt dient eine 0,0, 0,1, 0,5, 1,0 und 2,0 molare Kaliumbromidlösung. Die Lösungen wurden im Verhältnis 5:1 mit dem internen Standard gemischt.	60
3.10	Schematische Probenpräparation und Unterteilung der RFA-Mappingfläche in Einzelspektren mithilfe der Funktion <i>Spectrum Generation</i> (grün) [Quelle: eigene Abbildung].	60
3.11	Schematische Darstellung der Dehnung (rot) von Mörtelprismen aufgrund osmotischer Drücke durch die Diffusion von Wasser (blau) in das Porensystem der Probe.	66
3.12	Simulation von Diffusionsprozessen durch Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Lösungen. Schematischer Aufbau der Diffusionsversuche und Aufbau eines Netzes von 12 Ortselementen für die Modellierung der Stofftransportprozesse (hellblau: entionisiertes Wasser, grau: Zementmörtelprobe, dunkelblau: konzentrierte Lösung).	71
4.1	Schalung für die Herstellung von Mörtelscheiben für die Osmometer-Versuche.	75
4.2	Schematische Darstellung der mit Epoxidharz beschichteten (dunkelgrauen) und der unbeschichteten (hellgrauen) Bereiche einer Probenscheibe [Quelle: eigene Abbildung].	77
4.3	Porenradienverteilung (links) und kumulierte Porosität (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), R045(1-1) (blau) und R045(1-3)c (grün).	79
4.4	Porenradienverteilung (links) und kumulierte Porosität (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), mit F045(1-3) (blau) und H045(1-3) (grün).	79
4.5	Porenradienverteilung (links) und kumulierte Porosität (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), R060(1-3) (blau) und R030(1-1) (grün).	80
4.6	Porenradienverteilung (links) und kumulierte Porosität (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), PSMk (blau) und PSMp (grün).	81
4.7	Bestimmung der Carbonatisierungstiefe mithilfe der Indikatoren Thymolphthalein (oben) und Phenolphthalein (unten) an Probe R045(1-3)c. Die Probendicke beträgt ca. 10 mm.	81
4.8	ATR-FTIR-Spektren von Probe R045(1-3) (links) und R045(1-3)c (rechts) aus der Probenmitte (rot) und dem Randbereich (schwarz).	82

Abbildungsverzeichnis

5.1	Druckentwicklung (oben) und Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit (unten) von Osmometer-Versuchen mit 2M <i>NaCl</i> Lösung (blau) bzw. 2M <i>KBr</i> Lösung (schwarz) und Probe R045(1-3).	86
5.2	Druckentwicklung (oben) und Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit (unten) von Osmometer-Versuchen mit 2M <i>NaCl</i> Lösung (blau), 2M <i>KBr</i> Lösung (schwarz) bzw. 0,5M Saccharose Lösung (grün) und Probe R045(1-1).	88
5.3	Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M <i>KBr</i> Lösung und Probe R045(1-3)g (schwarz und grau).	89
5.4	Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M <i>KBr</i> Lösung und Probe R045(1-3)c (schwarz und grau).	89
5.5	Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M <i>NaCl</i> (blau) bzw. 2M <i>KBr</i> Lösung (schwarz) und Probe R060(1-3).	90
5.6	Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M <i>NaCl</i> (blau) bzw. 2M <i>KBr</i> Lösung (schwarz) und Probe R030(1-1).	90
5.7	Druckentwicklung des Osmometer-Versuchs mit 2M <i>KBr</i> Lösung und Probe F045(1-3).	91
5.8	Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M <i>KBr</i> Lösung und Probe H045(1-3).	92
5.9	Druckentwicklung eines Osmometer-Versuches mit 1M <i>KBr</i> Lösung und Probe PSMk.	92
5.10	Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit eines Osmometer-Versuches mit 1M <i>KBr</i> Lösung und Probe PSMk.	93
5.11	Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M <i>NaCl</i> Lösung (blau) bzw. 2M <i>KBr</i> Lösung (schwarz) und Probe PSMp.	93
5.12	Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit von Osmometer-Versuchen mit 2M <i>NaCl</i> Lösung (blau) bzw. 2M <i>KBr</i> Lösung (schwarz) und Probe PSMp.	94
5.13	Maximal erreichte Drücke zum jeweiligen Zeitpunkt der Osmometer-Versuche mit 2M <i>NaCl</i> (Punkt), 2M <i>KBr</i> (Kreis) bzw. 0,5M Saccharose-Lösung (gestrichelt) und unterschiedlichen Membranen.	95
5.14	Ergebnisse der Elementanalyse von Chlor von Lösungen aus der H_2O -Kammer (links) bzw. der <i>NaCl</i> -Kammer (rechts) in Abhängigkeit des Entnahmezeitpunktes aus Osmometer-Versuchen mit 2M <i>NaCl</i> Lösung und verschiedenen Membranen.	97
5.15	Ergebnisse der Elementanalyse von Brom von Lösungen aus der H_2O -Kammer (links) bzw. der <i>KBr</i> -Kammer (rechts) in Abhängigkeit des Entnahmezeitpunktes aus Osmometer-Versuchen mit 2M <i>KBr</i> Lösung und verschiedenen Membranen.	99
5.16	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Chlor (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M <i>NaCl</i> Lösung (V-03).	101
5.17	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün) und Cl (orange), und Konzentrationsverhältnis Cl/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M <i>NaCl</i> Lösung (V-03).	101
5.18	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M <i>KBr</i> Lösung (V-42).	102
5.19	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M <i>KBr</i> Lösung (V-42).	102
5.20	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M <i>KBr</i> Lösung (V-38).	103

Abbildungsverzeichnis

5.21	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M KBr Lösung (V-38).	103
5.22	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M KBr Lösung (V-39).	104
5.23	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M KBr Lösung (V-39).	104
5.24	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-1) und 2M KBr Lösung (V-24).	105
5.25	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-1) und 2M KBr Lösung (V-24).	105
5.26	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)c und 2M KBr Lösung (V-32).	106
5.27	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)c und 2M KBr Lösung (V-32).	106
5.28	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Chlor (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M $NaCl$ Lösung (V-30).	107
5.29	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün) und Cl (orange), und Konzentrationsverhältnis Cl/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M $NaCl$ Lösung (V-30).	107
5.30	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M KBr Lösung (V-41).	108
5.31	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M KBr Lösung (V-41).	108
5.32	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit F045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-36).	109
5.33	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit F045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-36).	109
5.34	Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit H045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-37).	110
5.35	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit H045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-37).	110
5.36	Elementverteilungsmapping von Calcium (oben links), Brom (oben rechts), Silicium (unten links) und Kalium (unten rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit PSMp und 2M KBr Lösung (V-46).	111

Abbildungsverzeichnis

5.37	Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit PSMp und 2M KBr Lösung (V-46).	112
5.38	Fotografie (links) des gesägten und gebrochenen Probenquerschnittes und ATR-FTIR-Spektren (rechts) der Teilbereiche 1 (Probenrand zur H_2O -Kammer, schwarz), 2 (Probenmitte, rot) und 3 (Probenrand zur KBr -Kammer, blau) von Probe PSMp.	113
5.39	Druckentwicklung eines Osmometer-Versuches mit 2M KBr Lösung und einer Plexiglasscheibe (V-45). Unterbrechungen der Datenaufzeichnung werden als gepunktete Linien dargestellt.	114
5.40	Links: Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M $NaCl$ Lösung (blau) bzw. 2M KBr Lösung (schwarz) und einer Glasfiltermembran (V-09). Rechts: Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit eines Osmometer-Versuches mit 2M $NaCl$ Lösung und Probe GF.	115
5.41	Entwicklung des Druckes (links) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von Osmometer-Auslaug-Versuchen mit H_2O_{ention} und Probe R045(1-3)c (blau) bzw. R030(1-1) (schwarz und grau).	116
5.42	Entwicklung des Druckes (links) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) eines Osmometer-Versuches mit 2M $NaCl$ (in beiden Halbzellen) und Probe R030(1-1) (V-27).	117
5.43	Elementverteilungsmapping von Calcium (oben links), Kalium (oben rechts), Brom (unten links) und Chlor (unten rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)c und H_2O_{ention} (V-35).	118
5.44	Elementkonzentrationen, ausgedrückt als CaO (grün), SiO_2 (blau), Br_2O (violett), Cl (orange) und K_2O (rot), über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)c und H_2O_{ention}	119
5.45	Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe R045(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).	121
5.46	Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe R045(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).	121
5.47	Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe R035(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).	122
5.48	Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe R060(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).	123
5.49	Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe F045(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).	123
5.50	Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe H045(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).	124
5.51	Dehnungsmessung an mit Natriumchlorid dotierten Zementmörtelprismen (Rauten) und Referenzproben (Kreise) mit jeweils $w/z = 0,45$ (oben, schwarz) bzw. $w/z = 0,60$ (unten, blau).	127
5.52	Dehnungsmessung an mit Natriumchlorid dotierten Zementmörtelprismen mit jeweils $w/z = 0,45$ (schwarz) bzw. $w/z = 0,60$ (blau), abzüglich der Messwerte der Referenzproben.	128

Abbildungsverzeichnis

6.1	Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R045(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M NaCl Lösung (oben) bzw. 2M KBr Lösung (unten). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.	131
6.2	Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R060(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M NaCl Lösung bzw. 2M KBr Lösung (unten). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.	132
6.3	Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R035(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M NaCl Lösung bzw. 2M KBr Lösung (unten). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.	133
6.4	Vergleich der Ergebnisse aus den Diffusionsversuchen mit Probe R045(1-3) (oben), R060(1-3) (mittig) bzw. R035(1-3) (unten) mit den Ergebnissen der Simulation ohne osmotischen Druckaufbau (gestrichelte Linien). Messpunkte der RFA-Lösungsanalysen von Brom (ohne internen Standard) aus der Kammer mit Wasser (blaue Kreuze) bzw. Kaliumbromid (rote Kreuze). Messpunkte der RFA-Lösungsanalysen nach Beendigung der Versuche (mit internen Standard) sind als + dargestellt.	135
6.5	Vergleich der Ergebnisse aus den Osmometer-Versuchen mit Probe R045(1-3) (oben), R060(1-3) (mittig) bzw. R035(1-3) (unten) mit den Ergebnissen der Simulation (gestrichelte Linien). RFA-Messpunkte von Brom (mit internem Standard) aus der Kammer mit Wasser (blaue Kreuze) bzw. Kaliumbromid (rote Kreuze).	136
6.6	Messwerte des RFA-Mappings aus einem Osmometer-Versuch nach 510 Tagen mit Probe R045(1-3) und 2M KBr-Lösung (blaue Kreuze) im Vergleich zu den Simulationsergebnissen nach 548 Tagen (rot) bzw. 1095 Tagen (grün) eines Diffusionsversuches. Die RFA-Ergebnisse wurden als Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO multipliziert mit dem Faktor 1,25 über den Probenquerschnitt aufgetragen. Für die Simulationsergebnisse ergibt sich die Probentiefe über die Breite der einzelnen Ortselemente der Probe. Probentiefe 0 mm beschreibt die zur KBr-Lösung und 10 mm die zum Wasser angrenzenden Probenseite. 137	137
8.1	Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe R045(1-3).	159
8.2	Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe R045(1-1).	159
8.3	Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe R045(1-3)c.	160
8.4	Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe R060(1-3).	160
8.5	Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe F045(1-3).	160
8.6	Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe H045(1-3).	161
8.7	Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe PSMk.	161
8.8	Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe PSMp.	161
8.9	Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R045(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-03) mit 2M NaCl Lösung.	165
8.10	Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R045(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-42) mit 2M KBr Lösung.	165
8.11	Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R045(1-1) nach dem Osmometer-Versuch (V-24) mit 2M KBr Lösung.	165
8.12	Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R045(1-3)g nach dem Osmometer-Versuch (V-38) mit 2M KBr Lösung.	166

Abbildungsverzeichnis

8.13	Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von R045(1-3)c nach dem Osmometer-Versuch (V-32) mit 2M <i>KBr</i> Lösung.	166
8.14	Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R060(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-30) mit 2M <i>NaCl</i> Lösung.	166
8.15	Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R060(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-41) mit 2M <i>KBr</i> Lösung.	167
8.16	Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe F045(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-36) mit 2M <i>KBr</i> Lösung.	167
8.17	Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe H045(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-37) mit 2M <i>KBr</i> Lösung.	167
8.18	Elementverteilungsmapping von Calcium (oben links), Brom (oben rechts), Silicium (unten links) und Kalium (unten rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit PSMp und 2M <i>KBr</i> Lösung (V-46) bei 15 kV.	168
8.19	Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R045(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M <i>KCl</i> Lösung (schwarz). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.	177
8.20	Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R060(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M <i>KCl</i> Lösung (schwarz). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.	177
8.21	Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R035(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M <i>KCl</i> Lösung (schwarz). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.	177

Tabellenverzeichnis

2.1	Unterteilung der Gesteinskörnung nach Korngröße und Aufbereitungsart (ungebrochen oder gebrochen) aus NEROTH & VOLLENSCHAAR (2011) [72, S. 127].	5
2.2	Klassifizierung der Porensysteme in hydratisiertem Zementleim.	9
2.3	Klassifizierung der Porengrößen in hydratisiertem Zementleim nach SING (1973) [90] und MINDESS ET AL. (2003) [70].	10
2.4	Unhydratisierte Ionenradien r und hydratisierte Ionenradien r_h nach [83, S. 75] und [73, S. 1383].	22
2.5	Osmotische Drücke π wasserlöslicher Substanzen mit Molmasse M bei 10°C und gegebener Konzentration c nach HENSEL (1995) [47, S. 107].	41
3.1	Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Trendlinien von den Leitfähigkeitsmessungen der $NaCl$ - und KBr -Verdünnungsreihen mit den Elektroden der Osmometer- und Diffusionsversuche.	50
3.2	Analysenfunktionen und Standardabweichung σ der Kalibrierkurven für die quantitative Lösungsanalyse ohne internen Standard.	54
3.3	Analysenfunktionen und Standardabweichung der Kalibrierkurven für die quantitative Lösungsanalyse mit internen Standard.	58
3.4	Nachweis- (y_{NG}), Erfassungs- (y_{EG}) und Bestimmungsgrenzen (y_{BG}) der quantitativen Lösungsanalyse mit internen Standard ausgedrückt als Intensitätsverhältnis zwischen Analyt und Standard (I_A/I_S) für die Elemente Chlor, Brom und Kalium mit der entsprechenden Elementlinie.	59
3.5	Rezepturen der dotierten Mörtelprismen für die Dehnungsmessungen.	65
3.6	Materialparameter, welche für die Simulation mit Transreac benötigt werden nach JEHN [52, S. 42] und Goedeke [39, S. 44].	67
4.1	Rezepturen der Zement- und Polymersilikatmörtel.	73
4.2	Siebdurchgang von CEN Normsand nach EN 933-1.	74
4.3	Chemische Daten der Hersteller zu den Ausgangsstoffen Zement CEM I 42,5 R-SR 0 (na), Flugasche und Hüttensandmehl für die Mörtelherstellung.	74
4.4	Frischmörteleigenschaften der verschiedenen Mörtelrezepturen.	76
4.5	Trockenrohddichte ρ_{tr} sowie Porositätsdaten aus der Quecksilberdruckporosität ϕ_{MIP} , der freien Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck ϕ_{WA} , der offenen Porosität bzw. der Wasseraufnahme unter Vakuum und Druck ϕ_{VD} und der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient w_{kap} der Mörtelproben.	77
4.6	Messergebnisse der Biegezug- und Druckfestigkeit der Mörtelproben.	83
5.1	Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Entwicklung der Brom-Konzentration in den Lösungen der Diffusionsversuche.	125

Tabellenverzeichnis

5.2	Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit in den Lösungen der Diffusionsversuche.	125
5.3	Messergebnisse der Elementanalyse der Lösungen aus den Diffusionsversuchen mit den Proben R045(1-3), R035(1-3) und R060(1-3) nach Versuchsbeendigung. Es sind die Ergebnisse der Analyse ohne (o. i. S.) und mit internem Standard (m. i. S.) als Brom-Konzentration (in mol/l) dargestellt.	126
5.4	Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Trendlinien aus den Dehnungsversuchen sowie der Differenz aus Referenz- und dotierten Proben.	128
6.1	Ergebnisse der Simulation der Aktivität mit <i>Transreac</i> ($\ln(a)$) sowie der Berechnung des maximal möglichen osmotischen Druckes (Π_s) im Gleichgewichtszustand nach Gleichung 2.41 im Vergleich zu den gemessenen Werten des Druckes (Π_m) und der mithilfe der RFA bestimmten Brom-Konzentration (c) aus Osmometer-Versuchen mit 2M <i>KBr</i> Lösung.	138
8.1	Messbereiche und dazugehörige Auflösungen der für die Diffusionsversuche verwendeten Leitfähigkeits Elektrode.	157
8.2	LF-Messdaten der Verdünnungsreihen von Natriumchlorid und Kaliumbromid mit LF-Elektroden der Osmometer-Versuche (LF_1 , LF_2 und LF_{MW}) und Diffusionsversuche (LF_D).	158
8.3	Messparameter der RFA-Software XGT-7000 für die quantitative Lösungsanalyse.	162
8.4	Ergebnisse der quantitativen Lösungsanalyse mit der RFA zu den Versuchen mit 2M <i>NaCl</i> Lösung und verschiedenen Membranen. Durch Addition bzw. Subtraktion der in Spalte VB(x) angegebenen Abweichungen zu bzw. von den Messwerten können die Vertrauensbereiche bestimmt werden, in denen die Werte mit einem Vertrauensniveau von 99,7 % liegen.	162
8.5	Ergebnisse der quantitativen Lösungsanalyse mit der RFA zu den Versuchen mit 2M <i>KBr</i> Lösung und verschiedenen Membranen (abgesehen von PSMk mit 1M <i>KBr</i> Lösung). Durch Addition bzw. Subtraktion der in Spalte VB(x) angegebenen Abweichungen zu bzw. von den Messwerten können die Vertrauensbereiche bestimmt werden, in denen die Werte mit einem Vertrauensniveau von 99,7 % liegen.	163
8.6	Messparameter der RFA-Software XGT-7000 für das Elementmapping.	164
8.7	Chemische Zusammensetzung des Portlandzement-Standards NIST 1885a. Die Mengenangabe der einzelnen Elemente erfolgt über den Massenanteil in M.-% in Form ihrer Oxide (mit Ausnahme von Chlor).	164
8.8	<i>Transreac</i> -Parameter des Teilmoduls EINGAB. Irrelevante Eingaben werden nicht aufgeführt. (¹ nur bei Simulationen zur Berechnung der Aktivität der Regelfall)	169
8.9	EINGAB-40: Zeitpunkte der Datenspeicherung für den Zeitraum von 20 Jahren (links) bzw. 2 Jahren (rechts) im <i>Transreac</i> -Teilmodul EINGAB.	170
8.10	Eingabe von material- und ortsabhängigen Parametern der Zementmörtel-Proben im <i>Transreac</i> -Teilmodul ORTSAB (Unterpunkt 1), entnommen aus [39]. Irrelevante Eingaben werden nicht aufgeführt.	171
8.11	Eingabe von material- und ortsabhängigen Parametern der Lösungen im <i>Transreac</i> -Teilmodul ORTSAB (Unterpunkt 1). Irrelevante Eingaben werden nicht aufgeführt. (¹ Im Normalfall ist dieser Parameter deutlich kleiner. Der große Zahlenwert wurde benutzt, um die hier in den meisten Fällen nicht notwendige thermodynamische Berechnung des Phasenbestandes zu unterdrücken, um Rechenzeit zu sparen.)	172

Tabellenverzeichnis

8.12	FORTSETZUNG: Eingabe von material- und ortsabhängigen Parametern der Lösungen im <i>Transreac</i> -Teilmodul ORTSAB (Unterpunkt 1). Irrelevante Eingaben werden nicht aufgeführt. (¹ Im Normalfall ist dieser Parameter deutlich kleiner. Der große Zahlenwert wurde benutzt, um die hier in den meisten Fällen nicht notwendige thermodynamische Berechnung des Phasenbestandes zu unterdrücken, um Rechenzeit zu sparen.)	173
8.13	ORTSAB-3: Chemische Anfangszusammensetzung der Zementmörtel-Proben im <i>Transreac</i> -Teilmodul ORTSAB, entnommen aus [39].	174
8.14	ORTSAB-3: Chemische Anfangszusammensetzung der Lösungen im <i>Transreac</i> -Teilmodul ORTSAB, entnommen aus [39]. (*Für Kaliumbromid wurde Chlorid mit dem Diffusionskoeffizienten von Bromid eingesetzt.)	174
8.15	ORTSAB-21: Diffusionskoeffizienten D , effektive Diffusionskoeffizienten D_{ef} und Umwegfaktoren U (außer in freier Lösung) der Spezies in freier Lösung und in den Zementmörtel-Proben im <i>Transreac</i> -Teilmodul ORTSAB, entnommen aus [39]. Zur Simulation von 2M KBr Lösung wurde anstelle von Bromid das Ion Chlorid eingesetzt. Für Chlorid wurde hierbei der Diffusionskoeffizient von Bromid eingegeben.	175
8.16	<i>Transreac</i> -Parameter des Teilmoduls SIMUL. (*Eingabe der OE-Nr. 1 bzw. 12 und 60 zur Berechnung der Aktivität des Lösungsmittels in beiden Lösungen nach 60 Sekunden.)	176

Abkürzungsverzeichnis

AKR	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
ATR-FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (engl.: <i>attenuated total reflectance</i>)
BMM	Bindemittelmatrix
BZA	Benzylalkohol
C-S-H	Calcium-Silikat-Hydrat (amorph)
EP	Epoxidharz
Gew. %	Gewichtsprozent [%]
Gew.-T.	Gewichtsteile
H_2O_{dest}	destilliertes Wasser
H_2O_{ention}	entionisiertes Wasser
hwO	hauptsächlich wirksame Oberflächenschutzschicht
IR	Infrarot
LF	elektrische Leitfähigkeit [S/cm]
M	molar [mol/l] (Konzentration)
MIP	Quecksilberdruckporosimetrie (engl.: <i>mercury intrusion porosimetry</i>)
OE	Ortselement (im Simulationsprogramm <i>Transreac</i>)
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität der Ionen H^+ und H_3O^+ (neulat.: <i>potentia Hydrogenii</i>)
PUR	Polyurethan
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
ρ_{tr}	Trockenrohddichte
w/z	Wasserzementwert (Verhältnis von Wasser (w) zu Zement (z))
w/z_{eq}	äquivalenter Wasserzementwert (Verhältnis von Wasser zu Bindemittel inklusive Zusatzstoffe)
z:g	Verhältnis von Zement (z) zu Gesteinskörnung (g)

1 Einleitung

Seit den 1970er Jahren sind Schadensfälle an Beschichtungssystemen bekannt, bei welchen sich die polymere Beschichtung blasenförmig vom mineralischen Untergrund ablöst [8]. Die Schäden treten zum Teil erst Monate oder Jahre nach Applikation der Beschichtung auf [103, S. 4]. Die Blasen stehen dabei unter Druck und sind mit einer Flüssigkeit gefüllt. Es wurden bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, welche sich hauptsächlich mit den Ursachen der Blasenbildung und dem Einfluss von der Grundierung und der Beschichtung beschäftigten (z. B. [8] und [102]). Einige Autor*innen gehen davon aus, dass der zugrunde liegende Schadensmechanismus auf osmotische Prozesse beziehungsweise den Aufbau osmotischer Drücke zurückzuführen ist, sofern die Blasen unter Druck stehen und die Blasenflüssigkeit mit Ionen angereichert ist. Damit sich osmotische Drücke aufbauen können, müssen im Allgemeinen folgende Kriterien erfüllt bzw. vorhanden sein:

- eine semipermeable Membran,
- ein Lösungsmittel,
- ein im Lösungsmittel löslicher Stoff,
- ein Konzentrationsgradient zu beiden Seiten der Membran,
- eine druckdichte Zelle.

Es wird davon ausgegangen, dass Teile des Baustoffs, der Baustoff selbst und/oder die Grundierung als semipermeable Membran fungieren und somit nicht für alle Moleküle oder Ionen durchlässig sind (z. B. GÜNTER [42, S. 2]). Als Lösungsmittel wird das Wasser aus dem Porensystem des mineralischen Baustoffes angenommen und die löslichen Stoffe könnten aus der Beschichtung, der Grundierung und/oder aus der Betonporenlösung des Baustoffs stammen. Autoren wie WOLFF sind davon überzeugt, dass diese Art von Schadensbildern nicht ausschließlich durch Osmose entstanden sein können, da die Kontaktzone Beton-Grundierung nach eigenen Untersuchungen für die Inhalte der Blasenflüssigkeiten durchlässig ist [104, S. 440]. Denn nach der klassischen Definition der Osmose ist die semipermeable Membran lediglich für das Lösungsmittel und nicht für den gelösten Stoff durchlässig. Es bleibt daher weiterhin umstritten, ob osmotische Prozesse als Auslöser für solche Schäden infrage kommen.

Ziel dieser Arbeit ist die Klärung der Frage, ob zementgebundene mineralische Baustoffe ohne jegliche Beschichtung eine semipermeable Membran ausbilden können und hierdurch die Bedingungen für osmotische Prozesse erfüllt werden. Gleichzeitig soll festgestellt werden, ob sich osmotische Drücke aufbauen und in welcher Größenordnung diese auftreten. Anhand der Herstellung und der Eigenschaften der Proben soll die semipermeable Membran charakterisiert und die ausschlaggebenden Materialparameter und Bedingungen für osmotische Prozesse in mineralischen Baustoffen definiert werden.

1 Einleitung

In Bezug auf die semipermeable Membran haben sich aus der Literaturrecherche und aus Fachgesprächen außerdem folgende wichtige Hypothesen ergeben, welche im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden sollen:

- 1.) Die semipermeable Membran bildet sich als durchgehende Grenzschicht im Bereich der Probenoberfläche oder innerhalb der Probe aus.
- 2.) Die semipermeable Membran ist der zementgebundene, mineralische Baustoff selbst und nicht nur ein Grenzflächeneffekt und wird durch dessen Porensystem und Gefüge bestimmt.
- 3.) Die semipermeable Membran muss nicht nur für das Lösungsmittel durchlässig und für darin gelöste Stoffe undurchlässig sein, sondern sie kann für unterschiedliche Stoffe unterschiedlich durchlässig sein.
- 4.) Die semipermeable Membran bildet sich bevorzugt bei zementgebundenen Baustoffen mit feineren Porensystemen aus, z. B. durch die Wahl eines niedrigen Wasserzementwertes oder den Einsatz von Zusatzstoffen.

Die ersten beiden Hypothesen beziehen sich auf die Lage der semipermeablen Membran und schließen sich gegenseitig aus. Die dritte und vierte Hypothese beziehen sich auf ihre Eigenschaften in Bezug auf den Stofftransport.

Für die Untersuchungen wurden Apparaturen (sogenannte Osmometer) weiterentwickelt, in welchen Mörtelscheiben als Membran zwischen zwei druckdichten Kammern eingesetzt werden. Außerdem fanden Diffusionsversuche ohne den Aufbau von Drücken statt. Jeweils eine der beiden Kammern wurde mit einer konzentrierten Lösung und die andere mit entionisiertem Wasser gefüllt. Zuvor wurden die Proben - mit Ausnahme von definierten Bereichen für den Stofftransport - mit Epoxidharz versiegelt. Mithilfe von Druck-, Temperatur- und Leitfähigkeitssensoren sowie anschließender Röntgenfluoreszenzanalyse-Messungen (RFA-Messungen) wurden die Veränderungen der beiden Lösungen und der Proben über die Zeit gemessen. Als Membranen wurden Zementmörtel mit unterschiedlichen Wasserzementwerten, mit/ohne Zusatzstoffe und mit verschiedenen Lagerungs- und Nachbehandlungsbedingungen sowie Polymersilikatmörtel verwendet. Aus den Ergebnissen der Osmometer-Versuche und den charakteristischen Eigenschaften der Proben sollen Rückschlüsse über die Ausbildung und Wirkungsweise einer semipermeablen Membran und die Bedingungen für den Aufbau osmotischer Drücke gezogen werden.

2 Stand der Forschung

In den folgenden Unterkapiteln wird zuerst auf die Herstellung und die Eigenschaften zementgebundener, mineralischer Baustoffe eingegangen. Anschließend werden die für diese Arbeit relevanten Stofftransportprozesse beschrieben. Abschließend folgt eine Erläuterung der Blasenbildung bei Beschichtungssystemen auf mineralischen Untergründen.

2.1 Zementgebundene, mineralische Baustoffe

2.1.1 Grundlagen

Mehr als die Hälfte aller Bauwerke bestehen heute aus Beton, was diesen neben Stahl zu einem der wichtigsten Baustoffe unserer Zeit macht. Eine Unterscheidung vom Mörtel findet u. a. über das Größtkorn der Gesteinskörnung statt - bis etwa 4 mm Größtkorn ist von einem Mörtel und ab etwa 8 mm Größtkorn von Beton die Rede [72, S. 383]. Dieses Merkmal ist alleine jedoch nicht ausreichend, da beispielsweise Ultrahochfeste Betone mit einem Größtkorn von 0,5 mm eingesetzt werden. Mörtel und Beton können außerdem über ihre Verwendung unterschieden werden - ein Beton ist ein Konstruktionswerkstoff, während Mörtel verschiedenste andere Funktionen übernehmen. Grundsätzlich kann ein Beton oder ein Mörtel aus den Komponenten Bindemittel, Gesteinskörnung, Wasser sowie Zusatzstoffen und -mitteln hergestellt werden. Beim Bindemittel handelt es sich häufig um Zement, welcher aus Portlandzementklinker und ggf. Zumahlstoffen und Zusatzstoffen besteht. **Zementklinker** ist in der Herstellung energie- und kostenintensiv und wird häufig zu gewissen Anteilen durch latent hydraulisch oder puzzolanisch reagierende Zumahlstoffe ausgetauscht. Hierbei findet nach DIN EN 197-1 [21] in Abhängigkeit der Anteile unterschiedlicher Zumahlstoffe (in der Norm allgemein als Bestandteile bezeichnet) eine Unterteilung in 5 Hauptgruppen statt:

- CEM I - Portlandzement,
- CEM II - Portlandkompositzement,
- CEM III - Hochofenzement,
- CEM IV - Puzzolanzement,
- CEM V - Kompositzement.

2 Stand der Forschung

Je nach Menge der unterschiedlichen eingesetzten Zuschlagstoffe können diese in noch weitere Untergruppen aufgeteilt werden, was ebenso zu einer weiteren Kennzeichnung führt wie bei Zement mit besonderen Eigenschaften (z. B. SR-Zement mit hohem Sulfatwiderstand oder (na)-Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt). Zement ist ein hydraulisches Bindemittel, welches nach der Zugabe von Wasser sowohl an der Luft als auch unter Wasser erhärtet. Bindemittel mit latent hydraulischen oder puzzolanischen Anteilen reagieren im Vergleich zu Bindemitteln mit ausschließlich hydraulischen Komponenten deutlich langsamer und setzen ihre Reaktionswärme über einen längeren Zeitraum frei, wodurch u. a. Temperaturspitzen in Massenbetonen herabgesetzt werden können [46, S. 113]. Für die Reaktion von latent hydraulischen Komponenten wird zusätzlich zum Wasser ein alkalischer Anreger wie das Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ aus der Zementhydratation benötigt. **Hüttensand** bzw. granuliert Hochofenschlacke ist ein Beispiel für latent hydraulische Bindemittel. Es ist ein Abfallprodukt aus der Roheisengewinnung und entsteht durch schnelles Abkühlen einer Schlackenschmelze. Der Masseanteil von Calciumoxid, Magnesiumoxid und Siliciumdioxid muss mindestens zwei Drittel betragen, daneben Aluminiumoxid und geringe Anteile anderer Verbindungen [21]. Durch eine Feinmahlung entwickelt der Hüttensand seine latent-hydraulischen Eigenschaften und kann daher auf den Wasserzementwert angerechnet werden [72, S. 334]. Puzzolanische Stoffe benötigen für die Bildung von C-S-H-Phasen einen Ca -haltigen Reaktionspartner, wobei es sich ebenfalls häufig um das Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ handelt. Chemisch gesehen setzen sie sich hauptsächlich aus reaktionsfähigen Verbindungen von Silicium, Aluminium, Eisen und anderen Komponenten zusammen [21]. Sie werden in chemischen Analysen in der Regel in Form ihrer Oxide angegeben und ebenso im folgenden Text. Ein Beispiel für ein Puzzolan bildet kieselsäurereiche Flugasche. **Steinkohlenflugasche** bzw. Elektrofilterasche (EFA) besteht aus feinen, kugelförmigen Glasparkeln, welche bei der Kohleverbrennung durch die Abscheidung staubförmiger Partikel an Elektrofiltern gewonnen wird [72, S. 334]. Unter den Zusatzstoffen hat sie die größte Bedeutung und rund zwei Drittel ihrer anfallenden Mengen werden für den Betonbau eingesetzt [72, S. 334]. Der Anteil an reaktionsfähigem Siliciumdioxid muss mindestens 25,0 M.-% und der Anteil an reaktionsfähigem Calciumoxid weniger als 10,0 M.-% betragen [21]. Die Flugaschen werden nach ihrer chemischen Zusammensetzung in kieselsäurereiche und kalkreiche Flugaschen unterschieden. Während die kieselsäurereichen Flugaschen puzzolanisch reagieren, besitzen die kalkreichen Flugaschen hydraulische und/oder puzzolanische Eigenschaften und dürfen einen Masseanteil an reaktionsfähigem Calciumoxid von 10,0 % nicht unterschreiten [21]. Auch der Flugaschegehalt kann auf den w/z -Wert angerechnet werden, wobei dieser dann durch den äquivalenten Wasserzementwert $(w/z)_{eq}$ ersetzt wird. Die vorgestellten Stoffe werden sowohl als Zuschlagstoffe in Bindemitteln als auch als Zusatzstoffe in Betonen eingesetzt.

Neben dem Bindemittel stellt die Gesteinskörnung einen wichtigen Bestandteil eines mineralischen Baustoffes dar. Sie kann als Sand und Kies oder auch als gebrochenes Gestein in Form von Brechsand, Splitt und Schotter vorliegen. Tabelle 2.1 zeigt eine noch detailliertere Unterteilung der Gesteinskörnungen nach Korngröße und Aufbereitungsart. Darüber hinaus findet eine Unterteilung in sogenannte Korngruppen unterschiedlicher Korngrößenbereiche statt. Jede Korngruppe und jedes Gemisch aus verschiedenen Korngruppen besitzt eine eigene Korngrößenverteilung, graphisch dargestellt als Sieblinie. Durch den Vergleich mit den Regelsieblinien nach DIN 1045-2 [20] kann bei Betonen eine grobe Beurteilung der Sieblinie erfolgen. Die Anforderungen an die Gesteinskörnung (u. a. Festigkeit, Frostbeständigkeit und Verschleißwiderstand) hängen hauptsächlich vom Verwendungszweck ab [72, S. 126f]. In zementgebundenen Baustoffen bildet die

2 Stand der Forschung

Gesteinskörnung das Korngerüst, welches über das Bindemittel miteinander verbunden ist. Separat hinzugefügte Gesteinsmehle wie Quarz- oder Kalksteinmehl können als inerte Zusatzstoffe eingesetzt werden, um die Sieblinie und somit die Packungsdichte der Gesteinskörnung zu verbessern.

Tabelle 2.1: Unterteilung der Gesteinskörnung nach Korngröße und Aufbereitungsart (ungebrochen oder gebrochen) aus NEROTH & VOLLENSCHAAR (2011) [72, S. 127].

Korngröße (mm)	Bezeichnung	
	(ungebrochen)	(gebrochen)
< 0,25	Feinstsand	Feinst-Brechsand
0,25 - 1	Feinsand	Fein-Brechsand
1 - 4	Grobsand	Grob-Brechsand
4 - 32	Kies	Splitt
> 32	Grobkies	Schotter

Die diversen hohen Anforderungen an den Beton können häufig nur durch den Einsatz von Betonzusatzmitteln erfüllt werden. Sie können flüssig oder pulverförmig sein und kommen nur zu geringen Volumenanteilen zum Einsatz. Ihre chemische und physikalische Wirkung beeinflusst die Eigenschaften des Frisch- und Festbetons, wie z. B. die Verarbeitbarkeit, die Hydratationsgeschwindigkeit oder die Festigkeit [72, S. 325]. Fließmittel stellen ein Beispiel von vielen unterschiedlichen Zusatzmitteln dar. Sie bewirken eine Verminderung des Wasseranspruchs und/oder bei unverändertem Wassergehalt eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit [72, S. 327]. PCE-Fließmittel werden außerdem bei der Herstellung von sehr weichem und fließfähigem sowie selbstverdichtendem Beton eingesetzt [54, S. 1]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Fließmittel auf der Basis von Polycarboxylatether (kurz PCE-Fließmittel) für die Herstellung von Zementmörtel verwendet. Somit lässt sich eine ausreichende Verarbeitbarkeit und Verdichtung des Frischmörtels auch bei einem vergleichsweise niedrigem Wasserzementwert erreichen.

2.1.2 Hydratation des Bindemittels

Allgemein beschreibt der Begriff der Hydratation einen Prozess, bei dem Wasser gebunden wird. Im Falle der Zementhydratation ist von dem gesamten Vorgang der Reaktionen von Wasser mit dem Zementklinker, also des Erstarrens und Erhärtens eines zementgebundenen Baustoffes wie Betonen oder Mörteln die Rede [46, S. 52f]. Wurden reaktive Zuschlag- oder Zusatzstoffe wie Flugasche oder Hüttensandmehl verwendet, nehmen auch sie an der Hydratation teil.

2.1.2.1 Hydraulische Stoffe

Ein typischer Portlandzement setzt sich aus den Klinkerphasen C_3S , C_2S , C_3A und C_4AF zusammen. In der Nomenklatur der Bauchemie stehen die Buchstaben für folgende Oxide: C = CaO , S = SiO_2 , H = H_2O , A = Al_2O_3 , F = Fe_2O_3 und \bar{S} = SO_3 . Bei der Zugabe von Wasser zu Zement und Gesteinskörnung beginnt im Frischbeton die Hydratation. Hierbei reagieren sämtliche Zementklinkerphasen mit dem Wasser, jedoch mit

2 Stand der Forschung

Unterschieden in der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Beitrag zur Festigkeitsentwicklung [72, S. 211]. Einen Überblick über die sich zeitabhängig ausbildenden Phasen in einem hypothetischen CO_2 -freien System gibt Abbildung 2.1.

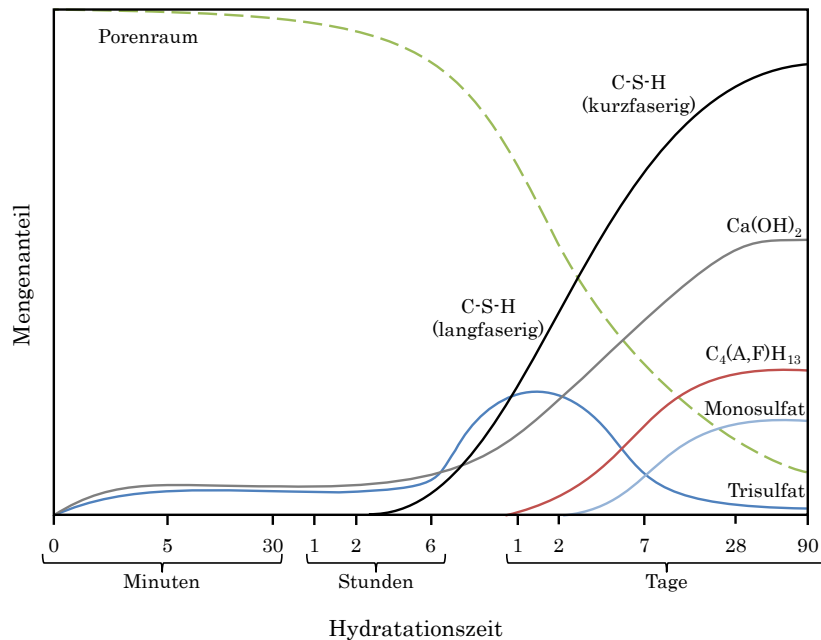


Abbildung 2.1: Zeitabhängige Bildung der Hydratationsprodukte bei der Zementhydratation in einem hypothetischen CO_2 -freien System nach [98].

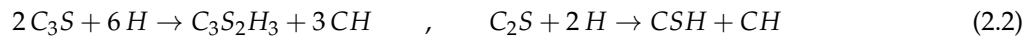
Um das frühzeitige Erstarren des Zementleims zu verhindern, werden dem Zement Sulfatträger in Form von Gips, Halbhydrat oder Anhydrit hinzugegeben. In Gegenwart von Calciumhydroxid reagiert die aluminathaltige Klinkerphase C_3A mit Calciumsulfat und dem Wasser zu dem Calcium-Aluminatsulfathydrat Trisulfat (Ettringit, eine sogenannte AFt-Phase) [95, S. 114f][46, S. 107]:



Das Trisulfat bildet einen Belag auf der Oberfläche der C_3A -Partikel, welcher weiterhin die Beweglichkeit der Körner ermöglicht, und verhindert somit eine frühzeitige Verfestigung des Gefüges [46, S. 107]. Die Volumenvergrößerung durch die Ettringitbildung führt aufgrund des noch plastischen Gefüges des Zementleims zu keiner Treiberscheinung. Neben der Ettringitbildung kommt es insbesondere bei alkalireichen Portlandzementen zur Bildung des Minerals Syngenit, dessen Bedeutung für das Erstarrungsverhalten noch nicht hinreichend geklärt ist [95, S. 115]. Ungefähr 1 - 3 Stunden nach Wasserzugabe beginnt das System zu erstarren - der Zementleim ist nicht mehr verarbeitbar, zeigt aber auch noch keine messbare Festigkeit. Die Syngenitkristalle lösen sich ca. 5 Stunden nach Beginn der Hydratation auf und es bilden sich sekundärer Gips und Kaliumsulfat [95, S. 115]. Etwa zeitgleich bilden sich aus dem Wasser und den Klinkerphasen C_3S (Alit) und C_2S (Belit) nadelförmige Calcium-Silikat-Hydratphasen (C-S-H-Phasen), wobei das C_3S vorrangig zur Frühfestigkeit beiträgt und das C_2S aufgrund seiner deutlich langsameren Festigkeitszunahme im Bereich

2 Stand der Forschung

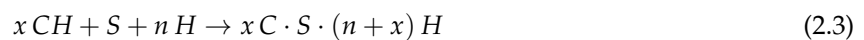
der Nacherhärtung wirksam ist [95, S. 115f] [72, S. 211f]. Die C-S-H-Phasen überbrücken den wassergefüllten Zwischenraum und behindern die Beweglichkeit der Körner. Die Hydratation der beiden Klinkerphasen Alit und Belit kann mit folgenden Gleichungen beschrieben werden [46, S. 106]:



Ettringitkristalle sowie die Hydratphasen wachsen mit fortschreitender Reaktionsdauer von der Oberfläche der Klinkerphasen aus in den freien Porenraum zwischen Zementklinker und Gesteinskörnung hinein und bilden durch ihre nadelförmige Struktur ein ineinander verzahntes Gefüge [95, S. 116]. Im Anschluss findet eine Gefügeverdichtung statt, in welcher sich kurzfasrige Hydratphasen insbesondere durch das langsamer reagierende C_2S bilden und die Zwischenräume langfaseriger Phasen ausfüllen [95, S. 117] [72, S. 214]. Im Vergleich zum unhydratisierten Zementklinker besitzen die C-S-H-Phasen eine tausendfach so große Oberfläche. Die daraus resultierenden hohen Adhäsions- und Adsorptionskräfte leisten in Kombination mit der verzahnten Struktur der Hydratphasen einen hohen Beitrag zur Festigkeit zementgebundener Baustoffe [95, S. 118f] [46, S. 108f]. Wie aus den beiden vorangegangenen Gleichungen erkennbar, bildet sich durch den sich aus der Hydratation ergebenden Überschuss an Calcium ebenfalls stark basisches Calciumhydroxid (CH) bzw. Portlandit, welches für einen hohen pH-Wert in der Porenlösung mit verantwortlich ist [72, S. 212]. Die Ferratphase C_4AF reagiert mit Wasser wahrscheinlich ähnlich wie die Klinkerphase C_3A . In der Reaktionsgleichung werden Teile des Al_2O_3 durch Fe_2O_3 unter der Bildung von Calciumaluminatferratsulfathydraten, dem Aluminatferrit-Monosulfat (AFm) und Aluminatferrit-Trisulfat (AFt) ersetzt [72, S. 212][46, S. 108].

2.1.2.2 Latent hydraulische Stoffe und Puzzolane

Latent hydraulische Stoffe und Puzzolane werden eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften des Betons zu beeinflussen und können auf den Zementgehalt und den Wasserzementwert angerechnet werden [54, S. 4f]. Latent hydraulische Stoffe wie Hüttensand oder kalkreiche Flugaschen enthalten Calcium und Silicium und reagieren nur in Anwesenheit eines alkalischen Anregers wie Calciumhydroxid [54, S. 5]. Im Vergleich zu Portlandzement hydratisiert Hüttensand deutlich langsamer und besitzt einen geringeren Hydratationsgrad. Die Hydratationsprodukte besitzen ein geringeres C/S-Verhältnis als bei Portlandzement. Puzzolane wie kieselsäurereiche Flugasche enthalten amorphes Siliciumdioxid und benötigen zur Bildung von C-S-H-Phasen Calciumhydroxid (bspw. aus der Zementhydratation). Hierbei kann zwischen natürlichen (Trass) und künstlichen Puzzolanen (Flugasche, Silikastaub) unterschieden werden. Die Hydratation eines idealen Puzzolans (in Anwesenheit von Calciumhydroxid aus dem Zement) kann mithilfe der folgenden Gleichung beschrieben werden [82, S. 20]:



2.1.3 Porensysteme

Während der Herstellung und des Erhärtens eines zementgebundenen Baustoffes kommt es zur Ausbildung verschiedener Porensysteme. Die Größenordnung der Poren reicht von weniger als 1 nm großen Gelporen bis hin zu mehreren mm großen Verdichtungsporen sowie künstlich eingebrachten Luftporen [96, S. 16]. Zwischen folgenden Arten von Porensystemen kann unterschieden werden:

- Gelporen
- Kapillarporen
- Verdichtungsporen
- künstliche Luftporen.

Die aufgeführten Porensysteme werden durch unterschiedliche Prozesse gebildet (siehe dazu auch [72, S. 217]) und werden im Folgenden näher beschrieben.

In der Literatur sind die Größenbereiche der einzelnen Porensysteme sehr umstritten. Tabelle 2.2 zeigt die Unterteilung in die Porensysteme der Gel-, Kapillar-, Luft- und Verdichtungsporen in hydratisiertem Zementleim nach unterschiedlichen Autor*innen. Die einzelnen Werte(-Bereiche) wurden dahingehend gekennzeichnet, ob es sich um Porenradius (r) oder -durchmesser (d) handelt. Bei Werten ohne Kennzeichnung blieb eine Zuordnung unklar. Grob zusammengefasst wurden die Gelporen in der Größenordnung von (0,5...1) nm bis (10...50) nm definiert. Ihnen wurden außerdem die Schrumpfporen im Bereich von 0,5-10 nm zugeordnet [84][96]. Die Kapillarporen liegen im Bereich von (10...50) nm bis (10...100) μm . Der Übergang zwischen Gel- und Kapillarporen ist fließend. Sowohl Luft- als auch Verdichtungsporen wurden für den Bereich von 1 μm bis mehrere mm definiert.

Eine andere, allgemeine Unterteilung wurde laut [6, S. 13] von SING (1973) definiert, welche sich an den beiden unterschiedlichen Messmethoden zur Porengrößenverteilung orientiert, der Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) und der Stickstoffsorption (BET_{N_2}). Tabelle 2.3 zeigt die Unterteilung von Makro-, Meso und Mikroporen nach SING (1973) [90] und MINDESS ET AL. (2003) [70, S. 75]. Die beiden Klassifizierungen zeigen eine große Übereinstimmung. Während MINDESS auch für Makro- und Mikroporen genaue Wertebereiche angibt, ergeben sich nach SING lediglich Grenzwerte zwischen den verschiedenen Porensystemen. Nach MINDESS findet außerdem eine weitere Unterteilung der Mesoporen (groß bzw. klein) und Mikroporen (Mikroporen bzw. Zwischenräume) statt.

Bei der Hydratation von Zement reagieren die Klinkerphasen mit dem Anmachwasser und bilden Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (C-S-H-Phasen), welche aufgrund ihrer Partikelgröße und ihrer Wasser-Struktur-Anteile auch als Zementgele bezeichnet werden [33, S. 760]. Daneben bilden sich Calciumhydroxid sowie weitere Hydratphasen. Die C-S-H-Phasen besitzen eine faserige und amorphe Struktur, in welcher ein Teil des Anmachwassers chemisch gebunden wird. Mit zunehmender Hydratation verwachsen die C-S-H-Phasen ineinander und es entstehen etwa 10 nm große Gelphasen-Zwischenräume zwischen den nm-großen Nadeln und Fasern sowie weniger als 2,5 nm große Zwischenräume innerhalb einzelner Fasern selbst [96, S. 20][6, S. 14]. Diese beiden Arten von Zwischenräumen stellen das **Gelporensystem** und damit das

Tabelle 2.2: Klassifizierung der Porensysteme in hydratisiertem Zementleim.

Gelporen	Kapillarporen	Luftporen	Verdichtungs-poren	Primärquelle(n)	Sekundärquelle(n)
0,5 nm ^d	-	-	-	[78]	[1]
-	2 nm - 10 μm ^d	-	-	[1]	
-	> 10 nm	-	-	[27]	[6]
-	> 30 nm	-	-	[92]	[6]
1 - 10 nm ^r	10 nm - 100 μm ^r	0,1 - 10 mm ^r	0,1 - 10 mm ^r	[89]	[28]
0,5 - (3 ... 50) nm ^d	(10 ... 50) nm - 5 μm ^d	5 μm - 5 mm ^d	5 μm - 5 mm ^d	[55], [64], [76]	[38]
< 5 nm ^r	5 nm - 5 μm ^r	-	-	[80]	[88], [93]
0,5 - 50 nm ^r	50 - 500 nm ^r	-	-	[81]	[93]
1 - 10 nm ^r	10 nm - 100 μm ^r	1 μm - 1 mm ^r	-	[84]	[93], [9]
0,2 - 50 nm ^d	50 nm - 50 μm ^d	0,1 mm ^d	> 1 mm ^d	[59], [100]	[102]
< (2,5 ... 10) nm ^r	-	-	-	[6]	
0,5 - 10 nm ^d	10 nm - 10 μm ^d	-	-	[70]	
< 5 nm ^r	-	-	0,1 - x mm ^r	[88]	
(0 ... 1) - 10 nm ^r	10 nm - 100 μm	< 300 μm ^d	1 μm - x mm	[96]	

^d = Durchmesser, ^r = Radius; ohne Markierung = unbekannt

2 Stand der Forschung

kleinste Porensystem im Zementstein dar [6, S. 14][96, S. 20]. In ihnen liegt das sogenannte Gelwasser in adsorbierter Form und durch physikalische Oberflächenkräfte gebunden vor [1, S. 7]. Abbildung 2.2 gibt einen Überblick über die volumenbezogenen Anteile an unhydratisiertem Zement, dem Feststoffanteil des hydratisierten Zementgels und den verschiedenen Porenarten bei einem Hydratationsgrad von $\alpha = 1,0$ und in Abhängigkeit des Wasserzementwertes. Im Idealfall würde das Anmachwasser bei einer gleichmäßigen Benetzung der Klinkerphasen ab einem Wasserzementwert von etwa $w/z = 0,40$ komplett in Form von Hydrat- und Gelwasser gebunden werden und man würde von einer vollständigen Hydratation sprechen. Bei w/z -Werten $< 0,40$ findet die Hydratation nur unvollständig statt und selbst bei idealen Bedingungen würde unhydratisierter Zementklinker übrig bleiben. Die Gelporosität steigt bis zu einem Wasserzementwert von $0,40$ an. Höhere Wasserzementwerte führen wiederum nicht zu einer Vergrößerung der Gelporosität, sondern zu einer größeren Kapillarporosität. Die Gelporosität steht somit ab einem w/z -Wert von etwa $0,4$ lediglich in Abhängigkeit zum Hydratationsgrad [6, S. 14]. Mit zunehmender Hydratation bilden sich mehr und mehr Hydratphasen, welche in den freien Porenraum des Zementsteingefüges wachsen. Während der Anteil der größeren Porensysteme durch das Zuwachsen mit C-S-H-Phasen mit der Zeit abnimmt, wächst der Anteil der Gelporen an.

Tabelle 2.3: Klassifizierung der Porengrößen in hydratisiertem Zementleim nach SING (1973) [90] und MINDESS ET AL. (2003) [70].

Autor*in	Porensystem	Radius	Autor*in	Porensystem	Durchmesser
Sing	Makroporen	$> 50 \text{ nm}$	Mindess	Makroporen	$50 \text{ nm} - 10 \text{ }\mu\text{m}$
	Mesoporen	$2-50 \text{ nm}$		große Mesoporen	$10 - 50 \text{ nm}$
				kleine Mesoporen	$2,5 - 10 \text{ nm}$
				Mikroporen	$0,5 - 2,5 \text{ nm}$
Mikroporen	$< 2 \text{ nm}$	Zwischenräume		$< 0,5 \text{ nm}$	

Durch einen Überschuss an Wasser bilden sich während der Hydratation **Kapillarporen** aus. Ab einem Wasserzementwert von $0,40$ ist mehr Wasser im System vorhanden als durch die Hydratphasen chemisch oder physikalisch gebunden werden kann [96, S. 17ff]. Mit steigendem w/z -Wert nimmt der Anteil der Kapillarporen zu (siehe hierzu auch Abbildung 2.2). Ab einem Wasserzementwert von etwa $0,60$ bilden sich ausreichend Kapillarporen, sodass diese sich untereinander verbinden und man spricht von einem zusammenhängenden Kapillarporensystem. Neben dem Wasserzementwert ist die Bildung der Kapillarporen außerdem vom Hydratationsgrad abhängig. Mit zunehmender Hydratation reduziert sich der Kapillarporenraum zu Gunsten der Gelporen. Zum einen wird das Anmachwasser chemisch in Form von Hydratphasen gebunden, zum anderen physikalisch im Bereich der sich bildenden Gelporen. Die C-S-H-Phasen wachsen in den Bereich der Kapillarporosität hinein und führen somit zu einer Verengung der Poren bzw. einer Verkleinerung der Porenradien [96, S. 20]. Im Gegensatz zu den in der Regel mit Porenlösung gefüllten, gasundurchlässigen Gelporen können die Kapillarporen Feuchtigkeit und Schadstoffe durch die Bindemittelmatrix transportieren und besitzen dadurch einen großen Einfluss auf die Dichtigkeit und Dauerhaftigkeit zementgebundener Baustoffe [96, S. 20]. In Bezug auf die Porengröße sind die Grenzen zwischen Gel- und Kapillarporen, wie bereits beschrieben, fließend [6, S. 13]. In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben zu den Porenradien bzw. Porendurchmesserbereichen, welche die beiden Porensysteme belegen. Nach STARK & WICHT (2013)

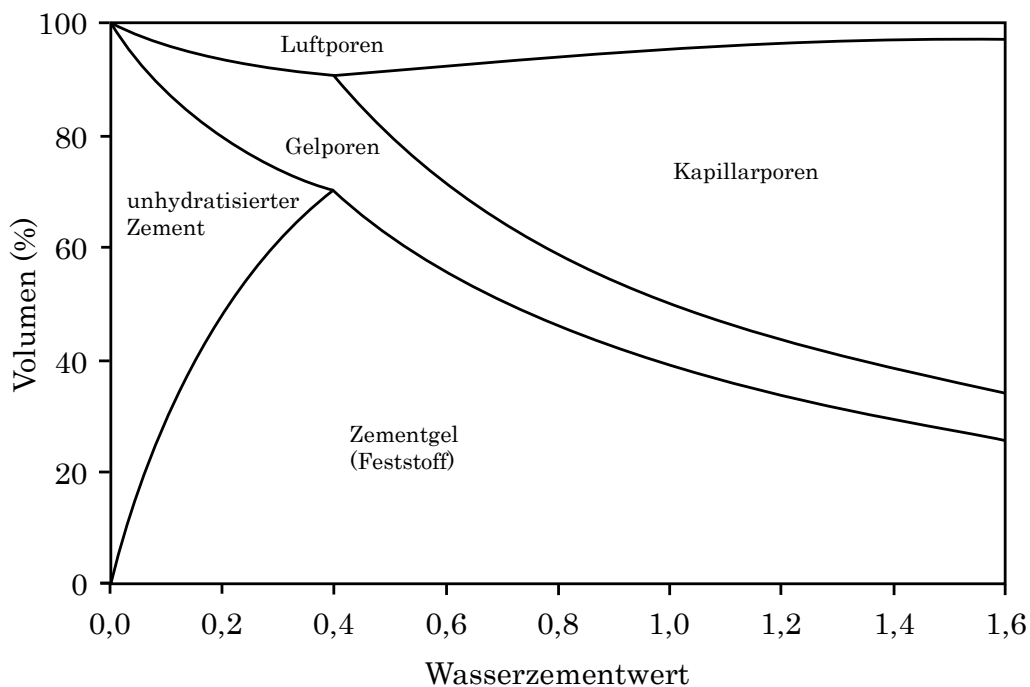


Abbildung 2.2: Volumenanteile von Feststoffen und Poren im Zementstein mit einem Hydratationsgrad von $\alpha = 1,0$ in Abhängigkeit des w/z -Wertes nach [98]. Mit der Bezeichnung Luftporen sind luftgefüllte Gelporen gemeint.

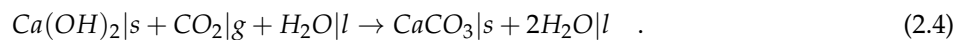
umfasst das Kapillarporensystem Porengrößen im Bereich von 10 nm und 100 μm , mit einem Maximum im Bereich < 100 nm [96, S. 17]. Die Gelporen liegen dementsprechend in einem Bereich < 10 nm, was ebenfalls mit anderen Autor*innen übereinstimmt (siehe hierzu auch Tabelle 2.2).

Bei der Herstellung von Beton und Mörtel kommt es während des Anmachens des Zementes in Abhängigkeit von der Konsistenz zum Eintrag von Luft, welche auch durch die anschließende Verdichtung nicht wieder vollständig ausgetrieben werden kann. Zurück bleiben zwischen 1 μm und mehrere mm große Hohlräume, welche als **Verdichtungsporen** bezeichnet werden [96, S. 16]. Die Konsistenz des Frischbetons bzw. -Mörtels spielt hierbei eine wesentliche Rolle.

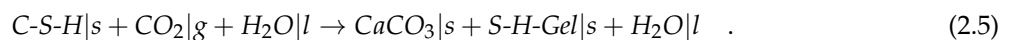
Durch die Hinzugabe von Luftporenbildnern können **künstliche Luftporen** in den zementgebundenen Baustoff eingebracht werden. Diese Zusatzmittel erhöhen unter anderem den Widerstand des Betons gegen Frost, sie verbessern dessen Verarbeitbarkeit und können für die Herstellung von Leichtbeton genutzt werden. Aufgrund ihrer kugelähnlichen Form und ihrer inneren Hydrophobierung wirken die künstlich eingebrachten Luftporen kapillarbrechend und vermindern bzw. verhindern somit den Transport von Feuchtigkeit und Schadstoffen. Ihr Porenraum dient im Falle von Frost außerdem als Ausdehnungsraum für die Kristallisation von Eis. Die Porengröße künstlicher Luftporen liegt im Mikrometer- bis Millimeterbereich [84][89].

2.1.4 Einfluss der Carbonatisierung

Bei der Carbonatisierung eines mineralischen, zementgebundenen Baustoffes reagiert das Calciumhydroxid aus dem Bindemittel zusammen mit Kohlenstoffdioxid aus der Luft und Wasser aus der Porenlösung zu Calciumcarbonat und Wasser. Bei relativen Luftfeuchten von 50-70 % stehen ausreichend CO_2 und H_2O zur Verfügung und der Carbonatisierungsfortschritt ist am höchsten, wohingegen bei trockenen sowie wassergesättigten zementgebundenen Baustoffen nahezu keine Carbonatisierung stattfindet [72, S. 226]. Der Vorgang lässt sich am Beispiel von Calciumhydroxid mit der folgenden chemischen Gleichung beschreiben:



Das in der Porenlösung gelöste Calciumhydroxid reagiert mit CO_2 zu Calciumcarbonat. Bei diesem Vorgang wird das Gleichgewicht zwischen gelöstem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und dem in kristalliner Form vorliegenden Calciumhydroxid gestört. Ein Teil des Calciumhydroxids geht von der festen wieder in die gelöste Form über. Sobald es vollständig als gelöster Stoff vorliegt, beginnt bei fortschreitender Carbonatisierung der pH-Wert der Porenlösung von dem ursprünglich alkalischen Bereich mit $\text{pH} > 12$ auf Werte unter 9 zu sinken [46, S. 138-139][72, S. 226][61, S. 16]. Neben dem Calciumhydroxid können auch die Calcium-Silikat-Hydrate (C-S-H) carbonatisieren:



Die Reaktion führt abgesehen von Calciumcarbonat zur Bildung von amorphem Silikathydrat (S-H-Gel), ohne die Freisetzung von chemisch gebundenem Wasser [61, S. 17]. Die Carbonatisierungsgeschwindigkeit kann durch die Wahl eines geringen w/z -Wertes und eine gute Nachbehandlung verringert werden [72, S. 226]. Die Tiefe der Carbonatisierungsfront ist von dem sogenannten "Wurzel-Zeit-Gesetz" (\sqrt{t}) abhängig [41, S. 223], wobei abweichend davon eine Endcarbonatisierungstiefe erreicht wird. Bei einer ausreichend dicken Probe oder in einem ausreichend kleinen Zeitraum, wird die Carbonatisierung also nur zu einem geringen Teil in die Probe vorgedrungen sein. In diesem Zusammenhang kann man hierbei von einem Grenzflächeneffekt sprechen. Die Probe besitzt in einem durch die Carbonatisierung begrenzten Bereich veränderte Eigenschaften (z. B. in Bezug auf die Porosität). Nach BIER (1988) führt die Carbonatisierung von Portlandzementstein zu einer Verdichtung des Porensystems im Bereich der Kapillarporen und zu einer Umwandlung des Zementgelgerüsts [6, S. 151f]. Es wird davon ausgegangen, dass die aus der Reaktion von Calciumhydroxid und Kohlenstoffdioxid ausgebildeten Carbonatkristalle ein größeres Volumen einnehmen als seine Ausgangsstoffe und Poreneingänge somit verkleinert bzw. blockiert werden. Im Bereich der Gelporen wiederum soll die Carbonatisierung von C-S-H zu einer Vergrößerung dieser Poren führen. Die Gefügeänderungen durch eine Carbonatisierung der Zementsteinmatrix von Portlandzementstein führen zu einer Veränderung der Transporteigenschaften, wobei die Permeabilität gegen Wasser herabgesetzt und die Diffusion von OH^- -Ionen verlangsamt wird. Nach PIHLAJAVAARA (1968) betrifft die Carbonatisierung von Zementstein Poren im Bereich von 0,1-20 nm und führt im Vergleich zu einem nicht carbonatisierten Zementstein zu einer Verringerung der Porosität [77, S. 525].

2.2 Grundlagen des Stofftransportes

Der Stofftransport im Porensystem zementgebundener Baustoffe erfolgt über unterschiedliche Mechanismen. Zum einen findet Diffusion im Gel- sowie im Kapillarporensystem des Zementsteins statt. Die Eigenbewegung von Teilchen basiert auf der Brown'schen Molekularbewegung, welche bei einem vorhandenen Gradienten der Konzentration in einen gerichteten Massen- oder Diffusionsstrom übergeht. Im Bereich des Kapillarporensystems findet bei wasserungesättigten Poren der gleichnamige Kapillartransport statt. Sollten sich im Lösungsmittel (wie im Wasser oder in der Betonporenlösung) weitere, darin gelöste Teilchen befinden, können diese durch den sogenannten Huckepacktransport mit dem Lösungsmittel transportiert werden. Permeation beschreibt den durch einen Absolutdruckgradienten angetriebenen Transport von Lösung durch den Baustoff. Darüber hinaus gibt es den Transportprozess der Wasserdampfdiffusion, welcher im mit Wasser ungesättigten Zustand stattfinden kann und die Diffusion gasförmiger Wassermoleküle beschreibt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit osmotischen Prozessen in zementgebundenen, mineralischen Baustoffen wie Mörtel und Beton. Es wurden Versuche an Osmometer-Geräten durchgeführt, bei denen der Stofftransport zwischen zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration untersucht wurde, welche durch eine wassergesättigte Probe voneinander getrennt waren. Für diese Arbeit von Interesse sind daher die Prozesse der konzentrationsgetriebenen Diffusion, der druckgetriebenen Permeation sowie der von der Konzentration und dem Druck abhängigen Osmose. Mit Kapillartransport (nicht gemeint ist der Transport im wassergesättigten Kapillarporensystem) und Wasserdampfdiffusion ist aufgrund der permanent wassergesättigten Proben nicht zu rechnen. Die verschiedenen Stofftransportprozesse und ihre zugrundeliegenden Gesetze und Größen werden im Folgenden näher beschrieben.

2.2.1 Chemisches Potential und Antrieb

Das chemische Potential μ beschreibt die Neigung eines Stoffes sich mit anderen Substanzen umzusetzen, sich in eine andere Zustandsart umzuwandeln oder sich im Raum umzuverteilen [53, S. 87]. Es wird in der Einheit Gibbs G bzw. Kilogibbs kG angegeben, wobei $1 \text{ G} = 1 \text{ J/mol}$ entspricht. Die Größe μ wird durch die Art des Stoffes und sein Umfeld bestimmt, jedoch nicht durch die Art seiner Reaktionspartner oder der Reaktionsprodukte. Als Umfeld spielen u. a. die Parameter Temperatur, Druck, Konzentration sowie die anderen Stoffe des Gemisches (ihre Art und Menge) eine Rolle [53, S. 88]; somit ergibt sich $\mu(T, p, \dots)$. Aus diesem Grund werden Normwerte μ^\ominus verwendet, welche sich unter den Normbedingungen ($T^\ominus = 298 \text{ K}$ und $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) auf Reinstoffe oder z. B. auf in Wasser gelöste Stoffe beziehen [53, S. 94]. Bei Letzteren muss zusätzlich dessen Konzentration angegeben werden, wobei als Normwert $c^\ominus = 1 \text{ kmol/m}^3 (= 1 \text{ mol/L})$ angenommen wird [53, S. 95]. Bei einem isobar-isothermen Prozess kann das chemische Potential beispielsweise als die infinitesimale Änderung der freien Enthalpie ∂G bei einer infinitesimalen Änderung der Konzentration ∂c_i einer Spezies i beschrieben werden (Gleichung 2.6), also die benötigte vom System zu verrichtende Arbeit, um eine Änderung der Konzentration zu bewirken [67, S. 11].

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial c_i} \right)_{p,T} \quad (2.6)$$

2 Stand der Forschung

Eine Umsetzung, Umwandlung oder Umverteilung kann nur dann freiwillig ablaufen, wenn die Summe aller chemischen Potentiale im Ausgangszustand höher als die Summe aller chemischen Potentiale im Endzustand ist. Aus der Differenz erhält man mit Gleichung 2.7 den sogenannten chemischen Antrieb bzw. die Affinität \mathcal{A} .

$$\mathcal{A} = \sum_{\text{Ausg.}} \mu_i - \sum_{\text{End.}} \mu_j \quad . \quad (2.7)$$

Wie das chemische Potential wird auch der chemische Antrieb in der Einheit kG angegeben. Sofern $\mathcal{A} > 0$ ist, kann der Vorgang freiwillig ablaufen [53, S. 99]. Jedoch bedeutet dies nicht automatisch, dass der Vorgang auch tatsächlich abläuft, da hierfür teilweise das Überwinden von Hemmnissen erforderlich ist [53, S. 102]. Als Beispiel für die Bestimmung des chemischen Antriebs wird Kochsalz NaCl unter Normbedingungen in eine wässrige Umgebung ($c^\ominus = 1 \text{ kmol/m}^3$) gegeben, wobei folgende Reaktion abläuft:



Es bestehen die chemischen Potentiale: $\mu^\ominus = -384 \text{ kG}$ für das NaCl im festen Zustand, $\mu^\ominus = -262 \text{ kG}$ für die Na^+ -Ionen und $\mu^\ominus = -131 \text{ kG}$ für die Cl^- -Ionen in wässriger Umgebung. Ausgehend von Gleichung 2.7 lässt sich nun der chemische Antrieb berechnen:

$$\mathcal{A} = \sum_{\text{Ausg.}} \mu_i - \sum_{\text{End.}} \mu_j = -384 \text{ kG} - [(-262) + (-131)] \text{ kG} = +9 \text{ kG} \quad . \quad (2.9)$$

Das Ergebnis zeigt, dass die Reaktion aus Gleichung 2.8 selbst in einer 1-molaren NaCl -Lösung freiwillig ablaufen kann und erklärt die gute Löslichkeit von Kochsalz in Wasser [53, S. 106f].

2.2.1.1 Temperaturabhängigkeit

Mit steigender Temperatur sinkt bei den meisten Stoffen das chemische Potential. Entscheidend für den Ablauf einer Reaktion ist lediglich der Potentialunterschied vom Anfangs- zum Endzustand, also der Antrieb, und nicht die einzelnen Absolutwerte der chemischen Potentiale. Da bei einer Temperaturzunahme sowohl die chemischen Potentiale der Ausgangsstoffe als auch der Reaktionsprodukte sinken, kann es daher dennoch zu einem Anstieg des chemischen Antriebs kommen. Für einige Reaktionen müssen zunächst Hemmungen überwunden werden. Mit steigender Temperatur nehmen Hemmungen ab, woraus häufig höhere Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren [53, S. 120]. In der folgenden Gleichung ist die Änderung des chemischen Potentials in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt [53, S. 120]:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot (T - T_0) \quad . \quad (2.10)$$

2 Stand der Forschung

Hierbei stellt μ_0 den Anfangswert des chemischen Potentials bei der Ausgangstemperatur T_0 , Druck p_0 und Gehalt c_0 dar. Der Temperaturkoeffizient α trägt in den meisten Fällen ein negatives Vorzeichen, da er der negativen molaren Entropie S_m entspricht ($\alpha = -S_m$) [53, S. 122]. Würde man diese lineare Gleichung nach dem Schema $y = ax + b$ als Graph darstellen wollen, entspräche α der Steigung a . Analog zum chemischen Potential ändert sich auch der chemische Antrieb in Abhängigkeit der Temperatur [53, S. 121]:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \alpha \cdot (T - T_0) \quad . \quad (2.11)$$

Die lineare Gleichung zur Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials stellt nur eine Näherung dar. Der tatsächliche Verlauf ist keine Gerade, sondern eine Kurve und die lineare Funktion stellt die Tangente am Punkt μ^\ominus dar, welche mit zunehmender Temperaturdifferenz ΔT immer mehr von der Kurve abweicht. Bei niedermolekularen Stoffen erzeugt diese Abweichung bei einem ΔT von etwa ± 100 K einen Fehler von ca. 1 kG [53, S. 121].

2.2.1.2 Druckabhängigkeit

Ähnlich wie bei der Temperatur verändert sich das chemische Potential auch in Abhängigkeit des Druckes, allerdings nimmt μ mit steigendem Druck im Allgemeinen zu [53, S. 129f]. Für geringe Druckänderungen von bis zu $\Delta p = 1000$ bar gilt bei festen, flüssigen und gelösten Stoffen der lineare Zusammenhang folgender Gleichung:

$$\mu = \mu_0 + \beta \cdot (p - p_0) \quad . \quad (2.12)$$

μ_0 stellt den Anfangswert des chemischen Potentials beim Anfangsdruck p_0 dar; β beschreibt den Druckkoeffizienten und nimmt zumeist positive Werte an, da es dem grundsätzlich positiven molaren Volumen V_m entspricht ($\beta = V_m$). Ähnlich wie bei der Temperaturabhängigkeit verhält sich der chemische Antrieb in Abhängigkeit des Druckes:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \beta \cdot (p - p_0) \quad . \quad (2.13)$$

In Bezug auf verschiedene Aggregatzustände zeigt β bei den meisten Feststoffen die geringsten, bei Flüssigkeiten etwas höhere und bei Gasen mit Abstand die höchsten Werte. Das chemische Potential steigt bei einer Druckzunahme für alle Phasen an, jedoch am stärksten für die Gasphase und am geringsten für den Feststoff. In der Regel neigen Stoffe dementsprechend bei hohen Drücken in den stabiler werdenden festen Zustand und bei niedrigen Drücken in den gasförmigen Zustand überzugehen [53, S. 130f]. Anders verhält es sich bei Wasser, welches für die feste Phase einen höheren Druckkoeffizienten aufweist als für die flüssige Phase. Bei hohen Drücken erreicht die feste Phase des Wassers, also Eis, ein höheres chemisches Potential als die flüssige Phase. Somit kommt es vor, dass Eis unter hohen Drücken wieder flüssig wird, wie man es auch bei Gletschern kennt [53, S. 134].

2.2.1.3 Gleichzeitige Temperatur- und Druckabhängigkeit

Für das chemische Potential und dementsprechend auch für den Antrieb ergeben sich bei gleichzeitiger Temperatur- und Druckabhängigkeit folgende Terme [53, S. 134]:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot (T - T_0) + \beta \cdot (p - p_0) \quad , \quad (2.14)$$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \alpha \cdot (T - T_0) + \beta \cdot (p - p_0) \quad . \quad (2.15)$$

In Abhängigkeit des Druckes können sich Schmelzpunkt und auch Gefrierpunkt einer Phase auf der Temperatur-Skala verschieben. Für die meisten Stoffe ist der Druckkoeffizient β für die flüssige Phase höher als für die feste Phase. Bei einer Druckerhöhung kommt es dadurch anders als beim Wasser zu einer Gefrierpunkterhöhung. Da β für die Gasphase deutlich höher ist als für die flüssige, kommt es bei einer Erhöhung des Druckes zu einer Siedepunkterhöhung.

2.2.1.4 Konzentrationsabhängigkeit

Das chemische Potential ändert sich außerdem in Abhängigkeit der Konzentration. Der lineare Zusammenhang kann in der folgenden Gleichung 2.16 mit der Konzentration c und der Ausgangskonzentration c_0 beschrieben werden und gilt für sehr kleine Änderungen der Konzentration ($\Delta c \ll c$) [53, S. 142].

$$\mu = \mu_0 + \gamma \cdot (c - c_0) \quad (2.16)$$

Der Konzentrationskoeffizient γ ist eine universelle Größe und ist bei gleicher Temperatur T und Konzentration c für alle Stoffe in jedem Umfeld gleich [53, S. 142f]. Die allgemeine Gaskonstante R ($= 8,314 \text{ G/K}$) ist ebenfalls für alle Stoffe gleich.

$$\gamma = \frac{RT}{c} \quad (2.17)$$

Aus den Gleichungen 2.16 und 2.17 und dem logarithmischen Zusammenhang zwischen μ und c ergibt sich dann die Massenwirkungsgleichung 2.18:

$$\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln \frac{c}{c_0} \quad (c, c_0 \ll c^\ominus) \quad . \quad (2.18)$$

Das Gesetz hat seine höchste Genauigkeit bei sehr niedrigen Konzentrationen ($c \rightarrow 0$); daher gilt: $c, c_0 \ll c^\ominus$ (= Normkonzentration). Bei höheren Konzentrationen, bei neutralen Stoffen ab 100 mol/m^3 und bei Ionen

ab 1 mol/m^3 , zeigt es Abweichungen und eignet sich nur als Annäherung [53, S. 143]. Die Normkonzentration dient häufig als Bezugswert, überschreitet allerdings mit $c^\ominus = 1000 \text{ mol/m}^3$ den Gültigkeitsbereich der Gleichung. Dennoch wird diese Konzentration für Berechnungen herangezogen. Aus diesem Grund wird anstelle von μ_0 ein fiktiver Grundwert $\hat{\mu}$ gewählt, mit dessen Hilfe die Gleichung auch bei niedrigen Konzentrationen ihre Gültigkeit behält, und es ergibt sich die Massenwirkungsgleichung 2.19 [53, S. 144]:

$$\mu = \hat{\mu} + RT \cdot \ln(c_r) \quad . \quad (2.19)$$

Die relative Konzentration c_r drückt hierbei die Konzentration im Verhältnis zum Bezugswert aus ($c_r = c/c^\ominus$). Anhand von Gleichung 2.19 ist erkennbar, dass das chemische Potential eines Stoffes logarithmisch mit seiner Konzentration zunimmt [53, S. 144]. Abbildung 2.3 veranschaulicht die logarithmische Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration. Grundsätzlich gilt für jede Konzentrationsänderung eines Stoffes um den Faktor 10 vom Ausgangswert ($\delta c = 10 \cdot c_0$), dass μ um etwa $\mu_d = 6 \text{ kJ}$ ansteigt. Gleichzeitig wird deutlich, dass Gleichung 2.19 lediglich eine Näherung darstellt und nur im Bereich niedriger Konzentrationen ($c \rightarrow 0$) eine hohe Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Verlauf des chemischen Potentials zeigt.

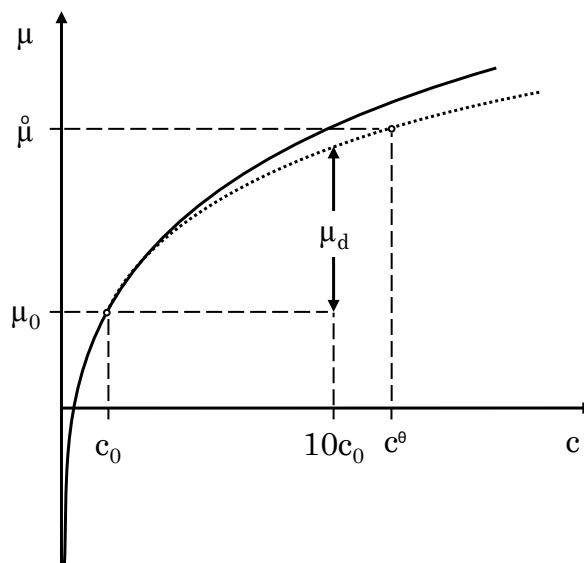


Abbildung 2.3: Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials mit der logarithmischen Näherung (gepunktet) zur tatsächlichen Kurve (durchgängig) nach JOB & RÜFFLER (2011) [53, S. 144].

2.2.1.5 Aktivität

Besteht eine Lösung aus einem Lösungsmittel und einem darin gelösten Stoff, welcher in einzelne Ionen dissoziiert, treten diese je nach Konzentration miteinander in Wechselwirkung. Bei Lösungen mit sehr kleinen Ionenkonzentrationen sind die Abstände der Ionen untereinander groß genug, sodass keine interionische Wechselwirkung auftritt und man von idealen Lösungen spricht. Bei höher konzentrierten Lösungen

2 Stand der Forschung

müssen diese Kräfte in die Berechnung miteinfließen, da sie die Aktivität der Lösung verringern. Im Massenwirkungsgesetz wird bei nicht idealen Lösungen anstelle der Ionenkonzentration ihre Aktivität eingesetzt [83, S. 191f].

$$a = \gamma \cdot c / c_0 \quad . \quad (2.20)$$

Die interionischen Wechselwirkungen werden durch den Aktivitätskoeffizienten γ berücksichtigt, welcher die auf die Standardkonzentration $c_0 = 1 \text{ mol/l}$ bezogene Konzentration c anpasst. c/c_0 wird auch als Molenbruch x bezeichnet.

Nach ENGEL & REID (2006) „quantifiziert [der Aktivitätskoeffizient] den Grad, zu welchem die Lösung nichtideal ist“ [29, S. 252]. Die Aktivität des Lösungsmittels entspricht bei idealen Lösungen dem Molenbruch des Lösungsmittels ($a = x$). Bei nicht idealen Lösungen zeigt der Aktivitätskoeffizient die Abweichung vom idealen Verhalten einer Komponente einer Lösung an [29, S. 252] und kann nach Gleichung 2.20 berechnet werden. Das chemische Potential μ_i einer Komponente i und ihre Aktivität a_i werden durch die folgende Gleichung 2.21 nach [29, S. 252] in einen Zusammenhang gebracht:

$$\mu_i = \dot{\mu}_i + RT \cdot \ln(a_i) \quad . \quad (2.21)$$

$\dot{\mu}_i$ entspricht dem chemischen Potential von Komponente i im reinen Zustand, R der Gaskonstante und T der Temperatur.

KLOPFER (1976) definiert die Aktivität von Wassermolekülen als "das Ausmaß des Einwirkungsvermögens von Wassermolekülen auf einen angrenzenden Körper" [58, S. 126ff]. Ein in gesättigte Kochsalzlösung getauchter Körper nehme weniger Wasser auf als ein in reines Wasser getauchter Körper, da die Aktivität der Wassermoleküle in einer gesättigten Kochsalzlösung (verglichen mit reinem Wasser) nur noch 75 % aufweist.

2.2.2 Diffusion

Die Diffusion ist eine Form des Flusses und stellt einen Prozess zum Transport von Materie dar. Grundsätzlich basiert die Diffusion auf der Brown'schen Bewegung von Teilchen als Folge von ungeordneten Stößen mit umgebenden Flüssigkeits- und Gasmolekülen [97, S. 564]. Sie wird durch einen räumlichen Gradienten der Konzentration, thermodynamisch gesehen ein Gradient des chemischen Potentials, angetrieben und strebt einen Gleichgewichtszustand durch die Beseitigung des Gradienten an [29]. Bei Gasen ergibt sich durch einen räumlichen Konzentrationsgradienten ein Unterschied im Partialdruck des jeweiligen Gases, wobei der Absolutdruck gleich bleibt. Bei absoluten Druckunterschieden handelt es sich wiederum um Permeationsprozesse [41, S. 222].

2 Stand der Forschung

[...] an Stellen mit geringem Gehalt ist auch sein chemisches Potenzial kleiner, so dass der Stoff aus Gebieten höherer Konzentration dorthin abwandert. Wenn mehrere Stoffe in einem Raumgebiet gleichzeitig wandern, gilt für jeden von ihnen dasselbe. Die Materie strebt also von selbst homogene Verteilungen an. Diese Art der Stoffausbreitung bezeichnet man als Diffusion [53, S. 290].

Über den Fluss bzw. die Massenstromdichte J_x kann eine Menge definiert werden, welche pro Zeit und Fläche (bzw. Querschnitt) in eine Richtung x transportiert wird [29][57]. Die Ableitung der jeweiligen Systemeigenschaft nach dx entspricht dem räumlichen Gradienten dieser Eigenschaft, wie z. B. ein Konzentrations- oder Druckunterschied zwischen zwei um dx voneinander entfernte Oberflächen eines betrachteten Raumelementes, und stellt die treibende Kraft des Flusses dar [57, S. 36]. Gleichung 2.22 beschreibt den Gesamtfluss, welcher der Summe des Flusses in beide Richtungen der Flussebene entspricht. α ist der Transportkoeffizient, die Proportionalitätskonstante zwischen Gradienten und Fluss. Die Gleichung ist mit einem negativen Vorzeichen versehen, da der Fluss entgegengesetzt zum Gradienten verläuft.

$$J_x = -\alpha \frac{d(\text{Eigenschaft})}{dx} \quad (2.22)$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt dabei von der zu transportierenden Spezies sowie vom Medium ab, in welchem der Transport stattfindet. Während beispielsweise kleine Moleküle in (ruhenden) Gasen eine Wegstrecke von 1 cm in ca. 1 Sekunde diffundieren können, benötigen sie in flüssigem Wasser bereits 15 Minuten und in Feststoffen, durch verschiedene Arten von Platzwechselfvorgängen, noch größere Zeiträume [97, S. 407]. Der Fluss in x -Richtung J_x kann als die Stoffmengenflussdichte ausgedrückt werden, also als die Menge an Teilchen dn , welche in einem Zeitraum dt eine Fläche A passiert. J_x kann ebenfalls die Konzentrationsänderung dc über eine bestimmte Strecke dx beschreiben. In diesem Fall wird die dafür benötigte Proportionalitätskonstante α aus der allgemeinen Definition des Flusses (aus Gleichung 2.22) durch den Diffusionskoeffizienten D ersetzt und es ergibt sich das 1. Fick'sche Diffusionsgesetz [29, S. 1020][57, S. 133]:

$$J_x = \frac{dn}{A \cdot dt} = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (2.23)$$

Bei einem Fluss in Richtung der positiven x -Achse erhält D ein negatives Vorzeichen, da der Transport stets in Richtung der niedrigeren Konzentration verläuft. [57, S. 133] Gleichung 2.23 gilt für einen konstanten Diffusionskoeffizienten D unter stationären Randbedingungen. Unter instationären Bedingungen beschreibt sie lediglich die Steigung im (nahezu) linearen Bereich der Diffusionsfunktion. Im instationären Fall findet eine zeitliche Änderung der Konzentration im Raumelement statt, welche sich proportional zur Krümmung des Diffusionsprofils verhält, ausgedrückt über das 2. Fick'sche Diffusionsgesetz [57, S. 134]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.24)$$

2 Stand der Forschung

Mithilfe von Gleichung 2.24 kann die zeitliche Veränderung, also das zeitabhängige Abflachen des Konzentrationsprofils bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes nachvollzogen werden, also bis das Profil horizontal verläuft und die Diffusion zum Erliegen gekommen ist. Zur Veranschaulichung sind die Konzentrationsverläufe für stationäre und instationäre Diffusion in Abbildung 2.4 dargestellt. Bei der stationären Diffusion (links) kann die Konzentrationsveränderung dc in Abhängigkeit der Strecke dx , also die Steigung der linearen Funktion, mithilfe des 1. Fick'schen Diffusionsgesetzes bestimmt werden. Bei instationärer Diffusion (rechts) ergibt sich die zeitlich veränderte Konzentrationsverteilung (dargestellt für den Zeitpunkt t_0 bis t_3) durch das 2. Fick'sche Diffusionsgesetz.

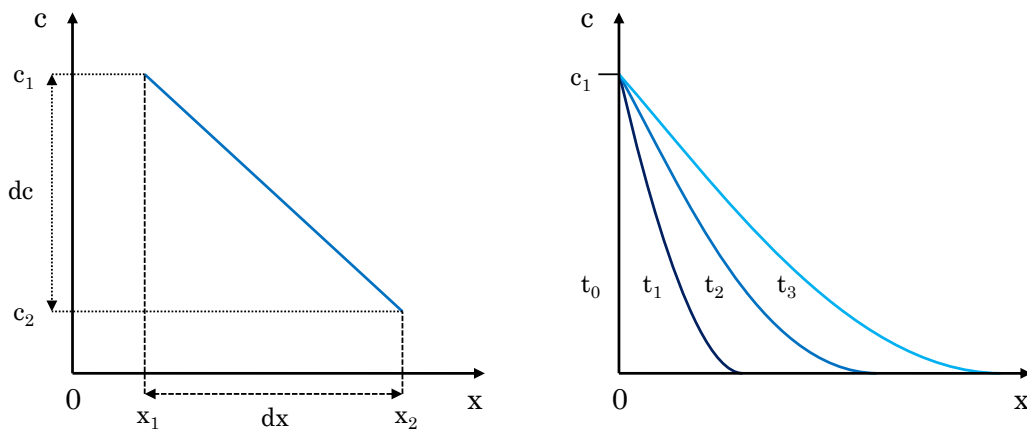


Abbildung 2.4: Konzentrationsverteilung bei eindimensionaler stationärer (links) und instationärer Diffusion (rechts) nach GRÄF & GRUBE (1986) [41, S. 222]. Veränderung der Konzentration c über den Diffusionsweg x und in Abhängigkeit der Zeit t (rechts).

Der Diffusionskoeffizient D_i eines Stoffes i ist abhängig von der durchschnittlichen Teilchengeschwindigkeit v und dem Abstand zweier Ebenen von jeweils einer freien Weglänge $\pm\lambda$ von der Flussebene ($x = 0$) und ist dementsprechend ein Maß für die Geschwindigkeit der beim gegebenen Konzentrationsgradienten ablaufenden Diffusion. Er wird für ideale Gase nach Gleichung 2.25 beschrieben [29, S. 1022].

$$D_i = \frac{1}{3}v \cdot \lambda \quad (2.25)$$

Der Teilchenfluss findet von $x = -\lambda$ über $x = 0$ (Flussebene) nach $x = +\lambda$ statt. Diffusion kann auch innerhalb der Poren eines porösen Feststoffes stattfinden. Hierbei ist die Beweglichkeit der Teilchen durch die Porenwand begrenzt. Der Teilchenfluss findet in x -Richtung, im Idealfall parallel zur Porenwand, statt. Teilchen, welche sich nicht parallel zur x -Achse bewegen, erreichen die Flussebene nicht ohne Kollision mit weiteren Teilchen und/oder der Porenwand [29, S. 1021]. Bei ausreichend großen Porendurchmessern sind lediglich Zusammenstöße diffundierender Teilchen untereinander ausschlaggebend. Bei Porendurchmessern, welche die freie Weglänge der Teilchen unterschreiten, überwiegen die Zusammenstöße mit den Porenwan-

2 Stand der Forschung

dungen und es ist von Effusion bzw. von Knudsen'scher Molekularbewegung die Rede [32, S. 366]. Für die Diffusion in Flüssigkeiten werden die Gleichungen 2.26 und 2.27 benötigt. Gleichung 2.26 wird auch als *Stokes-Einstein-Gleichung* bezeichnet und dient zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten kugelförmiger Teilchen. Er ist abhängig von der Temperatur T , der Viskosität η und vom Radius r des Teilchens; k beschreibt die Boltzmann-Konstante ($k = 1,380648 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$).

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.26)$$

$$D_i = \frac{kT}{4\pi\eta r} \quad (2.27)$$

Während für Gleichung 2.26 ein im Vergleich zu den Flüssigkeitsteilchen deutlich größerer Radius des kugelförmigen Teilchens angenommen wird, stellt Gleichung 2.27 die Diffusion eines Lösungsmittelteilchens im Lösungsmittel dar, also annähernd gleiche Radien aller Teilchen [29, S. 1038]. Dies hat zur Folge, dass das Teilchen mit größerem Radius im Vergleich zum Lösungsmittel auch einen dementsprechend kleineren Diffusionskoeffizienten besitzt. Berücksichtigung findet dieser Umstand durch die Konstante 6 bzw. 4 im Nenner der Gleichung 2.26 bzw. 2.27 - je größer die Konstante ist, umso kleiner wird der Diffusionskoeffizient. Elektrolyte dissoziieren im Wasser in ihre Ionen, wie z. B. Kaliumbromid in K^+ -Kationen und Br^- -Anionen. Aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte mit den polaren Wassermolekülen bildet sich um jedes Ion eine Hydrathülle, sie hydratisieren (siehe Abbildung 2.5); aus der Größe von Ion und Hydrathülle ergibt sich der hydrodynamische Radius oder auch Stokes-Radius [52, S. 38][83, S. 189]. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen in einer Lösung hängt nicht von ihrer Größe im unhydratisierten Zustand ab; während das einzelne K^+ -Ion größer als das Li^+ -Ion ist, besitzt letzteres jedoch einen geringeren Diffusionskoeffizienten [12, S. 143]. Grund hierfür sind die unterschiedlichen Hydratationsgrade, welche sich im Fall der Ionen Li^+ , Na^+ , K^+ und Cs^+ umgekehrt proportional zu ihren unhydratisierten Ionenradien verhalten [12, S. 164]. H_3O^+ - und OH^- -Ionen besitzen eine besonders große Ionenbeweglichkeit und somit große Diffusionskoeffizienten [83, S. 189].

Als einen alternativen Erklärungsansatz zum Radius hydratisierter Ionen führt CUSSLER das Konzept der Wasserstruktur auf. Hierbei sollen Ionen wie Cs^+ Wassermoleküle von geringer Viskosität um sich ordnen, was ihre schnelle Diffusion erklärt. Anders soll es sich bei Ionen wie Li^+ verhalten, welche von Wassermolekülen mit einer geordneten Struktur umgeben sein sollen und somit eine langsamere Diffusion aufweisen [12, S. 1659]. Die Ionenradien und hydratisierten Ionenradien der in dieser Arbeit verwendeten Salze zur Herstellung der wässrigen Lösungen sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Die unhydratisierten Ionenradien der Kationen wurden aus Oxiden und Fluoriden ermittelt [83, S. 75]. Wie zuvor beschrieben, vergrößert sich der Radius der Ionen bei der Hydratation. Bei gleichwertigen Kationen nimmt der hydrodynamische Radius umgekehrt proportional zum unhydratisierten Ionenradius zu, da kleinere Kationen (gleicher Wertigkeit) in wässriger Lösung aufgrund ihrer höheren Hydratationsenergie eine dickere Hydrathülle besitzen [85, S. 141]. Dementsprechend besitzt beispielsweise das im unhydratisierten Zustand kleinste der in Tabelle 2.4 aufgeführte Ion Na^+ im hydratisierten Zustand den größten Ionenradius. Das Kalium-Ion ist im unhydratisierten Zustand

2 Stand der Forschung

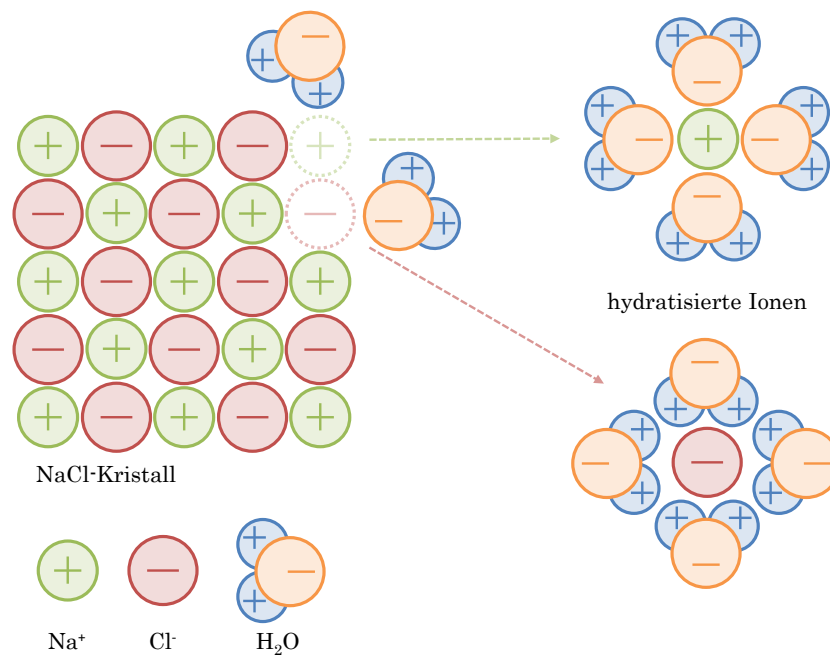


Abbildung 2.5: Auflösung eines $NaCl$ -Kristalls und Hydratation der dissoziierten Ionen nach RIEDEL (2008) [83, S. 190].

größer als das Natrium-Ion, jedoch deutlich kleiner als die Ionen von Chlor und Brom, während es im hydratisierten Zustand in etwa den gleichen Radius der beiden Ionen besitzt.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Diffusion von Elektrolyten ist die Elektroneutralität. Ein Elektrolyt wie $NaCl$, bei welchem bei Dissoziation in wässriger Lösung Cl^- einen höheren Diffusionskoeffizienten als Na^+ besitzt, ist die Nettobewegung beider Ionen in Lösung dennoch gleich und somit auch ihr Fluss [12, S. 144]. Bei der Dissoziation bilden sich bereits gleich viele positive und negative Ionen, weshalb die Lösung insgesamt neutral ist. Das Bestreben der Elektrolytlösung zur Elektroneutralität wird auch Ladungs- oder Elektroneutralitätsbedingung genannt [53, S. 453].

Tabelle 2.4: Unhydratisierte Ionenradien r und hydratisierte Ionenradien r_h nach [83, S. 75] und [73, S. 1383].

Ion	r (pm)	r_h (pm)
Na ⁺	102	358
K ⁺	138	331
Cl ⁻	181	332
Br ⁻	196	330

Neben der Diffusion gelöster Teilchen im Lösungsmittel können Gase und Flüssigkeiten auch durch poröse Feststoffe diffundieren. Da diese sich hinsichtlich ihrer Porenradienverteilung und Porosität unterscheiden können, unterscheidet sich auch ihr Widerstand gegen diffundierende Teilchen. Daher werden mithilfe stationärer oder instationärer Versuche die materialspezifischen Diffusionskoeffizienten $D_i^{Material}$ (m/s^2)

2 Stand der Forschung

experimentell bestimmt [52, S. 37]. Nach Gleichung 2.28 ergibt sich $D_i^{Material}$ aus dem Diffusionskoeffizienten D_i des Ions i in freier Lösung, der Tortuosität τ (eingesetzt als Dezimalzahl) und der Porosität ϕ (Vol.-%, eingesetzt als Dezimalzahl). Die Tortuosität beschreibt die Wegverlängerung eines Teilchens gegenüber des gradlinigen Weges in freier Lösung.

$$D_i^{Material} = \frac{D_i}{\tau} \cdot \phi \quad (2.28)$$

Die Diffusionskoeffizienten D_i von Ionen in freier Lösung können in Abhängigkeit ihres hydrodynamischen Radius nach Gleichung 2.26 bestimmt werden. Der (effektive) Diffusionskoeffizient von Ionen in zementgebundenen Baustoffen verringert sich mit kleinerem w/z -Wert oder durch die Verwendung von Hüttensand oder puzzolanischen Zusatzstoffen [38, S. 33].

2.2.3 Kapillartransport

Durch Kapillarkräfte können Flüssigkeiten ohne das Aufbringen externer Kräfte in das kapillare Porensystem eines porösen Feststoffes gesogen werden. In einem zementgebundenen Baustoff liegen Kapillarporen mit Porenradien im Bereich von 10 nm bis 100 μm vor und ihre Entstehung ist vom Wasserzementwert der Mischungsrezeptur abhängig (beschrieben in Kapitel 2.1.3). Im kleineren Gelporenbereich finden anstelle des Kapillartransportes Diffusionsprozesse statt; in größeren Porenbereichen findet kein kapillarer Sog mehr statt. Dementsprechend wird bereits deutlich, dass der Porenradius einen wesentlichen Einfluss auf kapillare Transportprozesse hat. Darüber hinaus spielen aber auch die Beschaffenheit der Porenoberfläche sowie der Flüssigkeit eine Rolle. So zeigen beispielsweise im Beton künstlich eingebrachte Luftporen ihren kapillarbrechenden Effekt zum einen aufgrund ihrer deutlich größeren Porenradien und zum anderen aufgrund ihrer inneren Hydrophobierung.

Um eine Berechnung zum Kapillartransport aufzustellen, wird anstelle von komplexen, unregelmäßigen Poren eine einfache zylindrische Form mit dem Radius r (m) angenommen. Über den Kontaktwinkel Φ ($^\circ$) können materialspezifische Adhäsionskräfte der Porenwand auf die Flüssigkeit berücksichtigt werden. Flüssigkeiten verfügen über stoffspezifische, intermolekulare Kräfte, welche in einer Oberflächenenergie resultieren und mithilfe der damit verknüpften Oberflächenspannung σ (N/m) beschrieben werden können [37, S. 197f]. Aus dem Zusammenspiel dieser Größen kann der dadurch erzeugte Kapillardruck Δp (N/m²) über die folgende Gleichung berechnet werden [99]:

$$\Delta p = -\frac{2\sigma}{r} \cdot \cos\Phi \quad (2.29)$$

Die hypothetische kapillare Steighöhe h (m) einer Flüssigkeit in einem Rohr kann durch die Ergänzung der Gleichung des hydraulischen Druckes bzw. Schweredruckes berechnet werden (siehe Gleichung 2.30) [37, S. 201]. Hierbei entspricht ρ (kg/m³) der Dichte des Wassers und g der Erdbeschleunigung ($= 9,81 \text{ m/s}^2$).

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g} \quad (2.30)$$

2 Stand der Forschung

Die Eindringtiefe des Wassers nimmt mit der Wurzel der Zeit zu, da der viskose Fließwiderstand des Wassers mit zunehmender Eindringtiefe ansteigt. [32, S. 379] Die Eindringtiefe oder kapillare Steighöhe h kann mithilfe des nach KÜNZEL bezeichneten Wassereindringkoeffizienten W'_W anhand folgender Gleichung berechnet werden [32, S. 379]:

$$h = W'_W \cdot \sqrt{t} \quad . \quad (2.31)$$

Zusätzlich zum kapillaren Stofftransport kann ein sogenannter Huckepack-Transport stattfinden. Wird ein poröses, kapillaraktives Material mit Wasser in Kontakt gebracht, wird das Wasser über den kapillaren Feuchtetransport in die Probe gesogen. Bei diesem Prozess können auch darin gelöste Stoffe mit den Wassermolekülen mittransportiert werden. Erreicht die Probe den Zustand der Wassersättigung, kann der Stofftransport über Diffusionsvorgänge stattfinden.

2.2.4 Permeation

Nach HANIKA (2004) [44] wird die Permeation als Transportprozess eines Stoffes durch ein Material beschrieben, welcher durch einen Gradienten des chemischen Potentials angetrieben wird. Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, können sowohl Konzentrations- als auch Druckunterschiede das chemische Potential beeinflussen. Allerdings wird der durch einen Konzentrationsgradienten angetriebene Stofftransport als Diffusion bezeichnet, welche nicht mit der Permeation gleichzusetzen ist. Die Definition nach HANIKA (2004) ist daher in Bezug auf den Gradienten des chemischen Potentials zu allgemein bzw. zu ungenau. GLUTH (2011) [38, S. 44] definiert die Permeabilität als die durch einen Druckgradienten angetriebene Durchlässigkeit der porösen Feststoffprobe gegenüber einer Flüssigkeit und bezieht sich dabei auf BASHEER (2001) [4]. Dieser weist darauf hin, dass sich der Begriff der Permeabilität ausschließlich auf den druckangetriebenen Fluss bezieht, jedoch häufig für weitere Transportmechanismen herangezogen und teilweise mit der Porosität verwechselt bzw. gleichgesetzt wird. Trotz des Zusammenhangs beider Größen, umfasst die Porosität auch (geschlossene) Poren, welche keinen Beitrag zur Permeabilität leisten [4, S. 662]. Durch Umstellen des Strömungsgesetzes von D'Arcy kann der Durchlässigkeitsbeiwert k mit der Einheit (m/s) bei einem Festkörper mit hydraulischem Gefälle als scheinbare Geschwindigkeit der Flüssigkeit angesehen werden [41, S. 224]:

$$k = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta h} \quad . \quad (2.32)$$

Im Versuch ergibt er sich aus dem Produkt der Durchflussrate Q (in m^2/s) und der Probendicke L (in m) pro durchströmten Probenquerschnitt der Fläche A (in m^2) und Druckdifferenz, ausgedrückt als Wassersäule Δh (in m). Die Permeabilität kann mithilfe des spezifischen Permeabilitätskoeffizienten K (in m^2) nach einer angepassten Form der Gleichung von D'Arcy für inkompressible Flüssigkeiten angegeben werden [41, S. 224]:

2 Stand der Forschung

$$k = K \frac{\rho_w g}{\eta} \quad (2.33)$$

Hierbei entspricht ρ_w der Dichte des Wassers (in kg/m^3), g der Erdbeschleunigung und η der Viskosität (in $(\text{N}\cdot\text{s})/\text{m}^2$). Für zementgebundene Baustoffe liegt K im Bereich von 10^{-23} bis 10^{-13} m^2 , wobei die Permeabilität bei Baustoffen mit feineren Porensystemen durch einen niedrigen w/z -Wert, eine längere Hydratationsdauer oder den Einsatz von Hüttensand oder puzzolanischen Zusatzstoffen geringer ausfällt [38, S. 31].

2.2.5 Osmose

Das Phänomen der Osmose (griech. *ōsmós* = Stoß, Schub) wurde erstmals durch den Botaniker W. Pfeffer (1845-1920) wissenschaftlich beschrieben und anhand der nach ihm benannten *Pfeffer'schen Zelle* nachgewiesen. Bei seiner Versuchsanordnung handelte es sich um einen porösen Tonzylinder, auf dem sich aufgrund einer Behandlung mit unterschiedlichen Salzlösungen und deren Wechselwirkung eine semipermeable Membran aus einem unlöslichen Gel ausbildete. Der Zylinder wurde anschließend mit Salzlösungen befüllt, druckdicht verschlossen und in reines Wasser getaucht. Das Wasser strömte durch die für die gelösten Salze undurchlässige Membran in den Zylinder. Da Wasser kaum kompressibel ist und der Zylinder druckdicht verschlossen wurde, kam es innerhalb des Zylinders zu einem Anstieg des Druckes, gemessen anhand eines Quecksilbermanometers. Der maximale Druck wird im Gleichgewichtszustand der beiden Lösungen innerhalb und außerhalb der Membran erreicht und als osmotischer Druck bezeichnet [30], [58, S. 125f].

Als Osmose wird der Lösungsmittelstrom zwischen zwei durch eine semipermeable Membran getrennte Flüssigkeiten bezeichnet, die eine Substanz in unterschiedlichen Konzentrationen oder verschiedene Substanzen enthalten. Bei der Osmose kann lediglich das Lösungsmittel, z. B. Wasser, die semipermeable Membran überwinden, die gelösten Verbindungen jedoch nicht. Die Höhe des osmotischen Druckes ist direkt proportional zu der Konzentration der Lösung [79, S. 57].

Damit osmotische Prozesse ablaufen können, werden als Randbedingungen das Vorhandensein einer semipermeablen Membran, eines Lösungsmittels, eines löslichen Stoffes und eines (Konzentrations-)Gradienten vorausgesetzt; für den Aufbau osmotischer Drücke muss zusätzlich eine druckdichte Zelle vorliegen [8, S.47][7, S. 2][104, S. 439]. Die Osmose stellt einen Spezialfall des Stofftransportes dar, bei welcher im Fall von osmotischen Drücken die Prozesse der Diffusion und Permeation miteinander verbunden werden. Auch bei der Osmose treiben Gradienten den Teilchentransport an, wie beispielsweise ein räumlicher Konzentrationsgradient. Anders als bei der freien Diffusion findet bei der Osmose ein selektiver Stofftransport statt. Das bedeutet, dass einige Stoffe aufgrund einer Barriere an ihrer Bewegung und somit am freien Konzentrationsausgleich gehindert werden. Bei einer solchen Barriere spricht man von einer selektiv permeablen oder auch semipermeablen Membran. Der Begriff semipermeabel (lat. *semi-* = halb und spät-lat. *permeabilis* = gangbar) beschreibt die Eigenschaft der selektiven bzw. Halbdurchlässigkeit eines Materials. Je nach Fachgebiet unterscheiden sich Membranen in ihren Bestandteilen, ihrem Aufbau und ihrer Wirkungsweise.

2 Stand der Forschung

Wesentliche, gleichbleibende Merkmale sind jedoch ihr flächiger Grundaufbau und die Eigenschaft der selektiven Durchlässigkeit.

Unter Membranen versteht man flächige, teildurchlässige Gebilde, also Strukturen, die für zumindest eine Komponente eines sie berührenden Fluids - einer Flüssigkeit oder eines Gases - permeabel, für andere hingegen undurchlässig sind [67, S. 1].

Im Bereich der Baustoffe wird die Membran (lat. *membrana* = Haut, (Schreib-)Pergament) häufig so verstanden, dass sie ausschließlich von dem Lösungsmittel, nicht jedoch von darin gelösten Stoffen passiert werden kann [104, S. 439][79, S. 57][7, S. 2][8, S. 47][94, S. 37]. In pflanzlichen, tierischen und menschlichen Zellen stellen Zellwände die Membranen dar, welche einen kontrollierten Stoffwechsel gewährleisten und Schutz vor äußeren Einflüssen bieten [67, S. 1][40, S. 150][10, S. 13f][37, S. 307]. Die Durchlässigkeit durch osmotische Prozesse wird in der Fachliteratur in der Regel ebenfalls auf das Lösungsmittel (meist Wasser) beschränkt. Mithilfe sogenannter Transmembranproteine können aber u. a. auch kleinere Moleküle, Ionen und Makromoleküle unter Energieverbrauch durch die Membran transportiert werden [10, S. 13f]. Synthetische Membranen werden für eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten hergestellt, wie die Umkehrosmose zur Trinkwassergewinnung aus Meerwasser, die Dialyse zur Reinigung des Blutes sowie weitere Methoden der Stofftrennung. Häufig werden mehrere Membranen hintereinander zu einem sogenannten Modul geschaltet, wodurch z. B. bei einer Durchströmung mit einer Lösung immer mehr von dem zu trennenden Stoff herausgefiltert wird. Die Charakterisierung der Membranen erfolgt anhand des Aggregatzustandes und der Stoffgröße der permeierenden Partikel und Moleküle sowie des gewählten Trennmechanismus. MELIN & RAUTENBACH (2010) unterscheiden in der Verfahrenstechnik zwischen synthetischen und biologischen sowie bei den synthetischen noch zwischen flüssigen und festen Membranen. Zur Herstellung von festen Membranen können sowohl organische als auch anorganische Materialien verwendet werden. Sind in der Membran mikroskopisch Poren erkennbar, bezeichnet man sie als porös, andernfalls als dicht. [67, S. 2f]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente durchgeführt, aus deren Erkenntnissen u. a. geklärt werden soll, ob zementgebundene mineralische Baustoffe selektiv permeabel sind. In Anbetracht der in Kapitel 5 folgenden Ergebnisse muss man sich vorweggreifend ebenfalls die Frage stellen, ob die allgemeine Definition einer semipermeablen Membran angepasst werden muss oder die ablaufenden Prozesse eine neue Bezeichnung erforderlich machen.

Wie bei der Diffusion steuert auch bei der Osmose das chemische Potential den Transportprozess. Unter der Annahme, dass zwei durch eine semipermeable Membran voneinander getrennte Lösungen aus dem Lösungsmittel Stoff A und unterschiedlichen Konzentrationen des darin gelösten Stoffes B bestehen, weisen sie ein unterschiedlich großes chemisches Potential μ_A des Stoffes A auf. Dieser Gradient ist höher, je stärker sich das Umfeld von Stoff A zwischen den beiden Lösungen unterscheidet, also beispielsweise die Konzentration des darin gelösten Stoffes B. In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wurde auf der einen Seite der Membran als Stoff A entionisiertes Wasser als reines Lösungsmittel und auf der gegenüberliegenden Seite der Membran ein Gemisch aus dem Lösungsmittel und darin gelöstem Stoff B in Form dissoziierter Ionen verwendet. Die Konzentration von Stoff B beträgt im reinen Lösungsmittel $c_B = 0$ und in der Lösung $c_B = 2M$. Das Vorhandensein des Stoffes B führt in der Lösung zu einer kolligativen

2 Stand der Forschung

Potentialsenkung, also einer Verringerung des chemischen Potentials μ_A von Stoff A nach Gleichung 2.34 [53, S. 297]:

$$\mu_A = \dot{\mu}_A - RT \cdot x_B \quad . \quad (2.34)$$

Die Gleichung gilt für $x_B \ll 1$, welches dem Mengenanteil $x_B = n_B / (n_A + n_B) \approx n_B / n_A$ entspricht, der Gaskonstante R und der Temperatur T . $\dot{\mu}_A$ entspricht dem chemischen Potential von Stoff A im reinen Zustand, also bei $x_A = 1$, und stellt damit einen speziellen Grundwert dar [53, S. 293]. Es sei hier darauf hingewiesen, dass diese Gleichung des chemischen Potentials nach [53] nicht üblicher Schreibweise entspricht. Diese kann z. B. aus den Gleichungen 3.2. bis 3.5 aus [87] entnommen werden, die auch zur Berechnung des chemischen Potentials in der Software Transreac benutzt werden (siehe Kapitel 3.10). Zwischen den beiden Lösungen besteht somit ein die Osmose antreibender Gradient. Das System strebt einen Ausgleich des chemischen Potentials an, was beispielsweise durch einen Konzentrationsausgleich erreicht werden kann. Bei reiner Diffusion würden sich beide Stoffe gleichmäßig über das gesamte Ausgangsvolumen verteilen und der gelöste Stoff würde sich vom Ort hoher zum Ort niedriger Konzentration bewegen und das Lösungsmittel vom Ort niedriger zum Ort hoher Konzentrationen von Stoff B. Das Vorhandensein einer semipermeablen Membran verändert jedoch die ablaufenden Stofftransportprozesse. Nach der klassischen Definition der Osmose kann sich lediglich das Lösungsmittel frei durch das gesamte Volumen und damit auch durch die semipermeable Membran bewegen und es stellt sich ein Diffusionsstrom des Lösungsmittels in Richtung der höher konzentrierten Lösung ein [7, S. 2][8, S. 47][12, S. 440ff]. Dieser Prozess läuft so lange ab, bis die gelösten Teilchen unendlich stark verdünnt vorliegen und somit ihre Konzentration bzw. das chemische Potential μ_A des Lösungsmittels in beiden Lösungen gleich ist. Ein solcher Gleichgewichtszustand wird als Isotonie bezeichnet [37, S. 307]. Durch den Diffusionsstrom des Lösungsmittels in die konzentrierte Lösung wird die Konzentration und damit auch der Mengenanteil x_B von Stoff B verringert, was dazu führt, dass der negative Term in Gleichung 2.34 ebenfalls verringert wird und somit das chemische Potential μ_A insgesamt wieder ansteigt. Genauso kann es sein, dass sich die konzentrierte Lösung in einer druckdichten Zelle befindet, welche eine Volumenzunahme verhindert. Da Wasser kaum kompressibel ist, führt der Diffusionsstrom des Lösungsmittels zu einem Druckanstieg in der druckdichten Zelle. Der Anstieg des Druckes führt zu einer Erhöhung des chemischen Potentials μ_A des Lösungsmittels in der konzentrierten Lösung. Dieser druckabhängige Anstieg des chemischen Potentials stellt sich der anfänglichen kolligativen Potentialverringerung nach Gleichung 2.34 entgegen und resultiert in Gleichung 2.35 mit dem Druckkoeffizienten β_A von Stoff A und dem Druckanstieg bzw. der Druckdifferenz Δp zwischen den beiden Lösungen [53, S. 297].

$$\mu_A = \dot{\mu}_A - RT \cdot x_B + \beta_A \cdot \Delta p \quad (2.35)$$

Da der Druckkoeffizient β_A dem molaren Volumen V_A des reinen Lösungsmittels entspricht, welches durch die geringe Kompressibilität des Wassers als nahezu druckunabhängig angesehen wird [74, S. 370], ergibt sich Gleichung 2.36.

2 Stand der Forschung

$$\mu_A = \dot{\mu}_A - RT \cdot x_B + V_A \cdot \Delta p \quad (2.36)$$

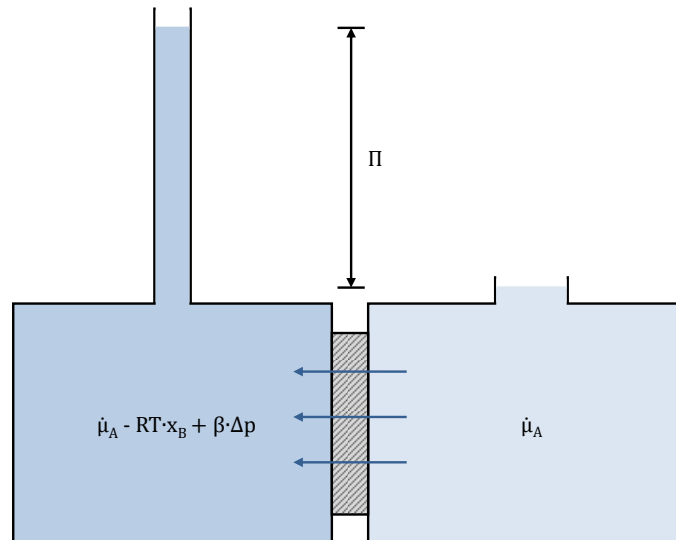


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Osmose-Versuches mit Steigrohr (links) als Manometer nach JOB & RÜFFLER (2011) [53, S. 297].

Das Prinzip wird in [Abbildung 2.6](#) verdeutlicht; der Versuchsaufbau entspricht nun keiner druckdichten Zelle. Der Diffusionsstrom von Stoff A führt auf der linken Seite der Membran zu einer Volumenvergrößerung der Lösung, was in einem Anstieg des Steigrohrpegels resultiert. Der osmotische Druck Π könnte nun ebenfalls mithilfe des hydrostatischen Druckes über die Gleichung $\Pi = h \cdot \rho \cdot g$ mit der Steighöhe h , der Dichte der Lösung ρ und der Fallbeschleunigung g berechnet werden.

Im Gleichgewichtszustand befindet sich auf der einen Seite der Membran Stoff A, das reine Lösungsmittel, dessen chemisches Potential μ_A weiterhin dem speziellen Grundwert $\dot{\mu}_A$ entspricht. Dies geschieht unter der Annahme, dass sich das Umfeld von Stoff A im reinen Lösungsmittel nicht verändert, sich also beispielsweise auch keine Stoffe aus der Membran darin lösen und Stoff B nicht durch die Membran gelangen kann. Auf der anderen Seite der Membran befindet sich die Lösung, ein Gemisch aus Stoff A und Stoff B. Infolge des Zustroms von Stoff A verringert sich das chemische Potential μ_A des Lösungsmittels in der konzentrierten Lösung. Dies erfolgt zum einen durch die Verringerung des Mengenanteils x_B , welche am Beispiel von Wasser als Lösungsmittel aufgrund der geringen Kompressibilität niedrig ausfallen sollte, zum anderen durch die Erhöhung der Druckdifferenz Δp [8, S. 47][7, S. 2]. Im osmotischen Gleichgewicht entspricht das chemische Potential μ_A des Lösungsmittels in der konzentrierten Lösung dem chemischen Potential μ_A des Lösungsmittels im reinen Lösungsmittel. Durch Gleichsetzen der chemischen Potentiale ergibt sich der folgende Term [53, S. 297]:

2 Stand der Forschung

$$\dot{\mu}_A - RT \cdot x_B + V_A \cdot \Delta p = \dot{\mu}_A \quad \text{bzw.} \quad -RT \cdot x_B + V_A \cdot \Delta p = 0 \quad . \quad (2.37)$$

Aus Gleichung 2.37 geht hervor, dass zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes der Überdruck Δp seitens der konzentrierten Lösung notwendig ist, welcher gleichzeitig als Maß für den osmotischen Druck p_{osm} bzw. Π in der Lösung gilt [53, S. 297]. Bei verdünnten Lösungen mit sehr geringen Mengen des Stoffes B gilt weiterhin: $x_B = n_B / (n_A + n_B) \approx n_B / n_A$. Bei Multiplikation von Gleichung 2.37 mit n_A und Vernachlässigung des Beitrages von Stoff B zum Volumen V der Lösung ($V \approx n_A \cdot V_A$) erhält man für den osmotischen Druck die *van't Hoff'sche Gleichung* für verdünnte Lösungen mit einem Fremdstoff (Gleichung 2.38) bzw. mit mehreren Fremdstoffen, welche die Membran nicht durchdringen können (Gleichung 2.39).

$$\Pi = n_B \frac{RT}{V} = c_B \cdot RT \quad (2.38)$$

$$\Pi = n_F \frac{RT}{V} = c_F \cdot RT \quad (2.39)$$

n_F bzw. c_F beschreibt hierbei die Summe der Stoffmengen bzw. Konzentrationen aller Teilchensorten. c_F wird außerdem auch als Osmolarität der Lösung bezeichnet. Bei ionischen Substanzen, die in wässrigen Lösungen dissoziieren, muss zusätzlich die Anzahl der sich bildenden Ionen berücksichtigt werden. Beispielsweise beträgt für das Salz $CaCl_2$ mit einer Konzentration c die Osmolarität $c_F = 3c$, da es in wässriger Lösung in ein Ca^{2+} - und zwei Cl^- -Ionen dissoziiert.

Eine weitere Größe, welche häufig im Zusammenhang mit osmotischen Prozessen verwendet wird, ist die Aktivität eines Stoffes. KLOPFER (1976) [58, S. 128] gibt den Gradienten der Aktivität von Wasser als treibendes Potential osmotischer Blasenbildung in Beschichtungen an. Die Aktivität von Wassermolekülen im reinen Wasser kann durch Hinzugabe löslicher Stoffe wie Salze verringert werden. Bei Vorhandensein einer semipermeablen Membran zwischen zwei Lösungen, beispielsweise reines Wasser und einer Salzlösung, wandern die Wassermoleküle von der höheren zur niedrigeren Aktivität, also vom reinen Wasser zur Salzlösung. Gemäß RIEDEL (2008) [83, S. 191f] findet die Aktivität Anwendung, wenn eine ausreichend hohe Konzentration gelöster Ionen vorliegt, sodass interionische Wechselwirkungen auftreten und berücksichtigt werden müssen (siehe Kapitel 2.2.1.5). Am Beispiel der Kochsalzlösung geben ENGELFRIED & EISENKREIN (2012) [30] für reines Wasser eine Aktivität der Wassermoleküle von $a = 100\%$ an, woraus sich beim Vorliegen entsprechender Voraussetzungen ein osmotischer Druck von $\Pi = 0,0 \text{ N/mm}^2$ ergibt; eine 1-molare $NaCl$ -Lösung hat eine Aktivität von 96% und erzeugt einen osmotischen Druck von $4,8 \text{ N/mm}^2$ und bei $2 \text{ mol/l } NaCl$ beträgt $a = 93\%$ und $\Pi = 10,3 \text{ N/mm}^2$.

Die Berechnung der Aktivität des Lösungsmittels Wasser a_W kann mit Gleichung 2.40 nach [75, S. 438] erfolgen.

$$\ln(a_W) = -\phi \cdot M_{m,W} \cdot \sum_i m_i \quad (2.40)$$

2 Stand der Forschung

Hierbei entspricht $M_{m,W}$ der Molmasse des Wassers (kg/mol), ϕ dem osmotischen Koeffizienten und m_i der Molalität der gelösten Spezies i (mol/kg). Der osmotische Druck lässt sich im allgemeinen Fall mithilfe der Aktivität des Lösungsmittels in Lösung 1 a_1 und in Lösung 2 a_2 über die folgende Gleichung berechnen [71, S. 282]:

$$\Pi = \frac{RT}{V_m} \cdot \ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right) = \frac{RT}{V_m} \cdot (\ln(a_1) - \ln(a_2)) \quad . \quad (2.41)$$

V_m entspricht dem partiellen Molvolumen des Lösungsmittels. Lösung 1 und Lösung 2 stellen in diesem Fall zwei durch eine semipermeable Membran voneinander getrennte Lösungen dar.

Sowohl Gleichung 2.39 als auch Gleichung 2.41 setzen Gleichgewichtszustände voraus. Liegen keine Gleichgewichtszustände vor, sind diese Gleichungen nicht anwendbar. Dies wird am Beispiel eines Osmometerversuchs deutlich. Zu Beginn des Versuchs existiert noch kein osmotischer Druck und das System befindet sich auch nicht im Gleichgewicht. Der osmotische Druck baut sich durch die ablaufenden Transportprozesse so lange auf, bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die beiden Gleichungen beschreiben also den maximal möglichen osmotischen Druck im Gleichgewichtszustand.

2.3 Blasenbildung

2.3.1 Formen der Hohlraumbildung

Bei polymeren Beschichtungssystemen kann es auf verschiedene Arten zu Schadensfällen in Form von Hohlraumbildung kommen, wodurch sich voneinander unterscheidbare Schadensbilder ergeben. Als Ursachen können innere Drücke von Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen, äußere Beanspruchung wie Zug- oder Scherkräfte oder chemische Einflüsse eine Rolle spielen. In jedem dieser Schadensfälle kommt es entweder zwischen Einzelschichten oder zwischen der Polymerbeschichtung und dem Untergrund zu einem partiellen Ablösen [30, S. 117]. KLOPFER (1976) [58] sowie ENGELFRIED UND EISENCREIN (2012) [30] haben diese unterschiedlichen Formen der Hohlraumbildung definiert und schematisch dargestellt (siehe Abbildung 2.7). In ihren Arbeiten unterscheiden sie u.a. zwischen sogenannten Blasen (A-H), mit der Spezialform der Beulen (H), sowie Pusteln (J), Faltung (K) und Schadensbilder ohne eine eigene Bezeichnung (L). Bereiche mit besonders geringer Dicke der Beschichtung, wie sie bei unebenen Oberflächen oder Untergründen mit scharfen Ecken und Kanten vorliegen können, begünstigen eine Hohlraumbildung, da an solchen Stellen die Beschichtung infolge von Alterung oder mechanischer Beanspruchung vorzeitig reißen kann. Im Bereich der Ränder solcher Fehlstellen werden die Normalspannungen einer Beschichtung in Form von Scherspannungen an den Untergrund abgegeben [58, S. 84ff].

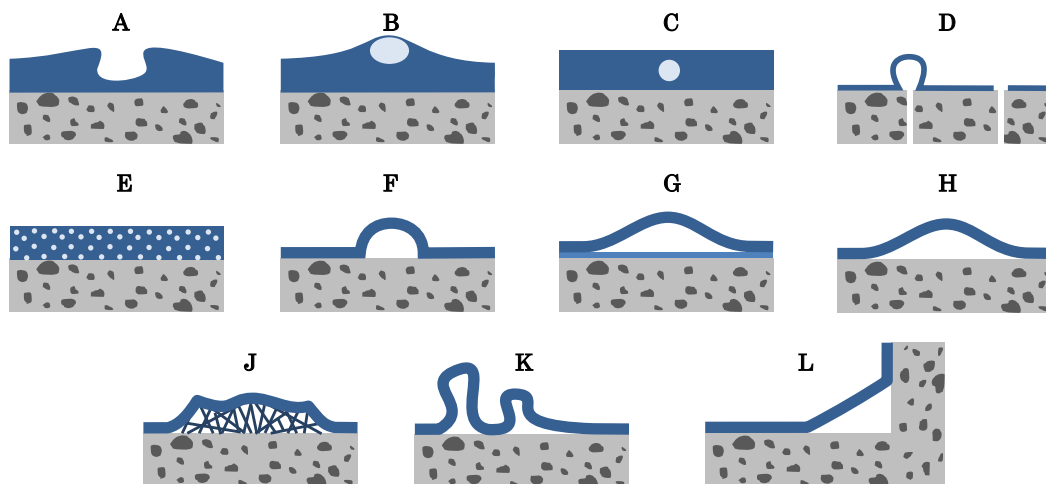


Abbildung 2.7: Formen der Hohlraumbildung nach ENGELFRIED UND EISENCREIN (2012) [30].

Der Zeitpunkt der Hohlraumbildung gibt einen Hinweis auf den zugrundeliegenden Schadensmechanismus. **Blasen** können sowohl während bzw. kurz nach Applikation der Beschichtung im unverfestigten Film (A-E) als auch nachträglich (F-H) auftreten. Als Ursache gilt ein gleichmäßiger innerer Überdruck durch ein Gas oder eine Flüssigkeit, welcher die Adhäsionskräfte zwischen einzelnen Beschichtungslagen (G), zwischen Schichten und Untergrund (F) oder die Kohäsionskräfte innerhalb einer Schicht (A, B, C, E) überschreitet. Ebenso kann es dadurch bei einer Beschichtung, welche einen Hohlraum überbrückt und

2 Stand der Forschung

eine niedrige Biegesteifigkeit aufweist, zur Blasenbildung kommen (D) [30]. Luft kann aus dem Untergrund entweichen oder während des Anrührens zweikomponentiger Beschichtungsstoffe eingebracht werden. Die im unverfestigten Beschichtungsstoff eingeschlossene Luft steigt je nach Viskosität der Beschichtung an die Oberfläche und entweicht (A) oder verbleibt als Hohlraum (B, C, E). Als Verlauf bezeichnet man das selbstständige Glätten einer Oberfläche, nachdem eine aufsteigende Luftblase zerplatzt ist; diese Eigenschaft gilt als Gütemerkmal eines Beschichtungsstoffes [58, S. 120]. Als besonders kritisch werden solche Blasen angesehen, welche erst nach Erhärtung der Beschichtung auftreten; in Bereichen mit geringer Haftfestigkeit bzw. geschwächtem Haftverbund zum Untergrund oder zu der darunterliegenden Schicht wird die Beschichtung gegen die Biegesteifigkeit der Deckschicht angehoben [30]. Die Deckschicht wird in diesen Fällen als gas- und flüssigkeitsdicht angesehen [58, S. 118]. Der sogenannte Blasengrad beschreibt die Menge bzw. Dichte und Größe von Blasen auf einer Beschichtung und kann nach der *DIN EN ISO 4628-2* [24] bestimmt werden. Hierbei wird die Blasenmenge sowie ihre Größe mithilfe in der Norm aufgeführter Bilder bewertet; eine digitale Bildverarbeitung kann ebenfalls vorgenommen werden. Anzumerken ist allerdings, dass dabei weder Inhalt, noch Form, Tiefenlage oder Anordnung der Blasen berücksichtigt werden und diese Angaben bei einer Charakterisierung zusätzlich erfolgen sollten [58, S. 124]. Eine **Beule** (H) unterscheidet sich von anderen Blasen im sukzessiven Ablösen vom Untergrund. Durch unterschiedliche Temperaturdehnung von Beschichtung und Untergrund bei Erwärmung oder durch Quellvorgänge einer Beschichtung führt die daraus resultierende Dehnung zu Druckspannungen in der Ebene der Beschichtung, was teilweise im Zusammenspiel mit einer nachlassenden Haftfestigkeit zu einer Ausdehnung in Form einer Beule führt [58, S. 118][30]. **Pusteln** (J) äußern sich als lokal spannungsfreie und zumeist faltige Aufwölbungen von Beschichtungen, bei denen die Verformung auf einen ungleichmäßigen inneren Druck zurückzuführen ist. Sie sind häufig mit unregelmäßig geschichteten und mit feinen Hohlräumen durchsetzten festen Substanzen gefüllt; beispielsweise bei der Korrosion von beschichteten Metallen entstehen sie durch die Bildung der Korrosionsprodukte wie Rost. Bei beschichteten porösen Baustoffen können solche Schäden ebenfalls auftreten. Die im Wasser gelösten Salze - hierbei handelt es sich meist um Sulfate, Chloride oder Nitrate des Kaliums, Natriums, Calciums oder Magnesiums - werden über das Porensystem in den äußeren Bereich zwischen Baustoff und Beschichtung transportiert, kristallisieren dort infolge der Verdunstung des Wassers als sogenannte Ausblühungen aus und die Beschichtung wölbt sich auf. Die hydrophobierende Imprägnierung der Baustoffrandzone vor der Applikation der Beschichtung stellt eine Möglichkeit dar, um Schäden solcher Art zu vermeiden [30][58, S. 118f]. Bei der **Faltung** oder fachumgangssprachlich auch als Hochziehen bezeichneten Schädigung (K) wird eine starke Quellung als Ursache gesehen, wenn eine trocknende Beschichtung mit einem weiteren Lösemittel enthaltenden Stoff überstrichen wird [30][58, S. 120]. Es besteht noch eine weitere Schadensform ohne eine spezifische Bezeichnung (L). Wird eine Beschichtung mit einem geringen Haftverbund zum Untergrund in einem Eckbereich appliziert und unterliegt die Beschichtung dem Prozess des Schwindens, können sich Schwindeigen Spannungen aufbauen. Die Spannungen können dadurch abgebaut werden, dass sich die Beschichtung an einspringenden Ecken oder Kanten vom Untergrund ablöst [30][58, S. 120].

2.3.2 Osmotische Blasenbildung bei Beschichtungssystemen auf mineralischen Untergründen

Polymere Beschichtungen werden schon seit vielen Jahren zum Schutz vor eindringenden Medien und vor Verschleiß sowie zur optischen Aufwertung auf Betonoberflächen aufgebracht. Bereits seit den 1970er Jahren sind Schadensbilder bekannt, bei denen es zu blasenförmigen Aufwölbungen und Ablösungen solcher Beschichtungen kommt, wodurch ihre Funktion stark beeinträchtigt wird [34][8][7]. Bei den blasenförmigen Schadensbildern wird zwischen zwei Phänomenen unterschieden. Zum einen können sich Blasen noch während der Applikation des Beschichtungsmaterials bilden, indem Luft während der Verarbeitung eingebracht wird oder aus dem beschichteten Untergrund aufsteigt. Zum anderen können sie sich Wochen, Monate oder Jahre nach der Applikation bilden [34]. Diese zeitverzögert auftretenden Blasen sind meist flüssigkeitsgefüllt, stehen unter einem leichten Überdruck und werden häufig mit dem Begriff der osmotischen Blasenbildung in Verbindung gebracht [103, S.4].

Im Folgenden werden die wichtigsten Arbeiten aus diesem Themenbereich zusammengefasst. Verschiedene Autor*innen haben sich mit Blasenbildung von Polymerbeschichtungen auf mineralischen Untergründen auseinandergesetzt. Ob osmotische Prozesse die Ursache solcher Schadensfälle darstellen, wird kontrovers diskutiert.

2.3.2.1 WOLFF et al.

In mehreren Veröffentlichungen [102][103][104] geben die Autor*innen an, dass sie osmotische Prozesse als Ursache der Blasenbildung von Beschichtungssystemen ausschließen. Sie führten umfangreiche Versuche durch und untersuchten u. a. die Blasenbildung bzw. die Adhäsionsmechanismen zwischen Beton und Grundierung sowie zwischen Grundierung und der darüberliegenden hauptsächlich wirksamen Oberflächenschutzschicht (hwO). Eine schematische Darstellung einer solchen Blasenbildung ist in Abbildung 2.8 zu sehen. In der Blasenflüssigkeit reichern sich in der Regel Natrium- und Kaliumionen aus dem Beton bzw. der Betonporenflüssigkeit sowie organische Bestandteile an. Unter den organischen Komponenten wurden meist Bestandteile der Grundierung und der darüberliegenden Deckbeschichtung nachgewiesen, darunter Spuren von Benzylalkohol (BZA), Phenol, Bisphenol A/F und Aminen [104, S. 442]. Anhand von Diffusionsversuchen mit Messung der elektrischen Leitfähigkeit konnten die Autor*innen feststellen, dass die Kontaktzone Beton-Grundierung in Abhängigkeit von der Art und der Zusammensetzung des Betons und der Art des Epoxidharzes (EP) für gelöste Alkalien aus der Betonporenlösung sowie für BZA permeabel ist, während die freien Filme der EP-Formulierungen lediglich für BZA durchlässig sind. Für die Diffusionsversuche wurden die zu untersuchenden Proben zwischen zwei Halbzellen eingespannt, welche jeweils mit destilliertem Wasser bzw. künstlicher Betonporenlösung gefüllt wurden. Die Diffusionsraten, bestimmt durch die lineare Änderung der Leitfähigkeit, zeigten eine deutliche Abhängigkeit von der Epoxidharzformulierung, vom Wassergehalt des Betons bei Auftrag der Grundierung (trocken oder nass grundiert) sowie von der Betonzusammensetzung; diese waren bei trocken grundierten Betonen mit hohem Kapillarporenanteil und unter Verwendung eines benzylalkoholhaltigen Härterers am höchsten [104, S. 443]. In ausgewählten Versuchen wurde eine Halbzelle mit 0,4 molarer Benzylalkohol-Lösung und die andere mit destilliertem Wasser gefüllt; anstelle der Leitfähigkeit wurde der Druck durch Membrandrucksensoren aufgezeichnet.

2 Stand der Forschung

Neben der Durchlässigkeit der freien Filme und der grundierten Betonscheiben für Benzylalkohol konnten keine signifikanten Druckänderungen beobachtet werden [104, S. 444].

Die späteren Inhaltsstoffe der Blasen werden beim noch unbeschichteten Beton an die Oberfläche transportiert, wo sie sich anreichern und durch Trocknungsprozesse auskristallisieren. Dies konnte anhand von Versuchen experimentell nachgewiesen werden [102, S. 132f]. Nach dem Auftragen von Grundierung und Beschichtung gelangt weiter Feuchtigkeit aus dem Beton unter die Beschichtung und transportiert dabei die sich wieder lösenden Stoffe mit in die sich bildende Blase zwischen Grundierung und Deckschicht [104, S. 444]. Nach [104] spielen bei der Blasenbildung die organischen Bestandteile von Blasenflüssigkeiten im Vergleich zu den anorganischen Stoffen nur eine untergeordnete Rolle. Da die Kontaktzone Beton - Grundierung für wesentliche Inhaltsstoffe der Blase durchlässig ist, kann sie nach Argumentation der Autor*innen nicht als semipermeable Membran wirken; osmotische Prozesse wurden dadurch als Ursache der Blasenbildung ausgeschlossen.

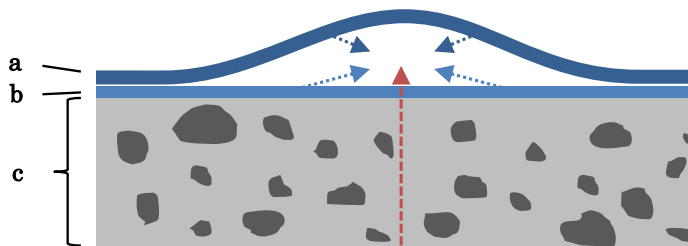


Abbildung 2.8: Schematischer Querschnitt einer Blasenbildung zwischen Grundierung (b) und hauptsächlich wirksamer Oberflächenschutzschicht (a) auf einem mineralischen Untergrund (c) nach [104]. In der Blasenflüssigkeit können zumeist Ionen aus dem Beton bzw. dessen Porenflüssigkeit (rot) und organische Bestandteile aus der Grundierung (hellblau) oder Beschichtung (dunkelblau) nachgewiesen werden.

Darüberhinaus wird in [103] und [102, S. 94] u. a. auf den Einfluss der Abstreifung der Grundierung auf die Diffusionsraten eingegangen. Durch eine Abstreifung der Grundierung soll deren Oberfläche erhöht werden, um die chemische und mechanische Adhäsion zur darüberliegenden hwO zu verbessern [102, S. 147]. In Experimenten konnte festgestellt werden, dass eine zusätzliche Abstreifung in der Grundierung eines auf einem Beton der Festigkeitsklasse C 20/25 aufgetragenen Epoxidharzes zu einer Verringerung der Diffusionsraten führt, während es im Falle eines C 50/60 Betons zu einem Anstieg kommt. Es wird davon ausgegangen, dass ein C50/60 deutlich dichter ist und sich erst durch das Abstreifen vermehrt Fehlstellen durch eine Perforation der Grundierung bilden, wohingegen bei einem C20/25 die Fehlstellen durch das Abstreifen gewissermaßen überdeckt werden und es so zu einer Vergrößerung der Schichtdicke kommt.

Als Auslöser des lokalen Adhäsionsversagens im Bereich der Blasen werden Fehlstellen in der Grundierung durch Wechselwirkungen zwischen dem Epoxidharz der Beschichtung und dem Betonuntergrund sowie dessen enthaltene Feuchtigkeit genannt. Bei Auftrag der Grundierung auf einen oberflächentrockenen Beton

2 Stand der Forschung

werde die Wahrscheinlichkeit einer Blasenbildung durch Fehlstellenbildung erhöht, wohingegen der Auftrag einer Epoxidharzgrundierung auf einen nassen Beton zu einer großflächigen Delamination der gesamten Grundierung bzw. Beschichtung führen kann, da bei Mischungsinstanten EP-Formulierungen partielle Separationen innerhalb des flüssigen Epoxidharzes auftreten können [103] [102, S. 153]. Ebenfalls können Quellvorgänge sowie Nebenreaktionen der Beschichtung mit dem Wasser zu einer Schwächung des Verbundes Beton-Grundierung und Grundierung-hwO führen [102, S. 137ff]. Es wird außerdem angenommen, dass in Abhängigkeit der EP-Zusammensetzung sowohl ein hoher Vernetzungsgrad des Epoxidharzes als auch eine Anreicherung von Aminen an der Oberseite der EP-Grundierung zu einer Verschlechterung der Adhäsion zwischen Grundierung und hwO führen und eine Blasenbildung in diesem Bereich begünstigen können [102, S. 147].

Die Autor*innen weisen darauf hin, dass im Beton dauerhaft Drücke von mehr als $0,2 \text{ N/mm}^2$ in Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Temperatur vorhanden sind und ein lokales Adhäsionsversagen der Grundierung auf Beton bereits im Größenbereich bekannter Kapillardrücke auftreten kann. Diese werden als wesentliche Ursache der Blasenbildung ausgewiesen und dementsprechend vom Kapillarporengefüge des Betonuntergrundes mitbestimmt. Im Falle von Blasenbildung im Bereich Grundierung - hwO können Fehlstellen in der Grundierung ein Ablösen der Schwimmschicht durch Kapillardrücke aus dem Betonporengefüge begünstigen [102, S. 153]. Eine Blasenbildung findet allerdings nicht erst beim Überschreiten der Haftzugfestigkeit der Grundierung von ca. $1,5 \text{ N/mm}^2$ statt; anstelle der Spannungen bei uniaxialer Zugbeanspruchung während der Bestimmung der Haftzugfestigkeit (Abbildung 2.9 links) muss für die mechanische Beschreibung der Blasenbildung von Schälspannungen ausgegangen werden (Abbildung 2.9 rechts), die in Blasen rotationssymmetrisch sind.

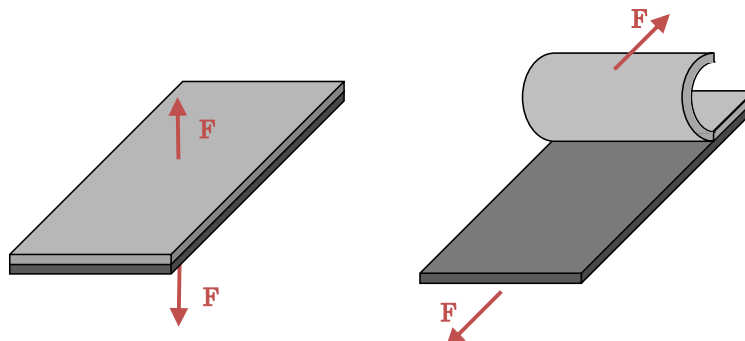


Abbildung 2.9: Vergleich zwischen Zug- (links) und Schälbeanspruchung (rechts) mit der Kraft F auf ein Beschichtungssystem nach [103].

Daraus ergeben sich für eine Delamination erforderliche Drücke von nur noch ca. $0,1 \text{ N/mm}^2$, was in etwa 10 % der typischen Haftzugfestigkeit von Epoxidharzen auf Beton entspricht [103]. Eine solche Blasenbildung kann durch eine Verringerung der Adhäsion zwischen der Grundierung und der nachfolgend aufzubringenden hwO erfolgen; deren Ursache ist bedingt durch einen hohen Anteil an Benzylalkohol im hohen Vernetzungsgrad der Epoxidharzgrundierung zu finden [102, S. 150]. Darüber hinaus kann das

2 Stand der Forschung

Vorhandensein von Wasser auf der Grundierung zu Nebenreaktionen und dadurch zu einem geschwächten Verbund führen [102, S. 148]. Bei weiteren Experimenten wurden beim sogenannten Blister-Test mit einer Fehlstelle versehene Betonprüfkörper der Festigkeitsklasse C50/60 mit Epoxidharz beschichtet. Im Bereich der Fehlstelle kam es bereits bei einem Druck von $0,15 \text{ N/mm}^2$ zu einem Adhäsionsversagen zwischen Beton und Grundierung, während die Haftzugfestigkeit Werte zwischen $3,0\text{-}3,5 \text{ N/mm}^2$ ergab [104, S. 448].

2.3.2.2 BODE et al.

Auf der anderen Seite gibt es Arbeiten, in denen osmotische Prozesse als Schadensursache herangezogen werden. Jedoch konnten die Voraussetzungen dieser Vorgänge in der Betonrandzone bzw. im Bereich der Beschichtungssysteme bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden; ebenfalls fehlt die exakte Bestimmung osmotischer Drücke. In der Arbeit von BODE ET AL. (2009) [7] konnte eine Blasenbildung zwischen dem Betonuntergrund und der Grundierung festgestellt werden; die Verbindung zwischen Grundierung und darüber liegender Polyurethan- bzw. PUR-Beschichtung blieb unbeschadet. Es wurden drei unterschiedliche Betone hergestellt, auf welchen verschiedene Grundierungen und Beschichtungen aufgebracht wurden. Die Proben wurden anschließend dauernder rückwärtiger Durchfeuchtung ausgesetzt. Bei Proben mit Wasserglasbehandlung bildeten sich bereits kurz nach dem Beschichten erste Blasen. Die Ablösungen traten jeweils zwischen der Betonoberfläche und der Grundierung auf, also unterhalb des Beschichtungssystems. Es wurde ein Konzentrationsgefälle von Sulfat-, Calcium- und Kaliumionen zwischen Betonkernbereich und -randzone identifiziert. Auf Grundlage des Unterschiedes in der Kaliumsulfatkonzentration einer Betonprobe wurde ein osmotischer Druck von $0,018 \text{ N/mm}^2$ berechnet, jedoch ohne die Berücksichtigung der Wechselwirkungen der verschiedenen Ionen in den Versuchen; es handelt sich nach eigenen Angaben lediglich um einen theoretischen Ansatz und keine eindeutige Bestimmung. Darüber hinaus konnten lokale weißliche Ablagerungen über Gesteinskörnern auf der Betonoberfläche unterhalb des Beschichtungssystems beobachtet werden, welche Hinweise auf einen Zusammenhang mit einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) geben. REM-/EDX-Analysen zeigten hohe Konzentrationen an Silicium, Kalium und Natrium sowie eine gescherbelte Struktur. Mithilfe des Mappings konnte jedoch kein Konzentrationshorizont der Elemente *Na*, *K* und *Cl* nachgewiesen und somit ebenfalls nicht die semipermeable Membran lokalisiert werden, welche ein zentrales Kriterium für osmotische Prozesse darstellt.

In [8] wurde der Einfluss der Gesteinskörnung auf die osmotische Blasenbildung von polymeren Beschichtungen auf Beton untersucht. Im Rahmen der Arbeit wurden fünf unterschiedliche Betone mit sechs Beschichtungsvarianten eingesetzt, wobei sich die Betonrezepturen lediglich in der Wahl der Gesteinskörnung unterscheiden. Es wurden in Bezug auf die Alkalireaktivität als unbedenklich und bedenklich eingestufte Gesteinskörnungen verwendet sowie teilweise Glasmehl und Altglas. Als Beschichtung wurden zwei verschiedene Grundierungen (mit hohem Anteil an Benzylalkohol bzw. ohne BZA), jeweils mit und ohne Abstreuerung, mit zwei unterschiedlichen Deckschichten mit PUR bzw. EP als Bindemittel gewählt. Die Proben wurden nach dem Beschichten über mehr als ein Jahr rückwärtiger Durchfeuchtung ausgesetzt. Bereits nach 1-2 Monaten konnten Blasenbildungen festgestellt werden, welche zwischen dem Beton und der Grundierung lokalisiert werden konnten. Es konnte festgestellt werden, dass eine Blasenbildung proportional mit dem Anteil alkalireaktiver Gesteinskörnung bzw. mit ihrer Reaktivität zunimmt. Eine Blasenbildung trat

2 Stand der Forschung

darüber hinaus vermehrt bei Proben auf, deren Grundierung einen hohen Anteil an Benzylalkohol aufwies. Nach zwei Monaten konnten bei manchen EP-Systemen Ablösungen unmittelbar über reaktiven Gesteinskörnern bzw. Glaskörnern erkannt werden; auf den Körnern wurden Belege identifiziert, welche chemisch den Reaktionsprodukten einer AKR entsprechen. Auf der Betonoberfläche und der Grundierungsunterseite konnten im Bereich von Blasen Calciumcarbonate festgestellt werden.

In diesem Zusammenhang wird häufig auch der Begriff der Silikatosmose genannt. Hierbei ist das Vorhandensein wasserlöslicher Silikate erforderlich, welche in den oberflächennahen Bereich des Betons gelangen und mit mehrwertigen Kationen zu unlöslichen Calciumsilikaten reagieren können [7]. Sie werden dem Beton beispielsweise als Zusatzmittel zur Erstarrungsbeschleunigung oder Oberflächenverfestigung hinzugegeben, können jedoch auch als Resultat einer lokalen Alkali-Kieselsäure-Reaktion aus der Gesteinskörnung des Betons gelöst werden [8, S. 48f]. Es wird davon ausgegangen, dass solche Silikate ebenso wie Calciumcarbonate die oberflächennahen Poren verkleinern bzw. zusetzen und somit im Kontaktbereich des Betons zur Grundierung eine anorganische semipermeable Membran ausbilden. Darüber hinaus wurden bei Gutachten von Schadensfällen durch Silikatosmose anstelle löslicher Calciumsalze signifikante Mengen siliciumhaltiger Verbindungen in der Blasenflüssigkeit gemessen.

2.3.2.3 ENGELFRIED & EISENKREIN-KREKSCH

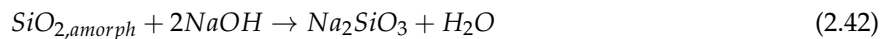
Nach ENGELFRIED & EISENKREIN-KREKSCH (2018) [31] tritt Blasenbildung vermehrt auf, wenn Feuchtigkeit aus dem Betonuntergrund aufsteigt oder permanent auf der Oberfläche der Polymerbeschichtung ansteht. Wenn die Blasen unter Druck stehen und mit einer Flüssigkeit gefüllt sind, sei in diesen Fällen im Wesentlichen von osmotischen Prozessen als Ursache auszugehen; die osmotisch wirksamen Stoffe stammen hierbei aus der Beschichtung. In ihrem Gutachten treten Blasen mit 2-6 cm und Beulen mit bis zu 15 cm im Durchmesser auf. Die Blasen liegen im Bereich zwischen Polymerbeschichtung und Untergrund sowie zwischen Einzellagen der Beschichtung vor, mit permanenter Beaufschlagung von Feuchtigkeit seitens der Polymerbeschichtung. Eine rückwärtige Durchfeuchtung aus dem Beton wird in diesem Fall ausgeschlossen, weshalb davon ausgegangen wird, dass die semipermeable Membran im Bereich der Deckbeschichtung liegt. Es konnte festgestellt werden, dass eine Polymerbeschichtung bei unzureichender Aushärtungsdauer einen geringeren Diffusionswiderstand gegenüber Wasserdampf besitzt und bei kontinuierlichem Kontakt mit Wasser quillt. Hierdurch werden Kohäsionskräfte innerhalb der Beschichtung sowie Adhäsionskräfte zwischen einzelnen Schichten geschwächt und die Steifigkeit der Deckschicht verringert sich.

2.3.2.4 IGNOUL et al.

Nach IGNOUL ET AL. (2004) [49] können im Bereich von Bodenbeschichtungssystemen hydrostatische Drücke, Kapillardrücke und osmotische Drücke auftreten. Für die Beschichtungssysteme wird eine Haftzugfestigkeit von mehr als $1,5 \text{ N/mm}^2$ angenommen. Da bereits eine Wassersäule von 10 m einen hydrostatischen Druck von gerade einmal $0,1 \text{ N/mm}^2$ erzeugt, sich Kapillardrücke in einem Bereich von etwa $0,2 \text{ N/mm}^2$ bewegen und Blasenbildung von Beschichtungssystemen auch bei trockenen Betonuntergründen bzw. ohne

2 Stand der Forschung

hydrostatische Drücke auftritt, werden diese beiden Faktoren von den Autor*innen als Schadensursache ausgeschlossen [49, S. 2]. Osmotische Prozesse können Drücke bis zu mehr als $2,5 \text{ N/mm}^2$ erzeugen und werden als einzig relevante Ursache von Schäden durch Blasenbildung an solchen Beschichtungen in Betracht gezogen. Die lediglich für das Wasser durchlässige semipermeable Membran bildet sich meist an der Grenzfläche zwischen dem Betonuntergrund und der frisch darauf applizierten Beschichtung oder im oberen Bereich des Betonuntergrundes aus. Als osmosefähige wasserlösliche Stoffe werden die Bestandteile der Epoxidharzbeschichtung, des Portlandzementes sowie Rückstände der Betonoberfläche nach dem Anätzen angegeben, welche in den Blasenflüssigkeiten gefunden werden konnten. In Blasen, welche nicht mit einer Flüssigkeit gefüllt waren, konnten amorphe Rückstände entdeckt werden. Basierend auf chemischen Analysen sind sie auf Wasserglas zurückzuführen, das während einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) gebildet werden kann. Eine AKR stellt nach Meinung der Autor*innen eine seltene Ursache der Blasenbildung dar. Hierbei reagiert die alkalireaktive Gesteinskörnung des mineralischen Baustoffes (z. B. amorpher Opalsandstein oder Flint) zusammen mit den Alkalien aus der Porenlösung zu einem wasserglasähnlichen, quellfähigen AKR-Gel [49, S. 4].



Gleichung 2.42 zeigt die dabei ablaufende chemische Reaktion, welche ebenfalls mit *KOH* ablaufen kann. Beide Prozesse, Osmose und teilweise eine AKR, können nach den Autor*innen innerhalb von Tagen oder Monaten zu Schäden durch Blasenbildung führen.

2.3.2.5 GÜNTER

In den Arbeiten von GÜNTER [42][43] wurden Versuchsreihen durchgeführt, in denen beschichtete und nicht beschichtete Zementmörtel hinsichtlich ihrer Wirkung als semipermeable Membran untersucht wurden. Hierzu wurden neben Haftzugversuchen und Blister-Tests Messapparate mit zwei Lösungskammern, einer dazwischen platzierten Membran und einem Manometer (bzw. je nach Versuchsanordnung einer Kapillare) eingesetzt. Es wurde nachgewiesen, dass Zementmörtel (mit $w/z = 0,65$), Grundierungen unter Beschichtungen und vom Grundierungsstoff durchdrungene Betonrandzonen Eigenschaften einer semipermeablen Membran aufweisen [43, S. 91]. Außerdem wurde festgestellt, dass diese Eigenschaften als nicht ideal angesehen werden können, da ebenfalls Moleküle entgegen des sich durch die Osmose eingestellten Diffusionsstroms bewegten, was auf Permeationsprozesse durch das sich entwickelnde hydrostatische Druckgefälle zurückgeführt wird. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass für das Zustandekommen osmotischer Prozesse die aus dem Anmachwasser stammende Porenflüssigkeit ausreicht und eine zusätzliche rückseitige Durchfeuchtung beschichteter Betonbauteile nicht notwendig ist [43, S. 91]. Bei einem steifen Verbundsystem zwischen Beschichtung und Beton werden beim Transport kleinster Flüssigkeitsmengen bereits beträchtliche Drücke aufgebaut, da die Beschichtung nicht nachgibt und Wasser nahezu inkompressibel ist [43, S. 225]. Als osmotisch wirksame Stoffe werden hydrophile Bestandteile der Beschichtung, Auslaugungsprodukte des Betons oder Verunreinigungen angegeben. Für das Schadensbild entscheidend ist die Verteilung dieser Stoffe innerhalb der Beschichtung oder an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Beton. So kann es zu Eigenspannungen im Verbundsystem, einem Erweichen der Beschichtung oder der Schwächung des

Verbundes zwischen Beschichtung und Beton kommen [43, S. 224f]. Ein Einfluss des Wasserzementwertes (mit $w/z = 0,45$ und $w/z = 0,65$) auf die ablaufenden osmotischen Prozesse konnte der Autor nicht feststellen [43, S. 95]. Neben den osmotischen Drücken wird auf die Effekte des kapillaren Saugens des Betons, der rückseitigen Durchfeuchtung und die Entstehung von Überdrücken durch Temperaturerhöhung des Verbundsystems eingegangen. Relativ hohe Kapillardrücke können sich bilden, wenn der Beton eine feine, vernetzte Kapillarporosität besitzt. Jedoch können Risse oder einzelne grobe Poren zu einer Entspannung führen. Aufgrund von Fehlstellen des Betongefüges sowie der abdichtenden Wirkung der meist feuchten Kernbereiche von vorderseitig beschichteten, dickwandigen Betonbauteilen sind durch die rückseitige Wasseraufnahme keine hohen Drücken zu erwarten. Ebenso wenig ist bei Temperaturänderungen von einem großen Einfluss auf den Aufbau von Drücken zu rechnen [43, S. 225f][42, S. 2].

Mithilfe der Methode der Finiten-Elemente wurden anhand der experimentellen Ergebnisse Spannungsanalysen am Verbundsystem zwischen Polymerbeschichtung und Beton durchgeführt. Aus den Berechnungen wurde abgeleitet, dass bereits relativ niedrige Drücke zu einer Vergrößerung einer Fehlstelle bzw. zur Blasenbildung führen können, da die sich aufbauenden Ablösespannungen nahe des Randes von Fehlstellen den Verbund zwischen Beton und Beschichtung schwächen [42, S. 4].

2.3.2.6 KLOPFER

KLOPFER spricht im Zusammenhang mit Beschichtungssystemen von einer gleichmäßigen Spannungsverteilung, welche durch das Auftreten von Zusatzspannungen im Bereich von Fehlstellen unterbrochen wird. Aufgrund ihrer Unvermeidbarkeit muss die gesamte Beschichtung in Bezug auf die Haftfähigkeit und Festigkeit den Bedingungen solcher Störstellen standhalten. Denn bei einer Überschreitung der zulässigen Spannung setzt sich die Fehlstelle ansonsten immer weiter über die Fläche der Beschichtung fort [58, S. 85f]. Die Normalspannungen σ werden im Bereich der Fehlstelle in Form von Scherspannungen τ an den Untergrund abgegeben, wobei ein Bereich von etwa der doppelten Schichtdicke parallel zur Fehlstelle betroffen ist. Normalspannungen können bei Trocknungs- und Alterungsprozessen der Beschichtung (selten), Temperaturänderungen und Schwind- und Quellvorgängen der Beschichtung oder des Untergrundes auftreten. Für τ kann ein Maximum von $1,5 \sigma$ bis $2,3 \sigma$ erreicht werden. Durch die Bestimmung der Normalspannung ist es dementsprechend möglich, die Anforderungen an die Beschichtung abzuleiten [58, S. 86].

Zu einer Hohlraumbildung unter einer Beschichtung kann es kommen, wenn die aneinanderhaftenden Schichten durch innere Gas-, Flüssigkeits- oder Festkörperdrücke, äußere Zug- oder Scherkräfte oder chemische Prozesse voneinander getrennt werden. Genauere Ausführungen zu den verschiedenen Formen der Hohlraumbildung sind in Kapitel 2.3.1 zu finden. Das Schadensbild der Blase kann nur durch innere Überdrücke von Gasen oder Flüssigkeiten bei Überschreitung der mechanischen Materialkennwerte erzeugt werden. Der Schadensmechanismus kann durch ein anderes Gas oder eine andere Flüssigkeit verursacht worden sein als das bei einer Untersuchung in einer Blase bestimmte Gas [58, S. 117f]. Blasen können sich bereits während bzw. kurz nach der Applikation bilden, wenn eingerührte oder aus dem Untergrund stammende Luft in der erhärtenden Beschichtung eingeschlossen wird. Darüber hinaus können sich Blasen nach der Erhärtung durch einen inneren Überdruck entwickeln, wodurch die Haftung zum Untergrund

2 Stand der Forschung

oder zwischen einzelnen Schichten und die Biegesteifigkeit der Deckschicht überwunden werden [58, S. 120ff]. KLOPFER hält die Blasenbildung einer Beschichtung durch Drücke aus dem porösen Untergrund für außergewöhnlich, da zum Überschreiten einer Haftzugfestigkeit von nur $0,1 \text{ N/mm}^2$ der hydrostatische Druck einer mehr als 10 m hohen Wassersäule notwendig wäre. Auch das Erhitzen eingeschlossener Luft um 60°C erzeugt lediglich einen Überdruck von ca. $0,05 \text{ N/mm}^2$, weshalb der Autor die Rolle der thermischen Ausdehnung eingeschlossener Gase wie Luft oder Wasserdampf als überbewertet ansieht [58, S. 123].

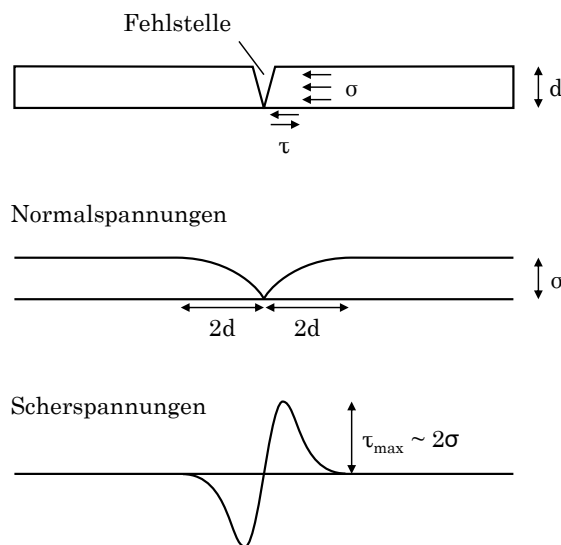


Abbildung 2.10: Verlauf der Normalspannungen σ und Scherspannungen τ im Bereich einer Fehlstelle einer Beschichtung nach [58, S. 85].

Eine rückwertige Durchfeuchtung des Betons kann allerdings eine osmotische Blasenbildung begünstigen. Die Höhe des osmotischen Druckes hängt in starkem Maße von der Konzentration der Lösung ab und steigt nahezu proportional mit ihr an. Für die Erklärung osmotischer Prozesse führt KLOPFER die Aktivität an. Wassermoleküle durchdringen eine semipermeable Membran von einem Bereich hoher zu einem Bereich niedrigerer Aktivität der Wassermoleküle, wobei ihre Aktivität in reinem Wasser 100 % beträgt und z. B. in einer Salzlösung $<100\%$. Da organische polymere Beschichtungen druckdicht und für Wasser jedoch diffusiv durchlässig sind, besitzen sie die Eigenschaften einer semipermeablen Membran. Bei Vorhandensein von Wasser mit hoher Aktivität außerhalb der Beschichtung sowie wasserlöslicher organischer Bestandteile zwischen einzelnen Lagen der Beschichtung oder zwischen Beschichtung und Untergrund können sich dort osmotische Drücke aufbauen. Schadensbilder mit einer osmotischen Blasenbildung sind dementsprechend besonders im Bereich von Unterwasseranstrichen und bei mit Schwitzwasser beanspruchten Beschichtungen vorzufinden [58, S. 126ff]. Durch die Diffusion von Lösungsmittel in die Blase verändert sich durch den Lösungsvorgang die Aktivität der Wassermoleküle, sie wird erhöht und gleicht sich der des anstehenden (ggf. reinen) Lösungsmittels an. Beim Erreichen gleicher Aktivitäten zu beiden Seiten der Membran wird der die Osmose antreibende Gradient ausgeglichen und ein Gleichgewichtszustand erreicht. Bei einer besonders biegesteifen Beschichtung hingegen kommt es anstelle einer Verdünnung der gelösten Stoffe durch weitere

2 Stand der Forschung

Diffusion von Wassermolekülen in die sich bildende Blase zu dem Aufbau osmotischer Drücke. Bei den Blaseninhaltsstoffen handelt es sich zumeist um Natrium- und Kalium-, seltener auch um Calciumverbindungen des zementgebundenen Baustoffes sowie Lösemittel und Härterbestandteile der Beschichtung [58, S. 128f]. Der Autor geht davon aus, dass die Poren des oberflächennahen Bereiches des Betonuntergrundes durch die Beschichtung verstopft werden. Die Blasenbildung findet häufig zwischen der durch Beschichtungsbestandteile verstopften Betonoberfläche und der darüber befindlichen Beschichtung statt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich die Blasen teilweise in dem Bereich bilden, wo sich nahe unter der Betonoberfläche ein nahezu undurchlässiges Gesteinskorn befindet [58, S. 130].

2.3.2.7 HENSEL

Von HENSEL (1995) wird die semipermeable Membran nach der klassischen Definition beschrieben, wonach diese lediglich durch das Lösungsmittel und nicht durch darin gelöste Moleküle oder Ionen durchdrungen werden kann [47, S. 106]. Für die Höhe der osmotischen Drücke sind weder Gewicht noch Größe der osmosefähigen Stoffe ausschlaggebend, sondern alleine deren Teilchenzahl. Aufgrund der dielektrolytischen Dissoziation in Wasser erzeugen Lösungen mit Elektrolyten daher höhere osmotische Drücke als Lösungen mit anderen Stoffen [47, S. 107]. Tabelle 2.5 gibt einen Überblick über die möglichen osmotischen Drücke verschiedener wasserlöslicher Stoffe bei 10°C und gegebener Konzentration.

Tabelle 2.5: Osmotische Drücke π wasserlöslicher Substanzen mit Molmasse M bei 10°C und gegebener Konzentration c nach HENSEL (1995) [47, S. 107].

Wässrige Lösungen	M (g/mol)	c (g/l)	c (mol/l)	π (N/mm ²)
Natriumchlorid	58,44	60	1,03	5,0
Natriumsulfat	142,04	70	0,49	3,5
Natriumcarbonat	105,99	60	0,57	3,0
Natriumnitrat	84,99	50	0,59	2,5
Natriumhydroxid	40,00	80	2,00	2,5
Kaliumchlorid	74,56	40	0,54	2,5
Kaliumnitrat	101,11	90	0,89	2,5
Kaliumhydrogencarbonat	100,12	65	0,65	2,5
Kaliumhydroxid	56,11	30	0,53	2,5
Kaliumacetat	98,15	100	1,02	2,5
Glucose	180,16	180	1,00	2,5
Methylacetat	198,31	75	0,38	2,5
Methanol	32,04	30	0,94	2,5
Ethanol	46,07	45	0,98	2,5

HENSEL beschreibt zum einen Blasen, welche sich durch aus dem Untergrund aufsteigende erwärmte Luft oder im Untergrund eingeschlossenes Lösungsmittel unmittelbar nach Applikation der Beschichtung bilden [47, S. 108ff]. Zum anderen werden die sich nach Wochen bis hin zu Jahren bildenden osmotischen Blasen als Schadensursache angegeben. Die semipermeable Membran bildet sich hierbei durch Carbonatisierung

2 Stand der Forschung

im oberen Bereich des Betons durch eine Verengung oder Verstopfung der Kapillarporen im Zementstein mit Calciumcarbonat. Oder aber das Calciumcarbonat oder Zersetzungsprodukte der organischen Beschichtung blockieren Fehlstellen in der Grundierung und es bildet sich eine semipermeable Membran zwischen der Grundierung und den nachfolgenden Schichten aus. Nach Meinung des Autors besitzt der Beton bei Porengrößen > 50 nm keine (semipermeablen) Eigenschaften mehr, durch welche es zum Aufbau osmotischer Drücke kommen könnte [47, S. 113]. Darüber hinaus werden den Deckschichten semipermeable Eigenschaften zugeschrieben [47, S. 110]. Zum Schadensbild der Blasenbildung kann es nur kommen, wenn die Deckschichten verformbar sind und der Verbund im Bereich der Blase geschwächt ist. Als Blaseninhaltsstoffe konnten Kaliumhydroxid und -carbonat, Natriumhydroxid und -carbonat sowie Calciumverbindungen festgestellt werden, vereinzelt auch Calciumcarbonat und geringe Mengen an Silikaten in Form von Bodenabsatz, wobei den Alkalihydroxiden und -carbonaten die größte Wirkung für den osmotischen Druckaufbau zugesprochen wird. Osmotische Blasen traten häufiger auf beschichteten Faserzementplatten und Betonen mit hoher Festigkeit als auf Betonen mit geringerer Festigkeit auf. Die Inhaltsstoffe der Blasen auf Betonen hoher Festigkeit zeichneten sich dabei außerdem durch höhere pH-Werte und Alkaligehalte aus, wobei sich der Autor auf die Arbeit von GÜNTER (1990) [42] bezieht. Ebenfalls zeigte die chemische Zusammensetzung des anstehenden Wassers einen Einfluss - Blasenbildung trat bei weichen Wässern schneller und in größeren Dimensionen auf als bei harten Wässern [47, S. 111].

2.3.2.8 FUNKE

In der Arbeit von FUNKE (1969) wurde die Einwirkung von Wasser auf Anstrichfilme untersucht. In Versuchen zur Wasseraufnahme konnte festgestellt werden, dass Wasser durch die Anstrichfilme hindurchdiffundieren und sich in der Grenzfläche zwischen Film und Untergrund (nicht korrodierendes Edelstahlblech) einlagern kann [35, S. 13]. Die daraus resultierenden Folgen sind Verlust der Haftung, Blasenbildung und Zerstörung des Untergrundes. Neben der passiven Einlagerung von Wasser in mechanisch durch Dehnung des Films gebildete Hohlräume werden osmotische Prozesse als wesentliche Schadensursache angenommen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich osmotisch wirksame Stoffe an der Grenzfläche befinden und der Anstrichfilm gegenüber Elektrolyten als semipermeable oder permeationsverzögernde Membran funktioniert [35, S. 13f].

2.3.2.9 FRICK

Nach FRICK (2006) ist die Blasenbildung bei Reaktionsharzen als Industrieboden- oder Parkhausbeschichtung überwiegend auf osmotische Prozesse zurückzuführen [34, S. 2]. Ihm zufolge ist die semipermeable Membran in der Regel nur für Wassermoleküle und ähnlich kleine Stoffe durchlässig, während sie von größeren Teilchen wie Salzen oder organischen Bestandteilen nicht durchquert werden kann. Bei Reaktionsharzbeschichtungen auf Betonuntergründen oder Zementestrichen stammt das für osmotische Prozesse notwendige Wasser aus dem Porensystem des zementgebundenen Baustoffes. Die osmosefähigen Stoffe kommen hauptsächlich in Form von Alkalihydroxiden (z. B. Natron- oder Kalilauge) aus dem zementgebundenen Baustoff oder als organische Bestandteile (z. B. Ethanol, Aceton, Benzylalkohol oder Amine) aus dem Beschichtungssystem. Bei hoher Luftfeuchtigkeit und niedrigen Temperaturen kann es während der

Erhärtung zum sogenannten Weissanlaufen kommen. Dies beschreibt die auf den Grundierschichten als weißer Niederschlag erkennbaren Carbamate, bei denen es sich um wasserlösliche und haftvermindernd wirkende Reaktionsharzprodukte des Härterers mit Wasser und Kohlenstoffdioxid handelt [34, S. 3]. Die Carbamatbildung sowie das Absanden können zu Fehlstellen in der Grundierung führen. Es wird argumentiert, dass eine wasserdampfdiffusionsoffene Mikrostruktur des polymeren Beschichtungssystems eine osmotische Blasenbildung verhindern und gleichzeitig undurchlässig für flüssiges anstehendes Wasser sein kann.

2.3.3 Kriterien der osmotischen Blasenbildung

Deutliche Übereinstimmungen finden sich bei den grundlegenden Kriterien, welche für den Aufbau osmotischer Drücke in mineralischen Baustoffen erfüllt sein müssen:

- die Verfügbarkeit von Wasser,
- ein Konzentrationsgefälle osmosefähiger Verbindungen,
- das Vorhandensein einer semipermeablen Membran und
- eine flüssigkeits- und druckdichte Beschichtung.

Damit es zur osmotischen Blasenbildung polymerer Beschichtungssysteme auf mineralischen Untergründen kommen kann, müssen alle genannten Parameter erfüllt sein. Die einzelnen Stichpunkte werden im Folgenden weiter ausgeführt.

Verfügbarkeit von Wasser

Eine zusätzliche Wasseraufnahme des Betons wird als rückwärtige Durchfeuchtung bezeichnet und kann zur Blasenbildung auf Betonuntergründen beitragen. Von vielen Autor*innen wird aber angegeben, dass die Feuchtigkeit der im Beton vorhandenen Porenlösung ausreichend ist, um den Aufbau osmotischer Drücke zu ermöglichen [42, S. 2][7][102, S. 15].

Konzentrationsgefälle

Damit die Prozesse der Diffusion und der Osmose ablaufen können, wird in beiden Fällen ein Konzentrationsgradient vorausgesetzt (siehe Kapitel 2.2). In Bezug auf osmotische Blasenbildung auf mineralischen Untergründen wird eine hohe Konzentration eines löslichen Stoffes im Bereich der sich entwickelnden Blase und eine vergleichsweise niedrigere Konzentration im darunterliegenden Bereich angenommen. Als osmotisch wirksame Stoffe kommen Ionen aus dem Beton, Bestandteile des Beschichtungssystems oder Verunreinigungen in Frage. In Versuchen mit osmotischer Blasenbildung bei beschichteten Betonen von BODE ET AL. (2009) konnten zum Beispiel Unterschiede in den Konzentrationen der Kalium- und Sulfationen zwischen Betonrand- und Betonkernbereich festgestellt werden [7, S. 5]. Zu den organischen Bestandteilen der Reaktionsharzprodukte, denen osmosefördernde Eigenschaften zugesprochen werden, gehören beispielsweise die als Härter eingesetzten Amine oder Lösemittel, wie Benzylalkohol [34, S. 3][8, S. 48].

Semipermeable Membran

Eine semipermeable Membran stellt eine Barriere dar, welche für einen selektiven Stofftransport sorgt. Nach der klassischen Definition wird sie so beschrieben, dass das Lösungsmittel diese Membran durchdringen kann und darin gelöste Stoffe daran gehindert werden. Die genaueren Grundlagen wurden in Kapitel 2.2.5 beschrieben. Im Bereich beschichteter Betonuntergründe können die Grundierung, die Beschichtung, der Verbundbereich von Grundierung und Beton, schwerlösliche Silikatnetzwerke oder ein einfacher Zementmörtel oder Beton als semipermeable Membran funktionieren [7, S. 2][43, S. 91][42, S. 2][49]. Im letzteren Fall gibt es unterschiedliche Ansätze für die Ausbildung einer Membran. Durch die Carbonatisierung der Betonrandzone kommt es zu einer Verfeinerung des Porensystems, wobei der Anteil der größeren Kapillarporen abnimmt und der Anteil feinerer Kapillarporen ansteigt [6, S. 151f]. Es besteht die Vermutung, dass der verengte Porenraum eine Barriere für den Transport einiger Substanzen darstellen kann, also die Eigenschaften einer semipermeablen Membran entwickelt. Da ebenfalls eine Anpassung der Mörtel- oder Betonrezeptur zu einer Verfeinerung des Porensystems führen kann (zum Beispiel über den Wasserzementwert, durch eine Anpassung der Sieblinie oder den Einsatz von Zusatzstoffen), müsste dementsprechend der gesamte Baustoff an sich die Funktion einer semipermeablen Membran erfüllen können. Eine andere Erklärung sind aus gelösten Silikaten und mehrwertigen Kationen gebildete schwerlösliche Silikatnetzwerke, wie sie bei Polymersilikatmörteln zu finden sind. Dieser Vorgang ähnelt der Reaktion von Wasserglas mit mehrwertigen Kationen. Die sich bildenden schwerlöslichen Silikatnetzwerke können innerhalb des mineralischen Baustoffes eine semipermeable Wand ausbilden [7, S. 2].

Drücke

Nach IGNOUL ET AL. (2004) sind durch osmotische Prozesse Drücke von mehr als $2,5 \text{ N/mm}^2$ möglich [49]. Auf der Grundlage von Gradienten der Kalium-Sulfat-Konzentration zwischen dem Betonkern- und dem Betonrandbereich berechneten BODE ET AL. (2009) einen theoretischen osmotischen Druck von $0,018 \text{ N/mm}^2$ [7, S. 5]. Bei Versuchen von WOLFF ET AL. (2007) trat ein lokales Adhäsionsversagen der Beschichtung bereits bei Drücken von etwa $0,15 \text{ N/mm}^2$ auf [104, S. 448]. STARK (2008) erwähnt die Bedeutung osmotischer Drücke im Bereich der Gesteinskörnung bei der Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR), bei der man Drücke von bis zu 18 N/mm^2 annimmt; in diesem Szenario bildet sich auf der Oberfläche des alkalireaktiven Gesteinskorns ein Reaktionssaum aus C-S-H Phasen, welcher die Eigenschaften einer semipermeablen Membran aufweist. Während das bei der AKR entstandene Gel nicht aus dem Inneren des Gesteinskorns hinausgelangt, kann Alkali-Hydroxid-Lösung aus der Porenlösung des Zementsteins die Membran passieren. Der Konzentrationsunterschied zwischen Gel und Porenlösung führt zu einem Transport von Lösung in das Gesteinskorn und zum Aufbau osmotischer Drücke [94, S. 36ff]. Im Rahmen der Blasenbildung bei Beschichtungssystemen wird die Deckschicht oder das gesamte Beschichtungssystem als druckdichte Zellenwand angesehen. Allerdings ist hierbei auch die Biegesteifigkeit der druckdichten Schicht von Bedeutung - bei einer biegesteifen Beschichtung können nur wenige Lösemittelteilchen in die sich bildende Blase gelangen und es findet unmittelbar ein Druckaufbau statt, während eine Beschichtung mit einer geringeren Biegesteifigkeit dem sich aufbauenden Druck der einströmenden Teilchen eher nachgibt und es zu einer stärkeren Verformung kommt.

3 Methodik

3.1 Osmometer-Versuche

3.1.1 Geräte- und Versuchsaufbau

Im Rahmen der Forschungsarbeit wurde eine Reihe von Osmometerversuchen durchgeführt. Grundkonzept des Osmometers ist ein offener oder geschlossener Versuchsaufbau, bei dem zwei Lösungen über eine Membran miteinander verbunden sind. Abbildung 3.1 zeigt den Versuchsaufbau mit den sich in Betrieb befindenden Osmometern und Abbildung 3.2 eine schematische Darstellung.

Die Lösungen befinden sich in druckdichten Kammern aus Acrylglas, sogenannten Halbzellen oder Flanschen. Als Membran wurden mineralische Baustoffproben (Mörtel-Scheiben) mit einem Durchmesser von 160 mm und einer Dicke von etwa 10 mm verwendet. Die Probescheiben werden am Randbereich vor Versuchsbeginn mit Epoxidharz versiegelt. Aufgrund der in den Versuchen verwendeten konzentrierten Salzlösungen wurden zur Vermeidung von Korrosionsprozessen Kunststoffe als Herstellungsmaterial der Osmometer gewählt. Mithilfe von Dichtungsringen lässt sich der Übergang von Halbzelle zu Probe im Bereich der Harz-Beschichtung abdichten und ein Lösungsaustritt oder ein Druckabfall verhindern. Über jeweils zwei Nadelventile können beide Kammern mit Lösung befüllt oder entleert werden. Jedes Osmometer ist außerdem mit einem Druck- und einem Temperatursensor ausgestattet. Die Drucksensoren sind mit einem Datenlogger (*Combilog 1020* der Firma Th. Friedrichs & Co.) verbunden, welcher deren Signale erfasst, umwandelt und an einen Computer weiterleitet.

Dort lassen sich mithilfe einer Software (*ComGraph32*) die Verläufe von Druck und Temperatur in Echtzeit aufzeichnen. Gemessen wird die atmosphärische Druckdifferenz, die Differenz zwischen dem in der Osmometer-Kammer herrschenden absoluten Druck und dem Atmosphärendruck. [101] Die Datenaufzeichnung der Drucksensoren erfolgt in geringen Zeitabständen (2 Messwerte pro Minute), um kleinste Einflüsse

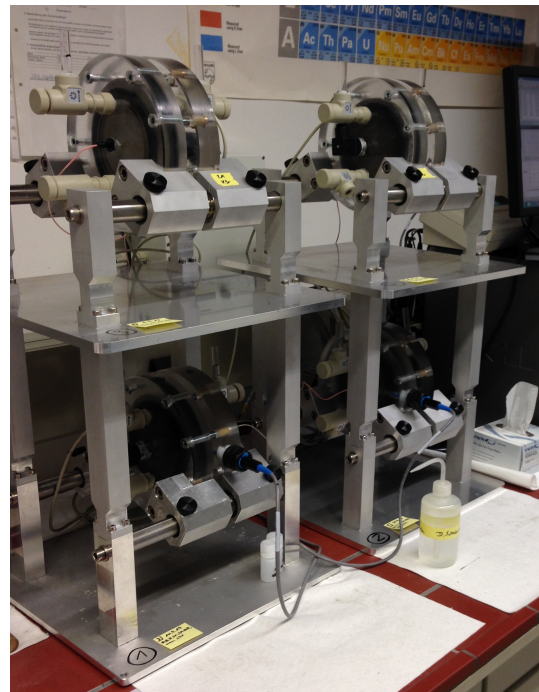


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau mit vier Osmometer-Apparaturen.

3 Methodik

auf die Osmometer-Versuche zu erfassen. Da dies jedoch bei Messzeiträumen von bis zu mehreren Monaten gleichzeitig zu einem großen Datenvolumen führt, werden die Daten im Anschluss an die Messung mit einem Filter reduziert. Dieser bildet aus jeweils 120 Messpunkten den Mittelwert, wodurch die Zeitabstände auf 1 Messwert pro Stunde reduziert werden.

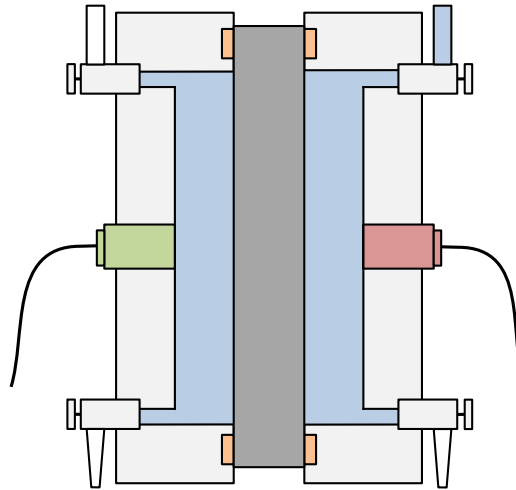


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines Osmometers mit konzentrierter Lösung (linke Halbzelle, blau), entionisiertem Wasser (rechte Halbzelle mit gefülltem Standrohr, blau), Membran (dunkelgrau), Dichtungen (orange), Ventilen (oben und unten an den Halbzellen), Drucksensor (grün) und Temperatur- sowie teilweise Leitfähigkeitssensor (rot).

Des Weiteren wird in einem Osmometer mithilfe einer Leitfähigkeitselektrode und eines Multi-Parameter Analysers (C3410 der Firma Consort) die elektrische Leitfähigkeit sowie die Temperatur gemessen. Am Ende eines Versuches werden die Lösungen und die Probenscheibe für die Röntgenfluoreszenzanalyse präpariert (siehe Kapitel 3.4). In den Versuchen wird nur jeweils die Halbzelle mit konzentrierter Lösung druckdicht verschlossen. Das obere Ventil der H_2O -Kammer bleibt geöffnet, um Lösung nachzufüllen und den Aufbau eines Unterdruckes zu vermeiden.

In späteren Versuchen, die nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit sind, hat es sich bewährt, die Proben selbst in Acrylglasringe einzukleben und die Abdichtung gegenüber den Halbzellen im Bereich dieser Ringe anzuordnen. Dadurch konnten Abdichtungsprobleme durch eine nicht ganz plane Probenoberfläche besser vermieden werden.

3.1.2 Qualitätsmanagement

Nach Fertigstellung der Osmometer wurde ihre Dichtigkeit geprüft. Hierzu wurden die Geräte unter Verwendung einer luft- und wasserundurchlässigen Kunststoffscheibe (anstelle einer Probe) verschlossen. Anschließend wurde ein Luftdruck von etwa $0,05-0,10 \text{ N/mm}^2$ in der druckdichten Osmometer-Kammer eingestellt und eingeschlossen. Über einen Zeitraum von min. 48 h konnte nun getestet werden, ob die Geräte luftdicht sind und den Druck aufrechterhalten. Sowohl bei der Probenpräparation als auch beim Einbau der Probenscheiben muss besonders behutsam gearbeitet werden, um Undichtigkeiten am Gerät zu

verhindern. Die Proben können zerbrechen, wenn die Osmometer zu stark verschraubt werden. Gleichzeitig wird der Kontaktbereich zwischen Probe und Osmometer nicht vollständig verschlossen, wenn das Gerät nicht fest genug verschraubt wird. Wirft die Beschichtung der Proben Blasen auf oder bleiben Schleifspuren nach dem Schleifvorgang der Harzbeschichtung zurück, können sich ebenfalls Wegsamkeiten bilden. Neben der Überprüfung der Druckdichtigkeit wurden weitere Kontrollversuche durchgeführt, deren Ergebnissen in Kapitel 5.1.4 (ab S. 114) dargelegt werden.

3.2 Diffusionsversuche

Neben den Osmometern zur Druckmessung wurden auch Diffusionsversuche an kleinen Osmometern durchgeführt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.3 zu finden. Bei diesen Versuchen sind die Osmometer-Kammern nicht druckdicht verschlossen und dementsprechend ohne Drucksensoren ausgestattet.

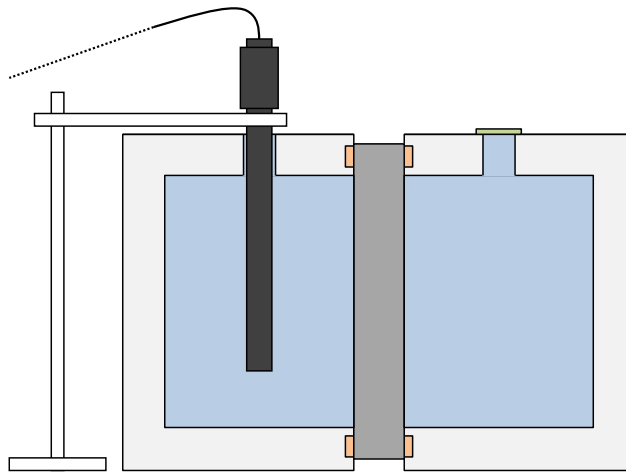


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines kleinen Osmometers für Diffusionsversuche mit konzentrierter Lösung (linke Halbzelle, blau), entionisiertem Wasser (rechte Halbzelle, blau), Membran (dunkelgrau), Dichtungen (orange) und Parafilm an den Öffnungen der Halbzellen (grün) sowie Leitfähigkeitselektrode (schwarz, beispielhaft in der linken Halbzelle) mit Halterung.

Die Öffnungen der Halbzellen sind lediglich mit Parafilm verschlossen, um ein Verdampfen der Lösungen zu verhindern. Ähnlich wie in den Hauptversuchen wird eine Probenscheibe mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Dicke von 10 mm zwischen zwei Osmometer-Kammern eingesetzt, welche jeweils mit entionisiertem Wasser bzw. konzentrierter Lösung gefüllt werden. In Abständen von zwei Wochen wird aus beiden Kammern Lösung entnommen, mithilfe der RFA deren Elementkonzentrationen analysiert und wieder zurück in die Kammern gegeben. Es findet außerdem in beiden Kammern eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit statt. Somit kann die Entwicklung der Elementkonzentrationen und der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen in Abhängigkeit der Versuchsdauer nachvollzogen werden. Weitere Informationen zu den Analysemethoden der elektrischen Leitfähigkeit und der Röntgenfluoreszenzanalyse sind in den folgenden Kapiteln 3.3 und 3.4 zu finden.

3.3 Elektrische Leitfähigkeit

3.3.1 Grundlagen

Maßgebend für die elektrische Leitfähigkeit ist eine elektrische Leitung, also der Transport einer elektrischen Ladung. In den Versuchen dieser Arbeit geschieht dies im Elektrolyten durch die Bewegung freier Ladungsträger, der in wässriger Lösung dissoziierten, positiv und negativ geladenen Ionen. Dem elektrischen Strom steht ein materialspezifischer Widerstand gegenüber, welcher im Falle eines Elektrolyten unter anderem in Abhängigkeit der Konzentration gelöster Ionen und deren Beweglichkeit steht. Da Wasser durch Eigendissoziation nur eine geringe Anzahl der Ionen H_3O^+ und OH^- bildet, besitzt es im reinen Zustand lediglich eine schwache elektrische Leitfähigkeit. Sie steigt allgemein durch die Dissoziation von Ionen an, da dadurch die Anzahl freier Ladungsträger erhöht wird [2, S. 82f]. Bei niedrigen Ionenkonzentrationen besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Konzentration. Bei höheren Konzentrationen, wie z. B. für Natriumchloridlösung ab einer Konzentration von 1,6 mol/l, steigt die Leitfähigkeit geringer an als zuvor, was unter anderem anhand von Ionenwechselwirkungen erklärt werden kann [2, S. 84f][46, S. 63]. Bei der Anwendung eines elektrischen Feldes beginnen die Ionen zu wandern, während ihre Ionenatmosphäre, eine Art Wolke entgegengesetzt geladener Ionen, erst verzögert auf die Bewegung reagiert. Daraus ergibt sich eine Verschiebung der positiven und negativen Ladungszentren innerhalb der Ionenatmosphäre [53, S. 463]. Bei diesem sogenannten Relaxationseffekt baut sich ein entgegengesetztes lokales elektrisches Feld auf, welches die Ionenbewegung verringert und zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt. Dieser Verzögerungseffekt nimmt durch die Elektrophorese zu. Hierbei kommt es durch das elektrische Feld während einer Messung zu einer Bewegung der positiv und negativ geladenen Ionen in entgegengesetzte Richtungen [29, S. 1046f].

Die elektrische bzw. spezifische Leitfähigkeit σ (oder auch κ) wird in der Einheit Siemens pro Meter (S/m) angegeben (1 S entspricht $1 \Omega^{-1}$ (ohm^{-1})). Sie ist der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ρ (in Ωm) eines Materials gegen den Transport elektrischer Ladung. Der spezifische Widerstand kann außerdem ausgedrückt werden als der Quotient aus der Größe des elektrischen Feldes E und der Stromdichte j (siehe Gleichung 3.1) [29, S. 1042f]. Unter der Annahme eines homogenen Materials in Form eines Zylinders mit der Querschnittsfläche A (in m^2) und der Länge l (in m) kann das elektrische Feld E als Quotient aus der elektrischen Potentialdifferenz bzw. der Spannung U (in V) und der Länge des Zylinders l (in m) beschrieben werden. Die Stromdichte j bezeichnet die Strommenge I (in A), welche durch einen Leiter mit der Querschnittsfläche A (in m^2) fließt (siehe Gleichung 3.2) [29, S. 1042f].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad ; \quad \rho = \frac{E}{j} \quad (3.1)$$

$$E = \frac{U}{l} \quad ; \quad j = \frac{I}{A} \quad (3.2)$$

Gemäß des Ohm'schen Gesetzes ergibt sich aus dem Quotienten von Spannung und Strommenge der Widerstand R (in Ω), zu dem sich der spezifische Widerstand proportional verhält. [29, S. 1043] Der Quotient

3 Methodik

aus Querschnittsfläche und Länge bildet die Proportionalitätskonstante, dessen Kehrwert bei Leitfähigkeits-
elektroden der sogenannten Zellkonstante entspricht.

$$\rho = \frac{E}{j} = \frac{U}{I} \cdot \frac{A}{l} = R \cdot \frac{A}{l} \quad (3.3)$$

Nach Messung des Widerstandes kann anhand von Gleichung 3.3 die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung
berechnet werden [29, S. 1044].

3.3.2 Geräte

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (LF) erfolgte in den Osmometer-Versuchen mit 4-poligen LF-
Elektroden (Typ *SK41T* der Firma Consort) mit einer Zellkonstante von $1,0 \text{ cm}^{-1}$ und integriertem Tem-
peraturmessfühler zur Temperaturkompensation und einem LF-Meter (*C3410* der Firma Consort). Der
Messbereich der Elektroden reicht von 0-200 mS/cm und der des LF-Meters von 0-2.000 mS/cm. Die
Auflösung des LF-Meters beträgt abhängig von der Zellkonstante der Elektrode bis zu $0,001 \mu\text{S}/\text{cm}$. Eine
niedrigere Zellkonstante von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ist für Lösungen mit niedrigen LF-Messwerten bzw. Ionenkonzen-
trationen geeignet, während z. B. für saline Lösungen Elektroden mit einer Zellkonstante von 10 cm^{-1}
verwendet werden. Mit einer Zellkonstante von $1,0 \text{ cm}^{-1}$ wurden Elektroden gewählt, welche bei niedrigen,
hohen sowie sich ändernden Konzentrationen des Elektrolyten wirksam messen können. Aufgrund von
Abnutzungseffekten der Elektroden muss die Zellkonstante regelmäßig mithilfe von Standardlösungen
kalibriert werden.

Für die Messungen in den Diffusionsversuchen wurde eine andere Leitfähigkeitselektrode (*TetraCon 325*
der Firma WTW) mit einer Zellkonstante von $0,475 \text{ cm}^{-1}$ und integriertem Temperaturmessfühler zur
Temperaturkompensation und einem dazugehörigen Messgerät (*Cond 3310* der Firma WTW) verwendet. Die
Messbereiche mit den entsprechenden Auflösungen sind in Tabelle 8.1 im Anhang (S. 157) dargestellt und
stammen aus der Bedienungsanleitung des Herstellers. Die Leitfähigkeitselektrode besitzt einen Messbereich
von $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ bis $2 \text{ S}/\text{cm}$.

3.3.3 Qualitätsmanagement

Mithilfe der Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird die Veränderung der Lösung in der Halbzelle
mit entionisiertem Wasser überprüft. Da sich die LF in Abhängigkeit der Ionenkonzentration einer Lösung
verändert, wurden Verdünnungsreihen von Natriumchlorid- und Kaliumbromidlösungen erstellt und
mit zwei Leitfähigkeitselektroden der Osmometer-Versuche (LF_1 und LF_2) sowie einer LF-Elektrode der
Diffusionsversuche (LF_D) gemessen. Die Messergebnisse der LF-Elektroden der Osmometer-Versuche liegen
dicht beieinander und wurden je Lösung gemittelt (LF_{MW}). Die einzelnen Messdaten und Mittelwerte sind
in Tabelle 8.2 im Anhang (S. 158) zu finden. Die Mittelwerte und die dazugehörigen Trendlinien sind in
Abbildung 3.4 dargestellt, die Funktionen der Trendlinien in Tabelle 3.1.

3 Methodik

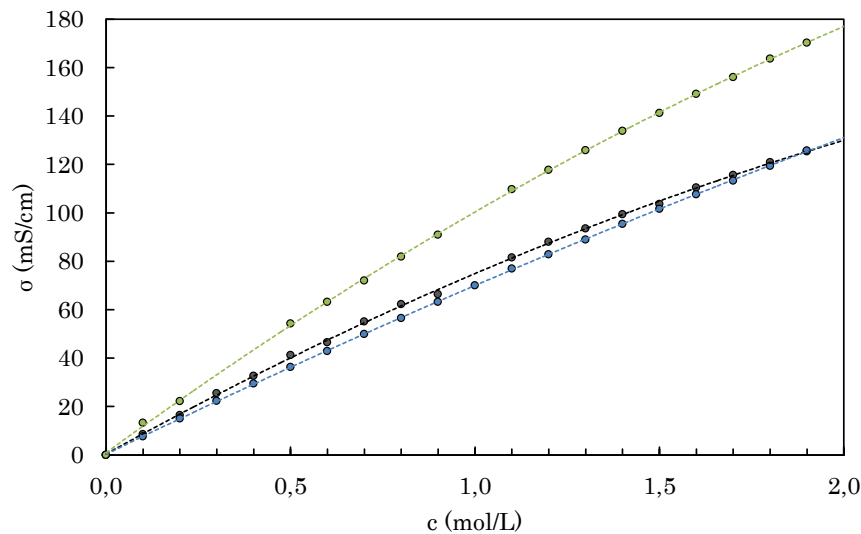


Abbildung 3.4: Elektrische Leitfähigkeit gemessen mit Elektroden für die Osmometer-Versuche in Abhängigkeit der Konzentration der *NaCl*-Lösung (schwarz) und *KBr*-Lösung (blau) sowie Messungen mit einer Elektrode für die Diffusionsversuche in Abhängigkeit der Konzentration der *NaCl*-Lösung (grün).

Die Messdaten der Osmometer-Elektroden der beiden Verdünnungsreihen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Während die Funktion der Messung von Kaliumbromid (blau) einen gleichbleibenden, eher linearen Anstieg der LF aufweist, zeigt die Funktion von Natriumchlorid (schwarz) bis zu ca. 1,0 mol/l einen vergleichsweise stärkeren Anstieg und von 1,0-1,9 mol/l eine Verringerung der Steigung. Bei einer Konzentration von 1,9 mol/l schneiden sich beide Graphen wieder bei einem Wert von etwa 125,5 mS/cm.

Tabelle 3.1: Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Trendlinien von den Leitfähigkeitsmessungen der *NaCl*- und *KBr*-Verdünnungsreihen mit den Elektroden der Osmometer- und Diffusionsversuche.

Versuch	Lösung	Funktion	R ²
Osmometer	NaCl	$y = -9,7257x^2 + 84,23x + 0,4062$	0,9997
	KBr	$y = -4,2789x^2 + 73,939x + 0,3177$	1,0000
Diffusion	NaCl	$y = -11,382x^2 + 110,81x + 0,9108$	0,9999

Im Gegensatz dazu zeigt die Messung mit der LF-Elektrode der Diffusionsversuche mit Natriumchlorid (grün) einen stärkeren Anstieg. Ähnlich zur Elektrode aus den Osmometer-Versuchen, verringert sich die Steigung ab ca. 1,0 mol/l; bei einer Konzentration von 1,9 mol/l wird ein LF-Wert von 170,3 mS/cm erreicht. Der Unterschied zwischen der schwarzen und der grünen Kurve, welche jeweils an einer Natriumchlorid-Lösung gemessen wurden, kann auf die Verwendung unterschiedlicher Messgeräte zurückgeführt werden. Sie unterscheiden sich in der Zellkonstante der Leitfähigkeitselektrode sowie im Messbereich, welche deutlich voneinander abweichen (siehe Abschnitt 3.3.2). Zur mathematischen Annäherung wurden für alle drei Messreihen quadratische Funktionen verwendet. Das Bestimmtheitsmaß beträgt jeweils mindestens 0,9997. Bei der Messung der LF-Elektrode für die Diffusionsversuche wurden zwei Ausreißer bei 0,3 mol/l und 0,4 mol/l entfernt.

3 Methodik

Um den Matrixeinfluss der Lösungen durch Auswaschung von Ionen aus der Probe in Bezug auf die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessung zu überprüfen, wurden *KBr*-Verdünnungsreihen mit drei verschiedenen Konzentrationen (0,0, 0,1 und 0,5 mol/l) an Calciumhydroxid hergestellt und gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Die schwarze Kurve dient als Referenzkurve, da die Lösungen kein Calciumhydroxid enthalten. Bis 0,5 mol/l Kaliumbromid zeigen die beiden anderen Kurven jeweils etwa die gleichen Werte und liegen gleichbleibend um ca. 8,8 bis 9,7 mS/cm über den Referenzwerten. Bei 1,0 mol/l Kaliumbromid verringert sich dieser Abstand für die Lösung mit 0,5 mol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und bei 2,0 mol/l *KBr* fällt der Messwert für 0,5 mol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ um ca. 8,0 mS/cm unterhalb der Referenzkurve, während sich nun der Abstand der Kurve mit 0,1 mol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Referenzkurve verringert. Während die Referenzkurve unterhalb der beiden anderen Messkurven liegt, verlaufen letztere bis etwa 1 mol/l *KBr* nahezu gleich. Aufgrund der höheren Konzentration an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wäre die grüne Kurve (mit 0,5 mol/l) jedoch oberhalb der blauen Kurve (mit 0,1 mol/l) zu erwarten gewesen. Durch das Vorhandensein von Ca^{2+} und OH^- Ionen wird die elektrische Leitfähigkeit bei niedrigen *KBr*-Konzentrationen erhöht. Die entgegengerichtete Wirkung des Calciumhydroxids bei hohen *KBr*-Konzentrationen, also bei einer insgesamt hohen Dichte an Ionen in der Lösung, könnte auf den bereits genannten Verzögerungen der Ionenbewegungen durch Relaxation und Elektrophorese beruhen (vgl. Kapitel 3.3.1). Diese Verzögerungen werden bereits bei höheren Konzentrationen von Kaliumbromid bei der Referenzlösung angenommen und sollten entsprechend der Konzentration an Calciumhydroxid verstärkt werden. Dies könnte das Absinken der grünen Kurve im Bereich hoher Kaliumbromid-Konzentrationen erklären. Unklar bleibt jedoch, weshalb die grüne Kurve bei niedrigen *KBr*-Konzentrationen nicht oberhalb der blauen Kurve liegt. Das verwendete Calciumhydroxid lag in Pulverform vor und wurde nicht hinsichtlich einer Carbonatisierung untersucht. Dies würde jedoch einen enormen Einfluss auf die Messung der elektrischen Leitfähigkeit haben und könnte eine Fehlerquelle darstellen. Die Ergebnisse weiterer Kontrollversuche werden aufgrund des Zusammenhangs mit weiteren Analysen in Kapitel 5.1.4 (ab S. 114) dargelegt.

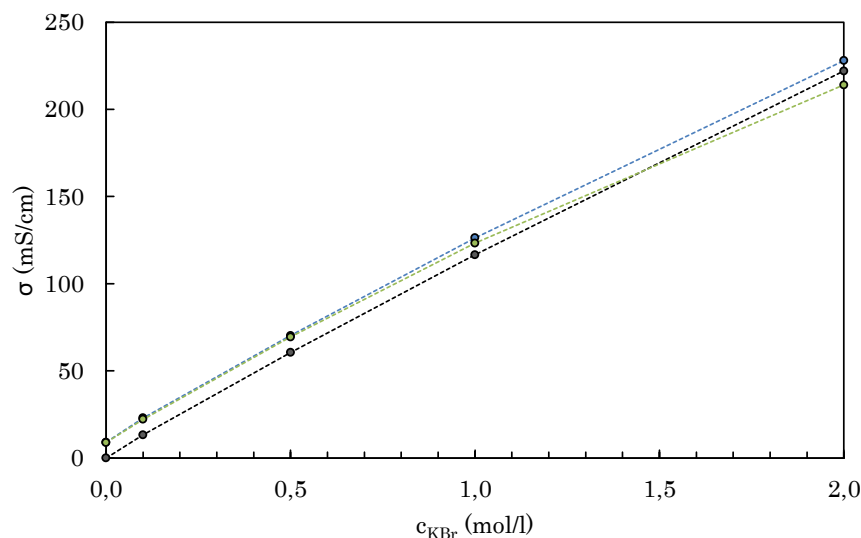


Abbildung 3.5: Einfluss der Calciumhydroxid-Konzentration auf die elektrische Leitfähigkeit von Verdünnungsreihen einer Kaliumbromid-Lösung. Es wurden Lösungen mit 0,0 mol/l (schwarz), 0,1 mol/l (blau) und 0,5 mol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (grün) und jeweils 0,0, 0,1, 0,5, 1,0 und 2,0 mol/l *KBr* angesetzt und mithilfe einer Leitfähigkeitselektrode gemessen.

3.4 Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die während der Osmometer-Versuche ablaufenden Transportprozesse sowie Wechselwirkungen zwischen der Probe und den beiden Lösungen sind zur Klärung der Hypothesen von zentralem Interesse. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurde als Methode gewählt, um die Elementkonzentrationen in den Lösungen der Osmometer- und Diffusionsversuche zu bestimmen und die Elementverteilung über den Querschnitt der als Membran eingesetzten Mörtelproben zu untersuchen. Auf diesem Weg sollen Rückschlüsse darüber gezogen werden, ob und in welcher Menge bzw. Geschwindigkeit gelöste Stoffe die Proben durchdringen können. Außerdem soll überprüft werden, ob sich über den Probenquerschnitt ein Konzentrationshorizont ausbildet und sich somit die Art und Lage einer semipermeablen Membran abzeichnet. Für die quantitative Analyse der Lösungen wurden mithilfe von Verdünnungsreihen und unter Verwendung eines internen Standards Kalibrierkurven erstellt, welche eine elementspezifische, qualitative sowie quantitative Analyse zulassen. Bei den Mörtelproben konnte mithilfe des Mappings die Verteilung bzw. Anreicherung von Elementen über den Probenquerschnitt bestimmt werden.

3.4.1 Grundlagen

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse stellt eine Methode der qualitativen und quantitativen Elementanalyse dar. Das zu untersuchende Probenmaterial wird hierzu mit Röntgenstrahlung beschossen. Trifft die Strahlung auf ein Atom, wird dieses angeregt und ionisiert, indem es ein Elektron der inneren Schalen emittiert. Auf den freigewordenen Platz rückt ein Elektron aus einer äußeren Schale, einem höher liegenden Energieniveau nach. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen wird in Form von charakteristischer Röntgenfluoreszenzstrahlung emittiert, mithilfe eines Halbleiterdetektors erfasst und als Signal verarbeitet. Die Größe dieser Energiedifferenz beziehungsweise ihre Wellenlänge ist elementspezifisch, weshalb sich mithilfe dieser Analysemethode die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe bestimmen lässt [91, S. 308]. Über die Anzahl der Signale der einzelnen Elemente kann unter Verwendung geeigneter Standards eine quantitative Analyse erfolgen. Die jeweiligen Messungen können sowohl punktförmig als auch als Flächenmessung erfolgen; bei letzterem spricht man vom sogenannten (Element-)Mapping, durch welches man Informationen über die räumliche Verteilung der Elemente erhält.

3.4.2 Geräte

Die Messungen wurden mithilfe einer orts aufgelösten μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (XGT 7200 der Firma Horiba Jobin Yvon) durchgeführt. Die Bedienung und Auswertung erfolgte an einem Computer mit der entsprechenden Firmensoftware (XGT 7000 der Firma Horiba Jobin Yvon). Bei dem Gerät handelt es sich um ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer. Es verfügt über eine 1,2 mm sowie eine 10 μ m Kapillare; durch letztere ist eine Auflösung bis in den Mikrometerbereich möglich. Zur Erzeugung der Strahlung dient eine Röntgenröhre mit Rhodium als Anode. Deren charakteristische Röntgenstrahlung kann durch die Wahl eines Filters bei der Detektion unterdrückt werden, wodurch es ebenfalls zum Signalverlust anderer Wellenlängen kommt.

3.4.3 Quantitative Lösungsanalyse

Mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden die Konzentrationen gelöster Stoffe in den Lösungen der Osmometer-Versuche sowie der Diffusionsversuche bestimmt. Die Methode ermöglicht eine quantitative Elementanalyse von Lösungen mithilfe von Kalibrierreihen ohne sowie unter Verwendung eines internen Standards. Bei den zu bestimmenden Elementen handelt es sich um Kalium und Brom des Salzes Kaliumbromid (KBr) sowie Chlor des Salzes Natriumchlorid ($NaCl$). Die Wahl der geeigneten Kalibrierfunktion (linear oder quadratisch) fand über die Gerätesoftware statt und erfolgte jeweils auf der geringsten berechneten Standardabweichung.

Die in dieser Arbeit entwickelte Untersuchungsmethode mit internem Standard wurde im Rahmen einer studentischen Abschlussarbeit [66] optimiert und validiert. Die Analyse der Lösungen aus den Osmometer-Versuchen erfolgte stets nach Beendigung des Versuchs.

Da die Halbzellen der Diffusionsversuche nicht druckdicht verschlossen wurden, konnten diese Lösungen während des laufenden Versuches in regelmäßigen Abständen (in situ) beprobt und analysiert werden. Nach jeder Messung musste die entnommene Lösung wieder in die Diffusions-Halbzellen zurückgegeben werden, um eine Veränderung des Systems zu verhindern. Durch die Zugabe von Natriumiodidlösung wären die Versuche kontaminiert worden, weshalb die RFA-Messungen der Lösungen aus den Diffusionsversuchen ohne internen Standard gemessen wurden.

3.4.3.1 Analysemethode ohne internen Standard

Für die quantitative Analyse von Lösungen wurde zuerst eine Methode unter Verwendung eines externen Standards und ohne internen Standard entwickelt. Diese Methode wird bei den Lösungen der Diffusionsversuche angewandt. Hierbei wurden jeweils für Natriumchlorid und Kaliumbromid insgesamt 21 Kalibrierlösungen mit definierten Konzentrationen des Analyten mit 0,1 mol/l Abständen im Bereich von 0,0 bis 2,0 mol/l angesetzt. Als Lösungsmittel wurde entionisiertes Wasser verwendet. Die Kalibrierlösungen wurden in 2,5 ml Küvetten pipettiert und nacheinander in der RFA gemessen. Für die Punktmessungen wurde die 1,2 mm Kapillare verwendet, da die Lösung als homogener Stoff angesehen werden kann und durch einen großen Kapillardurchmesser ein großer Messbereich erfasst wird. Die Messungen fanden unter Vakuum im Detektorraum statt; bei den Proben handelt es sich um Flüssigkeiten, weshalb im Probenraum nicht mit Vakuum gearbeitet werden konnte. Da die Röntgenröhre Rhodium-Peaks erzeugt, welche sich mit dem Peak von Chlor überlagern, wurde für den Nachweis von Natriumchlorid ein Filter zur Unterdrückung der Rhodium-Signale verwendet (Filtereinstellung 3). Damit einhergehend werden die Signale anderer Elemente etwas abgeschwächt. Für den Nachweis von Kaliumbromid konnte auf die Verwendung eines Filters verzichtet werden (Filtereinstellung 4). Die genauen Messparameter sind Tabelle 8.3 im Anhang (S. 162) zu entnehmen. Aus den Intensitäten der einzelnen Messwerte und durch Eingabe der jeweils dazugehörigen bekannten Konzentrationen wurde mit der RFA-Software eine Kalibrierkurve erstellt. Die von der Konzentration abhängigen Intensitäten der Messwerte auf der Kalibrierkurve können nun mit einer Kalibrierfunktion beschrieben werden. Aus der von der Intensität abhängigen Änderung der Konzentration wiederum ergibt sich die Analysenfunktion. Sie stellt den externen Standard dar und ermöglicht der Software einen Abgleich

3 Methodik

bei Messungen unbekannter Proben und die Bestimmung ihrer Elementkonzentrationen. Tabelle 3.2 zeigt die Analysenfunktionen mit der Konzentration c und der Intensität I_A sowie ihre Standardabweichung σ und Abbildung 3.6 die Kalibrier- und Analysenkurven für Chlor, Brom und Kalium.

Tabelle 3.2: Analysenfunktionen und Standardabweichung σ der Kalibrierkurven für die quantitative Lösungsanalyse ohne internen Standard.

Lösung	Element (Linie)	Funktion	σ (mol/l)
NaCl	Cl (K_α)	$c = 0,0770 \cdot I_A$	0,044
	Na (-)	-	-
KBr	Br (L_α)	$c = 0,0149 \cdot I_A$	0,068
	K (K_α)	$c = 9 \cdot 10^{-7} \cdot I_A^2 + 0,003 \cdot I_A + 0,0419$	0,060

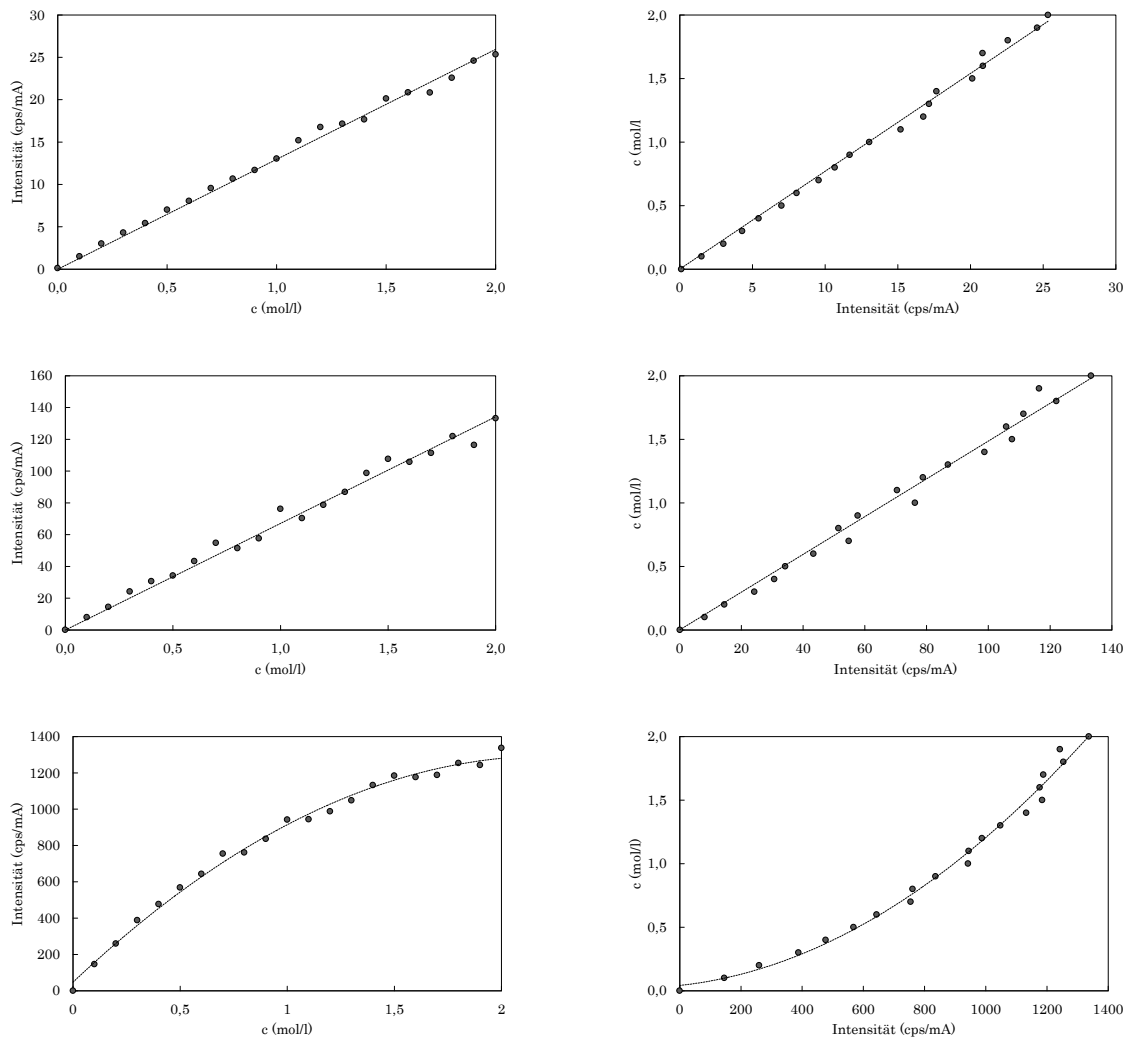


Abbildung 3.6: Kalibrier- (links) und Analysenkurven (rechts) für Chlor (oben), Brom (Mitte) und Kalium (unten).

Natriumchlorid wurde anhand der K_α -Linie von Chlor bei 2,622 keV ausgewertet, Kaliumbromid anhand

3 Methodik

der L_{α} -Linie von Brom bei 1,481 keV und der K_{α} -Linie von Kalium bei 3,314 keV. Die Analysenfunktionen von Chlor und Brom sind linear, die Funktion von Kalium ist quadratisch.

Die Genauigkeit der Methode hängt stark von der Präzision der Messdurchführung ab, wie z. B. der Füllhöhe der Küvette, dem Abstand des Probestisches vom Detektorraum sowie von Matrixeffekten durch die zu untersuchende Lösung selbst. Diese Faktoren können durch die Verwendung eines internen Standards eliminiert werden. Jedoch lässt sich bei der Versuchsanordnung der Diffusionsversuche kein interner Standard hinzumischen, da die Lösung nach der RFA-Messung wieder in die Versuchsapparatur zurückgeführt wird und es dann zu einer Kontamination kommen würde. Um den Einfluss der Matrix zu untersuchen, wurde eine Verdünnungsreihe von Kaliumbromid (mit den Konzentrationen 0,0, 0,1, 0,5, 1,0 und 2,0 mol/l) mit drei verschiedenen Konzentrationen an Calciumhydroxidlösung (0,0, 0,1 und 0,5 mol/l) gemischt. Die Ergebnisse der RFA-Messungen sind in Abbildung 3.7 dargestellt; die Lösungen wurden hierfür einfach gemessen. In den Diagrammen ist die aus den Kalibrierkurven berechnete Konzentration c_{IST} gegen die tatsächliche Konzentration der Kaliumbromidlösung c_{SOLL} aufgetragen. Die grau gestrichelte Diagonale mit der Bedingung $c_{IST} = c_{SOLL}$ stellt eine ideale, also vollständige Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den tatsächlichen Konzentrationen der Lösungen dar.

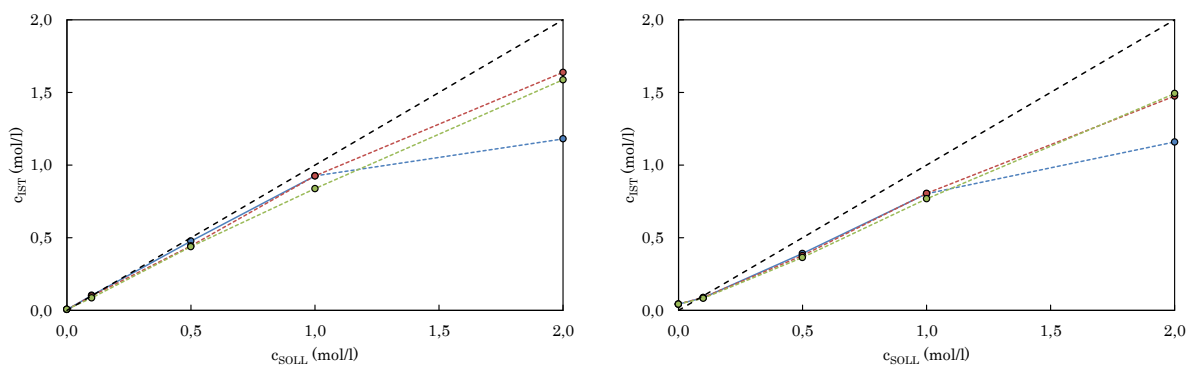


Abbildung 3.7: Einfluss der Lösungsmatrix auf die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse von Brom (links) und Kalium (rechts). Zum Vergleich wurde als Matrix 0,0 mol/l (blau, Referenzlösungen), 0,1 mol/l (rot) und 0,5 mol/l (grün) Calciumhydroxidlösung verwendet. Als Analyt dient eine 0,0, 0,1, 0,5, 1,0 und 2,0 molare Kaliumbromidlösung.

Bei beiden Konzentrationen der Calciumhydroxidlösung sowie bei der Referenzlösung sieht man eine Tendenz. Je höher die tatsächliche Analytkonzentration ist, umso größer ist die Abweichung der Messwerte. Hierbei liegen die Messwerte jeweils unterhalb der tatsächlichen Konzentrationen. Bei 2,0 mol/l KBr liegt die gemessene Brom-Konzentration der Referenzlösung mit 1,18 mol/l deutlich unterhalb der Soll-Konzentration und unterhalb der Konzentrationen der beiden anderen Lösungen mit 1,64 mol/l (für $c_{Ca(OH)_2} = 0,1$ mol/l) bzw. 1,59 mol/l (für $c_{Ca(OH)_2} = 0,5$ mol/l). Die Werte für Kalium verhalten sich ähnlich.

Für die Nutzung dieser Messmethode ist also zu beachten, dass die Genauigkeit der Messergebnisse mit zunehmender Konzentration des Analyten (z. B. Kalium- und Bromidionen) abnimmt. Die Konzentration der als Matrix dienenden Calciumhydroxidlösung zeigt keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Messmethode.

3.4.3.2 Analysemethode mit internem Standard

Bei den Osmometer-Versuchen findet die Probenahme der Lösungen aus den Halbzellen erst nach Beendigung des Versuches statt. Dementsprechend ist bei diesen Versuchen die Hinzugabe eines internen Standards möglich, um die Genauigkeit der Messergebnisse zu verbessern. Bei der Analyse von Flüssigkeit wird lediglich im Detektorraum unter Vakuum gearbeitet, da die Lösungen im Vollvakuum verdampfen würden bzw. sich kein Vakuum aufbauen ließe. Durch den Abstand zwischen Probe und Detektorraum und die darin befindliche Luft wird die Röntgenstrahlung leicht abgeschwächt. Kommt es zwischen einzelnen Messungen zu Abweichungen des Abstandes, verändert dies die Intensität der detektierten Signale und dadurch auch die gemessenen Konzentrationen. Bei Verwendung eines internen Standards, wird dieser ebenfalls abgeschwächt und die entstandenen Abweichungen können kompensiert werden. Folgende Eigenschaften muss der interne Standard dabei besitzen:

- gute Wasserlöslichkeit,
- ähnliches Ansprechverhalten wie der Analyt,
- enthält nicht die zu bestimmenden Elemente des Analyten,
- erzeugt Signale, welche sich gut von denen des Analyten unterscheiden lassen.

Als interner Standard wurde das Salz Natriumiodid NaI gewählt. Es besitzt bei $20^{\circ}C$ eine Wasserlöslichkeit von $1,790\text{ g/l}$ und zeigte in den RFA-Messungen ein ähnliches Ansprechverhalten wie die Analyten. Da das Natrium der $NaCl$ -Lösungen durch seine schwachen Signale nicht mit der gewählten Methode quantitativ zu bestimmen ist, stellt der Natriumanteil des internen Standards NaI kein Problem dar. Des Weiteren erzeugt Natriumiodid im RFA-Spektrum ausgeprägte Signale des Iods, wodurch es sich gut von den Analyten unterscheiden lässt. Damit erfüllt die Substanz alle Anforderungen für die Verwendung als interner Standard. Als externer Standard wurden Kalibrierlösungen verwendet, welche ein Gemisch aus einer Lösung mit definierter Konzentration des Analyten und einer Lösung mit definierter Konzentration an Natriumiodid darstellen. Die weiterentwickelte Methode umfasst somit eine Kombination aus internen (Natriumiodid) und externen Standard (Kalibrierlösungen). Für die Analyse von Natriumchlorid wurden die Signale von $Cl-K_{\alpha}$ bei $2,622\text{ keV}$ und $I-L_{\beta}$ bei $4,221\text{ keV}$ und für Kaliumbromid die Signale von $K-K_{\alpha}$ bei $3,314\text{ keV}$, $Br-K_{\alpha}$ bei $11,924\text{ keV}$ und $I-L_{\alpha}$ bei $3,938\text{ keV}$ ausgewertet. Mithilfe der RFA-Software ist die Verwendung der $I-L_{\alpha}$ -Linie als Standard für die Auswertung der $Cl-K_{\alpha}$ -Linie nicht möglich, weshalb auf die $I-L_{\beta}$ -Linie ausgewichen wurde [66, S. 70]. Basierend auf der Löslichkeit in Wasser und der Intensität der Signale wurde für den internen Standard eine Konzentration von 2 mol/l (vor dem Vermischen mit der Kalibrierlösung bzw. einer Probe) festgelegt. Für die Punktmessung wurde wieder die $1,2\text{ mm}$ Kapillare verwendet. Da die Röntgenröhre Rhodium-Peaks erzeugt, welche sich mit dem Peak von Chlor überlagern, wurde für den Nachweis von Natriumchlorid wie beim Messverfahren ohne internen Standard die Filtereinstellung 3 verwendet. Für den Nachweis von Kaliumbromid konnte auf die Verwendung eines Filter wieder verzichtet werden (Filtereinstellung 4). Die Messeinstellungen am Gerät entsprechen denen der Methode ohne internen Standard und sind ebenfalls in Tabelle 8.3 im Anhang (S. 162) zu finden. Genau wie bei der Methode ohne internen Standard wurde aus den Intensitäten der einzelnen Messwerte und durch Eingabe der jeweils dazugehörigen bekannten Konzentrationen mit der RFA-Software eine Kalibrierkurve erstellt. Für die

3 Methodik

Auswertung wurde nun allerdings die Intensität des Analyten I_A ins Verhältnis zur Intensität des internen Standards I_S gesetzt (I_A/I_S). Die von der Konzentration abhängigen relativen Intensitäten der Messwerte auf der Kalibrierkurve können nun mit einer Kalibrierfunktion beschrieben werden. Aus der von der relativen Intensität abhängigen Änderung der Konzentration wiederum ergibt sich die Analysenfunktion, welche für alle drei Funktionen quadratisch ist. Abbildung 3.8 zeigt die Kalibrier- und Analysenkurven für Chlor, Brom und Kalium unter Verwendung eines internen Standards und Tabelle 3.3 die Analysenfunktionen mit der Konzentration c und der Intensität I sowie ihre Standardabweichung σ .

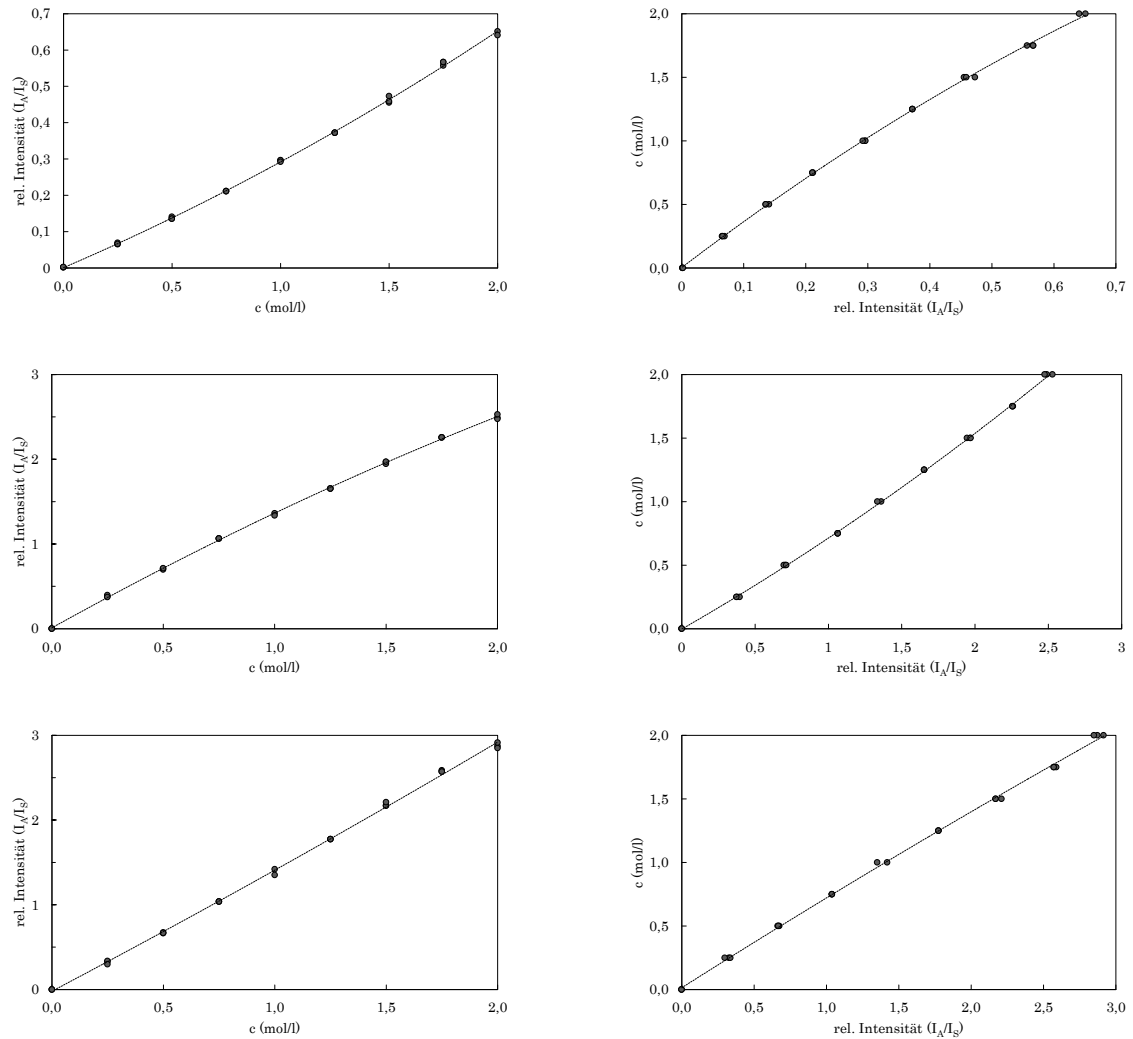


Abbildung 3.8: Kalibrier- (links) und Analysenkurven (rechts) für Chlor (oben), Brom (Mitte) und Kalium (unten) unter Verwendung des internen Standards *NaI*.

3 Methodik

Tabelle 3.3: Analysenfunktionen und Standardabweichung der Kalibrierkurven für die quantitative Lösungsanalyse mit internen Standard.

Lösung	Element (Linie)	Funktion	σ (mol/l)
NaCl	Cl (K_{α})	$c = -1,0231 \cdot (I_A/I_S)^2 + 3,7150 \cdot (I_A/I_S) + 0,0030$	0,016
	Na (-)	-	-
KBr	Br (K_{α})	$c = 0,0541 \cdot (I_A/I_S)^2 + 0,6620 \cdot (I_A/I_S) - 0,0030$	0,015
	K (K_{α})	$c = -0,0143 \cdot (I_A/I_S)^2 + 0,7208 \cdot (I_A/I_S) + 0,0140$	0,021

Für die Analysemethode mit internem Standard wurden im Rahmen von Untersuchungen durch [66] die Nachweis-, Erfassungsgrenzen und Bestimmungsgrenzen der drei Elemente bestimmt. Die Definitionen und Berechnungsgrundlagen der Grenzwerte entstammen aus [60, S. 188ff]. Zunächst wurden der Leerwert bzw. der arithmetische Mittelwert der Leerprobe \bar{y}_L und die Standardabweichung der Leerprobe s_L anhand der beiden folgenden Gleichungen bestimmt, wobei n der Anzahl der Messungen der Leerproben (mit $n = 10$) und $\bar{y}_{L,i}$ den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Messungen (i) entspricht.

$$\bar{y}_L = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_{L,i} \quad (3.4)$$

$$s_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{L,i} - \bar{y}_L)^2}{n - 1}} \quad (3.5)$$

Als Nachweisgrenze y_{NG} bezeichnet man bei der Röntgenfluoreszenzanalyse die kleinste nachweisbare Menge bzw. den Grenzwert, ab dem ein Element mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 50 % nachgewiesen werden kann. Er kann mithilfe von \bar{y}_L und s_L ermittelt werden.

$$y_{NG} = \bar{y}_L + 3 \cdot s_L \quad (3.6)$$

Die Erfassungsgrenze y_{EG} bezeichnet die Mindestmenge, welche mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann und ergibt sich aus der doppelten Nachweisgrenze.

$$y_{EG} = \bar{y}_L + 6 \cdot s_L \quad (3.7)$$

Die Bestimmungsgrenze y_{BG} beschreibt die kleinste Menge, die mit einer definierten Richtigkeit und Präzision mit einem Fehlerrisiko von 5 % quantifiziert und mit folgender Gleichung berechnet werden kann.

$$y_{BG} = \bar{y}_L + 10 \cdot s_L \quad (3.8)$$

3 Methodik

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 dargestellt und als Verhältnis zwischen der Intensität des Analyten I_A und des internen Standards I_S ausgedrückt. Bei der Analyse von Proben mit unbekanntem Konzentrationen wurde folgendermaßen vorgegangen. Nach einem Osmometer-Versuch wurde je Kammer die Lösung in ein Becherglas abgefüllt und zum Homogenisieren verrührt. Aus dem Becherglas wurden nun 15 mL Lösung in einen verschließbaren Kunststoffbehälter überführt und kühl gelagert. Für die RFA-Messung wurden die Lösungen ca. eine Stunde lang an der Raumtemperatur erwärmt und kurz geschüttelt. Es wurde nun mit Vollpipetten jeweils 5 ml Probenlösung und 1 ml Standardlösung entnommen und vermischt. Aus diesem Gemisch wurde 2,5 mL Lösung in eine Küvette pipettiert. Die Küvette wurde anschließend in die RFA eingesetzt und gemessen. Liegt das Intensitätsverhältnis $y (= I_A / I_S)$ unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze y_{NG} aus Tabelle 3.4 ($y < y_{NG}$), gilt das Element als nicht nachgewiesen. Ist das Intensitätsverhältnis größer oder gleich der Nachweisbarkeitsgrenze aber kleiner als die Bestimmungsgrenze ($y_{NG} \geq y < y_{BG}$), gilt der Analyt als nachgewiesen. Bei relativen Intensitäten größer oder gleich der Bestimmungsgrenze ($y \geq y_{BG}$) kann die Elementkonzentration bestimmt und angegeben werden.

Tabelle 3.4: Nachweis- (y_{NG}), Erfassung- (y_{EG}) und Bestimmungsgrenzen (y_{BG}) der quantitativen Lösungsanalyse mit internen Standard ausgedrückt als Intensitätsverhältnis zwischen Analyt und Standard (I_A / I_S) für die Elemente Chlor, Brom und Kalium mit der entsprechenden Elementlinie.

	Cl (K_{α}) (I_A / I_S)	Br (K_{α}) (I_A / I_S)	K (K_{α}) (I_A / I_S)
y_{NG}	0,002831244	0,001358530	0,005490117
y_{EG}	0,004071196	0,002421271	0,006718288
y_{BG}	0,005724466	0,003838258	0,008355850

Ähnlich wie bei den Messungen ohne internen Standard wurden Untersuchungen zum Einfluss der Matrix durchgeführt. Hierzu wurde wieder eine Verdünnungsreihe von Kaliumbromid (mit den Konzentrationen 0,0, 0,1, 0,5, 1,0 und 2,0 mol/l) mit drei verschiedenen Konzentrationen an Calciumhydroxidlösung (0,0, 0,1 und 0,5 mol/l) gemischt und anschließend der Standard NaI hinzugegeben. Die Ergebnisse der RFA-Messungen sind in Abbildung 3.9 dargestellt; die Lösungen wurden hierfür einfach gemessen. In den Diagrammen ist die aus den Kalibrierkurven berechnete Konzentration c_{IST} gegen die tatsächliche Konzentration der Kaliumbromidlösung c_{SOLL} aufgetragen. Die grau gestrichelte Diagonale mit der Bedingung $c_{IST} = c_{SOLL}$ stellt die vollständige Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den tatsächlichen Konzentrationen der Lösungen dar. Insbesondere bis zu einer Konzentration des Analyten von 1,0 mol/l zeigen alle drei Lösungen eine hohe Messgenauigkeit mit nur geringen Abweichungen von +0,02 bis +0,04 mol/l für Brom. Bei 2,0 mol/l Kaliumbromid steigt die Abweichung bis zu +0,31 mol/l (bei $c_{Ca(OH)_2} = 0,1$ mol/l) an. Die Werte für Kalium liegen wieder in einem ähnlichen Bereich. Insgesamt liegen die Abweichungen bei der Verwendung von Natriumiodid deutlich unterhalb der Messungen ohne internen Standard (vgl. Abb. 3.7 auf S. 55).

3 Methodik

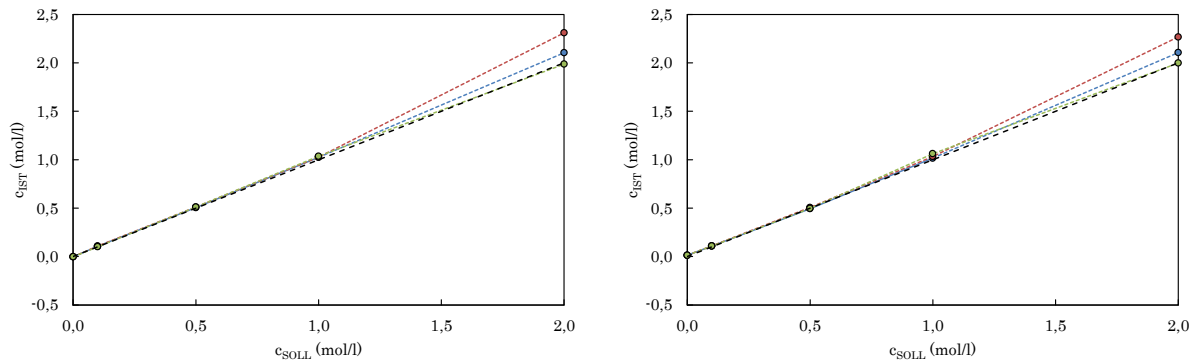


Abbildung 3.9: Einfluss der Lösungsmatrix auf die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse von Brom (links) und Kalium (rechts) unter Einsatz eines Internen Standards. Zum Vergleich wurde als Matrix 0,0 mol/l (blau, Referenzlösungen) 0,1 mol/l (rot) und 0,5 mol/l (grün) Calciumhydroxidlösung verwendet. Als Analyt dient eine 0,0, 0,1, 0,5, 1,0 und 2,0 molare Kaliumbromidlösung. Die Lösungen wurden im Verhältnis 5:1 mit dem internen Standard gemischt.

3.4.4 Elementverteilungsmapping

Mithilfe der RFA erfolgte ein Elementverteilungsmapping über den Probenquerschnitt. Ziel dieser Untersuchung ist es zu erkennen, ob es in der Probe zu einer Anreicherung gelöster Stoffe aus der konzentrierten Lösung während des Transportvorganges kommt. Nach dem Osmometerversuch wird die Mörtelprobe ausgebaut und die Oberflächen kurz mit Leitungswasser abgespült. Anschließend wird ein Stück mit den Maßen von ca. 10 mm · 10 mm · 20 mm aus der Probe herausgebrochen. Aus der gebrochenen Probe wird mithilfe einer Präzisionssäge eine ebene Fläche des Probenquerschnittes gesägt. Die Probenpräparation ist schematisch in [Abbildung 3.10](#) dargestellt.

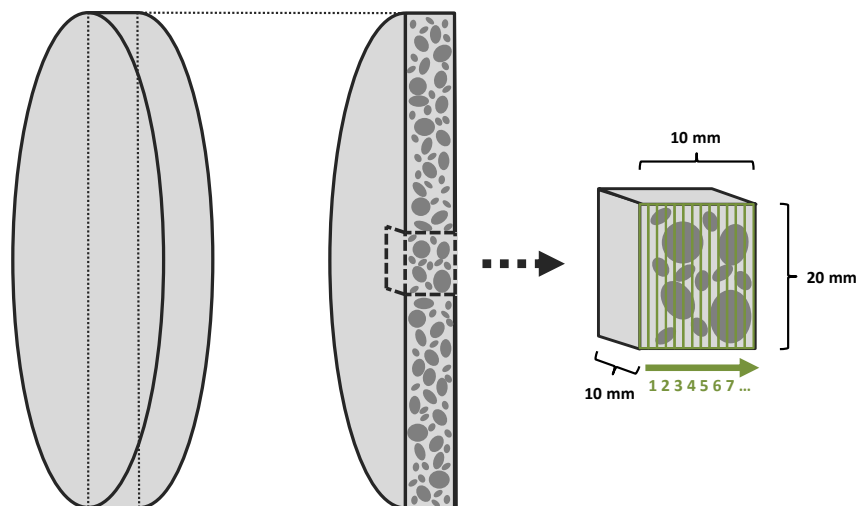


Abbildung 3.10: Schematische Probenpräparation und Unterteilung der RFA-Mappingfläche in Einzelspektren mithilfe der Funktion *Spectrum Generation* (grün) [Quelle: eigene Abbildung].

3 Methodik

Zum Spülen des Sägeblattes wurde anstelle von Leitungswasser Isopropanol verwendet, um ein Auswaschen der Probe möglichst zu vermeiden. Um weitere Transportprozesse gelöster Stoffe in der Probe zu unterbinden, wurde sie angelehnt an DIN EN ISO 12570 [22] bei 65°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die getrockneten Proben wurden nun mithilfe des *Mappings* in der RFA gemessen. Die Messeinstellungen sind Tabelle 8.6 im Anhang (S. 164) zu entnehmen. Bei der Messung von Chlor wurde auf die Verwendung eines Filters zur Unterdrückung des Rhodium-Signals der Röntgenröhre bewusst verzichtet. Hierdurch wird das *Cl*-Signal zwar abgeschwächt. Durch die Verwendung eines Filters kommt es allerdings ebenfalls zu einer Verminderung sämtlicher anderer Signale und anstelle der 10 μm Kapillare hätte hierbei lediglich die 1,2 mm Kapillare verwendet werden können. Bei einem Probenquerschnitt von fast 10 mm lässt eine Kapillare mit 1,2 mm Durchmesser keine hinreichende Auflösung der Mappingfläche zu. Die Messungen fanden unter Teil-Vakuum im Detektorraum statt.

Nach der Messung wurde eine quantitative Elementanalyse mithilfe der Fundamentalparametermethode (FPM) durchgeführt. Für diese Methode wird ein externer Standard verwendet, welcher mit den selben Parametern gemessen wird wie die Proben. Als Standard wird ein Portlandzement mit der Bezeichnung "NIST 1885a" des National Institute of Standards & Technology (NIST) in Form eines Presslings verwendet, da dieser eine ähnliche chemische Zusammensetzung besitzt wie das Probenmaterial. Seine chemische Zusammensetzung ist Tabelle 8.7 im Anhang (S. 164) zu entnehmen.

Als Ergebnis des Elementmappings erhält man eine zweidimensionale Elementverteilung über den gesägten Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch. Die in den Abbildungen linke und rechte Grenze der Probe entspricht jeweils der Probenoberseite oder -unterseite während der Herstellung. Je heller die Pixel in den Elementverteilungsbildern erscheinen, umso mehr Signale des jeweiligen Elementes wurden detektiert. Durch die Erstellung von Einzelspektren lassen sich die Elementverteilungsbilder in Abschnitte unterteilen. Auf der rechten Seite von Abbildung 3.10 ist schematisch dargestellt, wie sich die Elementverteilungsbilder der Probe mit der Funktion *Spectrum Generation* in einzelne Spektren (grün) zerlegen lassen. Jedes Einzelspektrum enthält Informationen aus einer Messfläche einer definierten Probentiefe. Die Probe wird von der linken (0 mm) bis zur rechten Probenseite (X mm) in mehrere Schichten unterteilt, welche jeweils einem Spektrum entsprechen (grüne Rechtecke). Anschließend wird jedes einzelne Spektrum quantitativ mithilfe der FPM unter Zuhilfenahme des Standards quantitativ ausgewertet. Die daraus gewonnene Elementkonzentration wird in Form des Masseanteils der Oxide (M.-%) gegen die Probentiefe in Diagrammen aufgetragen. Somit sollen Aussagen darüber getroffen werden, wie sich die Elementkonzentrationen über die Probentiefe verändern.

3.5 Quecksilberdruckporosimetrie (MIP)

Die Quecksilberdruckporosimetrie (engl. *mercury intrusion porosimetry*, MIP) ermöglicht eine indirekte Bestimmung der Porosität und der Porengrößenverteilung. Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch diese Analysemethoden Rückschlüsse auf den Stofftransport, insbesondere den Prozess der Osmose, und die Eigenschaften der semipermeablen Membran gezogen werden.

3.5.1 Grundlagen

Bei der MIP wird flüssiges Quecksilber mithilfe von Druck in poröse Probenmaterialien gepresst. Es eignet sich deshalb so gut für diese Methode, da es aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung und seines großen Kontaktwinkels von $>90^\circ$ auf den meisten Feststoffoberflächen nicht imstande ist diese zu benetzen oder Poren ohne das Aufbringen eines äußeren Druckes zu füllen [36, S. 3ff]. Verglichen mit Quecksilber besitzt Wasser mit 20° bis 30° einen deutlich geringeren Kontaktwinkel und benetzt die meisten Feststoffoberflächen [1, S. 61]. Die erforderliche Größe des Druckes p ist hierbei von der Oberflächenspannung γ des Quecksilbers, dem Kontaktwinkel θ zwischen Quecksilber und Probenmaterial und dem Porenradius r des porösen Materials abhängig. Unter der Annahme kreiszylindrischer Poren gilt der folgende Zusammenhang der sogenannten *Washburn*-Gleichung.

$$p \cdot r = 2\gamma \cdot \cos(\theta) \quad (3.9)$$

Nach ALIGIZAKI (2006) wird für Quecksilber eine Oberflächenspannung von $\gamma = 0,485 \text{ N/m}$ angenommen und für den Kontaktwinkel mit zementgebundenen Baustoffen Werte im Bereich von $\theta = 130^\circ$ bis 142° [1, S. 68], nach GABER (1989) im Bereich von 116° bis 142° bzw. häufig $141,3^\circ$. Da es sich bei γ und θ um Konstanten handelt, kann der Radius als Funktion des Einpressdruckes berechnet werden. Je kleiner die Porenradien sind, umso größer ist der benötigte Einpressdruck, um die Poren mit Quecksilber zu füllen [36, S. 3]. Durch schrittweise Erhöhung des Druckes werden immer kleinere Poren gefüllt. Das kumulierte Porenvolumen ergibt sich schließlich über das Volumen des eindringenden Quecksilbers in Zusammenhang mit dem Einpressdruck [26, S. 12]. Die Porosität ϵ wird über das Schüttvolumen V_B , der Differenz aus dem Volumen der leeren Messzelle und des nicht von der Probe gefüllten Raumes des Quecksilbers, und das Skelettvolumen V_S , der Differenz aus Schüttvolumen und dem bei der Hochdruckmessung insgesamt in die Probe eingebrachten Quecksilbervolumens, bestimmt (siehe Gleichung 3.10) [26, S. 20].

$$\epsilon = \frac{V_B - V_S}{V_B} \quad (3.10)$$

Allerdings sind Poren in zementgebundenen Baustoffen ein zumeist sehr heterogenes System, in welchem unterschiedlich große Poren miteinander verbunden sind. Daher kommt es vor, dass größere Poren teilweise nur über Poren mit kleineren Radien zugänglich sind. Bei diesen sogenannten Flaschenhalsporen muss zum Einpressen von Quecksilber der Druck für die jeweils kleineren Porenradien aufgewandt werden. Bei der Auswertung wird der benötigte Druck dann den kleineren Poren zugeschrieben, während die dahinterliegenden größeren Poren nicht berücksichtigt werden können [36, S. 6f]. Neben all diesen offenen Poren kann ein zementgebundener Baustoff auch geschlossene Poren besitzen. Diese können nicht mit Quecksilber gefüllt werden und sind mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie nicht erfassbar [26, S. 20]. Die Methode eignet sich für Proben mit Porendurchmessern im Bereich von etwa $0,004 \mu\text{m}$ bis $400 \mu\text{m}$, was unter anderem auf die momentane Grenze des maximal aufbringbaren Absolutdruckes von 400 MPa (entspricht ca. 4 nm Porendurchmesser) zurückzuführen ist [26, S. 6f]. Aufgrund der hohen Drücke kann es außerdem zu mechanischen Veränderungen der Probe und ihrer Poren kommen, welche mit in das Ergebnis

einfließen. Die MIP bildet dementsprechend nicht die wahre Porenradialverteilung eines zementgebundenen Baustoffes ab, sondern vielmehr das erreichbare Porenvolumen als Funktion der Porengröße und gilt als ein vergleichendes Verfahren [1, S. 69] [26, S. 7].

3.5.2 Proben und Gerät

Aus den Mörtel-Scheiben wurden aus der Probenmitte Stücke mit den Maßen von ca. 10 mm · 10 mm · 20 mm entnommen, ähnlich wie bei der Präparation für das Elementmapping mit der RFA (siehe Abbildung 3.10). Die Stücke wurden beschriftet und angelehnt an DIN EN ISO 12570 [22] bei 65°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, da Quecksilber nicht in Poren eindringen kann, welche bereits mit einer anderen Flüssigkeit gefüllt sind. Trotz der geringeren Trocknungstemperatur im Vergleich zur 105°C-Trocknung ist auch bei den gewählten Bedingungen mit einer Veränderung der Porenstruktur zu rechnen [1, S. 87f]. Nach der Trocknung wurden die Proben in das Messgerät (*Auto Pore III* der Firma Micrometics) gegeben und die Messungen zur Bestimmung der Porenradialverteilung und Porosität nach DIN ISO 15901-1 [26] durchgeführt. Für die Messungen wurden ein Kontaktwinkel von 141,3° und eine Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0,485 N/m angenommen und für die Auswertung zugrunde gelegt [1, S. 68].

3.6 Trockenrohddichte und Porosität mittels Wasseraufnahme

Die Trockenrohddichte wurde angelehnt an DIN EN 1015-10 [17] bestimmt. Die Proben wurden als Mörtelprismen mit den Abmessungen 40 mm · 40 mm · 160 mm hergestellt und 56 Tage in gesättigter Calciumhydroxid-Lösung unter Wasser gelagert. Anschließend wurden sie für die Bestimmung der Porositätskennwerte mittels Wasseraufnahme sowie der kapillaren Wasseraufnahme in Proben mit den Abmessungen 40 mm · 40 mm · 5 mm bzw. 40 mm · 40 mm · 40 mm gesägt und bei 65°C bis zur Massenkonzanz getrocknet, gewogen und ihre Kantenlängen ausgemessen. Die „Massenkonzanz gilt als erreicht, wenn die Massenänderung bei drei aufeinanderfolgenden Wägungen mit einem Abstand von jeweils 24 h weniger als 0,1 % der Gesamtmasse beträgt“ [22, S. 8]. Diese Bedingungen gelten auch im Folgenden zum Erreichen der Massenkonzanz. Die Trockenrohddichte wurde für jede Rezeptur als Mittelwert aus allen zur Porosität und Wasseraufnahme verwendeten 11 Prüfkörpern bestimmt.

Die Porositätskennwerte mittels Wasseraufnahme sind in Anlehnung an [13, S. 7] bestimmt worden. Die dafür benötigten Proben wurden als Mörtelprismen mit den Maßen 40 mm · 40 mm · 160 mm hergestellt und nach 56 Tagen Unterwasserlagerung (in gesättigter Calciumhydroxid-Lösung) für die einzelnen Messungen wie folgt präpariert. Die freie Wasseraufnahme wurde unter Atmosphärendruck erfasst. Hierzu wurden Proben mit den Abmessungen von 10 mm · 10 mm · 20 mm aus den Mörtelprismen gesägt und angelehnt an DIN EN ISO 12570 [22] bei 65°C bis zur Massenkonzanz getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Proben gewogen, unter Atmosphärendruck unter Wasser gelagert und erneut täglich gewogen, bis sich eine Massekonzanz eingestellt hat. Die freie Wasseraufnahme ϕ_{WA} kann anschließend mithilfe der Masse der getrockneten Probe m_{tr} und der unter Atmosphärendruck mit Wasser gesättigten Probe m_{WA} sowie der Trockenrohddichte der Probe ρ_{tr} und der Dichte des Wassers ρ_w anhand der folgenden Gleichung berechnet werden und wurde aus 4 Messungen gemittelt.

3 Methodik

$$\phi_{WA} = \frac{m_{WA} - m_{tr}}{m_{tr}} \cdot \frac{\rho_{tr}}{\rho_w} \cdot 100\% \quad (3.11)$$

Für die Bestimmung der offenen Porosität werden die Proben ähnlich wie bei der freien Wasseraufnahme präpariert, allerdings nicht bei Atmosphärendruck, sondern angelehnt an [13, S. 7] für 3 Stunden bei 25 mbar im Vakuum und anschließend für 24 Stunden bei 150 bar Druck unter Wasser gelagert. Die offene Porosität ϕ_{VD} kann mit der folgenden Gleichung mithilfe der Masse der getrockneten Probe m_{tr} und der unter Vakuum und Druck mit Wasser gesättigten Probe m_{VD} sowie der Trockenrohddichte der Probe ρ_{tr} und der Dichte des Wassers ρ_w berechnet werden und wurde aus 4 Messungen gemittelt.

$$\phi_{VD} = \frac{m_{VD} - m_{tr}}{m_{tr}} \cdot \frac{\rho_{tr}}{\rho_w} \cdot 100\% \quad (3.12)$$

Der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient wurde an Proben mit den Abmessungen von 40 mm · 40 mm · 40 mm bestimmt. Diese wurden aus den Mörtelprismen gesägt und ebenfalls angelehnt an DIN EN ISO 12570 [22] bei 65°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Proben wurden anschließend an 4 Seiten mit Epoxidharz beschichtet, um im Versuch eine Verdunstung an den seitlichen Flächen zu vermeiden und einen eindimensionalen Transport des Wassers zu ermöglichen. Der Versuch zur kapillaren Wasseraufnahme wurde angelehnt an [13, S. 7] und DIN EN ISO 15148 [25] durchgeführt. Die getrockneten Proben wurden hierzu gewogen, 5 mm tief auf Gitter in einer Wanne mit Wasser gestellt und in zeitlichen Abständen herausgenommen, gewogen und wieder zurückgestellt. Für die Bestimmung des kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten wurde anstelle des 24-Stunden-Wertes der Wert bei 6 Stunden genommen, da es nach diesem letzten Messzeitpunkt zu einem Abknicken der Kurven kommt. Dies ist durch die kleiner gewählten Probekörper zustande gekommen, wodurch sich die Proben schneller durchfeuchten und die Wasseraufnahme abflacht. Der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient w_{kap} wird aus dem Quotienten der Masseänderung δm_t zum Zeitpunkt t und der Wurzel der Zeit t berechnet und wurde aus 3 Messungen gemittelt.

$$w_{kap} = \frac{\delta m_t}{\sqrt{t}} \quad ; \quad \delta m_t = m_t - m_0 \quad (3.13)$$

3.7 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FTIR)

Zur Kontrolle der Carbonatisierung ausgewählter Proben wurden diese mithilfe der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (engl.: *attenuated total reflectance*, ATR-FTIR) untersucht. Carbonate zeigen in Infrarotspektren deutliche charakteristische Banden bei 875 cm⁻¹ und im Bereich von 1400-1500 cm⁻¹. Für die Analysen wurde ein Gerät (Typ *Spectrum Two* der Firma Perkin Elmer) in Verbindung mit einer ATR-Einheit verwendet.

3.8 Druck- und Biegezugfestigkeit

Die Bestimmung der Biegezug- und Druckfestigkeit wurde angelehnt an DIN EN 196-1 [23] durchgeführt. Für die Prüfung wurden je Mörtelrezeptur 3 Mörtelprismen mit den Maßen 40 mm · 40 mm · 160 mm hergestellt und 56 Tage in gesättigter Calciumhydroxid-Lösung unter Wasser gelagert. Anschließend wurde an allen 3 Prismen die Biegezugfestigkeit bestimmt und an den sich daraus ergebenden 6 halben Prismen die Druckfestigkeit. Die Werte wurden jeweils aus allen 3 bzw. 6 Messungen gemittelt.

3.9 Dehnungsmessungen

Angelehnt an DIN 52 450 [15] wurde an mit Salz dotierten Mörtelprismen deren Schwind- und Quellverhalten durch Lagerung in entionisiertem Wasser bestimmt. Als Probekörper wurden Mörtelprismen mit einem Wasserzementwert von $w/z = 0,45$ und $w/z = 0,60$ hergestellt, welche den Rezepturen R045(1-3) und R060(1-3) für die Osmometer- und Diffusionsversuche entsprechen (vgl. Rezepturen in Kapitel 4.1.1.1). Als einziger Unterschied wurde 50 g Natriumchlorid hinzugegeben, welches vor dem Mischen in einem Teil des Anmachwassers gelöst wurde. Für die beiden w/z -Werte von 0,45 und 0,60 wurden je 2 Probenchargen mit jeweils 0 g und 50 g *NaCl* hergestellt und jede Charge ergab dabei 3 Mörtelprismen. Die genauen Rezepturen der Mörtelprismen für die Dehnungsversuche sind in Tabelle 3.5 zu finden. Die Mörtelproben wurden nach der Herstellung gemessen und für 28 Tage in einer Feuchtebox bei 20°C und einer relativen Feuchte > 95 % gelagert. Anschließend wurden sie in Wannen mit entionisiertem Wasser gegeben und nur für die Messungen aus der Unterwasserlagerung genommen. In regelmäßigen Abständen von zwei Wochen wurde die Dehnung der Prismen sowie die elektrische Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Die Versuche sind in einem klimatisierten Labor bei 20°C und einer relativen Feuchte von 65 % durchgeführt worden.

Tabelle 3.5: Rezepturen der dotierten Mörtelprismen für die Dehnungsmessungen.

Probe	Zement (g)	Gesteinskörnung (g)	NaCl (g)	Wasser (g)	w/z -Wert
R045(1-3)-0g	450	1350	0	203	0,45
R045(1-3)-50g	450	1350	50	203	0,45
R060(1-3)-0g	450	1350	0	270	0,60
R060(1-3)-50g	450	1350	50	270	0,60

Durch die Lagerung der Proben in entionisiertem Wasser wird ein Konzentrationsgradient zwischen der Porenlösung mit den darin gelösten Ionen und der Lösung im Lagerungsbehälter (dem entionisierten Wasser) aufgebaut. In diesem System kann nun das Wasser in die Poren diffundieren, um die Salzkonzentration zu verdünnen und den Gradienten auszugleichen, und/oder die Salzionen aus dem Porensystem der Proben diffundieren in die Lösung des Behälters. Sofern sich ein Diffusionsstrom des entionisierten Wassers in die Poren der Prismen einstellt, führt dies zu einem Druckanstieg im Porensystem, welcher in einer Dehnung

des Probekörpers resultieren kann (siehe Abbildung 3.11). Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden die Prismen, angelehnt an DIN 52 450 [15], während der Herstellung mit Messzapfen ausgestattet und deren Abstände, und damit die Länge der Prismen, regelmäßig mit einem Dehnungsmessgerät überprüft und dokumentiert.

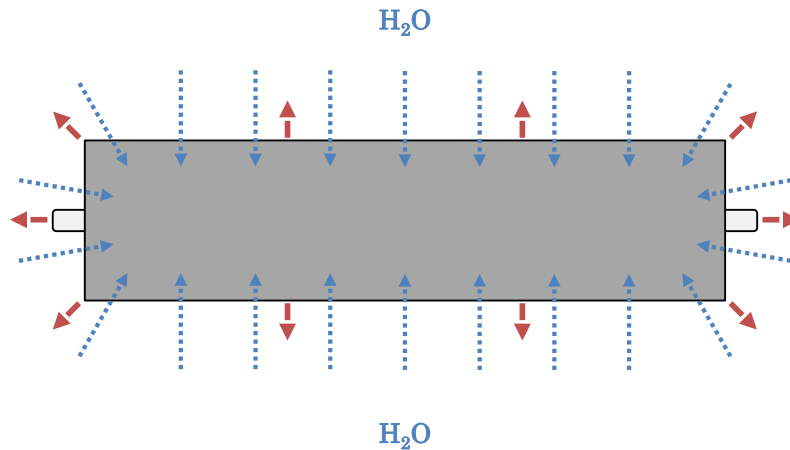


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Dehnung (rot) von Mörtelprismen aufgrund osmotischer Drücke durch die Diffusion von Wasser (blau) in das Porensystem der Probe.

3.10 Modellierung mit Transreac

Zur Prüfung der aus den Experimenten gewonnenen Ergebnisse mithilfe der theoretischen Grundlagen der Stofftransportprozesse wurden Simulationen mit dem Programm *Transreac* durchgeführt. Zunächst werden die Grundlagen des Simulationsprogrammes und die gewählten Szenarien vorgestellt. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Daten aus den Experimenten erfolgt in Kapitel 6.

3.10.1 Grundlagen zur Funktion von Transreac

Das Simulationsprogramm *Transreac* steht für die englischen Wörter *transport and reaction* und eignet sich zur Berechnung von Stoff- und Wärmetransportprozessen und vom thermodynamisch stabilen Phasenbestand eines Materials, zur kinetischen Berechnung heterogener Reaktionen erster Ordnung und von Aktivitätskoeffizienten. Entwickelt wurde das Programm ursprünglich für die Berechnung von Korrosionsprozessen mineralischer Baustoffe. Modellgrundlagen können z. B. aus [87], [52] und [39] entnommen werden. Eine Anleitung des Programmsystems sowie weiterführende Informationen bietet das Handbuch [86].

Transreac gliedert sich in den Präprozessor, das Hauptprogramm und den Postprozessor. Im **Präprozessor** befinden sich Einzelprogramme und Tabellenkalkulationen zur Eingabe und Ermittlung der Eingangsdaten. Hierzu gehören orts- bzw. materialunabhängige (*Eingab*) und orts- bzw. materialabhängige Daten (*Ortsab*),

die Pitzer-Parameter gelöster Spezies (*Pitdat*) sowie chemische, physikalische und thermodynamische Daten der chemischen Spezies (*Thermo*). Zur Verbesserung der Simulation und der sich daraus ergebenden Prognose können außerdem am Bauwerk entnommene Messdaten für eine adaptive Modellierung bereitgestellt werden (*Adapti*). Mithilfe von Tabellenkalkulationen können Klimamessdaten für das Einzelprogramm *Ortsab* aufgearbeitet (*Kliexcel.xls*) oder die Eingangsdaten der chemischen Zusammensetzung eines zementgebundenen Materials berechnet werden (*Bogue.xls*). Das **Hauptprogramm** (*Simul*) führt anhand der im Präprozessor eingegebenen Größen und Einstellungen sowie wenigen weiteren Eingaben den Simulationsalgorithmus durch und funktioniert daher weitestgehend als Batch-Programm. Im **Postprozessor** (*Aufber*) können die berechneten Ergebnisse zusammengestellt und ausgegeben werden.

In Transreac läuft der Stofftransport einer Lösung im Material über Kapillartransport und Diffusion ab, welche durch materialspezifische Kennwerte gesteuert werden. Für die Definition eines Materials werden unterschiedliche Parameter eingegeben, wie u. a. Porositätskennwerte, materialspezifische Diffusionskoeffizienten und Wasseraufnahmekoeffizienten. Anhand von Element- und Phasenanalysen kann die chemische Zusammensetzung erfasst und im Programm in Form von Spezies einer hinterlegten Datenbank dem Material zugewiesen werden [52, S. 41]. Die thermodynamischen Daten beschreiben die chemischen Eigenschaften der Spezies, welche ihr Verhalten im System steuern. Die für die Simulation benötigten Materialparameter sind in Tabelle 3.6 aufgelistet.

Tabelle 3.6: Materialparameter, welche für die Simulation mit Transreac benötigt werden nach JEHN [52, S. 42] und Goedeke [39, S. 44].

Physikalische Kenngrößen	Chemische Zusammensetzung
Porositätsparameter Trockenrohddichte, Freie u. Maximale Wasseraufnahme, Kumulatives Porenvolumen (MIP), Verdichtungsporosität	Spezies Art und Menge (Rezeptur)
Transportparameter Wasseraufnahmekoeffizient, materialspezifische Ionen- diffusionskoeffizienten	Thermodynamische Daten Enthalpie, Entropie, Wärmekapazität, Dichte, Molvolumen, Pitzer-Parameter gelöster Spezies
Feuchtespeicherfunktion	

3.10.1.1 Phasenbestand

Der thermodynamisch stabile Phasenbestand wird nach Gleichung 3.14 über die Minimierung der Gibbs Energie $G^{P,T}$ (bei Druck P und Temperatur T) berechnet, dem sogenannten GEM-Algorithmus. Das bedeutet, dass die kleinste Summe bzw. größte negative Summe aus den Gibbs Energien aller Spezies i angestrebt wird [87, S. 17ff].

3 Methodik

$$G^{P,T} = \sum_i^N G_i^{P,T} = \sum_i^N n_i \cdot \mu_i^{P,T} \quad (3.14)$$

$G^{P,T}$: Gibbs Energie (kJ/mol)

$G_i^{P,T}$: Gibbs Energie einer Spezies i (kJ/mol)

n_i : Stoffmenge (mol)

$\mu_i^{P,T}$: chemisches Potential einer Spezies i (kJ/mol)

Die Berechnung des dafür benötigten chemischen Potentials erfolgt für einen Feststoff oder eine Flüssigkeit anhand von Gleichung 3.15 und für eine in einer Flüssigkeit gelösten Spezies durch Gleichung 3.16.

$$\mu_i^{P,T} = \mu_{i,s}^{P,T} + RT \cdot \ln(x_i \cdot f_i) \quad (3.15)$$

$$\mu_i^{P,T} = \mu_{i,s}^{P,T} + RT \cdot \ln(m_i \cdot f_i) \quad (3.16)$$

$\mu_i^{P,T}$: chemisches Potential einer Spezies i (kJ/mol)

$\mu_{i,s}^{P,T}$: (chemisches) Standardpotential einer Spezies i (kJ/mol)

R : Allgemeine Gaskonstante (J/molK)

T : Temperatur (K)

f_i : Aktivitätskoeffizient einer Spezies i (-)

x_i : Molenbruch einer Spezies i in einer Mischphase (-)

m_i : Molalität einer Spezies i in einer Mischphase (mol/kg)

Das (chemische) Standardpotential $\mu_{i,s}^{P,T}$ wird mit Gleichung 3.17 aus der Enthalpie, der Entropie und der Temperatur ermittelt. Diese hypothetische Größe entspricht für eine in einer Flüssigkeit gelösten Spezies jenem Potential, welches sie in einer 1M Lösung mit den Eigenschaften unendlicher Verdünnung hätte [87, S. 19].

$$\mu_{i,s}^{P,T} = H_{i,s}^{P,T} - T \cdot S_{i,s}^{P,T} \quad (3.17)$$

$\mu_{i,s}^{P,T}$: (chemisches) Standardpotential (kJ/mol) einer Spezies i

$H_{i,s}^{P,T}$: Enthalpie (kJ/mol)

T : Temperatur (K)

$S_{i,s}^{P,T}$: Entropie (J/molK)

Aufgrund der Wechselwirkungen der Ionen in Lösung muss anstelle der Konzentration c mit der Aktivität a gerechnet werden. Die Aktivität ergibt sich nach Gleichung 3.18 aus der Konzentration und dem Aktivitätskoeffizienten (siehe Kapitel 2.2.1.5).

$$a = f \cdot c \quad (3.18)$$

a : Aktivität (mol/l)
 f : Aktivitätskoeffizient
 c : Konzentration (mol/l)

Der Aktivitätskoeffizient f beschreibt den Einfluss der Ionenwechselwirkungen. Transreac berechnet die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Teilchen mit Hilfe des Pitzer Modells [75]. Dabei wird auch der osmotische Koeffizient berechnet. Nach Gleichung 2.40 wird dann die Aktivität des Lösungsmittels bestimmt, womit auch der osmotische Druck nach Gleichung 2.41 berechnet werden kann.

3.10.1.2 Stofftransport

Die Berechnungen der Wärme- und Feuchtetransportprozesse finden auf der Grundlage von Modellen von Künzel [62] statt. Transportkenngrößen werden in Transreac als Funktion von Porositätskenngrößen beschrieben. Für die Modellierung osmotischer Prozesse werden die Porositätskennwerte des Probenmaterials sowie die Temperatur über den Zeitraum der Osmometer-Versuche und damit auch über den Simulationszeitraum als konstant angesehen. Allerdings können mit dem Programm ebenfalls Berechnungen durchgeführt werden, bei denen sich die Porosität durch Korrosionsprozesse über den Versuchs- und Simulationszeitraum verändern. Da die Transportkenngrößen, wie der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient sowie der materialspezifische Diffusionskoeffizient, mit den Porositätskenngrößen über die Gleichungen von Gaber [36] zusammenhängen und sich dadurch ebenfalls zeitabhängig ändern können, werden diese zuvor experimentell bestimmten Größen lediglich indirekt über Umwegfaktoren in den Eingangsdatensatz von Transreac eingegeben [52, S. 46f]. Eine Änderung der Porositäts- und Transport-Parameter kann z. B. in Folge von Korrosionsprozessen auftreten. Im Rahmen der Osmometer-Versuche ist ein solcher Effekt mit Ausnahme von geringen Auswaschungserscheinungen der zementgebundenen Membran nicht zu erwarten und wird daher vernachlässigt. Der materialspezifische Diffusionskoeffizient kann wie erwähnt über einen Umwegfaktor und die transportwirksame Porosität des Materials nach Gleichung 3.19 bestimmt werden [52, S. 45].

$$D_i^{Material} = (f_D \cdot \epsilon_{il}^8) \cdot 10^{-12} \quad (3.19)$$

$D_i^{Material}$: materialspezifischer Diffusionskoeffizient (m/s²)
 f_D : Umwegfaktor für Diffusion (-)
 ϵ_{il} : transportwirksame Porosität (Vol.-%)

Die transportwirksame Porosität wird mithilfe experimentell ermittelter, materialspezifischer Messdaten nach Gleichung 3.20 und 3.21 berechnet [52, S. 46].

$$\epsilon_{il} = \epsilon_{Hg}^{0,25} \cdot (\epsilon_{Hg} - \epsilon_{ve})^{0,25} \cdot W_a^{0,25} \cdot (W_a - \epsilon_{ve})^{0,25} \quad (3.20)$$

$$\epsilon_{Hg} = \frac{V_{Hg} \cdot \rho_{tr}}{10} \quad (3.21)$$

3 Methodik

ϵ_{il} : transportwirksame Porosität (Vol.-%)

ϵ_{HG} : MIP-Porosität (Vol.-%)

ϵ_{ve} : Verdichtungsporosität (Vol.-%)

W_a : Wasseraufnahme im Vakuum (Vol.-%)

V_{Hg} : kumulatives Volumen (mm^3/g)

ρ_{tr} : Trockenrohdichte (g/mm^3)

Ebenso wie der Diffusionskoeffizient wird auch die kapillare Wasseraufnahme über einen Umwegfaktor angegeben (siehe Gleichung 3.22 und 3.23) [52, S. 45f].

$$B = \frac{w_{kap}}{\phi_{Wa} \cdot \rho} \quad (3.22)$$

$$w_{kap} = f_{Wa} \cdot \epsilon_{il}^{1,5} \cdot \epsilon_{ve}^{-0,25} \quad (3.23)$$

B : kapillarer Wassereindringkoeffizient (m/\sqrt{h})

w_{kap} : kapillarer Wasseraufnahmekoeffizient ($\text{kg}/(\text{m}^2 \sqrt{h})$)

ρ : Dichte (kg/m^3)

ϕ_{Wa} maximale freie Wasseraufnahme (Vol.-%)

f_{Wa} : Umwegfaktor für kapillare Wasseraufnahme (-)

ϵ_{il} : transportwirksame Porosität (Vol.-%)

ϵ_{ve} : Verdichtungsporosität (Vol.-%)

3.10.2 Simulationsszenarien

Es wurden Simulationen zu Diffusionsversuchen ohne osmotischen Druckaufbau durchgeführt, um den Transport gelöster Ionen durch die Mörtelprobe abzubilden. Hierzu wurden einfache Zementmörtel mit CEM I Zement, CEN Normsand und einem Wasserzementwert von $w/z = 0,45$, $w/z = 0,60$ und $w/z = 0,35$ sowie jeweils einem Verhältnis von Zement zu Gesteinskörnung von $z:g = 1:3$ gewählt. Wie in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt, befindet sich auf der einen Seite der Probe (grau) das reine Lösungsmittel Wasser (linke Kammer, hellblau) und auf der anderen Seite die mit gelösten Ionen konzentrierte Lösung (rechte Kammer, dunkelblau). Hierdurch besteht zu Beginn der Simulation ein Ungleichgewicht durch einen Konzentrationsgradienten (c , rot) zwischen den beiden Lösungen.

3 Methodik

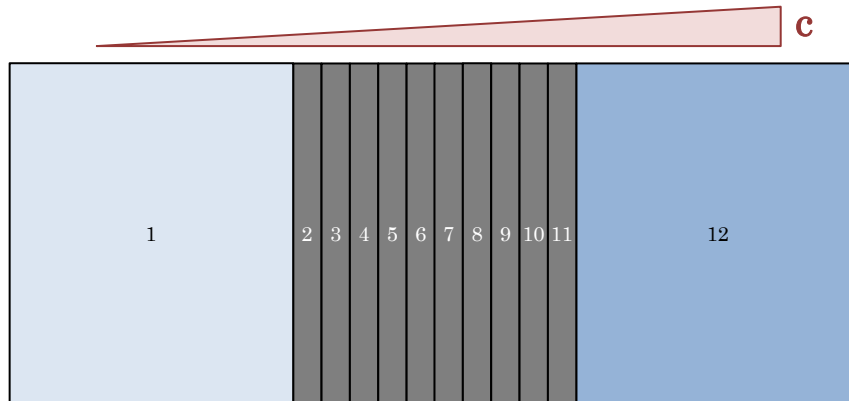


Abbildung 3.12: Simulation von Diffusionsprozessen durch Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Lösungen. Schematischer Aufbau der Diffusionsversuche und Aufbau eines Netzes von 12 Ortselementen für die Modellierung der Stofftransportprozesse (hellblau: entionisiertes Wasser, grau: Zementmörtelprobe, dunkelblau: konzentrierte Lösung).

Für die Modellierung der Transportprozesse mit *Transreac* wurde entsprechend Abbildung 3.12 ein Netz aus 12 Ortselementen (OE) für den eindimensionalen Stofftransport definiert. Die Membran wurde in 10 OE mit den Maßen von jeweils 1 mm Breite und 1 m Höhe zerlegt (OE Nr. 2-11, grau) und die beiden anderen OE entsprechen den zu beiden Seiten der Membran angrenzenden Lösungen H_2O (OE Nr. 1, hellblau) und der konzentrierten 2M *NaCl*- bzw. 2M *KBr*-Lösung (OE Nr. 12, dunkelblau) mit den Maßen von jeweils 10 mm Breite (dies entspricht den Maßen des Osmometers) und 1 m Höhe. Ohne eine Unterteilung der Membran könnte keine Auswertung über die Probtiefe stattfinden. Für die Membranen wurden die Eingangsdaten aus [39] entnommen und sind im Anhang (ab S. 169) zu finden. Da die thermodynamische Daten für die Berechnung von Bromid-Ionen im Datensatz des Modellierungsprogrammes fehlen, wurde für die Berechnung der Kaliumbromid-Lösung das Chlorid-Ion mit dem Diffusionskoeffizienten des Bromid-Ions verwendet. Zur Überprüfung wurde die Simulation zusätzlich mit einer 2M *KCl*-Lösung als konzentrierte Lösung durchgeführt.

4 Material

In den folgenden Abschnitten wird die genaue Vorgehensweise der Herstellung, Lagerung und Präparation der Proben und Lösungen beschrieben.

4.1 Membranen

Als Membran für die Osmometer-Versuche dienten hauptsächlich Zementmörtel, deren Herstellung, Lagerung, Nachbehandlung und Eigenschaften in den folgenden Abschnitten erläutert werden. Neben den selbst hergestellten Zementmörteln wurde ein Polymersilikatmörtel nach einem Patent hergestellt (PSMp) sowie ein bereits erhärteter kommerzieller Polymersilikatmörtel (PSMk) und ein kommerzieller Glasfilter (GF) verwendet.

Die industriell gefertigte Glasfiltermembran mit einem Durchmesser von 140 mm und einer Stärke von 8,5 +/- 0,2 mm besitzt eine homogene, offenporige Struktur aus porösem Sinterglas. Es wird eine Porenweite von 1,0 - 1,6 μm angegeben, was nach Herstellerangaben für eine Verwendung zur Bakterien- und Sterilfiltration dienen soll. Im Vergleich zu einem Zementmörtel stellt der Glasfilter ein stark vereinfachtes, homogenes System dar.

4.1.1 Herstellung

In diesem Unterkapitel wird auf die einzelnen Aspekte der Herstellung der Zement- und der Polymersilikatmörtel eingegangen.

4.1.1.1 Rezepturen

Als Membran für die Osmometer-Versuche wurden unterschiedliche Mörtel hergestellt. Es wurde ein Zementmörtel mit einem Wasserzementwert (w/z) von 0,45 aus Portlandzement, Gesteinskörnung mit der Körnung 0,0 - 2,0 mm und einem Verhältnis von Zement zu Gesteinskörnung ($z:g$) von 1:3 sowie entionisiertem Wasser (R045(1-3)) hergestellt. Diese Probencharge wird mit R045 bezeichnet und dient als Referenzprobe; ihre Zusammensetzung und Lagerungsbedingungen wurden in weiteren Probenchargen variiert, um den Einfluss der entsprechenden Parameter zu untersuchen. Es wurden Proben mit $w/z = 0,45$ und $z:g = 1:1$ (R045(1-1)), mit $w/z = 0,60$ und $z:g = 1:3$ (R060(1-3)), mit $w/z = 0,30$ und $z:g = 1:1$ (R030(1-1)) und mit $w/z = 0,35$ und $z:g = 1:3$ (R035(1-3)) hergestellt. Zur Erzielung einer guten Verarbeitbarkeit und Verdichtung wurden bei der Herstellung von Probe R035(1-3) ca. 2 kg/m^3 Fließmittel hinzugegeben. In

anderen Probenchargen wurde ein Teil des Zementes durch Zusatzstoffe ersetzt. So wurde in Probe F045(1-3) (mit $w/z_{eq} = 0,45$, $z:g = 1:3$ und $k = 0,4$) 10 M.-% des Bindemittels durch Flugasche und in Probe H045(1-3) (mit $w/z_{eq} = 0,45$, $z:g = 1:3$ und $k = 0,4$) 10 M.-% des Bindemittels durch Hüttensandmehl ersetzt. Der Anrechenbarkeitswert für Hüttensandmehl wurde entsprechend der Angaben aus der Bauregelliste A [14] auf $k = 0,4$ festgelegt [45]. Die genauen Mengen der einzelnen Bestandteile sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Rezepturen der Zement- und Polymersilikatmörtel.

Probe	$w/z_{(eq)}$ - Wert	z:g	Zement (kg/m ³)	Gesteinskörnung (kg/m ³)	Wasser (kg/m ³)	Flugasche (kg/m ³)	Hüttensand (kg/m ³)
R045(1-3)	0,45	1:3	515	1544	232	-	-
R045(1-1)	0,45	1:1	866	866	390	-	-
R030(1-1)	0,30	1:1	982	982	295	-	-
R035(1-3)	0,35	1:3	547	1642	192	-	-
R060(1-3)	0,60	1:3	484	1453	291	-	-
F045(1-3)	0,45	1:3	469	1564	221	52	-
H045(1-3)	0,45	1:3	470	1567	221	-	52
PSMp	-	-	186	714	194	562	186

Neben den Zementmörteln wurden Polymersilikatmörtel für die Versuche verwendet, darunter einerseits ein kommerzielles Produkt (PSMk) und andererseits ein nach einem Patent hergestellter Mörtel (PSMp). Polymersilikatmörtel zeichnen sich zumeist durch eine gute Beständigkeit gegenüber mechanischer und thermischer Einwirkung sowie Säuren, Lösungsmittel, Öle und Fette aus und kommen daher häufig als schützende Beschichtung von Betonoberflächen zum Einsatz [56, S. 83]. Die Herstellung des PSMp erfolgte nach dem Patent EP 1 236 702 B1 aus [48], wobei noch zwei weitere Komponenten hinzukamen, 186 kg/m³ Natriumwasserglaslösung ($Na_2O(SiO_2)_x \cdot xH_2O$) und 38 kg/m³ Natriumhydroxid ($NaOH$) bei einer geschätzten Verdichtungsporosität von 5 l/m³. PSMk wurde aus einer Flüssigkomponente, welche u. a. zu 50-70 M.-% aus Alkalisilikatlösung und zu <25 M.-% aus Kaliumhydroxid (KOH) besteht, und einem Pulver, welches u. a. <2,5 M.-% Neopentylglycol ($C_5H_{12}O_2$) und < 1,5 M.-% Tetrakaliumphosphat ($K_4P_2O_7$) enthält, hergestellt und per Spritzverfahren auf Platten appliziert. Nach dem Erhärten wurden die Platten entfernt und kreisrunde Probescheiben für die Osmometer-Versuche herausgebohrt. Probe PSMk wurde nicht selbst hergestellt.

4.1.1.2 Ausgangsstoffe

Kriterien für die Wahl der geeigneten Gesteinskörnung war ein Größtkorn mit einem geringen Durchmesser, da die im Osmometer-Versuch zu untersuchenden Mörtelscheiben lediglich eine Dicke von 10 mm aufweisen und Wegsamkeiten entlang von Korngrenzen vermieden werden sollten. Als Gesteinskörnung wurde *CEN Normsand* (DIN EN 196-1 [23]) mit der Körnung 0,0 - 2,0 mm gewählt. Die Gesteinskörnung besitzt somit einen Durchmesser von maximal 1/5 der Probendicke. Der Siebdurchgang ist in Tabelle 4.2 aufgeführt. Als Zement wurde ein *CEM I 42,5 R-SR 0/(na)* gewählt. Anstelle von Leitungswasser wurde entionisiertes

4 Material

Wasser ($H_2O_{ention.}$) verwendet, um den Einbau und somit den Einfluss von Fremdionen auszuschließen. Neben der Variation des Wasserzementwertes (w/z) wurden die Zusatzstoffe Steinkohlenflugasche und Hüttensandmehl eingesetzt. Die chemischen Daten sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Für die Herstellung von Probe R035(1-3) wurde ein PCE-Fließmittel verwendet.

Tabelle 4.2: Siebdurchgang von CEN Normsand nach EN 933-1.

Sieblochweite (mm)	Siebdurchgang (M.-%)
0,063	0,1
0,125	2,1
0,25	24,3
0,5	33,1
1	66,6
2	100,0

Tabelle 4.3: Chemische Daten der Hersteller zu den Ausgangsstoffen Zement CEM I 42,5 R-SR 0 (na), Flugasche und Hüttensandmehl für die Mörtelherstellung.

Parameter	Messwerte (M.-%)		
	Zement	Flugasche	Hüttensandmehl
Glühverlust	2,9	1,57	0,94
Unlöslicher Rückstand	0,7	n. a.	n. a.
SO ₃	2,2	0,64	0,0
Cl ⁻	n. a.	0,01	n. a.
Na ₂ O _{eq}	0,59	2,39	0,45
C ₃ A	0,0	n. a.	n. a.
CaO _{gesamt}	n. a.	5,1	37,15
CaO _{frei}	n. a.	0,30	n. a.
SiO ₂	n. a.	53,8	31,81
Al ₂ O ₃	n. a.	24,4	11,02
Fe ₂ O ₃	n. a.	7,0	0,75
MgO	n. a.	2,2	12,08
K ₂ O	n. a.	n. a.	0,49

Na₂O_{eq} = Na₂O-Äquivalent; n. a. = nicht angegeben

4.1.1.3 Schalung

Die Schalung der Mörtelproben besteht aus einem Kunststoffring mit 11 mm Höhe und 160 mm Außendurchmesser, welcher mithilfe von Dichtmasse auf einer Kunststoffplatte (200 x 200 mm) fixiert wird (siehe Abbildung 4.1). Da die Proben nach dem Ausschalen nicht geschliffen und mögliche Einflüsse von Ölen oder Fetten auf die Oberflächenbeschaffenheit der Mörtelproben ausgeschlossen werden sollen, wurden Folien

4 Material

anstelle von Schalungsöl verwendet. Die Proben wurden nicht aus einem Zylinder herausgesägt, sondern in einzelnen Schalungen hergestellt. Somit besitzen alle Proben eine nahezu gleiche Oberflächenbeschaffenheit in Bezug auf Zementleim, Austrocknung und Carbonatisierung und ein Verschmieren oder Ausspülen der Probenoberfläche während des Sägevorganges konnte vermieden werden.

Die Probendicke wurde mit 10 mm möglichst dünn gewählt, um kürzere Transportwege und dadurch schnellere Transportgeschwindigkeiten durch den Baustoff und kürzere Versuchsdauern zu erhalten. Gleichzeitig ist die Scheibendicke ausreichend groß, um die bereits erwähnten Korngrenzeneffekte zu vermeiden. Neben den Mörtelscheiben wurden zu jeder Rezeptur jeweils drei Prismen angelehnt an DIN EN 196-1 [23] hergestellt; abweichend von der Norm wurde ausschließlich mit geringer Mischgeschwindigkeit gemischt. An den Prismen wurde die Biegezug- und Druckfestigkeit gemessen, um die Proben hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Für die Dehnungsversuche wurden außerdem mit Messzapfen versehene Mörtelprismen ausgewählter Rezepturen hergestellt.



Abbildung 4.1: Schalung für die Herstellung von Mörtelscheiben für die Osmometer-Versuche.

4.1.1.4 Mischen und Verdichten

Die Proben wurden chargenweise in den zuvor beschriebenen Einzelschalungen hergestellt. Das Mischen des Mörtels erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-1 [23]; wie bereits erwähnt wurde abweichend von der Norm ausschließlich mit geringer Mischgeschwindigkeit gemischt. Sofern Zusatzstoffe zum Einsatz kamen, wurden diese im Vorfeld mit dem Zement trocken vorgemischt. Die Schalungen wurden vor dem Befüllen auf dem Rütteltisch befestigt. Anschließend wurde eine erste Lage Mörtel eingefüllt und der Rütteltisch eingeschaltet. Es wurde für 120 s bei einer Amplitude von 0,75 mm verdichtet, die Schalung wurde in diesem Zeitraum weiter befüllt. Nach dem Verdichten wurden die Proben mit einem Abstreichlineal abgezogen.

4.1.2 Frischmörteleigenschaften

Während der Herstellung wurden die Frischmörteleigenschaften bestimmt, darunter das Ausbreitmaß nach DIN EN 1015-3 [18], die Rohdichte nach DIN EN 1015-6 [19] und der Luftporengehalt nach DIN EN 1015-7 [16]. Mithilfe des genormten LP-Topfes konnte durch gravimetrische Messung die Frischmörtelrohichte bestimmt werden. Die Ergebnisse der Frischmörteleigenschaften sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Abgesehen von R045(1-1) mit 246 mm und R060(1-3) mit 259 mm wurde ein Ausbreitmaß von 125 - 158 mm erzielt. Die Frischmörtelrohichte liegt im Bereich von 2179 - 2402 kg/m³ und der Luftporengehalt zwischen

0,6 - 3,4 Vol.-%. Dieser liegt bei den Proben R045(1-1) und R060(1-3), welche auch ein wesentlich größeres Ausbreitmaß besitzen, deutlich niedriger als bei den restlichen Rezepturen.

Tabelle 4.4: Frischmörteleigenschaften der verschiedenen Mörtelrezepturen.

Probe	w/z-Wert	z:g	Ausbreitmaß (mm)	Frischmörtelrohddichte (kg/m ³)	Luftporengehalt (Vol.-%)
R045(1-3)	0,45	1:3	130	2325	3,4
R045(1-1)	0,45	1:1	246	2179	0,6
R030(1-1)	0,30	1:1	158	2284	2,5
R035(1-3)	0,35	1:3	125	2402	1,6
R060(1-3)	0,60	1:3	259	2272	0,9
F045(1-3)	0,45	1:3	126	2311	2,8
H045(1-3)	0,45	1:3	125	2306	3,0
PSMk	-	-	-	-	-
PSMp	n. b.	-	n. b.	n. b.	n. b.

n. b. = nicht bestimmt

4.1.3 Lagerung und Nachbehandlung

Unmittelbar nach der Herstellung wurden die Proben über Nacht in einer Feuchtebox bei einer relativen Feuchte > 95 % gelagert und am folgenden Tag ausgeschalt. Anschließend wurden die Proben 56 Tage lang in einer Calciumhydroxid-Lösung (mit $c_{Ca(OH)_2} = 1,2 \text{ g/L}$) gelagert. Somit sollte eine optimale Hydratation gewährleistet und eine Carbonatisierung der Probenrandzone vermieden werden. Die $Ca(OH)_2$ -Lösung verhindert hierbei eine zu starke Auslaugung der Proben. Die Lösung wurde zu Versuchsbeginn angesetzt und regelmäßig mit einem Spatel leicht umgerührt. Die entsprechenden Behälter standen in einem klimatisierten Labor bei 20°C und 65 % rel.-F.. Die Proben wurden in ihren Behältern gestapelt und dabei durch Kunststoffgitter voneinander getrennt. Ausschließlich Proben mit den gleichen Ausgangsstoffen wurden im selben Behälter gelagert.

Im Osmometer-Versuch findet der Stofftransport durch die Probe lediglich über einen kreisrunden Bereich von 10 cm zu beiden Seiten der Mörtelscheibe statt. Die restlichen Bereiche der Probe wurden im Anschluss an die vorangegangene Lagerung mit Epoxidharz (100 Gew.-T. *Beckopox EP 140* und 43 Gew.-T. *Beckopox EH 624*) beschichtet, um den seitlichen Austritt von Lösung aus dem System und die Austrocknung der Probe während des Versuchs zu unterbinden. Die mit Epoxidharz versiegelten Bereiche (siehe Abbildung 4.2) dienten gleichzeitig als ebene Dichtflächen zu den Osmometerflanschen. Unebenheiten in der Beschichtung wurden nach der Erhärtung des Harzes mit einer Schleifmaschine geglättet. Für die Erhärtung des Harzes wurden die Proben über Nacht unter dem Abzug belassen. Am Folgetag wurden die Proben einzeln in verschließbare Kunststoffbeutel gegeben und mit Leitungswasser besprüht, um eine Austrocknung zu vermeiden und die weitere Aushärtung des Harzes zu gewährleisten. Die Beutel mit den Proben wurden für weitere sechs Tage in einer Feuchtebox bei 20°C und rel. F. > 95 % gelagert. Anschließend wurden die Proben aus den Beuteln genommen und erneut in gesättigter Calciumhydroxid-Lösung gelagert. Es wurde darauf

geachtet, dass die Proben bis zum Osmometerversuch mindestens weitere 5 Tage unterwasser lagerten, damit sie zum Versuchsbeginn wassergesättigt waren.

Es wurden außerdem Proben hergestellt, welche dem Prozess der Carbonatisierung ausgesetzt wurden. Diese Proben wurden anstelle der 56 Tage in einer gesättigten Lösung für 12 Monate bei 20°C und 65 % rel.-F. an der Luft gelagert. Anschließend wurden die carbonatisierten Proben nach dem gleichen Verfahren wie die anderen Proben beschichtet und gelagert. Die Probenbezeichnung enthält am Ende ein „c“ für Carbonatisierung (z. B. R045(1-3)c). Die Ergebnisse zur Überprüfung der Carbonatisierungstiefe sind in Kapitel 4.1.4.2 (S. 81) aufgeführt. Einzelne Proben aus der Reihe R045(1-3) wurden an der Oberfläche angeschliffen. Es sollte somit Material abgeschliffen werden, was herstellungsbedingt an Zementstein angereichert ist, um den Einfluss von Grenzflächeneffekten am Probenrand auszuschließen bzw. im Vergleich mit ungeschliffenen Proben zu untersuchen. Die geschliffenen Proben erhielten in ihrer Bezeichnung am Ende ein „g“ für geschliffen (z. B. R045(1-3)g).

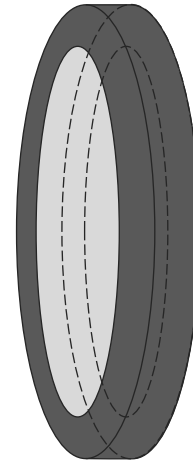


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der mit Epoxidharz beschichteten (dunkelgrauen) und der unbeschichteten (hellgrauen) Bereiche einer Probenscheibe [Quelle: eigene Abbildung].

4.1.4 Festmörteleigenschaften

4.1.4.1 Trockenrohddichte, Porenradienverteilung, Porosität und kapillarer Wasseraufnahmekoeffizient

Die MIP-Porosität, die freie Wasseraufnahme und die offene Porosität, sowie der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Die Werte von Probe R035(1-3) wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt und werden zum Vergleich aus der Arbeit von GOEDECKE (2018) [39, S. 62f] herangezogen, in der eine vergleichbare Probe (dort bezeichnet als REF-4) hergestellt und untersucht wurde; die Trocknung dieser Probe fand bei 40°C und 1 mbar unter Vakuum bis zur Massekonstanz statt. Mit Ausnahme der Probe R045(1-1) mit 2172 kg/m³ und R035(1-3) mit 2210 kg/m³, liegt die Trockenrohddichte der unterschiedlichen Zementmörtel in einem dichten Wertebereich von 2272 - 2295 kg/m³. Die Trockenrohddichte des kommerziellen Polymersilikatmörtels PSMk liegt mit 1940 kg/m³ deutlich unterhalb der Zementmörtel. Mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie erfolgte die Bestimmung der Porenradienverteilung und der MIP-Porosität. Die Porenradienverteilung ebenso wie die kumulierte Porosität der unterschiedlichen Mörtelproben werden als Volumenanteil (in Vol.-%) in Abhängigkeit des Porenradius (in μm) aufgetragen und sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Eine Darstellung der einzelnen Porenradienverteilungen ist im Anhang (ab S. 159) zu finden.

4 Material

Tabelle 4.5: Trockenrohddichte ρ_{tr} sowie Porositätsdaten aus der Quecksilberdruckporosität ϕ_{MIP} , der freien Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck ϕ_{WA} , der offenen Porosität bzw. der Wasseraufnahme unter Vakuum und Druck ϕ_{VD} und der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient w_{kap} der Mörtelproben.

Probe	w/z	z:g	ρ_{tr} (kg/m ³)	ϕ_{MIP} (Vol.-%)	ϕ_{WA} (Vol.-%)	ϕ_{VD} (Vol.-%)	w_{kap} (kg/(m ² h ^{0,5}))
R045(1-3)	0,45	1:3	2278	13,44	13,96	16,43	1,18
R045(1-1)	0,45	1:1	2172	14,10	n. b.	n. b.	n. b.
R045(1-3)c	0,45	1:3	n. b.	12,30	n. b.	n. b.	n. b.
R030(1-1)	0,30	1:1	2295	10,07	n. b.	n. b.	n. b.
R035(1-3)	0,35	1:3	2210 ¹	9,40 ¹	11,90 ¹	13,40 ¹	0,43 ¹
R060(1-3)	0,60	1:3	2274	15,20	18,07	18,43	1,82
F045(1-3)	0,45	1:3	2290	13,06	13,77	15,93	1,04
H045(1-3)	0,45	1:3	2289	12,13	13,23	15,78	1,06
PSMk	-	-	1940	15,79	n. b.	n. b.	n. b.
PSMp	n. b.	-	n. b.	15,25	n. b.	n. b.	n. b.

n. b. = nicht bestimmt; ¹Messwert von REF-4 aus [39, S. 62f];

Abbildung 4.3 zeigt die differentielle (links) und kumulative Porenradienverteilung (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), R045(1-1) (blau) und R045(1-3)c (grün) im Vergleich. Die differentielle Porenradienverteilung von R045(1-3) zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 0,04 μm Porenradius von bis zu ca. 30 Vol.-%. Im Bereich von ca. 0,01 bis 0,02 μm befindet sich ein weiteres lokales Maximum. Kleinere Maxima befinden sich in den Bereichen um 0,1 μm , 2,5 μm und 7 μm . Bei R045(1-1) ist das Maximum im Vergleich zu R045(1-3) zu höheren Porenradien von 0,045 μm verschoben und mit ca. 19 Vol.-% weniger ausgeprägt. Im Bereich von ca. 0,01 μm befindet sich ein weiteres lokales Maximum, welches einen höheren Volumenanteil einnimmt als bei der Probe R045(1-3) mit höherem Anteil an Gesteinskörnung. Ein kleiner Anstieg zeigt sich bei 0,002 μm hin zu Porenradien außerhalb des Messbereiches. Die kumulative Porenradienverteilung von R045(1-1) zeigt im Vergleich zu R045(1-3) einen geringeren Anteil größerer Poren. Die differentielle Porenradienverteilung der carbonatisierten Probe R045(1-3)c zeigt im Vergleich zu R045(1-3) ein mit etwa 11 Vol.-% deutlich verringertes und zu höheren Porenradien verschobenes Maximum bei 0,05 μm . Die carbonatisierte Probe weist einen ähnlichen Anteil an Poren im Bereich von ca. 0,01 bis 0,02 μm und einen geringeren Anteil im Bereich von ca. 0,02 bis 0,04 μm auf. Im Porenradienbereich von 0,05 bis 0,4 μm besitzt die carbonatisierte Probe größere Volumenanteile als die nicht carbonatisierte Probe. Insgesamt zeigt sich in der kumulativen Porenradienverteilung eine Abnahme feinerer Porenradien und eine Zunahme größerer Poren. Nach BIER (1988) findet während der Carbonatisierung ein Abbau feiner Poren zugunsten größerer Poren statt [6, S. 85ff].

Aus der Quecksilberdruckporosimetrie ergibt sich für R045(1-3) eine Porosität von 13,44 Vol.-%, welche in einem ähnlichen Bereich wie R045(1-1) mit 14,10 Vol.-% liegt. Die MIP-Porosität der carbonatisierten Probe R045(1-3)c liegt mit 12,30 Vol.-% etwas niedriger als bei den nicht carbonatisierten Proben. Aus der Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck ergibt sich für R045(1-3) 13,96 V.-%, unter Vakuum und Druck 16,43 Vol.-% und der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient beträgt 1,18 kg/(m²h^{0,5}). Für die beiden anderen Proben wurden diese Kennwerte nicht bestimmt.

4 Material

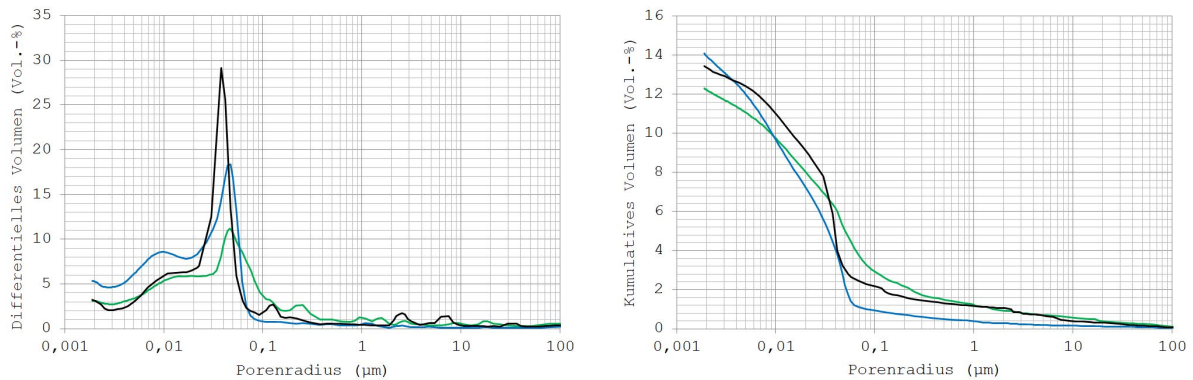


Abbildung 4.3: Porenradienverteilung (links) und kumulierte Porosität (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), R045(1-1) (blau) und R045(1-3)c (grün).

Abbildung 4.4 zeigt die differentielle (links) und kumulative Porenradienverteilung (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), F045(1-3) (blau) und H045(1-3) (grün) im Vergleich. Die differentielle Porenradienverteilung des Zementmörtels mit Flugasche, F045(1-3), zeigt eine große Übereinstimmung mit der Probe R045(1-3) ohne Zusatzstoffe. Lediglich der Peak bei einem Porenradius von $0,04 \mu\text{m}$ besitzt einen höheren Anteil in Vol.-% und der Anteil an Poren $>0,04 \mu\text{m}$ ist mit Ausnahme von einem Anteil bei $30 \mu\text{m}$ geringer. Im Bereich kleinerer Poren bis ca. $0,02 \mu\text{m}$ ähnelt die differentielle Porenradienverteilung des Zementmörtels mit Hüttensandmehl, H045(1-3), der Probe mit Flugasche bzw. ohne Zusatzstoff. Das lokale Maximum ist mit $0,05 \mu\text{m}$ zu höheren Porenradien verschoben und liegt mit ca. 11 Vol.-% deutlich unterhalb der Volumenanteile der anderen Proben. Gleichzeitig besitzt H045(1-3) im Bereich von $0,05 - 0,6 \mu\text{m}$ höhere Volumenanteile.

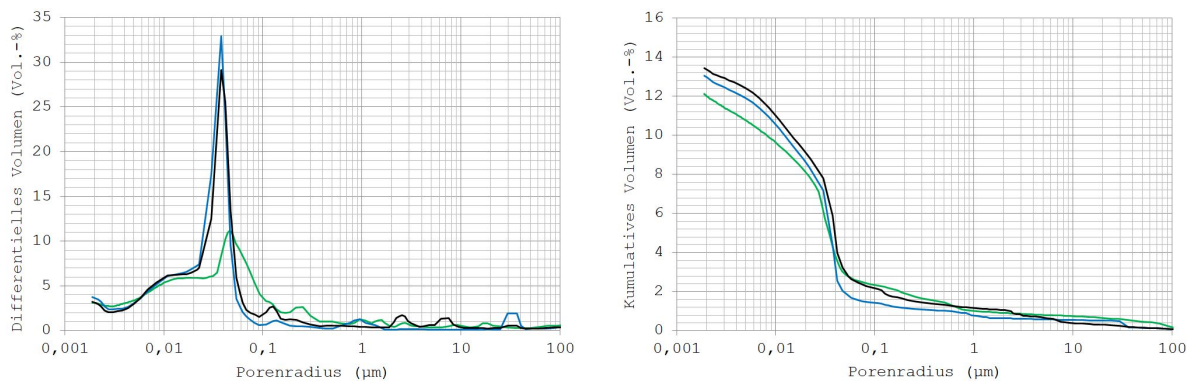


Abbildung 4.4: Porenradienverteilung (links) und kumulierte Porosität (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), mit F045(1-3) (blau) und H045(1-3) (grün).

Die MIP-Porosität von F045(1-3) liegt mit 13,06 Vol.-% nahe bei R045(1-3) mit 13,44 Vol.-%, wohingegen der Zementmörtel mit Hüttensandmehl einen geringeren Wert von 12,13 Vol.-% aufweist. Aus der Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck ergibt sich für F045(1-3) mit 13,77 Vol.-% ein ähnlicher Wert wie bei R045(1-3), während H045(1-3) mit 13,23 Vol.-% etwas geringer ist. Die beiden Proben mit Zusatzstoff zeigen, im Vergleich zu R045(1-3), unter Vakuum und Druck etwas niedrigere Werte von 15,93 Vol.-% und 15,78

4 Material

Vol.-% sowie für die kapillare Wasseraufnahme Werte von $1,04 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ und $1,06 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$, welche ebenfalls etwas geringer sind.

Abbildung 4.5 zeigt die differenzielle (links) und kumulierte Porenradienverteilung (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), R060(1-3) (blau) und R030(1-1) (grün) im Vergleich. Die Messergebnisse zeigen bei der differenziellen Porenradienverteilung von R060(1-3) ein ausgeprägtes Maximum bei $0,05 \mu\text{m}$ Porenradius von bis zu ca. 21 Vol.-%. Das lokale Maximum liegt im Bereich höherer Porenradien und besitzt einen geringeren Volumenanteil als Probe R045(1-3). Gleichzeitig sind die Anteile im Bereich von ca. $0,005$ bis $0,02 \mu\text{m}$ und um $0,1 \mu\text{m}$ herum höher. Ab ca. $0,002 \mu\text{m}$ bis hin zu kleineren Porenradien steigt der Porenanteil leicht an. Bei der Probe R030(1-1) (grün) liegt das lokale Maximum im Vergleich zu den beiden anderen Proben bei einem niedrigeren Porenradius von $0,03 \mu\text{m}$ mit einem geringeren Anteil von etwa 15 Vol.-%. Ein geringerer Porenanteil liegt im Bereich von $0,03 - 0,01 \mu\text{m}$ Porenradius vor. Die Porositäten von R060(1-3) aus der MIP, der freien Wasseraufnahme und unter Vakuum und Druck liegen mit 15,20 Vol.-%, 18,07 M.-% und 18,43 Vol.-% deutlich über den Werten der Proben mit niedrigerem w/z -Wert. Ebenfalls setzt sich der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient mit $1,82 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$ von den anderen Proben ab. Die MIP-Porosität von R030(1-1) liegt mit 10,07 % unter den Werten der Proben mit höheren Wasserzementwerten, ebenso R035(1-3) mit 9,40 %. Die Probe R035(1-3) liegt auch bei den anderen Porositätsdaten sowie beim kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten weit unter den Werten der restlichen Proben. Bei diesen aus [39] entnommenen Werten ist zu beachten, dass die Probe abweichend bei 40°C und 1 mbar unter Vakuum getrocknet wurde.

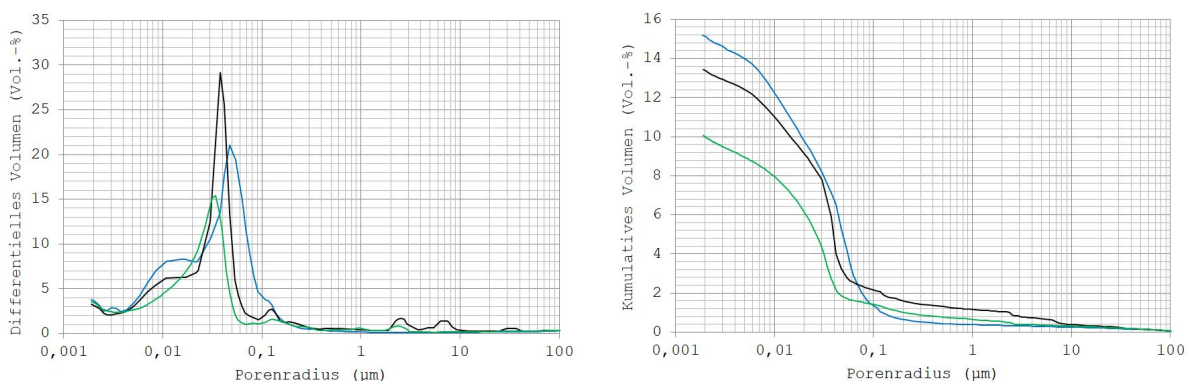


Abbildung 4.5: Porenradienverteilung (links) und kumulierte Porosität (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), R060(1-3) (blau) und R030(1-1) (grün).

In Abbildung 4.6 ist die differenzielle (links) und kumulierte Porenradienverteilung (rechts) von R045(1-3) (schwarz), PSMk (blau) und PSMp (grün) dargestellt. Der kommerzielle Polymersilikatmörtel (PSMk) zeigt zwei breite Peaks bei den Porenradien $0,02 \mu\text{m}$ und $0,4 \mu\text{m}$ mit etwa 19 Vol.-% und 14 Vol.-%. Der nach Patent hergestellte Polymersilikatmörtel (PSMp) besitzt geringe Volumenanteile im Bereich von $0,02 - 2 \mu\text{m}$ und zeigt in Richtung kleinerer Porenradien einen starken Anstieg auf mehr als 31 Vol.-% bei $0,002 \mu\text{m}$. Aus der MIP-Porosität ergeben sich mit 15,79 Vol.-% für PSMk und 15,25 Vol.-% für PSMp höhere Werte als für R045(1-3) und sie liegen damit im Bereich der Probe R060(1-3).

In den Herstellerangaben der verwendeten kommerziellen Glasfiltermembran wurde ein Porendurchmesser

4 Material

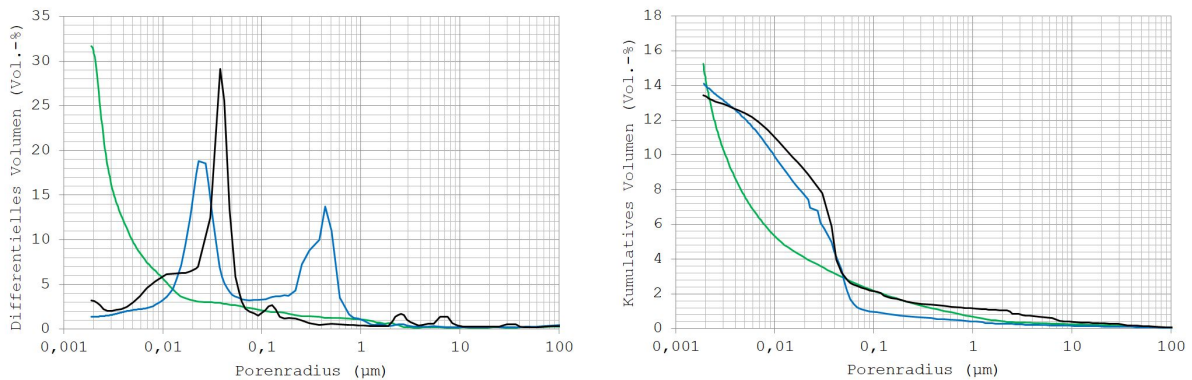


Abbildung 4.6: Porenradienverteilung (links) und kumulierte Porosität (rechts) von Probe R045(1-3) (schwarz), PSMk (blau) und PSMp (grün).

von 1,0 - 1,6 µm (gemäß ISO 4793-80 [50]) bzw. 0,9 - 1,4 µm (gemäß ASTM E 128-99 [3]) angegeben sowie eine Porosität von 34,50 Vol.-%.

4.1.4.2 Carbonatisierung

Die Herstellung von Probe R045(1-3)c erfolgte wie bei Probe R045(1-3); vor der Unterwasser-Lagerung in konzentrierter Calciumhydroxid-Lösung wurde sie jedoch für 12 Monate bei 20°C und 65 % rel.-F. an der Luft gelagert. Somit wurden die Bedingungen für eine natürliche Carbonatisierung der Proben geschaffen. Im Anschluss wurde R045(1-3)c nach dem gleichen Verfahren wie die anderen Proben beschichtet und gelagert. Zur Überprüfung der Carbonatisierung wurde die Carbonatisierungstiefe angelehnt an DAfStb Heft 422 [13] an einer carbonatisierten (Probe R045(1-3)c) und einer nicht carbonatisierten Probe (R045(1-3)) bestimmt. Dazu wurden frische Bruchstellen erzeugt, mit dem Indikator Phenolphthalein (als < 1 %ige alkoholische Phenolphthaleinlösung) besprüht und die Carbonatisierungstiefe senkrecht zur Probenoberfläche bestimmt (siehe Abbildung 4.7).



Abbildung 4.7: Bestimmung der Carbonatisierungstiefe mithilfe der Indikatoren Thymolphthalein (oben) und Phenolphthalein (unten) an Probe R045(1-3)c. Die Probendicke beträgt ca. 10 mm.

Bei der Carbonatisierung eines zementgebundenen Baustoffs reagiert das Kohlenstoffdioxid aus der Luft mit Calciumhydroxid und weiteren Ca-haltigen Hydratationsprodukten im Zementstein zum Calciumcarbonat,

4 Material

wodurch der pH-Wert von ursprünglich ca. 12-13 auf unter 9 absinkt [63][11]. Der Indikator Phenolphthalein ist bis ca. pH 8,2 farblos, schlägt anschließend in ein schwaches rosa um, ist im alkalischen Bereich violett und ab etwa pH 13,5 wieder farblos [51, S. 129][68, S. 925]. Durch den Farbumschlag zwischen farblos und violett eignet sich Phenolphthalein gut für eine Unterscheidung zwischen carbonatisierten (pH < 9) und nicht carbonatisierten (pH ~12-13) Probenbereichen. Thymolphthalein wird zwar nicht im DAfStb Heft 422 empfohlen bzw. erwähnt, aber es wurde als Ergänzung zum Indikator Phenolphthalein genutzt, um den pH-Bereich der Bruchfläche besser einzugrenzen. Thymolphthalein ist bis ca. pH 9,3 farblos, schlägt anschließend in ein schwaches blau um und ist im alkalischen Bereich kräftig blau [51, S. 129][68, S. 925]. Bei Probe R045(1-3) ist nahezu der gesamte Probenquerschnitt vom Phenolphthalein violett verfärbt (pH > 8,2) und zeigt somit keine Carbonatisierung. In Abbildung 4.7 sind zwei Bruchflächen der mit den Indikatoren Thymolphthalein (oben) und Phenolphthalein (unten) besprühten Probe R045(1-3)c dargestellt. Bei Probe R045(1-3)c zeigt sich im Gegensatz zu R045(1-3) eine Veränderung der Indikatoren im Randbereich von ca. 2,3 mm (Probenoberseite) bzw. 3,5 mm Tiefe (Probenunterseite). Die untere Bruchfläche zeigt in der Probenmitte eine violette und im oberen und unteren Randbereich eine kräftig rosane Färbung des Phenolphthaleins. Die obere Bruchfläche zeigt in der Mitte eine leicht bis kräftig blaue Färbung des Thymolphthaleins und einen farblosen Randbereich, welcher mit dem kräftig rosanen Randbereich der unteren, mit Phenolphthalein besprühten Bruchfläche übereinstimmt. Aus der Korrelation beider Indikatoren ergibt sich für die Probenmitte ein pH-Wert im Bereich von ca. 9,3 - 13,5 und für den Randbereich ca. pH 8,2 - 9,3. Daraus ergibt sich, dass der Randbereich der Probe R045(1-3)c bis in eine Tiefe von 2,3 - 3,5 mm carbonatisiert ist.

Zur Kontrolle wurden außerdem ATR-FTIR-Spektren aus der Probenmitte und dem Randbereich der Proben R045(1-3) und R045(1-3)c aufgenommen und miteinander verglichen. In Abbildung 4.8 (links) sind die Spektren von Probe R045(1-3) dargestellt.

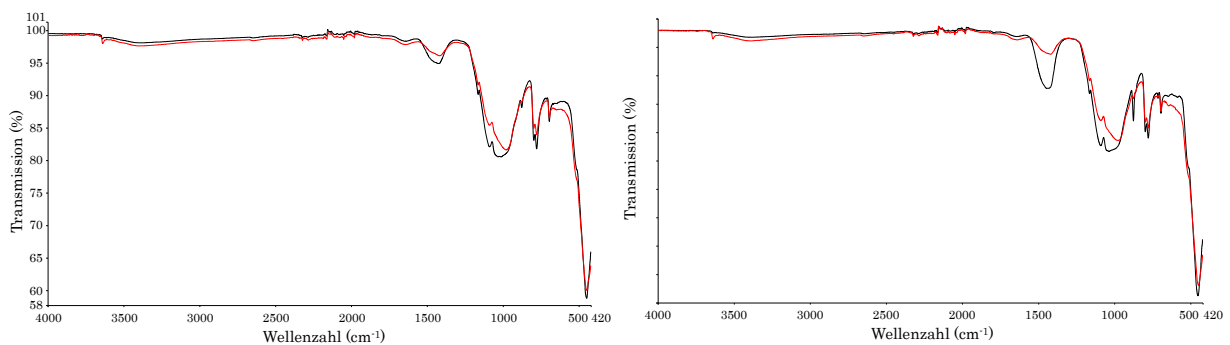


Abbildung 4.8: ATR-FTIR-Spektren von Probe R045(1-3) (links) und R045(1-3)c (rechts) aus der Probenmitte (rot) und dem Randbereich (schwarz).

Das Spektrum aus dem Randbereich (schwarz) zeigt im Vergleich zum Spektrum aus der Probenmitte (rot) eine Vergrößerung der zum Carbonat zugehörigen Banden bei 875 cm^{-1} und im Bereich von $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$. Die Bande der OH-Schwingung von Portlandit bei ca. 3640 cm^{-1} ist in der Probenmitte stärker ausgebildet als am Rand. Im Bereich der C-S-H-Phasen von $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$ findet im Randbereich eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen hin statt. Durch die Carbonatisierung von C-S-H-Phasen kommt es zur Bildung von amorpher Kieselsäure, welche eine Absorptionsbande bei etwa 1100 cm^{-1} erzeugt [6, S. 82f].

Die Ergebnisse bestätigen eine Carbonatisierung des Portlandzements sowie der C-S-H-Phasen des Probenrandes von R045(1-3). In Abbildung 4.8 (rechts) sind die Spektren von Probe R045(1-3)c dargestellt. Das Spektrum aus der Probenmitte (rot) gleicht dem der nicht carbonatisierten Probe R045(1-3). Das Spektrum aus dem Randbereich zeigt im Vergleich zur Probenmitte ähnliche Veränderungen, wie sie bei Probe R045(1-3) festgestellt wurden. Im Gegensatz zu Probe R045(1-3) zeigt R045(1-3)c wesentlich größere Carbonat-Banden in den Bereichen 875 cm^{-1} und $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$. Es kommt außerdem zu einer deutlicheren Zunahme der Bande des Kieselsäuregels bei 1100 cm^{-1} und zu einer starken Abnahme der OH-Schwingung des Portlandzements bei etwa 3640 cm^{-1} . Die Ergebnisse bestätigen eine Carbonatisierung des Portlandzements sowie der C-S-H-Phasen des Probenrandes von R045(1-3)c.

Aus den Ergebnissen der Indikator-Messungen und Infrarot-Spektren geht hervor, dass es bei Probe R045(1-3) nur geringfügig zu einer Carbonatisierung an der Probenoberfläche gekommen ist. Probe R045(1-3)c zeigt bis zu einer Probentiefe von ca. 2,3 - 3,5 mm eine deutlich ausgeprägte Carbonatisierung. In ihrer Probenmitte zeigen weder R045(1-3) noch R045(1-3)c Anzeichen einer ausgeprägten Carbonatisierung. Aufgrund der permanenten Unterwasser-Lagerung der Probe R045(1-3) in Calciumhydroxidlösung und der 12-monatigen Lagerung von Probe R045(1-3)c bei 20°C und 65 % rel.-F. an der Luft entsprechen die Ergebnisse den Erwartungen.

4.1.4.3 Biegezug- und Druckfestigkeit

Die Messergebnisse der Biegezug- und Druckfestigkeit sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.6: Messergebnisse der Biegezug- und Druckfestigkeit der Mörtelproben.

Probe	w/z-Wert	z:g	Druckfestigkeit (N/mm ²)	Biegezugfestigkeit (N/mm ²)
R045(1-3)	0,45	1:3	63,22	8,43
R045(1-1)	0,45	1:1	65,78	6,78
R045(1-3)c	0,45	1:3	n. b.	n. b.
R030(1-1)	0,30	1:1	95,40	11,20
R035(1-3)	0,35	1:3	105,70 ¹	n. b.
R060(1-3)	0,60	1:3	42,53	6,97
F045(1-3)	0,45	1:3	67,49	8,97
H045(1-3)	0,45	1:3	69,92	9,12
PSMk	-	-	53,40	n. b.
PSMp	n. b.	-	n. b.	n. b.

n. b. = nicht bestimmt; ¹Messwert von REF-4 aus [39, S. 62];

Die Druckfestigkeit der Probe R060(1-3) ist mit $42,53\text{ N/mm}^2$ im Vergleich am niedrigsten und von Probe R030(1-1) mit $95,40\text{ N/mm}^2$ und Probe R035(1-3) mit $105,70\text{ N/mm}^2$ deutlich höher als die Festigkeit der anderen Proben. Die Proben mit einem Wasserzementwert von $w/z = 0,45$ erreichten Werte zwischen 60 - 70 N/mm^2 , wobei die Werte unter Zugabe von Zusatzstoffen etwas höher ausfielen. Bei der Biegezugfestigkeit

erreichten die Proben R045(1-1) und R060(1-3) die niedrigsten Werte mit $6,78 \text{ N/mm}^2$ und $6,97 \text{ N/mm}^2$, gefolgt von R045(1-3) mit $8,43 \text{ N/mm}^2$. Unter Zugabe von Hüttensandmehl bzw. Flugasche wurden ebenfalls höhere Werte von $8,97 \text{ N/mm}^2$ bzw. $9,12 \text{ N/mm}^2$ gemessen. Die höchste Biegezugfestigkeit erreichte wieder Probe R030(1-1) mit $11,20 \text{ N/mm}^2$.

4.2 Lösungen

Für die verschiedenen Lösungen wurden Ionen und Moleküle ausgewählt, welche keine schwerlöslichen Komplexe bilden, den Baustoff nicht korrodieren, unterschiedliche Radien besitzen und im bauchemischen System nur geringfügig in gelöster Form vorhanden sind. Ausgewählt wurden die Stoffe Kaliumbromid (KBr), Natriumchlorid ($NaCl$) und D(+)-Saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Die Radien der unhydratisierten und hydratisierten Ionen sind in Tabelle 2.4 (S. 22) zu finden. Das Element Brom kommt in den verwendeten Ausgangsstoffen für die Mörtelherstellung nicht vor, das in Elementanalysen als K_2O ausgedrückte Kalium ist für Hüttensand mit 0,49 M.-% angegeben. Natrium und Kalium sind als Na_2O -Äquivalent für Zement und Hüttensand mit 0,59 M.-% und 0,45 M.-% und für Flugasche mit 2,39 M.-% und Chlor als Cl^- für Flugasche mit 0,01 M.-% angegeben (siehe Tabelle 4.3 auf S. 74).

Aus den genannten Stoffen wurden wässrige Lösungen für die Osmometer- und Diffusionsversuche angesetzt: 1M KBr , 2M KBr , 2M $NaCl$ und 0,5M Saccharose Lösung. Für die Kalibrierung der RFA-Messungen wurden außerdem Verdünnungsreihen von 0,0 - 2,0 mol/L in 0,1-molaren Schritten für die Lösungen mit Kaliumbromid und Natriumchlorid hergestellt. Zum Ansetzen der wässrigen Lösungen wurden die zu lösenden Stoffe in Pulverform in 200 ml, 500 ml oder 1 l Messkolben eingewogen und diese mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Messkolben wurden mit Stopfen verschlossen und mehrfach geschüttelt, bis von den Stoffen keine Feststoffpartikel mehr erkennbar waren. Aufgrund der Temperaturabsenkung der Lösungen während des Lösevorganges mussten sie vor Beginn der Osmometer-Versuche mindestens eine Stunde lang im gleichen Labor lagern, um die Raumtemperatur anzunehmen.

5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen vorgestellt, die Ergebnisse der Simulation folgen in Kapitel 6. Die Ergebnisse der Osmometer- und Diffusionsversuche werden dort jeweils mit den Ergebnissen der Berechnungen und Simulationen mit *Transreac* verglichen. Es werden zunächst die Druckverläufe aus den Osmometer-Versuchen gezeigt, welche in Abhängigkeit der Zeit über die gesamte Versuchsdauer hinweg aufgezeichnet wurden. In einigen Versuchen wurde außerdem die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Darauf folgen die Ergebnisse der quantitativen Elementanalyse der Lösungen, welche nach Versuchsende aus beiden Osmometer-Kammern entnommen wurden, sowie das quantitative Elementmapping über den Probenquerschnitt. Beide Untersuchungen wurden mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Anschließend werden die Ergebnisse der in situ Element- und Leitfähigkeitsmessungen aus den Diffusionsversuchen und zuletzt die Erkenntnisse aus den Dehnungsversuchen gezeigt.

5.1 Osmometer-Versuche

5.1.1 Druck- und Leitfähigkeitsmessung

In diesem Abschnitt werden die Druckveränderungen und die Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit aus den Osmometer-Versuchen dargestellt. Die Osmometer-Apparaturen wurden in einem klimatisierten Labor aufgestellt, um die Einflüsse der Temperaturschwankungen weitestgehend zu minimieren. Während der Osmometer-Versuche kam es dennoch zu tageszeitlichen Schwankungen der Raumtemperatur durch zwischenzeitliche Probleme mit dem Klimagerät sowie in Abhängigkeit der Anzahl der im Labor arbeitenden Personen, wodurch in den Lösungen der Osmometer-Halbzellen Temperatur- und dementsprechend auch Druckschwankungen auftraten. Diese kurzzeitigen Schwankungen lassen sich gut im Verlauf der Messdaten erkennen und können bei der Interpretation berücksichtigt werden. Die Druckmessung findet in den Osmometer-Versuchen jeweils in der Kammer mit der konzentrierten Lösung statt, die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (LF) in der Kammer des reinen Lösungsmittels, als welches entionisiertes Wasser H_2O_{ention} dient. Durch die LF sollen Veränderungen des Lösungsmittels durch Ionendiffusion durch die Probe erkannt werden. Allerdings findet bei den Zementmörteln und Polymersilikatmörteln als Membran auch immer eine Auswaschung von Ionen aus der Probe statt, welche ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit verändert. In den meisten Versuchen kommt es bei der LF innerhalb der ersten Tage zu einem starken Anstieg, welcher über die Zeit abflacht und in einen etwa linearen Anstieg übergeht.

5 Experimentelle Ergebnisse

5.1.1.1 Ionensorte ($w/z = 0,45$)

Abbildung 5.1 zeigt die Osmometer-Versuche mit R045(1-3) als Membran, also mit $w/z = 0,45$ und $z:g = 1:3$, und 2M NaCl Lösung (blau) bzw. 2M KBr Lösung (schwarz) als konzentrierte Lösung. Die im oberen Diagramm in blau dargestellten Versuche mit Natriumchlorid zeigen einen etwa linearen Druckanstieg auf ca. $0,010 \text{ N/mm}^2$ nach bis zu 50 Tagen (siehe vergrößerter Ausschnitt) und in einem Versuch auf bis zu $0,043 \text{ N/mm}^2$ nach 90 Tagen Versuchsdauer. Es ist nicht auszuschließen, dass nach längerer Versuchsdauer noch höhere Drücke erreicht werden können. Beim Versuch mit Kaliumbromid als konzentrierte Lösung (schwarz) kommt es innerhalb der ersten 120 Tage ebenfalls zu einem etwa linearen Druckanstieg auf ca. $0,046 \text{ N/mm}^2$. Der Verlauf flacht daraufhin ab und erreicht nach insgesamt 250 Tagen ein Maximum von $0,060 \text{ N/mm}^2$. Anschließend folgt ein etwa linearer Druckabfall auf ca. $0,018 \text{ N/mm}^2$ nach 510 Tagen Versuchsdauer.

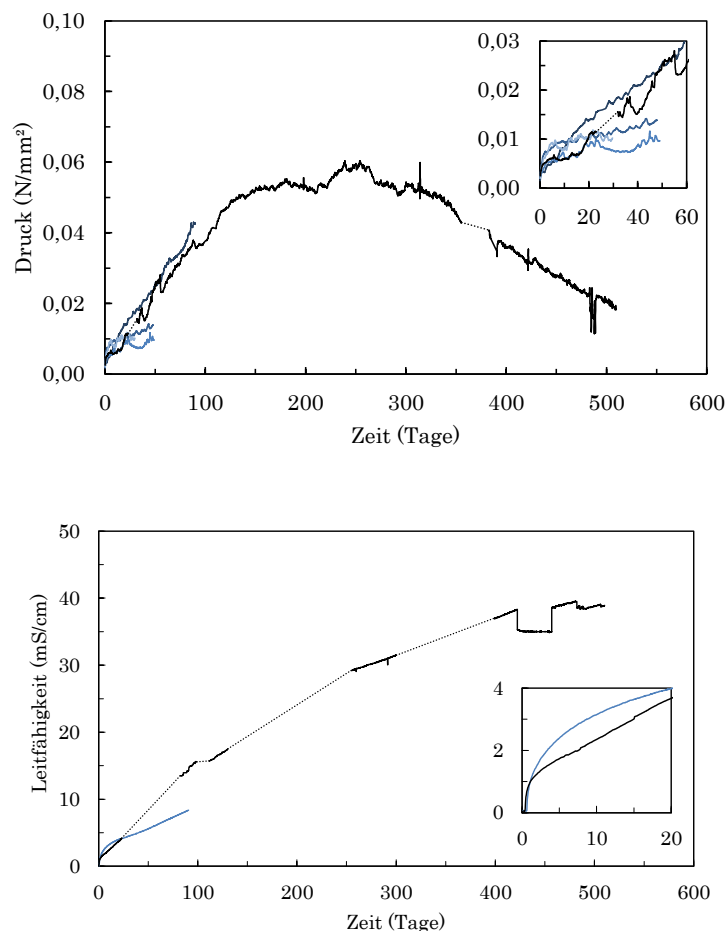


Abbildung 5.1: Druckentwicklung (oben) und Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit (unten) von Osmometer-Versuchen mit 2M NaCl Lösung (blau) bzw. 2M KBr Lösung (schwarz) und Probe R045(1-3).

Im unteren Diagramm ist der Verlauf der LF aus einem Versuch mit 2M NaCl Lösung (blau) und Probe R045(1-3) als Membran dargestellt. Die Leitfähigkeit beträgt zum Versuchsbeginn $0,075 \text{ mS/cm}$ und erreicht

5 Experimentelle Ergebnisse

nach 20 Tagen einen Wert von 4 mS/cm (siehe vergrößerter Ausschnitt). Innerhalb dieses Zeitraums nimmt die zu Beginn große Steigung stark ab und geht in einen linearen Anstieg über. Nach einer Versuchsdauer von etwa 91 Tagen weist die Lösung eine elektrische Leitfähigkeit von 8,36 mS/cm auf. Somit steigt die LF im linearen Abschnitt pro Tag um 0,062 mS/cm an. Bei einem Versuch mit 2M KBr Lösung (schwarz) flacht der Anstieg bereits nach einem Zeitraum von etwa 3 Tagen ab, wobei ein Wert von 1,45 mS/cm erreicht wird, und geht in einen linearen Anstieg über. Die gepunkteten Bereiche entsprechen Zeiträumen unterbrochener Datenaufzeichnung. Nach insgesamt 99 Tagen wurde ein Wert von 15,58 mS/cm erreicht, was gemittelt einem täglichen Anstieg von 0,147 mS/cm entspricht, also fast doppelt so viel wie im Versuch mit Natriumchlorid. Im weiteren Verlauf (gekennzeichnet durch mehrere Unterbrechungen der Datenaufzeichnung) zeigt sich insgesamt eine kontinuierliche Verringerung der Steigung. Nach einer Versuchsdauer von 510 Tagen beträgt die Leitfähigkeit 38,93 mS/cm. Nach 422 Tagen Versuchsdauer sinken die Messwerte augenblicklich um knapp 4 mS/cm auf ca. 35 mS/cm ab. Nach 457 Tagen Versuchsdauer steigen die Werte ebenso schnell wieder auf 38,50 mS/cm an und nehmen den vorherigen Verlauf an. Ein weiteres plötzliches Absinken der Werte findet nach 482 Tagen Versuchsdauer von 39,50 mS/cm auf 38,50 mS/cm statt. Nach diesem Ereignis ist jedoch unmittelbar ein Anstieg der Werte erkennbar. Beide Beobachtungen lassen sich nicht aufgrund der Versuchsdurchführung erklären. In den Versuchen wird regelmäßig entionisiertes Wasser in der Halbzelle mit Wasser nachgefüllt. Da das H_2O_{ention} im Vergleich zur bereits in der Kammer vorhandenen Lösung deutlich weniger bis keine gelösten Ionen enthält, ist auch die elektrische Leitfähigkeit geringer. Durch die Hinzugabe kann es also insgesamt zu einem leichten Absinken der LF kommen. Das Nachfüllen erfolgte wöchentlich bis monatlich. Ein solcher Effekt hätte demnach regelmäßig auftreten müssen.

5.1.1.2 Bindemittelanteil

Um den Einfluss des Bindemittelanteils in der Probe zu überprüfen, wurde bei der Mörtelmembran das Verhältnis von Zement zu Gesteinskörnung von z:g = 1:3 auf 1:1 geändert. Die Versuche mit Probe R045(1-1) als Membran sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Als konzentrierte Lösungen wurde jeweils 2M NaCl, 2M KBr und 0,5M Saccharose Lösung verwendet. Im Versuch mit Natriumchlorid-Lösung (blau) steigt der Druck nach 40 Tagen etwa linear auf ca. 0,020 N/mm² an (oberes Diagramm). Der Versuch mit Kaliumbromid-Lösung (schwarz) zeigt einen vergleichbaren Druckanstieg und erreicht nach fast 211 Tagen einen Wert von 0,096 N/mm². Beim Versuch mit Saccharose-Lösung (grün) steigt der Druck erst nach ca. 25 Tagen annähernd linear an und erreicht nach etwa 60 Tagen einen Wert von 0,020 N/mm². Die Kurve flacht im weiteren Verlauf stetig ab und erreicht nach insgesamt 216 Tagen einen Druck von etwa 0,033 N/mm². Die elektrische Leitfähigkeit (unteres Diagramm) steigt im Versuch mit Saccharose-Lösung (grün) innerhalb von 50 Tagen auf etwa 1,4 mS/cm an und nimmt einen fast linearen Verlauf an. Nach 216 Tagen wird ein Wert von 2,54 mS/cm erreicht. Im Versuch mit Natriumchlorid-Lösung (schwarz) steigt die LF innerhalb von 47 Tagen auf 1,78 mS/cm an. Ähnlich zu den Versuchen mit Probe R045(1-3) steigt die LF in den ersten Versuchstagen stark an, flacht innerhalb weniger Tage ab und geht in einen fast linearen Anstieg über.

5 Experimentelle Ergebnisse

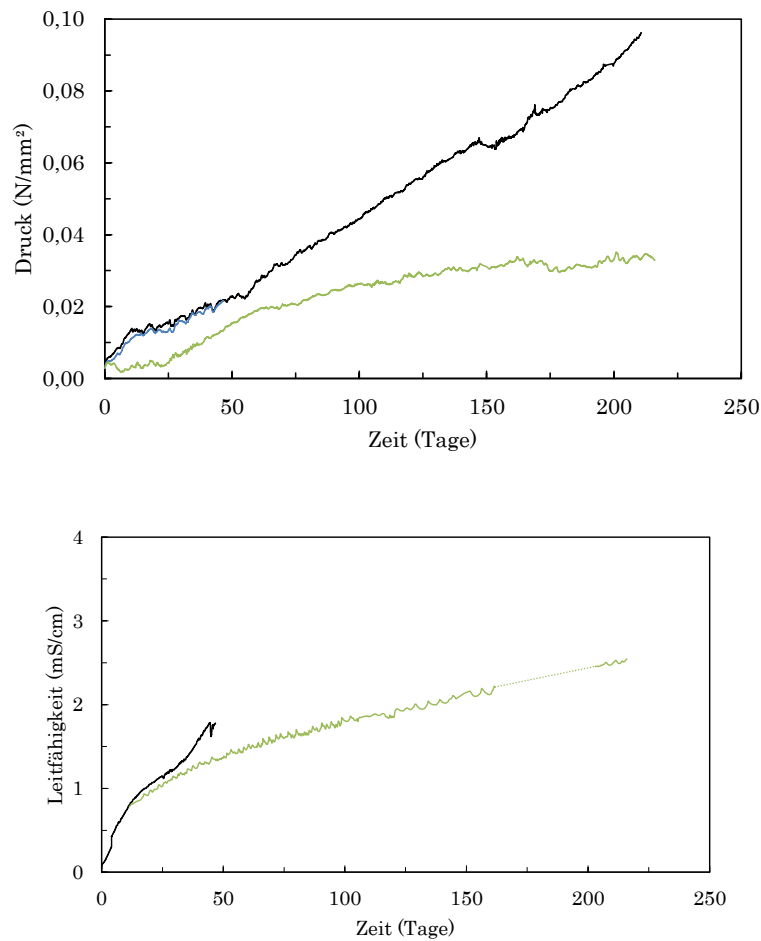


Abbildung 5.2: Druckentwicklung (oben) und Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit (unten) von Osmometer-Versuchen mit 2M NaCl Lösung (blau), 2M KBr Lösung (schwarz) bzw. 0,5M Saccharose Lösung (grün) und Probe R045(1-1).

5.1.1.3 Grenzflächeneffekte

In den Abbildungen 5.3 und 5.4 werden Versuchsergebnisse zum Einfluss eines Grenzflächeneffektes dargestellt. Abbildung 5.3 zeigt Osmometer-Versuche mit R045(1-3)g als Membran. Die Probe unterscheidet sich von R045(1-3) lediglich in der anschließenden Präparation. Bei der Probenherstellung kann es zu einer Anreicherung von Zementleim an der Probenoberseite und -unterseite kommen. Die Probenoberfläche von R045(1-3)g wurde angeschliffen, um einen herstellungsbedingten Grenzflächeneffekt auf die ablaufenden Transportprozesse zu untersuchen bzw. auszuschließen. Es wurden zwei Versuche durchgeführt, bei denen es innerhalb der ersten 180 Tage zu einem nahezu linearen Druckanstieg auf knapp $0,037 \text{ N/mm}^2$ (grau) bzw. $0,049 \text{ N/mm}^2$ (schwarz) kommt. Bei der schwarzen Kurve kommt es anschließend zu einem verringerten Druckanstieg bis zu einem Maximum von $0,055 \text{ N/mm}^2$ nach 230 Tagen Versuchsdauer. Anschließend beginnt der Druck etwa linear abzufallen auf $0,009 \text{ N/mm}^2$ nach 561 Tagen.

5 Experimentelle Ergebnisse

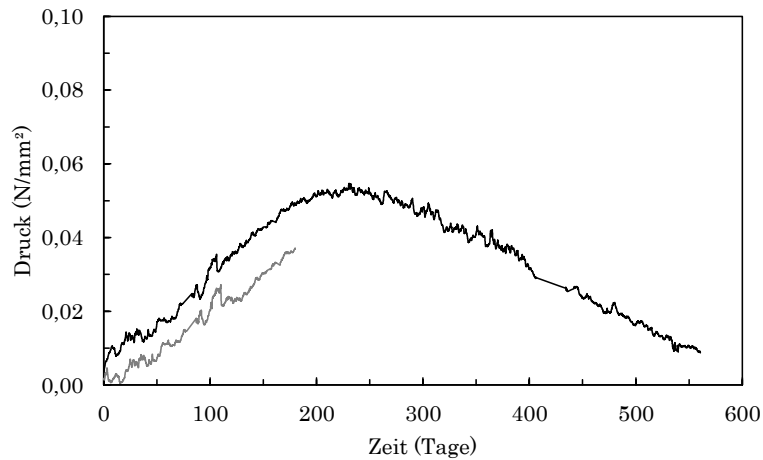


Abbildung 5.3: Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M KBr Lösung und Probe R045(1-3)g (schwarz und grau).

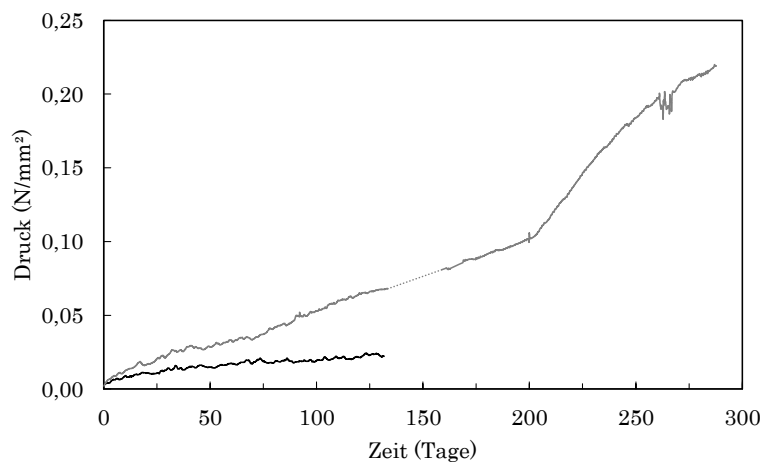


Abbildung 5.4: Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M KBr Lösung und Probe R045(1-3)c (schwarz und grau).

Ein weiterer möglicher Grenzflächeneffekt wurde durch eine Carbonatisierung der Probenoberfläche vermutet. In [Abbildung 5.4](#) sind Osmometer-Versuche mit Probe R045(1-3)c als Membran dargestellt. Anstelle der Lagerung über 56 Tage in Calciumhydroxid-Lösung wurden die Proben für ein Jahr im klimatisierten Labor bei 65 % relativer Luftfeuchte und einer Temperatur von 20°C der Carbonatisierung ausgesetzt. Erst im Anschluss wurden die Proben für weitere mindestens 56 Tage in $Ca(OH)_2$ Lösung gelagert. Beide Versuche zeigen einen annähernd linearen Druckanstieg auf 0,022 N/mm² nach 132 Tagen (schwarz) und 0,102 N/mm² nach 200 Tagen (grau). Bei dem in grau dargestellten Versuch kommt es ab 200 Tagen Versuchsdauer zu einem deutlich schnelleren Anstieg des Druckes; nach 288 Tagen wird ein Wert von 0,219 N/mm² erreicht. Bis auf wenige tagesabhängige Schwankungen bleibt die Temperatur der Lösung im Osmometer bei 20,47°C ± 0,32°C (Mittelwert und Standardabweichung). Daher kann ein Einfluss der Temperatur auf den schnelleren Anstieg ab 200 Tagen ausgeschlossen werden.

5.1.1.4 Wasserzementwert

In den Abbildungen 5.5 und 5.6 werden Versuchsergebnisse zum Einfluss des Wasserzementwertes dargestellt. Die Stofftransportprozesse, und daher auch die osmotischen Prozesse, spielen sich im Porensystem zementgebundener Baustoffe ab. Da ein höherer Wasserzementwert (ab ca. $w/z = 0,40$) zu einem ausgeprägten, stärker vernetzten Kapillarporensystem führt, wurden die Proben R060(1-3) mit einem w/z -Wert von 0,60 hergestellt. Die Osmometer-Versuche mit R060(1-3) als Membran und 2M NaCl Lösung (blau) bzw. 2M KBr Lösung (schwarz) als konzentrierte Lösung sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

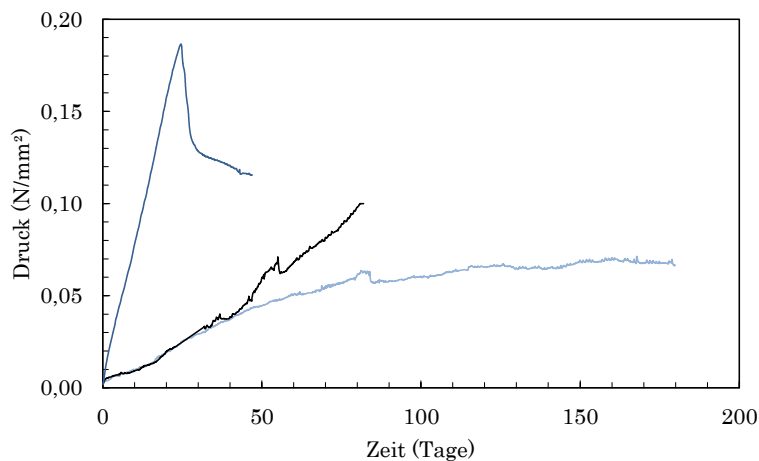


Abbildung 5.5: Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M NaCl (blau) bzw. 2M KBr Lösung (schwarz) und Probe R060(1-3).

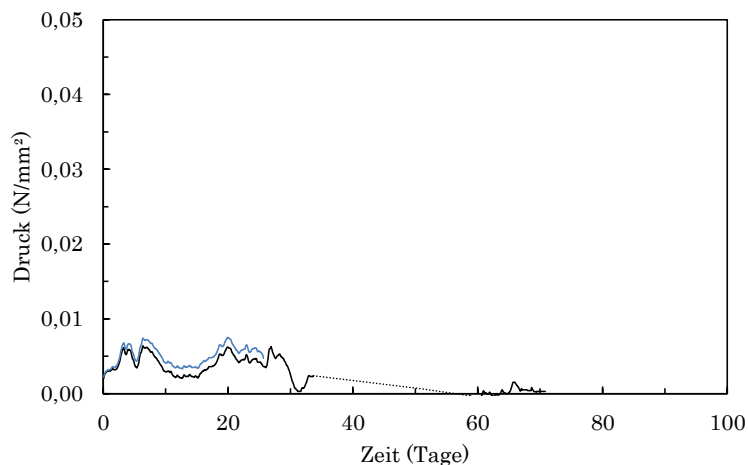


Abbildung 5.6: Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M NaCl (blau) bzw. 2M KBr Lösung (schwarz) und Probe R030(1-1).

Der Versuch mit Kaliumbromid (schwarz) zeigt einen annähernd linearen Druckanstieg auf bis zu 0,10 N/mm² nach 81 Tagen. Die beiden Versuche mit Natriumchlorid (blau) zeigen große Unterschiede im

5 Experimentelle Ergebnisse

Druckverlauf. Bei einem der beiden Versuche (hellblau) steigt der Druck in den ersten 50 Tagen fast linear auf $0,045 \text{ N/mm}^2$ an, der Kurvenverlauf flacht anschließend immer weiter ab und erreicht nach insgesamt 180 Tagen Versuchsdauer einen Wert von $0,067 \text{ N/mm}^2$. Bei dem anderen Versuch (dunkelblau) findet in den ersten 24,5 Tage ein linearer Druckanstieg auf $0,186 \text{ N/mm}^2$ statt. Anschließend kommt es zu einem rapiden Druckabfall innerhalb weniger Tage und der Versuch wurde beendet. Es wurde ein Bruch an der Probenscheibe erkennbar, welcher vermutlich zum rapiden Druckabfall in der Halbzelle der konzentrierten Lösung führte.

Neben den Proben mit höherem Wasserzementwert wurden auch Proben mit niedrigerem w/z -Wert von 0,30 (und $z:g = 1:1$) hergestellt. Die Ergebnisse der Osmometer-Versuche mit 2M NaCl (blau) bzw. 2M KBr Lösung (schwarz) und Probe R030(1-1) sind in Abbildung 5.6 abgebildet. Keiner der beiden Versuche zeigt über einen Zeitraum von mehreren Wochen einen signifikanten Druckanstieg, welcher über $0,01 \text{ N/mm}^2$ hinausgeht. In beiden Versuchen schwankt der Druck über einen Zeitraum von knapp einem Monat um einen Wert von etwa $0,005 \text{ N/mm}^2$.

5.1.1.5 Zusatzstoffe

Abgesehen von der Variation des w/z -Wertes und der Untersuchung von Grenzflächeneffekten wurde der Einfluss von Zusatzstoffen auf die Ausbildung einer semipermeablen Membran betrachtet. Es wurden dementsprechend Proben hergestellt, bei denen ein Teil des Zementes durch Flugasche oder Hüttensandmehl ersetzt wurde; der äquivalente Wasserzementwert wurde bei 0,45 belassen, ebenso das Verhältnis von Zement zu Gesteinskörnung bei 1:3. In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind Osmometer-Versuche mit 2M KBr Lösung und F045(1-3) und H045(1-3) als Membran dargestellt.

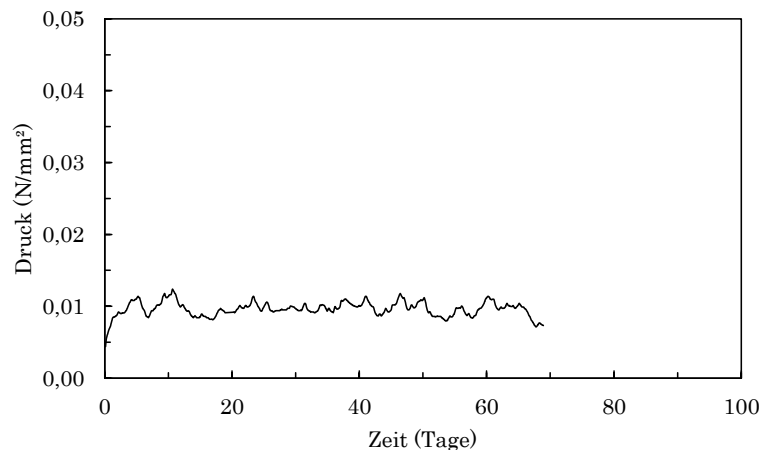


Abbildung 5.7: Druckentwicklung des Osmometer-Versuchs mit 2M KBr Lösung und Probe F045(1-3).

Im Versuch mit F045(1-3) kam es innerhalb der ersten Tage zu einem Druckanstieg auf ca. $0,010 \text{ N/mm}^2$, beim Versuch mit Probe H045(1-3) stieg der Druck auf $0,005 \text{ N/mm}^2$ an. In beiden Versuchen blieben

5 Experimentelle Ergebnisse

die Drücke im weiteren Verlauf bis zu einer Versuchsdauer von etwa 70 Tagen jeweils auf dem gleichen Niveau.

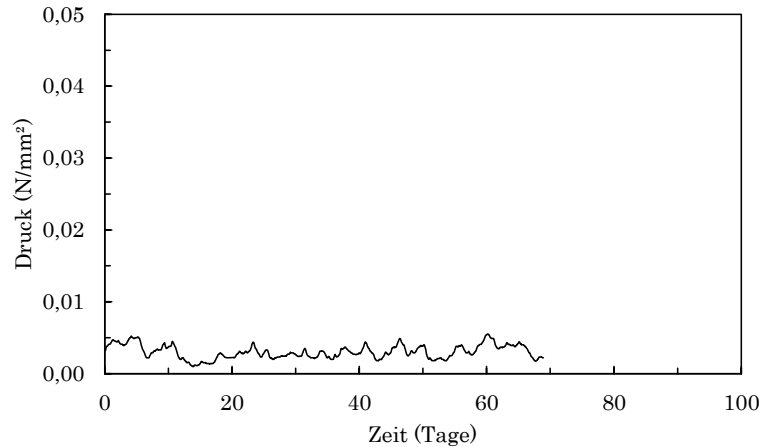


Abbildung 5.8: Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M *KBr* Lösung und Probe H045(1-3).

5.1.1.6 Polymersilikatmörtel

Neben den Zementmörteln wurden zwei unterschiedliche Polymersilikatmörtel untersucht. Der Osmometer-Versuch mit 1M *KBr* Lösung und einem kommerziellen Polymersilikatmörtel (PSMk) ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

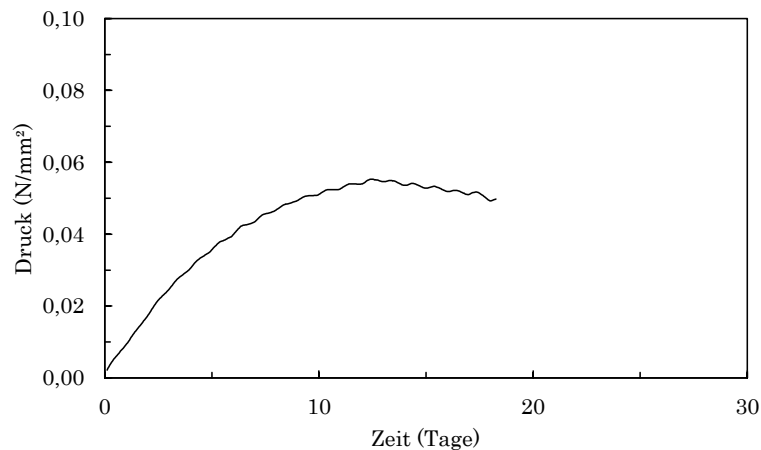


Abbildung 5.9: Druckentwicklung eines Osmometer-Versuches mit 1M *KBr* Lösung und Probe PSMk.

Der Druck steigt nach etwa 12,5 Tagen auf ein Maximum von 0,055 N/mm². Nach Erreichen dieses Maximums fällt der Druck innerhalb weniger Tage auf knapp unter 0,05 N/mm² ab. Dieser Druckabfall ist durch Undichtigkeiten am Osmometer im Bereich der Abdichtung der Messelektroden zu erklären. Der Versuch

5 Experimentelle Ergebnisse

wurde als einer der ersten Osmometer-Versuche durchgeführt und der Fehler konnte für nachfolgende Versuche behoben werden. Die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 5.10) steigt innerhalb der Versuchsdauer von etwa 17 Tagen nahezu linear auf ca. 7 mS/cm an. Die Werte des Versuches liegen damit deutlich über den Messwerten aus den Versuchen mit den Proben R045(1-3) und R045(1-1), wo im gleichen Zeitraum LF-Werte von 3-4 mS/cm und 1 mS/cm erreicht wurden.

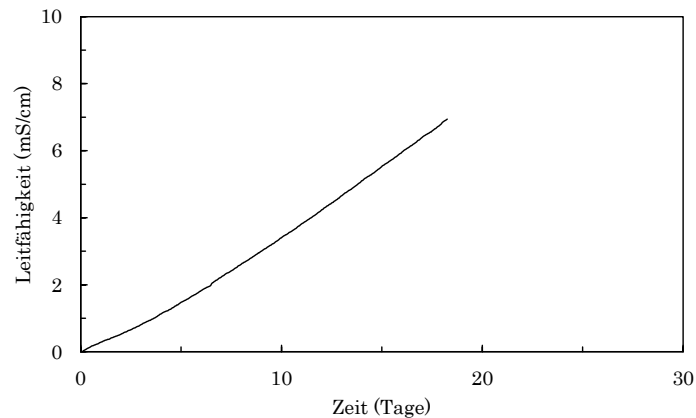


Abbildung 5.10: Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit eines Osmometer-Versuches mit 1M *KBr* Lösung und Probe PSMk.

Abbildung 5.11 zeigt Osmometer-Versuche mit 2M *NaCl* Lösung (blau) bzw. 2M *KBr* Lösung (schwarz) und einem nach Patent hergestellten Polymersilikatmörtel (PSMp).

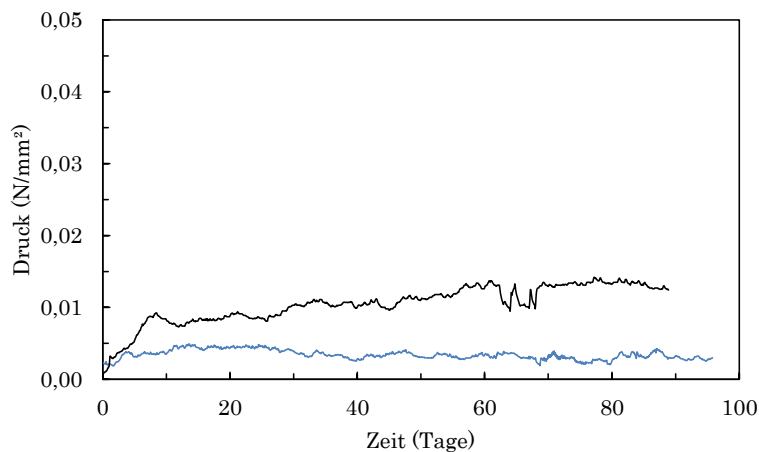


Abbildung 5.11: Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit 2M *NaCl* Lösung (blau) bzw. 2M *KBr* Lösung (schwarz) und Probe PSMp.

Der Versuch mit Natriumchlorid (blau) zeigt nach einem anfänglichen Anstieg auf ca. 0,004 N/mm² keinerlei weiteren Druckaufbau. Im Versuch mit Kaliumbromid kommt es innerhalb der ersten 8 Tage zu einem Anstieg auf bis zu 0,009 N/mm². Nach einem kurzzeitigen Absinken steigt der Druck nach

5 Experimentelle Ergebnisse

einer Versuchsdauer von 89 Tagen bis auf $0,012 \text{ N/mm}^2$ an. Die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 5.12) steigt innerhalb der Dauer des Versuches von 96 Tagen auf $7,4 \text{ mS/cm}$ an. Die größte Steigung zeichnet sich, wie schon in anderen Versuchen festgestellt, innerhalb der ersten 2 Tage ab, anschließend flacht die Messkurve deutlich ab.

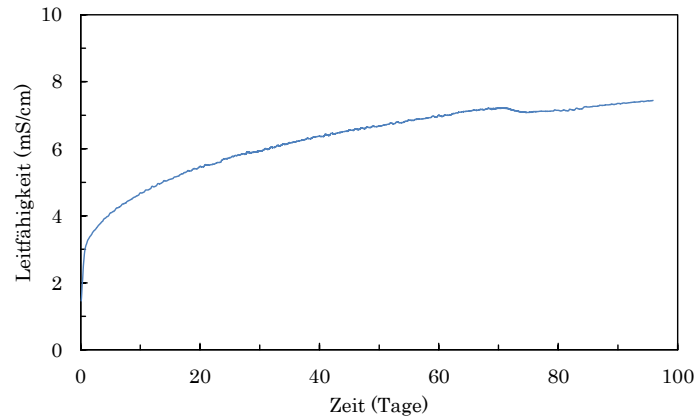


Abbildung 5.12: Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit von Osmometer-Versuchen mit 2M NaCl Lösung (blau) bzw. 2M KBr Lösung (schwarz) und Probe PSMp.

5.1.1.7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass es bei den verwendeten Zement- und Polymersilikatmörteln teilweise zu einem Druckaufbau in der Kammer der konzentrierten Lösung kommt. In Abbildung 5.13 sind die maximalen Drücke über die Versuchsdauer dargestellt, welche in den Osmometer-Versuchen mit 2M NaCl , 2M KBr bzw. $0,5\text{M}$ Saccharose-Lösung und unterschiedlichen Membranen erreicht wurden. Es handelt sich dabei nicht unbedingt um die Drücke, die zum Versuchsende vorlagen, sondern um die während der Versuchsdauer höchsten gemessenen Drücke in der Halbzelle der konzentrierten Lösung zum jeweiligen Zeitpunkt. Es wurden auch nicht alle Versuche bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes gefahren, sondern viele vor dem Erreichen eines Maximums abgebrochen. Bei Probe R030(1-1) mit einem vergleichsweise niedrigen Wasserzementwert und den Proben F045(1-3) und H045(1-3) mit Zusatzstoffen sowie bei dem nach Patent hergestellten Polymersilikatmörtel PSMp kommt es innerhalb der Versuchsdauer zu keinem Druckaufbau von mehr als $0,025 \text{ N/mm}^2$ bzw. zu keinem weiteren Druckanstieg. Bei der Veränderung des Bindemittelanteils der Proben (als Verhältnis zwischen Zement und Gesteinskörnung) sind keine Unterschiede zwischen $z:g = 1:3$ bei R045(1-3) und $z:g = 1:1$ bei R045(1-1) zu erkennen; bei beiden Proben kommt es bei der Verwendung als Membran zum Aufbau von Drücken. Bei den Untersuchungen zu Grenzflächeneffekten wurden die Proben an der Oberfläche geschliffen oder einer Carbonatisierung ausgesetzt. In beiden Fällen kommt es in den Versuchen zu einem Druckaufbau, welcher sich in einem ähnlichen Größenbereich bewegt, wie bei der unbehandelten Probe R045(1-3). Bei der Änderung des Wasserzementwertes zeigen sich deutliche Unterschiede. Bei einem niedrigen w/z -Wert von Probe R030(1-1) findet innerhalb der Versuchsdauer im Gegensatz zu Probe R045(1-3) kein Druckanstieg statt.

5 Experimentelle Ergebnisse

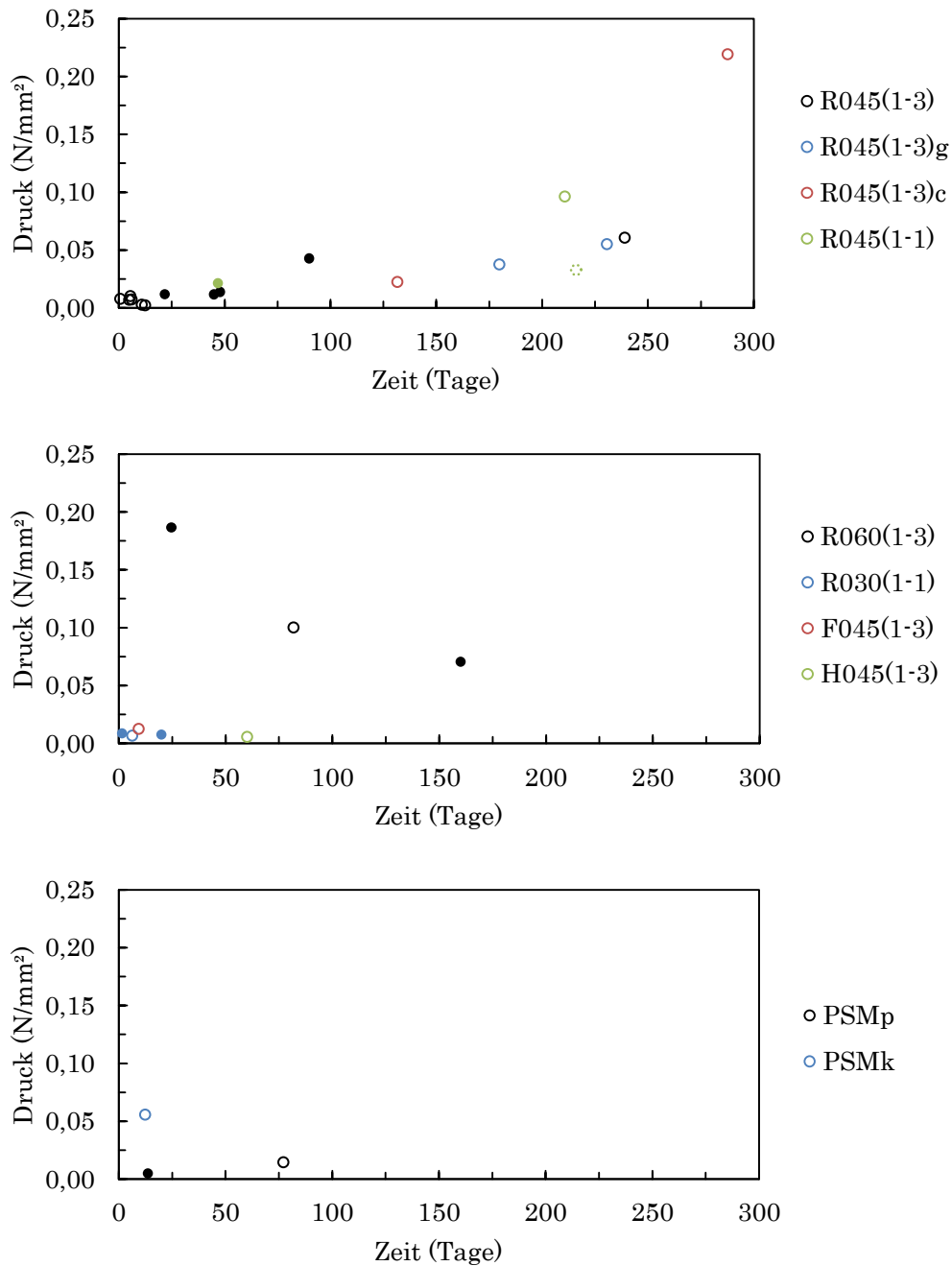


Abbildung 5.13: Maximal erreichte Drücke zum jeweiligen Zeitpunkt der Osmometer-Versuche mit 2M NaCl (Punkt), 2M KBr (Kreis) bzw. 0,5M Saccharose-Lösung (gestrichelt) und unterschiedlichen Membranen.

Währenddessen steigt der Druck bei den Proben R060(1-3) mit höherem w/z -Wert schneller an als bei R045(1-3). In den Versuchen mit den Zusatzstoffen Flugasche und Hüttensandmehl im Bindemittel der Probe kommt es während der Dauer der Osmometer-Versuche zu keinem Druckanstieg. Ähnlich verhält es sich bei dem nach Patent hergestellten Polymersilikatmörtel PSMp, wohingegen es bei einem Versuch mit PSMk zu einem noch schnelleren Druckanstieg kommt als bei den meisten Zementmörteln. In den

5 Experimentelle Ergebnisse

Ergebnissen zeigen sich außerdem keine deutlichen Abweichungen in Bezug auf die Ionen- (*NaCl* oder *KBr*) oder Molekülsorte (Saccharose) der Lösung. Mit allen drei Stoffen kommt es zu einem Druckaufbau. Die in der Halbzelle der Lösung aufgebauten Drücke erreichen dabei teilweise Werte von mehr als 0,1 N/mm².

5.1.2 Elementanalyse der Lösungen

5.1.2.1 Versuche mit Natriumchlorid-Lösung

Die Auswertung der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse der Lösungen aus den Osmometer-Versuchen mit Natriumchlorid Lösung erfolgte lediglich anhand des K_{α} -Peaks von Chlor, da die Signale des Natriums für diese Auswertung nicht ausreichend sind. Die bestimmten Konzentrationen und ihre Vertrauensbereiche sind in Tabelle 8.4 im Anhang (S. 162) zu finden.

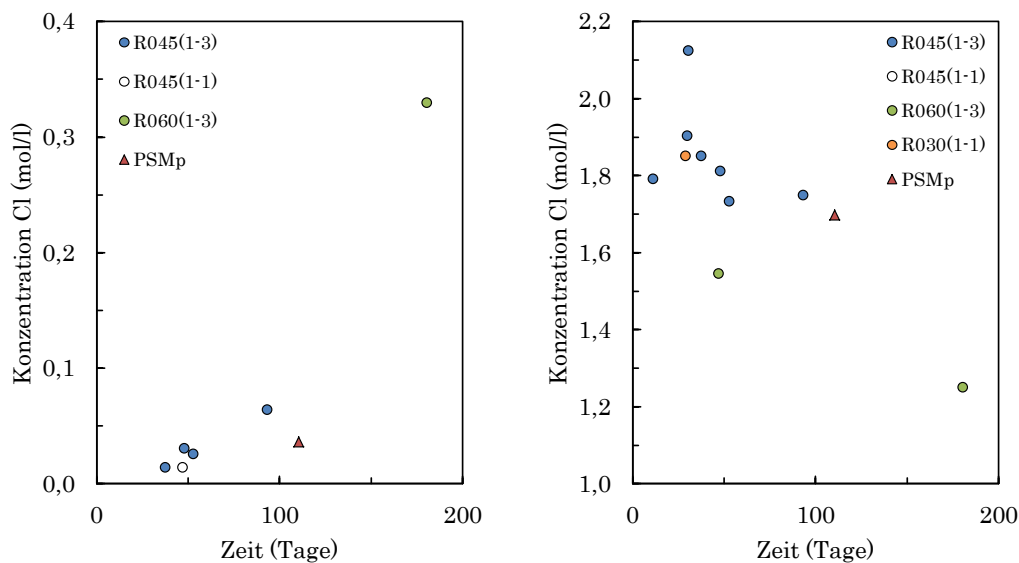


Abbildung 5.14: Ergebnisse der Elementanalyse von Chlor von Lösungen aus der H_2O -Kammer (links) bzw. der $NaCl$ -Kammer (rechts) in Abhängigkeit des Entnahmezeitpunktes aus Osmometer-Versuchen mit 2M $NaCl$ Lösung und verschiedenen Membranen.

In der H_2O -Kammer wurden Konzentrationen zwischen 0,01 mol/l und 0,33 mol/l Chlor gemessen, in den Kammern mit konzentrierter Lösung Werte zwischen 1,25 mol/l und 2,12 mol/l Cl . In den Diagrammen sind lediglich Datenpunkte oberhalb der Nachweisgrenze dargestellt. Allen Versuchen gemein ist der Anstieg der Konzentration an Chlor in der Kammer des anfangs reinen Lösungsmittels. In der Kammer der 2M Natriumchlorid Lösung kam es in den meisten Versuchen zu einer Verringerung der Konzentration. Wie bereits im vorherigen Abschnitt in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit erwähnt, muss auch bei den Messwerten der Elementanalyse in der Halbzelle mit Wasser beachtet werden, dass regelmäßig entionisiertes Wasser nachgefüllt wurde. Hierdurch kommt es in der H_2O -Kammer wiederholt zu einer Verdünnung der Lösung und dementsprechend zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Elementkonzentrationen. Die Diagramme in Abbildung 5.14 zeigen die Messergebnisse als Konzentration über die Versuchsdauer in Abhängigkeit der verwendeten Membran. Bei den Messwerten beider Halbzellen ist eine Abhängigkeit der Konzentration vom Zeitpunkt der Probenentnahme und Messung erkennbar. Die Ergebnisse deuten den Trend an, dass mit zunehmender Versuchsdauer die Konzentration an Chlor in der H_2O -Kammer ansteigt und in der $NaCl$ -Kammer absinkt. Die Membranen aus Zementmörtel besitzen in

5 Experimentelle Ergebnisse

ihrer chemischen Zusammensetzung nur vernachlässigbar geringe Mengen an Chlor. Dementsprechend können die Konzentrationsveränderungen in den beiden Osmometer-Kammern lediglich durch einen Transport des Chlors durch die Probe hindurch ermöglicht werden. Den höchsten Konzentrationsanstieg zeigt der Messpunkt aus einem Versuch mit Probe R060(1-3); nach einer Versuchsdauer von 181 Tagen wird in der Halbzelle mit H_2O eine Chlorkonzentration von 0,33 mol/l gemessen. Im gleichen Versuch findet in der $NaCl$ -Kammer der im Vergleich zu den anderen Versuchen größte Konzentrationsabfall auf 1,25 mol/l statt. In der Halbzelle mit Wasser liegen die Messwerte der Proben R045(1-3) und R045(1-1) zeitlich und in Bezug auf die Konzentration dicht beieinander. Auch im Versuch mit PSMp kommt es zu einem Anstieg der Chlorkonzentration; im Vergleich zu den übrigen Proben fällt der Messwert in Anbetracht der Versuchsdauer etwas geringer aus. In der $NaCl$ -Kammer liegen die Werte von R045(1-3), R030(1-1) und PSMp in einem ähnlichen Bereich.

5.1.2.2 Versuche mit Kaliumbromid-Lösung

Die Auswertung der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse der Lösungen aus den Osmometer-Versuchen mit Kaliumbromidlösung erfolgte anhand des K_{α} -Peaks von Brom und des K_{α} -Peaks von Kalium. Bei den Mörtelmembranen ist in ihrer chemischen Zusammensetzung kein Brom enthalten. Jegliche Änderungen der Bromkonzentration in den beiden Halbzellen kann daher lediglich durch den Transport oder durch Wechselwirkung mit der Probe stammen. Die bestimmten Konzentrationen und ihre Vertrauensbereiche sind in Tabelle 8.5 im Anhang (S. 163) zu finden. In der H_2O -Kammer liegen die Konzentrationen für Kalium zwischen 0,01 und 0,66 mol/l und für Brom zwischen 0,00 und 0,68 mol/l. In den Kammern mit konzentrierter Lösung liegen die Werte für Kalium zwischen 1,19 bis 2,02 mol/l und für Brom zwischen 1,19 und 2,03 mol/l. Die Messdaten zeigen bei den meisten Versuchen einen Anstieg der Konzentrationen in der Halbzelle mit Wasser und ein Abfallen der Konzentration in der Halbzelle mit Kaliumbromid. Die Ergebnisse für Brom sind in Abbildung 5.15 ähnlich zu den Versuchen mit $NaCl$ -Lösung in Diagrammen dargestellt, um den Einfluss der Versuchsdauer und des Probenmaterials auf die Änderung der Bromkonzentration genauer herauszustellen. Die größten Konzentrationsänderungen finden nach den höchsten Versuchsdauern statt; in einem Versuch mit R045(1-3)g steigt die Bromkonzentration in der H_2O -Kammer nach 561 Tagen auf 0,68 mol/l an und sinkt in der KBr -Kammer auf 1,19 mol/l ab. Ein Versuch mit Probe R045(1-3) zeigt nach einer fast gleich langen Versuchsdauer ähnliche Ergebnisse. In der H_2O -Kammer fällt auf, dass die Werte bei den Versuchen mit R045(1-3)c, F045(1-3) und R030(1-1) auch nach einer Dauer von ca. 70 bzw. 130 Tagen noch unter 0,01 mol/l Brom liegen. Erst nach knapp 290 Tagen steigt die Bromkonzentration in einem Versuch mit R045(1-3)c auf 0,06 mol/l. Die Messwerte von PSMp liegen nach 36 Tagen noch immer unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze und nach 89 Tagen bei 0,04 mol/l. Die geringsten Konzentrationsabnahmen in der KBr -Kammer zeigen die Versuche mit F045(1-3), mit einem Messwert von 2,00 mol/l nach 69 Tagen, und mit R045(1-3)c, mit Messwerten von 1,97 mol/l nach 132 Tagen und 1,91 mol/l nach 288 Tagen. Der Wert von R030(1-1) liegt mit 1,84 mol/l nach 71 Tagen im Bereich der anderen Versuche. Ein Messwert von PSMp liegt mit 2,15 mol/l oberhalb der Konzentration der angesetzten Lösung, weshalb es sich hierbei um einen Ausreißer handeln muss.

5 Experimentelle Ergebnisse

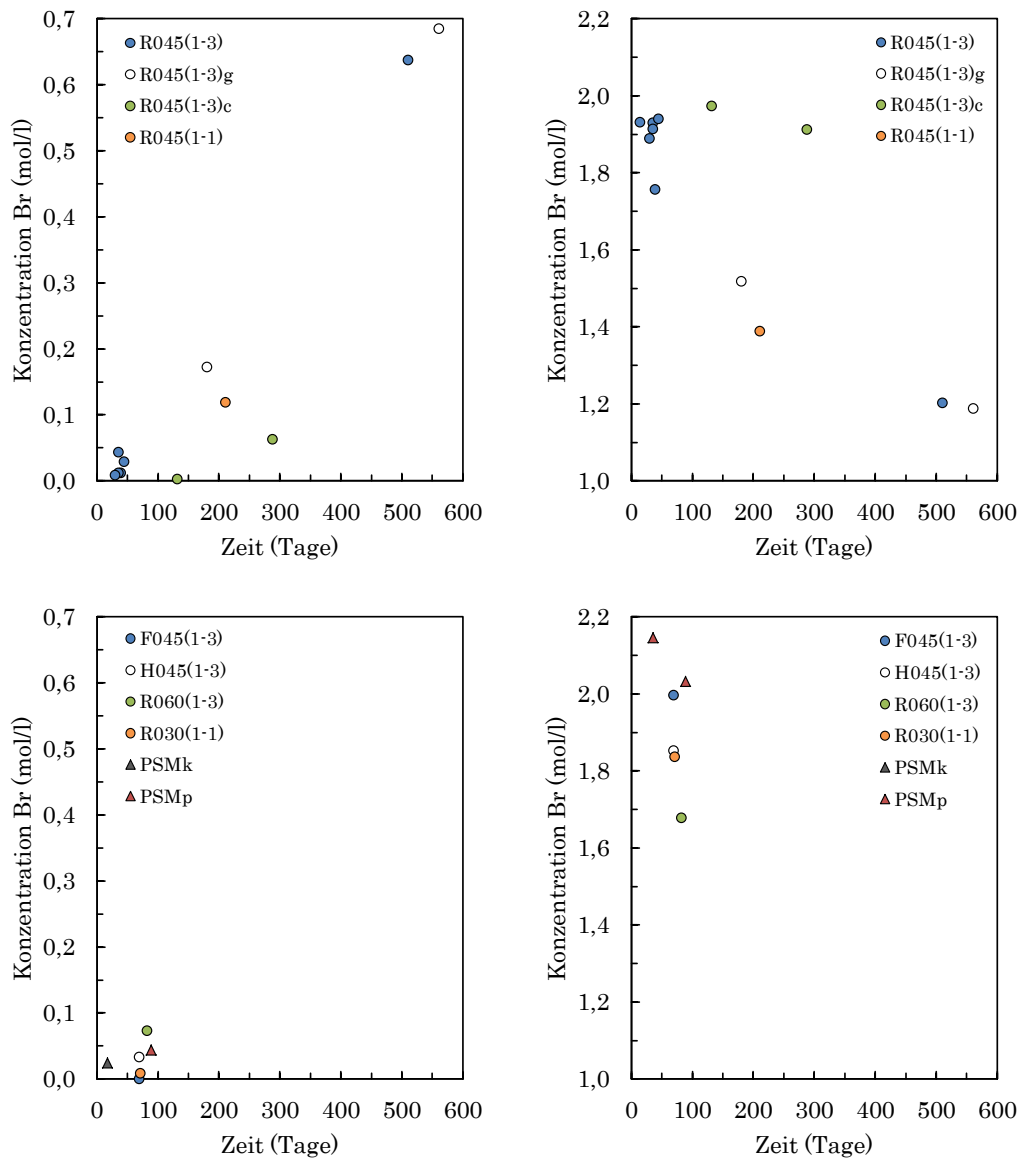


Abbildung 5.15: Ergebnisse der Elementanalyse von Brom von Lösungen aus der H_2O -Kammer (links) bzw. der KBr -Kammer (rechts) in Abhängigkeit des Entnahmezeitpunktes aus Osmometer-Versuchen mit 2M KBr Lösung und verschiedenen Membranen.

In einem anderen Versuch mit PSMp beträgt die Bromkonzentration nach 89 Tagen ebenfalls noch 2,03 mol/l. Beim Versuch mit H045(1-3) weichen die Ergebnisse mit einem Anstieg auf 0,034 mol/l bzw. einem Abfall auf 1,85 mol/l nach 69 Tagen von denen der Probe F045(1-3) ab. Probe PSMk zeigt in der H_2O -Kammer einen Anstieg auf 0,02 mol/l nach 18 Tagen. In der KBr -Kammer sinkt die Konzentration von anfangs 1-molarer KBr -Lösung auf 0,42 mol/l ab, weshalb der Messpunkt außerhalb des Diagramms liegt. Bei einem Versuch mit R060(1-3) ändern sich die Konzentrationen in den beiden Halbzellen auf 0,07 mol/l und 1,68 mol/l.

5.1.2.3 Zusammenfassung

In den meisten Versuchen kam es in der Kammer des Lösungsmittels zu einem Anstieg und in der Kammer der konzentrierten Lösung zu einem Abfallen der Konzentration gelöster Teilchen. Hierbei zeichnete sich insgesamt eine zunehmende Konzentrationsänderung der Lösungen mit fortschreitender Versuchsdauer ab. Bei Versuchen mit R045(1-3)c, F045(1-3), H045(1-3) und PSMp kam es zu geringeren Änderungen als bei Versuchen mit anderen Proben. Zwischen den Ergebnissen der Versuche mit $NaCl$ - und mit KBr -Lösung sind keine wesentlichen Unterschiede erkennbar.

5.1.3 Elementverteilungsmapping

Im Folgenden sind die Ergebnisse des Elementmappings dargestellt. Die in den Abbildungen rechte und linke Grenze der Probe entspricht jeweils der Probenoberseite bzw. -Unterseite während der Herstellung. Die rechte Probenseite stand in den Versuchen mit H_2O und die linke Probenseite mit konzentrierter Lösung in Kontakt. In den Abbildungen des Elementverteilungsmappings wird die Konzentration eines Elementes anhand der Helligkeit der Pixel dargestellt. Je heller die Pixel sind, umso mehr Signale des entsprechenden Elementes wurden detektiert, woraus sich wiederum dessen Konzentration ergibt. Die Elemente Calcium, Silicium, Kalium, Chlor und Brom wurden anhand ihres K_{α_1} Signals gemessen. Von den Versuchen mit Natriumchlorid wird das Mapping-Bild von Chlor und von den Versuchen mit Kaliumbromid das Bild von Brom dargestellt. Die Bilder des Elementverteilungsmappings von Silicium und Kalium sind im Anhang (ab S. 164) zu finden. Das Mapping-Bild von Calcium wird jeweils zum Vergleich mit abgebildet, da der Stofftransport stets im Bereich der Ca -reichen Bindemittelmatrix (BMM) und der Poren stattfindet und die Verteilung der Chlor- bzw. Bromkonzentration jeweils ins Verhältnis zum Calcium gesetzt wird. Bei der Auswertung können somit Schwankungen aufgrund der Gesteinskörnung, welche nicht für den Stofftransport zur Verfügung steht, minimiert werden. Bei der Gesteinskörnung handelt es sich um Normsand, welcher hauptsächlich aus Quarzsand, chemisch gesehen also aus SiO_2 , besteht. Ebenso konnte Kalium in allen Messungen der Zementmörtel in einzelnen Gesteinskörnern detektiert werden. Der relative Konzentrationsverlauf von Chlor bzw. Brom wurde zur besseren Anschaulichkeit teilweise mit einem Faktor multipliziert und entsprechend gekennzeichnet. Als externer Standard für die quantitative Auswertung mit der Fundamentalparametermethode (FPM) diente ein Zementpressling mit der Bezeichnung "NIST 1885a", dessen chemische Zusammensetzung in Tabelle 8.7 im Anhang (S. 164) aufgeführt ist. In der Darstellungsweise der Diagramme entspricht 0 mm Probentiefe der zur konzentrierten Lösung zugewandten Probenoberfläche und die maximale Probentiefe im Bereich von 10 - 13 mm der zum entionisierten Wasser zugewandten Seite. In der Regel wurden die Proben so eingesetzt, dass die Probenunterseite an der konzentrierten Lösung und die Probenoberseite am entionisierten Wasser angrenzte. Die Probe PSMk sowie Proben aus Versuchen mit Saccharose wurden nicht untersucht.

5.1.3.1 R045(1-3)

Abbildung 5.16 zeigt die Elementverteilung von Calcium (links) und Chlor (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M $NaCl$ Lösung. Der Versuch wurde nach 93

5 Experimentelle Ergebnisse

Tagen beendet. Die Elementverteilung von Calcium (links) zeigt eine annähernd gleichmäßige Verteilung über den Querschnitt der Probe. Die helleren Bereiche am rechten Probenrand, der Probenoberfläche, können auf die Herstellung zurückgeführt werden, da sich durch leichte Entmischung während des Verdichtens Zementleim an der Probenoberfläche anreichern kann. Ebenso sind einzelne dunkle Bereiche mit geringen Mengen an *Ca* erkennbar.

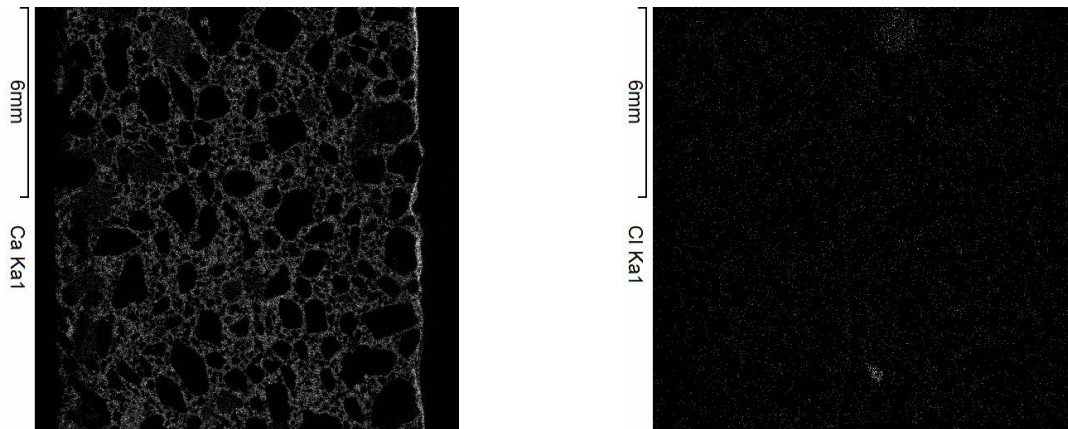


Abbildung 5.16: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Chlor (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M NaCl Lösung (V-03).

Diese stimmen gut mit den Bereichen höherer Konzentration an Silicium überein, in denen die Gesteinskörnung vorliegt. Vom Chlor (Abb. 5.16, rechts) sind nur sehr schwache Signale zu erkennen, welche über die Bildfläche verteilt sind. In der oberen und unteren Bildmitte sind kleine Bereiche mit einer höheren Signaldichte von Chlor zu erkennen. Das Diagramm zum Konzentrationsprofil der Elemente *Ca*, *Si* (beide jeweils als Oxide ausgedrückt) und *Cl* ist in Abbildung 5.17 (links) zu finden. Calcium und Silicium zeigen einen relativ gleichbleibenden Verlauf über den Querschnitt, wobei sich einzelne Konzentrationsschwankungen gegenläufig zwischen den Elementen verhalten. An der linken und rechten Probenseite steigt die Calciumkonzentration jeweils an und die Konzentration von Silicium sinkt ab.

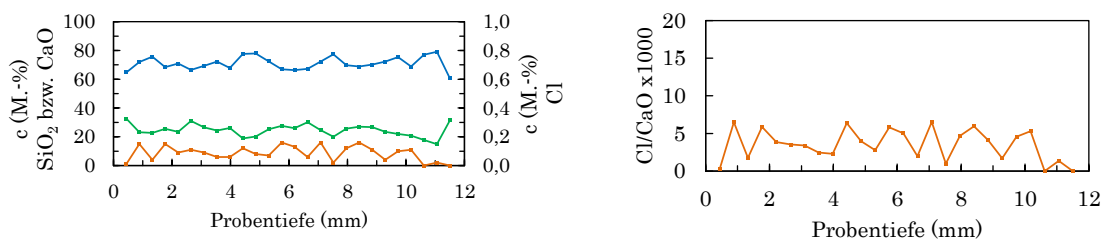


Abbildung 5.17: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün) und Cl (orange), und Konzentrationsverhältnis Cl/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M NaCl Lösung (V-03).

Beim Chlor zeigen sich über den Querschnitt deutlich geringere Messwerte mit kleineren Schwankungen. Es ist zu beachten, dass sich die Skalierung der rechten y-Achse (von Chlor) um den Faktor 100 von der linken y-Achse der beiden anderen als Oxide dargestellten Elemente unterscheidet. Der ins Verhältnis zum Calcium gesetzte relative Konzentrationsverlauf von Chlor ist im rechten Diagramm von Abbildung 5.17 zu finden.

5 Experimentelle Ergebnisse

Die relative Konzentration von Chlor bleibt über den Probenquerschnitt annähernd konstant und sinkt jeweils im Bereich der Probenoberseite und -unterseite ab. Es ist somit kein Gradient der Chlorkonzentration über den Probenquerschnitt zu erkennen.

Abbildung 5.18 zeigt die Elementverteilung von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M KBr Lösung. Der Versuch wurde nach 510 Tagen beendet. Das Calcium zeigt ähnlich zur vorherigen Probe eine gleichmäßige Verteilung über den Querschnitt und eine Anreicherung an der linken Probengrenze. Beim Brom nimmt die Intensität der Messsignale von links nach rechts, also in Richtung der H_2O -Kammer ab. Besonders viele Signale wurden an der linken Probengrenze gemessen - sie korrelieren mit den Signalen des Calciums.

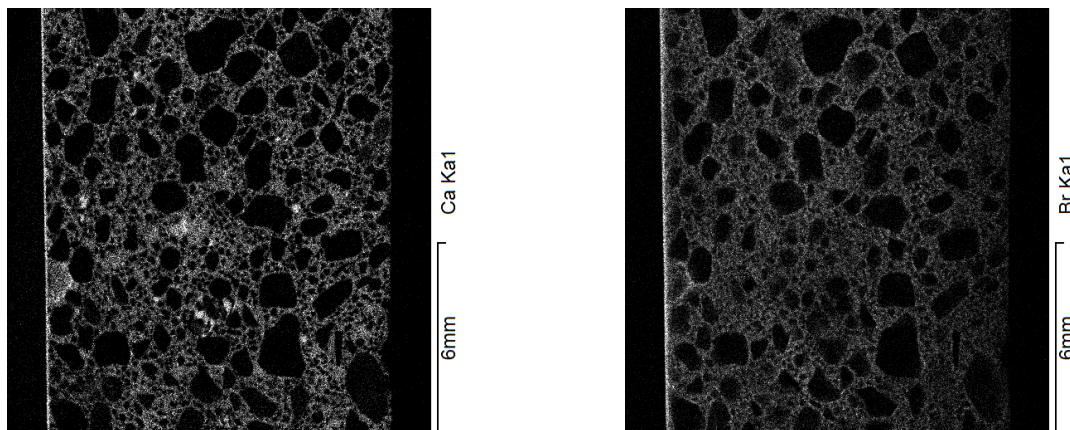


Abbildung 5.18: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-42).

In Abbildung 5.19 (links) ist ein gleichbleibender Verlauf von Ca und Si über den Probenquerschnitt erkennbar und ein leichter Abfall der Konzentration von K und Br nach rechts, in Richtung der mit Wasser gefüllten Halbzelle des Osmometers. Im rechten Diagramm wird der Abfall von Brom im Verhältnis zum Calcium noch deutlicher. Beim ersten Datenpunkt kommt es zu einem starken Abfall der relativen Konzentration, welcher mit den Signalen in der Grenzschicht aus Abbildung 5.18 übereinstimmt. Davon abgesehen gibt es keine Hinweise auf eine lokale Grenzschicht, welche einen selektiven Stofftransport verursacht.

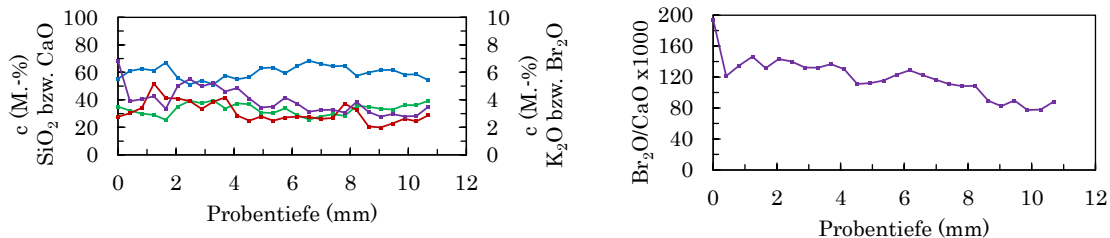


Abbildung 5.19: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-42).

5.1.3.2 R045(1-3)g

Abbildung 5.20 zeigt die Elementverteilung von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M KBr Lösung. Der Versuch wurde nach 180 Tagen beendet. Calciumsignale sind hauptsächlich in der Bindemittelmatrix (BMM) und im Bereich der Probenoberfläche zu finden, ihre Verteilung ähnelt den vorherigen, ungeschliffenen Proben. Brom ist im Bereich der BMM verteilt; dessen Anzahl an Messsignalen nimmt zur rechten Probenseite hin ab.

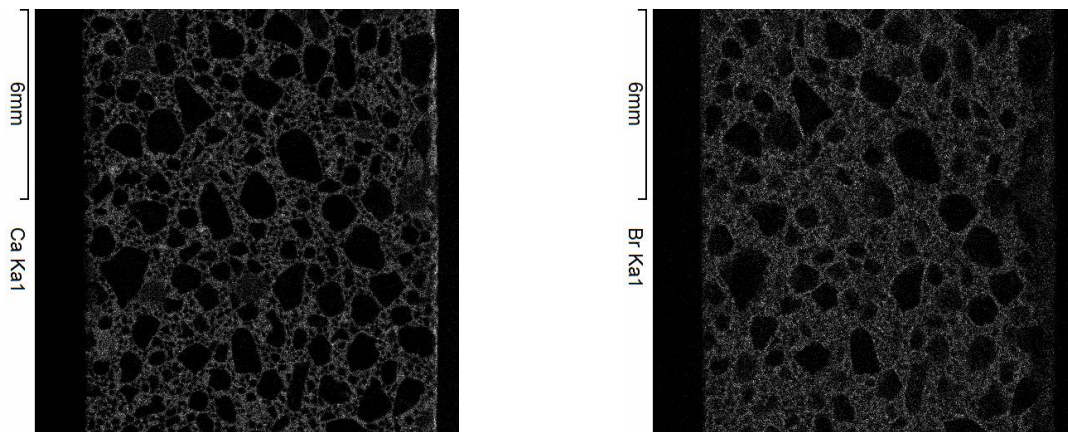


Abbildung 5.20: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M KBr Lösung (V-38).

Aus den Messergebnissen wurden Konzentrationsprofile der Elemente Ca , Si , K und Br erstellt, welche in Abbildung 5.21 (links) zu finden sind. Calcium und Silicium bleiben bis zu einer Probentiefe von 10 mm konstant. Anschließend fällt die Konzentration von Silicium zur Probenoberfläche hin leicht ab und die Konzentration von Calcium steigt leicht an. Brom zeigt den bereits beschriebenen Konzentrationsabfall ab ca. 8 mm Probentiefe. Die Messwerte von Kalium besitzen im Vergleich zum Brom deutliche Schwankungen, welche durch die unregelmäßige Verteilung einiger K -haltiger Gesteinskörner erklärt werden kann (vergleiche Abb. 8.12 im Anhang auf S. 166). Das relative Br -Konzentrationsprofil ist im rechten Diagramm von Abbildung 5.21 dargestellt. Die Werte von Brom bleiben bis zu einer Probentiefe von 8 mm konstant und sinken anschließend zur H_2O -Halbzelle hin ab. Die Ergebnisse geben keinen Hinweis auf eine lokal ausgebildete, selektive Membran.

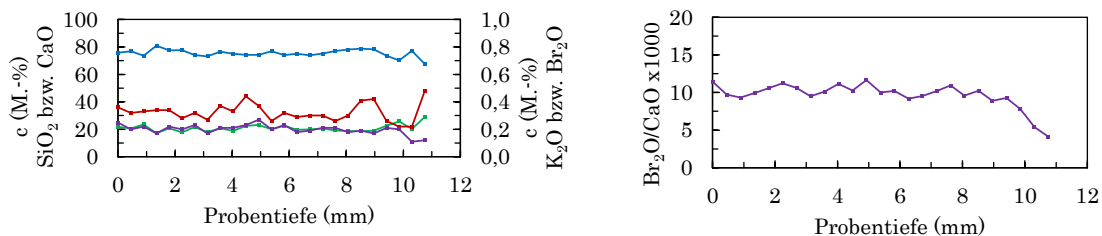


Abbildung 5.21: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M KBr Lösung (V-38).

5 Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung 5.22 ist ebenfalls die Elementverteilung von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach einem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M *KBr* Lösung dargestellt. Dieser Versuch wurde nach einem deutlich längeren Zeitraum von 561 Tagen beendet und dient zum Vergleich der Elementverteilung in Abhängigkeit der Versuchsdauer. Calcium zeigt eine gleichmäßige Verteilung über den Probenquerschnitt im Bereich der BMM mit einzelnen Stellen, welche eine höhere Signaldichte aufweisen. Im Vergleich zu vorherigen Proben fehlt die Anreicherung an der Oberfläche der (linken) Probenoberfläche. Die dafür verantwortliche, herstellungsbedingte Zementsteinschicht wurde vermutlich durch einen im Vergleich zur vorherigen Probe intensiveren Schleifvorgang entfernt. Brom ist im Bereich der BMM verteilt und zeigt an der linken Probenseite eine etwas höhere Signaldichte. Die Bromkonzentration nimmt dementsprechend von der Probenoberseite (links) zur Probenunterseite (rechts) ab.

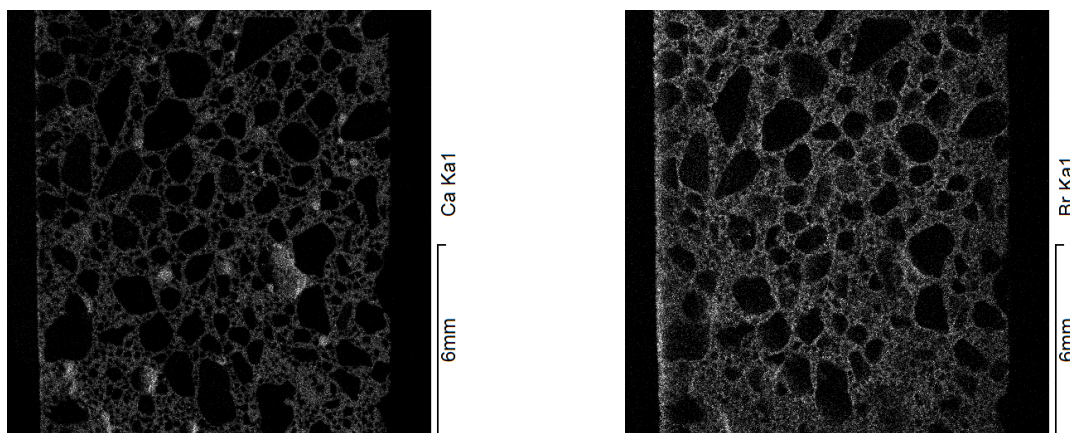


Abbildung 5.22: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M *KBr* Lösung (V-39).

Die ausgewerteten Elementkonzentrationen in Abbildung 5.23 (links) bestätigen die Erkenntnisse aus den Mapping-Bildern. Die relative Brom-Konzentration (rechtes Diagramm) fällt mit zunehmender Probentiefe, also in Richtung H_2O -Halbzelle ab. Eine lokale selektive Trennschicht ist nicht erkennbar. Im Vergleich zum vorherigen, kürzeren Versuch mit R045(1-3)g (Abb. 5.21) liegen die Elementkonzentrationen von Br_2O und K_2O und die relative Konzentration Br_2O/CaO um einen Faktor von etwa 10 höher. Gleichzeitig tritt in Richtung H_2O -Halbzelle kein plötzlicher Abfall der *Br*-Konzentration bei einer bestimmten Probentiefe auf, sondern die Konzentration nimmt kontinuierlich über den Probenquerschnitt ab.

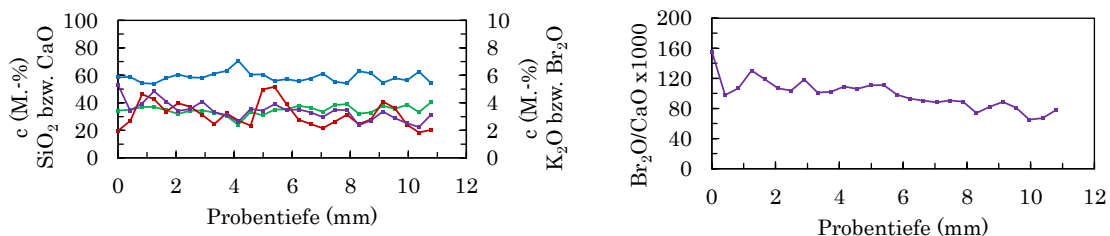


Abbildung 5.23: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)g und 2M *KBr* Lösung (V-39).

5 Experimentelle Ergebnisse

5.1.3.3 R045(1-1)

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse des Elementmappings aus den Osmometer-Versuchen mit R045(1-1) und 2M *KBr* Lösung dargestellt. Abbildung 5.24 zeigt die Elementverteilung von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt; der Versuch wurde nach 211 Tagen beendet. Das Elementmapping von Calcium zeigt eine gleichmäßige Verteilung an Messsignalen über den Querschnitt der Probe und eine Anreicherung am rechten Probenrand. Ähnlich wie bei vorherigen Proben kann die Anreicherung von *Ca* an der Probenoberseite (rechts) auf die Herstellung zurückgeführt werden. Im Vergleich zu den Proben mit einem *z:g* Verhältnis von 1:3 (vgl. Probe R045(1-3)) sieht man anhand der Elementverteilung deutlich, dass die Gesteinskörner weiter auseinander liegen und ihre Zwischenräume durch das geringere *z:g* Verhältnis von 1:1 mit erheblich mehr Bindemittel aufgefüllt sind. Es lässt sich eine Veränderung der *Br*-Konzentration über den Probenquerschnitt erkennen. Die Signaldichte nimmt zur rechten Probenseite hin, also zur Grenzfläche zum reinen Lösungsmittel, ab.

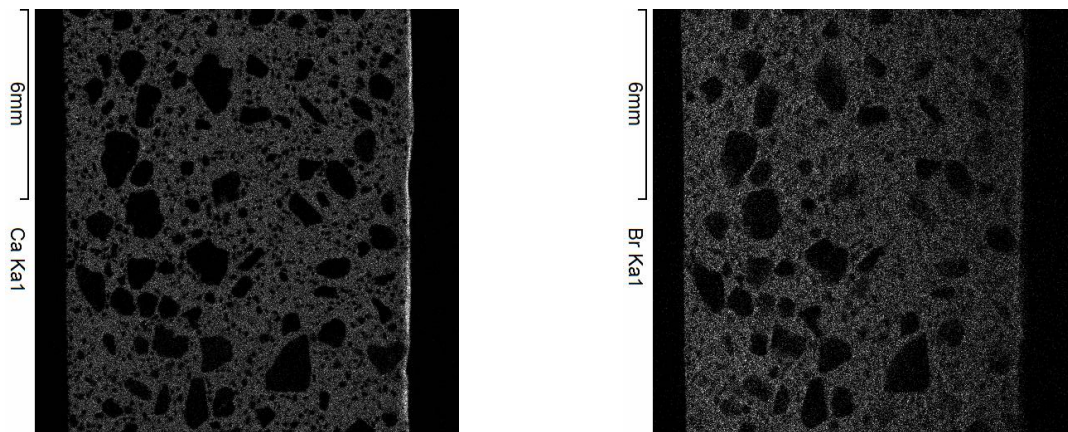


Abbildung 5.24: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-1) und 2M *KBr* Lösung (V-24).

Aus den Messergebnissen wurden Konzentrationsprofile der Elemente *Ca*, *Si*, *K* und *Br* erstellt, welche in Abbildung 5.25 zu finden sind. In der Zementstein-Schicht an der rechten Probenseite steigt die Konzentration von Kalium und Calcium an. Calcium und Silicium verhalten sich ähnlich wie die vorherigen Proben. Die relative Konzentration von Brom ist an der linken Probenseite am höchsten und sinkt annähernd linear in Richtung rechter Probenseite hin ab. Direkt an der Grenzfläche fällt die Konzentration deutlicher ab als zuvor.

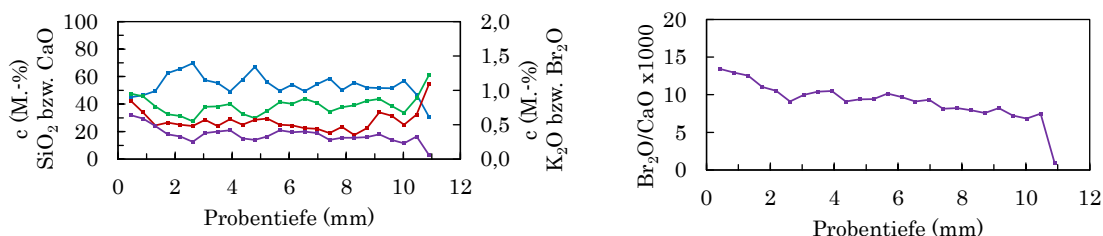


Abbildung 5.25: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis $\text{Br}_2\text{O}/\text{CaO}$ (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-1) und 2M *KBr* Lösung (V-24).

5.1.3.4 R045(1-3)c

Abbildung 5.26 zeigt die Elementverteilung von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)c, 2M *KBr* Lösung und einer Dauer von 132 Tagen. Die Elementverteilung von Calcium ähnelt derer vorheriger Proben. Calciumsignale sind hauptsächlich in der Bindemittelmatrix und im Bereich der Probenoberfläche (rechts) zu finden. Brom zeigt Anreicherungen in der BMM; hierbei sind insbesondere in der Probenmitte vermehrt *Br*-Signale zu erkennen. Zum rechten Probenrand hin nimmt die Anzahl an Messignalen wieder ab.

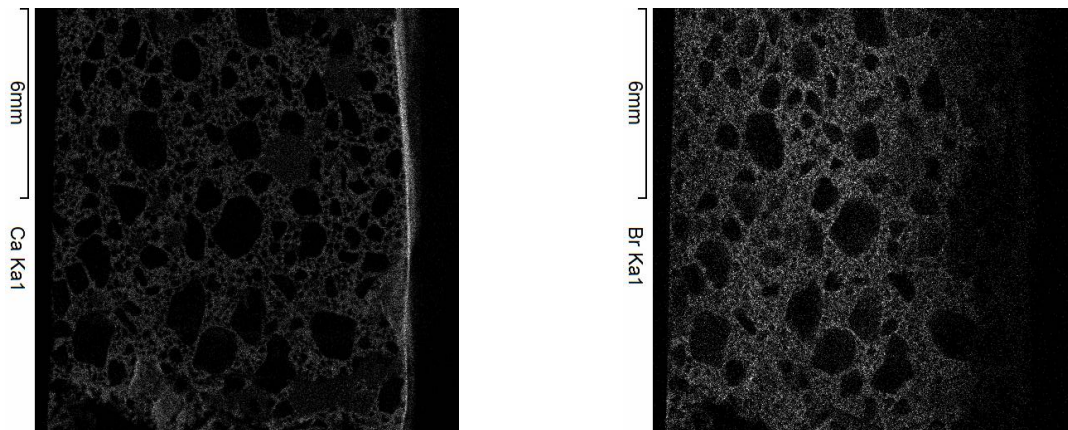


Abbildung 5.26: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)c und 2M *KBr* Lösung (V-32).

Aus den Messergebnissen wurden Konzentrationsprofile der Elemente *Ca*, *Si*, *K* und *Br* erstellt, welche in Abbildung 5.27 (links) zu finden sind. Calcium und Silicium zeigen einen zu vorherigen Proben vergleichbaren Verlauf; zur rechten Probenoberfläche hin steigt die Konzentration von Calcium an, während die *Si*-Konzentration geringer wird. Kalium zeigt starke Schwankungen über den Probenquerschnitt, was durch das partielle Vorliegen *K*-reicher Gesteinskörnung zu erklären ist (vergleiche Abb. 8.13, rechts, im Anhang auf S. 166). Der Verlauf von Brom fällt ab ca. 7 mm Probentiefe ab. Das relative *Br*-Konzentrationsprofil ist in Abbildung 5.27 (rechts) dargestellt. Die relative Konzentration von Brom zeigt bis zu einer Probentiefe von 7 mm einen geringen Anstieg. Ab 7 mm Probentiefe sinkt die *Br*-Konzentration in Richtung Probenoberfläche deutlich stärker ab.

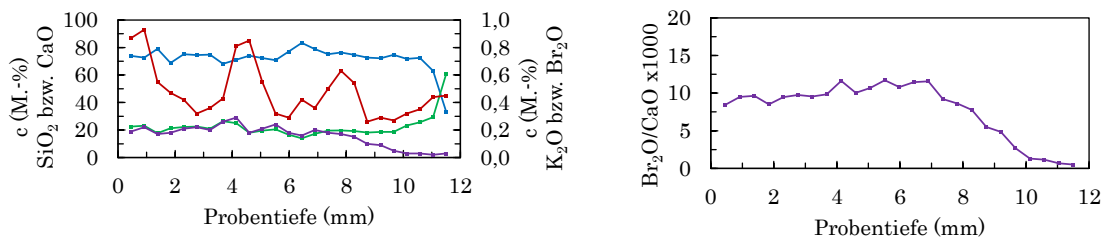


Abbildung 5.27: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als *SiO₂* (blau), *CaO* (grün), *K₂O* (rot) und *Br₂O* (violett), und Konzentrationsverhältnis *Br₂O/CaO* (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)c und 2M *KBr* Lösung (V-32).

5 Experimentelle Ergebnisse

5.1.3.5 R060(1-3)

Abbildung 5.28 zeigt die Elementverteilung von Calcium (links) und Chlor (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M NaCl Lösung. Der Versuch wurde nach 180 Tagen beendet. Calcium ist wie bei den anderen Proben im Bereich der BMM gleichmäßig über den Querschnitt verteilt und zeigt eine Anreicherung an der Probenoberfläche (rechte Seite); in Bereichen der Gesteinskörnung findet man weniger bis kein Calcium. Vom Chlor wurden nur schwache Signale detektiert, welche gleichmäßig im Bereich der BMM verteilt sind. In einzelnen Bereichen der Probe sind größere Ansammlungen von Cl-Signalen erkennbar.

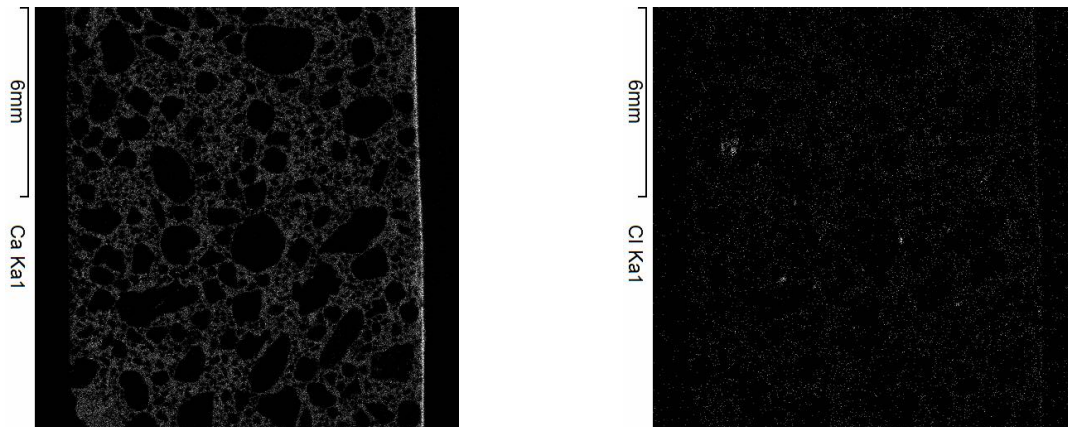


Abbildung 5.28: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Chlor (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M NaCl Lösung (V-30).

Aus den Messergebnissen wurden Konzentrationsprofile der Elemente Ca, Si und Cl erstellt, welche in Abbildung 5.29 (links) zu finden sind. Calcium bzw. Silicium zeigen ähnlich zu vorherigen Proben einen gleichbleibenden Verlauf und einen Anstieg bzw. Abfall zur rechten Probenseite hin. Chlor zeigt insgesamt einen leichten Anstieg zu größeren Probentiefen hin. Das relative Cl-Konzentrationsprofil (in Abbildung 5.29 (rechts)) zeigt mit zunehmender Probentiefe einen leichten Anstieg. Im Verlauf der relativen Konzentration treten in Bezug zum gesamten Anstieg zum Teil starke Schwankungen auf.

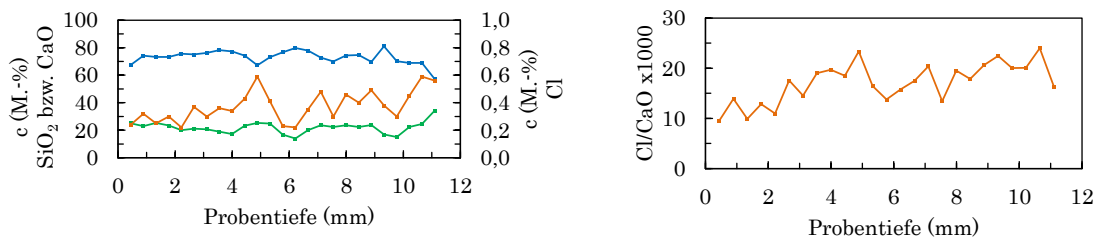


Abbildung 5.29: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün) und Cl (orange), und Konzentrationsverhältnis Cl/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M NaCl Lösung (V-30).

Abbildung 5.30 zeigt die Elementverteilung von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M KBr Lösung. Der Versuch wurde nach 82 Tagen

5 Experimentelle Ergebnisse

beendet. Calcium ist wie bei den anderen Proben im Bereich der BMM gleichmäßig über den Querschnitt verteilt und zeigt eine Anreicherung an der rechten Probenoberfläche. Brom zeigt ausschließlich in der Bindemittelmatrix Signale; abweichend von vorherigen Proben nimmt die Signaldichte zur rechten Probenseite hin geringfügig zu.

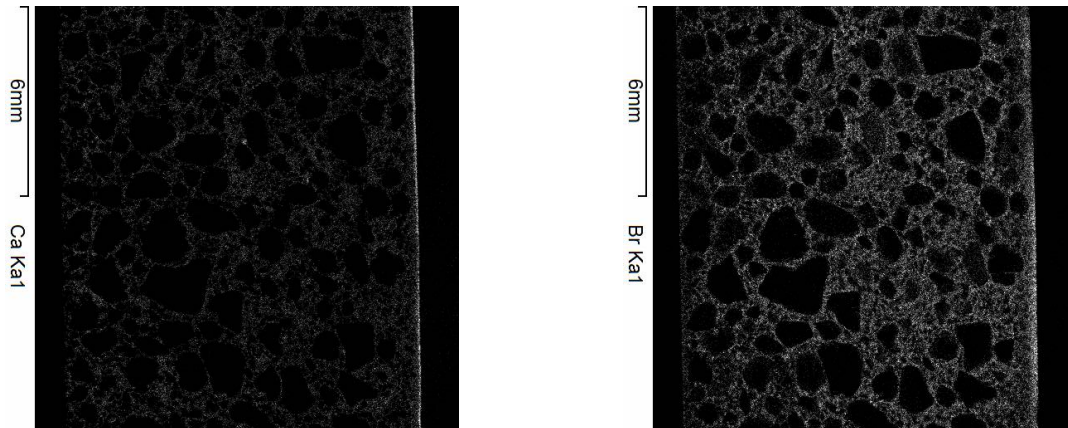


Abbildung 5.30: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M KBr Lösung (V-41).

Aus den Messergebnissen wurden Konzentrationsprofile der Elemente *Ca*, *Si*, *Br* und *K* erstellt, welche in Abbildung 5.31 (links) zu finden sind. *Ca* bzw. *Si* zeigen einen gleichbleibenden Verlauf bis zu einer Probentiefe von ca. 10 mm und anschließend einen Anstieg bzw. Abfall zur rechten Probenseite hin. *Br* zeichnet den Verlauf von *Ca* in einer um den Faktor 50 kleineren Skalierung nach. *Ca*, *Br* und *K* zeigen in der rechten Probenhälfte höhere Konzentrationen als in der linken Hälfte. Vergleicht man damit das Mapping von *Ca* (Abb. 5.30, links) und von *Si* (Abb. 8.15, links, im Anhang auf S. 167) ist zu erkennen, dass in der linken Probenhälfte in geringem Maße mehr *Si* und weniger *Ca* ist als in der rechten Hälfte. Da die linke Seite bei der Herstellung die Probenunterseite darstellte, ist dieser Effekt wahrscheinlich durch eine leichte Entmischung der Gesteinskörnung, ggf. durch zu starke Verdichtung während der Probenherstellung, zu erklären. In Abbildung 5.31 (rechts) ist das relative Konzentrationsprofil von Brom über die Probentiefe dargestellt. Das Diagramm zeigt bis auf ein lokales Minimum bei etwa 1 mm Probentiefe einen annähernd gleichbleibende Werte. Die Ergebnisse sind darüber hinaus nicht weiter erklärbar.

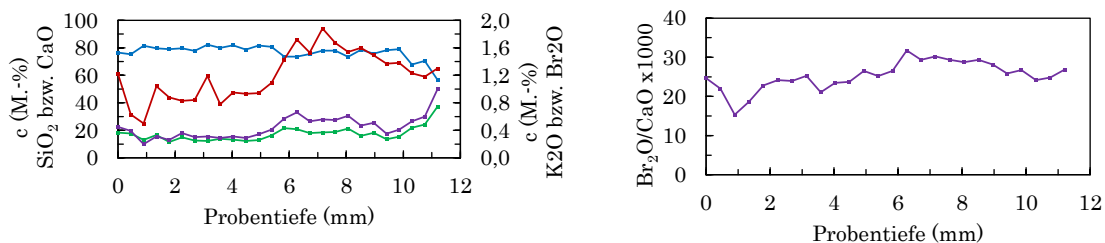


Abbildung 5.31: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis $\text{Br}_2\text{O}/\text{CaO}$ (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R060(1-3) und 2M KBr Lösung (V-41).

5.1.3.6 F045(1-3)

Abbildung 5.32 zeigt die Elementverteilung von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit F045(1-3) und 2M KBr Lösung. Der Versuch wurde nach 69 Tagen beendet. Calcium ist wie bei den anderen Proben im Bereich der BMM gleichmäßig über den Querschnitt verteilt und zeigt eine Anreicherung an der Probenoberfläche (rechts). In Bereichen der Gesteinskörnung findet man weniger bis kein Calcium. Die Signale von Brom wurden ausschließlich im Bereich der BMM detektiert. Es ist ein deutlicher Gradient der Br -Konzentration zu erkennen. An der linken Seite sind die Signale am stärksten; sie verlieren in Richtung der rechten Probenseite deutlich an Intensität.

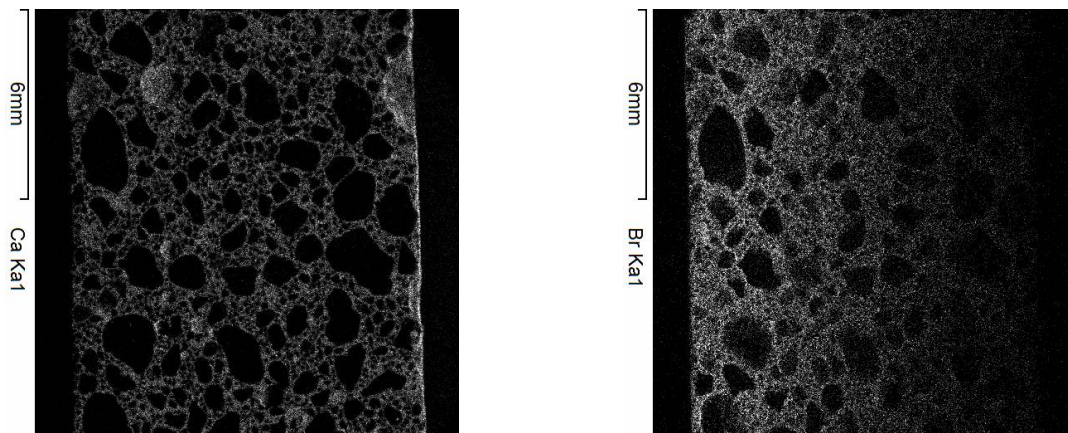


Abbildung 5.32: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit F045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-36).

Aus den Messergebnissen wurden Konzentrationsprofile der Elemente Ca , Si , K und Br erstellt, welche in Abbildung 5.33 (links) zu finden sind. Calcium und Silicium zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in den vorherigen Versuchen. Kalium und Brom zeigen in Richtung der H_2O Kammer (rechts) einen Konzentrationsabfall, wobei Kalium deutlich stärkeren Schwankungen unterliegt. Die beiden letzteren lokalen Maxima des Kaliums sind auf K -haltige Gesteinskörnungen zurückzuführen (siehe Abb. 8.16 im Anhang auf S. 167). Das relative Br -Konzentrationsprofil ist in Abbildung 5.33 (rechts) dargestellt. Die relative Konzentration von Brom ist an der linken Probenseite am höchsten und sinkt annähernd linear in Richtung der rechten Probenseite ab.

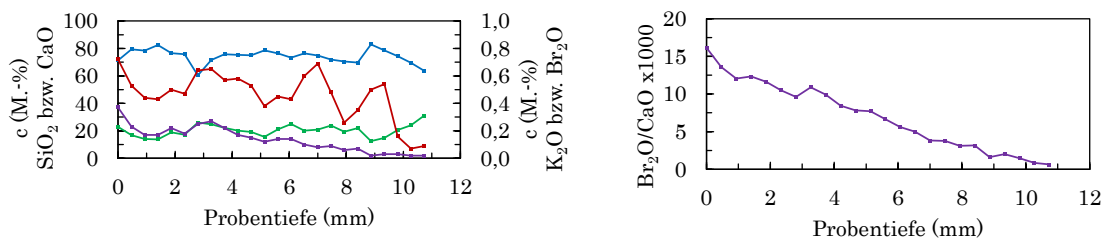


Abbildung 5.33: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit F045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-36).

5 Experimentelle Ergebnisse

5.1.3.7 H045(1-3)

Abbildung 5.34 zeigt die Elementverteilung von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit H045(1-3) und 2M KBr Lösung. Der Versuch wurde nach 69 Tagen beendet. Calcium ist im Bereich der BMM gleichmäßig über den Querschnitt verteilt und zeigt eine Anreicherung an der rechten Probenseite. Brom zeigt an der linken Probenseite eine hohe Signaldichte, welche zur rechten Seite, in Richtung H_2O -Kammer, kontinuierlich abnimmt.

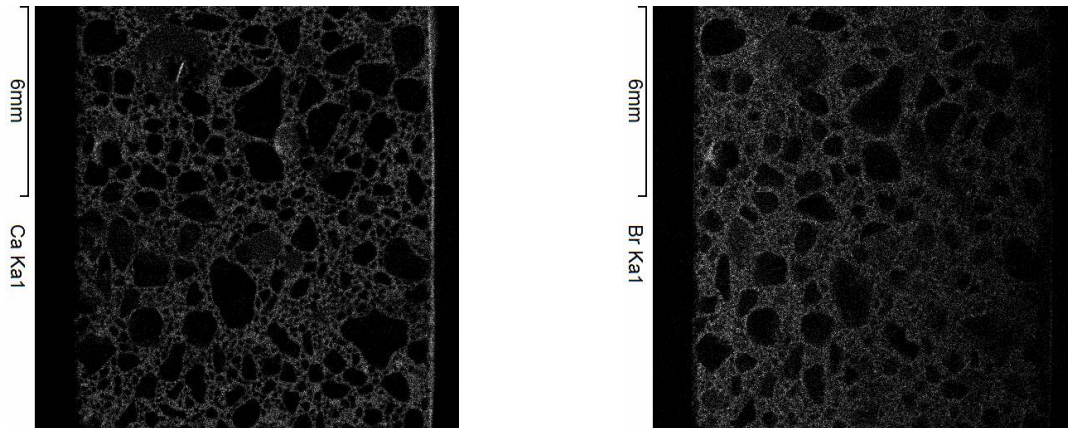


Abbildung 5.34: Elementverteilungsmapping von Calcium (links) und Brom (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit H045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-37).

Das Diagramm zum Konzentrationsprofil der Elemente Ca , Si , K und Br ist in Abbildung 5.35 (links) zu finden. Calcium und Silicium beschreiben einen gleichbleibenden Verlauf über die Probentiefe mit einer Zunahme an Ca und einer Abnahme an Si im Bereich der rechten Probenseite. Die Konzentrationen von Kalium und Brom sinken zur rechten Probenseite hin ab. Kalium unterliegt aufgrund K -haltiger Gesteinskörnung (vergleiche Abb. 8 im Anhang auf S. 167) stärkeren Schwankungen als Brom.

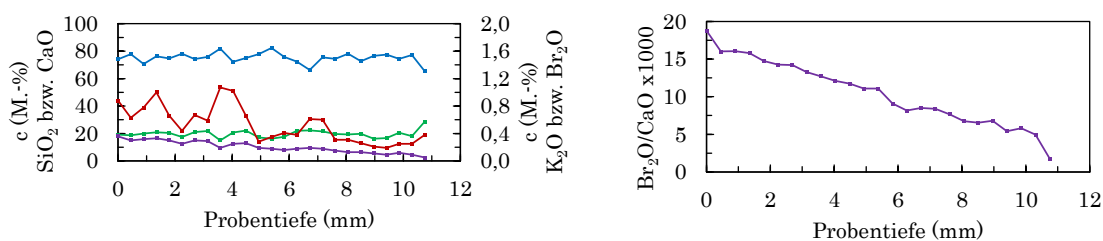


Abbildung 5.35: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit H045(1-3) und 2M KBr Lösung (V-37).

Das relative Br -Konzentrationsprofil ist in Abbildung 5.35 (rechts) dargestellt. Die relative Konzentration von Brom sinkt von der linken Probenseite annähernd linear in Richtung der rechten Probenseite ab. Das Diagramm ähnelt dem Verlauf von Probe F045(1-3) (siehe Abb. 5.33, rechts), allerdings sinkt der Wert unmittelbar an der rechten Probenseite deutlicher ab als zuvor.

5.1.3.8 PSMp

Abbildung 5.36 zeigt die Elementverteilung von Calcium (oben links), Brom (oben rechts), Silicium (unten links) und Kalium (unten rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit PSMp und 2M KBr Lösung. Der Versuch wurde nach 89 Tagen beendet. Calcium ist homogen im Bereich der BMM verteilt. Jedoch ist die Signaldichte im linken Probenbereich bis ca. 3 mm Probentiefe wesentlich geringer als im restlichen Querschnitt. Genau in diesem Bereich zeigt sich für Brom eine hohe Signaldichte, während in der restlichen Probe keine Signale von Brom detektiert wurden. Ähnlich zum Brom sind die Signale des Kaliums im linken Probenbereich besonders intensiv vorhanden sowie außerdem im Bereich einzelner Gesteinskörner und in abgeschwächter Form im Bereich der BMM. Bei der Elementverteilung des Siliciums sind auch im linken Probenbereich Signale im Bereich der Gesteinskörnung erkennbar, die *Si*-Signale in der BMM sind dort allerdings deutlich schwächer.

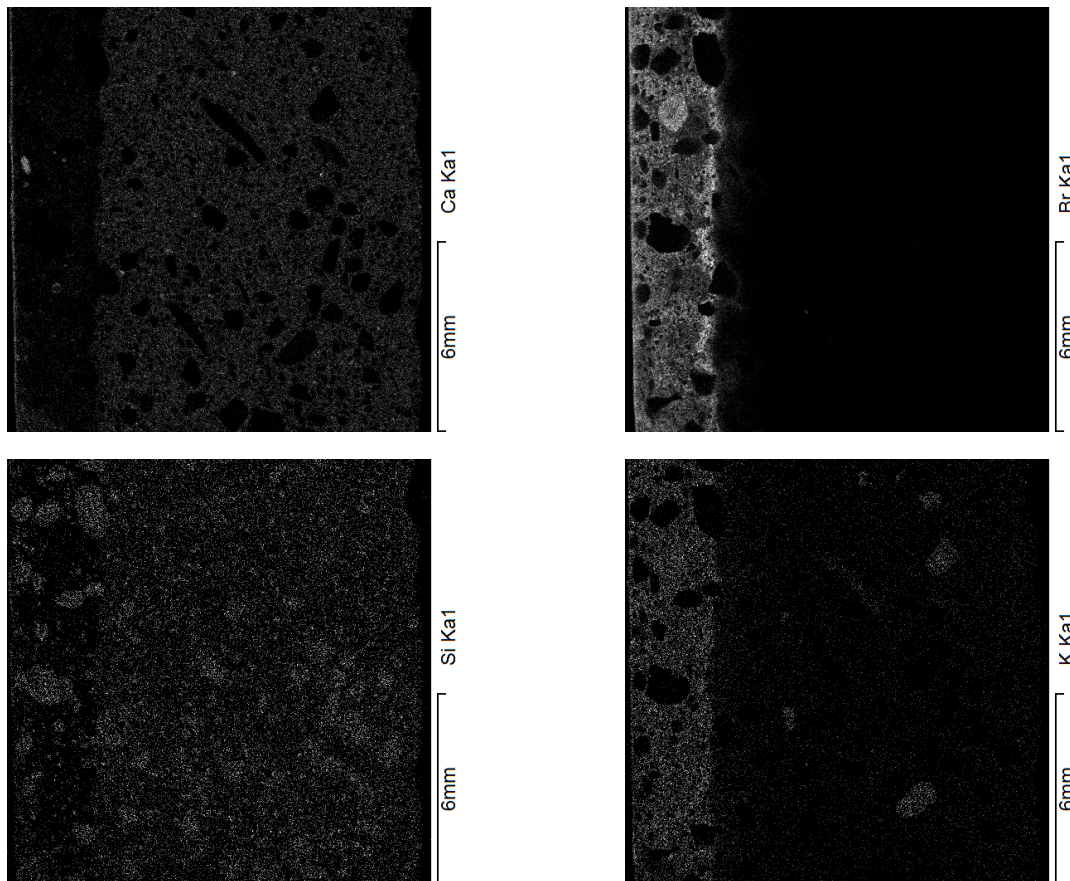


Abbildung 5.36: Elementverteilungsmapping von Calcium (oben links), Brom (oben rechts), Silicium (unten links) und Kalium (unten rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit PSMp und 2M KBr Lösung (V-46).

Das Konzentrationsprofil der Elemente *Ca*, *Si*, *K* und *Br* ist in Abbildung 5.37 zu finden. Die Konzentrationen von Silicium und Calcium sind in der linken Probenseite bis etwa 2-3 mm gering und steigen dann deutlich an. Das Calcium steigt hierbei stärker an als das Silicium. In der weiteren Probe bleiben die Werte beider Elemente wieder konstant. Kalium und Brom zeigen in den ersten 2-3 mm Probentiefe sehr hohe

5 Experimentelle Ergebnisse

Werte, welche sich in besagter Tiefe deutlich verringern bzw. sich bei Brom sogar bis auf 0 reduzieren. Ein ähnliches Bild gibt die relative Konzentration von Brom im rechten Diagramm. Bei einer Probentiefe von etwa 2-3 mm sinken die Werte deutlich ab. Dieses Verhalten gibt einen Hinweis darauf, dass sich der Randbereich der Probe im Vergleich zur Probenmitte unterschiedlich in Bezug auf den Stofftransport verhält.

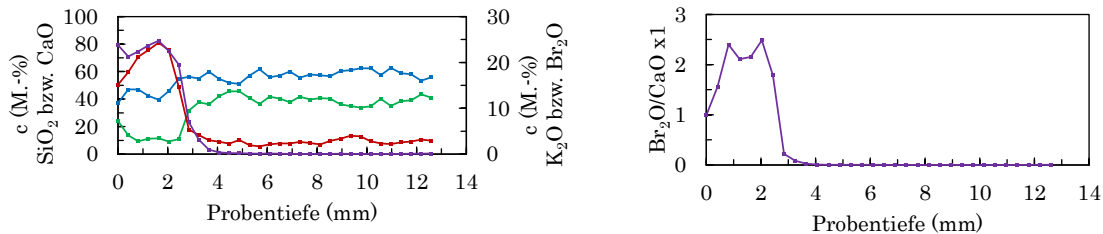


Abbildung 5.37: Elementkonzentrationen (links), ausgedrückt als SiO_2 (blau), CaO (grün), K_2O (rot) und Br_2O (violett), und Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO (rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit PSMp und 2M KBr Lösung (V-46).

Es wurden weitere Untersuchungen zur Ursache dieser besonderen Merkmale durchgeführt. In Abbildung 5.38 (links) sind Fotografien des geschliffenen und gebrochenen Probenquerschnittes. Die Probe lässt sich in drei makroskopisch voneinander unterscheidbare Abschnitte unterteilen. Der obere, ca. 3 mm breite Bereich 1 erscheint hellgrau und war im Osmometer-Versuch in Richtung H_2O -Kammer ausgerichtet. Der mittlere Bereich 2 zeigt eine dunkelgraue Färbung der Bindemittelmatrix und ist etwa 6 mm breit. Der untere, ca. 4 mm breite Bereich 3 erscheint wieder ähnlich zum oberen Bereich mit einer hellgrauen BMM und war im Versuch in Richtung KBr -Lösung ausgerichtet. Bereich 3 stimmt genau mit dem Abschnitt aus dem RFA-Mapping überein, in welchem K und Br starke und Ca und Si schwächere Signale zeigten. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden alle Proben bis zum Versuch in konzentrierter $Ca(OH)_2$ -Lösung gelagert, welche eine Auswaschung der Proben verhindern sollte. Allerdings sind Polymersilikatmörtel wie Probe PSMp nur im sauren bis neutralen Bereich stabil. Somit kann es in den hier farblich von der Probenmitte (2) unterscheidbaren Randbereichen (1 und 3) während der Lagerung zu einer Korrosion durch das alkalische Medium gekommen sein. Die Korrosionsfront liegt hierbei im Bereich des Farbumschlages der BMM in einer Probentiefe von 3 mm (von oben) bzw. 4 mm (von unten). Die gelösten Ionen K^+ und Br^- konnten dem RFA-Mapping entsprechend in den korrodierten Randbereich, nicht jedoch in den unveränderten mittleren Bereich der Probe vordringen. Da die Korrosion des Polymersilikatmörtels von beiden Seiten stattfand, müssten die Veränderungen der Messwerte von Calcium und Silicium an beiden Randbereichen (Bereich 1 und 3) gleichermaßen erkennbar sein, wenn diese auf die Korrosion zurückzuführen wären. Im RFA-Mapping wurde dies allerdings nur am Rand zur KBr -Halbzelle (Bereich 3) festgestellt. Aus diesem Grund wurden zusätzlich ATR-FTIR-Messungen der drei Teilbereiche der Probe durchgeführt; die Spektren sind in Abbildung 5.38 (rechts) dargestellt. Die IR-Spektren aus den Randbereichen 1 und 3 (schwarz und blau) weisen keine signifikanten Unterschiede zueinander auf. Im Gegensatz zum Spektrum aus der Probenmitte (rot) sind Schwingungen von Carbonaten bei etwa 875 cm^{-1} und $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ deutlich erkennbar. Im Bereich der Silikat-Phasen bei $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ findet eine Bandenverschiebung zu höheren Wellenzahlen statt.

5 Experimentelle Ergebnisse

Eine weitere RFA-Messung bei einer niedrigeren Anregungsspannung von 15 kV (zuvor 50 kV) zeigte eine etwas geringere Abschwächung der Calcium- und Siliciumsignale im linken Probenbereich. Die Signale von Brom zeigen bei dieser Messung praktisch nur Rauschen, da zur Anregung von Brom im Gegensatz zu Calcium, Kalium und Silicium eine höhere Anregungsspannung benötigt wird. Dies zeigt, dass die niedrigere Röntgenfluoreszenzintensität von Calcium und Silicium am Probenrand zur KBr-Lösung ein Messartefakt ist, der darauf zurückzuführen ist, dass der Detektor nur eine begrenzte Anzahl von Impulsen pro Zeit verarbeiten kann und in diesem Probenbereich sehr stark durch die Verarbeitung von Kalium- und Brom-Impulsen beansprucht ist. Kalium zeigt ein ähnliches Bild wie bei der Messung mit 50 kV. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 8.18 im Anhang (S. 168) zu finden.

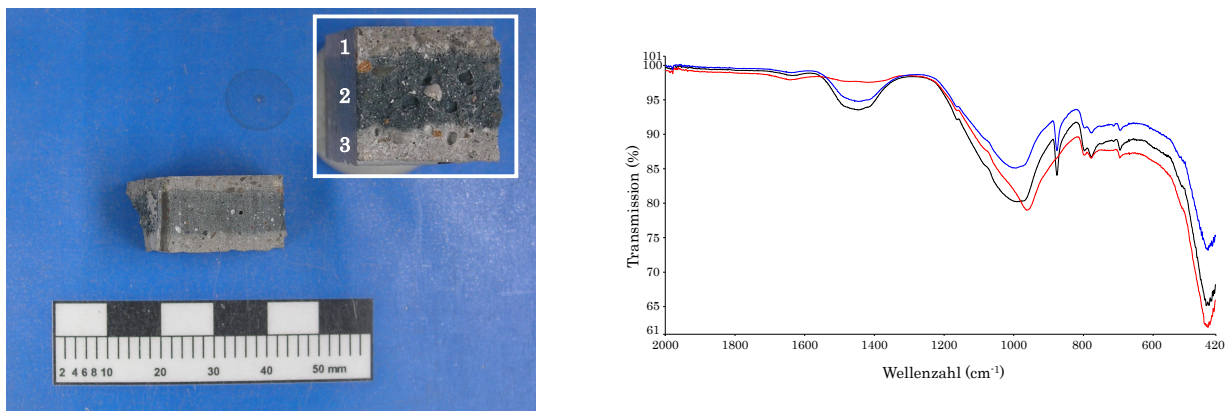


Abbildung 5.38: Fotografie (links) des gesägten und gebrochenen Probenquerschnittes und ATR-FTIR-Spektren (rechts) der Teilbereiche 1 (Probenrand zur H_2O -Kammer, schwarz), 2 (Probenmitte, rot) und 3 (Probenrand zur KBr -Kammer, blau) von Probe PSMp.

Aus den Ergebnissen der Infrarot-Spektroskopie zeigt sich, dass ein deutlicher Unterschied zwischen den Randbereichen und der Probenmitte vorliegt. Anhand der Carbonat-Banden lässt sich ableiten, dass im oberen und unteren Randbereich der Probe eine Carbonatisierung stattgefunden hat. Die Randbereiche unterscheiden sich anhand der IR-Spektren von der Probenmitte, jedoch nicht voneinander. Trotz der niedrigeren Signaldichte des RFA-Mappings von Silicium und Calcium im Randbereich zur KBr -Kammer wird daher nicht davon ausgegangen, dass tatsächlich niedrigere Konzentrationen dieser Elemente vorliegen. Vielmehr scheint es wahrscheinlicher zu sein, dass der RFA-Detektor während der Messung nicht alle Ca - und Si -Signale im Randbereich zur KBr -Halbzelle erfassen konnte. Die hohe Konzentration und dadurch große Anzahl an Signalen der Elemente Kalium und Brom und die limitierte Signalaufnahme des RFA-Detektors führten vermutlich zu einer verringerten Detektion der Ca - und Si -Signale und dadurch zu vermeintlich geringeren Konzentrationen der beiden Elemente. Andernfalls wären diese Abweichungen auch am anderen Probenrand zu erwarten gewesen, welcher sich weder makroskopisch noch mithilfe der IR-Spektren vom zur KBr -Halbzelle ausgerichteten Probenrand unterscheiden lässt. Die Si -Signale der Gesteinskörnung im besagten Randbereich erscheinen im RFA-Mapping genauso intensiv wie im restlichen Probenquerschnitt (siehe Abb. 5.36, unten links). Im Gegensatz zu den Si -Signalen der BMM konnten sie dennoch erfasst werden, da der Transport von Kalium und Brom ausschließlich in der BMM stattfindet.

5.1.3.9 Zusammenfassung

Aus dem Elementmapping der Proben geht hervor, dass sich die in der konzentrierten Lösung dissoziierten Ionen durch die Proben hindurch bewegen. Dies bestätigt die Ergebnisse der Lösungsanalyse, wonach die Ionenkonzentration in der konzentrierten Kammer über die Versuchsdauer absinkt und in der Kammer des reinen Lösungsmittels ansteigt. Der Transport der Ionen findet im Bereich der Bindemittelmatrix statt. Abgesehen von Probe PSMp ist keine scharfe Grenzfläche erkennbar, an welcher es im Probenquerschnitt zu einer deutlichen Änderung der Ionenkonzentration kommt. Allerdings handelt es sich bei dem Polymersilikatmörtel um einen Korrosionseffekt, welcher bei einer sachgemäßen Lagerung vermutlich nicht aufgetreten wäre. Die eingesetzten Mörtelproben zeigen somit keinen Grenzflächeneffekt und keine lokale Membran mit veränderten Transporteigenschaften. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die gesamte Probe in Abhängigkeit ihrer Rezeptur und Nachbehandlung gleichermaßen als Membran wirkt. Bei der carbonatisierten Probe R045(1-3)c und den Proben mit Zusatzstoff F045(1-3) und H045(1-3) nimmt die Brom-Konzentration deutlich über den Probenquerschnitt ab, während sich die Ionen bei den anderen Proben (ausgenommen PSMp) gleichmäßiger über den Querschnitt verteilen. Dies wird auf die höhere Durchlässigkeit dieser Proben für die gelösten Ionen zurückgeführt.

5.1.4 Kontrollversuche

5.1.4.1 Druck- und Leitfähigkeitsmessung

Neben wiederkehrenden Dichtigkeitsprüfungen mit Druckluft wurden noch weitere Osmometer-Versuche durchgeführt, mit denen die Funktion und Wirkungsweise kontrolliert wurde. In Bezug auf die Messungen zum Druckaufbau wurde ein Versuch mit einer Plexiglasscheibe anstelle einer Membran durchgeführt sowie ein Versuch mit einem Glasfilter. Mit der Plexiglasscheibe wurde eine komplett undurchlässige Membran eingesetzt; die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 5.39 dargestellt.

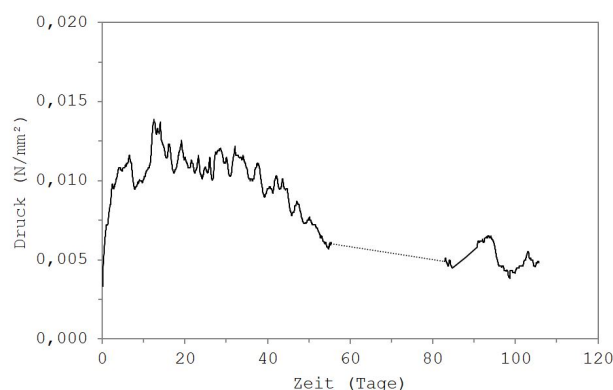


Abbildung 5.39: Druckentwicklung eines Osmometer-Versuches mit 2M KBr Lösung und einer Plexiglasscheibe (V-45). Unterbrechungen der Datenaufzeichnung werden als gepunktete Linien dargestellt.

5 Experimentelle Ergebnisse

Nach einem anfänglichen Druckanstieg auf ca. $0,010 \text{ N/mm}^2$ fällt dieser nach mehreren Wochen auf einen Wert von etwa $0,005 \text{ N/mm}^2$ ab, um welchen er im weiteren Verlauf schwankt. Interessant ist hierbei, dass ein solcher Verlauf auch bei Versuchen zu erkennen ist, bei denen es während der Versuchsdauer aufgrund der Beschaffenheit der Membran zu keinem signifikanten Druckaufbau kommt. Es ist daher davon auszugehen, dass dieser anfängliche Druckverlauf systematisch und geräteabhängig auftritt und nicht das Resultat ablaufender Transportprozesse ist. In der Halbzelle mit Wasser wurde nach Versuchsbeendigung eine Br^- -Konzentration von $0,045 \text{ mol/l}$ gemessen und in der KBr -Halbzelle ein Wert von $2,275 \text{ mol/l}$.

Um ein vereinfachtes, homogenes Material zu betrachten und somit einen Vergleich zu einem komplexeren, zementgebundenen Baustoff ziehen zu können, wurden in weiteren Osmometer-Versuchen Glasfilter als Membran verwendet. In Abbildung 5.40 (links) sind die Druckmessungen der Versuche mit $2M \text{ NaCl}$ Lösung (blau) bzw. $2M \text{ KBr}$ Lösung (schwarz) und Glasfiltermembran (GF) dargestellt. In keinem der beiden Versuche zeigt sich ein signifikanter Anstieg des Druckes, es treten lediglich temperaturabhängige Schwankungen im Bereich von $0,0010 \pm 0,0001 \text{ N/mm}^2$ (blau) bzw. $0,0011 \pm 0,0001 \text{ N/mm}^2$ (schwarz) auf. Bereits während des Befüllens einer der beiden Osmometer-Halbzellen konnte beobachtet werden, wie Flüssigkeit durch die Glasfiltermembran in die noch ungefüllte Halbzelle gelangte. Die elektrische Leitfähigkeit aus dem Versuch mit NaCl Lösung (Abbildung 5.40, rechts) zeigt innerhalb der ersten 7 Tage einen starken Anstieg auf ca. 37 mS/cm . Die Steigung flacht ab und nähert sich nach insgesamt 21 Tagen Versuchsdauer mit geringer Steigung einem Wert von etwa 39 mS/cm an. Bereits bei der Druckmessung zeigte die Glasfiltermembran schon beim Befüllen der Halbzellen eine hohe Durchlässigkeit für die Lösung. Die LF-Werte bestätigen dies durch den schnellen Anstieg der Leitfähigkeit in der Halbzelle mit (anfangs) entionisiertem Wasser. Anders als bei den Zementmörtel-Scheiben ist bei den Glasfiltern nicht von einer Auswaschung durch die anstehenden Lösungen zu rechnen, weshalb die Änderungen der LF ausschließlich durch den Transport gelöster Ionen aus der anderen Halbzelle auftreten können. Bei der Elementanalyse zeigt sich in beiden Kammern eine annähernd gleiche Konzentration von $0,6585 \text{ mol/l}$ bzw. $0,6692 \text{ mol/l } Cl^-$ im Versuch mit Natriumchlorid und Konzentrationen von $0,8234 \text{ mol/l}$ bzw. $0,8837 \text{ mol/l } Br^-$ und $0,7644 \text{ mol/l}$ bzw. $0,8187 \text{ mol/l } K^+$ im Versuch mit Kaliumbromid.

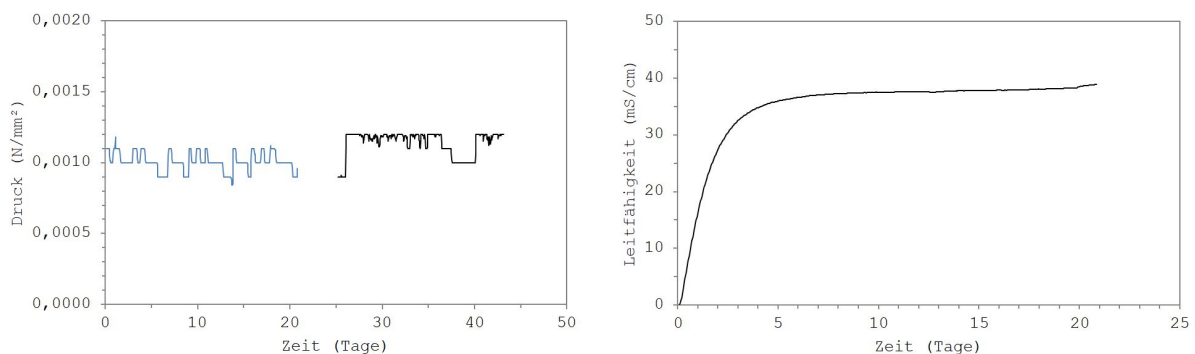


Abbildung 5.40: Links: Druckentwicklung von Osmometer-Versuchen mit $2M \text{ NaCl}$ Lösung (blau) bzw. $2M \text{ KBr}$ Lösung (schwarz) und einer Glasfiltermembran (V-09). Rechts: Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit eines Osmometer-Versuches mit $2M \text{ NaCl}$ Lösung und Probe GF.

Neben dem Transport von Lösungsmittel und darin gelösten Teilchen durch die Probe hindurch findet auch

5 Experimentelle Ergebnisse

ein Austausch zwischen den Lösungen und dem Feststoff, der Membran statt. Hierbei kann es zum einen sein, dass gelöste Stoffe innerhalb der Poren oder an der Oberfläche der Membran gebunden werden. Zum anderen können sich auch Teilchen aus der Membran herauslösen, wobei man von Auswaschung oder Auslaugung spricht. Eine vermehrte Auswaschung von Teilchen aus der Probe führt in der Regel auch zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung. Es wurden daher Versuche durchgeführt, bei denen anstelle einer konzentrierten Lösung beide Halbzellen der Osmometer mit entionisiertem Wasser gefüllt wurden. Die Messergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 5.41 dargestellt. Sowohl der Versuch mit Probe R045(1-3)c (blau) als auch die Versuche mit Probe R030(1-1) (schwarz und grau) zeigen in der Druckentwicklung (links) einen anfänglichen, leichten Anstieg, gefolgt von einem leichten Druckabfall, wobei die Werte insgesamt um ca. $0,000 \text{ N/mm}^2 \pm 0,005 \text{ N/mm}^2$ schwanken. Die Ergebnisse zeigen somit einen erwarteten Verlauf. Bei der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) zeigen sich Unterschiede sowohl zwischen Versuchen mit unterschiedlichen Proben als auch bei Versuchen mit gleicher Membran. Beim Versuch mit der carbonatisierten Probe R045(1-3)c (blau) zeigt sich ein schneller Anstieg auf ca. $0,5 \text{ mS/cm}$ nach 10 Tagen und ein anschließender fast linearer Anstieg auf $1,09 \text{ mS/cm}$ nach etwa 82 Tagen. Das entspricht für den linearen Bereich einem täglichen Anstieg von etwa $0,0082 \text{ mS/cm}$. Bei den Versuchen mit Probe R030(1-1) steigt die LF nach ca. 13 Tagen auf $2,16 \text{ mS/cm}$ (schwarz) bzw. nach ca. 29 Tagen auf $1,83 \text{ mS/cm}$ (grau). Es zeigt sich somit eine Streuung der Messwerte bei der Verwendung des gleichen Probenmaterials. Außerdem zeigen die Ergebnisse aus den Versuchen mit Probe R030(1-1) einen höheren Anstieg der LF als die carbonatisierte Probe R045(1-3)c.

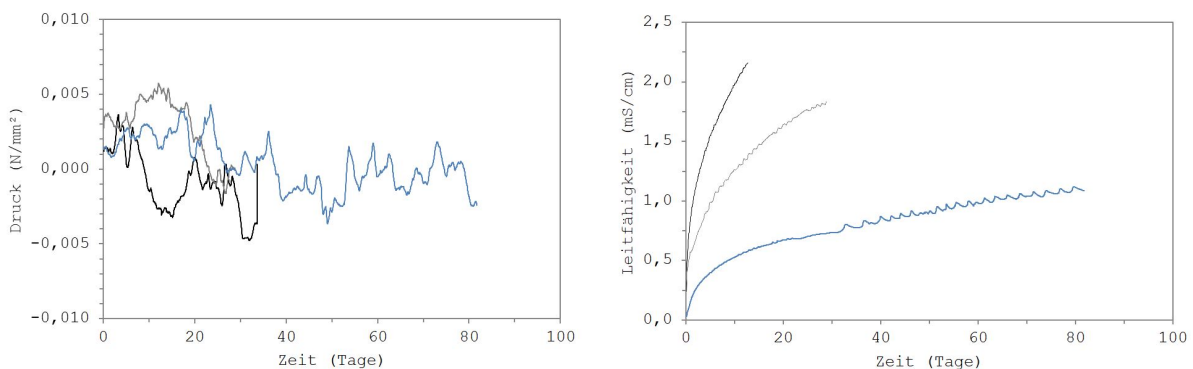


Abbildung 5.41: Entwicklung des Druckes (links) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von Osmometer-Auslaug-Versuchen mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{ention}}$ und Probe R045(1-3)c (blau) bzw. R030(1-1) (schwarz und grau).

In einem weiteren Versuch mit Probe R030(1-1) als Membran wurden beide Halbzellen mit 2M NaCl Lösung befüllt. Die Ergebnisse der Druckentwicklung bzw. der LF sind in Abbildung 5.42 dargestellt.

5 Experimentelle Ergebnisse

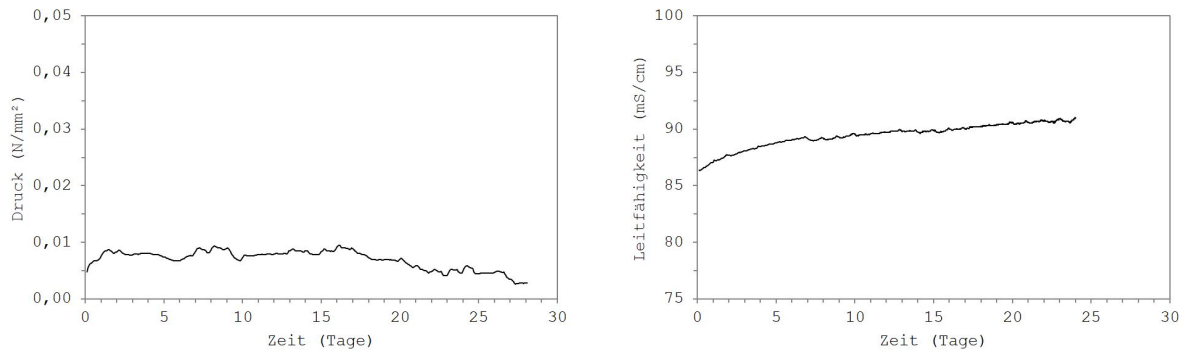


Abbildung 5.42: Entwicklung des Druckes (links) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) eines Osmometer-Versuches mit 2M $NaCl$ (in beiden Halbzellen) und Probe R030(1-1) (V-27).

Dieser Versuch stellt ein weiteres Mittel zur Überprüfung der Gerätefunktion sowie der ablaufenden Prozesse dar. Anhand der Ergebnisse der Druckmessung (links) zeigt sich eine ähnliche Entwicklung wie im Versuch mit der undurchlässigen Plexiglasscheibe. Nach einem anfänglichen Druckanstieg auf $0,009 \text{ N/mm}^2$ sinkt der Druck nach wenigen Wochen wieder auf ca. $0,003 \text{ N/mm}^2$ ab. Bei den Ergebnissen der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) zeigt sich innerhalb der ersten 6 Tage ein schneller Anstieg von $86,39 \text{ N/mm}^2$ auf $89,03 \text{ N/mm}^2$, welcher im folgenden Verlauf abflacht und in einen annähernd linearen Anstieg übergeht. Nach 24 Tagen Versuchsdauer wird ein Wert von $90,99 \text{ N/mm}^2$ erreicht. Aus der Messung der Lösungen mithilfe der RFA ergeben sich Cl -Konzentrationen von $1,610 \text{ mol/l}$ und $1,567 \text{ mol/l}$ in beiden Halbzellen mit anfänglich 2-molarer $NaCl$ -Lösung.

5.1.4.2 RFA-Mapping

Zur Überprüfung des RFA-Mappings wurde eine Messung an der Probe R045(1-3)c aus dem Osmometer-Auslaugversuch mit H_2O_{ention} durchgeführt. Die Ergebnisse des Mappings sind in Abbildung 5.43 dargestellt.

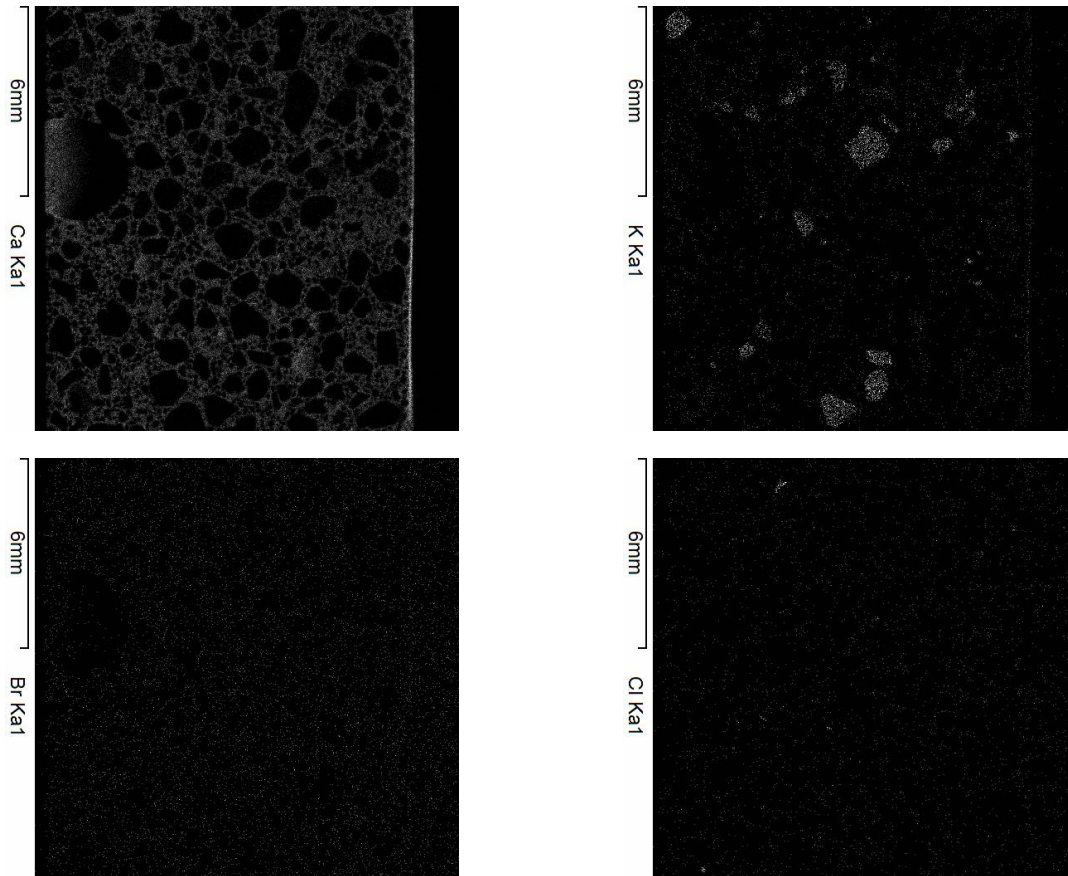


Abbildung 5.43: Elementverteilungsmapping von Calcium (oben links), Kalium (oben rechts), Brom (unten links) und Chlor (unten rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)c und H_2O_{ention} (V-35).

Calcium (oben links) zeigt eine homogene Verteilung über den Bereich des Bindemittels und eine Anreicherung an der rechten Probengrenze. Bereiche, in denen die Gesteinskörnung liegt, sind durch das Fehlen von Signalen deutlich abgrenzbar. Ebenso ist im linken Bildbereich eine Pore erkennbar. Kalium (oben rechts) zeigt einzelne, schwache Signale im Bereich der Bindemittelmatrix. Allerdings sind deutlichere Signale im Bereich einzelner Gesteinskörner erkennbar. Brom (unten links) und Chlor (unten rechts) zeigen beide über den kompletten Bildbereich verteilt nur sehr schwache Signale. Bei beiden Messbildern sind die Probenränder kaum auszumachen und die Pore aus dem linken Bildbereich ist leicht angedeutet. Es ist zu vermuten, dass die geringen Signale aus dem Rauschen des RFA-Spektrums stammen und bei der Quantifizierung den beiden Elementen zugeordnet wurden. Beim Chlor ist außerdem wichtig, dass sich die Signal-Peaks von Chlor und vom Rhodium im Spektrum stark überlappen und diese Messung ohne Filter (zur Unterdrückung der *Rh*-Peaks) erfolgte. Gleichzeitig muss beachtet werden, dass sich die Signalstärke

5 Experimentelle Ergebnisse

in den hier dargestellten RFA-Bildern nur innerhalb eines Bildes unterscheiden lässt, also eine relative Intensität darstellt und keine absoluten Werte. Daher erfolgte, wie bereits zuvor geschildert, eine quantitative Auswertung der Konzentrationen in Diagrammen. Die Auswertung dieser Messung ist in [Abbildung 5.44](#) dargestellt.

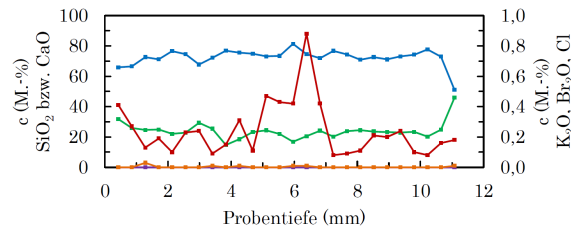


Abbildung 5.44: Elementkonzentrationen, ausgedrückt als CaO (grün), SiO_2 (blau), Br_2O (violett), Cl (orange) und K_2O (rot), über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit R045(1-3)c und H_2O_{ention} .

Der Verlauf von Calcium (grün) und Silicium (blau) ist ähnlich zu den von den vorherigen Versuchen dargestellten Auswertungen. Zur Probenoberseite hin (rechts) steigt die Ca -Konzentration an und die Si -Konzentration fällt ab. Kalium (rot) zeigt einen unstetigen Verlauf über den Probenquerschnitt mit höheren Ausschlägen in der Probenmitte. Dies ist mithilfe der im Mappingbild erkennbaren Verteilung der K -haltigen Gesteinskörnung erklärbar, welche insbesondere im mittleren Probenbereich auftritt. Brom (violett) und Chlor (orange) sind mit sehr geringen Konzentrationen von hauptsächlich 0,00 M.-% bis maximal 0,03 M.-% über den Probenquerschnitt verteilt.

5.2 Diffusionsversuche

In den Diffusionsversuchen werden zwei durch eine Membran voneinander getrennte Halbzellen jeweils mit entionisiertem Wasser bzw. mit einer konzentrierten Lösung gefüllt. Im Gegensatz zu den sogenannten Osmometer-Versuchen werden die Kammern nicht druckdicht verschlossen, weshalb auch kein Druckaufbau und keine Druckmessung stattfinden. Hierdurch ist es möglich, regelmäßig Lösung für Messungen an der RFA zu entnehmen und wieder zurückzugeben sowie LF-Messungen durchzuführen. Die Ergebnisse sollen Erkenntnisse über die kontinuierliche Veränderung der Lösungen in Abhängigkeit der verwendeten Membran geben. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Elementanalyse aus RFA-Messungen und die Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit. In allen hier aufgeführten Versuchen wurde 2M *KBr* Lösung als konzentrierte Lösung sowie entionisiertes Wasser als reines Lösungsmittel verwendet. Die Ergebnisse können farblich der Analyse der konzentrierten Lösung (schwarz) und des reinen Lösungsmittels (blau) zugeordnet werden. Es ist zu beachten, dass sich die Skalierungsabstände zwischen der primären und sekundären Vertikalachse sowohl bei den Ergebnissen der RFA als auch der LF-Messung stark voneinander unterscheiden. Darüber hinaus wurden für die einzelnen Datenreihen Trendlinien erzeugt, auf welche im Abschnitt 5.2.5 näher eingegangen wird.

5.2.1 $w/z = 0,45$

In den Abbildungen 5.45 und 5.46 sind die Ergebnisse aus Versuchen mit Probe R045(1-3) als Membran dargestellt. Mit Ausnahme unterschiedlicher Leitfähigkeitselektroden wurden die beiden Versuche gleich durchgeführt. Abbildung 5.45 (links) zeigt die Ergebnisse der RFA-Messungen. In der H_2O -Kammer (blau) zeichnet sich über einen Zeitraum von 280 Tagen ein Anstieg der Bromkonzentration auf 0,052 mol/l und in der *KBr*-Kammer (schwarz) ein Abfall auf 1,550 mol/l ab. Die Daten zeigen bei der Messung von höheren Konzentrationen eine deutlich größere Streuung als bei niedrigeren Konzentrationen. Bei gleicher Skalierung der beiden Vertikalachsen würde sich dieses Merkmal sogar noch prägnanter abzeichnen. Die größeren Abweichungen bei höheren Konzentrationen stellen einen systematischen Fehler bei den Messungen dar und treten bei allen anderen Versuchen ebenfalls auf. Sie sind dadurch erklärbar, dass das verwendete Messverfahren an der RFA nur ohne den Einsatz eines internen Standards durchgeführt werden kann, da die Lösungen nach der Messung wieder in die Osmometer-Kammern zurückgeführt werden. Das quantitative Verfahren an der RFA für Lösungen ohne internen Standard besitzt im Vergleich zum Verfahren mit internen Standard einen höheren Fehler, insbesondere bei der Messung hoher Konzentrationen (> 1 mol/l). Bei den Experimenten mit der Bezeichnung Osmometer-Versuche wird die quantitative RFA-Messung mit internem Standard durchgeführt, da sie erst nach Versuchsbeendigung erfolgt und die Lösungen anschließend nicht wieder in die Osmometer-Halbzellen zurückgeführt werden. Weitere Informationen zu den Methoden der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse sind in Kapitel 3.4.3 zu finden. In der *KBr*-Kammer schwanken die Werte um einen Mittelwert von etwa 1,5 mol/l. Aufgrund der starken Streuung ist auf den ersten Blick kein Trend zu steigenden oder fallenden Konzentrationen erkennbar. Während die Messwerte für Kalium (Kreuze) in der *KBr*-Kammer weitestgehend mit den Werten von Brom übereinstimmen, zeigen sie in der H_2O -Kammer einen davon abweichenden Verlauf. Die Kalium-Werte liegen in der H_2O -Kammer zum Versuchsbeginn bereits bei 0,042 mol/l, womit sie im Vergleich zu den Brom-Werten etwa um das Zehnfache

5 Experimentelle Ergebnisse

höher sind. Sie steigen über den Versuchszeitraum auf lediglich 0,059 mol/l an und erreichen damit fast die Endkonzentration von Brom. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt in der *KBr*-Kammer von anfangs 200 mS/cm auf etwa 190 mS/cm ab und in der H_2O -Kammer steigt sie von 0,08 mS/cm auf 7,91 mS/cm an. Auch bei der LF-Messung zeigen die Werte im höheren Messbereich größere Schwankungen. Der Messbereich der verwendeten LF-Elektrode endet bei maximal 200 mS/cm. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass sich die ersten vier in der *KBr*-Kammer gemessenen Werte außerhalb des Messbereichs befinden und somit höher hätten ausfallen müssen. Beide Analysemethoden zeigen einen Konzentrationsanstieg der gelösten Ionen in der Kammer des reinen Lösungsmittels. Aus der LF geht außerdem ein Absinken der Konzentration gelöster Ionen in der *KBr*-Kammer hervor.

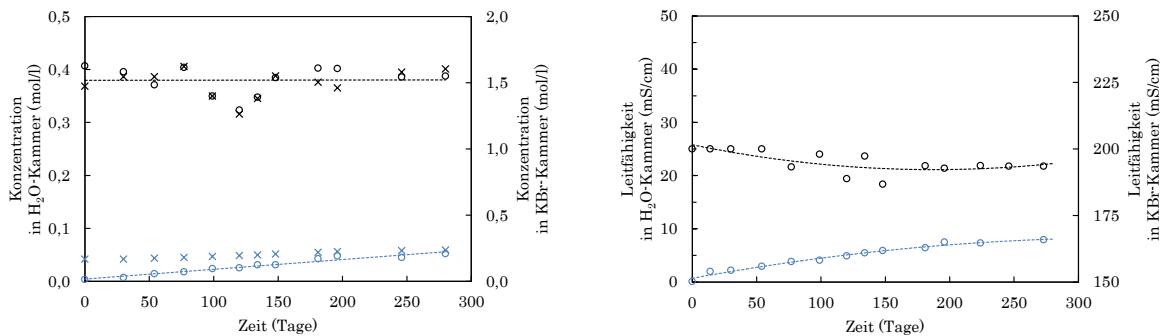


Abbildung 5.45: Diffusionsversuch mit 2M *KBr* Lösung und Probe R045(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).

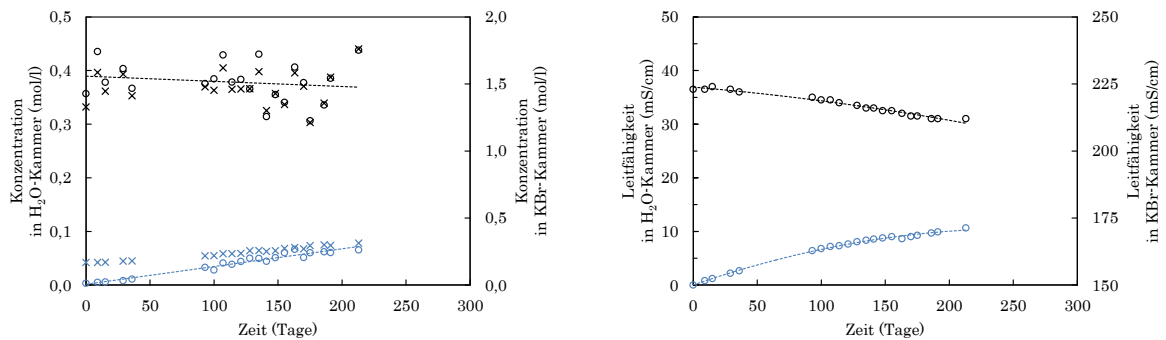


Abbildung 5.46: Diffusionsversuch mit 2M *KBr* Lösung und Probe R045(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).

Bei dem in Abbildung 5.46 dargestellten Versuch zeigen die Messwerte ähnliche Verläufe. In der Kammer des reinen Lösungsmittels steigen die *Br*- und die *K*-Konzentrationen innerhalb von 213 Tagen auf 0,065 mol/l und 0,078 mol/l an. Die Kaliumkonzentration beträgt zum Versuchsbeginn bereits 0,042 mol/l. Währenddessen zeigen die Messwerte in der *KBr*-Kammer starke Schwankungen von $\pm 0,5$ mol/l um einen Mittelwert von ca. 1,5 mol/l, wodurch sich kein Trend zu einer Konzentrationsänderung abzeichnet. Die elektrische Leitfähigkeit steigt in der H_2O -Kammer auf 10,7 mS/cm an und fällt in der *KBr*-Kammer von ca.

5 Experimentelle Ergebnisse

223 mS/cm auf 212 mS/cm ab. Die Werte der LF weichen von dem vorherigen Versuch ab, was insbesondere an der Verwendung einer anderen LF-Elektrode liegt. Mithilfe der hier verwendeten Elektrode können auch LF-Werte oberhalb von 200 mS/cm erfasst werden, da deren Messbereich bis 1.000 mS/cm reicht. Die Auflösung ist hierbei abhängig vom Messbereich; die Herstellerangaben sind im Anhang (Tabelle 8.1 auf S. 157) aufgeführt.

5.2.2 $w/z = 0,35$

In Abbildung 5.47 sind die Ergebnisse aus einem Versuch mit Probe R035(1-3) als Membran dargestellt. In der H_2O -Kammer steigt die Br -Konzentration (links) nach 213 Tagen von 0,003 mol/l auf 0,011 mol/l an, während die Konzentration von Kalium sich lediglich von anfangs 0,042 mol/l auf 0,044 mol/l erhöht. In der KBr -Kammer zeigen beide Elemente eine ähnliche Streuung um einen Wert von ca. 1,5 mol/l, welche bereits bei vorherigen Versuchen aufgetreten ist.

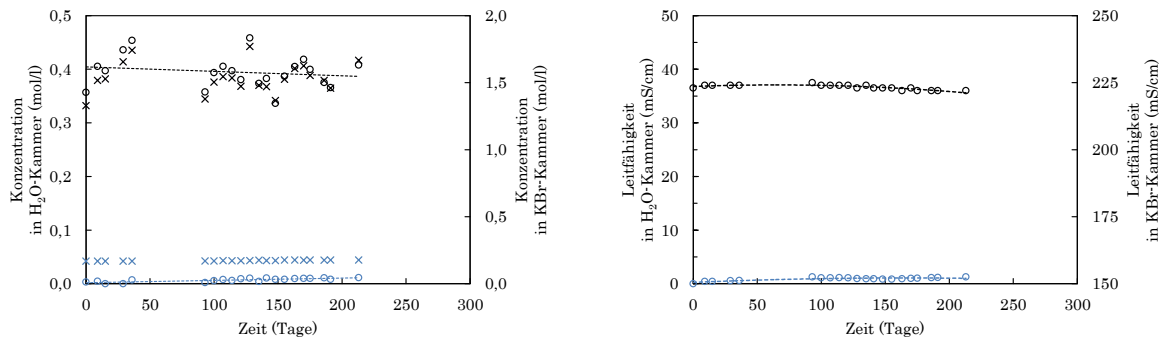


Abbildung 5.47: Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe R035(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).

Im Vergleich zu den Versuchen mit Probe R045(1-3) (siehe Abbildung 5.45 und 5.46) steigt die Brom-Konzentration in der Kammer des reinen Lösungsmittels deutlich langsamer an. Die elektrische Leitfähigkeit (rechts) zeigt in der H_2O -Kammer einen leichten Anstieg von 0,01 mS/cm auf 1,28 mS/cm. Im Zeitraum von 93-121 Tagen Versuchsdauer wurden bereits Werte oberhalb von 1,0 mS/cm erreicht, woraufhin die Messkurve wieder geringfügig absinkt. In der Kammer der konzentrierten Lösung steigt die LF über die Versuchsdauer von 223 mS/cm auf 225 mS/cm an und fällt anschließend auf 222 mS/cm ab. In beiden Halbzellen zeigen die LF-Messungen darin einen vergleichbaren Verlauf.

5.2.3 $w/z = 0,60$

Im Versuch mit Probe R060(1-3) (Abbildung 5.48) zeigen sich deutlich höhere Steigungen bzw. Gefälle bei den Messwerten der Elementanalyse und der elektrischen Leitfähigkeit. In der H_2O -Kammer steigt die Br -Konzentration nach 213 Tagen von 0,003 mol/l auf 0,152 mol/l und die K -Konzentration von 0,042 mol/l auf 0,134 mol/l an. In der KBr -Kammer liegen die Messwerte wieder weit gestreut im Bereich

5 Experimentelle Ergebnisse

von ca. 1,5 mol/l vor, welche insgesamt ein geringes Gefälle zeigen. Die LF steigt in der H_2O -Kammer von 0,01 mS/cm auf 22,00 mS/cm an und fällt in der KBr -Kammer von 223 mS/cm auf 197 mS/cm ab.

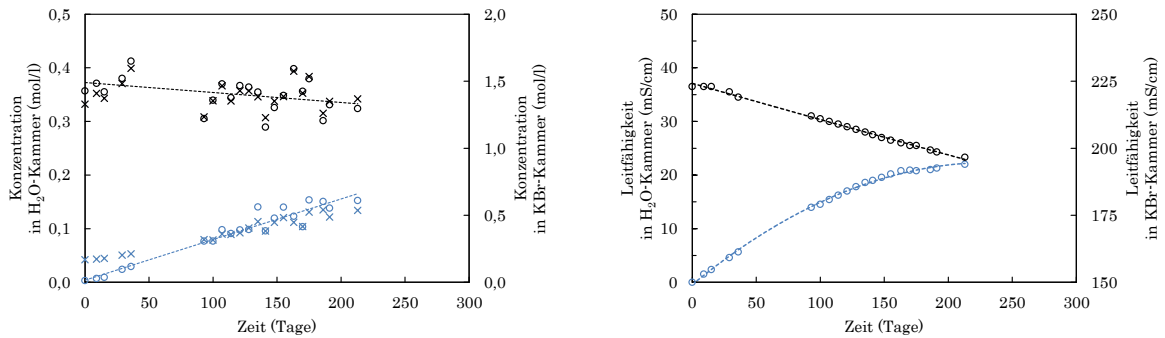


Abbildung 5.48: Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe R060(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).

5.2.4 Zusatzstoffe

Bei den in Abbildung 5.49 und 5.50 dargestellten Versuchen wurde bei der Herstellung der Zementmörtel ein Teil des Bindemittels durch die Zusatzstoffe Flugasche bzw. Hüttensandmehl ausgetauscht. In beiden Fällen zeigen die Ergebnisse der RFA- und LF-Messungen nur geringe Veränderungen der Messwerte über die Zeit.

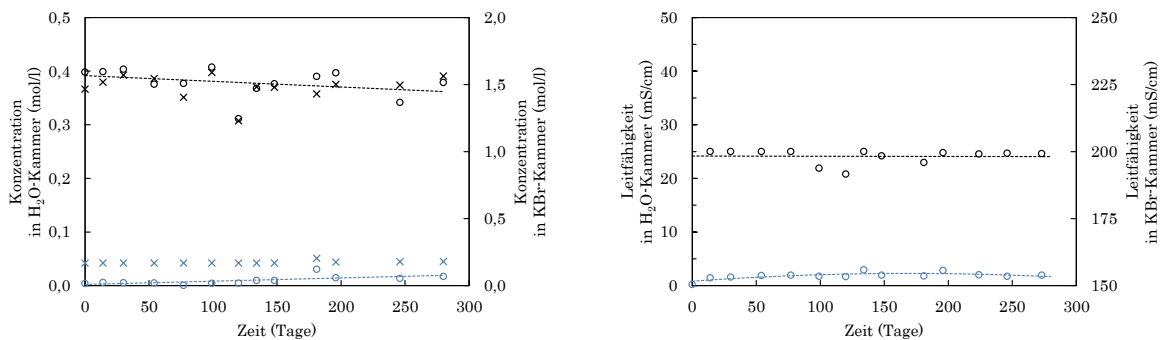


Abbildung 5.49: Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe F045(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).

Die RFA-Messung von Probe F045(1-3) zeigt in Abbildung 5.49 (links) über einen Zeitraum von 280 Tagen einen Anstieg der Brom-Konzentration in der Wasser-Kammer von 0,004 mol/l auf 0,017 mol/l. Die Messwerte für Kalium zeigen einen etwa gleichbleibenden Verlauf im Bereich von 0,042 mS/cm bis 0,045 mS/cm. In der Kammer mit konzentrierter Lösung sind etwa gleichbleibende Konzentrationen zu sehen. Die LF zeigt in der Halbzelle mit Wasser einen Anstieg von 0,2 mS/cm auf bis zu 2,9 mS/cm nach 134

5 Experimentelle Ergebnisse

Tagen und anschließend ein Absinken auf 2,0 mS/cm nach 273 Tagen. In der Halbzelle mit Kaliumbromid zeigen die Werte einen kleinen Trend zu geringeren Messwerten von 200 mS/cm auf 199,2 mS/cm nach 273 Tagen.

In Abbildung 5.50 zeigen die Ergebnisse der RFA-Messung (links) von Probe H045(1-3) nach 280 Tagen einen Anstieg der Brom-Konzentration in der H_2O -Kammer von 0,005 mol/l auf 0,020 mol/l und in der KBr -Kammer einen Abfall von 1,711 mol/l auf 1,491 mol/l. Ähnlich wie bei dem Versuch mit Probe F045(1-3) (Abb. 5.49) besitzt Kalium in der KBr -Kammer ähnliche Schwankungen wie Brom. In der H_2O -Kammer beginnen die Messwerte erst nach 77 Tagen von 0,042 mol/l an zu steigen und erreichen nach 280 Tagen eine Konzentration von 0,050 mol/l. Die LF steigt in der H_2O -Kammer innerhalb von 273 Tagen von anfangs 0,2 mS/cm auf 3,2 mS/cm an und fällt in der KBr -Kammer von 200 mS/cm auf 195,5 mS/cm ab.

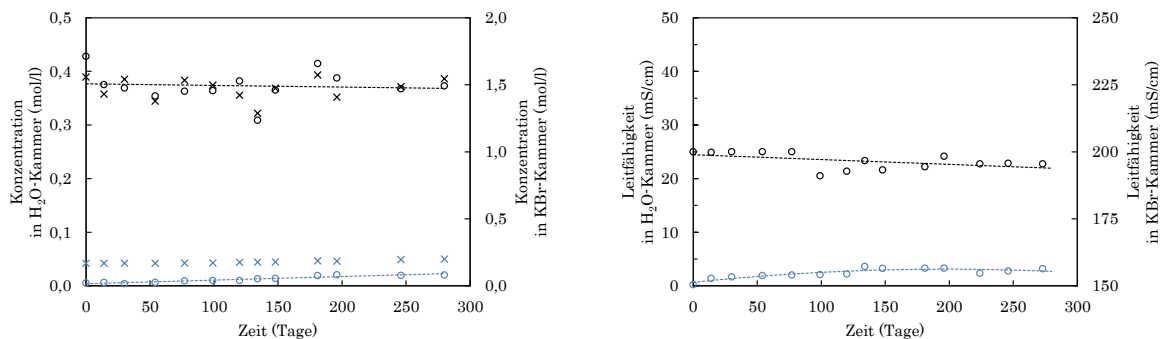


Abbildung 5.50: Diffusionsversuch mit 2M KBr Lösung und Probe H045(1-3). Verlauf der Konzentration (links) von Brom (Kreis) und Kalium (Kreuz) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) in der Kammer des reinen Lösungsmittels (blau) bzw. der konzentrierten Lösung (schwarz).

5.2.5 Auswertung

Zu jeder Messreihe aus der Entwicklung der Brom-Konzentration und der elektrischen Leitfähigkeit wurde eine lineare oder quadratische Trendlinie erzeugt und als gestrichelte Linien in die Diagramme geplottet. Die Wahl der geeigneten Trendlinie erfolgte über das Bestimmtheitsmaß R^2 des verwendeten Tabellenkalkulationsprogrammes (*MS Excel 2010*). Bei R^2 handelt es sich um das Quadrat des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten R , welcher sich mit den Stichprobenmittelwerten x und y nach folgender Gleichung bestimmen lässt [69]:

$$R = \frac{\Sigma(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\Sigma(x - \bar{x})^2 \Sigma(y - \bar{y})^2}} \quad (5.1)$$

Tabelle 5.1 zeigt die Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Entwicklung der Brom-Konzentration in den Lösungen der Diffusionsversuche. Probe R045(1-3) besitzt in der Halbzelle mit Wasser einen Anstieg der Br -Konzentration von $+2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l bzw. $+3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l pro Versuchstag. Bei Probe R060(1-3) beträgt die Steigung bereits $+8,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l pro Tag, während die Konzentration bei R035(1-3) um lediglich $+0,4 \cdot 10^{-4}$

5 Experimentelle Ergebnisse

mol/l pro Tag ansteigt und damit die geringste Steigung besitzt. Bei den Proben F045(1-3) und H045(1-3) liegt die Steigung mit $+0,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l und $+0,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l geringfügig oberhalb von Probe R035(1-3), jedoch noch deutlich unterhalb von R045(1-3). Bis auf Probe R035(1-3) und F045(1-3) liegt das Bestimmtheitsmaß der Funktionen bei mehr als 0,9. Bei den Konzentrationsänderungen in der Kammer mit Kaliumbromid zeigen die Funktionen eine Steigung von $-1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l bis $-7,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l pro Tag. Lediglich die Funktion des ersten Versuches mit R045(1-3) besitzt eine Steigung mit positivem Vorzeichen von $+0,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Aufgrund der großen Streuung der Messdaten, was anhand der sehr geringen Bestimmtheitsmaße (insbesondere bei der zuletzt genannten Funktion) bereits angedeutet wird, ist eine Interpretation der Funktionen nur schwer möglich.

Tabelle 5.1: Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Entwicklung der Brom-Konzentration in den Lösungen der Diffusionsversuche.

Probe	H ₂ O-Kammer		KBr-Kammer	
	Funktion	R ²	Funktion	R ²
R045(1-3)	$y = 2,0 \cdot 10^{-4}x + 4,4 \cdot 10^{-3}$	0,95	$y = 0,1 \cdot 10^{-4}x + 1,5181$	0,00
	$y = 3,0 \cdot 10^{-4}x + 1,7 \cdot 10^{-3}$	0,95	$y = -4,0 \cdot 10^{-4}x + 1,5585$	0,03
R035(1-3)	$y = 0,4 \cdot 10^{-4}x + 2,0 \cdot 10^{-3}$	0,63	$y = -3,0 \cdot 10^{-4}x + 1,6183$	0,03
R060(1-3)	$y = 8,0 \cdot 10^{-4}x + 4,2 \cdot 10^{-3}$	0,93	$y = -7,0 \cdot 10^{-4}x + 1,4897$	0,15
F045(1-3)	$y = 0,6 \cdot 10^{-4}x + 2,1 \cdot 10^{-3}$	0,45	$y = -4,0 \cdot 10^{-4}x + 1,5668$	0,12
H045(1-3)	$y = 0,7 \cdot 10^{-4}x + 4,0 \cdot 10^{-3}$	0,91	$y = -1,0 \cdot 10^{-4}x + 1,5072$	0,01

In Tabelle 5.2 sind die Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit in den Lösungen der Diffusionsversuche dargestellt. Anders als bei den Ergebnissen der RFA handelt es sich hierbei um quadratische Gleichungen, wodurch keine einfache Interpretation anhand der Steigung möglich ist. Der Verlauf der Parabel zeigt hierbei im Versuch mit Probe R060(1-3) den schnellsten Anstieg, während er bei R045(1-3) geringer ausfällt und bei R035(1-3) am kleinsten ist. Die Parabeln der Versuche mit F045(1-3) und H045(1-3) steigen geringfügig schneller an im Vergleich zu R035(1-3).

Tabelle 5.2: Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit in den Lösungen der Diffusionsversuche.

Probe	H ₂ O-Kammer		KBr-Kammer	
	Funktion	R ²	Funktion	R ²
R045(1-3)	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^2 + 0,0443x + 0,6951$	0,98	$y = 3,0 \cdot 10^{-4}x^2 - 0,0996x + 201,59$	0,53
	$y = -2,0 \cdot 10^{-4}x^2 - 0,0826x + 0,0205$	0,98	$y = -1,0 \cdot 10^{-4}x^2 - 0,0402x + 223,82$	0,98
R035(1-3)	$y = -0,3 \cdot 10^{-4}x^2 + 0,0099x + 0,2589$	0,75	$y = -1,0 \cdot 10^{-4}x^2 + 0,0173x + 223,60$	0,75
R060(1-3)	$y = -4,0 \cdot 10^{-4}x^2 + 0,1951x - 0,4204$	1,00	$y = 0,1 \cdot 10^{-4}x^2 - 0,1364x + 224,21$	1,00
F045(1-3)	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^2 + 0,0171x + 0,8305$	0,55	$y = -8,0 \cdot 10^{-4}x + 198,35$	0,00
H045(1-3)	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^2 + 0,0247x + 0,6702$	0,79	$y = -0,0180x + 198,94$	0,26

In den Diffusionsversuchen konnten die Veränderungen der Lösungen aus beiden Halbzellen kontinuierlich mithilfe von RFA und LF untersucht werden. Eine Messung des Druckes war aufgrund der gewählten Versuchsanordnung nicht möglich. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die in der konzentrierten KBr-Lösung

5 Experimentelle Ergebnisse

gelösten Ionen über die Versuchsdauer die Membranen durchdringen. Dies kann anhand der sinkenden Messwerte der Elementanalyse von Brom (und Kalium) sowie der Leitfähigkeitsmessung in der Halbzelle mit Kaliumbromid-Lösung und der steigenden Konzentrationen und Leitfähigkeit in der H_2O -Halbzelle abgeleitet werden. Die Geschwindigkeit der Änderungen bzw. die Steigung der linearen Funktionen der Messdaten steht in Abhängigkeit zur Membran und somit dem verwendeten Zementmörtel. Es zeigt sich, dass ein höherer Wasserzementwert zu einer schnelleren Veränderung und damit höheren Geschwindigkeit der ablaufenden Transportprozesse führt. Ein niedriger w/z -Wert oder der Einsatz von Zusatzstoffen wie Flugasche oder Hüttensand führen hingegen zu langsameren Transportprozessen. Die linearen und quadratischen Funktionen stellen nur eine Annäherung für den bisher gemessenen Versuchszeitraum dar. Spätestens beim Erreichen eines Gleichgewichtszustandes ist aufgrund der sich verändernden Randbedingungen ein Abflachen des linearen Verlaufes zu erwarten. Nach Versuchsbeendigung wurden die Lösungen aus den Versuchen mit R045(1-3), R035(1-3) und R060(1-3) ebenfalls mithilfe des quantitativen Analyseverfahrens mit internem Standard gemessen. Die Ergebnisse der RFA-Messungen ohne (o. i. S.) und mit internen Standard (m. i. S.) sind als Brom-Konzentration in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3: Messergebnisse der Elementanalyse der Lösungen aus den Diffusionsversuchen mit den Proben R045(1-3), R035(1-3) und R060(1-3) nach Versuchsbeendigung. Es sind die Ergebnisse der Analyse ohne (o. i. S.) und mit internem Standard (m. i. S.) als Brom-Konzentration (in mol/l) dargestellt.

Probe	H ₂ O-Kammer (mol/l)		KBr-Kammer (mol/l)	
	o. i. S.	m. i. S.	o. i. S.	m. i. S.
R045(1-3)	0,065	0,128	1,752	2,043
R035(1-3)	0,011	0,049	1,631	2,144
R060(1-3)	0,152	0,234	1,295	1,856

Es fällt auf, dass sich die Ergebnisse der beiden Analysemethoden deutlich voneinander unterscheiden. Bei der Messung m. i. S. liegen die Werte höher als bei der Methode o. i. S. - für die H_2O -Kammer sind die Ergebnisse knapp doppelt so hoch. Für die KBr-Kammer liegen die Werte m. i. S. teilweise über 2 mol/l. Bei beiden Methoden konnte festgestellt werden, dass sie bei hohen Konzentrationen ungenauer werden. Dies wurde bereits in Kapitel 3.4.3 ausgeführt. Bei der Analyse von 2-molarer KBr-Lösung lag das Ergebnis o. i. S. im Bereich von 0,36 mol/l bis zu 0,82 mol/l unterhalb der Soll-Konzentration und bei der Methode m. i. S. um bis zu 0,31 mol/l oberhalb der Soll-Konzentration von 2,00 mol/l. Hierdurch lassen sich die großen Differenzen der beiden Methoden für die KBr-Kammer gut erklären.

Ein Vorteil der Methode ohne internen Standard (Diffusionsversuche) ist die in situ Elementanalyse der beiden Lösungen. Somit kann eine zeitliche Entwicklung der Lösungszusammensetzung abgebildet werden. Jedoch liegt die Genauigkeit der Methode o. i. S. deutlich unterhalb der Methode m. i. S., wodurch die Ergebnisse der Diffusionsversuche eine geringere Aussagekraft haben. Zudem kann in den Versuchen der Methode o. i. S. keine Druckmessung stattfinden.

5.3 Dehnungsmessungen

5.3.1 Messergebnisse

In Abbildung 5.51 sind die Ergebnisse der Dehnungsmessung an Mörtelprismen dargestellt. In den Versuchen sollte überprüft werden, ob es durch osmotische Prozesse zu einer Wasseraufnahme der mit Natriumchlorid dotierten Prismen kommt und die in diesem Zuge sich im Porenraum entwickelnden osmotischen Drücke in einer Dehnung resultieren. Es wurden jeweils drei mit Natriumchlorid dotierte Mörtelprismen mit einem w/z -Wert von 0,45 und mit einem w/z -Wert von 0,60 sowie entsprechend viele Referenzproben mit $w/z = 0,45$ und $w/z = 0,60$ über einen Zeitraum von mehreren Monaten gemessen und gemittelt. Temperaturbedingte Dehnungseffekte konnten mithilfe der Messungen eines Eichstabes berücksichtigt werden. Die Herstellungs- und Lagerungsbedingungen sind in Kapitel 3.9 beschrieben.

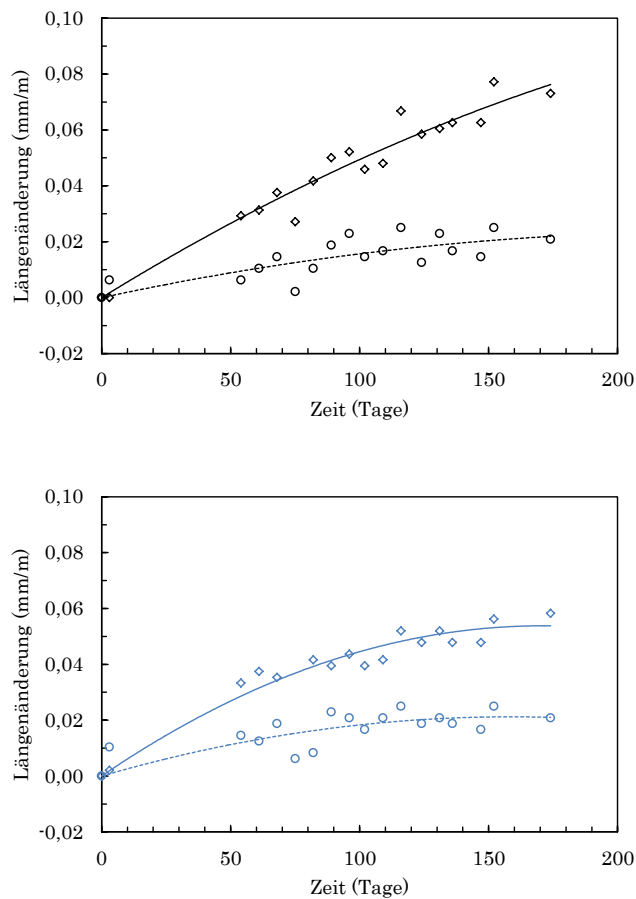


Abbildung 5.51: Dehnungsmessung an mit Natriumchlorid dotierten Zementmörtelprismen (Rauten) und Referenzproben (Kreise) mit jeweils $w/z = 0,45$ (oben, schwarz) bzw. $w/z = 0,60$ (unten, blau).

Bei den Referenzproben der Versuche mit R045(1-3) steigen die Werte nach 174 Tagen Versuchsdauer auf ca. 0,02 mm/m Dehnung an. Im gleichen Zeitraum erreichen die mit Salz dotierten Proben Werte von ca. 0,07

5 Experimentelle Ergebnisse

mm/m Dehnung. Bei den Versuchen mit Probe R060(1-3) steigen die Werte der Referenzproben nach 174 Tagen Versuchsdauer auf etwa 0,02 mm/m Dehnung. Die Werte der mit Salz dotierten Proben steigen auf ca. 0,06 mm/m Dehnung an. Dass auch die Referenzproben eine Dehnung verzeichnen, wurde auch in anderen Arbeiten festgestellt. So zeigten in [5] wassergelagerte Mörtelprismen nach einem Zeitraum von einem Jahr eine Dehnung von 0,04 mm/m. Die Referenzproben dieser Arbeit erreichten mit 0,02 mm/m nach knapp der Hälfte der Zeit etwa die Hälfte der Dehnung. In einem weiteren Schritt wurden die Messwerte der Dehnung der Referenzproben von den Werten der dotierten Proben subtrahiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.52 dargestellt. Aus der Differenz zwischen Referenz- und mit Salz dotierten Proben ergeben sich nach einem Zeitraum von 174 Tagen Längenänderungen von bis zu 0,05 mm/m mit R045(1-3) bzw. 0,04 mm/m für R060(1-3). Bis zu einer Dauer von ca. 100 Tagen zeigt die Auswertung von Probe R060(1-3) starke Schwankungen der Messwerte.

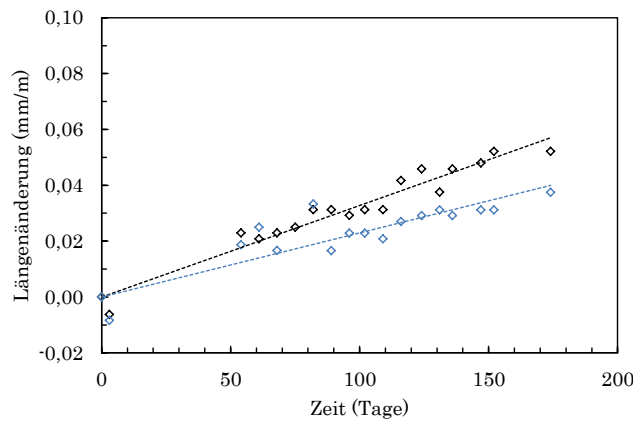


Abbildung 5.52: Dehnungsmessung an mit Natriumchlorid dotierten Zementmörtelprismen mit jeweils $w/z = 0,45$ (schwarz) bzw. $w/z = 0,60$ (blau), abzüglich der Messwerte der Referenzproben.

Die Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Trendlinien aus den Dehnungsversuchen sowie der Differenz aus Referenz- und dotierten Proben sind in Tabelle 5.4 dargestellt. R^2 liegt bei den Funktionen der dotierten Proben deutlich höher als bei den Referenzproben. Für die Differenz ergeben sich lineare Gleichungen; die Steigung für R045(1-3) liegt hierbei höher als für R060(1-3).

Tabelle 5.4: Funktionen und Bestimmtheitsmaße der Trendlinien aus den Dehnungsversuchen sowie der Differenz aus Referenz- und dotierten Proben.

Probe	Referenzproben		dotierte Proben		Differenz	
	Funktion	R^2	Funktion	R^2	Funktion	R^2
R045(1-3)	$y = -4 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0002x$	0,57	$y = -8 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0006x$	0,95	$y = 0,0003x$	0,95
R060(1-3)	$y = -8 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0003x$	0,51	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0006x$	0,95	$y = 0,0002x$	0,77

5 Experimentelle Ergebnisse

5.3.2 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass es bei den mit Natriumchlorid dotierten Proben und bei den Referenzproben zu einer Dehnung der Mörtelprismen kam. Die Längenänderung war bei den mit Salz dotierten Proben etwa dreimal höher als bei den Referenzproben und bei den mit $NaCl$ dotierten Proben mit $w/z = 0,45$ etwa 1,5 mal so groß wie bei den dotierten Proben mit $w/z = 0,60$.

6 Modellierung mit Transreac

Zur Prüfung der aus den Experimenten gewonnenen Ergebnisse mithilfe der theoretischen Grundlagen der Stofftransportprozesse wurden Simulationen mit dem Programm *Transreac* durchgeführt. Die Grundlagen des Simulationsprogrammes wurden in Kapitel 3.10 vorgestellt. Es folgt die Beschreibung der Ergebnisse und der Vergleich mit den Daten aus den Experimenten. Die Abkürzung OE in den Diagrammen bezeichnet die Ortselemente, in welche die Probe und die Lösungen aufgeteilt wurden. OE1 entspricht hierbei jeweils der Kammer mit Wasser und OE12 der Kammer mit der konzentrierten Lösung. Da die thermodynamische Daten für die Berechnung von Bromid-Ionen im Datensatz des Modellierungsprogrammes fehlen, wurde für die Berechnung der Kaliumbromid-Lösung das Chlorid-Ion mit dem Diffusionskoeffizienten des Bromid-Ions verwendet. Die Dicke der Lösungselemente OE 1 und OE12 wurde an die realen Verhältnisse der Diffusionsversuche von jeweils 10 mm angepasst. Die Eingangsparameter sind im Anhang ab Seite 169 zu finden. Bei den Diffusionssimulationen wurden dem Teilmodul ORTSAB Diffusionskoeffizienten aus der Arbeit von Goedeke [39] zugrunde gelegt. Die Materialien R045(1-3), R060(1-3) und R035(1-3) entsprechen jeweils den Materialien *HG REF0 2016*, *HG REF3 2016* und *HG REF4 2016* aus [39]. Die Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 8.15 auf Seite 175 aufgeführt.

6.1 Ergebnisse der Diffusionssimulation

6.1.1 $w/z = 0,45$

Abbildung 6.1 zeigt die Ergebnisse der Simulation von Diffusionsprozessen ohne den Aufbau osmotischer Drücke. Als Membran wurde ein Zementmörtel R045(1-3) eingesetzt und als Lösungen Wasser und 2M *NaCl*-Lösung (oben) bzw. 2M *KBr*-Lösung (unten). Die Datenpunkte zeigen die Änderung der Ionenkonzentration in der Kammer des Wassers (blau) und der konzentrierten Lösung (schwarz) über einen Zeitraum von 20 Jahren. Die Konzentrationen der Na^+ - und Cl^- -Ionen zeigen einen ähnlichen Verlauf über die Zeit. In der Kammer mit Wasser (blau, OE1) steigt die Konzentration insbesondere innerhalb der ersten beiden Jahre annähernd linear an und die Steigung flacht in den darauffolgenden Jahren ab. Umgekehrt proportional verhält sich die Konzentration in der Kammer der *NaCl*-Lösung (schwarz, OE12). Nach etwa 15 Jahren Simulationsdauer haben sich die Konzentrationen in den beiden Halbzellen angenähert und es wird ein Gleichgewichtszustand erreicht. In den folgenden Jahren liegt die Konzentration in der Kammer mit Wasser leicht über der anderen Kammer. In beiden Halbzellen findet daraufhin keine wesentliche Veränderung mehr statt. Abbildung 6.1 (unten) zeigt die Simulation mit 2M *KBr* Lösung in der Kammer der konzentrierten Lösung. Im Vergleich zur Simulation mit 2M *NaCl* Lösung wird ein Gleichgewichtszustand der Ionenkonzentration der beiden Kammern bereits nach circa 10 Jahren erreicht. Insofern steigt die Ionenkonzentration

in der Kammer mit Wasser schneller an bzw. fällt die Konzentration in der Kammer der konzentrierten Lösung schneller ab als bei der Simulation mit 2M $NaCl$ Lösung. Die Simulation mit 2M KCl Lösung ist im Anhang (S. 177) dargestellt und zeigt eine große Übereinstimmung zur Simulation mit 2M KBr Lösung. Dementsprechend scheint das hydratisierte Natriumion den entscheidenden Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit zu bewirken. Einen Erklärungsansatz bieten die Werte der hydratisierten Ionenradien aus Tabelle 2.4 (S. 22). Während die Ionen K^+ , Cl^- und Br^- im hydratisierten Zustand Radien von 331 pm, 332 pm und 330 pm aufweisen, besitzt das Na^+ -Ion einen deutlich höheren hydrodynamischen Radius von 358 pm, woraus sich eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit ergibt. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung bewegen sich die Natrium- und Chloridionen jedoch in einer vergleichbaren Geschwindigkeit (vgl. Kapitel 2.2.2).

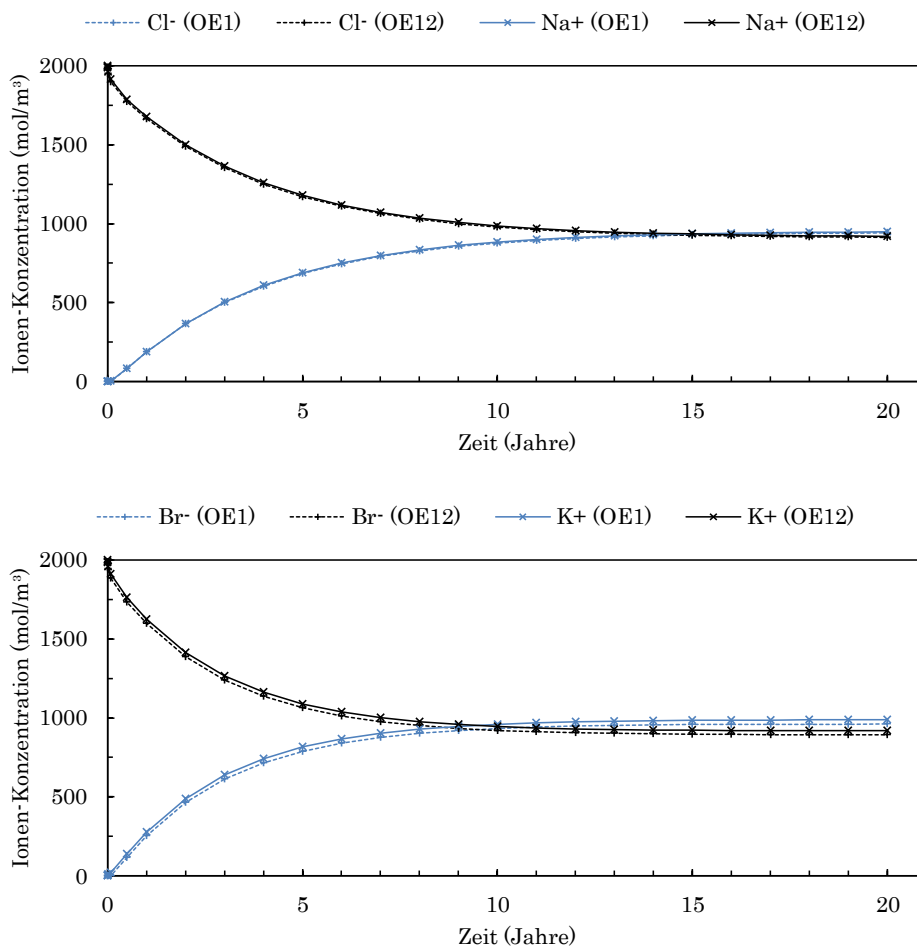


Abbildung 6.1: Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R045(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M $NaCl$ Lösung (oben) bzw. 2M KBr Lösung (unten). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.

6.1.2 $w/z = 0,60$

Abbildung 6.2 (oben) zeigt die Ergebnisse der Simulation von Diffusionsprozessen ohne den Aufbau osmotischer Drücke über einen Zeitraum von 20 Jahren. Als Membran wurde ein Zementmörtel R060(1-3) eingesetzt und als Lösungen Wasser und 2M $NaCl$ -Lösung. Die Ionenkonzentration beider Ionen zeigt eine übereinstimmende Entwicklung. In der Kammer mit Wasser (OE1) findet ein Anstieg und in der Kammer mit Natriumchlorid Lösung (OE12) ein Abstieg der Ionenkonzentration statt. Nach etwa 6 Jahren befinden sich beide Lösungen in einem Gleichgewichtszustand. Abbildung 6.2 (unten) zeigt die Simulation mit 2M KBr Lösung in der Kammer der konzentrierten Lösung. Das Diagramm zeigt einen ähnlichen Verlauf mit einer etwas schnelleren Änderung der Ionenkonzentration, wodurch es bereits nach einem Zeitraum von etwa 3,5 Jahren zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes kommt. Die Simulation mit 2M KCl Lösung ist im Anhang (S. 177) dargestellt und zeigt eine große Übereinstimmung zur Simulation mit 2M KBr Lösung.

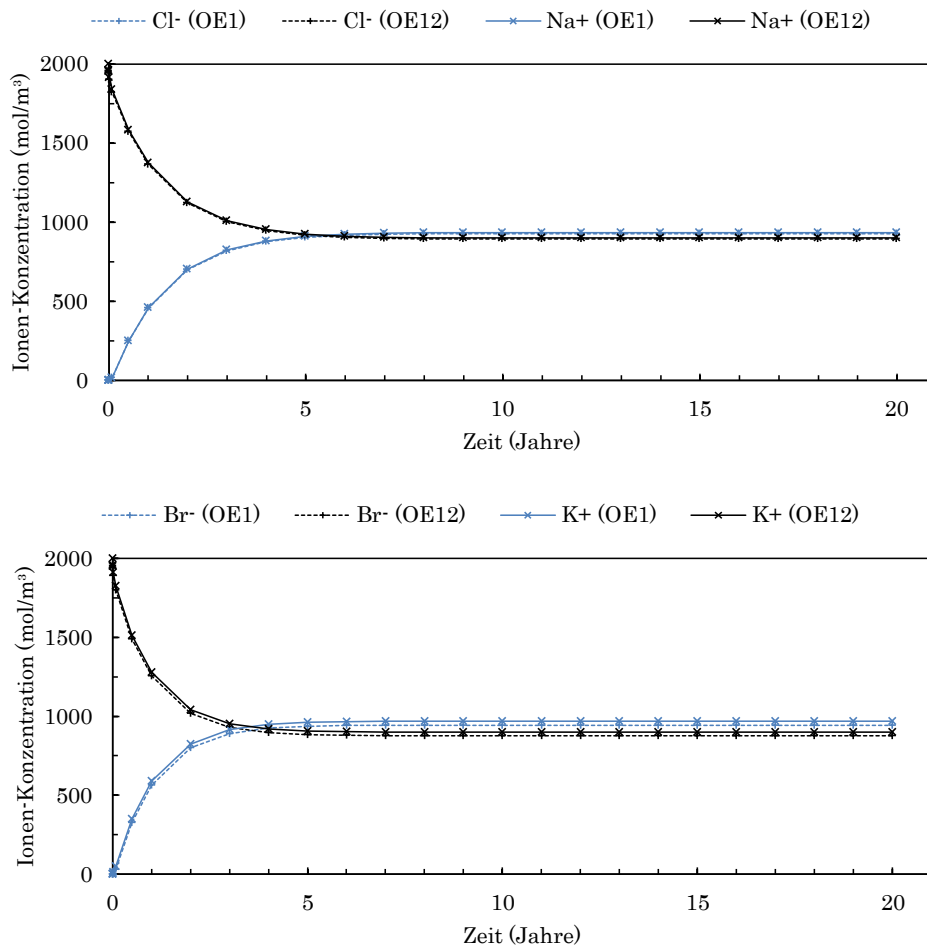


Abbildung 6.2: Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R060(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M $NaCl$ Lösung bzw. 2M KBr Lösung (unten). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.

6.1.3 $w/z = 0,35$

Abbildung 6.3 (oben) zeigt die Ergebnisse der Simulation von Diffusionsprozessen ohne den Aufbau osmotischer Drücke über einen Zeitraum von 20 Jahren. Als Membran wurde ein Zementmörtel R035(1-3) eingesetzt und als Lösungen Wasser und 2M $NaCl$ Lösung. Die Konzentration der Natrium- und Chloridionen ändern sich gleichermaßen über die Zeit. In der Kammer mit Wasser (OE1) findet ein Anstieg und in der Kammer mit Natriumchlorid Lösung (OE12) ein Abstieg der Ionenkonzentration statt. Ein Gleichgewichtszustand der beiden Lösungen ist auch nach einer Simulationsdauer von 20 Jahren nicht erreicht. Abbildung 6.3 (unten) zeigt die Simulation mit 2M KBr Lösung in der Kammer der konzentrierten Lösung. Das Diagramm zeigt einen ähnlichen Verlauf mit einer etwas schnelleren Änderung der Ionenkonzentration, wodurch sich nach einem Zeitraum von etwas mehr als 20 Jahren das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes andeutet. Die Simulation mit 2M KCl Lösung ist im Anhang (S. 177) dargestellt und zeigt eine große Übereinstimmung zur Simulation mit 2M KBr Lösung.

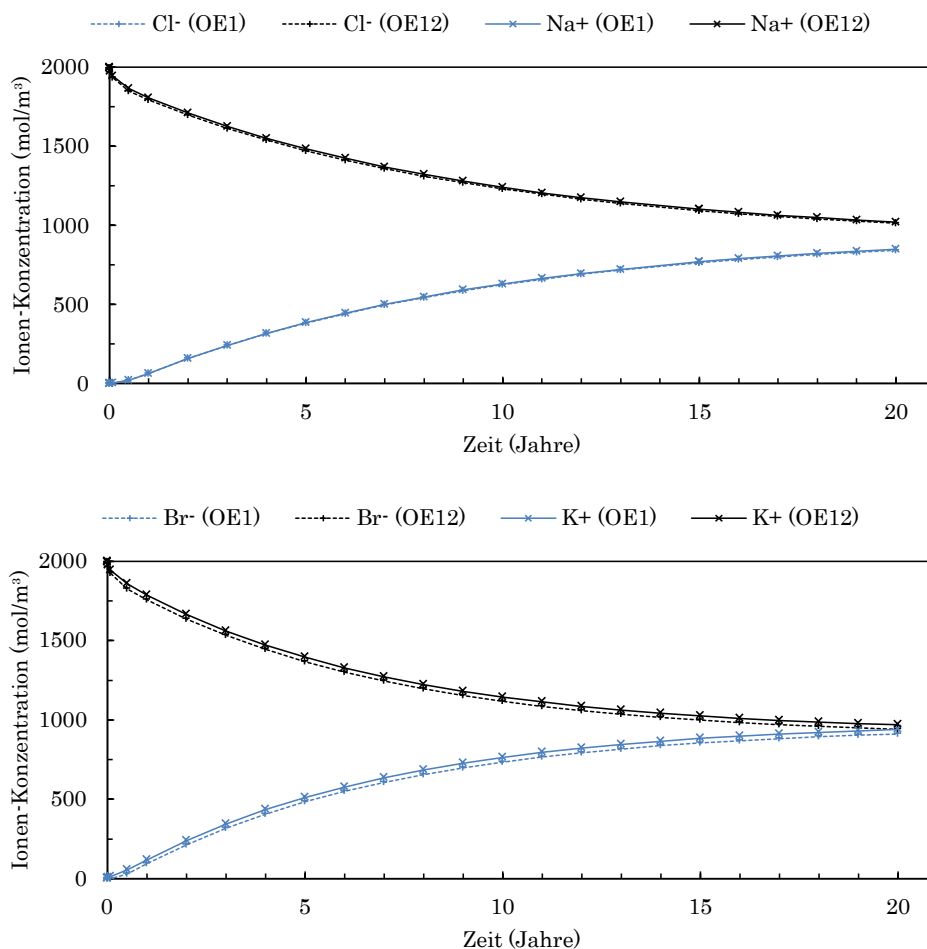


Abbildung 6.3: Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R035(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M $NaCl$ Lösung bzw. 2M KBr Lösung (unten). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.

6.1.4 Zusammenfassung

Die zeitliche Änderung der Ionenkonzentration weist eine deutliche Abhängigkeit vom Wasserzementwert der Zementmörtel auf. Je höher der w/z -Wert, umso schneller ändert sich die Ionenkonzentration der beiden Lösungen. Dies lässt sich durch den Einfluss des Wasserzementwertes auf die Porosität und die Porenradienverteilung der Zementmörtel erklären (vgl. Kapitel 2.1.3). Bei einem w/z -Wert von 0,60 bildet sich in der Probe bei einer idealen Hydratation ein zusammenhängendes Kapillarporensystem aus. Bei geringeren Wasserzementwerten besitzen die Poren geringere Radien (vgl. Kapitel 4.1.4.1). Dementsprechend ist auch der Diffusionskoeffizient gelöster Teilchen höher, wenn der Wasserzementwert des Zementmörtels größer ist.

6.2 Vergleich: Simulation und Diffusionsversuche

Abbildung 6.4 zeigt den Vergleich der Simulationsergebnisse mit den RFA-Messergebnissen der Diffusionsversuche mit 2M Kaliumbromid-Lösung und Probe R045(1-3) (oben), Probe R060(1-3) (mittig) bzw. Probe R035(1-3) (unten) als Membran. Abgesehen von der abschließenden Messung der Lösungen aus beiden Kammern nach Beendigung der Versuche wurde die Lösungsanalyse ohne die Verwendung eines internen Standards durchgeführt (vgl. Kapitel 3.4.3). Bei allen drei Versuchen ist eine Abweichung der Messwerte von den Simulationswerten zu beobachten. Dies ist insbesondere bei höheren KBr -Konzentrationen, in der Kammer der konzentrierten Lösung, der Fall. Diese Abweichung, dass die Messwerte bei Konzentrationen oberhalb von 1 mol/l unter den zu erwartenden Werten liegen, wurde bereits in Kontrollversuchen zur Röntgenfluoreszenzanalyse festgestellt (vgl. Kapitel 3.4.3.1). In den Versuchen mit R045(1-3) (oben) und R035(1-3) (unten) liegen die Messwerte der H_2O -Kammer deutlich näher im Bereich der Simulationsergebnisse. Bei R060(1-3) liegen auch die Messwerte der Kammer mit Wasser unterhalb der modellierten Werte.

Die nach Versuchsbeendigung durchgeführten Messungen erfolgten mit internen Standard (dargestellt als +). Bei R045(1-3) und R035(1-3) liegen die Messwerte der KBr -Kammer etwas oberhalb von 2 mol/l und damit außerhalb des Diagrammbereiches. Auch bei Probe R060(1-3) liegt der Messwert der konzentrierten Probe unter Verwendung eines internen Standards etwa 0,3 mol/l oberhalb der Simulationskurve, während der Wert für die Kammer mit Wasser erneut unterhalb der Kurve liegt. Bei R045(1-3) und R035(1-3) zeigt der Messwert mit internem Standard eine deutlich höhere Übereinstimmung mit der Simulationskurve. Bei der Überprüfung von Matrixeffekten zeigte sich auch unter Verwendung eines internen Standards, dass es bei der Messung hoher Konzentrationen (um ca. 2 mol/l KBr) zu Abweichungen kommt, welche höhere Konzentrationen vorgeben als tatsächlich vorhanden sind (vgl. Kapitel 3.4.3.2).

Zusammenfassend zeigen die Analysen der H_2O -Kammern (ohne und mit internen Standard) aus den Versuchen mit Probe R045(1-3) und R035(1-3) die größte Übereinstimmung mit den Simulationsdaten. Bei Probe R060(1-3) verläuft die Simulationskurve leicht versetzt zu den Messwerten der RFA. Bei Messwerten hoher Konzentrationen kommt es zu wie in den Kontrollversuchen der Analyseverfahren bereits festgestellten Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Werten. Ein weiterer Grund für die Abweichungen könnte daran liegen, dass die Transportparameter dieser Simulation aus zeitlichen Gründen nicht an eigenen Proben

6 Modellierung mit Transreac

bestimmt wurden, sondern aus der Arbeit von [39] von vergleichbaren Proben (in gleicher Rezeptur sowie ähnlicher Herstellung und Lagerung) entnommen wurden.

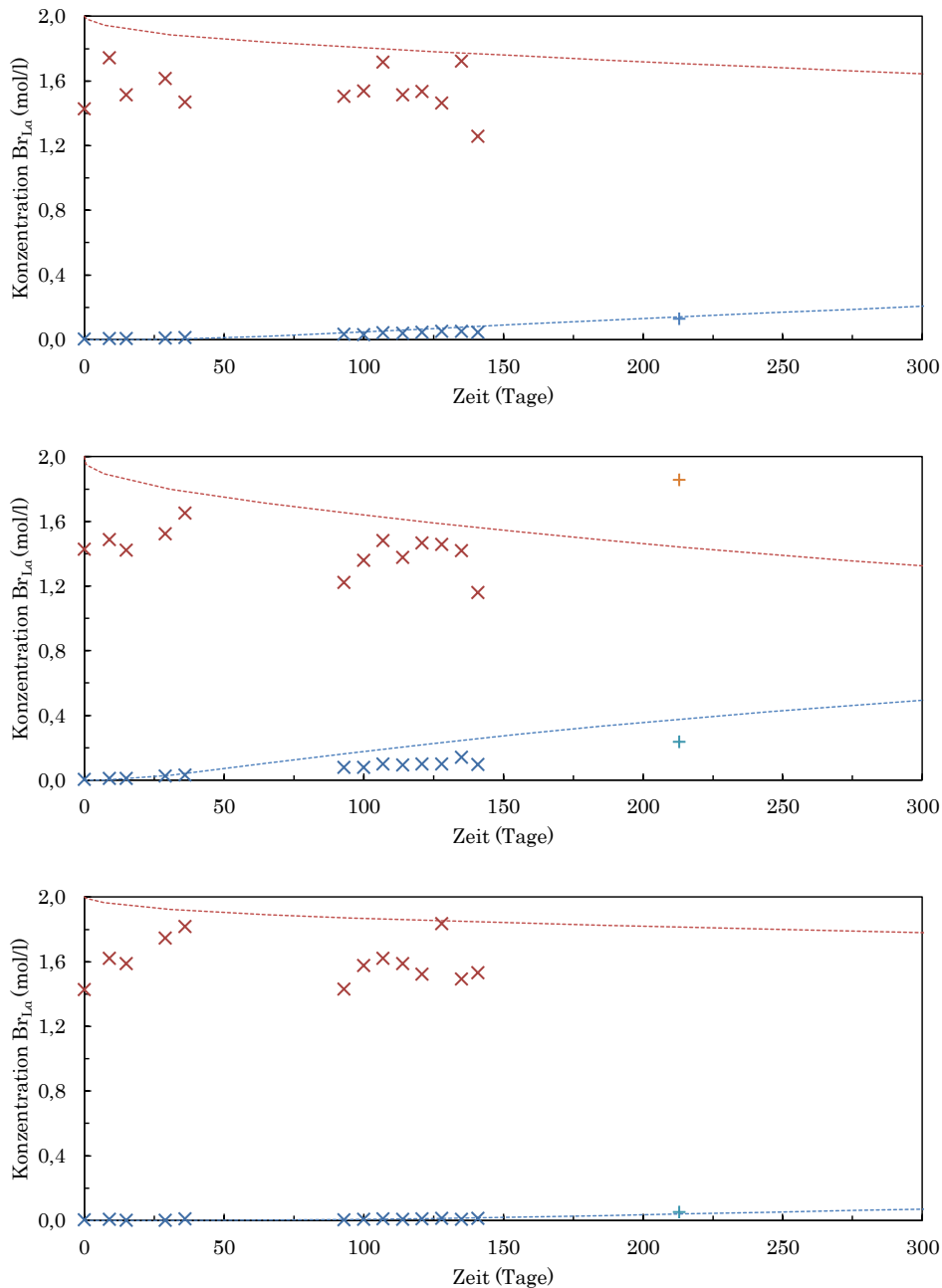


Abbildung 6.4: Vergleich der Ergebnisse aus den Diffusionsversuchen mit Probe R045(1-3) (oben), R060(1-3) (mittig) bzw. R035(1-3) (unten) mit den Ergebnissen der Simulation ohne osmotischen Druckaufbau (gestrichelte Linien). Messpunkte der RFA-Lösungsanalysen von Brom (ohne internen Standard) aus der Kammer mit Wasser (blaue Kreuze) bzw. Kaliumbromid (rote Kreuze). Messpunkte der RFA-Lösungsanalysen nach Beendigung der Versuche (mit internen Standard) sind als + dargestellt.

6.3 Vergleich: Simulation und Osmometerversuche

6.3.1 Lösungsanalyse

Abbildung 6.5 zeigt den Vergleich der Ergebnisse aus Simulation und RFA-Messung der Osmometer-Versuche mit 2M KBr-Lösung und Probe R045(1-3) (oben), R060(1-3) (mittig) bzw. R035(1-3) (unten).

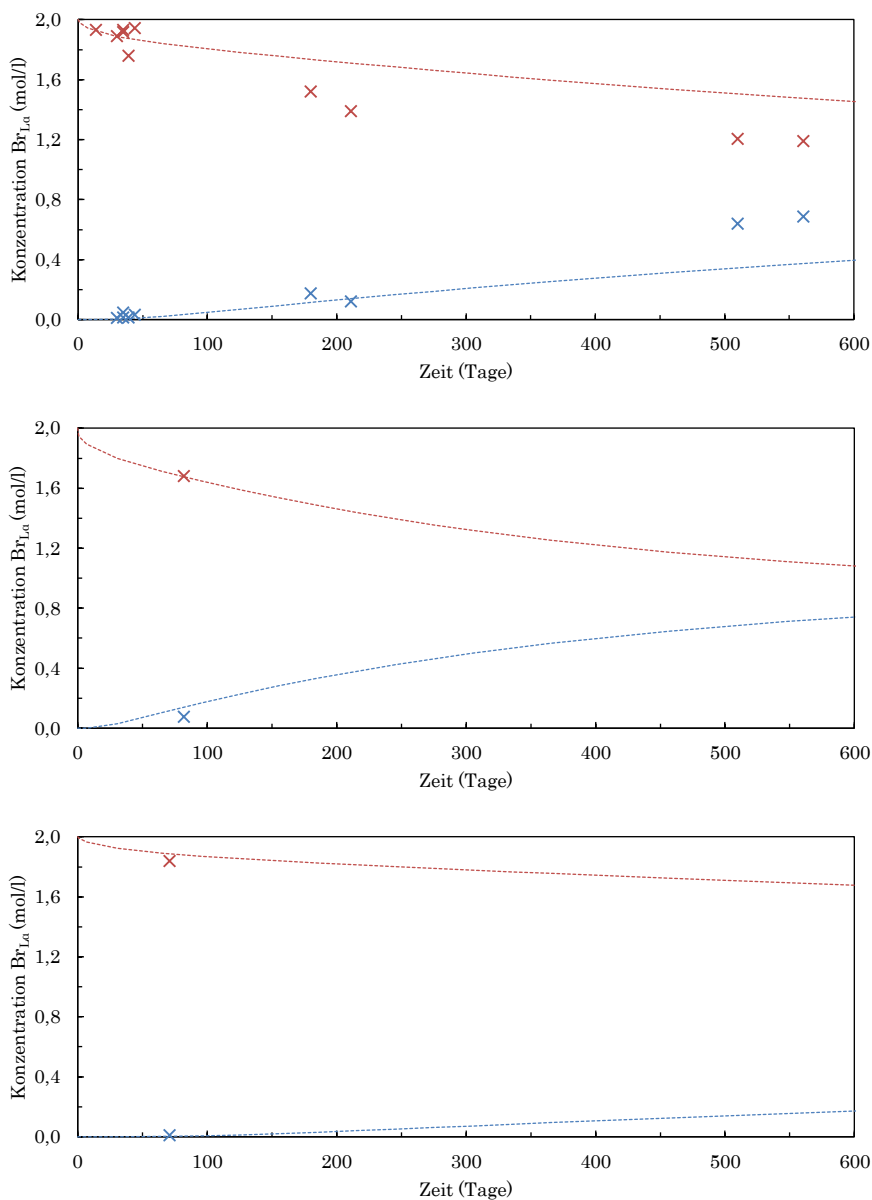


Abbildung 6.5: Vergleich der Ergebnisse aus den Osmometer-Versuchen mit Probe R045(1-3) (oben), R060(1-3) (mittig) bzw. R035(1-3) (unten) mit den Ergebnissen der Simulation (gestrichelte Linien). RFA-Messpunkte von Brom (mit internem Standard) aus der Kammer mit Wasser (blaue Kreuze) bzw. Kaliumbromid (rote Kreuze).

Wichtig ist hierbei anzumerken, dass die Ergebnisse der Simulation lediglich eine Näherung darstellen sollen, da die Bildung osmotischer Drücke nicht berücksichtigt wurde. Die Daten aus den Versuchen mit R060(1-3) (mittig) und R035(1-3) (unten) zeigen nur eine geringe Abweichung von den Simulationsergebnissen. Bei Versuchen mit R045(1-3) (oben, darunter auch Ergebnisse mit Probe R045(1-3)g und R045(1-1)) stimmen die Analyseergebnisse aus der Kammer mit Wasser (blau) besser mit den Simulationsergebnissen überein als die Ergebnisse aus der Kammer mit der konzentrierten Lösung (rot). Bei Versuchen, welche nach mehr als 500 Tagen beendet wurden, beträgt die Abweichung der Werte aus beiden Kammern bis zu etwa 0,3 mol/l. Die annähernd parallele Abweichung der Messwerte von der Simulation deutet darauf hin, dass es lediglich zu Unterschieden beim Diffusionskoeffizienten kommt.

6.3.2 RFA-Mapping

Abbildung 6.6 zeigt den Vergleich zwischen den Messwerten des RFA-Mappings (entnommen aus Abbildung 5.19 auf S. 102) mit den Simulationsergebnissen für einen Osmometer-Versuch mit R045(1-3) und 2M *KBr*-Lösung.

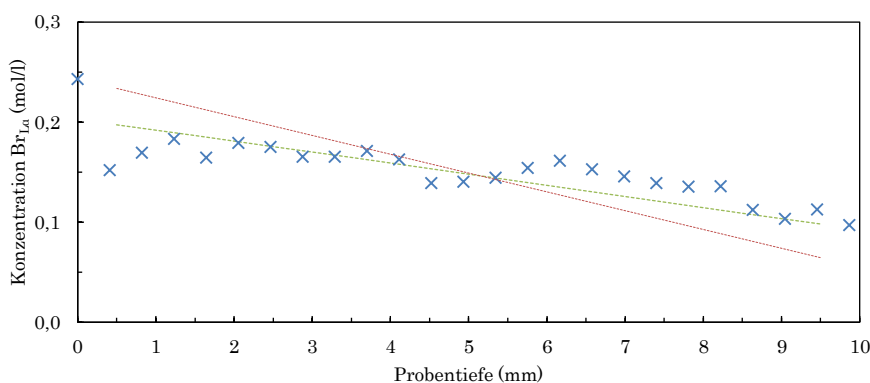


Abbildung 6.6: Messwerte des RFA-Mappings aus einem Osmometer-Versuch nach 510 Tagen mit Probe R045(1-3) und 2M *KBr*-Lösung (blaue Kreuze) im Vergleich zu den Simulationsergebnissen nach 548 Tagen (rot) bzw. 1095 Tagen (grün) eines Diffusionsversuches. Die RFA-Ergebnisse wurden als Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO multipliziert mit dem Faktor 1,25 über den Probenquerschnitt aufgetragen. Für die Simulationsergebnisse ergibt sich die Probentiefe über die Breite der einzelnen Ortselemente der Probe. Probentiefe 0 mm beschreibt die zur *KBr*-Lösung und 10 mm die zum Wasser angrenzenden Probenseite.

Die RFA-Ergebnisse sind als Konzentrationsverhältnis Br_2O/CaO über den Probenquerschnitt aufgetragen und entsprechen keinen Absolutwerten. Die Verläufe der Ergebnisse aus Versuch und Simulation lassen sich lediglich qualitativ miteinander vergleichen. In der unterschiedlichen Steigung zeigt sich, dass die Konzentrationsunterschiede über den Probenquerschnitt (blaue Kreuze) geringer sind als über den Querschnitt der simulierten Ortselemente (rote Linie) zum Zeitpunkt der RFA-Messung. Dies stimmt mit den RFA-Ergebnissen der beiden Lösungen überein. Die aus dem Osmometer-Versuch bestimmte Bromkonzentrationen der beiden Kammern liegen mit Werten von 1,20 mol/l und 0,64 mol/l ebenfalls dichter beisammen, als die berechneten Werte von 1,48 mol/l und 0,37 mol/l. Die grüne Linie entspricht der Simulation nach 1095 Tagen, also einer knapp doppelt so langen Zeitspanne wie zum RFA-Messzeitpunkt

(510 Tage) sowie der roten Simulationslinie (548 Tage). Ihre Steigung stimmt jedoch deutlich besser mit den Messpunkten überein. Auch die Bromkonzentration in den beiden Lösungen ist zu diesem Simulationsschritt mit 0,61 mol/l und 1,24 mol/l deutlich näher an den RFA-Messwerten aus dem Versuch. Ähnlich zu den Ergebnissen der Lösungsanalyse zeigt sich auch in der Analyse des Probenquerschnittes, dass die Abweichungen zwischen den Messwerten und der Simulation in der Geschwindigkeit der Transportprozesse, also dem Diffusionskoeffizienten, liegen müssen.

6.3.3 Osmotischer Druck

Zur Berechnung des osmotischen Druckes Π wurde zunächst die Aktivität des Lösungsmittels (Wasser) in der Kammer mit Wasser a_1 und in der Kammer mit der konzentrierten Lösung a_2 mithilfe von *Transreac* bestimmt. Dazu wurde den beiden Ortselementen OE-1 und OE-12 jeweils die Konzentration von Kaliumbromid zugewiesen, welche in den beiden Kammern zum Ende eines Osmometerversuches gemessen wurde. Die Aktivität des Lösungsmittels konnte nun für beide Konzentrationen mithilfe des Simulationsprogramms ermittelt und in Gleichung 2.41 aus Kapitel 2.2.5 eingesetzt werden:

$$\Pi = \frac{RT}{V_m} \cdot (\ln(a_1) - \ln(a_2)) \quad .$$

Die allgemeine Gaskonstante R beträgt $8,314506585 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3 \cdot \text{N/mm}^2\text{)/(K} \cdot \text{mol)}$, die Temperatur $T = 293,15 \text{ K}$. Das molare Volumen V_m wurde aus dem Quotienten aus der molaren Masse $M = 18,015 \text{ g/mol}$ und der Dichte des Wassers $\rho = 0,998207 \text{ g/l}$ berechnet und beträgt $V_m = 1,8048 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Die Ergebnisse der Berechnungen des maximal möglichen osmotischen Druckes im Gleichgewichtszustand nach Gleichung 2.41 sowie die Aktivität sind in Tabelle 6.1 angegeben.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Simulation der Aktivität mit *Transreac* ($\ln(a)$) sowie der Berechnung des maximal möglichen osmotischen Druckes (Π_s) im Gleichgewichtszustand nach Gleichung 2.41 im Vergleich zu den gemessenen Werten des Druckes (Π_m) und der mithilfe der RFA bestimmten Brom-Konzentration (c) aus Osmometer-Versuchen mit 2M KBr Lösung.

Probe	t_{Ende} (Tage)	$c_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol/l)	c_{KBr} (mol/l)	Π_m (N/mm ²)	$\ln(a_{1,\text{H}_2\text{O}})$ (-)	$\ln(a_{2,\text{KBr}})$ (-)	Π_s (N/mm ²)
R045(1-3)	510	0,64	1,20	0,018	$-1,91 \cdot 10^{-2}$	$-3,81 \cdot 10^{-2}$	2,571
R045(1-3)g	180	0,17	1,52	0,037	$-4,95 \cdot 10^{-3}$	$-5,04 \cdot 10^{-2}$	6,141
R045(1-1)	211	0,12	1,39	0,094	$-3,51 \cdot 10^{-3}$	$-4,53 \cdot 10^{-2}$	5,641

Die mithilfe der Aktivität aus der Simulation berechneten osmotischen Drücke liegen um den Faktor 50 bis 100 oberhalb der Messwerte aus den Osmometer-Versuchen. Beim Versuch mit R045(1-3) ist jedoch zu beachten, dass ein höherer Druck von $0,60 \text{ N/mm}^2$ nach 239 Tagen erreicht wurde und dieser in den folgenden Tagen abfiel (vgl. Abb. 5.1 (oben) auf S. 86). Die berechneten Werte zeigen jedoch lediglich den maximal erreichbaren osmotischen Druck im Gleichgewichtszustand, welcher sich aus den jeweiligen Konzentrationen der beiden Lösungen ergeben kann. Ein dafür notwendiger Gleichgewichtszustand mit

stabilen Konzentrationsunterschieden zwischen den beiden Halbzellen wird bei den hier durchgeführten Versuchen aber nie erreicht. Es laufen zwei gegenläufige Prozesse ab. Wasser diffundiert in Richtung der höher konzentrierten Seite, was zum Druckaufbau führt. Ionen diffundieren in Richtung der Wasserseite, was den Druck vermindert. Der tatsächliche Druck ergibt sich als Summe aus beiden Teilprozessen und ist sehr viel niedriger als der theoretisch mögliche Druck im Gleichgewichtszustand. Hinzu kommt noch, dass sich aufgrund der Ionendiffusion der maximal mögliche Druck im Gleichgewichtszustand beständig vermindert. Zum Vergleich wurden die Aktivitäten des Lösungsmittels bei einer Simulation mit reinem Wasser in OE-1 und 2M *KBr* Lösung in OE-12 direkt nach Versuchsbeginn bestimmt. Mit den Aktivitäten $\ln(a_1) = 4,01 \cdot 10^{-5}$ und $\ln(a_2) = 7,13 \cdot 10^{-2}$ wurde mithilfe der oben genannten Gleichung ein osmotischer Druck von $\Pi_s = 9,629 \text{ N/mm}^2$ berechnet. Dieser Druck stellt sich jedoch nicht augenblicklich bei Versuchsbeginn ein, sondern baut sich in Abhängigkeit der Stofftransportgeschwindigkeit der Wassermoleküle durch die Membran bzw. der Zementmörtelprobe auf. Die Ergebnisse beschreiben also lediglich den maximal möglichen Druckaufbau in der Kammer der konzentrierten Lösung. Daneben kann außerdem beobachtet werden, dass die mit fortlaufender Versuchsdauer sich angleichenden Konzentrationen in den beiden Osmometer-Kammern in einer Verringerung des maximal möglichen osmotischen Druckes führen. Eine lange Versuchsdauer ermöglicht also zum einen den Transport einer größeren Menge an Wassermolekülen in die Kammer der konzentrierten Lösung, die zum Aufbau eines osmotischen Druckes benötigt wird. Andererseits diffundieren auch die gelösten Ionen mit zunehmender Versuchsdauer in die Kammer des (zu Beginn) reinen Lösungsmittels. Dadurch senkt sich der Konzentrationsgradient zwischen den beiden Lösungen und somit auch die Differenz des chemischen Potentials, welches als übergeordnete und allumfassende Größe für den Aufbau osmotischer Drücke notwendig ist. Die berechneten Drücke zeigen, dass für die im Vergleich dazu wesentlich geringeren realen Drücke die fortwährende Gegendiffusion der Ionen aus der hochkonzentrierten Halbzelle verantwortlich sein muss.

7 Diskussion

Anhand der Osmometer-Versuche kann festgestellt werden, dass es unter Verwendung verschiedener Zementmörtel als Membran in der Halbzelle der konzentrierten Lösung zu einem Druckaufbau kommt. Aus den RFA-Messungen der Lösungen ergeben sich über die Versuchsdauer ein Absinken der Konzentration gelöster Teilchen in der Halbzelle der konzentrierten Lösung und ein Anstieg in der Halbzelle des reinen Lösungsmittels. RFA-Messungen über den Querschnitt der Mörtelproben bestätigen den Transport von Ionen durch die Probe. Die Wahl der Membran zeigt dabei einen deutlichen Einfluss auf den Aufbau von Drücken und den Stofftransport, während sich die Ergebnisse für Versuche mit Natriumchlorid, Kaliumbromid oder Saccharose Lösung (unter Verwendung der gleichen Membran) nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

Die ursprünglichen Überlegungen zu Beginn der Arbeit lauteten, dass sich ein osmotischer Druck mit einem zementgebundenen Baustoff als Membran nur dann aufbauen kann, wenn dessen Porensystem fein genug ist, sodass lediglich Wassermoleküle hindurchgelangen können und dissoziierte Ionen daran gehindert werden. Solche Proben mit einem dichten Gefüge und einem feinen Porensystem wurden durch die Wahl eines niedrigen Wasserzementwertes wie bei R030(1-1), den Einsatz von Zusatzstoffen wie bei F045(1-3) oder H045(1-3) oder durch eine Carbonatisierung des Porensystems wie bei R045(1-3)c hergestellt. Allerdings kam es bei Versuchen mit diesen Proben lediglich bei R045(1-3)c innerhalb der Versuchsdauer zum Druckaufbau in der Kammer der konzentrierten Lösung. Die Versuchsdauer betrug bei R030(1-1), F045(1-3) und H045(1-3) jeweils ca. 2 Monate und bei R045(1-3)c etwa 4 und 10 Monate. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es nach noch längeren Versuchsdauern zu einem Druckaufbau gekommen wäre. Bei Proben mit höheren w/z -Werten wie bei R045(1-3) oder R060(1-3) wurde hingegen nicht mehr oder nur noch geringfügig mit dem Aufbau von Drücken gerechnet. Aufgrund der Bildung von Kapillarporen bei $w/z = 0,45$ und der Ausbildung eines zusammenhängenden Kapillarporensystems bei $w/z = 0,60$ wurde angenommen, dass sowohl Wassermoleküle als auch gelöste Ionen die Proben durchdringen können und osmotische Prozesse dadurch nicht möglich seien oder sich im Vergleich zu den vorher erwähnten Proben deutlich geringere Drücke aufbauen würden. Die Ergebnisse zeigen jedoch zum einen, dass es bei Versuchen mit R045(1-3) und R060(1-3) innerhalb von Monaten zum Aufbau von Drücken von bis zu $0,186 \text{ N/mm}^2$ kommt. Zum anderen findet der Druckanstieg bei Proben mit einem höheren Wasserzementwert von $w/z = 0,60$ sogar noch schneller statt.

7.1 Wasserzementwert

Wie bereits im Grundlagenkapitel beschrieben, hängt die Ausbildung des Porensystems eines zementgebundenen Baustoffes stark von dessen Wasserzementwert ab. Ein niedriger w/z -Wert führt bei einer idealen

7 Diskussion

Hydratation und Verdichtung ausschließlich zur Bildung von Gelporen, welche aufgrund ihrer geringen Durchmesser in der Regel nur begrenzt für den Stofftransport zur Verfügung stehen. Ab etwa $w/z = 0,40$ steht dem System mehr Wasser zur Verfügung als bei der Hydratation im Idealfall gebunden werden kann und das verbliebene Wasser bildet Kapillarporen. In der Realität bilden aufgrund des begrenzten Hydratationsgrades auch Materialien mit geringerem Wasserzementwert bereits Kapillarporen. Deren Anteil am Porensystem nimmt mit steigendem Wasserzementwert zu. Ab einem w/z -Wert von ca. 0,60 verbinden sich diese Poren zu einem zusammenhängenden Kapillarporensystem. Kapillarporen ermöglichen den Transport von Wasser und darin gelösten Teilchen sowie von Gasmolekülen durch den Baustoff hindurch, sofern die Poren nicht vollständig mit Wasser gefüllt sind.

Die Ergebnisse belegen, dass es bei der Wahl eines Wasserzementwertes von 0,45 innerhalb eines halben Jahres zu einem Druckaufbau von bis zu $0,10 \text{ N/mm}^2$ in der Halbzelle der konzentrierten Lösung kommen kann, während sich bei Versuchen mit $w/z = 0,30$ innerhalb von zwei Monaten mit Werten $< 0,01 \text{ N/mm}^2$ kein signifikanter Druck aufgebaut hat. Bei Erhöhung des Wasserzementwertes auf $w/z = 0,60$ wird ein Druck von $0,10 \text{ N/mm}^2$ bereits innerhalb von zweieinhalb Monaten bis hin zu zwei Wochen erreicht und damit deutlich schneller als bei $w/z = 0,45$. In den Versuchen kam es demnach zum Aufbau von Drücken, wenn die Proben während der Hydratation Kapillarporen ausgebildet haben. Proben mit einem zusammenhängenden Kapillarporensystem führten zu einem schnelleren Druckanstieg innerhalb der gleichen Versuchsdauer. Je mehr Kapillarporen bzw. je vernetzter das Kapillarporensystem, umso mehr Wassermoleküle können in der gleichen Zeit von der Kammer des reinen Lösungsmittels durch die Probe hindurch in die Kammer der konzentrierten Lösung gelangen und dort aufgrund der Inkompressibilität von Wasser zu einem Druckanstieg führen. Bei Proben mit kleineren Wasserzementwerten ohne Kapillarporen findet dieser durch einen Konzentrationsgradienten angetriebene Prozess nicht oder nicht im Rahmen der gewählten Versuchsdauer statt.

Insbesondere aus den Ergebnissen der Diffusionsversuche zeigt sich außerdem, dass sich die elektrische Leitfähigkeit und die Konzentration der gelösten Ionen in beiden Kammern umso schneller ändern, je höher der Wasserzementwert der Probe ist. Mit zunehmender Versuchsdauer sinken die LF und die Konzentration jeweils in der Halbzelle mit der konzentrierten Lösung ab und steigen in der Halbzelle mit Wasser an. Die Ergebnisse aus den Diffusionsversuchen stimmen gut mit den RFA-Messungen der Lösungen von den Osmometer-Versuchen überein. Entgegen der klassischen Definition der Osmose kommt es in den Versuchen zu einem Druckaufbau in der konzentrierten Lösung und gleichzeitig zu einem Transport jener Ionen durch die Membran hindurch, welche den Aufbau des osmotischen Druckes beeinflussen.

Die Ergebnisse der Simulation mit *Transreac* stimmen teilweise mit den Messergebnissen aus den Diffusions- und Osmometer-Versuchen überein. Mit steigendem Wasserzementwert zeigen auch die Simulationsergebnisse eine schnellere Konzentrationsänderung in den Ortselementen der beiden Lösungen. Insbesondere bei höheren Konzentrationen zeigen die RFA-Messwerte jedoch Abweichungen von den berechneten Werten. Dies kann zum Teil durch die Messungenauigkeit der RFA-Methode bei höheren Ionenkonzentrationen erklärt werden. Andererseits wurden für die Simulation Probenparameter einer anderen Arbeit entnommen und nicht selbst bestimmt. Durch geringe Abweichungen in der Probenherstellung und -Nachbehandlung sowie in der Bestimmung der materialspezifischen Transportparameter, kann es auch zu Unterschieden im

Diffusionskoeffizienten kommen. Neben der Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten zeigt sich jedoch ein ähnlicher Trend.

7.2 Bindemittel

In weiteren Versuchen sollte der Einfluss des Bindemittels untersucht werden. Hierzu wurden Proben mit kieselsäurereicher Flugasche (puzzolanisch) und Hüttensand (latent hydraulisch) als Zusatzstoffe hergestellt. In diesen Osmometer-Versuchen mit F045(1-3) und H045(1-3) wurde nach einem Zeitraum von zwei Monaten kein Druckaufbau festgestellt. In den Diffusionsversuchen ist erkennbar, dass der Stofftransport deutlich langsamer abläuft als bei Probe R045(1-3) ohne Zusatzstoffe. Die Veränderung und Verfeinerung des Porensystems durch den Einsatz von Zusatzstoffen verlangsamte den Stofftransport, weshalb es innerhalb der Versuchsdauer nicht zu dem Aufbau osmotischer Drücke kam. Ein Druckaufbau nach längeren Versuchsdauern kann nicht ausgeschlossen werden.

Aufgrund der Tatsache, dass sich eine semipermeable Membran in einem zementgebundenen Baustoff lediglich im Bereich der Bindemittelmatrix ausbilden kann, wurden Proben mit einem höheren Bindemittelanteil hergestellt und im Osmometer-Versuch eingesetzt. Das Verhältnis von Zement zu Gesteinskörnung (z:g) wurde von 1:3 auf 1:1 geändert. Durch die Erhöhung des Zementanteils haben sich innerhalb der Probe die Abstände der Gesteinskörner zueinander vergrößert. Es wäre dementsprechend möglich, dass sich eine semipermeable Membran ohne eine Unterbrechung durch Gesteinskörnung über den Querschnitt der Probe ausbilden kann. Die Ergebnisse der Versuche mit R045(1-1) zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu denen mit R045(1-3). Es findet ebenfalls ein Druckanstieg statt, wobei in einem Versuch mit 2M KBr-Lösung nach etwa 200 Tagen Versuchsdauer ein Druck von knapp $0,1 \text{ N/mm}^2$ erreicht wurde.

7.3 Grenzflächeneffekte

Ursprüngliche Überlegungen sahen vor, dass es durch Besonderheiten im Randbereich zementgebundener Baustoffe zur Ausbildung einer lokalen Grenzschicht einer Probe kommen kann, welche selektive Eigenschaften entwickelt und dadurch als semipermeable Membran wirkt. In der bestehenden Fachliteratur konnte die Bildung osmotischer Drücke bereits in Verbindung mit zementgebundenen Baustoffen festgestellt werden, jedoch fehlte die genaue Lokalisierung der dafür notwendigen semipermeablen Membran. Darüber hinaus wurden diese Untersuchungen zum größten Teil an beschichteten Proben durchgeführt, wobei die Membran im Bereich der Deckschicht, Grundierung oder der Grenzfläche zwischen Beton und Grundierung vermutet wurde.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hingegen ausschließlich mit unbeschichteten Proben. Die bei der Präparation der Mörtelscheiben beschriebene Beschichtung mit Epoxidharz befindet sich lediglich im Randbereich der Proben und dient dabei der Abdichtung des Osmometers und der Probe selbst nach außen hin. Die für den Stofftransport vorgesehenen Bereiche der Proben wurden nicht beschichtet. Für die Untersuchung von Grenzflächeneffekten wurden carbonatisierte Proben eingesetzt, da durch die Carbonatisierung

von einer Verfeinerung des Porensystems ausgegangen wurde. Somit sollten auch Proben mit einem w/z -Wert von 0,45 im Randbereich Eigenschaften einer semipermeablen Membran erhalten. Die Ergebnisse zeigen, dass es sowohl bei carbonatisierten als auch bei nicht carbonatisierten Proben in den Versuchen zum Aufbau von Drücken in einer ähnlichen Größenordnung kommt. Die Messungen der einzelnen Versuche mit R045(1-3)c unterscheiden sich hierbei im Anstieg des Druckes voneinander. Um eine Carbonatisierung und dessen möglichen Einfluss bei allen anderen Proben auszuschließen, wurden diese vollständig unter Wasser gelagert. Die Überprüfung der Carbonatisierung anhand des Vergleichs von R045(1-3) und R045(1-3)c ist in Kapitel 4.1.4.2 (S. 81) zu finden.

Da es bei der Herstellung zum Beispiel durch Entmischungsprozesse während des Verdichtens zur Ausbildung einer Zementleimschicht am oberen Randbereich der Probe kommen kann und um andere Einflüsse aus dem Randbereich der Probe auszuschließen, wurden einzelne Proben von R045(1-3) nach der Herstellung und der Mindestlagerungszeit von 56 Tagen an beiden Oberflächen geschliffen. Die Proben wurden anschließend wie alle anderen Proben präpariert und nachbehandelt und im Osmometer-Versuch eingesetzt. Die Ergebnisse mit den geschliffenen Proben R045(1-3)g zeigen ähnliche Druckverläufe wie bei den ungeschliffenen Proben R045(1-3). Der Einfluss des Randbereiches und die Ausbildung einer semipermeablen Membran im Randbereich der Probe kann daher im Rahmen dieser Versuche ausgeschlossen bzw. als nicht zwingend erforderlich gesehen werden. Es bestärkt sich damit die Annahme, dass die gesamte Probe als selektive Membran wirkt.

7.4 Polymersilikatmörtel

Neben den Zementmörteln wurden Osmometer-Versuche an zwei unterschiedlichen Polymersilikatmörteln durchgeführt. Im Versuch mit einem kommerziellen Polymersilikatmörtel (PSMk) konnten nach knapp zwei Wochen Drücke von $0,055 \text{ N/mm}^2$ aufgebaut werden. In Versuchen mit einem nach Patent hergestellten Polymersilikatmörtel (PSMp) kam es teilweise zum Druckaufbau. Bei einem Versuch mit 2M *KBr*-Lösung stieg der Druck nach etwa drei Monaten auf lediglich $0,012 \text{ N/mm}^2$ an, während sich im Versuch mit 2M *NaCl*-Lösung ein Druck von $0,004 \text{ N/mm}^2$ eingestellt hat. Anhand der Quecksilberdruckporosimetrie konnte gezeigt werden, dass der kommerzielle Polymersilikatmörtel PSMk zwei Maxima bei den Porenradien $0,02 \mu\text{m}$ und $0,40 \mu\text{m}$ besitzt, während der Zementmörtel R045(1-3) im Wesentlichen ein Hauptmaximum bei $0,04 \mu\text{m}$ mit einer Schulter bei $0,01 \mu\text{m}$ zeigt. PSMk besitzt also im Vergleich zu R045(1-3) Poren im größeren und im feineren Bereich. Demgegenüber zeigt der nach Patent hergestellte Polymersilikatmörtel PSMp eine deutlich feinere Porenradienverteilung, welche erst bei etwa $0,01 \mu\text{m}$ über 5 Vol.-% ansteigt und bei der Messgrenze von ca. $0,002 \mu\text{m}$ seinen höchsten Wert besitzt. PSMp ist demnach deutlich feinporiger als PSMk oder R045(1-3) sowie alle anderen der verwendeten Proben. Daher kann sich wie bei anderen Proben mit feinem Porensystem (wie R030(1-1), F045(1-3) oder H045(1-3)) gut erklären lassen, dass auch bei PSMp das feinere Porensystem den Transport von Wassermolekülen sowie gelösten Teilchen verlangsamt und es daher während des zeitlich begrenzten Versuchszeitraumes nicht zu einem Druckaufbau kam.

7.5 Fragen, Hypothesen und Ziele

Die zentralen Fragen dieser Arbeit lauten, ob zementgebundene mineralische Baustoffe ohne jegliche Beschichtung eine semipermeable Membran ausbilden können, dabei die Bedingungen für osmotische Prozesse erfüllt werden und ob und in welcher Größenordnung sich osmotische Drücke aufbauen. Im Rahmen der durchgeführten Experimente konnte der Aufbau von Drücken in der Osmometer-Kammer der konzentrierten Lösung festgestellt werden. Als Membran zwischen den beiden Osmometer-Halbzellen wurden dabei Zementmörtel und Polymersilikatmörtel eingesetzt, wobei es bei Zementmörteln mit einem Wasserzementwert von 0,30 und bei Zementmörteln mit den Zusatzstoffen Flugasche oder Hüttensandmehl sowie bei einem nach Patent hergestellten Polymersilikatmörtel innerhalb der Versuchsdauer nicht zum Aufbau von Drücken kam. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es nach längeren Versuchsdauern zu einem Druckaufbau kommen würde. Als wichtigste Gemeinsamkeit dieser Proben ohne Druckaufbau wird das im Vergleich zu den anderen Proben besonders feine Porensystem angesehen. Anhand der Ergebnisse der genutzten Analysemethoden der elektrischen Leitfähigkeit und der μ -Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt sich, dass die Transportprozesse durch und innerhalb dieser Proben langsamer ablaufen als in den Proben mit Druckaufbau. Dies kann durch die Messungen der Lösungen und der Probenquerschnitte sowie durch die Simulationsergebnisse belegt werden.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass sich die Drücke durch Stofftransportprozesse aufbauen, wobei die Mörtelproben als Membran zwischen einer konzentrierten Lösung und reinem Lösungsmittel fungieren. Schwieriger erweist sich die Klärung nach den Bezeichnungen der Osmose und der semipermeablen Membran. Nach der klassischen Definition der Osmose ist die semipermeable Membran lediglich für das Lösungsmittel, nicht aber für die darin gelösten, osmotisch wirksamen Stoffe durchlässig. Bei den Versuchen dieser Arbeit wurde trotz des Aufbaus von Drücken nachgewiesen, dass die Mörtelscheiben für die gelösten Ionen durchlässig sind. Dies würde demnach der klassischen Definition der Osmose widersprechen. Der Begriff *semipermeabel* bedeutet übersetzt grundsätzlich erst einmal, dass die Membran halb- oder teildurchlässig bzw. teilweise durchlässig ist; für Membranen an sich wird teilweise eine ähnliche Beschreibung herangezogen (siehe Kapitel 2.2.5), weshalb eine Trennung der beiden Begriffe unter Umständen gar nicht sinnvoll erscheint. Bei synthetischen Membranen werden diese häufig zu mehreren nacheinander geschaltet und bilden sogenannte Module, um bei einer Durchströmung immer mehr des zu trennenden Stoffes herauszufiltern [67, S. 1ff]. Die Ergebnisse dieser Arbeit widersprechen nicht der Bezeichnung der Proben als teil- oder teilweise durchlässig. Denn die Drücke in den konzentrierten Halbzellen der Osmometer können sich nur deshalb aufbauen, da sich die Wassermoleküle deutlich schneller aus der anderen Halbzelle durch die Probe bewegen, als die gelösten Ionen in die entgegengesetzte Richtung in die Kammer des reinen Lösungsmittels gelangen. Die treibende Kraft ist ein Gradient des chemischen Potentials durch den Konzentrationsgradienten der gelösten Ionen zwischen den beiden Lösungen. Wie aus dem Grundlagen-Kapitel 2.2.1 ersichtlich wird, beeinflusst beispielsweise auch die Temperatur das chemische Potential. Da diese allerdings bei allen Experimenten aufgezeichnet und kontrolliert wurde, kann deren Einfluss ausgeschlossen werden. Im Rahmen der gewählten Versuchsparameter kann der Gradient des chemischen Potentials lediglich durch einen Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Lösungen und/oder den Aufbau eines osmotischen Druckes beseitigt werden. Aus den Experimenten zeigt sich, dass beide Prozesse gleichzeitig stattfinden. Die deutlich schnellere Diffusion der Wassermoleküle führt in

der konzentrierten Lösung zu einem Druckaufbau. Gleichzeitig bewegen sich die gelösten Ionen in einer deutlich langsameren Geschwindigkeit in die entgegengesetzte Richtung. Man könnte hierbei von einem sogenannten Chromatographie-Effekt sprechen, welcher auch schon von IGNOUL et al. (2004) [49, S. 3f] erwähnt wird. GÜNTER (1997) stellte in seinen Experimenten mit beschichteten und unbeschichteten Zementmörteln fest, dass deren Eigenschaften einer nicht-idealen semipermeablen Membran entsprechen, da es einerseits zum Aufbau osmotischer Drücke kommt, aber sich andererseits Moleküle entgegengesetzt zum Osmose-bedingten Diffusionsstrom der Lösemittelteilchen bewegen [43, S. 91]. In eigenen Experimenten bestätigt WOLFF (2009) [102, S. 97] ebenfalls die Durchlässigkeit der Kontaktzone Beton-Grundierung für Natrium- und Kaliumionen sowie Benzylalkohol, schließt jedoch aufgrund ebendieser Durchlässigkeit osmotische Prozesse aus. In der Arbeit von FUNKE (1969) [35, S. 16-17] wurde die Einwirkung von Wasser auf Anstrichfilme untersucht, wobei die Anstrichbindemittel in Bezug auf Elektrolyte die Eigenschaften einer semipermeablen Membran besaßen bzw. stark permeationsverzögernd wirkten. Dementsprechend konnten sich zeitweise hohe Drücke aufbauen, da Wasser schneller in die Grenzfläche hineingelangen konnte, als die osmotisch wirksamen Stoffe hinauswanderten.

Nach längerer als der durchgeführten Versuchsdauer von gegebenenfalls bis zu mehreren Jahren könnte es in den Versuchen dieser Arbeit ähnlich der Erklärung in [35, S. 16-17] durch die Wanderung der Ionen in die entgegengesetzte Richtung zwischen den Lösungen zu einem Konzentrationsausgleich kommen, wodurch sich auch der Druck nach und nach wieder abbauen müsste. Wie schon in [43, S. 94] beschrieben, führt die Bewegung osmotisch wirksamer Teilchen in die entgegengesetzte Richtung über die Zeit gleichzeitig zu einer Abnahme der Druckanstiegsgeschwindigkeit und einer Verringerung des theoretisch erreichbaren Maximaldruckes. Die Bezeichnung *semipermeabel* kann auf die Proben dieser Arbeit zutreffen, wenn sie so definiert wird, dass nicht alle Stoffe gleichermaßen bzw. gleich schnell durch die Membran hindurchgelangen können. Die dritte Arbeitshypothese ist damit bestätigt. Unter diesem Gesichtspunkt kann von dem dahinterstehenden Prozess von der Osmose und bei den Drücken von osmotischen Drücken gesprochen werden. Die osmotischen Drücke aus den Experimenten dieser Arbeit konnten innerhalb von Monaten Werte von mehr als $0,1 \text{ N/mm}^2$ erreichen, welche im Bereich von Beschichtungssystemen auf mineralischen Untergründen bereits zu Schäden in Form von Blasenbildung führen könnten. Die Versuche wurden jeweils beendet, bevor ein maximaler Druck erreicht wurde, um weitere Versuche durchführen zu können. Aufgrund des zumeist etwa linearen Anstiegs des Druckes zum Zeitpunkt der Beendigung kann angenommen werden, dass längere Versuchszeiträume zu noch größeren Drücken geführt hätten.

Neben der Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Ionen durch die Probe muss auch die Wechselwirkung zwischen der Probe und den Ionen berücksichtigt werden. Im Rahmen der studentischen Abschlussarbeit von MARTENS (2019) [65] wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, in denen aufgemahlener Zementstein über einen Zeitraum von zwei Wochen mit Kaliumchlorid- bzw. Kaliumbromidlösung verrührt wurde. Mit den Versuchen und der Analyse der anschließend durch Filtration erhaltenen Filtrate und Filterrückstände mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse sowie der Röntgenpulverdiffraktometrie wurde untersucht, ob Bromid ähnlich wie Chlorid in Zementstein eingebunden wird. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass Monosulfat (aus dem Zementstein) zusammen mit Bromid (aus der Kaliumbromidlösung) zu Monobromid reagiert [65, S. 41]. Sowohl bei der Natriumchlorid- als auch der Kaliumbromidlösung ist demnach von einer anteiligen Bindung der Bromid- und Chlorid-Ionen in der Probe auszugehen.

7 Diskussion

Die ersten beiden Arbeitshypothesen konzentrieren sich auf die Lage und Beschaffenheit der semipermeablen Membran und schließen einander aus. Während die erste Hypothese von einer durchgehenden Grenzschrift im Bereich der Probenoberfläche oder innerhalb der Probe ausgeht, wird in der zweiten Hypothese die gesamte Probe als semipermeable Membran angesehen. Aus den vergleichenden Untersuchungen an Proben mit und ohne Carbonatisierung bzw. mit und ohne geschliffene Oberflächen wird deutlich, dass kein Grenzflächeneffekt für die Bildung einer semipermeablen Membran erforderlich ist. Insbesondere in den RFA-Messungen der Probenquerschnitte ist zu erkennen, dass keine solche Grenzschrift vorliegt. Dementsprechend trifft hierbei nur die zweite Hypothese zu, wonach die komplette Probe in Abhängigkeit ihres Porensystems als semipermeable Membran wirkt. Es muss hierbei jedoch beachtet werden, dass die Versuche dieser Arbeit in einem Maßstab von lediglich 10 mm Probentiefe durchgeführt wurden. Bei Schadensfällen mit osmotischer Blasenbildung von beschichteten mineralischen Baustoffen betrug die Tiefe des mineralischen zementgebundenen Baustoffes mehrere Zentimeter oder Meter. Entgegen der ursprünglichen Überlegungen führt die Ausbildung von Kapillarporen zu einem (schnelleren) osmotischen Druckaufbau, während Proben mit kleinerem Wasserzementwert bzw. unter Zugabe von Zusatzstoffen im Rahmen der festgelegten Versuchsdauer zu keinem Druckaufbau führten.

8 Fazit

Die experimentellen Ergebnisse beweisen, dass zementgebundene mineralische Baustoffe die Eigenschaften einer semipermeablen Membran besitzen können und es in diesem Zusammenhang zu osmotischen Prozessen und dem Aufbau osmotischer Drücke kommen kann. In den Versuchen wird der Anstieg des Druckes auf Seiten der konzentrierten Lösung gemessen. Mithilfe von RFA-Messungen der Lösungen wurden in den Kammern mit entionisiertem Wasser Ionen aus der konzentrierten Lösung nachgewiesen. Die gemessenen Konzentrationen der gelösten Salze in der konzentrierten Lösung sind nach Versuchsende kleiner als zu Beginn. Dies kann durch den Transport der Ionen in Richtung des entionisierten Wassers und durch Interaktionen der gelösten Ionen mit der Probe erklärt werden. Gleichzeitig wandern Wassermoleküle aus der Halbzelle des reinen Lösungsmittels in Richtung der konzentrierten Lösung und verdünnen diese. Von diesem Prozess kann nur in begrenzten Maßen ausgegangen werden, da es aufgrund der Inkompressibilität des Wassers hauptsächlich zu einem Anstieg des Druckes kommt. Die genannten Vorgänge der Ionendiffusion widersprechen der klassischen Definition der Osmose, wonach die Osmose fähigen Stoffe die Membran nicht durchdringen können. Allerdings gibt der Begriff *semipermeabel* zunächst nur an, dass die Membran halb- oder teildurchlässig bzw. teilweise durchlässig ist. Dementsprechend ist die Durchlässigkeit der Membran nicht eindeutig ausschließlich auf das Lösungsmittel begrenzt. Da es zu unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Lösungsmittel und Osmose fähigen Stoffen durch die Membran kommt und ein osmotischer Druckaufbau stattfindet, ist die Definition der ablaufenden Stofftransportprozesse als Osmose weiterhin sinnvoll. Das Phänomen einer permeationsverzögernden Membran ist darüber hinaus nicht neu, sondern wurde bereits in vorherigen Arbeiten wie [35, S. 16-17] und [43, S. 91] aufgegriffen.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, dass es bei Versuchen mit Zementmörteln mit einem Wasserzementwert von 0,45 und 0,60 innerhalb von Monaten zum Aufbau osmotischer Drücke von bis zu $0,1 \text{ N/mm}^2$ kommt. In einem Versuch mit einem kommerziellen Polymersilikatmörtel kam es bereits nach wenigen Wochen zu einem Druckaufbau von $0,055 \text{ N/mm}^2$. Bei niedrigeren w/z -Werten, unter Einsatz von Zusatzstoffen sowie bei einem nach Patent hergestellten Polymersilikatmörtel kam es innerhalb der Versuchsdauer von Wochen bis wenigen Monaten zu keinem signifikanten Druckanstieg über $0,01 \text{ N/mm}^2$. Es kann hierbei nicht ausgeschlossen werden, dass sich nach längerer Versuchsdauer noch größere Drücke ausgebildet hätten. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die semipermeable Membran keine Grenzschicht innerhalb der Probe oder am Probenrand ist, sondern die gesamte Probe die Eigenschaften einer solchen Membran besitzt. Bereits mit einfachen Zementmörteln als Membran können sich bei osmotischen Prozessen innerhalb von Monaten Drücke von bis zu $0,1 \text{ N/mm}^2$ bilden, welche im Bereich von Blasenbildung bei Beschichtungssystemen bereits als schadensrelevant gelten.

Für eine noch genauere Beurteilung von osmotischen Prozessen in zementgebundenen mineralischen

Baustoffen müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Es muss geprüft werden, ob Proben, die im Rahmen dieser Arbeit zu keinem signifikanten Druckanstieg in den Osmometer-Versuchen führten, nach längerer Versuchsdauer von mehreren Monaten bis Jahren schadensrelevante Drücke erzielen. Ebenfalls müssen auch die Versuche mit schadensrelevantem Druckaufbau wiederholt und bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes durchgeführt werden. Die Berechnung des osmotischen Druckes sollte in die Software *Transreac* integriert werden. Dazu ist es notwendig eine Gleichung zu finden, die in der Lage ist den Druckaufbau unter Nichtgleichgewichtsbedingungen zu beschreiben. Gleichung 2.39 bzw. Gleichung 2.41 sind dazu nicht geeignet, da sie einen Gleichgewichtszustand voraussetzen, der im allgemeinen Fall aber gar nicht vorliegt. Der damit berechnete Druck stellt nur einen oberen Grenzwert für den tatsächlich auftretenden osmotischen Druck dar. Dabei müssen die Transportprozesse des Wassers und der gelösten Teilchen berücksichtigt werden. Die Selbstdiffusion des Wassers ist bislang in *Transreac* nicht berücksichtigt und muss berechnet werden können.

Die Simulation der Stofftransportprozesse der Osmometer-Versuche mithilfe des Programms *Transreac* muss unter Ergänzung der Berechnung des osmotischen Druckes erfolgen. Nur dadurch kann die Transportgeschwindigkeit der Wassermoleküle durch die Probe berücksichtigt werden. Die Simulationsergebnisse dieser Arbeit beinhalten lediglich die Änderung der Konzentration. Jedoch wird das chemische Potential der beiden Lösungen eines Osmometer-Versuches ebenfalls von sich aufbauenden Drücken beeinflusst.

Die Ergebnisse dieser Arbeit beweisen, dass zementgebundene mineralische Baustoffe die Eigenschaften einer semipermeablen Membran entwickeln können. Die gewonnenen Kenntnisse stellen einen wichtigen Baustein im Bereich der Grundlagenforschung dar und können für die Beurteilung von Beschichtungsschäden durch osmotische Blasenbildung von Nutzen sein.

Literaturverzeichnis

- [1] ALIGIZAKI, K. K.: *Modern Concrete Technology Series*. Bd. Vol. 12: *Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements*. Chapman and Hall/CRC, 2006. – ISBN 0-419-22800-4
- [2] ALLMERS, T. ; BEYER-SEHLMAYER, G. ; SCHUMACHER, F. ; WILDE, M. : Ionenwanderungen in Kochsalzlösungen: Ein Schülerexperiment zur Bestimmung des elektrischen Leitwerts von Kochsalzlösungen. In: *PraxisForschungLehrer*innenBildung, Zeitschrift für Schul- und Professionsentwicklung* Bd. 2 (2020), Nr. 2, S. 80–96. <http://dx.doi.org/10.4119/PFLB-3306>. – DOI 10.4119/PFLB-3306
- [3] ASTM INTERNATIONAL: *ASTM E 128-99 (2019-11): Standard Test Method for Maximum Pore Diameter and Permeability of Rigid Porous Filters for Laboratory Use*. West Conshohocken, 2019
- [4] BASHEER, P. A. M.: Permeation Analysis. In: RAMACHANDRAN, V. S. (Hrsg.): *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*. Norwich, NY : Knovel, 2001. – ISBN 9780815514374, S. 658–737
- [5] BELLMANN, F. ; MÖSER, B. ; STARK, J. : Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche und ihre Auswirkungen auf den Sulfatwiderstand von Beton. In: *Tagungsband der 15. Ibausil*. Weimar, 2003, S. 1115–1125
- [6] BIER, T. A.: *Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton*. Karlsruhe, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, Dissertation, 1988
- [7] BODE, K. A. ; DIMMIG-OSBURG, A. ; MORONI, W. : Modellversuche zur Blasenbildung polymerer Beschichtungen auf Beton: Beitrag P 3.05. In: F.A. FINGER-INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE (Hrsg.): *17. Internationale Baustofftagung*, 2009. – ISBN 978-3-00-027265-3, S. 2-1105 – 2-1112
- [8] BODE, K. A. ; HOFMANN, A. ; DIMMIG-OSBURG, A. : Zum Einfluss alkalireaktiver Gesteinskörnungen auf die Blasenbildung polymerer Beschichtungen auf Beton. In: *Bausubstanz* Bd. 2. 2011. – ISBN 21904278, S. 46–53
- [9] BRODERSEN, H. A.: *Zur Abhängigkeit der Transportvorgänge verschiedener Ionen im Beton von Struktur und Zusammensetzung des Zementsteins*. Aachen, RWTH Aachen Universität, Dissertation, 1982
- [10] BUSELMAIER, W. : *Biologie für Mediziner: Mit Glossar*. 11., völlig Neubearb.. Aufl. Heidelberg : Springer Medizin, 2009 (Springer E-book Collection)
- [11] CHINCHÓN-PAYÁ, S. ; ANDRADE, C. ; CHINCHÓN, S. : Indicator of carbonation front in concrete as substitute to phenolphthalein. In: *Cement and Concrete Research* 82 (2016), S. 87–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.12.010>. – DOI 10.1016/j.cemconres.2015.12.010. – ISSN 00088846

Literaturverzeichnis

- [12] CUSSLER, E. L.: *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*. 2. ed. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1997 (Cambridge series in chemical engineering). – ISBN 0521564778
- [13] DEUTSCHER AUSSCHUSS FÜR STAHLBETON: *DAfStb Heft 422: Prüfung von Beton - Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048*. Beuth Verlag, Berlin, 1991
- [14] DEUTSCHES INSTITUT FÜR BAUTECHNIK: Bauregellisten: Bauregelliste A, Bauregelliste B und Liste C. In: DEUTSCHES INSTITUT FÜR BAUTECHNIK (Hrsg.): *Mitteilungen des DIBt*. Berlin, 2015
- [15] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN 52450 (1985-08): Bestimmung des Schwindens und Quellens an kleinen Probekörpern*. Beuth Verlag, Berlin, 1985
- [16] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 1015-7 (1998-12): Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk: Teil 7: Bestimmung des Luftgehaltes von Frischmörtel*. Beuth Verlag, Berlin, 1998
- [17] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 1015-10 (2007-05): Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk: Teil 10: Bestimmung der Trockenrohddichte von Festmörtel*. Beuth Verlag, Berlin, 2007
- [18] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 1015-3 (2007-05): Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk: Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch)*. Beuth Verlag, Berlin, 2007
- [19] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 1015-6 (2007-05): Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk: Teil 6: Bestimmung der Rohddichte von Frischmörtel*. Beuth Verlag, Berlin, 2007
- [20] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN 1045-2 (2008-08): Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton: Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1*. Beuth Verlag, Berlin, 2008
- [21] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 197-1 (2011-11): Zement: Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*. Beuth Verlag, Berlin, 2011
- [22] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN ISO 12570 (2013-09): Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung des Feuchtegehaltes durch Trocknen bei erhöhter Temperatur*. Beuth Verlag, Berlin, 2013
- [23] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 196-1 (2015-08): Prüfverfahren für Zement: Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*. Beuth Verlag, Berlin, 2015
- [24] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN ISO 4628-2 (2016-07): Beschichtungsstoffe - Beurteilung von Beschichtungsschäden - Bewertung der Menge und der Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen: Teil 2: Bewertung des Blasengrades*. Beuth Verlag, Berlin, 2016
- [25] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN ISO 15148 (2018-12): Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten: Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen (ISO 15148:2002 + Amd 1:2016)*. Beuth Verlag, Berlin, 2018
- [26] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN ISO 15901-1 (2019-03): Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen: Teil 1: Quecksilberporosimetrie*. Beuth Verlag, Berlin, 2019

Literaturverzeichnis

- [27] DORNER, H. W. ; SETZER, M. J.: Tieftemperatur-DTA-Untersuchungen des Zementsteingefüges bei unterschiedlichem Hydratationsgrad. In: *Cement and Concrete Research* 10 (1980), Nr. 3, S. 403–411. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(80\)90116-7](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(80)90116-7). – DOI 10.1016/0008-8846(80)90116-7. – ISSN 00088846
- [28] EHRENBERG, F. ; DIEDERICHS, U. ; ROSTÁSY, F. S.: *Untersuchungen zur Geometrie der für den Transport aggressiver Lösungen und Schadgase relevanten Porensysteme in Beton*. Braunschweig, TU Braunschweig, Forschungsbericht, August 1996
- [29] ENGEL, T. ; REID, P. J.: *Physikalische Chemie*. München : Pearson Deutschland GmbH, 2006 (bc Chemie). – ISBN 978-3-8273-7200-0
- [30] ENGELFRIED, R. ; EISENKREIN, H. : *Schadenfreies Bauen*. Bd. 26: *Schäden an polymeren Beschichtungen*. 2., überarb. und erw. Aufl. Stuttgart : Fraunhofer IRB Verl., 2012. – ISBN 9783816787283
- [31] ENGELFRIED, R. ; EISENKREIN-KREKSCH, H. : Begutachtung von Schäden an der Beschichtung eines Belebungsbeckens in einem Klärwerk. In: *Der Bausachverständige* (2018), Nr. 4, S. 14–22
- [32] FISCHER, H.-M. ; FREYMUTH, H. ; HÄUPL, P. ; HOMANN, M. ; JENISCH, R. ; RICHTER, E. ; STOHRER, M. : *Lehrbuch der Bauphysik: Schall - Wärme - Feuchte - Licht - Brand - Klima*. 6., aktualisierte und erweiterte Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, 2008 (Bauwesen). – ISBN 978-3-519-55014-3
- [33] FREY, R. ; FUNK, D. : Kinetische Untersuchung der Chloridwanderung in Betonen, Teil 1. In: *TIZ-Fachberichte* Vol. 108 (1984), Nr. 11, S. 760–763
- [34] FRICK, R. : Rückwärtige Durchfeuchtung erdberührter Betonplatten; Langjährige Erfahrung mit Reaktionsharzbeschichtungen aus der Praxis: Beschichtung. In: *Bautenschutz* (2006), Nr. 1, S. 1–8
- [35] FUNKE, W. : Über die Einwirkung von Wasser auf Anstrichfilme. In: *Materials and Corrosion* 20 (1969), Nr. 1, S. 12–19. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.19690200104>. – DOI 10.1002/maco.19690200104. – ISSN 09475117
- [36] GABER, K. : *Einfluss der Porengrößenverteilung in der Mörtelmatrix auf den Transport von Wasser, Chlorid und Sauerstoff im Beton*. Darmstadt, Technische Hochschule, Dissertation, 1989
- [37] GERTHSEN, C. ; MESCHEDER, D. : *Gerthsen Physik*. 25. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer Spektrum, 2015 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 978-3-662-45976-8
- [38] GLUTH, G. J. G.: *Die Porenstruktur von Zementstein und seine Eignung zur Gastrennung*. Berlin, Technische Universität, Dissertation, 2011
- [39] GOEDEKE, H. K.: *Lösender Angriff auf zementgebundene Baustoffe - Veränderungen der Porenstruktur und Folgen für Transport- und Korrosionsprozesse*. Hamburg, Technische Universität, Dissertation, 2018
- [40] GÖRTZ, H.-D. ; BRÜMMER, F. ; SIEMANN-HERZBERG, M. : *Biologie für Ingenieure*. Berlin : Springer Spektrum, 2012. – ISBN 978-3-8274-3005-2

Literaturverzeichnis

- [41] GRÄF, H. ; GRUBE, H. : Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und Beton gegenüber Gasen und Wasser: Fortsetzung aus Heft 5/86 und Schluß. In: *beton* 36 (1986), Nr. 6, S. 222–226
- [42] GÜNTER, M. : Polymerbeschichtungen auf Beton - Betonspezifische Beanspruchung und Beanspruchbarkeit des Verbundes: Beitrag zum 24. DAfStb-Forschungskolloquium in Karlsruhe. (1990), S. 111–116
- [43] GÜNTER, M. : *Beanspruchung und Beanspruchbarkeit des Verbundes zwischen Polymerbeschichtungen und Beton*. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Dissertation, 1997
- [44] HANIKA, M. : *Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien*. München, Technische Universität, Dissertation, 2004
- [45] HEIDELBERGCEMENT AG: *Betontechnische Daten von Heidelberg Materials: 4.2.1 Anrechenbarkeit von Hüttensandmehl gemäß MVV TB*. <https://www.betontechnische-daten.de/de/betonzusatzstoffe-und-fasern/huettensandmehl/anrechenbarkeit>. Version: zuletzt geprüft am 05.04.2023
- [46] HENNING, O. ; KNÖFEL, D. : *Baustoffchemie: Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten*. 5., aktualisierte Aufl. Berlin : Verl. für Bauwesen, 1997. – ISBN 3–345–00611–1
- [47] HENSEL, W. : Blasenbildung bei organischen Beschichtungen auf zementgebundenen Baustoffen. In: *Betonwerk und Fertigteil-Technik* 61 (1995), Nr. 2, S. 106–108, 110–114
- [48] HESSELBARTH, F. ; GHOLAMHOSSEIN, M. : Wasserglasenthaltende Baustoffmischung: Europäisches Patentamt: Patentblatt 2003/40, Europäische Patentschrift, Patent-Nr. EP1236702B1, Patentinhaber: Heidelberger Bauchemie GmbH. (2003)
- [49] IGNOUL, S., F. VAN RICKSTAL, AND D. VAN GEMERT: Blistering of Epoxy Industrial Floors on concrete substrate: phenomena and case study. Version: 2004. <http://bwk.kuleuven.be/mat/publications/internationalconference/2004-ignoul-blistering-icpic.pdf>. In: *11. International Congress on Polymers in Concrete*. Berlin, 2004
- [50] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *ISO 4793 (1980-10): Laboratory sintered (fritted) filters - Porosity grading, classification and designation*. 1980
- [51] JANDER, G. ; JAHR, K. F.: *Massanalyse: Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren*. Version: 1963. <https://www.degruyter.com/view/title/571112>. In: JANDER, G. (Hrsg.) ; JAHR, K. F. (Hrsg.): *Massanalyse*. Walter de Gruyter GmbH (Sammlung Göschen Ser). – ISBN 978–3–11–232168–3
- [52] JEHN, C. : *Transportprozesse und chemische Reaktionen in silikatischen Gesteinskörnern: Simulation einer beginnenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion*. Hamburg, Technische Universität, Dissertation, 2015
- [53] JOB, G. ; RÜFFLER, R. : *Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. 1. Aufl., Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2011 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9834-0>. – ISBN 978–3–8351–0040–4

Literaturverzeichnis

- [54] KAMPEN, R. ; RICHTER, T. : *Betonzusätze - Zusatzmittel und Zusatzstoffe: Zement-Merkblatt*. <https://www.beton.org/>. Version: 2014, InformationsZentrum Beton GmbH (Betontechnik, Nr. 3)
- [55] KJELSEN, K. O. ; LAGERBLAD, B. ; JENNINGS, H. M.: Hollow-shell formation – an important mode in the hydration of Portland cement. In: *Journal of Materials Science* 32 (1997), Nr. 11, S. 2921–2927
- [56] KLEEN, E. : Fakten zu Betonschäden in Kläranlagen: Ursache und Wirkung. In: *UmweltBau* 4 (2006), S. 82–83
- [57] KLOPFER, H. : *Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen: Insbesondere in Baustoffen, Kunststoffen, Beschichtungen: Zugl.: Stuttgart, Univ., Habil.-Schr., 1972*. Wiesbaden : Bauverl., 1974. – ISBN 3–7625–0383–4
- [58] KLOPFER, H. : *Anstrichschäden: Strukturen, Verhaltensweisen und Schadensformen von Anstrichen und Kunststoffbeschichtungen*. Wiesbaden : Bauverl., 1976. – ISBN 3–7625–0738–4
- [59] KNOBLAUCH, H. ; SCHNEIDER, U. : *Bauchemie*. 5. Düsseldorf : Werner Verlag, 2001
- [60] KROMIDAS, S. : Teil B Die Praxis der Validierung. In: KROMIDAS, S. (Hrsg.): *Handbuch Validierung in der Analytik*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000. – ISBN 978–3–527–29811–2, S. 41–237
- [61] KROPP, J. : *Karbonatisierung und Transportvorgänge in Zementstein*. Karlsruhe, Universität, Dissertation, 1983
- [62] KÜNZEL, H. M.: *Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten*. Stuttgart, Universität, Dissertation, 1994
- [63] LEE, H. J. ; KIM, D. G. ; LEE, J. H. ; CHO, M. S.: A Study for Carbonation Degree on Concrete using a Phenolphthalein Indicator and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. In: *International Journal of Civil and Environmental Engineering* 34 (2012), Nr. 62, S. 184–190
- [64] LOCHER, F. W.: *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Düsseldorf : Verlag Bau +Technik GmbH, 2000
- [65] MARTENS, P. J.: *Wird Bromid in gleicher Weise in Zementstein eingebunden wie Chlorid?* Hamburg, Technische Universität, Bachelorarbeit, 2019
- [66] MEISTER, J. P.: *Entwicklung eines quantitativen Analyseverfahrens für Lösungen mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse unter Verwendung eines (internen) Standards*. Hamburg, Technische Universität, Bachelorarbeit, 2019
- [67] MELIN, T. ; RAUTENBACH, R. : *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin : Springer-Verlag Berlin, 2007 (VDI-Buch). – ISBN 9783540343271
- [68] MERKEL, M. ; BREIT, W. ; SCHULTE HOLTHAUSEN, R. ; RAUPACH, M. : Realkalisierungspotenzial von Trinkwasserbehälterbeschichtungen. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 114 (2019), Nr. 12, S. 919–928. <http://dx.doi.org/10.1002/best.201900050>. – DOI 10.1002/best.201900050. – ISSN 0005–9900

Literaturverzeichnis

- [69] MICROSOFT CORPORATION: *Bestimmtheitsmaß (Funktion)*. <https://support.microsoft.com/de-de/office/bestimmtheitsmass-funktion-d7161715-250d-4a01-b80d-a8364f2be08f>.
Version: zuletzt geprüft am 22.12.2020
- [70] MINDESS, S. ; YOUNG, J. F. ; DARWIN, D. : *Concrete*. 2. ed. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 2003. – ISBN 9780130646323
- [71] MOORE, W. J. ; HUMMEL, D. O.: *Physikalische Chemie*. Berlin : de Gruyter, 1973. – ISBN 3110035014
- [72] NEROTH, G. ; VOLLENSCHAAR, D. : *Wendehorst Baustoffkunde: Grundlagen - Baustoffe - Oberflächenschutz*. 27. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, 2011. – ISBN 978-3-8351-0225-5
- [73] NIGHTINGALE, E. R.: Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. In: *The Journal of Physical Chemistry* 63 (1959), Nr. 9, S. 1381–1387. <http://dx.doi.org/10.1021/j150579a011>. – DOI 10.1021/j150579a011
- [74] OTT, J. B. ; BOERIO-GOATES, J. : *Chemical thermodynamics: Principles and applications*. London, UK and San Diego : Academic Press, 2000. – ISBN 0-12-530990-2
- [75] PABALAN, R. T. ; PITZER, K. S.: Chapter 7: Mineral Solubilities in Electrolyte Solutions. In: PITZER, K. S. (Hrsg.): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* Bd. 2nd Edition. London : CRC Press, 1991, S. 435–490
- [76] PARROTT, L. J. ; PATEL, R. G. ; KILLOH, D. C. ; JENNINGS, H. M.: Effect of Age on Diffusion in Hydrated Alite Cement. In: *Journal of the American Ceramic Society* 67 (1984), Nr. 4, S. 233–237
- [77] PIHLAJAVAARA, S. E.: Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste. In: *Matériaux et Constructions* 1 (1968), Nr. 6, S. 521–527. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02473640>. – DOI 10.1007/BF02473640. – ISSN 0025-5432
- [78] POWERS, T. C.: Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. In: *Journal of the American Ceramic Society* 41 (1958), Nr. 1, S. 1–6
- [79] RAUPACH, M. ; ORLOWSKY, J. : *Baustoffe für den Schutz und die Instandsetzung von Betonteilen*. 1. Aufl. Wiesbaden : Teubner, 2008. – ISBN 978-3-8351-0120-3
- [80] REINHARDT, H. W.: *Beton als constructiemateriaal: Eigenschappen en duurzaamheid*. Delft : Delftse Universitaire Pers, 1985. – ISBN 9062751652
- [81] RICHARTZ, W. ; LOCHER, F. W.: Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung von Calciumsilicathydraten und zum Gefüge des Zementsteins. In: *ZKG Int* 18 (1965), S. 449–459
- [82] RIECHERT, C. : *Hydratation und Eigenschaften von Gips-Zement-Puzzolan-Bindemitteln mit alumosilikatischen Puzzolanen*. Weimar, Bauhaus-Universität, Dissertation, 2021
- [83] RIEDEL, E. : *Allgemeine und anorganische Chemie*. 9. Aufl., [aktualisiert]. Berlin : de Gruyter, 2008 (De-Gruyter-Lehrbuch). – ISBN 9783110202779

Literaturverzeichnis

- [84] ROMBERG, H. : Zementsteinporen und Betoneigenschaften. In: *Beton-Informationen; Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut Eisenhüttenschlacken* (1978), S. 50–55
- [85] SCHEFFER, F. ; SCHACHTSCHABEL, P. ; BLUME, H.-P. ; BRÜMMER, G. ; HORN, R. ; KANDELER, E. ; KÖGEL-KNABNER, I. ; KRETZSCHMAR, R. ; STAHR, K. ; WILKE, B.-M. : *Lehrbuch der Bodenkunde*. 16. Auflage. Heidelberg : Springer Spektrum Akademischer Verlag, 2010
- [86] SCHMIDT-DÖHL, F. ; RIGO, E. ; BRUDER, S. ; HEIZMANN, H. : *Handbuch zum Programmsystem TRANS-REAC: Stand: 07.10.2020*
- [87] SCHMIDT-DÖHL, F. M.: *Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe*. Braunschweig, Technische Universität, Dissertation, 1996
- [88] SEEGER, A. : *Eindringtiefe organischer Flüssigkeiten in Beton*. Darmstadt, Technische Universität, Dissertation, 2006
- [89] SETZER, M. J.: *Einfluß des Wassergehalts auf die Eigenschaften des erhärteten Betons*. Berlin : Beuth Verlag, 1977 (Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 280)
- [90] SING, K. S. W.: *The Formation of Pore Structure: S. 1-31*. Prag, 1973 (Proc. of the Int. Symp. RILEM/UPAC Pore Structure and Properties of Materials)
- [91] SKOOG, D. A. ; HOLLER, F. J. ; CROUCH, S. R.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. 6., vollständig überarbeitete erweiterte Auflage. Berlin and Heidelberg : Springer Spektrum, 2013 (Lehrbuch). – ISBN 978-3-642-38169-0
- [92] SMOLCZYK, H. G. ; ROMBERG, H. : Der Einfluss der Nachbehandlung und der Lagerung auf die Nacherhärtung und Porenverteilung von Beton: Teil 1. In: *Tonindustrie Zeitung* 100 (1976), Nr. 10, S. 349
- [93] SOSORO, M. : Modell zur Vorhersage des Eindringverhaltens von organischen Flüssigkeiten in Beton. In: *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton DAfStb, Heft 446, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1995*
- [94] STARK, J. : *Schriftenreihe des F.-A.-Finger-Instituts für Baustoffkunde*. Bd. 3: *Alkali-Kieselsäure-Reaktion*. Weimar : FIB, 2008. – ISBN 978-3-00-024607-4
- [95] STARK, J. ; MÖSER, B. ; ECKART, A. : Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 2. In: *ZKG INTERNATIONAL* Vol. 54 (2001), Nr. 2, S. 114–119
- [96] STARK, J. ; WICHT, B. : *Dauerhaftigkeit von Beton*. 2. Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2013. – ISBN 978-3-642-35278-2
- [97] STIERSTADT, K. : *Thermodynamik*. 1. Aufl. Berlin, : Springer, 2010 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 978-3-642-05097-8
- [98] VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E.V.: *Zement-Taschenbuch*. Düsseldorf : Verlag Bau+Technik GmbH, 2008. – ISBN 978-3-7640-0499-6

Literaturverzeichnis

- [99] WASHBURN, E. W.: The Dynamics of Capillary Flow. In: *Physical Review* 17 (1921), Nr. 3, S. 273–283. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>. – DOI 10.1103/PhysRev.17.273. – ISSN 0031–899X
- [100] WESCHE, K. : *Baustoffe für tragende Bauteile: Band 2: Beton, Mauerwerk*. 3. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 1993. – ISBN 978–3–322–80188–3
- [101] WIKA ALEXANDER WIEGAND SE & CO. KG: *Druckarten: Absolutdruck, Relativdruck, Differenzdruck*. https://de-de.wika.de/landingpage_differential_pressure_de_de.WIKA. Version: zuletzt geprüft am 24.06.2019
- [102] WOLFF, L. : Mechanismen der Blasenbildung bei Reaktionsharzbeschichtungen auf Beton. In: *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Schriftenreihe des DAfStb, Heft 576, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2009*
- [103] WOLFF, L. ; RAUPACH, M. : *Beschichtungsschäden - Schadensmechanismen und Lösungsansätze*. Stuttgart, 29.-30.01.2008 (3. Kolloquium Verkehrsbauten, Schwerpunkt Parkhäuser/Brücken)
- [104] WOLFF, L. ; RAUPACH, M. ; HAILU, K. : Ursachen der Blasenbildung bei Reaktionsharzbeschichtungen auf Beton – Welche Rolle spielt die Osmose? In: *Beton- und Stahlbetonbau* 102 (2007), Nr. 7, S. 439–449. <http://dx.doi.org/10.1002/best.200700557>. – DOI 10.1002/best.200700557. – ISSN 00059900

Anhang

Elektrische Leitfähigkeit

Tabelle 8.1: Messbereiche und dazugehörige Auflösungen der für die Diffusionsversuche verwendeten Leitfähigkeits-elektrode.

Einheit	Messbereich	Auflösung
$\mu\text{S/cm}$	0,000 - 1,999	0,001
	0,00 - 19,99	0,01
	0,0 - 199,9	0,1
	200 - 1999	1
mS/cm	2,00 - 19,99	0,01
	20,0 - 199,9	0,1
	200 - 1000	1

Tabelle 8.2: LF-Messdaten der Verdünnungsreihen von Natriumchlorid und Kaliumbromid mit LF-Elektroden der Osmometer-Versuche (LF₁, LF₂ und LF_{MW}) und Diffusionsversuche (LF_D).

c (mol/l)	LF ₁ KBr (mS/cm)	LF ₂ KBr (mS/cm)	LF _{MW} KBr (mS/cm)	LF _{MW} KBr (mS/cm)	LF ₁ NaCl (mS/cm)	LF ₂ NaCl (mS/cm)	LF _{MW} NaCl (mS/cm)	LF _{MW} NaCl (mS/cm)	LF _D NaCl (mS/cm)
	1,4·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	2,3·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³
0,0									
0,1	7,6	7,7	7,6	7,6	8,9	8,4	8,6	8,6	13,3
0,2	15,0	15,2	15,1	15,1	17,0	15,9	16,4	16,4	22,2
0,3	22,3	22,4	22,4	22,4	25,4	25,7	25,6	25,6	24,4*
0,4	29,3	29,6	29,5	29,5	32,4	33,0	32,7	32,7	25,4*
0,5	36,0	36,6	36,3	36,3	41,1	41,5	41,3	41,3	54,3
0,6	42,7	43,0	42,9	42,9	48,1	44,9	46,5	46,5	63,2
0,7	49,7	50,3	50,0	50,0	55,3	54,9	55,1	55,1	72,0
0,8	56,2	56,8	56,5	56,5	62,6	62,0	62,3	62,3	81,9
0,9	63,0	63,5	63,3	63,3	68,5	64,3	66,4	66,4	90,9
1,0	69,7	70,5	70,1	70,1	-	-	-	-	-
1,1	76,6	77,4	77,0	77,0	82,1	81,1	81,6	81,6	109,8
1,2	82,5	83,2	82,9	82,9	88,9	87,1	88,0	88,0	117,7
1,3	88,5	89,4	89,0	89,0	93,3	93,7	93,5	93,5	125,9
1,4	95,0	95,8	95,4	95,4	99,5	99,3	99,4	99,4	133,9
1,5	101,1	102,1	101,6	101,6	106,0	101,2	103,6	103,6	141,3
1,6	107,1	108,2	107,7	107,7	111,2	109,7	110,5	110,5	149,1
1,7	112,7	113,9	113,3	113,3	115,1	116,2	115,7	115,7	156,0
1,8	118,9	120,0	119,5	119,5	121,2	120,6	120,9	120,9	163,7
1,9	124,9	126,6	125,8	125,8	125,8	124,9	125,4	125,4	170,3

* = Ausreißer (entfernt)

Quecksilberdruckporosimetrie

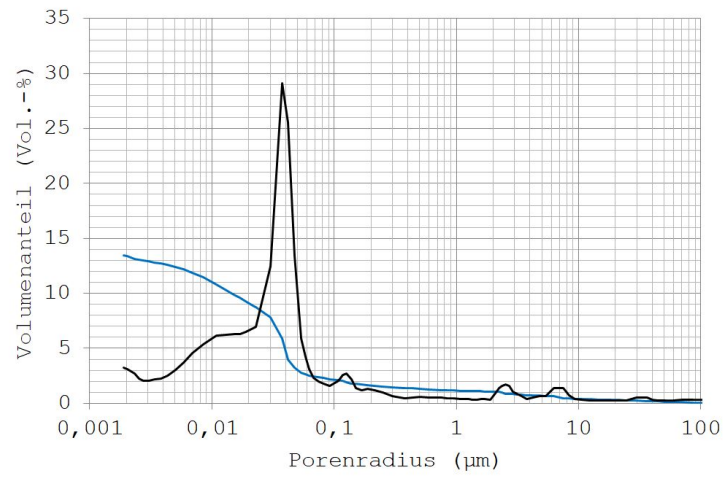


Abbildung 8.1: Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe R045(1-3).

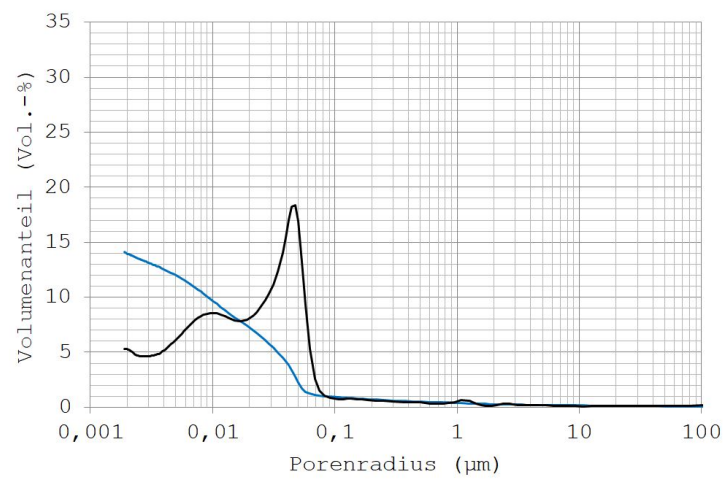


Abbildung 8.2: Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe R045(1-1).

Anhang

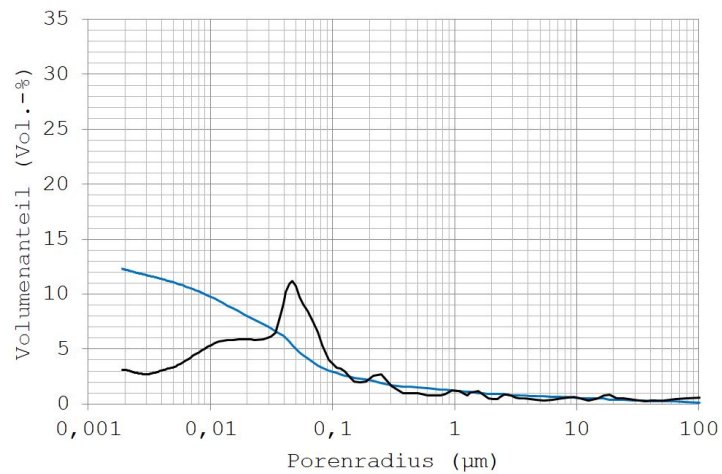


Abbildung 8.3: Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe R045(1-3)c.

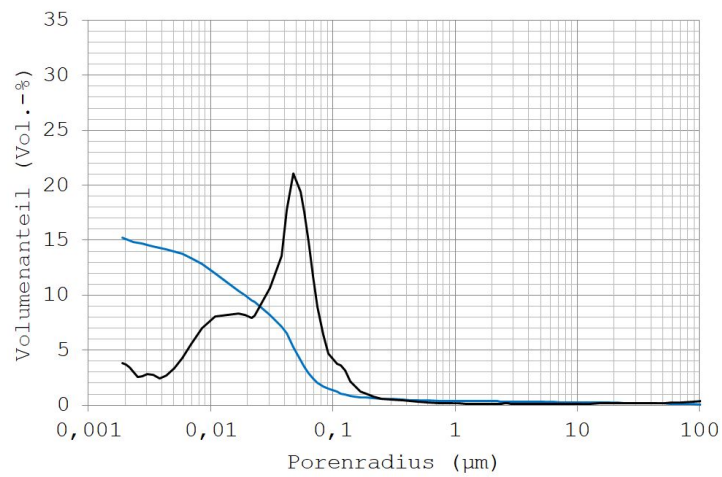


Abbildung 8.4: Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe R060(1-3).

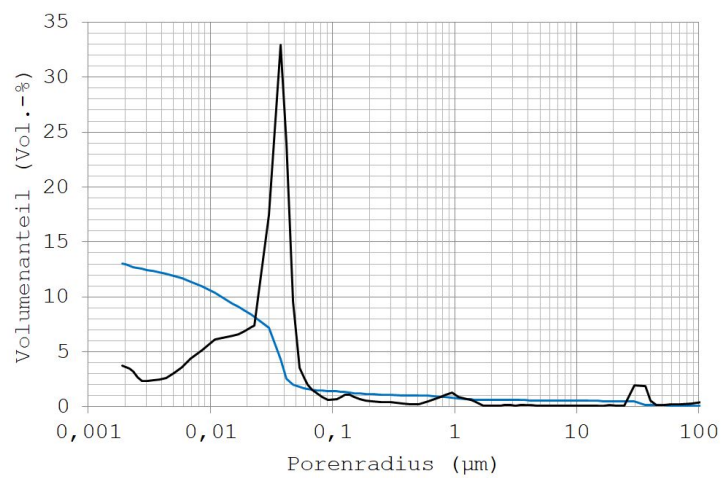


Abbildung 8.5: Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe F045(1-3).

Anhang

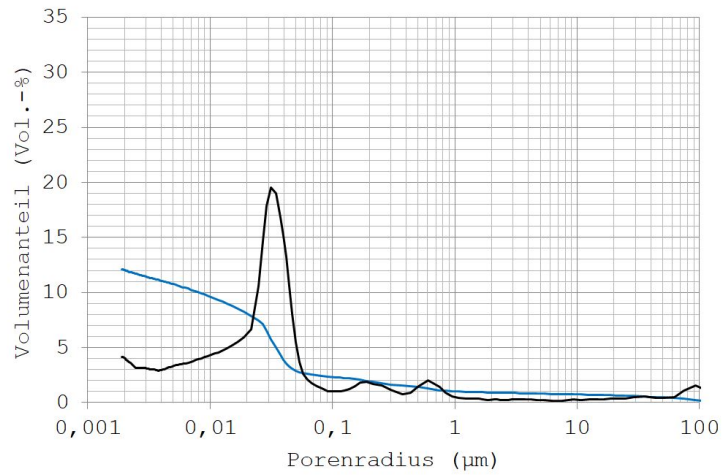


Abbildung 8.6: Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe H045(1-3).

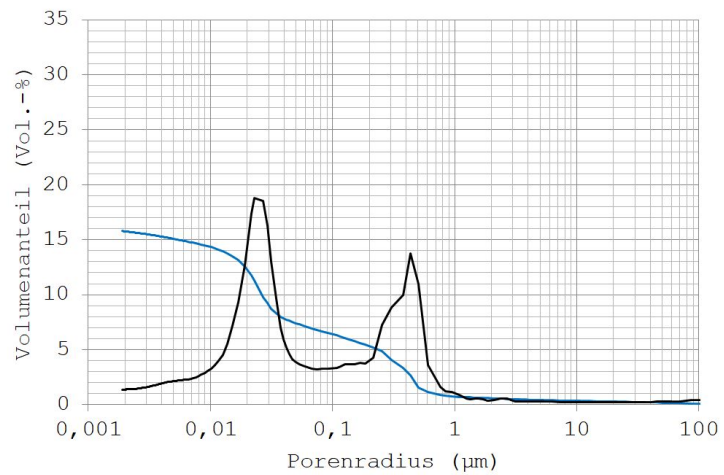


Abbildung 8.7: Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe PSMk.

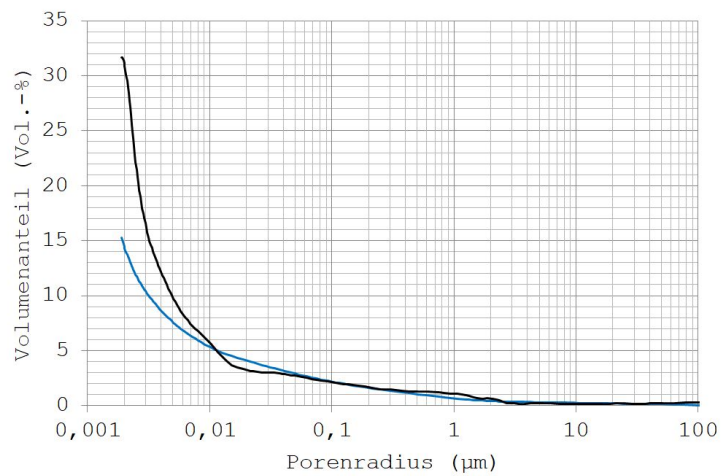


Abbildung 8.8: Porenradienverteilung (schwarz) und kumulierte Porosität (blau) von Probe PSMp.

Röntgenfluoreszenzanalyse - Lösungen

Tabelle 8.3: Messparameter der RFA-Software XGT-7000 für die quantitative Lösungsanalyse.

Parameter	Einstellung
X-ray tube vol.	15 kV
Preset Time	600 s
Current	Auto
Process time	4
Max. Display Number	200 Points
Capillary	1,2 mm
Filter	3 / 4 (none)
Measurement points	1

Tabelle 8.4: Ergebnisse der quantitativen Lösungsanalyse mit der RFA zu den Versuchen mit 2M NaCl Lösung und verschiedenen Membranen. Durch Addition bzw. Subtraktion der in Spalte VB(x) angegebenen Abweichungen zu bzw. von den Messwerten können die Vertrauensbereiche bestimmt werden, in denen die Werte mit einem Vertrauensniveau von 99,7 % liegen.

Probe	Versuch-Nr.	H ₂ O-Kammer		NaCl-Kammer	
		Cl-K _α (mol/l)	VB (x)	Cl-K _α (mol/l)	VB (x)
R045(1-3)	1	0,0117	0,0080	2,1244	0,0730
	2	0,0141	0,0092	1,8509	0,0624
	3	0,0644	0,0119	1,7497	0,0591
	4	0,0306	0,0093	1,8123	0,0615
	5	0,0258	0,0090	1,7342	0,0566
	14	ng	-	1,9036	0,0600
R045(1-1)	23	ng	-	-	-
R060(1-3)	30	0,3301	0,0226	1,2505	0,0500
	43	nn	-	1,5464	0,0549
R030(1-1)	18	0,0100	0,0058	1,8509	0,0608
PSMp	29	0,0358	0,0083	1,6972	0,0574

ng = nachgewiesen; nn = nicht nachgewiesen

Tabelle 8.5: Ergebnisse der quantitativen Lösungsanalyse mit der RFA zu den Versuchen mit 2M KBr Lösung und verschiedenen Membranen (abgesehen von PSMk mit 1M KBr Lösung). Durch Addition bzw. Subtraktion der in Spalte VB(x) angegebenen Abweichungen zu bzw. von den Messwerten können die Vertrauensbereiche bestimmt werden, in denen die Werte mit einem Vertrauensniveau von 99,7 % liegen.

Probe	Nr.	Versuch-				H ₂ O-Kammer				KBr-Kammer			
		K-K _κ (mol/l)	VB (x)	Br-K _κ (mol/l)	VB (x)	K-K _κ (mol/l)	VB (x)	Br-K _κ (mol/l)	VB (x)	K-K _κ (mol/l)	VB (x)	Br-K _κ (mol/l)	VB (x)
R045(1-3)	7	0,0237	0,0013	0,0124	0,0016	1,8076	0,0141	1,7571	0,0175				
	8	0,0259	0,0013	0,0119	0,0017	1,9644	0,0156	1,9295	0,0198				
	10	0,0140	0,0013	nn	0,0016	1,9261	0,0155	1,9311	0,0200				
	11	0,0408	0,0014	0,0290	0,0018	2,0179	0,0160	1,9408	0,0200				
	12	0,0534	0,0015	0,0435	0,0018	1,9327	0,0155	1,9143	0,0198				
R045(1-3)g	13	0,0248	0,0013	0,0088	0,0016	1,9635	0,0149	1,8893	0,0186				
	42	0,6120	0,0049	0,6375	0,0056	1,1913	0,0086	1,2034	0,0103				
	38	0,1709	0,0023	0,1724	0,0026	1,5561	0,0122	1,5190	0,0148				
R045(1-1)	39	0,6572	0,0051	0,6848	0,0059	1,1859	0,0085	1,1883	0,0101				
	24	0,2031	0,0024	0,1192	0,0023	1,5306	0,0110	1,3882	0,0125				
R045(1-3)c	32	0,0323	0,0014	0,0031	0,0016	1,9458	0,0162	1,9743	0,0210				
	44	0,0867	0,0011	0,0631	0,0010	1,8339	0,0137	1,9121	0,0181				
R060(1-3)	41	0,1312	0,0021	0,0731	0,0022	1,6856	0,0135	1,6788	0,0169				
R030(1-1)	17	0,0294	0,0013	0,0086	0,0016	1,9487	0,0151	1,8375	0,0184				
F045(1-3)	36	0,0184	0,0014	nn	-	1,9695	0,0166	1,9970	0,0216				
H045(1-3)	37	0,0622	0,0016	0,0335	0,0018	1,8734	0,0148	1,8522	0,0187				
PSMp	46	0,0371	0,0006	0,0435	0,0008	1,7763	0,0134	2,0311	0,0192				

ng = nachgewiesen; nn = nicht nachgewiesen

Röntgenfluoreszenzanalyse - Mapping

Tabelle 8.6: Messparameter der RFA-Software XGT-7000 für das Elementmapping.

Parameter	Einstellung	Parameter	Einstellung
X-ray tube vol.	50 kV	Survey time per frame	2000 s
Current	1,00 mA	Size X	13,312 mm
Process time	3	Size Y	13,312 mm
Mapping image threshold	30 mm	Pixel width	0,026 mm
Capillary	10 μm	Accumulations	3
Filter	4 (none)	Resolution	512 pixels

Tabelle 8.7: Chemische Zusammensetzung des Portlandzement-Standards NIST 1885a. Die Mengenangabe der einzelnen Elemente erfolgt über den Massenanteil in M.-% in Form ihrer Oxide (mit Ausnahme von Chlor).

Oxid	Anteil (M.-%)	Oxid	Anteil (M.-%)
SiO ₂	20,9090 \pm 0,0470	K ₂ O	0,2060 \pm 0,0110
Al ₂ O ₃	4,0260 \pm 0,0320	TiO ₂	0,1950 \pm 0,0140
Fe ₂ O ₃	1,9290 \pm 0,0610	P ₂ O ₅	0,1220 \pm 0,0015
CaO	62,3900 \pm 0,4100	Mn ₂ O ₃	0,0478 \pm 0,0015
MgO	4,0330 \pm 0,0330	SrO	0,6380 \pm 0,0260
SO ₃	2,8300 \pm 0,0210	Cr ₂ O ₃	0,0195 \pm 0,0006
Na ₂ O	1,0680 \pm 0,0610		
ZnO	0,0029 \pm 0,0003	Cl	0,0040 \pm 0,0005

Die in den folgenden Abbildungen dargestellte rechte Probenseite stand in den Versuchen jeweils mit H₂O und die linke Probenseite mit konzentrierter Lösung in Kontakt.

Anhang

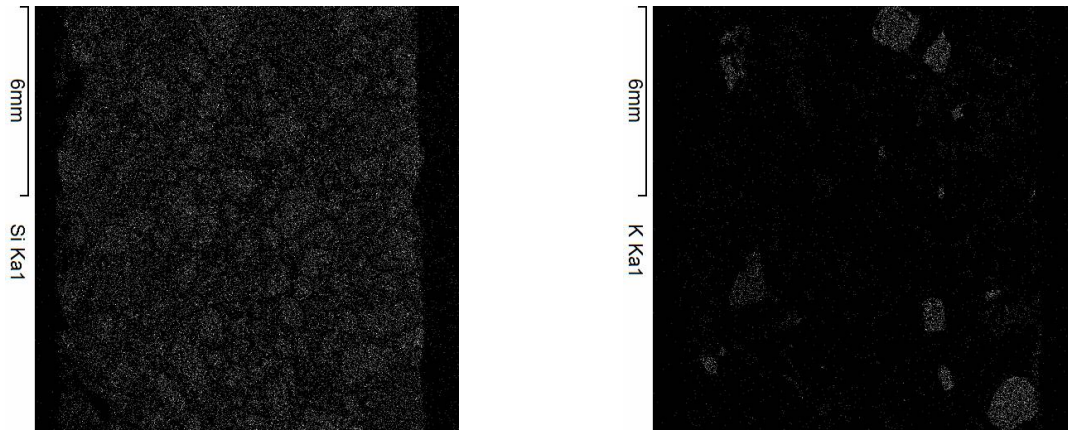


Abbildung 8.9: Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R045(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-03) mit 2M NaCl Lösung.

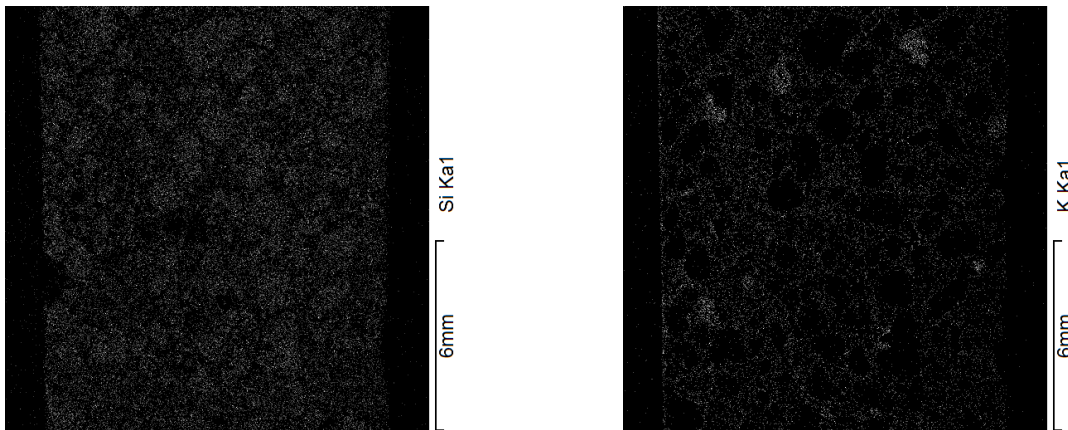


Abbildung 8.10: Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R045(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-42) mit 2M KBr Lösung.

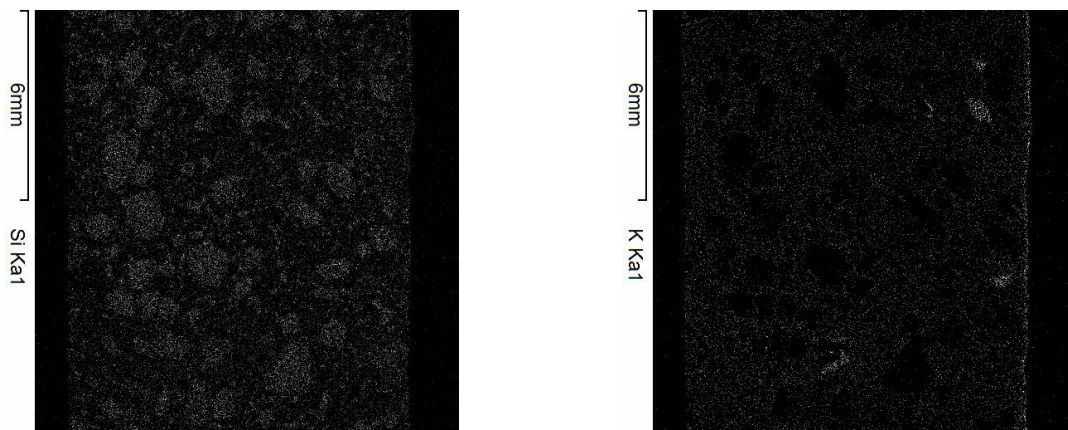


Abbildung 8.11: Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R045(1-1) nach dem Osmometer-Versuch (V-24) mit 2M KBr Lösung.

Anhang

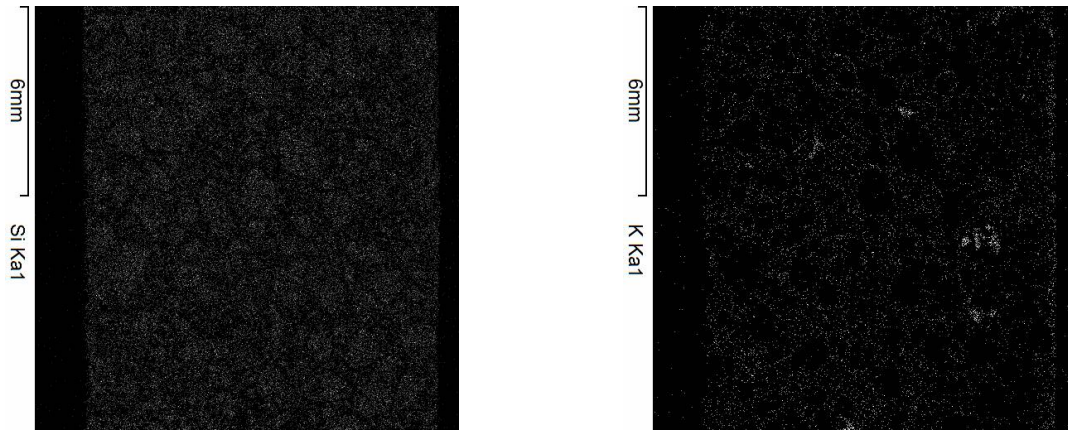


Abbildung 8.12: Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R045(1-3)g nach dem Osmometer-Versuch (V-38) mit 2M *KBr* Lösung.

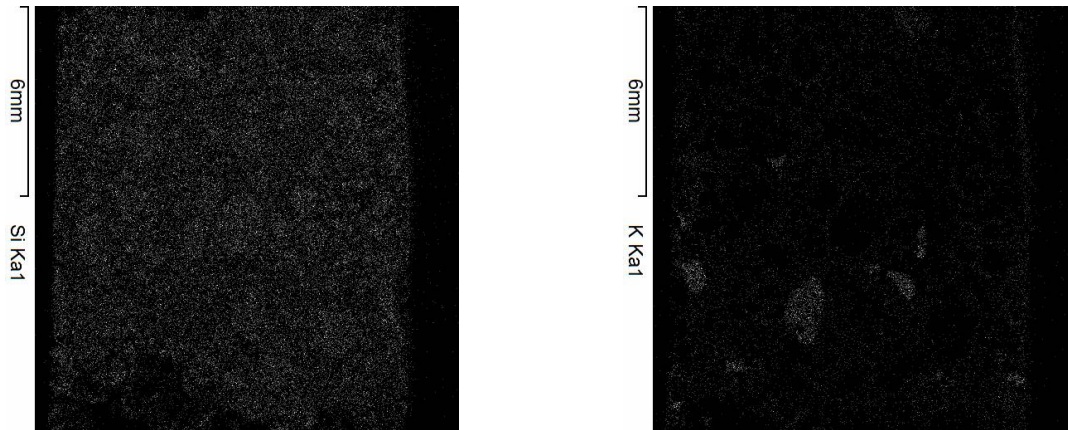


Abbildung 8.13: Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von R045(1-3)c nach dem Osmometer-Versuch (V-32) mit 2M *KBr* Lösung.

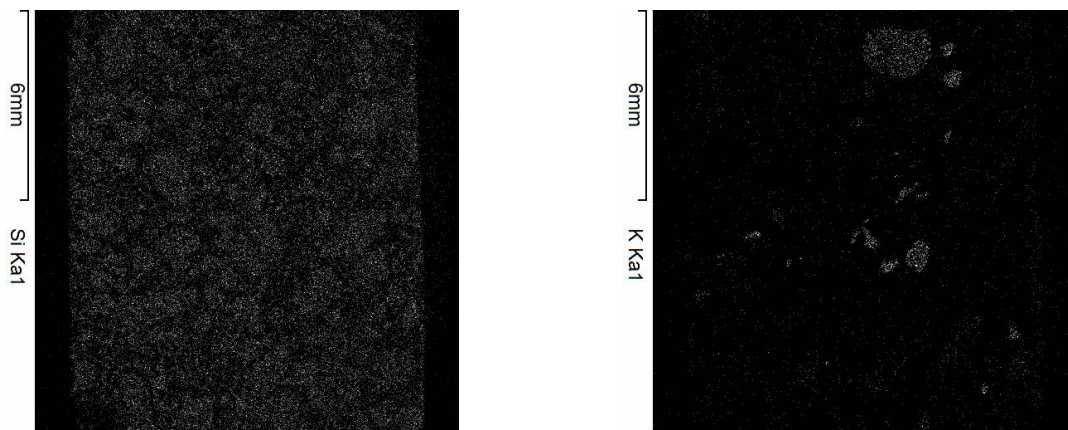


Abbildung 8.14: Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R060(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-30) mit 2M *NaCl* Lösung.

Anhang

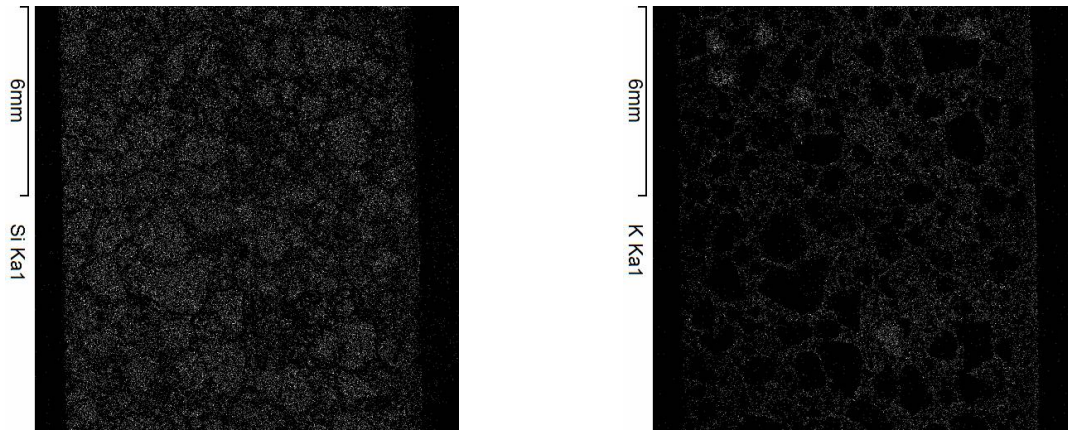


Abbildung 8.15: Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe R060(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-41) mit 2M KBr Lösung.

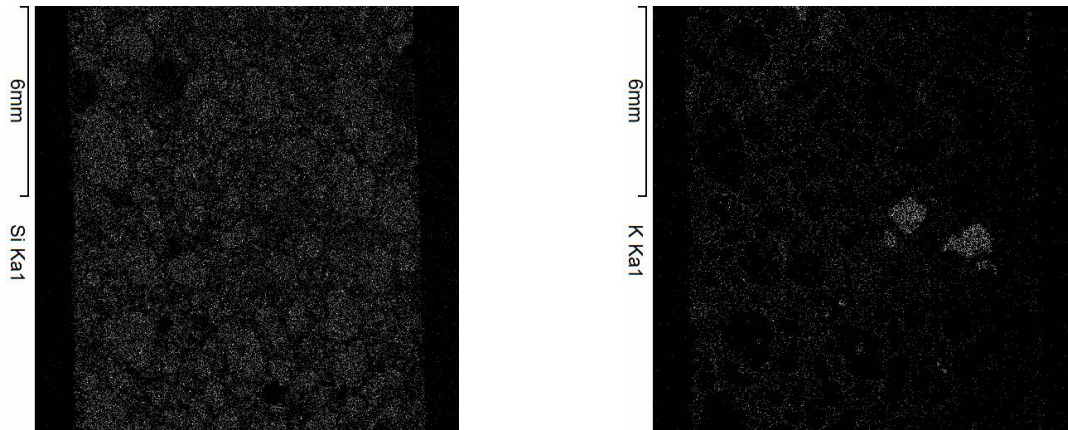


Abbildung 8.16: Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe F045(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-36) mit 2M KBr Lösung.

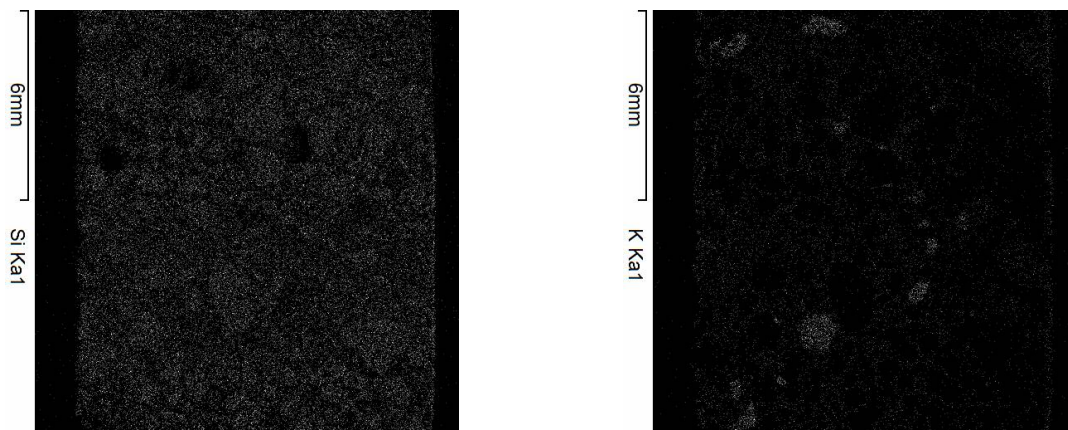


Abbildung 8.17: Elementverteilung von Silicium (links) und Kalium (rechts) über den Probenquerschnitt von Probe H045(1-3) nach dem Osmometer-Versuch (V-37) mit 2M KBr Lösung.

Anhang

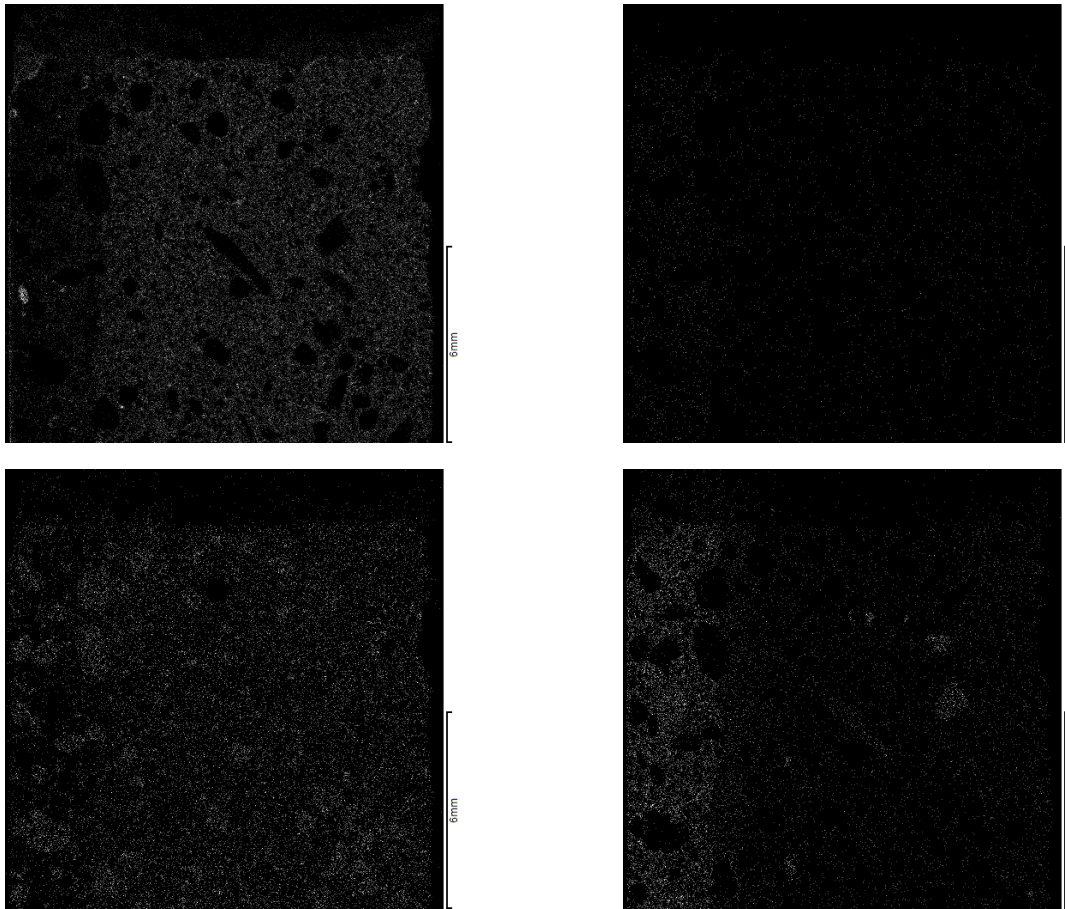


Abbildung 8.18: Elementverteilungsmapping von Calcium (oben links), Brom (oben rechts), Silicium (unten links) und Kalium (unten rechts) über den Probenquerschnitt nach dem Osmometer-Versuch mit PSMp und 2M *KBr* Lösung (V-46) bei 15 kV.

Simulation - Eingangsparameter

Tabelle 8.8: *Transreac*-Parameter des Teilmoduls EINGAB. Irrelevante Eingaben werden nicht aufgeführt. (¹ nur bei Simulationen zur Berechnung der Aktivität der Regelfall)

Parameter	Eingabe
Abbruchkriterium der Transportberechnung	2000
Steuerungsparameter der Zeitschrittweitensteuerung	1E+11
Durchmischung der flüssigen Ortselemente	eingeschaltet
manuelle Veränderung der Zeitschrittweiten	eingeschaltet
max. Zeitschrittweite der Transportberechnung	86400 s
min. Zeitschrittweite der Transportberechnung	1 s
Zurückstellen d. chemischen Zusammensetzung	ausgeschaltet
zwingende Berechnung des Phasenbestandes an einem OE	ausgeschaltet
thermodynamische Berechnung ¹	nur 0. Zeitschritt
Anzahl Durchläufe durch d. thermodyn. Modul beim 0. Zeitschritt	5
Ablösen d. OE bei einsetzender Dehnung	ausgeschaltet
Berechnung der Hebeldehnung	ausgeschaltet
Gleichungslöser	Gaussverfahren
zu untersuchender Zeitraum	Tabelle 8.9
Nr. des Lösungsmittels	93
Molanzahl pro kg Lösungsmittel	55,509 Mol/kg
Nr. des OH ⁻ -Ions	228
Nr. des H ⁺ -Ions	203
Nr. der Kaliumquelle	104
Nr. der Natriumquelle	242
Länge der OE in Richtung der 3. Achse	1 m
Abspeichern v. Konz. nach Berechnung d. Transportprozesse in chnmdi.dat	eingeschaltet
Abspeichern v. transportierten Stoffmengen in adiftr.dat	eingeschaltet (1)
Abspeichern v. Transportparametern in trppar.dat	eingeschaltet (2)
Abspeichern v. Feuchten, relativen Feuchten u. Temp. in arffeu.dat	eingeschaltet (2)
Abspeichern v. Flüssigkeitsdaten in fludat.dat	eingeschaltet
Abspeichern v. volumetrischen Daten, Dehnungen, Massen in Volmas.dat	eingeschaltet (2)
Abspeichern v. Konzentrationen nach d. thermodyn. Berechnung in chemn.dat	eingeschaltet (2)
Zeitpunkte der Datenabspeicherung	Tabelle 8.9
Abspeicherns von Fehlern in den chem. Gleichgewichten	ausgeschaltet
Ausgabe v. Daten auf d. Bildschirm	100
Wechsel v. Proben während eines Versuchs nach einer Zeitspanne	kein Wechsel
Zeitdifferenz zw. d. Berechnungen v. Oberflächenreaktion	0 s
Steuerungsparameter d. Oberflächenreaktion	auf 1. OE beschränkt

Anhang

Tabelle 8.9: EINGAB-40: Zeitpunkte der Datenspeicherung für den Zeitraum von 20 Jahren (links) bzw. 2 Jahren (rechts) im *Transreac*-Teilmodul EINGAB.

Nr.	Jahre	Monate	Tage	Sekunden	Nr.	Jahre	Monate	Tage	Sekunden
1	0	0	0	0	1	0,00	0	0	0
2	0	0	0,5	43.200	2	0,00	0	0,5	43.200
3	0	0	1	86.400	3	0,00	0	1	86.400
4	0	0	7	604.800	4	0,02	0	7	604.800
5	0	1	31	2.635.200	5	0,08	1	31	2.635.200
6	0,5	6	183	15.768.000	6	0,18	2	65	5.616.000
7	1	12	365	31.536.000	7	0,26	3	95	8.208.000
8	2	24	730	63.072.000	8	0,34	4	125	10.800.000
9	3	36	1095	94.608.000	9	0,42	5	155	13.392.000
10	4	48	1460	126.144.000	10	0,51	6	185	15.984.000
11	5	60	1825	157.680.000	11	0,59	7	215	18.576.000
12	6	72	2190	189.216.000	12	0,67	8	245	21.168.000
13	7	84	2555	220.752.000	13	0,75	9	275	23.760.000
14	8	96	2920	252.288.000	14	0,84	10	305	26.352.000
15	9	108	3285	283.824.000	15	0,92	11	335	28.944.000
16	10	120	3650	315.360.000	16	1,00	12	365	31.536.000
17	11	132	4015	346.896.000	17	1,25	15	456	39.420.000
18	12	144	4380	378.432.000	18	1,50	18	548	47.304.000
19	13	156	4745	409.968.000	19	1,75	21	639	55.188.000
20	14	168	5110	441.504.000	20	2,00	24	730	63.072.000
21	15	180	5475	473.040.000					
22	16	191	5840	504.576.000					
23	17	203	6205	536.112.000					
24	18	215	6570	567.648.000					
25	19	227	6935	599.184.000					
26	20	239	7300	630.720.000					

Anhang

Tabelle 8.10: Eingabe von material- und ortsabhängigen Parametern der Zementmörtel-Proben im *Transreac*-Teilmodul ORTSAB (Unterpunkt 1), entnommen aus [39]. Irrelevante Eingaben werden nicht aufgeführt.

Parameter	R045(1-3)	R060(1-3)	R035(1-3)
Name	HG REF0 2016	HG REF3 2016	HG REF4 2016
Aggregatzustand	fest	fest	fest
Chemische Zusammensetzung: siehe Tabelle 8.13			
K(löslich)	80 %	80 %	80 %
Na(löslich)	60 %	60 %	60 %
$p_{\text{partial,d.Gasphase}}$	0,0003 bar	0,0003 bar	0,0003 bar
$c_{\text{inertesMaterial}}$	1501,8 kg/m ³	1402,8 kg/m ³	1600 kg/m ³
$\rho_{\text{inertesMaterial}}$	2,6 kg/dm ³	2,6 kg/dm ³	2,6 kg/dm ³
ϕ_{MIP}	63,5 mm ³ /g	86,6 mm ³ /g	41,6 mm ³ /g
$D_{\text{geloesteTeilchen}}$: siehe Tabelle 8.15			
Flüssigkeitsaufnahme- bzw. -eindringkoeffizienten:	a = 0,88	a = 1,26	a = 0,43
als Umwegfaktor (kg/(m ² s ^{0,5})):	3,9768E-04	3,608E-04	2,687E-04
ρ_{tr}	2,08 g/cm ³	2,01 g/cm ³	2,21 g/cm ³
ϕ_{Vakuum}	17,42 Vol.-%	21,39 Vol.-%	13,39 Vol.-%
ϕ_{WA}	15,15 Vol.-%	18,92 Vol.-%	11,89 Vol.-%
Verdichtungsporosität	3,2 Vol.-%	2,8 Vol.-%	2,0 Vol.-%
Angaben zur T-Abhängigkeit gelöster Teilchen			
Aktivitätskoeffizienten:			
Anionen	22,8 kJ/mol	22,8 kJ/mol	22,8 kJ/mol
Kationen	20,8 kJ/mol	20,8 kJ/mol	20,8 kJ/mol
Neutralteilchen	17,5 kJ/mol	17,5 kJ/mol	17,5 kJ/mol
Messtemperatur:			
	289,15 K	289,15 K	289,15 K
Iterationsschrittweite d.			
thermodyn. Berechnung:	0,7	0,7	0,7
Abbruchkriterium d.			
thermodyn. Berechnung:	20	20	20
Mindestkonzentration innerhalb d.			
thermodyn. Berechnung:	0,2 Mol/m ³	0,2 Mol/m ³	0,2 Mol/m ³
Maximalanzahl von Iterationen innerhalb d.			
thermodyn. Berechnung:	100	100	100
Festlegung der alternativen Algorithmen für d.			
thermodyn. Berechnung:	3	3	3
$p_{\text{hydrostatisch}}$	1,0E05 N/mm ²	1,0E05 N/mm ²	1,0E05 N/mm ²

Anhang

Tabelle 8.11: Eingabe von material- und ortsabhängigen Parametern der Lösungen im *Transreac*-Teilmodul ORTSAB (Unterpunkt 1). Irrelevante Eingaben werden nicht aufgeführt. (¹ Im Normalfall ist dieser Parameter deutlich kleiner. Der große Zahlenwert wurde benutzt, um die hier in den meisten Fällen nicht notwendige thermodynamische Berechnung des Phasenbestandes zu unterdrücken, um Rechenzeit zu sparen.)

Parameter	2M NaCl Lösung	2M KCl Lösung	2M KBr Lösung
Name	NaCl 2M	KCl 2M	KBr 2M
Aggregatzustand	flüssig	flüssig	flüssig
Chemische Zusammensetzung: siehe Tabelle 8.13			
K(löslich)	100 %	100 %	100 %
Na(löslich)	100 %	100 %	100 %
$P_{partial,d.Gasphase}$	0,0003 bar	0,0003	0,0003 bar
$D_{geloesteTeilchen}$: siehe Tabelle 8.15			
ϕ_{WA}	100 Vol.-%	100 Vol.-%	100 Vol.-%
Angaben zur T-Abhängigkeit gelöster Teilchen			
Aktivitätskoeffizienten:			
Anionen	22,8 kJ/mol	22,8 kJ/mol	22,8 kJ/mol
Kationen	20,8 kJ/mol	20,8 kJ/mol	20,8 kJ/mol
Neutralteilchen	17,5 kJ/mol	17,5 kJ/mol	17,5 kJ/mol
Messtemperatur:			
	289,15 K	289,15 K	289,15 K
Iterationsschrittweite d.			
thermodyn. Berechnung:	0,7	0,7	0,7
Abbruchkriterium d.			
thermodyn. Berechnung:	20	20	20
Mindestkonzentration innerhalb d.			
thermodyn. Berechnung:	0,2 Mol/m ³	0,2 Mol/m ³	0,2 Mol/m ³
Maximalanzahl von Iterationen innerhalb d.			
thermodyn. Berechnung:	100	100	100
Festlegung der alternativen Algorithmen für d.			
thermodyn. Berechnung:	3	3	3
Festlegung der Konzentrationsveränderung, ab der eine Neuberechnung des Phasenbestandes an einem Ortselement durchgeführt wird ¹ :			
	1000	1000	1000
$P_{hydrostatisch}$	1,0E05 N/mm ²	1,0E05 N/mm ²	1,0E05 N/mm ²

Anhang

Tabelle 8.12: FORTSETZUNG: Eingabe von material- und ortsabhängigen Parametern der Lösungen im *Transreac*-Teilmodul ORTSAB (Unterpunkt 1). Irrelevante Eingaben werden nicht aufgeführt. (¹ Im Normalfall ist dieser Parameter deutlich kleiner. Der große Zahlenwert wurde benutzt, um die hier in den meisten Fällen nicht notwendige thermodynamische Berechnung des Phasenbestandes zu unterdrücken, um Rechenzeit zu sparen.)

Parameter	H ₂ O
Name	Wasser
Aggregatzustand	flüssig
Chemische Zusammensetzung: siehe Tabelle 8.13	
K(löslich)	100 %
Na(löslich)	100 %
$P_{partial,d.Gasphase}$	0,0003 bar
$D_{geloesteTeilchen}$: siehe Tabelle 8.15	
ϕ_{WA}	100 Vol.-%
Angaben zur T-Abhängigkeit gelöster Teilchen	
Aktivitätskoeffizienten:	
Anionen	22,8 kJ/mol
Kationen	20,8 kJ/mol
Neutralteilchen	17,5 kJ/mol
Messtemperatur:	
289,15 K	
Iterationsschrittweite d. thermodyn. Berechnung:	0,7
Abbruchkriterium d. thermodyn. Berechnung:	20
Mindestkonzentration innerhalb d. thermodyn. Berechnung:	1,0 Mol/m ³
Maximalanzahl von Iterationen innerhalb d. thermodyn. Berechnung:	100
Festlegung der alternativen Algorithmen für d. thermodyn. Berechnung:	0
Festlegung der Konzentrationsveränderung, ab der eine Neuberechnung des Phasenbestandes an einem Ortselement durchgeführt wird ¹ :	1000
$P_{hydrostatisch}$	1,0E05 N/mm ²

Anhang

Tabelle 8.13: ORTSAB-3: Chemische Anfangszusammensetzung der Zementmörtel-Proben im *Transreac*-Teilmodul ORTSAB, entnommen aus [39].

Kennziffer	Spezies	R045(1-3)	R060(1-3)	R035(1-3)
		c (mol/m ³)	c (mol/m ³)	c (mol/m ³)
256	CO ₂	0,00	127,00	146,00
93	Wasser	13282,00	16300,00	11190,00
7	4CaOAl ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	191,69	179,00	204,22
11	β-C ₂ S	157,76	147,36	168,06
13	C ₃ S	1359,20	1269,60	1448,00
30	Anhydrit	135,03	126,12	143,85
242	Na ₂ O	12,12	11,32	12,91
104	K ₂ O	35,08	32,76	37,37
5	2CaOFe ₂ O ₃	39,69	37,08	42,29

Tabelle 8.14: ORTSAB-3: Chemische Anfangszusammensetzung der Lösungen im *Transreac*-Teilmodul ORTSAB, entnommen aus [39]. (*Für Kaliumbromid wurde Chlorid mit dem Diffusionskoeffizienten von Bromid eingesetzt.)

Kennziffer	Spezies	2M NaCl	2M KCl	2M KBr*	H ₂ O
		c (mol/m ³)	c (mol/m ³)	c (mol/m ³)	c (mol/m ³)
93	H ₂ O	53295,25	52173,08	51401,39	55509,00
203	H ⁺	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04
228	OH ⁻	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04
214	Na ⁺	2000,00	-	-	-
237	Cl ⁻	2000,00	2000,00	2000,00	-
206	K ⁺	-	2000,00	2000,00	-

Tabelle 8.15: ORTSAB-21: Diffusionskoeffizienten D , effektive Diffusionskoeffizienten D_{ef} und Umwegfaktoren U (außer in freier Lösung) der Spezies in freier Lösung und in den Zementmörtel-Proben im *Transpac*-Teilmodul ORTSAB, entnommen aus [39]. Zur Simulation von 2M KBr Lösung wurde anstelle von Bromid das Ion Chlorid eingesetzt. Für Chlorid wurde hierbei der Diffusionskoeffizient von Bromid eingegeben.

Spezies	Nr.	i. fr. Lsg.			R045(1-3)			R060(1-3)			R035(1-3)		
		D (m^2/s)	D/D_{Na^+}	D_{ef} (m^2/s)	U	D_{ef} (m^2/s)	U	D_{ef} (m^2/s)	U	D_{ef} (m^2/s)	U		
Br^-	-	2,080E-09	1,559	4,700E-12	4,384E-10	1,040E-11	1,017E-10	2,000E-12	1,966E-09				
H^+	203	9,311E-09	6,980	2,104E-11	1,962E-09	4,656E-11	4,555E-10	8,953E-12	8,800E-09				
Na^+	214	1,334E-09	1,000	3,014E-12	2,811E-10	6,670E-12	6,526E-11	1,283E-12	1,261E-09				
K^+	206	1,957E-09	1,467	4,422E-12	4,124E-10	9,785E-12	9,573E-11	1,882E-12	1,850E-09				
Ca^{2+}	181	1,584E-09	1,187	3,579E-12	3,338E-10	7,920E-12	7,749E-11	1,523E-12	1,497E-09				
Cl^-	237	2,032E-09	1,523	4,592E-12	4,282E-10	1,016E-11	9,940E-11	1,954E-12	1,921E-09				
OH^-	228	5,273E-09	3,953	1,191E-11	1,111E-09	2,637E-11	2,579E-10	5,070E-12	4,984E-09				
SO_4^{2-}	231	2,130E-09	1,597	4,813E-12	4,489E-10	1,065E-11	1,042E-10	2,048E-12	2,013E-09				
CO_3^{2-}	250	1,846E-09	1,384	4,171E-12	3,890E-10	9,230E-12	9,030E-11	1,775E-12	1,745E-09				
$Al(OH)_4^-$	177	1,957E-09	1,467	4,422E-12	4,124E-10	9,785E-12	9,573E-11	1,882E-12	1,850E-09				
$Fe(OH)_4^-$	197	1,957E-09	1,467	4,422E-12	4,124E-10	9,785E-12	9,573E-11	1,882E-12	1,850E-09				
CO_2	256	1,748E-09	1,310	3,848E-12	3,589E-10	8,515E-12	8,331E-11	1,638E-12	1,610E-09				
NH_4^+	236	1,957E-09	1,467	4,422E-12	4,124E-10	9,785E-12	9,573E-11	1,882E-12	1,850E-09				
NO_3^-	232	1,902E-09	1,426	4,298E-12	4,008E-10	9,510E-12	9,304E-11	1,829E-12	1,798E-09				
HCO_3^-	251	1,185E-09	0,888	2,678E-12	2,497E-10	5,925E-12	5,797E-11	1,139E-12	1,120E-09				
$Ca(OH)^+$	182	1,612E-09	1,208										

Anhang

Tabelle 8.16: *Transreac*-Parameter des Teilmoduls SIMUL. (*Eingabe der OE-Nr. 1 bzw. 12 und 60 zur Berechnung der Aktivität des Lösungsmittels in beiden Lösungen nach 60 Sekunden.)

Eingabe	Beschreibung
0	Monte Carlo Simulation deaktiviert
1	Berechnung des Wärme- und Feuchtetransportes (komplett) nach Künzel
2	zusätzlich eine Berechnung der Transportprozesse gelöster Teilchen
0*	keine Ausgabe der Parameter (z. B. Aktivität des Lösungsmittels)
0	keine Korrektur bei Konzentrationen kleiner Null
10000	Quotient aus dem maximal und dem minimal möglichen kapillaren Feuchtetransportkoeffizient
300000	Steuerungsparameter AZ9 der Berechnung der Wärmeleitung
4	Modell zur Berechnung der Dehnung bei Treibprozessen
n	Zurücksetzen der chemischen Zusammensetzung der flüssigen Ortselemente (j/n)
0	Kein ständiges Abspeichern in die Datei Pordehn.dat
0	Lösungsmittel bleibt unter Standarddruck
0	Option nicht nutzen
1	Anzahl der Durchläufe durch das Thermodynamikmodul bei höheren Zeitschritten
0	Kein Feuchteübergang in das vorletzte Ortselement
0	gasförmiger CO ₂ -Transport deaktiviert
0	Flüssigkeits-Permeationsprozess deaktiviert
0	E-Theta Funktionen des Pitzer Modells tabellarisch bestimmen
0	Keine Feuchteabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen
0	Berechnung des kapillaren Transportkoeffizienten ohne direkten Kontakt des Bauteils mit Flüssigkeit (Weiterverteilung) mit Standard-Faktor 0.1
10	Grenzwert der Temperaturänderung [in K], bei dessen Überschreitung eine Neuberechnung des Phasenbestandes vorgenommen wird. Dieser Parameter ist normalerweise kleiner und wurde hier auf 10 gesetzt, um die Neuberechnung des thermodynamischen Phasenbestandes weitgehend zu unterdrücken.
10	Grenzwert der Druckänderung [in Pa], bei dessen Überschreitung eine Neuberechnung des Phasenbestandes vorgenommen wird.
98	Grenzwert der relativen Luftfeuchte [in %], bei dessen Unterschreitung kein Huckepacktransport durch kapillares Saugen erfolgt

Simulation - Diffusion

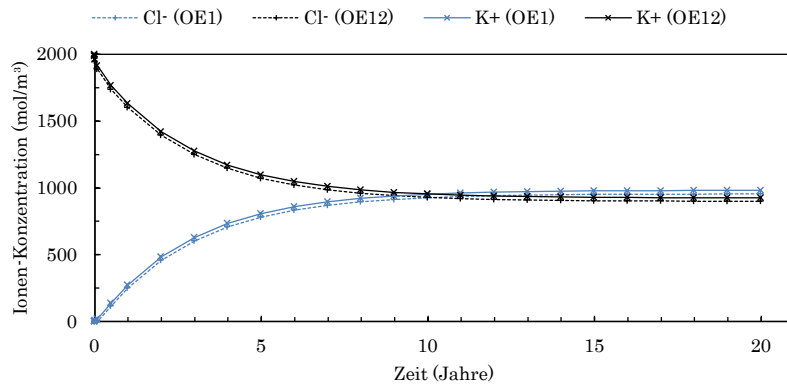


Abbildung 8.19: Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R045(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M KCl Lösung (schwarz). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.

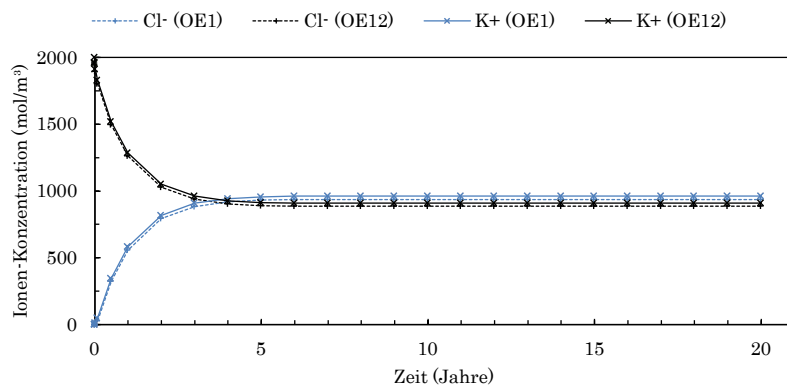


Abbildung 8.20: Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R060(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M KCl Lösung (schwarz). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.

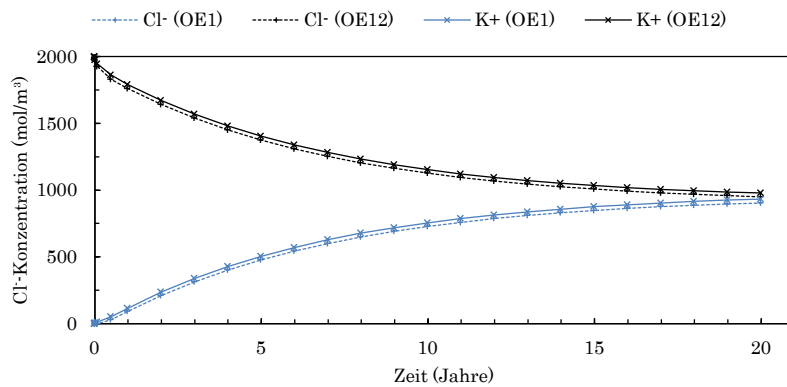


Abbildung 8.21: Simulation von Diffusionsprozessen (ohne osmotischen Druckaufbau) durch Konzentrationsunterschiede mit Probe R035(1-3) in der Kammer mit Wasser (blau) und 2M KCl Lösung (schwarz). Änderung der Ionenkonzentration über einen Simulationszeitraum von 20 Jahren.